

## CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE NANOPARTICULAS BIMETÁLICAS DE PALADIO-PLATINO SOPORTADAS EN OXIDO DE SILICIO

Castillo, N.<sup>1,5\*</sup>, Díaz-Barriga A., L.<sup>2</sup>, Martínez O., M. J.<sup>2</sup>, Tenorio-López, J. A.<sup>3</sup>, Pérez, R.<sup>4</sup>, Conde, A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química UNAM, Edificio B, México, D.F.

<sup>2</sup> ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, D.F. México.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, México.

<sup>4</sup> Instituto de Ciencias Físicas, México, Cuernavaca Morelos.

<sup>5</sup> Departamento de Física, (CINVESTAV-IPN), México D.F., México.

\*Autor de Correspondencia: necastillo@yahoo.com

Recibido en Octubre 04, 2007. Aceptado en Mayo 17, 2008.

Publicado en-línea: Mayo 30, 2008

### RESUMEN

Nanopartículas bimetálicas de Platino (*0.5Pt*) y Paladio (*0.5Pd*) al 1% en peso de carga metálica, se soportaron sobre óxido de silicio amorfo (*SiO<sub>2</sub>*) por el método de impregnación. Las muestras se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Alta Resolución (*HREM* por sus siglas en inglés) y Difracción de rayos X (*XRD*) para establecer la fase cristalina, el diámetro y la composición final de las nanopartículas. Se midió la distribución del tamaño de partícula en función de la temperatura de reacción, en un intervalo comprendido entre 200 y 400°C, a fin estudiar la formación de los núcleos bimetálicos. Adicionalmente, se presenta un estudio del comportamiento de área específica de estas partículas mediante de la fisisorción de nitrógeno utilizando del método de Brunauer-Emmett-Teller-*(BET)*. Como resultados de este estudio, se observó que este método de síntesis permite la formación de cúmulos bimetálicos de estructura cúbica centrada en las caras con morfología cubo octahedral de tamaños entre 0.5 a 4.5 nanómetros.

**Palabras clave:** nanopartículas Pt–Pd, HREM, MET, XRD

### MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BIMETALLIC PALADIUM–PLATINUM NANOPARTICLES SUPPORTED ON AMORPHOUS SILICA

#### ABSTRACT

Palladium (*Pd*) Platinum (*Pt*) nanoparticles supported on amorphous silica (*SiO<sub>2</sub>*) were prepared by wetness impregnation techniques at same concentrations of *Pd(0.5) Pt(0.5)* and  $\approx 1$  wt total metallic content %. Particle size distribution was measured as function of the reaction temperature. Temperatures were varied in the range of 200 °C - 400 °C to evaluate the nucleation phenomena. In addition, morphology and cristallinity under different temperature reaction were investigated by physisorption Brunauer-Emmett-Teller-*(BET)*, X-Ray Diffraction (*XRD*), High Resolution Electron Microscopy (*HREM*) and Transmission Electron Microscopy (*TEM*). In this work, it was observed the distribution of *Pt* and *Pd* in nanoparticles. By *XRD*, *Pt<sub>(x)</sub>-Pd<sub>(1-x)</sub>* nanoparticles are made of a single solid solution of *Pt* and *Pd* atoms, and particles diameter in the last stage was about 4.2 nm estimated by HREM and bright field image which allowed to determine that Pt-Pd nanoparticles were found mainly to have cube octahedral shape with fcc packing, particle size between 0.5 – 4.5 nm.

**Keywords:** Pt-Pd Nanoparticles, HREM, TEM, X-RD.

#### INTRODUCCION

Desde los últimos años del siglo anterior, el desarrollo de nanopartículas ha sido esencial en diversas industrias, incluyendo la farmacéutica, la petroquímica y la catalítica. La meta es encontrar materiales que promuevan en forma efectiva las reacciones químicas, con una velocidad controlada y buscando que el catalizador no se consuma fácilmente durante el proceso. Para ello, se debe tener especial cuidado en que se preserve una área específica

elevada en el soporte con el fin de que las partículas metálicas estén bien dispersas evitando su aglomeración; en este proceso, la selección de un soporte catalítico es de gran importancia. El sistema se tornará aún más eficiente si se emplean nanopartículas de más de una especie química, pues se pueden crear nanopartículas que tengan las mejores propiedades de los átomos que los componen. Es de particular interés, determinar como las distintas especies químicas se distribuyen sobre la superficie del soporte, pues

es posible que por esta ruta algún día se tenga un estricto control de la actividad química, la selectividad y el tiempo de vida del catalizador [1-2].

En este contexto, durante la última década se han desarrollado por varios métodos distintos tipos de materiales bimetálicos que han demostrado ser muy eficientes en reacciones tan importantes como la hidrogenación, isomerización y otras reacciones químicas, muchas de ellas tienden a buscar la reducción de gases contaminantes del medio ambiente y se ha encontrado que los metales nobles, en particular el platino y el paladio son de empleados en una amplia gama de reacciones, por lo que resulta de gran interés su estudio, atribuido a su alta eficiencia a pesar de su alto costo. Para diseñar mejores materiales catalíticos hay que entender los mecanismos de formación de las nanopartículas y aquellos parámetros que influyen en su crecimiento en cada uno de los métodos por los cuales son sintetizadas. Varios son los métodos que se han empleado para elaborar estas partículas, entre ellos se encuentran el de extracción de solvente, reducción de alcohol, impregnación-reducción y la impregnación por microemulsión [3-10].

El propósito del presente trabajo es establecer la estabilidad térmica y las características microestructurales de las nanopartículas de platino-paladio en función de los parámetros de formación de las mismas por el método de impregnación usando HREM, XRD y BET.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Nanopartículas bimetálicas de Platino y Paladio en la misma concentración se prepararon por el método de impregnación, utilizando ácido hexacloroplátinico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) y cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_4$ ) como precursores, con cargas metálicas del 1% en peso y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , Aerosil Ox 50) como soporte. Antes de la impregnación, se secó la cantidad requerida de soporte a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas. Después de la impregnación, el material obtenido fue secado por espacios de 12 horas a

$100^\circ\text{C}$ , en esta etapa el exceso de humedad y compuestos volátiles, se retiran. El secado permite una interacción más directa entre el precursor y el soporte, así como la distribución previa de las partículas que formaron la fase activa, seguido de un tratamiento térmico en atmósfera reductora de hidrógeno por un lapso de 2hrs, con un flujo de  $1 \text{ ml s}^{-1}$ , en un intervalo de temperatura que oscila entre los  $200$  y  $400^\circ\text{C}$ . Las muestras se etiquetaron de la siguiente forma respecto a la temperatura reducción: a  $200^\circ\text{C}$  (S1),  $300^\circ\text{C}$  (S2),  $350^\circ\text{C}$  (S3) y  $400^\circ\text{C}$  (S4).

Las mediciones del área superficial de las nanopartículas soportadas se realizaron en un equipo Micrometrics ASAP 2000, mediante adsorción y posterior desorción de nitrógeno a  $77 \text{ K}$ , por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

El análisis de difracción de rayos X, se realizó con el fin de identificar las diferentes fases cristalinas, la técnica se realizó en un equipo difracción de rayos X Siemens D5000, que operó a  $35 \text{ KV}$  y  $25 \text{ mA}$  con una fuente de cobre  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).

Para el estudio de las partículas metálicas se utilizó TEM marca JEOL modelo 4000, y una longitud de onda  $\lambda = 0.17 \text{ nm}$ . a  $400 \text{ KeV}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Tabla 1 se muestran los valores del área superficial. En ella se observa que el cambio en área superficial es muy pequeño para los sistemas soportados con platino y paladio, debido a que la cantidad del metal depositado en las muestras es la misma, el sustrato es del mismo tipo y las variaciones en el tamaño de partícula con la temperatura en realidad es pequeño como se verá más adelante.

Por DRX (Figura 1) se observa la formación de las aleaciones de platino y paladio a distintas temperaturas de reducción comprendidas entre  $200$ - $400^\circ\text{C}$ . Esto se puede concluir, debido al ancho de los picos de patrón de difracción que estas aleaciones están constituidas por nanopartículas de *Pd-Pt* soportadas en sílice.

Tabla I. Composición de las nanopartículas en porcentaje de peso metálico, en función de la temperatura de calcinación y los valores de área superficial de las partículas bimetálicas.

Nanopartículas Bimetálicas	Composición % peso		Temperatura de Calcinación	Area Superficial (BET)
	Pt	Pd		
S1 Pd <sub>50</sub> -Pt <sub>50</sub> /SiO <sub>2</sub>	50	50	200	37
S2 Pd <sub>50</sub> -Pt <sub>50</sub> /SiO <sub>2</sub>	50	50	300	37
S3 Pd <sub>50</sub> -Pt <sub>50</sub> /SiO <sub>2</sub>	50	50	350	38
S4 Pd <sub>50</sub> -Pt <sub>50</sub> /SiO <sub>2</sub>	50	50	400	39

Las partículas más pequeñas, es decir los cúmulos inician su formación a los 200°C, debido a que su tamaño es muy pequeño, los picos del patrón de difracción se observan muy anchos, por lo que se trata de un material nanocrystalino dispersados en la SiO<sub>2</sub>. Conforme aumenta la temperatura, los picos están cada vez más definidos, debido al crecimiento de las nanopartículas. A 400°C, se aprecia claramente que estas nanopartículas son de la aleación de paladio - platino. En la figura 1 se exhibe en detalle, la grafica de DRX donde se muestra el pico de aleación a 40° y se observan alrededor de él, las posiciones de los picos metálicos de Pd y Pt por separado, de aquí se concluye que la posición de estos picos forma el que se observa al centro a 40° y de acuerdo a la literatura esto es prueba de la formación de una aleación [9,11].

En la Figura 2 se observan imágenes de TEM de las nanopartículas producidas por impregnación a diferentes temperaturas. a) a 200°C se observan núcleos metálicos del orden de un nanómetro, estos núcleos son inestables y difíciles de observar y de medir. En la micrografía b), los núcleos tienen mayor tamaño y forman estructuras cristalinas más estables. En las Figuras 2c) y 2d) se observan nanopartículas de mayor tamaño y se considera que el crecimiento de estas partículas se dan a expensas unión entre cúmulos. Esta coalescencia se hace muy evidente en la figura 2c, donde pareciera que los núcleos más pequeños migran hacia el de mayor diámetro. En la figura 2d) una partícula de forma más cercana a un poliedro pareciera querer salir del sustrato, este mecanismo posiblemente se debe a los diferentes

comportamientos a esta temperatura de la partícula bimetálica y la sílica.

En la Figura 3 se analizan estas partículas de forma poliedral de modo más cercano. El diámetro de las partículas es de alrededor de 5 nm, y se observan distintas caras del poliedro. En estas imágenes de campo claro de alta resolución se observan (figura 3a) las nanopartículas bimetálicas de platino paladio y su interacción con la sílica amorfa a 400°C. La cara observada de esta partícula corresponde al plano (200). En la Figura 3b tenemos una partícula observada en el plano (111).

La partícula de la figura 4a muestra la forma de cubo octaedro truncado que se presenta en núcleos de materiales tipo cúbico centrado en las caras. Mientras que la imagen 4b es un acercamiento de la zona central en donde la distribución atómica del Pt y del Pd en la superficie del soporte fue determinada midiendo las distancia interplanares, donde se propone que los átomos de Pt forman el núcleo y los de paladio la coraza (modelo núcleo coraza), ver en la figura 4d la distribución del Pt y Pd en la nanopartícula. Detalles de la formación de las partículas Pd<sub>x</sub>-Pt<sub>(1-x)</sub> se observan en las figuras 4b y 4d. De acuerdo a las mediciones en distintas regiones de la muestra se observaron átomos de Pt rodeados por átomos de Pd, o bien capas intercaladas de átomos Pd con las de átomos Pt, esto se debe a que existe un modelo de coraza donde se tienen los átomos de platino y paladio apilados con distintas distribuciones en la aleación. Lo importante de este modelo es que las partículas presentan superficies heterogéneas, esto es en superficies donde están presentes los dos tipos de átomos.

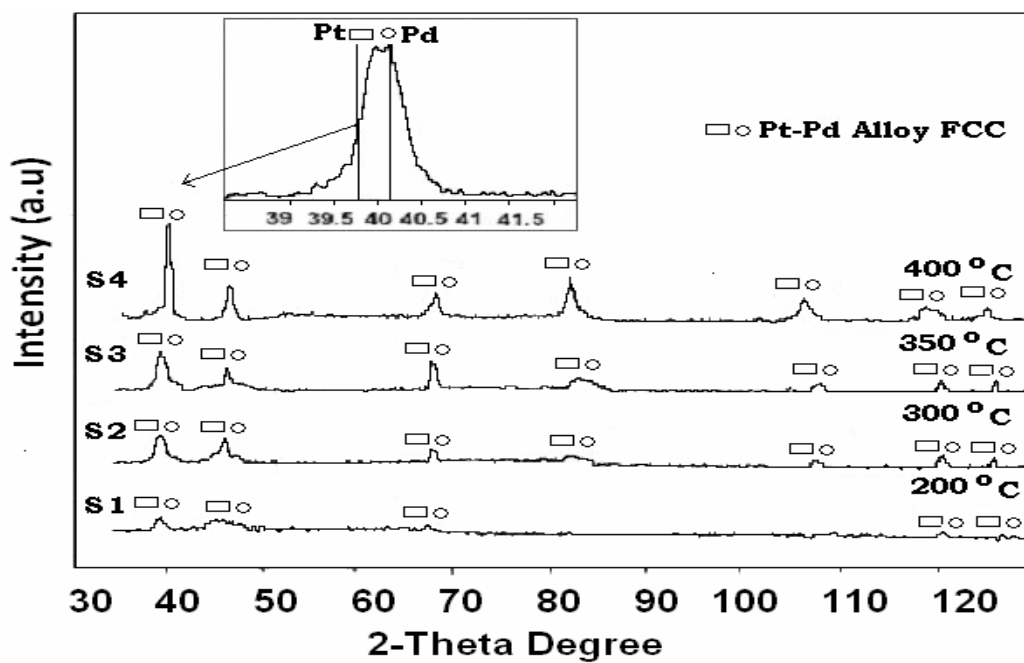


Fig. 1. Difractogramas de las nanopartículas  $Pd_x-Pt_{(1-x)}$  soportadas en  $SiO_2$  a diferentes temperaturas.

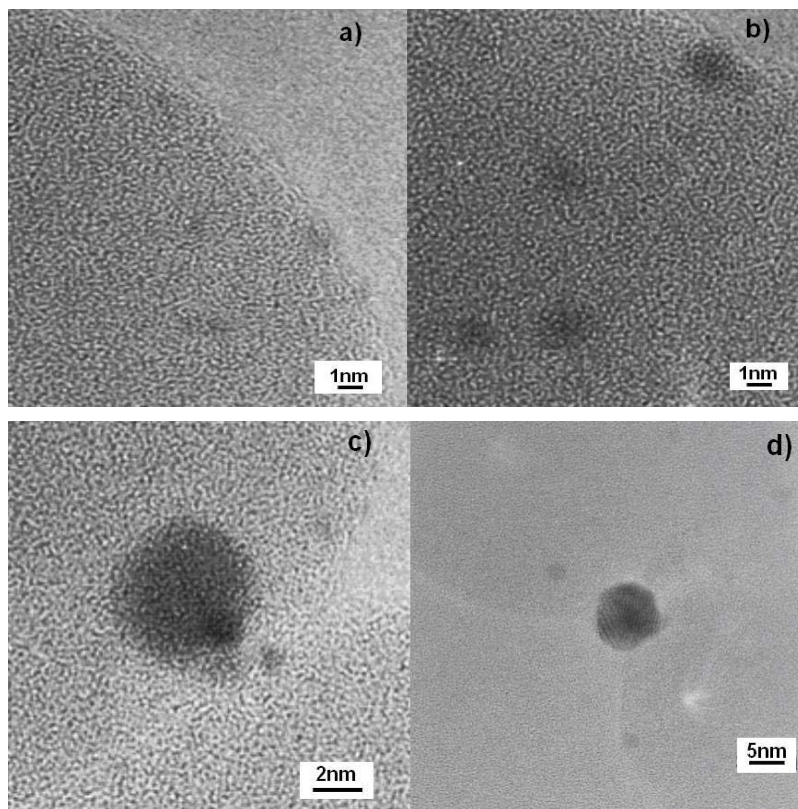


Fig. 2. Nanopartículas bimetalicas  $Pd_x-Pt_{(1-x)}$  soportadas en:  $SiO_2$  a) 200 °C (S1), b) 250 °C, c) 300 °C (S3) y d) 400 °C (S4).

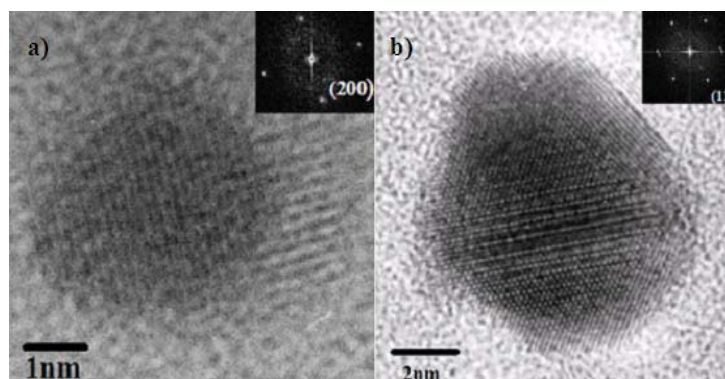


Fig. 3. Imágenes de *HREM* de las partículas bimetalicas de Platino-Paladio soportadas en sílica amorfa S4, a) Orientada en el plano (200), b) orientada en el plano (111).

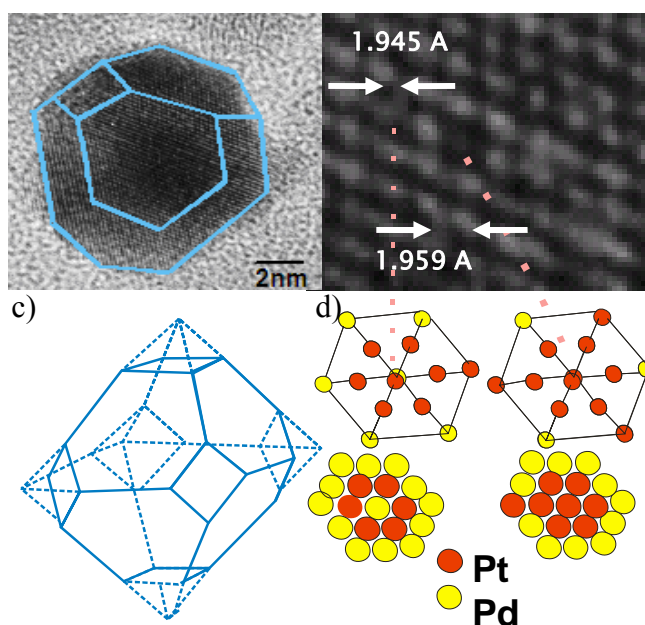


Fig. 4. a) Nanopartículas de  $Pt_x-Pd_{(1-x)}$  con forma de octahedro truncado orientado (muestra S4), b) Medición del arreglo atómico en las nanopartículas, c) Partícula cubo octahedral, d) Modelo propuesto para la distribución de  $Pt-Pd$  en la nanopartícula.

En la Figura 5, se observa un gráfico de diámetro de partícula contra temperatura, con el fin de hacer evidente el crecimiento de las nanopartículas en función de su temperatura, como se puede observar, este crecimiento no es lineal.

La pendiente de la curva observada en la Figura 5 se podría considerar como la velocidad de crecimiento de los

cúmulos en función de la temperatura y se observa que tiene un drástico aumento a partir de los 300 °C. El crecimiento en capas depende además de la especie que haya iniciado la nucleación, ya que en función de ésta, las distintas especies químicas se van distribuyendo.

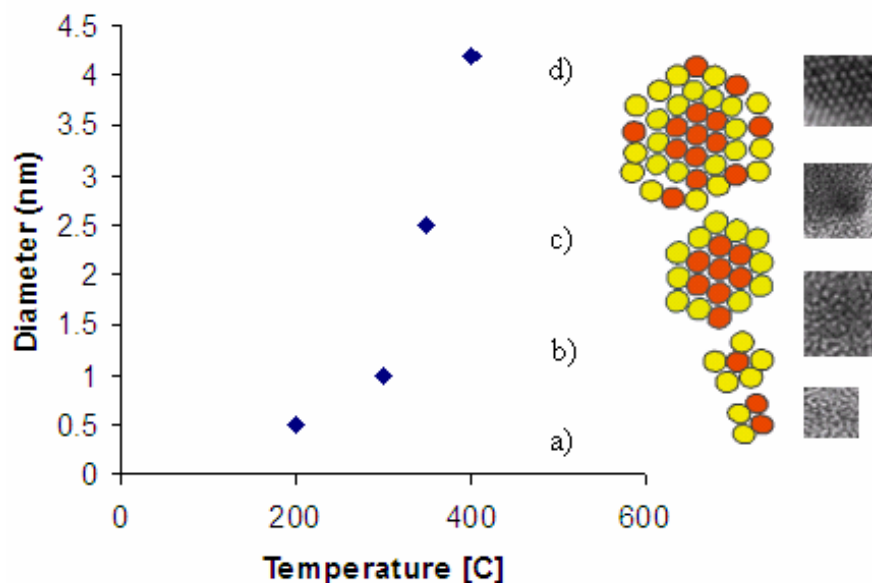


Figura 5. Distribución del tamaño de partícula del *Pt-Pd* por microscopía electrónica de alta resolución *HREM* a) 200°C, b) 300°C, c) 350°C y d) 400°C, asociado a un modelo de nucleación y crecimiento.

## CONCLUSIONES

Podemos concluir que el método de impregnación nos permite obtener nanopartículas de aleación Pd-Pt con tamaños que oscilan entre 1 y 5 nm. El tamaño de partícula se incrementa de manera no lineal con la temperatura de reducción. La morfología de las partículas entre los 200°C y los 400°C es de cubo octaedros truncados. El mecanismo de formación es nucleación y con un crecimiento no lineal. La superficie de las partículas presenta una distribución aleatoria de átomos de platino rodeados por los de paladio y viceversa. En el proceso de crecimiento de estas partículas se pueden obtener nanopartículas con núcleos de un metal y coraza del otro, pero el modo en que se da este mecanismo está aún por estudiarse.

## AGRADECIMIENTOS

A Luís Rendón y a Ángel Flores del IFUNAM por el apoyo técnico en HREM.

## REFERENCIAS

[1] Fendler, J. H., (1998) "Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization

and Applications." Wiley-VCH, Weinheim New York, 488.

- [2] J.L. Carter, G.B. McVinker, W. Weissman, M.S. Kmak and J.H. Sinfelt (1982), "Bimetallic catalysts; application in catalytic reforming" *Appl. Catal.* 3:327-346.
- [3] Toshima, N., Yonezawa, T., and Kushihashi, K., (1993). "Polymer-protected palladium-platinum bimetallic clusters : preparation, catalytic properties and structural considerations" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89:2537-2543.
- [4] Wang Y., and Toshima N., (1997) "Preparation of Pd-Pt Bimetallic Colloids with Controllable Core/Shell Structures" *J. Phys. Chem. B* 101:5301-5306.
- [5] Toshima N., Harada M., Yamazaki Y. and Asakura K., (1992) "Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected Au-Pd bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction of HAuCl<sub>4</sub> and PdCl<sub>2</sub>" *J. Phys. Chem.* 96:9927-9933.
- [6] Gomez, R., Fuentes del Valle, F. J., Campero, A., and Ferreira, J. M., (1975). "Activity of Platinum Palladium Bimetallic Catalysts" *J. Catal.* 38:47-51.

- [7] Karpinski Z., Koscielski T. and Paál Z., (1982) "Catalytic reactions of hydrocarbons over Pt-Pd alloys IV. Hydrogen effects in the conversion of saturated C<sub>6</sub> hydrocarbons over Pt-Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts" *J. Catal.* **77**, 539-549.
- [8] Cartun G., Cocco G., Facchin G. and Navazio G., (1984) "Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd-Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity" *J. Mol. Catal.* **26**:375-384.
- [9] Cordero-Borboa A. E., Sterling-Black E., Gómez-Cortés A., Vázquez-Zavala A. (2003) "X-ray diffraction evidence of the single solid solution character of bi-metallic Pt-Pd catalyst particles on an amorphous SiO<sub>2</sub> substrate" *Applied Surface Science* **220**:169-174.
- [10] Touroude, R., Girard, P., Maire, G., Kizling, J., Boutonnet-Kizling, M. Stenius P. (1992) "Preparation of colloidal platinum/palladium alloy particles from non-ionic microemulsions: characterization and catalytic behaviour" *Colloids Surf* **67**:9-19.
- [11] B. D.Cullity, (1978) "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Company, Inc. pag.555, U. S.A.