

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION
SUPERIOR DE ENSENADA, B.C.**

DOCTORADO EN CIENCIAS (FISICA DE MATERIALES)

**CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS
BIMETALICAS POR
MICROSCOPIA ELECTRONICA ANALITICA Y HREM.
(EL SISTEMA Ni-Pt)**

TESIS

Que para cubrir parcialmente los requisitos para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta:

JESUS ANGEL ARENAS ALATORRE

Ensenada, Baja California, México, octubre del 2001.

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION

SUPERIOR DE ENSENADA, B.C.

DOCTORADO EN CIENCIAS (FISICA DE MATERIALES)

**CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS
BIMETALICAS POR
MICROSCOPIA ELECTRONICA ANALITICA Y HREM.
(EL SISTEMA Ni-Pt)**

TESIS

Que para cubrir parcialmente los requisitos para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta:

JESUS ANGEL ARENAS ALATORRE

Ensenada, Baja California, México, octubre del 2001.

RESUMEN de la tesis de Jesús Angel Arenas Alatorre, presentada como requisito parcial, para la obtención del grado de **DOCTOR en CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Octubre del 2001.

**CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS BIMETALICAS POR
MICROSCOPIA ELECTRONICA ANALITICA Y HREM
(EL SISTEMA Ni-Pt)**

Catalizadores monometálicos de Pt y Ni, así como un bimetálico de composición $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$, soportados en SiO_2 ($S=50 \text{ m}^2/\text{g}$ y $S=200 \text{ m}^2/\text{g}$) con carga metálica total de 2 % en peso y preparados por impregnación clásica, fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional (TEM), Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), Reducción Termoprogramada (TPR), y técnicas computacionales como digitalización y simulación de imágenes. Los catalizadores fueron calcinados en aire a 400°C previo a su reducción en H_2 a 600°C . Las imágenes de TEM y HREM de los catalizadores muestran diferencias significativas en el tamaño, forma y red cristalina de los catalizadores monometálicos de Pt y Ni, tomados como referencia. En los catalizadores bimetálicos se identificaron defectos cristalinos tales como maclas y dislocaciones. Los cristales cubo-octahedrales son los que destacan. El análisis de las imágenes de HREM fue consistente con la identificación de superestructuras de fases NiPt y Ni_3Pt , las cuales fueron confirmadas con ayuda de la simulación de imágenes de estas fases. Los análisis por EDS de las partículas, indicaron estar compuestas en su mayoría por ambos metales (92%). Los experimentos de TPR muestran que en los catalizadores bimetálicos, la presencia del Pt induce la reducción de los óxidos de Ni a menor temperatura. Por otra parte, los catalizadores fueron evaluados en la descomposición y reducción del N_2O en el intervalo de temperatura de 30 a 700°C . En ambas reacciones los catalizadores de Pt fueron más activos que sus similares de Ni. El comportamiento de los catalizadores bimetálicos en la descomposición del N_2O es consistente con un modelo de dilución de átomos de Pt por átomos de Ni en la superficie de las partículas. Para la reacción $\text{N}_2\text{O}+\text{H}_2$, la presencia del H_2 , incrementa la actividad de todos los materiales con un efecto sinérgico en la actividad de los catalizadores Ni-Pt/SiO_2 , sobre todo, a bajas temperaturas. Efectos de enriquecimiento superficial en Pt, sin descartar efectos de aleación, pueden explicar el comportamiento de los catalizadores bimetálicos.

Palabras clave: Aleaciones Ni-Pt, Catalizadores bimetálicos, Caracterización por HREM.

Abstract of the Thesis of Jesús Angel Arenas Alatorre, presented as partial requirement to obtain the **Ph.D** degree in **PHYSICS OF MATERIALS**.
Ensenada, Baja California, México. October 2001.

BIMETALLIC NANOPARTICLES CHARACTERIZATION BY ANALYTICAL ELECTRON MICROSCOPY AND HREM (Ni-Pt SYSTEM)

Abstract

A set of Pt, Ni and a bimetallic Ni₅₀-Pt₅₀ catalysts supported on SiO₂ (S=50 m²/g and S=200 m²/g) with a total metal loading of 2 wt.%, was characterized by high resolution electron microscopy (HREM), conventional transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Thermo-programmed reduction experiments (TPR) and computational techniques such as digital processing and image simulation. Catalysts were prepared by classical impregnation method and calcined in air at 673 K prior to reduction in hydrogen at 873 K. For all the set, the increase in support's surface area led to an improvement of the metal dispersion. HREM characterization of the bimetallic Ni-Pt catalysts showed that many particles have defects such as twinning and dislocations. Cubo-octahedral shapes were predominant in the bimetallic catalyst. Crystal lattice and angles measurements were consistent with the identification of NiPt and/or Ni₃Pt intermetallic phases. Superlattice structures were also identified and confirmed by image simulation. EDS analysis on a particle by particle basis, confirmed that in bimetallic catalysts particles were present consisting of Ni-rich, nominal and Pt-rich metal compositions. Pt-only particles were found but no Ni-only particles were detected. Among the possibilities, NiPt and Ni₃Pt compositions were identified. TPR experiments showed that the presence of Pt is beneficial for the reduction of nickel oxide.

On the other hand, the catalysts were tested in the N₂O decomposition and N₂O reduction by hydrogen (N₂O/H₂=1) in the temperature range 30-700 °C. For both model reactions Pt/SiO₂ catalysts were more active than Ni/SiO₂ catalysts. Bimetallic Ni-Pt/SiO₂ catalysts showed for the N₂O decomposition a catalytic behavior consistent with a dilution of Pt atoms by Ni atoms on the surface of the catalyst. For N₂O+H₂ reaction, the presence of H₂ led to a significant enhancement of the activity of all materials with a synergetic effect on the activity of Ni-Pt/SiO₂ catalysts, mostly at low temperatures. A possible surface enrichment in Pt, due to the activation treatment of the bimetallic sample could explain the catalytic behavior, although alloy effects might not be neglected.

Key words: Ni-Pt alloys, Bimetallic Catalysts, HREM Characterization.

*A toda mi familia, en especial a mis hermanos, sobrinos y cuñadas, y sobre todo
a esa linda mamá que dios me dio.
¡Gracias “madrecita” por todo tu apoyo!*

*Con profundo cariño y respeto a la memoria de mi padre, Dr. Aquilino Arenas
Alfaro y seres queridos que viven en mi corazón, a quienes con este trabajo,
finalmente cumplo la promesa hecha.
¡Gracias por darme fuerza desde allá arriba!*

Y finalmente...

*a ustedes mis siempre fieles amigos, con quienes he compartido diversas etapas
de nuestras vidas y que sobre todo en los momentos difíciles, siempre me han
apoyado.
¡Mil gracias!*

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis, Dra. Gabriela A. Díaz Guerrero y Dr. Miguel Avalos Borja, por todos los conocimientos que me han transmitido, por su ayuda, por su paciencia y por su amistad. ¡Les estoy profundamente agradecido!.

A los miembros del comité de tesis, Dr. Leonel S. Cota Araiza, Dr. Sergio Fuentes Moyado y Dr. Juan Cruz Reyes, por sus acertados comentarios a este escrito y por su apoyo en todo este tiempo de conocernos.

A los M.en C. Raúl Pérez H., Ing. Raquel E. Cruz C., Ing. Ma. Eufemia Fernández, Sr. Luis Rendón V., Sr. Francisco Hernández, M.en C. Antonio Gómez C., Ing. Samuel Tehuacanero N. y Sr. Pedro Mexía, por su amistad y apoyo técnico.

Al M. en C. Gilberto Mondragón G., Ing. Manuel Espinosa P., Dr. Jorge Ascencio G. y Dr. Carlos Angeles Ch. por su ayuda y comentarios a esta tesis.

Al Dr. Jesús Siqueiros B., Dr. Enrique Samano T., Dr. Mario Farias S., Dr. Noboru Takeuchi T. y Dr. Donald H. Galván M., por su apoyo administrativo.

Al Dr. Miguel José Yacamán por su amistad, consejos y oportunidad que me dio de desarrollarme profesionalmente.

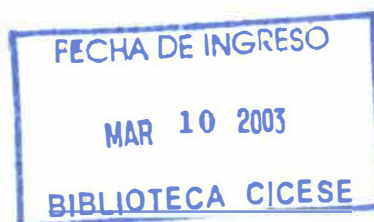
Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca brindada.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares; Instituto de Física y Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, por permitirme utilizar sus instalaciones en el desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, por permitirme estudiar en su programa de doctorado.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Hipótesis de trabajo	7
I.2 . Objetivos	7
II. MATERIALES Y METODOS	
II.1. Preparación de catalizadores	8
II.2. Microscopía electrónica	9
II.3. Digitalización de imágenes	11
II.4. Simulación de imágenes	14
II.5 Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos - X (EDS)	15
II.6. Reducción Termoprogramada (TPR)	18
II.7. Actividad catalítica	19
III. RESULTADOS	
III.1. Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)	24
III.2. Microscopia Electrónica de Transmisión Convencional (TEM)	26
III.3. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)	31
III.4. Reducción Termoprogramada (TPR)	42
III.5. Actividad catalítica	43
IV. DISCUSIÓN	53
V. CONCLUSIONES	64
LITERATURA CITADA	67
APENDICES:	
1. Micoscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM)	74
2. Simulación de nanopartículas Ni-Pt	83



LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.- Proceso de digitalización de imágenes para la substracción de “ruido”. FFT (Transformada Rápida de Fourier), IFT(Transformada Inversa de Fourier).	13
Figura 2.- Simulación de imágenes por HREM de una película de fase NiPt de 59.5 Å de espesor, en el eje de zona [011], para desenfoques de -1000 a -600 Å en pasos de -50 Å y voltaje de aceleración de electrones de 400 KV	16
Figura 3.- Montaje experimental interno de la unidad comercial RIG-100.	20
Figura 4.- Distribución del porcentaje atómico de Pt (%at. Pt), obtenido por EDS en función del número de partículas para los catalizadores calcinados reducidos Ni-Pt/S50 y Ni-Pt/S200.	25
Figura 5.- Espectros EDS de partículas en el catalizador Ni-Pt/S50: a) Partícula de composición química elemental 80 % at. Ni y 20% at. Pt, cercana a la composición de la fase Ni ₃ Pt. b) Partícula cuya composición química elemental es cercana a la de la fase NiPt.	26
Figura 6.- Imágenes de TEM en modo campo claro de catalizadores Ni, Pt y Ni-Pt, utilizando los soportes S50 y S200: a) Pt/S50, b) Ni-Pt/S50; c) Ni/S50; d) Pt /S200; e) Ni-Pt/S200; f) Ni/S200). Con flechas se señalan algunas de las partículas	29
Figura 7.- Distribución en tamaño de partícula de los catalizadores soportados en S50(a) y S200 (b).	30
Figura 8.- Imágenes típicas obtenidas por HREM de partículas de Pt en los catalizadores Pt/SiO ₂ , con sus respectivas imágenes simuladas y modelos a partir de esferas rígidas: a) Pt/S50, b) Pt/S200.	32
Figura 9.- Imágenes de partículas en los catalizadores Ni/SiO ₂ , en a) se muestran dos partículas de Ni de forma irregular con tendencia a “mojar” el soporte, y en b) se tiene una partícula de Ni mostrando una distancia interplanar de 2.04 Å correspondiente a Ni(111).	32

Figura 10.- a) Diagrama de fases del sistema Ni-Pt, b) Celdas unitarias y parámetros de red de las fases NiPt y Ni ₃ Pt.	33
Figura 11.- a) Imagen por HREM de una partícula del catalizador Ni-Pt/S50 con distancias interplanares cercanas a la fase Ni ₃ Pt en la dirección [011]. b) Amplificación de la zona marcada en 11a, en la que se incluye en el recuadro su respectiva simulación de imagen. c) En la figura 11c se señalan las posiciones atómicas de Pt y Ni en la dirección [011]. d) Modelo cubo-octahedral de la partícula mostrada en 11a.	36
Figura 12.- a) Imagen de una partícula perteneciente al catalizador Ni-Pt/S200, con distancias interplanares cercanas a la fase NiPt en la dirección [011]. b) Amplificación del área definida en la figura 12a, en la que se muestra una superestructura. c) Imagen simulada de la fase NiPt en la dirección [011]. d) Modelo cubo-octahedral de esta partícula.	38
Figura 13.- a) Imagen de partículas del catalizador Ni ₅₀ Pt ₅₀ /S200 mostrando distancias interplanares cercanas a la fase NiPt en la dirección [111] y b) a la fase Ni ₃ Pt en la dirección [011]. Se incluyen las simulaciones de imágenes de los recuadros señalados para cada una de las partículas.	39
Figura 14.- Partícula de ~ 100 Å correspondiente a la fase NiPt en el catalizador Ni-Pt/S200. Se observan en la imagen contrastes típicos de una superred cuyas reflexiones son observadas en la FFT. Se incluye para la amplificación del área señalada en el recuadro, la imagen simulada de esta fase.	40
Figura 15.-Partícula de ~80 Å en el catalizador Ni-Pt/S200, presentando maclas y dislocaciones (señaladas con flechas).	41
Figura 16.a) TPR de los precursores metálicos en catalizadores monometálicos de Ni y Pt soportados en S200. b) TPR para el catalizador bimetalico Ni-Pt/S200. (H ₂ /Ar 5%, 10°/min). Obsérvese que el perfil para el catalizador bimetalico no es la suma de los perfiles de los catalizadores monometálicos.	44

Figura 17.- TPR de catalizadores calcinados. Comparación de perfiles de reducción de catalizadores Pt/S50, Ni/S50, Ni-Pt/S50 y Ni-Pt/S200. (H_2/Ar (5%), $10^\circ/min$)	45
Figura 18.- Descomposición de N_2O en catalizadores de Ni y Pt soportados en SiO_2 de baja (S50) y alta (S200) área superficial.	46
Figura 19.- Descomposición de N_2O en los catalizadores Ni/S200, Pt/S200, Ni-Pt/S200 y Ni-Pt/S50.	48
Figura 20.- Descomposición de N_2O en catalizadores bimetálicos Ni-Pt soportados en SiO_2	49
Figura 21.- Reducción de N_2O en presencia de H_2 de los catalizadores Ni/S200, Pt/S200 y Ni-Pt/S200.	50
Figura 22.- Reducción de N_2O en presencia de H_2 presentada por los catalizadores Ni-Pt/S200, la mezcla física (Ni+Pt)/S200, Pt/S200 y de un catalizador reducido sin calcinación previa Ni-Pt/S200R.	52
Figura 23. Casos posibles en la formación de partículas en un catalizador bimetálico. a) Segregación de fase. Partículas compuestas por átomos de un mismo metal. Partículas bimetálicas, b) de composición heterogénea, c) de composición homogénea y d) con dos fases de composición homogénea (tomado de Foker K.,1984).	56
Figura. 24 - Función de transferencia de contraste para el microscopio electrónico JEOL-4000EX (Voltaje aceleración: 400KV, $C_s= 1.0$ mm).	76
Figura 25.- Dos casos de ondas asociadas a los electrones, pasando a través de una muestra de espesor t. La onda pasando a través del centro del átomo (donde el potencial es alto) reduce su longitud de onda y sufre un avance relativo de fase con respecto a las ondas que pasan entre los átomos, las cuales cambian muy poco su longitud de onda.	79

Figura. 26.- Respuesta de impulso de un microscopio electrónico para contraste de fase, para un objeto puntual como función de la posición $\mathbf{r} = |\mathbf{r}| = (x, y)$. Los parámetros son $C_s = 0.7\text{mm}$, 100 kV , $\theta_{ap} = 12.8\text{ mrad}$, $\Delta f = -61\text{ mm}$. 82

Figura 27.- Nanoestructuras de fases NiPt y Ni₃Pt en tres direcciones cristalográficas. Nótese que en todos los casos las nanoestructuras simuladas de 110 Å (NiPt) y 35 Å (Ni₃Pt) fueron cubo-octahedros. 85

LISTA DE TABLAS

	Página
TABLA I: Catalizadores preparados y tratamientos térmicos a los que fueron sometidos.	9
TABLA II: Porcentaje de partículas en los catalizadores bimetálicos Ni-Pt cuya composición, determinada por EDS es una aleación o es monometálica (Pt ó Ni).	25
TABLA III: Diámetro promedio $d_s(\text{\AA})$ de partícula en catalizadores calcinados-reducidos en función del área del soporte (S50 y S200) y de catalizadores reducidos (S200R).	27
TABLA IV: Distancias interplanares medidas en la partícula mostrada en la figura 11a, (Ni-Pt/S50), comparadas con las fases Pt, Ni, Ni_3Pt y NiPt.	35
TABLA V: Datos de las celdas unitarias empleados en los cálculos	84

CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA ANALÍTICA Y HREM (EL SISTEMA Ni-Pt)

I. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas cuatro décadas, el estudio de sistemas nanoestructurados ha ocupado especial atención tanto en ciencia básica como aplicada. Se ha comprobado que las propiedades físico-químicas de estos sistemas suelen ser diferentes a las de su estado macroscópico volumétrico. Una de las razones de ello es que poseen un número reducido de átomos por lo que un alto porcentaje de los mismos forman parte de la superficie. Un gran número de estas partículas poseen una morfología y estructura cristalina bien definidas (determinadas por las redes de Bravais), sin embargo poseen un comportamiento tan propio que no pueden ser relacionados con materiales sólidos cristalinos en su estado volumétrico aún cuando las condiciones geométricas permitan tratarlas y analizarlas de manera semejante a los sólidos cristalinos (Flores J. y José-Yacamán, 1980).

En el área ambiental, el estudio de nanopartículas ha acaparado la atención de la comunidad científica debido al efecto nocivo de partículas suspendidas en los ecosistemas por su efecto fotocatalítico en la química atmosférica. Nanopartículas suspendidas en la atmósfera, tales como partículas

compuestas de TiO_2 , Fe_2O_3 y aluminosilicatos, desempeñan un papel importante en la transformación de gases contaminantes como NO_x y O_3 (Chianelli *et al.*, 1998).

En áreas como la metalurgia, la nanoelectrónica y la catálisis el uso de las nanopartículas resulta cotidiano. En metalurgia, las nanoestructuras se presentan como centros de nucleación en los cambios de fase de estado sólido, por lo que su estudio es importante en la comprensión de la cinética de estos procesos. En nanoelectrónica, sus propiedades eléctricas y ópticas, las cuales se basan en la posibilidad de conductividad eléctrica por tunelaje de electrones entre nanopartículas, tienden a encontrar aplicaciones importantes en filtros solares, nanocircuitos y cintas magnéticas,

En el ámbito de la catálisis, las nanopartículas metálicas en catalizadores soportados (catálisis heterogénea) tienen notable aplicación en procesos industriales, por lo que han recibido gran atención tanto del punto de vista de ciencia básica como aplicada. Una de las teorías en este campo señala la conexión entre actividad catalítica y algunos arreglos específicos de átomos en la superficie de las partículas. Un tipo particular de catalizadores soportados lo constituye el de los catalizadores bimetálicos altamente dispersos, los cuales pueden tener una mejor actividad o selectividad catalíticas y una mayor resistencia a la desactivación comparados con sistemas de un solo componente. Algunas de las aleaciones que tienen interés desde el punto de vista catalítico son las formadas entre metales de los grupos VIII y IB de la tabla periódica, así como

por combinaciones de elementos de cada grupo. El gran interés en el desarrollo de este tipo de catalizadores, ha impulsado la investigación de nanopartículas bimetálicas. De estos estudios, surge el concepto de "cúmulos bimetálicos" (del inglés "bimetallic clusters"), introducido por Sinfelt J.H., 1973, para referirse a partículas pequeñas ($< 10 \text{ nm} = 100 \text{ Å}$) compuestas por dos metales. Este concepto puede extenderse hacia cúmulos polimetálicos que involucren más de dos metales originando nuevos retos en el diseño de catalizadores, ya que no se limitan a las combinaciones que en aleaciones volumétricas exhiban una alta solubilidad mutua. Esto es, en cúmulos bimetálicos formados por sólo algunos cientos de átomos, se puede dar una gran variedad de combinaciones metálicas que no se conocen en las aleaciones volumétricas. Sinfelt encontró que partículas pequeñas de Ru-Cu, Os-Cu y Pt-Ir forman cúmulos bimetálicos, originando con ello una controversia, debido a que los diagramas de fase para estos sistemas indican inmiscibilidad para formar una aleación másica. Se han propuesto correlaciones entre la estructura de las aleaciones y sus propiedades catalíticas para diversos sistemas bimetálicos (Sinfelt J.H. *et al.*, 1984, Chojnacki y Schmidt, 1991, Ponc y Bond, 1995, Englisch M. *et al.*, 1997; Buatier de Mongeot *et al.* 1998; Díaz *et al.*, 1996, entre otros). Esta correlación entre las propiedades catalíticas y la estructura de las partículas metálicas o bimetálicas es de suma importancia para el diseño de catalizadores más eficientes. En la actualidad, por diversas técnicas de caracterización se ha contribuido al conocimiento más profundo de estos microsistemas, siendo la microscopía electrónica en sus

diferentes modalidades (TEM, HREM, SEM, STEM, AFM) y técnicas analíticas asociadas (EDS, EELS, WDS), una de las herramientas más importante para el análisis estructural y químico de las nano-partículas.

En particular, el sistema Ni-Pt es un sistema bimetálico con propiedades interesantes como puede ser constatado en diversas revisiones bibliográficas (Ponec V. y Bond G.C., 1995; Rodríguez J.A. 1996). Los trabajos experimentales reportados, conciernen en su mayoría, al estudio de aleaciones en forma de monocristales y películas delgadas (Fu T. *et al.* 1992; Varga P. *et al.*, 1999; Bertolini J., 2000; entre otros) siendo comparativamente pocos los dedicados al estudio de nanoestructuras soportadas (Bommannvar A.S. *et al.* 1985; Domínguez J.M. *et al.*, 1982; Wielers A. *et al.*, 1985; Oh S.G. *et al.*, 1992; Jentys A. *et al.*, 1992; entre otros).

De acuerdo a su diagrama de fases (Dahmani C.E. *et al.*, 1985) el sistema presenta dos fases metaestables (NiPt y Ni₃Pt) por debajo de los 400 °C. Estas fases tienen estructura de superred, sin embargo, en la literatura no se encuentran evidencias contundentes de su identificación. En particular, es de interés establecer si fases como las mencionadas anteriormente son estables a la escala nanométrica en vista de las posibles aplicaciones que pueda tener el sistema, en particular, las catalíticas.

Desde el punto de vista catalítico, el Pt y el Ni son activos en gran número de reacciones y para muchas de ellas el comportamiento de ambos metales es diametralmente opuesto. Por ejemplo, el Pt es utilizado en reacciones de

isomerización, mientras que el Ni es especialmente activo en reacciones de hidrogénolisis e hidrogenación. Diferencias en el comportamiento catalítico son también observadas entre estos dos metales cuando se estudian reacciones que involucran la conversión de moléculas que contienen nitrógeno (óxidos de nitrógeno). Estas características hacen interesante determinar si las propiedades catalíticas de la aleación son la suma de aquellas de los constituyentes metálicos, o bien, si son modificadas respecto a ambos elementos.

La adición de Ni a los catalizadores de Pt ha sido reportada como benéfica, al incrementar la actividad y selectividad en la hidrogenación de crotonaldehído (Englisch M. *et al.*; 1997), y de acetonitrilo (Arai M. *et al.* 1999). Por otra parte, se ha encontrado que el Ni modifica el mecanismo de reacción para la isomerización de hidrocarburos en platino (Aeiyaich S. *et al.* 1984).

En este marco de referencia, el propósito de esta tesis es el de profundizar en el conocimiento de las nano-estructuras del sistema Ni-Pt soportado en SiO₂ utilizando para ello como técnica fundamental de caracterización, la microscopía electrónica de transmisión y técnicas analíticas asociadas. Debe hacerse notar que estudios por HREM, con este objetivo, no han sido reportados para este sistema. El estudio es complementado con la evaluación de la reactividad química de los catalizadores utilizando técnicas de reducción termo-programada (TPR) y de la determinación de su comportamiento catalítico en una reacción modelo que involucra la transformación del óxido nitroso (N₂O) el cual es considerando un contaminante ambiental ligado al fenómeno de efecto invernadero.

Se establecieron, como puntos de referencia, los catalizadores monometálicos de Ni y Pt, para el catalizador bimetalico Ni-Pt se fijó la composición atómica en Ni/Pt=1 ($\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$). Se utilizó como soporte a la SiO_2 , cuya estructura amorfa permite una caracterización más adecuada de los materiales cuando se utiliza la microscopia electrónica de alta resolución.

La tesis está compuesta por cinco capítulos y dos apéndices. En el capítulo I (Introducción), se sitúa al lector en el interés que surgió por el estudio de nanoestructuras bimetalicas Ni-Pt. En el capítulo II (Materiales y Métodos) se describen los protocolos experimentales utilizados en la síntesis y caracterización de los catalizadores estudiados, así como las técnicas empleadas en su caracterización, particular atención se da a la microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y las técnicas analíticas y computacionales asociadas a ella. En el capítulo III (Resultados) se reportan los resultados de la caracterización por EDS, TEM, HREM, TPR y aquellos correspondientes al comportamiento de los materiales como catalizadores en la descomposición y reducción del N_2O . En el capítulo IV (Discusión) se discuten los resultados de caracterización y actividad catalítica y en el capítulo V se presentan las conclusiones del estudio. En el apéndice 1, se dan elementos teóricos sobre la técnica de microscopía electrónica de alta resolución, herramienta principal de este estudio. Finalmente en el apéndice 2 se presentan los resultados de la simulación computacional hecha a partir de partículas cubo-octahedrales de fases NiPt y Ni_3Pt .

I.1.- Hipótesis de trabajo

- En estado macroscópico volumétrico, de acuerdo al diagrama de fases, los compuestos intermetálicos NiPt y Ni₃Pt son inestables, sin embargo, deben presentarse a la escala de nanopartículas.
- Se deben evidenciar diferencias en el tamaño y morfología de las partículas dependiendo de la fase activa así como del soporte utilizado.
- En términos generales, las partículas bimetálicas deben presentar defectos cristalinos en mayor grado que las partículas de los metales puros.
- Los perfiles de reducción termoprogramada TPR para los catalizadores bimetálicos Ni-Pt deben diferir de los monometálicos Ni y Pt.
- Se esperan propiedades catalíticas que sean más que un comportamiento aditivo de las propiedades de los compuestos puros.

I.2.- Objetivos

El objetivo fundamental de esta tesis es el estudio de catalizadores Ni-Pt soportados en SiO₂. Los puntos a considerar son los siguientes:

- Utilizando técnicas de microscopía electrónica y modelos computacionales, establecer si las fases bimetálicas predichas teóricamente en el estado másico para este sistema, NiPt y Ni₃Pt, se obtienen en la escala nanométrica bajo las condiciones de preparación de las muestras objeto de este estudio.
- Estudiar la reactividad catalítica de los materiales preparados en la reacción modelo de transformación del N₂O.

II. MATERIALES Y METODOS

II.1.- Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores monometálicos de Ni y Pt, así como bimetalicos Ni-Pt por el método de impregnación de SiO_2 (Degussa), con áreas superficiales de 200 y 50 m^2/g , las cuales serán identificadas en adelante como S200 y S50, respectivamente. La sílica S50, no porosa y de baja área superficial, se utilizó para facilitar la caracterización por HREM de los catalizadores.

El contenido metálico total fue de 2% en peso, y se prepararon series de 3 catalizadores en cada soporte; monometálicos de Pt y Ni y un bimetalico de composición atómica $\text{Ni/Pt} = 1$. El catalizador bimetalico será identificado en adelante como Ni-Pt.

El precursor metálico de níquel fue el nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ Aldrich), como precursor del Pt se usó al ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6 Merck). La preparación de los catalizadores bimetalicos soportados se llevó a cabo utilizando procedimientos similares a los empleados en el caso de los catalizadores monometálicos impregnando simultáneamente el soporte con las soluciones de los dos precursores metálicos.

Las muestras fueron secadas a 100 °C y posteriormente sometidas a diversos tratamientos térmicos como se indica en la Tabla I. La calcinación se llevó a cabo en flujo de aire (30cc/min) y la reducción en presencia de H_2 puro (30cc/min).

Posterior a la impregnación, se procedió con el secado y los tratamientos térmicos de calcinación y reducción descritos en la Tabla I.

TABLA I
Catalizadores preparados y tratamientos térmicos a los que fueron sometidos

Catalizador	T calcinación (°C)	Tiempo (h)	T reducción (°C)	Tiempo (h).
Pt/S50	400	2	600	2
Pt/S200	400	2	600	2
Ni/S50	400	2	600	2
Ni/S200	400	2	600	2
Ni-Pt/S50	400	2	600	2
Ni-Pt/S200	400	2	600	2

Adicionalmente, se preparó una serie de 3 catalizadores soportados en S200 (dos monometálicos y uno bimetálico), los cuales fueron reducidos directamente sin calcinación previa. Por otra parte, un catalizador “bimetálico” fue preparado a partir de los catalizadores monometálicos Pt/S200 y Ni/S200 ya reducidos. En esta mezcla física se mantuvo la relación atómica Ni/Pt=1 y es identificado como Ni+Pt/S200.

II.2.- Microscopía electrónica

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) ha sido muy utilizada en la caracterización de la fase activa de catalizadores soportados, determinándose el tamaño promedio de partícula, la distribución de las partículas metálicas en el catalizador, los cambios morfológicos ocasionados por los tratamientos térmicos, así como la orientación y configuración de la estructura cristalina del material.

Una de las técnicas que ha producido información muy interesante acerca de partículas pequeñas es la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM). La base de la técnica es que utilizando condiciones apropiadas, las imágenes

representan una proyección del potencial cristalino. Una excelente discusión de los principios de HREM se encuentra en el trabajo de Krivanek O. *et al*, 1988. Se refiere al lector a esta referencia y al apéndice 1 para mayor información de esta técnica.

En particular, la caracterización de los catalizadores bajo estudio se llevó a cabo utilizando los microscopios electrónicos de transmisión JEOL 4000EX (resolución punto a punto de 1.7 Å) del Instituto de Física de la UNAM, JEOL 2010 del Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM y JEOL 2010 del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, con resolución punto a punto de 2.3 Å. Este último, se encuentra equipado con una microsonda marca Noran, con capacidad para análisis químico elemental por la técnica EDS hasta en regiones de 30 Å. Adicionalmente, para mayor profundidad en el estudio de los catalizadores bajo estudio, se utilizaron técnicas de procesamiento y simulación de imágenes (método multicapas utilizando el software Cerius, versión 3.0). Previo a la observación de las muestras en los microscopios electrónicos, se calibró la amplificación utilizando una película de oro.

Preparación de Muestras para TEM

Los catalizadores se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino el cual fue suspendido en un líquido inerte (alcohol isopropílico). Posteriormente, con un tubo capilar se tomó una gota de la suspensión y se depositó sobre una rejilla de malla 400 para microscopía electrónica de transmisión. En estas rejillas, se ha montado previamente una película-soporte, la

cual puede ser de plástico como colodión o formvar, carbón amorfo evaporado en alto vacío, o bien una película doble formada por colodión sobre la cual se deposita una película fina de carbón. En este trabajo se utilizaron rejillas con película de fomvar y carbón amorfo evaporado y con agujeros.

II.3 Digitalización de imágenes

Una herramienta que cada día se vuelve más importante en el estudio de nanoestructuras es el procesamiento digital de imágenes. Esta técnica permite el "mejoramiento" de la razón señal a ruido en imágenes de alta resolución. La base de este método puede describirse con la ayuda de la figura 1. El primer paso consiste en digitalizar la imagen; esto puede hacerse usando una cámara CCD o un microdensitómetro, la imagen queda codificada como una matriz de intensidades de $n \times m$. Ya en forma digital se obtiene la Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la imagen. Posteriormente a la FFT se le aplican diferentes "máscaras" para filtrar algunas frecuencias espaciales o se utiliza algún algoritmo para filtrar el ruido. Finalmente se adquiere la Transformada Inversa de Fourier (IFT) para obtener la imagen procesada. Adicionalmente podemos sumar o restar diferentes tipos de imágenes.

Una propiedad importante de la FFT de una imagen de alta resolución, es que la distancia relativa entre planos cristalográficos, corresponde a la distancia entre puntos en el espacio recíproco como mostraron Tomita *et al*, 1985. Este hecho nos permite indexar la FFT como si fuera un patrón de difracción y así

obtener información acerca de la estructura cristalina de la muestra. Esta técnica es sumamente útil en especial para identificar partículas complejas mono-macladas y múltiplemente macladas. En particular en el procesamiento de imágenes de TEM y HREM presentadas en este trabajo se utilizó un digitalizador CCD marca Photometrics, serie 200 y el filtrado mediante el software CRISP versión 1.7.

Adicionalmente, otra de las ventajas de manipular las imágenes digitalizadas, es que podemos realizar mediciones más precisas en las redes cristalinas tal como lo reporta de Ruijter W.J. *et al.*, 1995. En este sentido, para las mediciones de distancias interplanares e identificación de estructura cristalina en las imágenes de la partícula obtenidas por HREM (aproximadamente se analizaron 100 partículas), se utilizó el método de de Ruijter, basado en una estimación estadística que involucra el análisis computacional de mediciones en el espacio recíproco (FFT). Por este método, la precisión de las medidas es de $0.001 \text{ \AA}$ para red espacial, y de 0.1° para ángulos entre planos. El método considera que cada arreglo de puntos en una imagen de HREM corresponde a un punto en su FFT, en la región seleccionada de la imagen. En esta última se pueden medir respecto a su centro, distancias interplanares y ángulos característicos de la estructura y fase cristalina en cuestión. La precisión en las medidas puede ser mejorada considerablemente refinando las posiciones de los puntos en la FFT utilizando una interpolación bi-lineal del espacio recíproco. En la FFT, las distancias de interpolación k' y l'

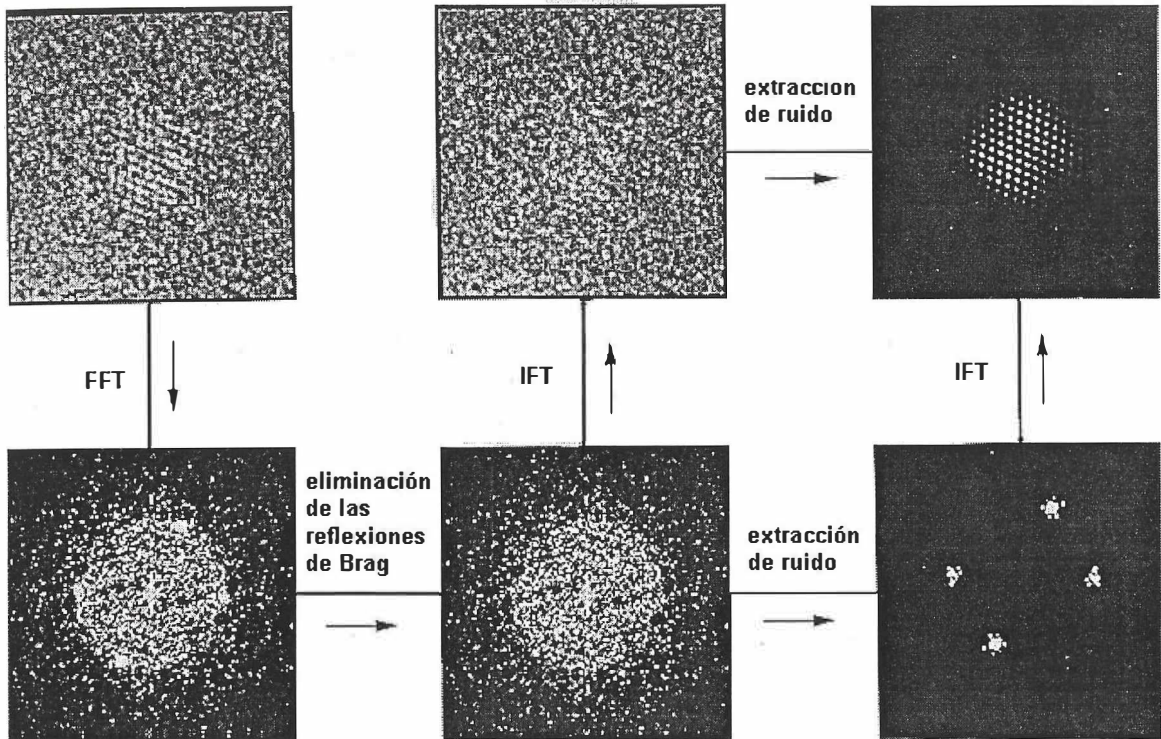


Figura 1.- Proceso de digitalización de imágenes para la sustracción de "ruido". FFT (Transformada Rápida de Fourier), IFT(Transformada Inversa de Fourier).

para un punto con máxima intensidad, en el pixel con índices k y l , pueden ser derivadas analíticamente mediante las siguientes relaciones:

$$k' = \alpha(2|X_{k+\alpha,l}| - |X_{kl}|)/(|X_{k+\alpha,l}| + |X_{kl}|) \quad (1)$$

$$l' = \beta(2|X_{k,l+\beta}| - |X_{kl}|)/(|X_{k,l+\beta}| + |X_{kl}|) \quad (2)$$

donde X_{kl} denota el coeficiente de Fourier complejo correspondiente al pixel con índices k y l , y donde los coeficientes $\alpha = \pm 1$ y $\beta = \pm 1$ dependen de la posición de los vecinos más alejados respecto al punto de máxima intensidad.

Las estimaciones $\hat{s}$ y $\hat{\alpha}$ para la distancia s y ángulo α , respectivamente (con respecto al eje horizontal), de una familia de planos correspondientes al punto k, l en la FFT pueden escribirse como:

$$\hat{s} = N\Delta / \sqrt{[(k + k')^2 + (l + l')^2]} \quad (3)$$

$$\hat{\alpha} = \arctan [(l + l') / (k + k')] \quad (4)$$

donde Δ es el tamaño del pixel respecto a la amplificación de la imagen, N es el tamaño de la imagen seleccionada y el centro de la FFT tiene índices $k = 0$, $l=0$.

Teóricamente, la mejor precisión de la medida de distancias interplanares y ángulos está dadas por:

$$\text{Var}(\hat{s}) = (3/2\pi^2)(1/N^2)(1/\text{SNR}(\omega_s))/s^4\Delta^2 \quad (5)$$

$$\text{Var}(\hat{\alpha}) = (3/2\pi^2)(1/N^2)(1/\text{SNR}(\omega_s))/s^2\Delta^2 \quad (6)$$

donde $\text{SNR}(\omega_s)$ es la razón señal/ ruido de la red a la frecuencia angular espacial normalizada $\omega_s = 2\pi\Delta/s$.

Algunas referencias interesantes en el procesamiento de imágenes de partículas pequeñas son: Thomas G, 1992 y Spence J.C., 1988.

II.4 Simulación de imágenes

En la simulación de imágenes de este trabajo se utilizó el software Cerius versión 3.0 acoplado a máquinas Indys, considerando para ello las condiciones de operación de los microscopios utilizados.

La interpretación de imágenes de HREM no depende únicamente del eje de zona que presenta la muestra cristalina y del potencial cristalino del material en estudio, se deben considerar además otros parámetros que también influyen determinantemente en las características de la imagen, como son: el espesor de la muestra, las condiciones de enfoque con los que se tomó la imagen, la

constante de aberración esférica (Cs) y el voltaje de aceleración de los electrones. Por tal motivo, la interpretación de las imágenes se debe hacer con mucho cuidado y el uso de simuladores de imágenes resulta una herramienta útil en este proceso. Como ejemplo de ello, nótese en la figura 2, que para diferentes valores de desenfoque de $-1000 \text{ \AA}$ a $-600 \text{ \AA}$ y un espesor de $59.5 \text{ \AA}$ en una película de fase NiPt orientada en la dirección [011], las imágenes son diferentes. Estas consideraciones muestran que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección.

Una excelente descripción de la teoría de objeto de fase débil, que es la que gobierna los paquetes de simulación de imágenes de HREM, se puede encontrar en el libro editado por Krivanek O., *et al*, 1988.

II.5 Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

Por su capacidad de correlacionar la microestructura de la muestra con su composición química, la microscopía electrónica analítica de transmisión se ha convertido en una de las herramientas más importantes en el estudio de nanoestructuras, en particular la Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), técnica utilizada en el análisis químico de los catalizadores objeto de este estudio, se ha convertido en una parte importante de la microscopía moderna. La técnica proporciona información química elemental cualitativa y cuantitativa para elementos con $Z > 5$ y con resolución espacial de hasta $30 \text{ \AA}$.

La técnica de EDS se basa en el hecho de que al interaccionar el haz de

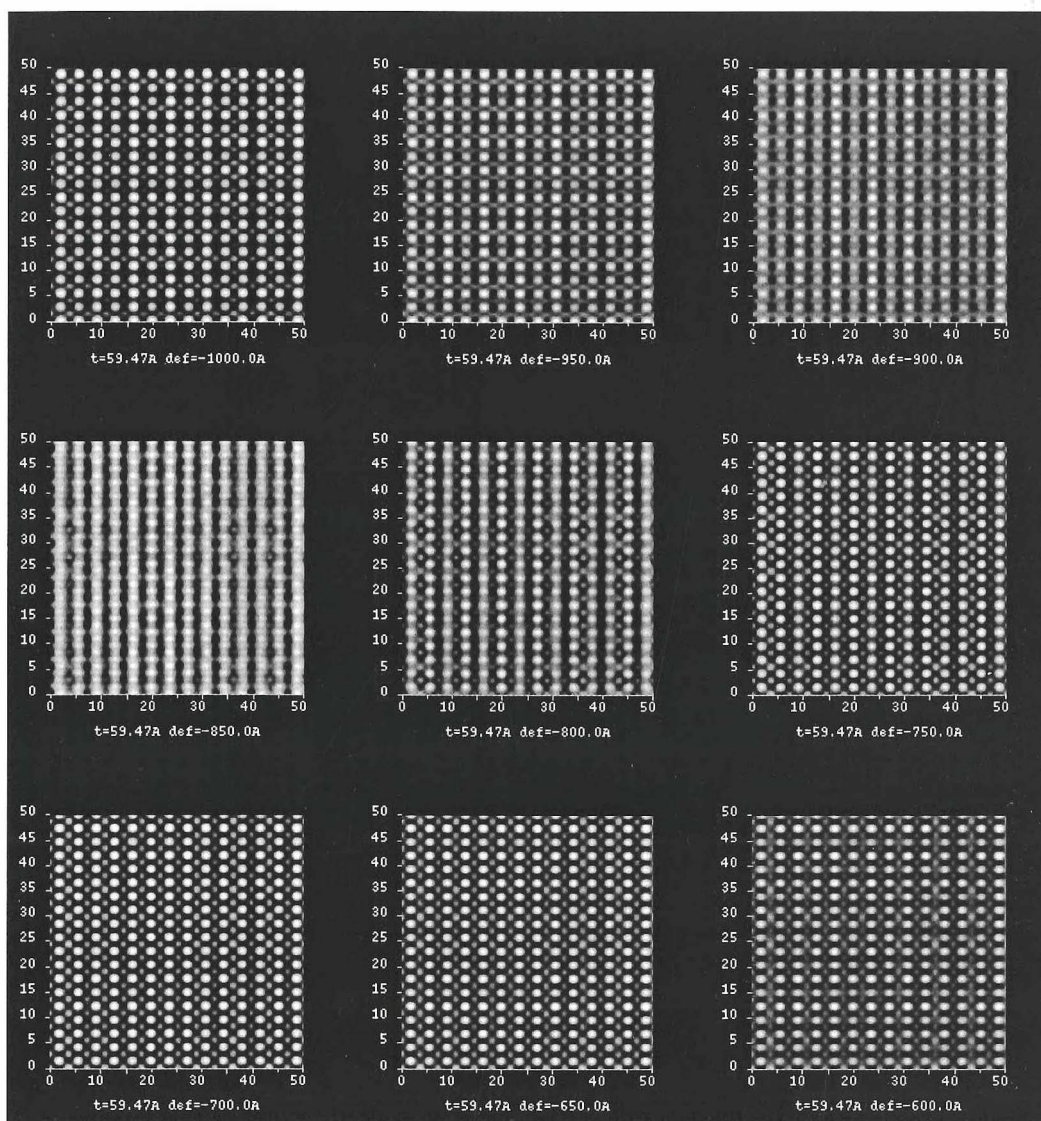


Figura 2.- Simulación de imágenes por HREM de una película de fase NiPt de 59.5 Å de espesor, en el eje de zona [011], para desenfoques de -1000 a -600 Å en pasos de -50 Å y voltaje de aceleración de electrones de 400 KV.

electrones con los átomos de la muestra, se generan Rayos-X que son característicos de los elementos que la componen, por lo que debidamente detectados pueden usarse para identificar y cuantificar los elementos presentes.

Los espectrómetros de análisis de EDS están conformados por un sistema que utiliza un dispositivo semiconductor Si(Li) mantenido en alto vacío y a la

temperatura del nitrógeno líquido (-195.8 °C). Actualmente esta técnica permite la realización de análisis químicos en aproximadamente tres minutos, lo que hace posible la obtención de resultados cualitativos y semicuantitativos. El análisis cuantitativo se realiza al comparar las intensidades de las líneas K y/o L con aquellos elementos puros o componentes estándar de composición conocida.

La cuantificación de un espectro de rayos X se lleva a cabo utilizando la técnica llamada de “película delgada” sin estándares. En esta técnica se considera una muestra homogénea que contiene diferentes elementos A, B, C, etc., y la razón de intensidades entre cualesquiera dos líneas de rayos X característicos (I_A/I_B) es directamente proporcional a la correspondiente razón de los porcentajes en peso de las concentraciones (C_A/C_B) de acuerdo con la ecuación:

$$I_A/I_B = [(K_A e_A)/(k_B e_B)] [C_A/C_B] \quad (7)$$

con

$$K_i = (Q_i w_i a_i)/W_i \quad (8)$$

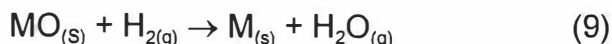
donde los parámetros de generación de rayos son: Q la sección transversal de ionización, w la fluorescencia de rayos X, a la intensidad relativa de una línea de rayos X medida a partir del nivel de emisión, W es el peso atómico del elemento y e es la eficiencia de detección del sistema.

En el análisis químico elemental de los catalizadores bimetálicos se utilizó una micro-sonda marca Noran, modelo Voyager 4.2.3, la cual se encuentra acoplada al microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010.

I.6 Reducción Termoprogramada (TPR)

La técnica de caracterización TPR ha adquirido en los últimos años importancia en el campo de la catálisis y ha venido a complementar los resultados obtenidos por otras técnicas de caracterización. Este tipo de caracterización química proporciona información acerca del proceso de reducción de las especies precursoras de la fase activa en función de la temperatura y permite identificar entre otros, efectos ligados a una fuerte interacción metal soporte.

En términos generales en la técnica de TPR un catalizador en forma óxido (aunque no exclusivamente) es sometido a un incremento programado de temperatura en presencia de una mezcla gaseosa conteniendo a un gas reductor (usualmente se utiliza hidrógeno diluido en un gas inerte). La evolución de la reducción es medida de manera continua a través del monitoreo de la composición de la mezcla reductora a la salida del reactor. La reacción que tiene lugar entre un óxido ($\text{MO}_{(s)}$) y el hidrógeno ($\text{H}_{2(g)}$) para obtener la reducción del óxido ($\text{M}_{(s)}$) y la formación de vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) puede ser representada por la siguiente ecuación:



Para el caso de una sal (2MX)



Cuantitativamente, el valor experimental de la razón MO/H_2 proporciona información acerca de la extensión del proceso de reducción y de manera cualitativa, el perfil de reducción se asocia a la reducción de las diferentes especies presentes en el sólido. Los picos que se observan en un termograma se

asocian a las diferentes especies que se reducen.

Una recopilación sobre la teoría y estudios experimentales de TPR pueden encontrarse en el libro editado por Delannay F., 1984.

El equipo utilizado en los estudios de reducción a temperatura programada fue una unidad comercial multitareas RIG-100 (In-situ Research Inc.) cuyo diagrama interno es mostrado en la figura 3. Como gas reductor se utilizó una mezcla de H_2/Ar al 5 % y flujos de 30 cc/min. La muestra en estudio (100 mg) es colocada dentro del reactor de cuarzo, utilizándose una rampa de calentamiento de $10^\circ/min$ desde temperatura ambiente ($18^\circ C$) hasta $800^\circ C$.

El consumo de hidrógeno fue monitoreado con ayuda de un detector de conductividad térmica (TCD) por el desbalance en la concentración de hidrógeno en la celda de la muestra con respecto a la de referencia. La señal obtenida es seguida en tiempo real con ayuda de la computadora acoplada al sistema. La calibración del área bajo la curva fue llevada a cabo por inyección de pulsos de H_2 (puro). El agua producida durante la reducción del óxido fue atrapada en una trampa de silica gel.

II.7 Actividad catalítica

La reactividad química de los materiales reducidos, monometálicos y bimetálicos, fue evaluada en reacciones de transformación del N_2O . El óxido nitroso, N_2O , es un absorbedor de radiación IR y se encuentra junto con otras moléculas (H_2O , O_2 , CH_4 , CFC, etc.) en la estratósfera donde juega un papel importante en la reducción de la capa de ozono (Dann T.W. *et al.* 1995). Su vida

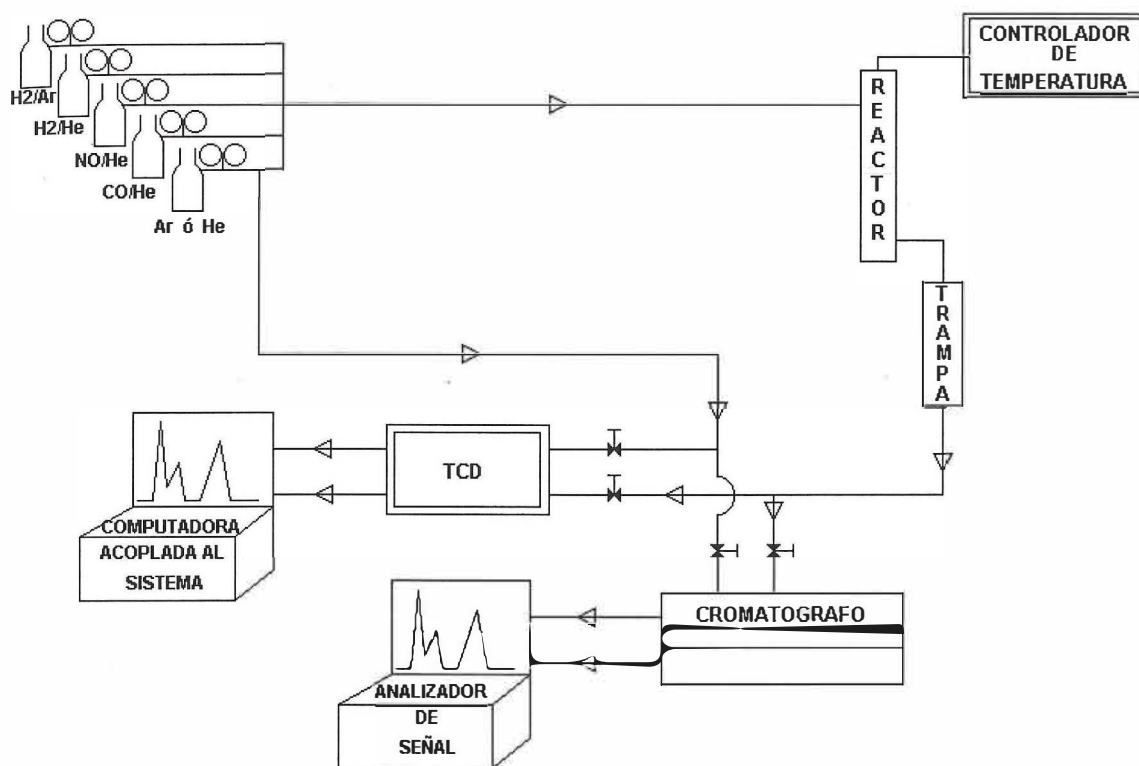


Figura 3.- Montaje experimental interno de la unidad comercial RIG-100.

media es de 170 años y los cálculos indican que anualmente las emisiones de N₂O son de alrededor de 14 ± 3 megatoneladas de las cuales 4 ± 1 Mt es de origen antropogénico. Las principales fuentes de origen antropogénico del N₂O son la combustión de combustible fósil (~ 0.6 Mt/año), la combustión de biomasa (~ 0.5 Mt/año) y el uso de fertilizantes (~ 1 Mt/año). Las restantes 1.9 Mt/año tienen origen incierto, aunque posiblemente se deba a su posterior formación a partir del NO por reacciones fase-gas en la atmósfera, o por producción biogénica en tierra húmeda o seca (lluvia ácida) (LNETI/EPA/IFT European Workshop on the Emission of Nitrous Oxide, Lisboa, 6-8 June, 1990). Por lo anterior, la identificación de fuentes contaminantes de N₂O y la síntesis de catalizadores alternativos para

su transformación resulta de importancia ambiental.

Se llevaron a cabo pruebas de actividad total siguiendo la conversión del reactivo en función de la temperatura de reacción utilizando la unidad RIG-100, figura 3. El equipo consta de un reactor de cuarzo de lecho fijo, controladores de flujo másico, un horno equipado con un controlador/programador de temperatura y una celda de conductividad térmica. Todas las funciones del equipo se controlan desde una computadora acoplada y a través de software específico. El diseño de la unidad permite la manipulación simultánea de hasta tres gases. Se cuenta con cilindros de gases diluidos al 5% en He (N_2O , H_2). El análisis de los productos de la reacción se realizó en un cromatógrafo de gases, marca Tremetrics acoplado a la salida del reactor. El cromatógrafo está equipado con detector de conductividad térmica, columnas de separación empacadas, válvula de muestreo automática y un integrador-registrador DataJet.

Protocolo experimental:

Se estudió la actividad catalítica de las series de catalizadores en dos reacciones modelo, la primera fue la descomposición de N_2O y la segunda la reducción del N_2O con H_2 . Para evaluar la actividad total de los catalizadores se llevó a cabo el siguiente protocolo:

- a) Se colocó en el reactor de cuarzo una cantidad conocida de catalizador (típicamente 100 mg).
- b) Se reactivó el catalizador a 400 °C en flujo de hidrógeno durante 1 h.

- c) Se enfrió el catalizador a la temperatura de reacción en flujo de Helio.
- d) Se suministraron los gases de reacción (2500ppm de H_2 y/o N_2O cuando sea el caso) al reactor catalítico. Previamente se determinó la concentración de los reactivos antes de entrar en contacto con el catalizador.
- e) Se incrementó la temperatura del reactor hasta un valor dado y se esperó la estabilización de la reacción (~ 15 min.)
- f) Se realizó el análisis del consumo de N_2O para cada incremento de la temperatura.

La composición de los gases a la entrada del reactor y las condiciones generales utilizadas fueron las siguientes:

Flujo Total de reactivos	Concentración N_2O , H_2	Masa de catalizador	Temperatura de Reacción
120 ml/min	2500 ppm	100 mg	100-700 °C*, 30-700°C **

Intervalo de temperatura considerado para el estudio de la descomposición del N_2O^* y para la reacción $N_2O+H_2^{**}$

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases, utilizando columnas de acero inoxidable de 1/8" de diámetro. Para la separación de los productos de las reacciones modelo utilizadas se utilizó una columna de 4 m de longitud empacada con Chromosorb 103.

La actividad de los catalizadores fue determinada como el porcentaje de conversión del N_2O , en función de la temperatura de reacción utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conv. N}_2\text{O} = \frac{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{in}} - [\text{N}_2\text{O}]_{\text{tr}}}{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (11)$$

donde :

$[\text{N}_2\text{O}]_{\text{in}}$ = Concentración de N_2O inicial

$[\text{N}_2\text{O}]_{\text{tr}}$ = Concentración de N_2O a la temperatura de reacción

III. RESULTADOS

III.1 Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Los resultados del análisis por EDS de partículas mayores a 30 Å tomadas al azar (aproximadamente 150 partículas) en los catalizadores bimetálicos, se muestran en el histograma de la figura 4 donde se indica para los catalizadores calcinados-reducidos, Ni-Pt/S50 y Ni-Pt/S200, la distribución en porcentaje atómico de Pt (%at.Pt) en función del número de partículas. Es de notar que, aproximadamente el 48% de las partículas analizadas presentaron composiciones metálicas ricas en níquel de entre las cuales la mayoría de las partículas (27%) tuvieron una composición en el intervalo 21-30 %at. Pt. Por otra parte, 20% de las partículas analizadas presentaron concentraciones de Pt en el intervalo de 51-70 % at. Pt. Finalmente, 32% de las partículas analizadas presentaron composiciones ricas en Pt (81-100% at. Pt). En este último intervalo de composición, el 8% de las partículas estaban compuestas únicamente de Pt. La misma tendencia en la composición metálica de las partículas se observa en el catalizador bimetálico Ni-Pt/S200 aunque en este caso el porcentaje de partículas con una composición 100% Pt fue ligeramente menor (Tabla II). Cabe destacar que en ninguno de los dos catalizadores bimetálicos se detectaron partículas cuya composición fuera 100% Ni.

TABLA II

Porcentaje de partículas en los catalizadores bimetálicos Ni-Pt cuya composición, determinada por EDS es una aleación o monometálica (Pt ó Ni)

Ni-Pt	Pt	Aleación	Ni
S50*	8	92	-
S200**	5	95	-

*S50= SiO_2 , S=50 m^2/g

**S200 = SiO_2 , S=200 m^2/g

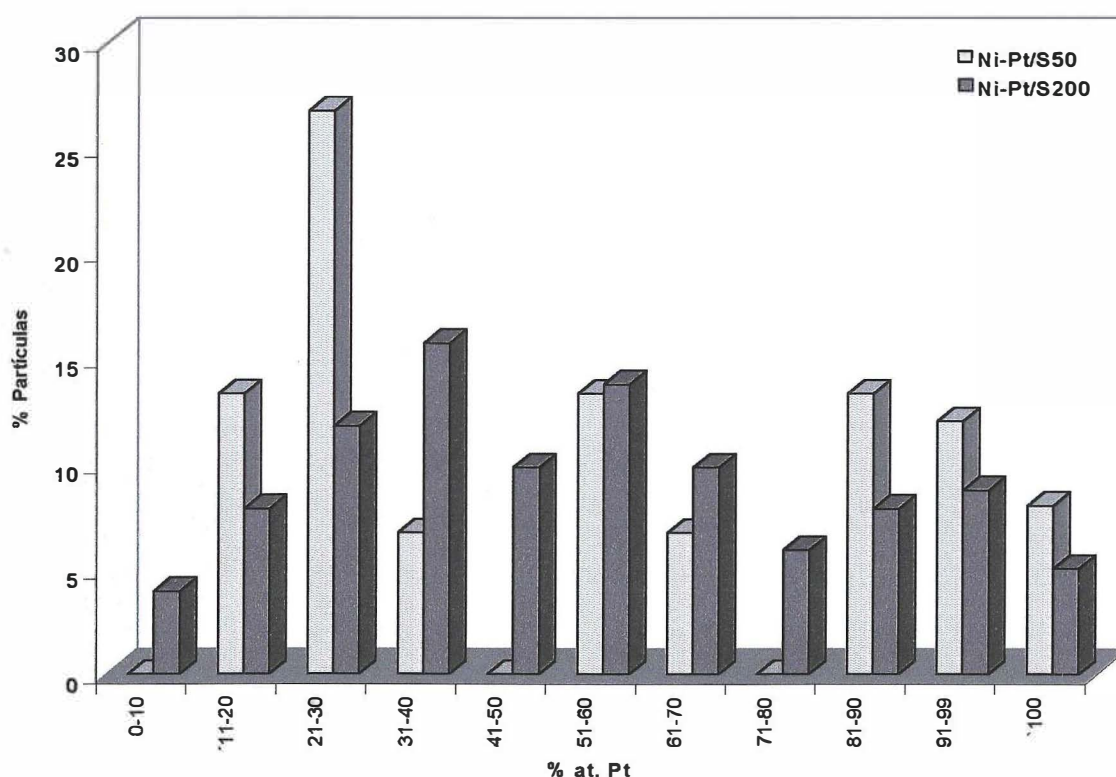


Figura 4.- Distribución del porcentaje atómico de Pt (%at. Pt), obtenido por EDS en función del número de partículas para los catalizadores calcinados reducidos Ni-Pt/S50 y Ni-Pt/S200.

En la figura 5 se muestran ejemplos del análisis EDS realizado a partículas de un tamaño aproximado de 120 Å.

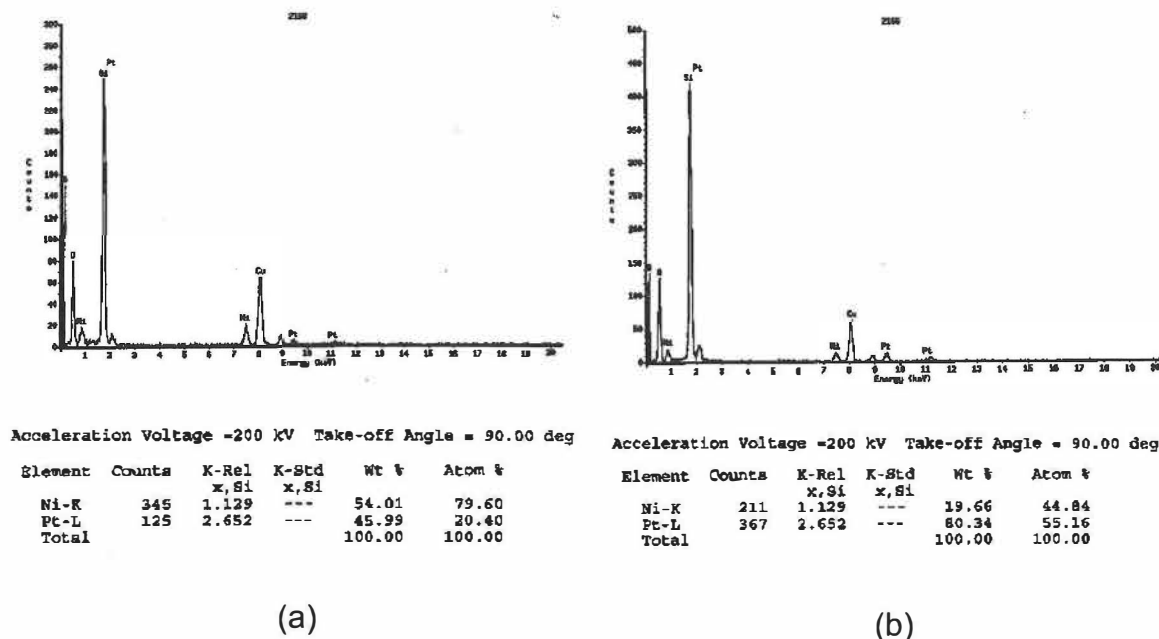


Figura 5.- Espectros EDS de partículas en el catalizador Ni-Pt/S50:

- Partícula de composición química elemental 80 % at. Ni y 20% at. Pt, cercana a la composición de la fase Ni_3Pt .
- Partícula cuya composición química elemental es cercana a la de la fase NiPt .

Con base en estos resultados, puede decirse que el área superficial del soporte no tiene influencia determinante en promover la segregación de Pt y Ni en las partículas.

III.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional (TEM).

La observación de los catalizadores en el modo de campo claro, muestra detalles acerca de su morfología, la interacción con el soporte y el tamaño promedio de partícula. En la tabla III se indican los tamaños promedio de las partículas en cada uno de los catalizadores y en la figura 6 se muestran imágenes

típicas obtenidas por TEM. El tamaño promedio de partícula en superficie (d_s) se calculó utilizando la fórmula (Delannay F. 1984):

$$d_s = \sum n_i(d_i)^3 / \sum n_i(d_i)^2 \quad (12)$$

Donde d_s es el tamaño promedio en superficie, d_i es el diámetro de partícula y n_i es el número de partículas.

TABLA III

Diámetro promedio d_s (Å) de partícula en catalizadores calcinados-reducidos en función del área del soporte (S50 y S200) y de catalizadores reducidos (S200R).

Catalizador	SiO ₂		
	S50	S200	S200R
Pt	185	109	90
Ni-Pt	173	76	66
Ni	182	69	60

Independientemente del soporte, se observan en los catalizadores calcinados – reducidos, los detalles morfológicos siguientes:

- Las partículas de Pt/S50 y Pt/S200 (figura 6a y 6d), presentan geometrías regulares y alto contraste, algunas de ellas tendiendo a adquirir simetría hexagonal. Esto hace suponer de acuerdo a trabajos reportados en la literatura como el de Domínguez J.M *et al.*, 1982 y Ascencio J. *et al.*, 1998, que en tres dimensiones tienen formas cubo-octahedrales.
- En lo que respecta a las partículas de Ni en los catalizadores Ni/S50 y Ni/S200, éstas presentan predominantemente geometría irregular (figuras 6c y 6f) y bajo

contraste. En su mayoría presentan “mojado” del soporte, lo cual puede interpretarse como una fuerte interacción soporte-partícula. En menor proporción que en sus similares de Pt, se observan morfologías regulares.

- Finalmente las partículas en los catalizadores bimetálicos Ni-Pt/S50, figura 6b, muestran simetrías muy parecidas a las de Pt, es decir regulares, presentando facetas. Resultados parecidos se obtuvieron en el catalizador Ni-Pt/S200 (figura 6e), salvo que en este último caso también se presentaron algunas partículas con morfología irregular.

En lo que respecta al tamaño de partícula, de la tabla III puede observarse que el aumento en el área superficial del soporte se traduce en una disminución significativa del tamaño de partícula. Por otra parte, puede apreciarse en la última columna de la tabla, el efecto que tiene el tratamiento de activación del catalizador en el tamaño de partícula. Los catalizadores reducidos directamente sin calcinación previa (M/S200R, donde M = Pt, Ni o Ni-Pt), presentan tamaños de partícula ligeramente inferiores comparados a los de sus homólogos calcinados-reducidos. En la figura 7, se muestran histogramas de distribución de tamaño de partícula de los catalizadores estudiados, los cuales fueron obtenidos a partir de mediciones de aproximadamente 750 partículas para cada muestra.

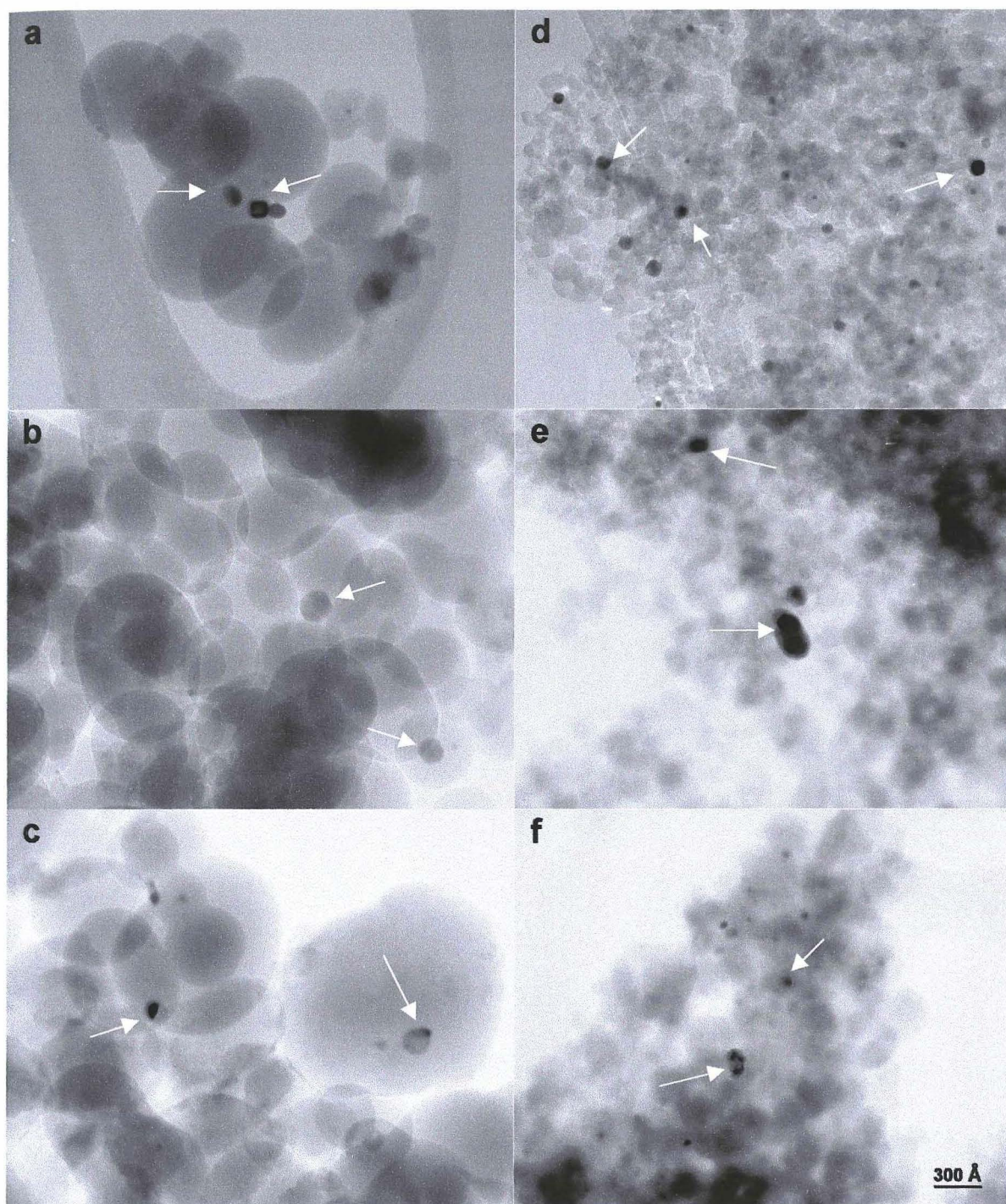


Figura 6.- Imágenes de TEM en modo campo claro de catalizadores Ni, Pt y Ni-Pt, utilizando los soportes S50 y S200: a) Pt/S50, b) Ni-Pt/S50; c) Ni/S50; d) Pt/S200; e) Ni-Pt/S200; f) Ni/S200). Con flechas se señalan algunas de las partículas.

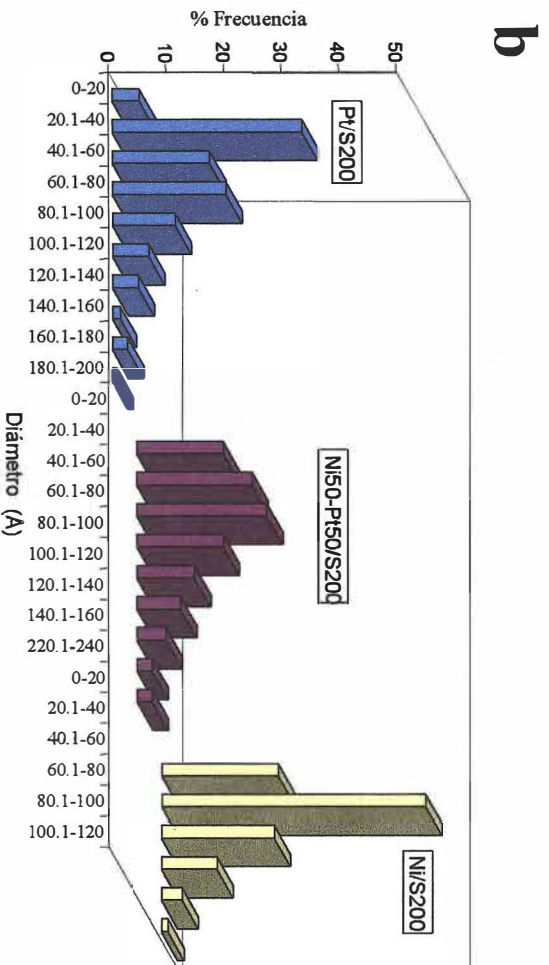
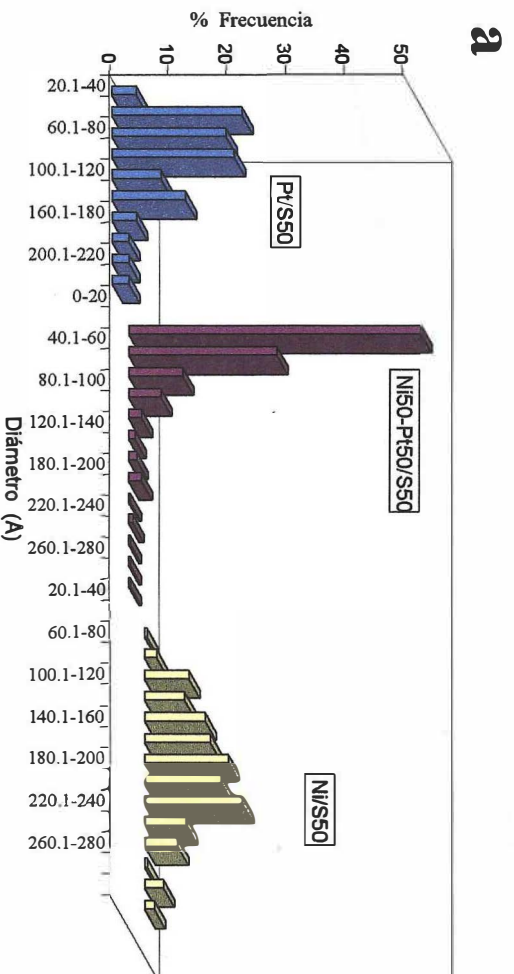


Figura 7. - Distribución en tamaño de partícula de los catalizadores soportados en S50 (a) y S200 (b).

III.3 - Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)

a) Catalizadores de Pt soportado en S50 y S200

Imágenes típicas de HREM de los catalizadores de Pt/SiO₂ muestran geometrías regulares y sin defectos en la red cristalina como se observa en las dos micrografías de la figura 8. De acuerdo a trabajos en la literatura, como el de Ascencio J. *et al.* 1998, la partícula en el catalizador de Pt/S50 de la figura 8a corresponde a un cubo- octahedro orientado en la dirección [011]. En la figura se incluye la simulación teórica de la imagen y un modelo de la partícula obtenidas con el software Cerius.

En la figura 8b se muestra una partícula de Pt en el catalizador Pt/S200 con resolución de red $d_{111} = 2.27 \text{ \AA}$ y de tamaño $40 \text{ \AA}$ de forma cubo-octahedral cercana a la dirección [123]. También en la figura se incluyen, la simulación teórica de la imagen y el modelo de la partícula. Imágenes similares se obtuvieron para otras partículas de Pt en ambos soportes.

b) Catalizadores de Ni soportado en S50 y S200

En oposición a las morfologías observadas en los catalizadores de Pt, en los catalizadores de Ni se observaron partículas de morfología irregular (figura 9a), en su gran mayoría con tendencia a “mojar” el soporte, lo cual es indicativo de una fuerte interacción partícula – soporte, tal como se observa en la partícula de Ni mostrada en la figura 9b. Cabe destacar la presencia de algunas redes cristalinas con distancias interplanares $d_{111} = 2.41 \text{ \AA}$ y $d_{200} = 2.01 \text{ \AA}$ correspondientes a la fase NiO.

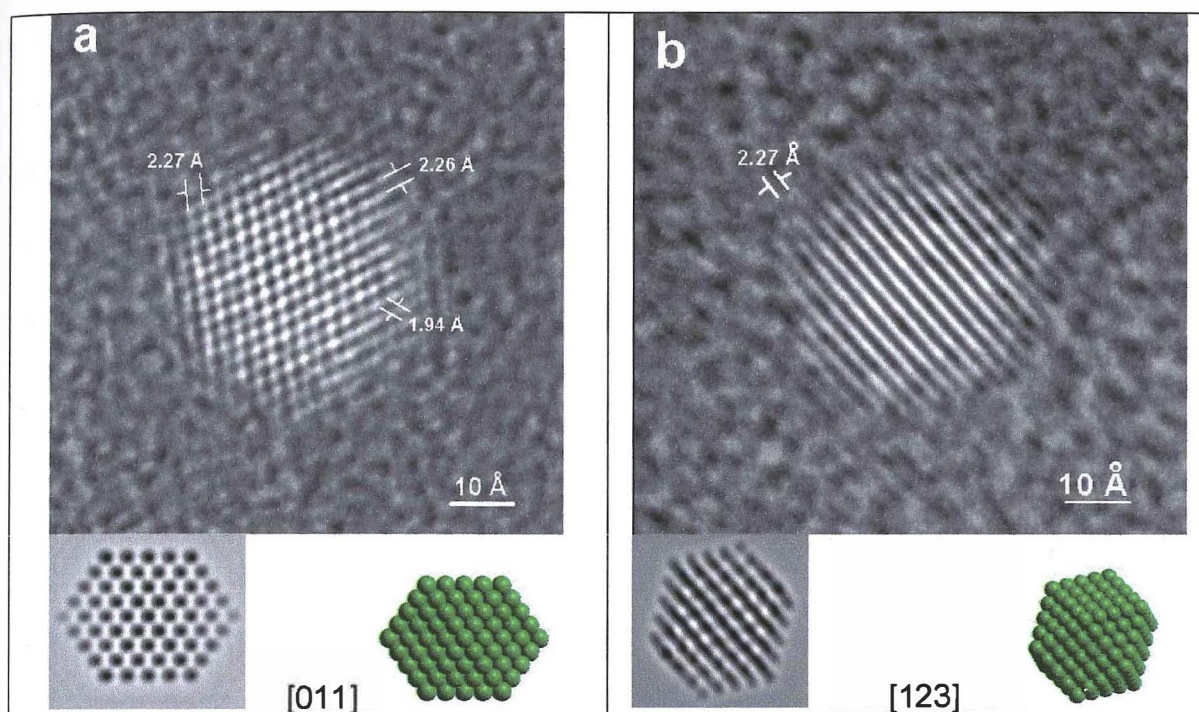


Figura 8.- Imágenes típicas obtenidas por HREM de partículas de Pt en los catalizadores Pt/SiO₂, con sus respectivas imágenes simuladas y modelos a partir de esferas rígidas: a) Pt/S50, b) Pt/S200.

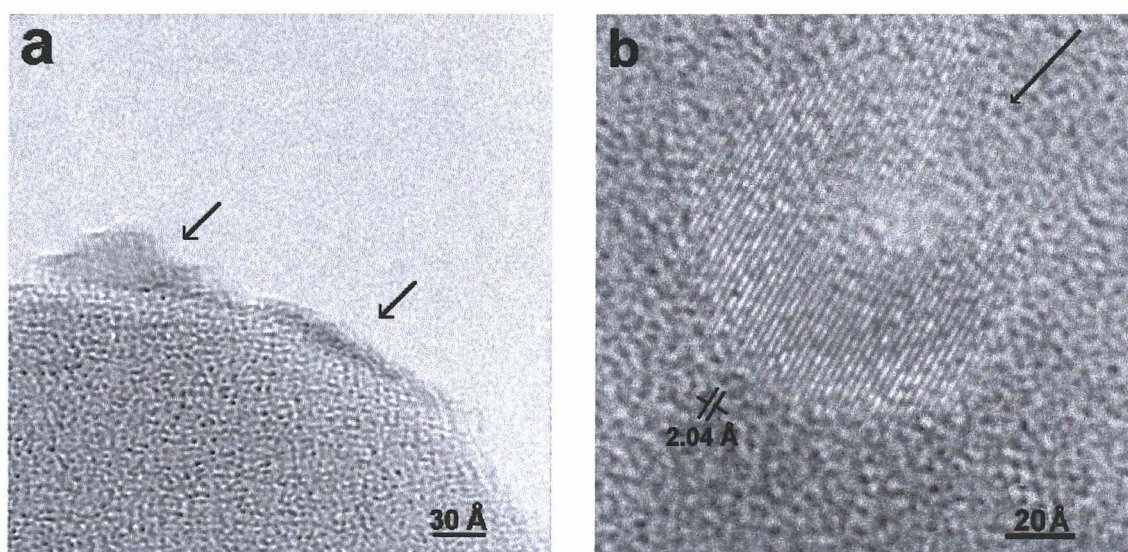


Figura 9.- Imágenes de partículas en los catalizadores Ni/SiO₂, en a) se muestran dos partículas de Ni de forma irregular con tendencia a “mojar” el soporte, y en b) se tiene una partícula de Ni mostrando una distancia interplanar de 2.04 Å correspondiente a Ni(111).

Catalizadores Ni-Pt soportados en S50 y S200.

En la figura 10 se muestran el, diagrama de fase del sistema Ni-Pt, así como las respectivas celdas unitarias y parámetros de red de las fases bimetálicas NiPt y Ni₃Pt reportadas (Thermochemical and Physical Properties, TAPP, 1996), las cuales son metaestables en su estado volumétrico. Las celdas unitarias de ambas fases, las cuales tienen estructura de superred, fueron tomadas como referencia en la simulación de imágenes obtenidas por HREM de las partículas bimetálicas, así como para su modelo de esferas rígidas.

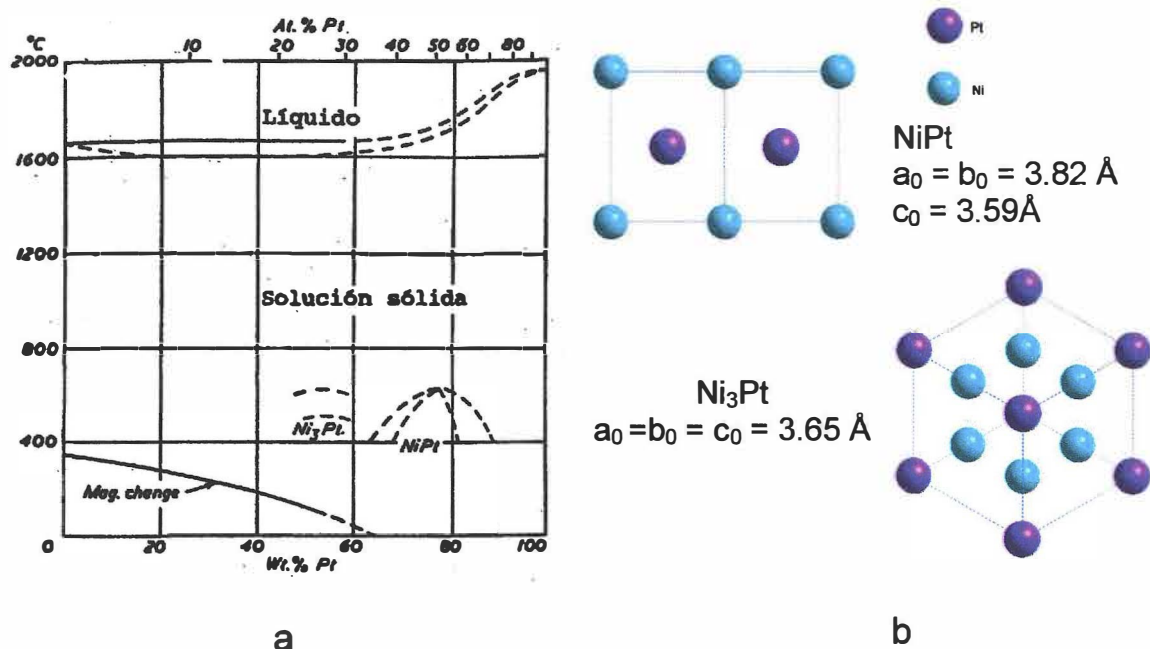


Figura 10.- a) Diagrama de fases del sistema Ni-Pt, b) Celdas unitarias y parámetros de red de las fases NiPt y Ni₃Pt.

Cabe destacar que la ley de Vegard (Smart, *et. al*, 1992) que se aplica a compuestos no estequiométricos, predice que la celda unitaria varía linealmente

con la composición, permaneciendo constante la simetría. Aplicando esta ley al sistema Ni-Pt, los valores de parámetro de red para las fases NiPt y Ni₃Pt ($a_0 = 3.72 \text{ \AA}$ y $a_0 = 3.62 \text{ \AA}$, respectivamente) son inferiores a los reportados en la literatura (TAPP, 1996) lo cual implica que para este sistema no se cumple la ley de Vegard. Desviaciones de esta ley han sido relacionadas con la presencia de esfuerzos localizados en la aleación, los cuales, juegan un papel importante en el arreglo de los átomos. El no seguimiento de la ley de Vegard en el sistema Ni-Pt fue observado por Bommanavar *et. al.*, 1985, en un estudio por EXAFS, XANES y TEM de catalizadores bimetálicos Ni-Pt soportados en grafito.

La figura 11a, corresponde a una partícula de la muestra Ni-Pt/S50 mostrando resolución atómica. En esta partícula se midieron para la parte derecha de la macla, señalada con la flecha, distancias interplanares $d_1 = 1.82 \text{ \AA}$ y $d_2 = 2.15 \text{ \AA}$, que son muy cercanas a las de la fase Ni₃Pt, $d_{200} = 1.82 \text{ \AA}$ y $d_{111} = 2.11 \text{ \AA}$. Estos planos corresponden a planos cristalinos que deben ser observados en un cristal fcc orientado en la dirección [011]. Adicionalmente en su FFT se midieron tres distancias A, B, C, con cocientes $A/B = 1.15$ y $A/C = 1.14$. Los ángulos medidos fueron $\alpha = 54.5^\circ$ y $\beta = 71^\circ$, para un cristal fcc orientado en la dirección [011], el cociente $A/B = 1.155$ y ángulos entre planos cristalinos $\alpha = 54.74^\circ$ y $\beta = 70.52^\circ$ respectivamente, lo cual confirma la estructura y fase determinada para las reflexiones A y B en esta partícula. Debido a que los datos cristalográficos de las fases NiPt y Ni₃Pt no están incluidos en las fichas JCPDS, los valores correspondientes a las distancias interplanares para ellas, fueron obtenidos del

software TAPP, 1996. En la tabla IV se comparan las medidas experimentales con los valores reportados en la literatura para las fases Pt, Ni, Ni₃Pt y NiPt.

En la figura 11b, se muestra una ampliación de la zona marcada en la figura 11a, en la que se encuentra insertada la simulación de imagen correspondiente a la fase Ni₃Pt, generada en las condiciones de operación del microscopio JEOL-4000EX. En la figura 11c, se señalan las posiciones atómicas de la fase NiPt en la dirección [011]. Finalmente en la figura 11d se muestra el modelo cubo-octahedral en esferas rígidas de la partícula de la figura 11a. Nótese en esta última, que una de las caras expuesta está conformada únicamente por átomos de Ni.

TABLA IV

Distancias interplanares medidas en la partícula mostrada en la figura 11a, (Ni-Pt/S50), comparadas con las fases Pt, Ni, Ni₃Pt y NiPt.

Fase	d_{hkl} (Å) (hkl)	d_{hkl} (Å) (hkl)
	$d_{exp} = 2.15$	$d_{exp} = 1.82$
Pt	2.26 (111)	1.96 (200)
Ni	2.03 (111)	1.76 (200)
Ni ₃ Pt	2.11 (111)	1.82 (200)
NiPt	2.15 (111)	1.91 (200) 1.79 (002)

Por otro lado, como se indicó en el párrafo anterior, la FFT de la figura 11a muestra la existencia de una macla (señalada con una flecha en la imagen), donde las reflexiones A y B justifican la estructura fcc (Ni₃Pt) para el lado derecho de la macla, en tanto que para la parte izquierda de la misma se tienen dos posibilidades, una estructura fcc o una estructura tetragonal distorsionada, con

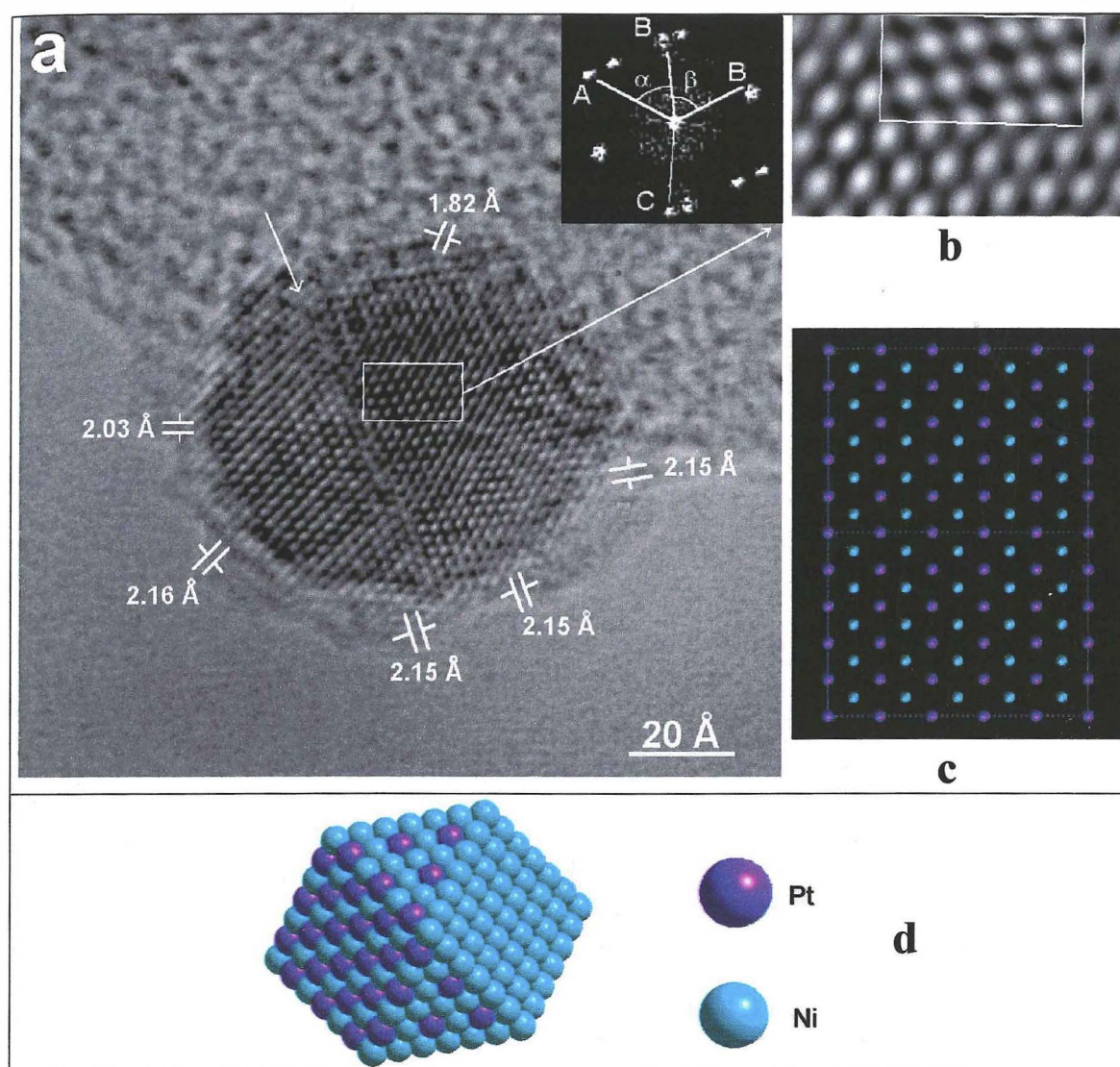


Figura 11.- a) Imagen por HREM de una partícula del catalizador Ni-Pt/S50 con distancias interplanares cercanas a la fase Ni_3Pt en la dirección [011]. b) Amplificación de la zona marcada en 11a, en la que se incluye en el recuadro su respectiva simulación de imagen. c) En la figura 11c se señalan las posiciones atómicas de Pt y Ni en la dirección [011]. d) Modelo cubo-octahedral de la partícula mostrada en 11a.

distancias interplanares no identificadas para las fases bimetálicas reportadas en el diagrama de fases.

En la figura 12a se presenta la imagen de una partícula de tamaño $\sim 60 \text{ \AA}$ del catalizador, $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{S200}$. Ella presenta maclas, lo cual puede ser fácilmente observado en la FFT incluida en la imagen. Las distancias interplanares medidas en la partícula, $d_1 = 2.17 \text{ \AA}$ y $d_2 = 1.91 \text{ \AA}$, son muy cercanas a la fase NiPt ($d_{111} = 2.15 \text{ \AA}$, $d_{200} = 1.91 \text{ \AA}$). Puede apreciarse además en la ampliación del recuadro señalado en la figura 12a (figura 12b), una superestructura que se compara con la simulación de imagen de la fase NiPt en la dirección $[011]$ (figura 12c) bajo las condiciones de operación del microscopio JEOL 4000EX. En la figura 12d se muestra el modelo cubo-octahedral en esferas rígidas de una partícula de fase NiPt en la dirección $[011]$. En la misma se observa, al igual que en la figura 11d, que al llegar a su estado de mínima energía, la partícula presenta una cara constituida únicamente por átomos de Ni.

En la figura 13 se pueden observar partículas correspondientes al catalizador Ni-Pt/S200. En a) se muestra la imagen de una partícula con distancias interplanares, $d_{011} = 2.57 \text{ \AA}$ y $d_{110} = 2.72 \text{ \AA}$ correspondientes a la fNiPt en la dirección $[111]$. La partícula presenta una superestructura corroborada por la simulación de imagen correspondiente (parte inferior de la imagen). En b) se presenta una partícula que corresponde a la fase Ni_3Pt en la dirección $[011]$, también con estructura de superred. En la parte inferior se pueden observar el recuadro amplificado y su simulación de imagen.

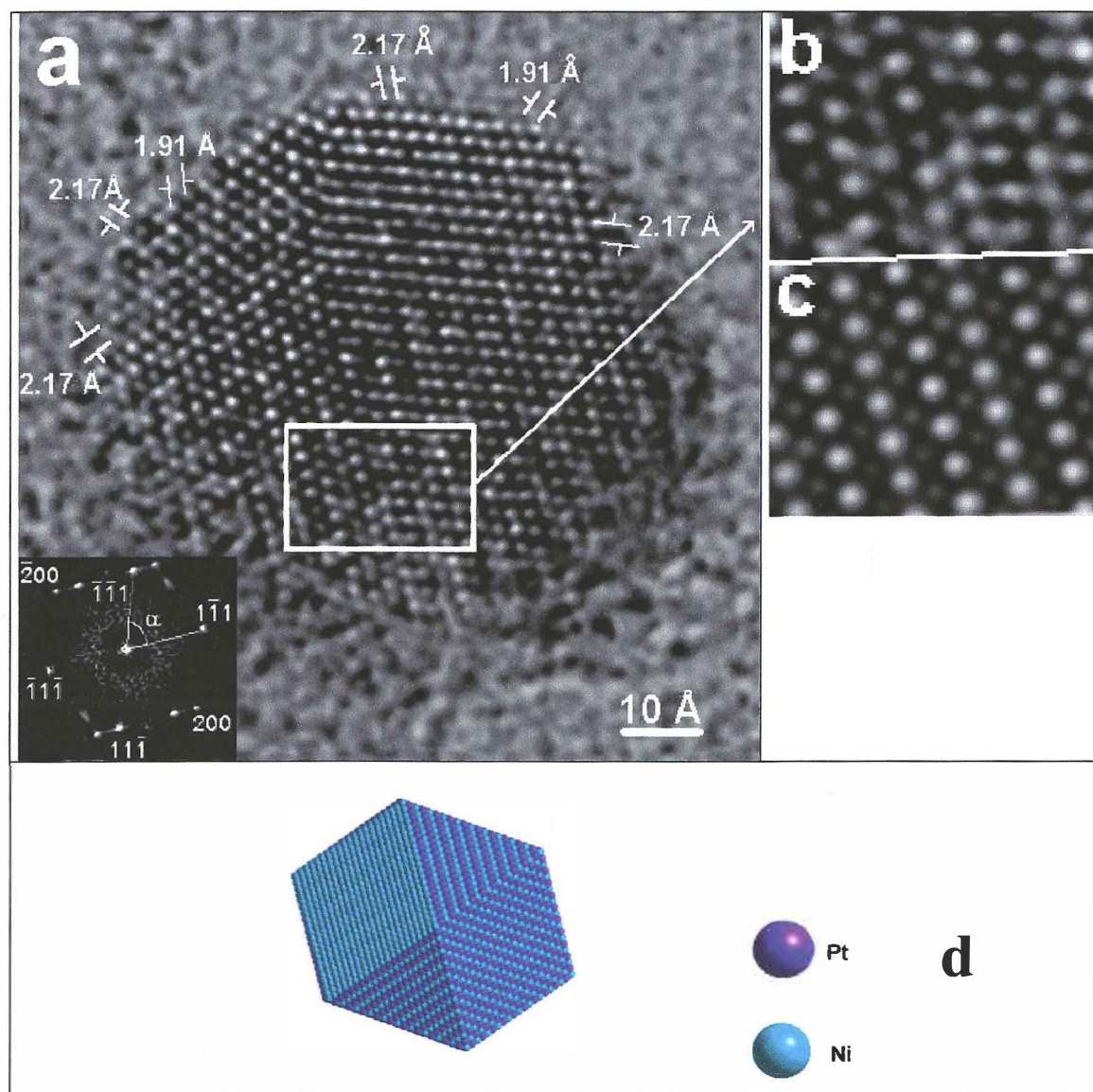


Figura 12.- a) Imagen de una partícula perteneciente al catalizador Ni-Pt/S200, con distancias interplanares cercanas a la fase NiPt en la dirección [011]. b) Amplificación del área definida en la figura 12a, en la que se muestra una superestructura. c) Imagen simulada de la fase NiPt en la dirección [011]. d) Modelo cubo-octahedral de esta partícula.

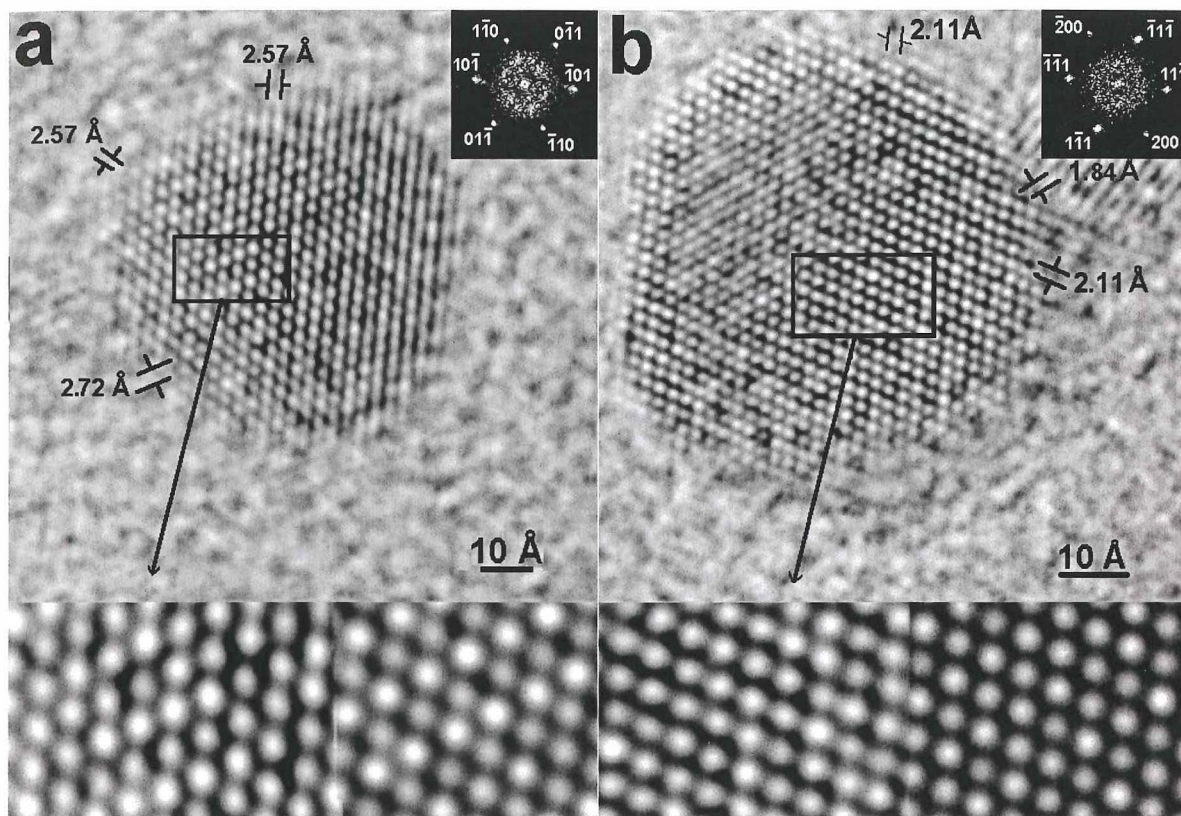


Figura 13.- Partículas pertenecientes al catalizador Ni-Pt/S200. a) Imagen de una partícula mostrando distancias interplanares cercanas a la fase NiPt en la dirección $[111]$ y b) a la fase Ni_3Pt en la dirección $[011]$. Se incluyen las simulaciones de imagen de los recuadros señalados para cada una de las partículas.

En la figura 14 se muestra una partícula perteneciente al catalizador Ni-Pt/S200 e identificada como la fase NiPt en la dirección $[110]$, en cuya FFT mostrada en el recuadro, se observan reflexiones asociadas a una estructura de superred.

En algunas ocasiones, en los catalizadores bimetálicos, se observaron partículas como la mostrada en la figura 15, la cual presenta dislocaciones (señaladas con flechas) y dos maclas. Se aprecian diferencias en contraste a lo

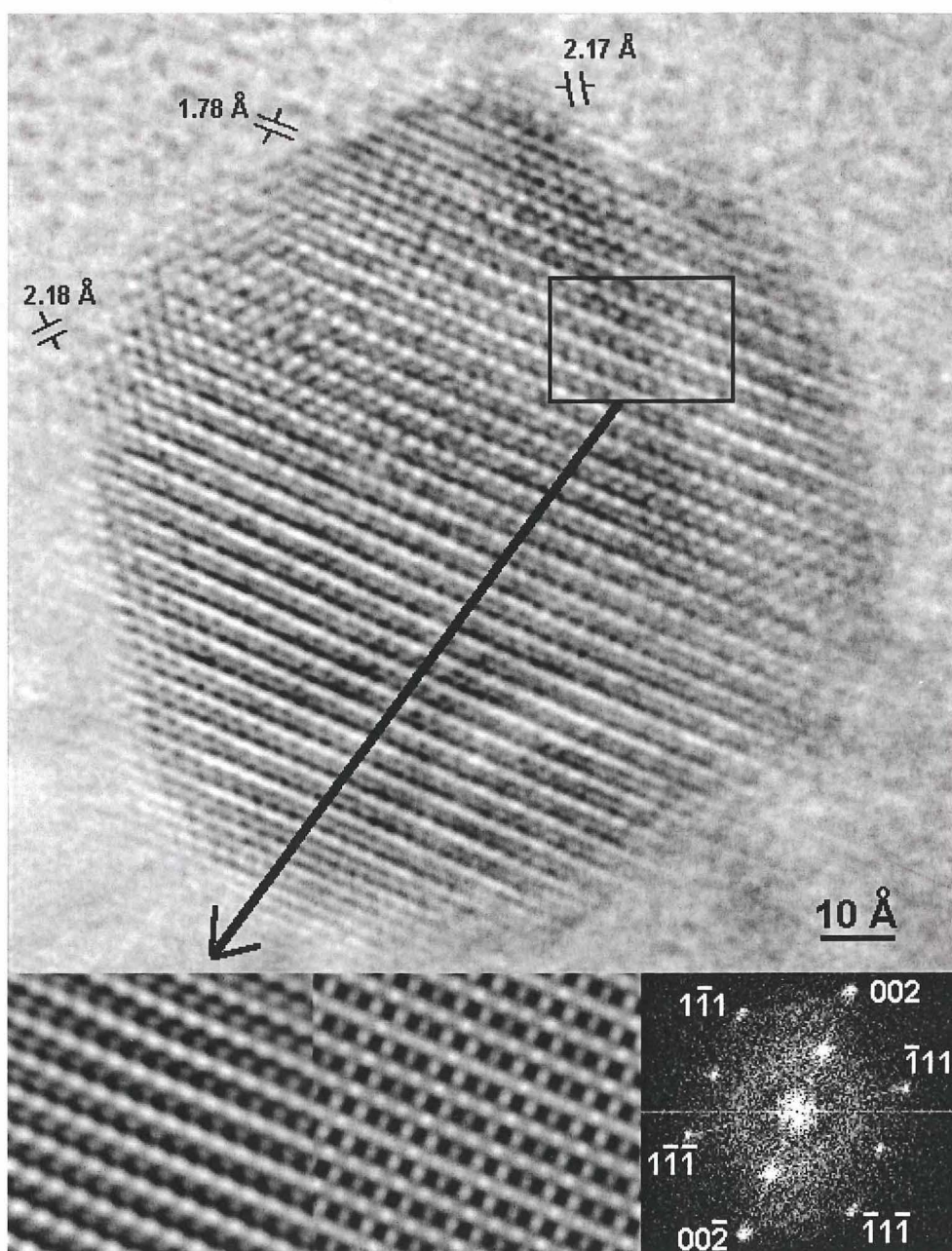


Figura 14.- Partícula de ~ 100 Å correspondiente a la fase NiPt en el catalizador Ni-Pt/S200. Se observan en la imagen contrastes típicos de una superred cuyas reflexiones son observadas en la FFT. Se incluye para la amplificación del área señalada en el recuadro, la imagen simulada de esta fase.

largo de la partícula, debido posiblemente a la rugosidad de su superficie (José Yacamán *et al*, 1995). Las distancias interplanares medidas e indicadas en la imagen están alejadas de cualquier fase intermetálica del sistema Ni-Pt y algunas de ellas son anormalmente elevadas lo que podría indicar efectos debidos a superposición de dos partículas (Moiré).

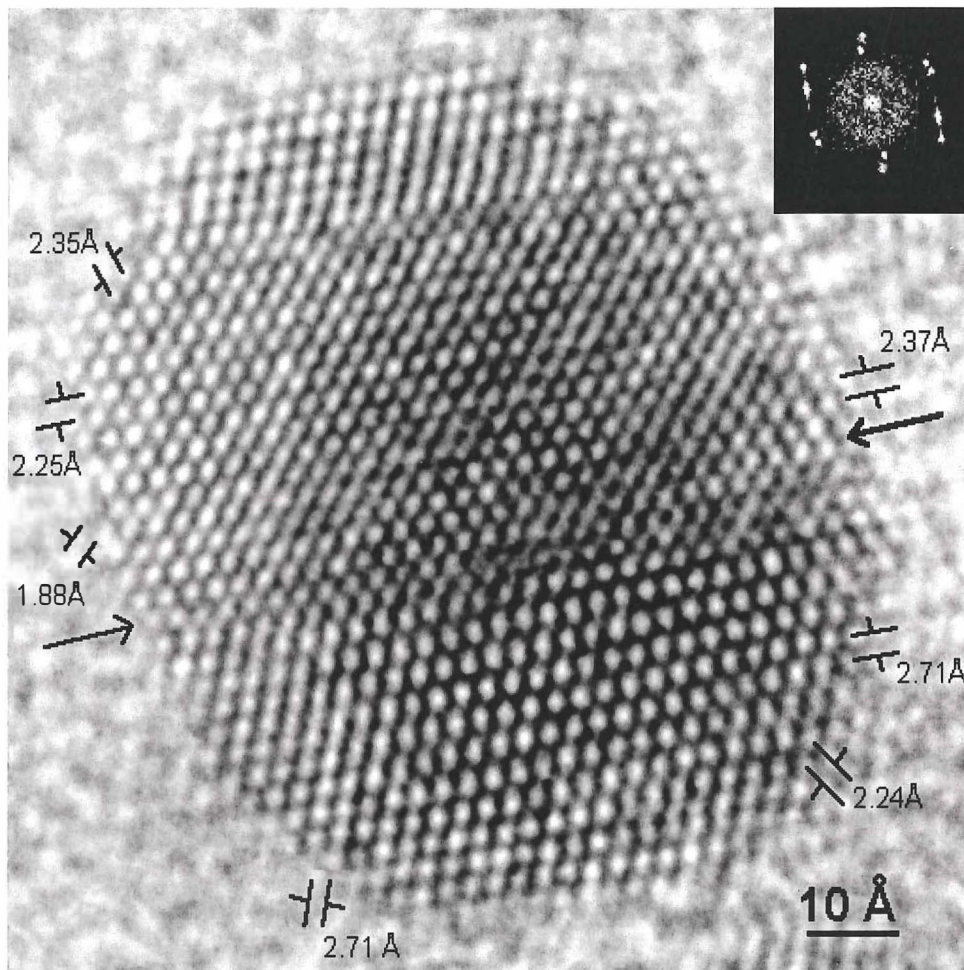


Figura 15.-Partícula de ~ 80 Å en el catalizador Ni-Pt/S200, presentando maclas y dislocaciones (señaladas con flechas).

III.4.- Reducción Termoprogramada (TPR)

En la figura 16, se comparan los perfiles de reducción termoprogramada de los catalizadores secados sin tratamiento de activación y soportados en S200. Podemos observar que la descomposición de los precursores en presencia de H_2 , es diferente para cada catalizador.

Para el precursor de Pt (figura 16a) se presenta un pico de reducción alrededor de los $100^\circ C$ seguido de una pequeña contribución entre 400 y $500^\circ C$. En el caso del Ni se observa un perfil de reducción mas complejo que se inicia aproximadamente a los $175^\circ C$ y finaliza alrededor de los $500^\circ C$. El perfil muestra tres picos de reducción cuyos máximos se sitúan a 275, 300 y $310^\circ C$ respectivamente, que se encuentran en buen acuerdo con lo reportado para la descomposición del nitrato de níquel sobre silica en presencia de hidrógeno (Louis C., *et al*, 1993).

El perfil de reducción que se observa para el catalizador bimetálico soportado en S200 (figura 16b) presenta un primer pico entre 100 y $200^\circ C$ (máximo a $175^\circ C$) seguido de un pico ancho de reducción en la región de alta temperatura (400- $500^\circ C$). El perfil no representa la suma de los perfiles de reducción de los componentes monometálicos.

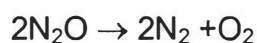
Los experimentos de TPR en muestras calcinadas (figura 17) permitieron establecer las temperaturas de reducción de las fases óxido después de la calcinación de los catalizadores. En general la reducción del óxido de níquel se presenta alrededor de los $400^\circ C$ mientras que la reducción del óxido de platino tiene lugar a temperaturas más bajas ($150^\circ C$). En la figura 17 se comparan los

perfiles de reducción termoprogramada de los catalizadores calcinados Pt/S50, Ni/S50, Ni-Pt/S50 y Ni-Pt/S200. Se puede observar que el catalizador Ni/S50 presenta un pico ancho de reducción con un máximo a los 397 °C y que el catalizador Pt/S50 se reduce a mucho menor temperatura. Cuando los catalizadores bimetálicos son sometidos a reducción termoprogramada, el perfil de reducción TPR muestra dos picos de reducción principales los cuales son atribuidos a la reducción de los óxidos de Pt y Ni. Una característica significativa, es que el pico de reducción atribuido al Ni en los catalizadores bimetálicos se presenta a una temperatura inferior (250 °C) comparado con el catalizador monometálico de Ni/S50. Un consumo de H₂ alrededor de los 450 °C es observado para el catalizador Ni-Pt/S50.

III.5.- Actividad Catalítica

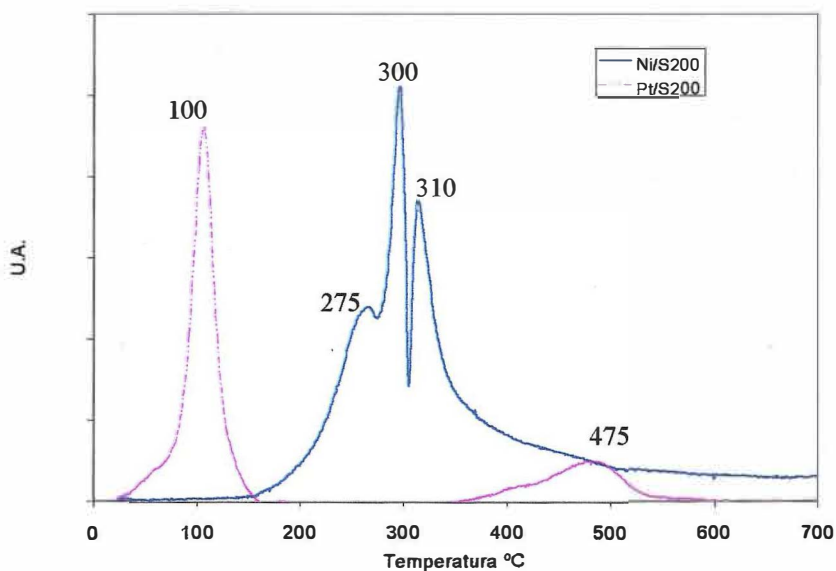
a) Reacción de descomposición del N₂O

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

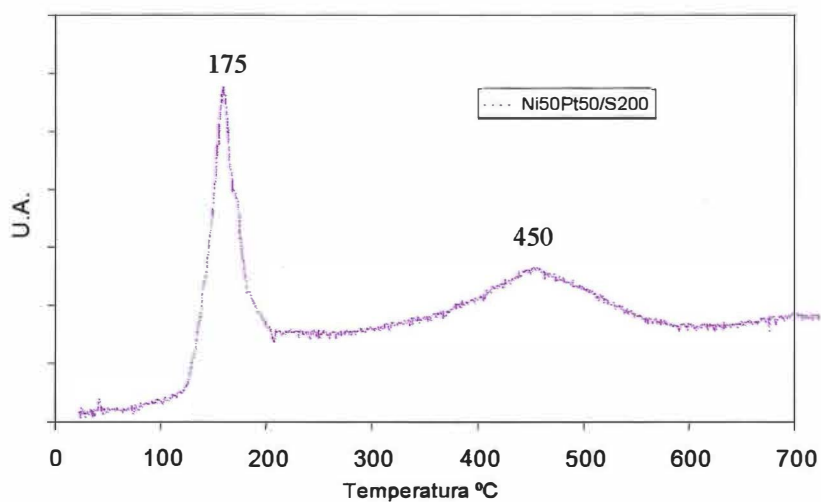


- Catalizadores Monometálicos

En la figura 18 se muestra la actividad catalítica total que presentaron los catalizadores de Ni y de Pt soportados en S50 y S200. Puede observarse que en las condiciones experimentales de este trabajo, la actividad del Ni no es significativa a bajas temperaturas (< 600 °C). Por arriba de esta temperatura los



(a)



(b)

Figura 16.a) TPR de los precursores metálicos en catalizadores monometálicos de Ni y Pt soportados en S200. b) TPR para el catalizador bimetalico Ni-Pt/S200. (H_2/Ar 5%, $10^\circ/min$). Obsérvese que el perfil para el catalizador bimetalico no es la suma de los perfiles de los catalizadores monometálicos

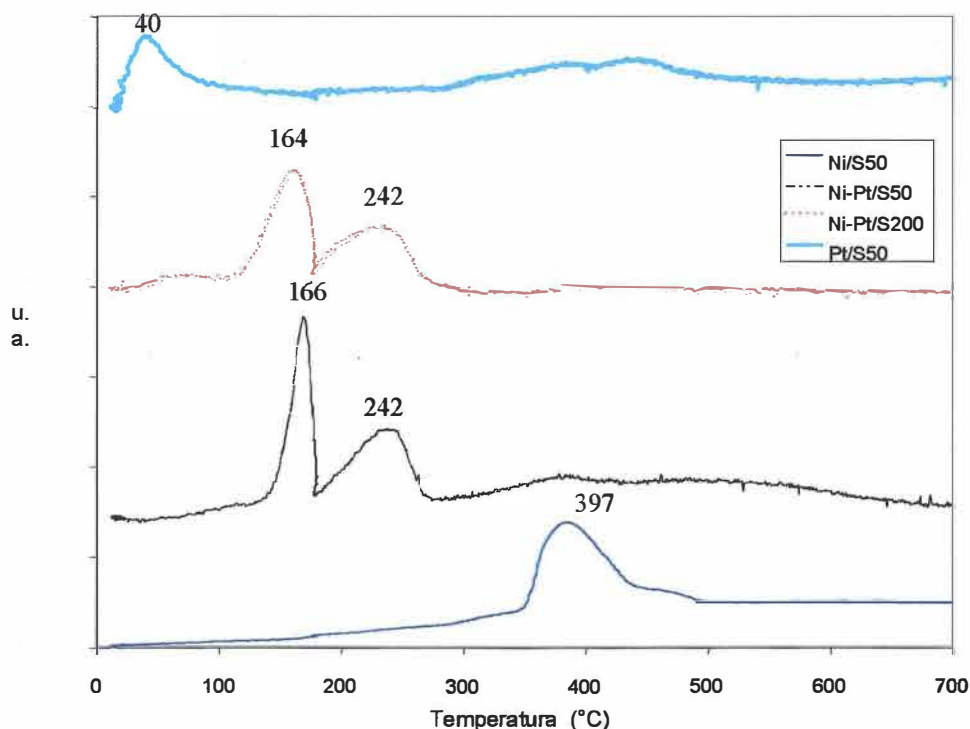


Figura 17.- TPR de catalizadores calcinados. Comparación de perfiles de reducción de catalizadores Pt/S50, Ni/S50, Ni-Pt/S50 y Ni-Pt/S200. (H_2/Ar (5%), $10^\circ/\text{min}$).

catalizadores alcanzan, a la máxima temperatura de trabajo (700°C), un 42 y 15 % de conversión del N_2O , cuando el Ni está depositado en los soportes S50 y S200, respectivamente. Es de notar, que el catalizador preparado en el soporte de menor área superficial es más activo que aquel depositado en un soporte de mayor área. El tamaño promedio de partícula del catalizador Ni/S50 es mayor (182 Å) que el del catalizador Ni/S200 (69 Å). Este resultado puede sugerir una sensibilidad a la estructura atómica superficial en las partículas de Ni para la reacción de descomposición del N_2O . Para metales fcc, se ha mostrado que el N_2O no se descompone en superficies de Ni(111) (Vaterlein P. *et al.* 1996) pero sí

lo hace en superficies de Ni(100) (Hoffman D.A. *et al.* 1987) y Ni(110) (Sau R. *et al.* 1981).

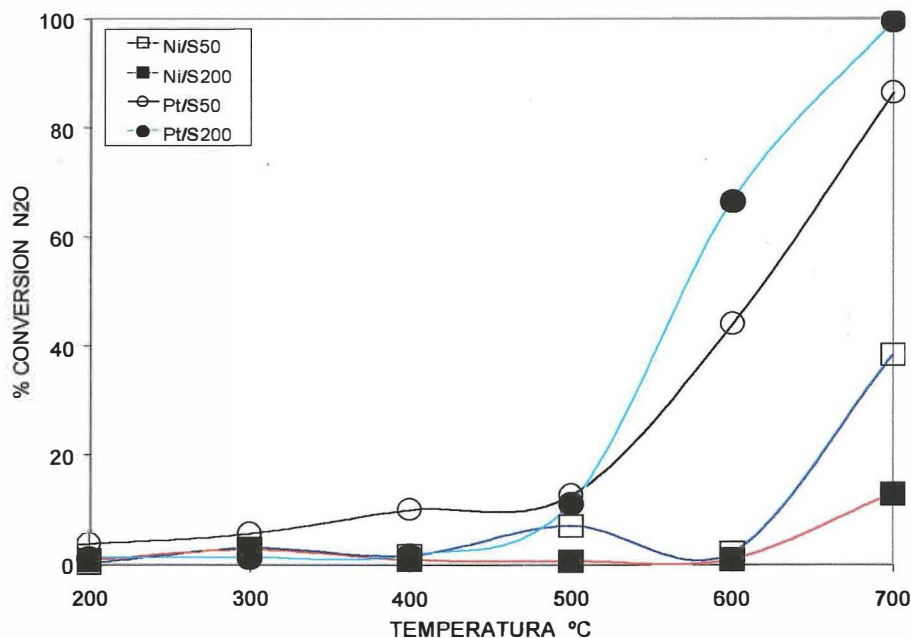


Figura 18.- Descomposición de N_2O en catalizadores de Ni y Pt soportados en SiO_2 de baja (S50) y alta (S200) área superficial.

En la misma figura 18 se puede observar el comportamiento de los catalizadores monometálicos de Pt. La reactividad catalítica es baja hasta aproximadamente los 500°C donde la conversión empieza a ser significativa. El catalizador soportado en S200 resultó más activo que su homólogo soportado en S50. En este caso el Pt/S200 tiene menor tamaño de partícula que el Pt/S50 (109 y 185 Å respectivamente). El 50% de conversión del N_2O se observa a 570 y 630 °C para Pt/S200 y Pt/S50, respectivamente. Por otra parte, el catalizador Pt/S200 convierte la totalidad del N_2O a la máxima

temperatura de trabajo. El comportamiento de los catalizadores de Pt puede relacionarse con el tamaño de partícula de la fase activa: menor tamaño de partícula, mayor actividad catalítica contrariamente al caso del Ni. El comportamiento relativo de los catalizadores monometálicos (Ni y Pt) está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura (Freek K., *et al*, 1996) para esta reacción.

La figura 18 permite entonces, establecer de manera general la diferencia marcada de reactividad catalítica entre el Ni y Pt para esta reacción modelo.

- **Catalizadores Bimetálicos**

El comportamiento catalítico de las muestras bimetalicas se presenta en la figura 19. Se han incluido para fines comparativos las curvas correspondientes a los catalizadores Pt/S200 y Ni/S200.

Los catalizadores bimetalicos Ni-Pt/S50 y Ni-Pt/S200 presentan un comportamiento muy similar, prácticamente sin actividad por debajo de los 500 °C y mostrando un aumento progresivo de la misma hasta lograr un 80 % de conversión del N₂O a 700 °C.

Comparando su actividad catalítica con la que presentaron los catalizadores monometálicos Pt/S200 y Ni/S200, ésta es intermedia. En la figura 20 se presentan las curvas de actividad de los catalizadores bimetalicos y de una mezcla mecánica (Ni + Pt/S200) preparada a partir de los catalizadores monometálicos correspondientes, manteniendo la relación atómica Ni/Pt = 1. Se puede observar que esta última muestra presenta una actividad catalítica mayor. En esta mezcla

física, las fases activas Pt y Ni se encuentran segregadas formando partículas independientes a diferencia de los catalizadores bimetálicos donde el análisis por EDS confirmó que la mayoría de las partículas metálicas estaban constituidas por ambos metales. De esta manera, las diferencias de actividad que caracterizan a los catalizadores bimetálicos respecto de una mezcla física podrían estar ligadas a efectos de dilución de un componente más activo (Pt) por otro menos activo (Ni). El orden de reactividad es por lo tanto:

$\text{Pt/S200} > \text{Pt/S50} > \text{Pt+Ni/S200} > \text{Ni-Pt/S50} \approx \text{Ni-Pt/S200} \approx \text{Ni/S50} >> \text{Ni/S200}$.

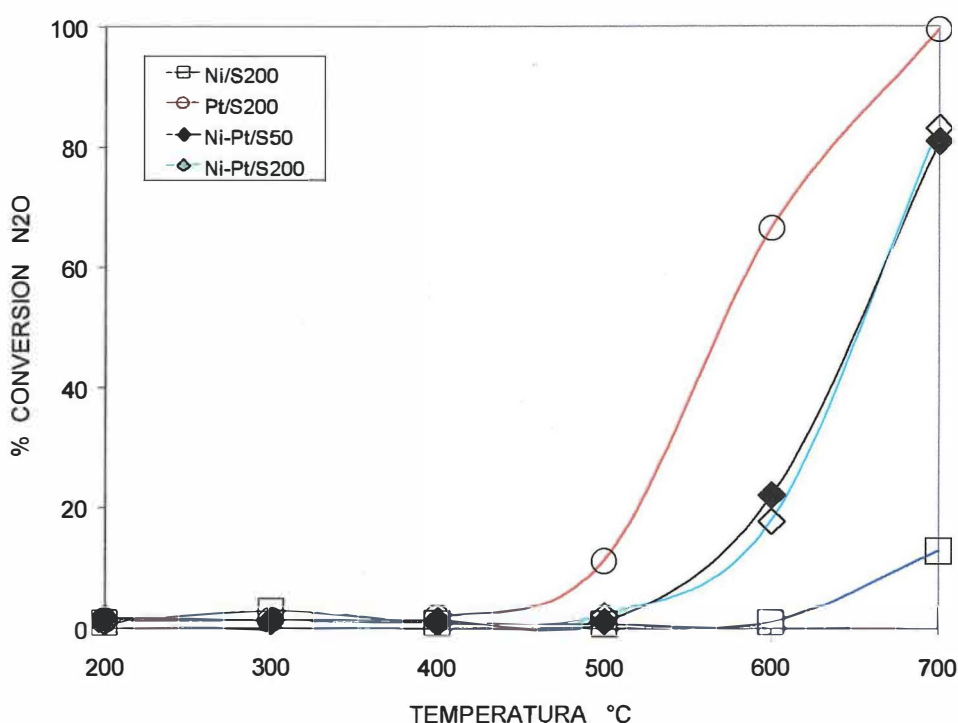


Figura 19.- Descomposición de N_2O en los catalizadores Ni/S200, Pt/S200, Ni-Pt/S200 y Ni-Pt/S50.

b) Reacción $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$

La segunda reacción modelo estudiada es la reducción del N_2O en presencia de hidrógeno. Esta reacción sólo fue estudiada en los catalizadores soportados en S200. La actividad del catalizador fue seguida en términos de la conversión del N_2O , no se hicieron estudios relativos a la selectividad del catalizador. En la figura 21 se presenta la evolución de la actividad catalítica de los catalizadores Ni/S200, Pt/S200 y Ni-Pt/S200 en función de la temperatura de reacción.

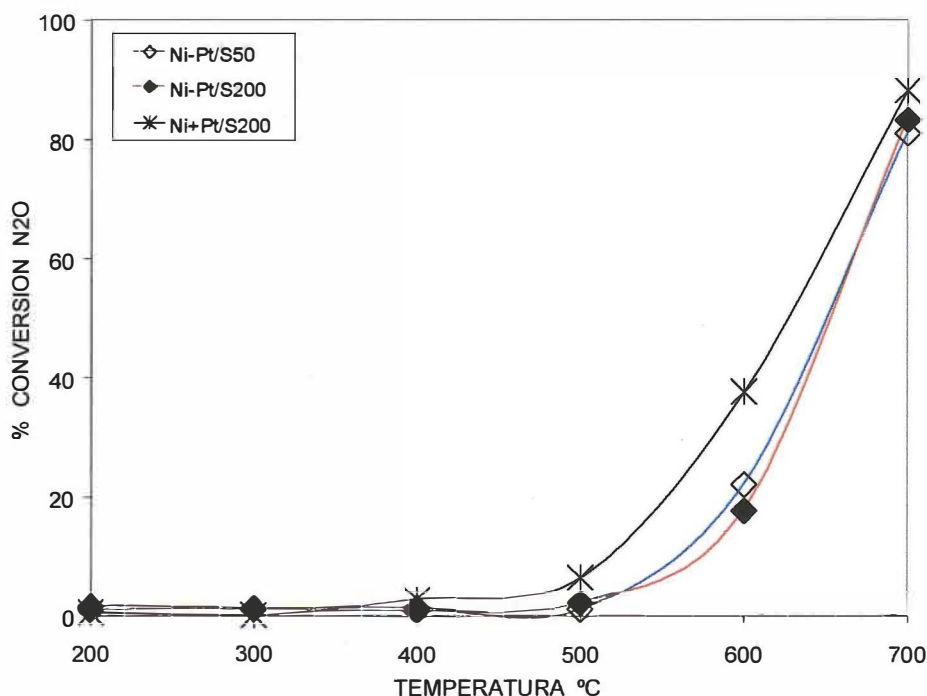


Figura 20. Descomposición de N_2O en catalizadores bimetálicos Ni-Pt soportados en SiO_2 .

Podemos observar, en primera instancia para los catalizadores monometálicos Ni/S200 y Pt/S200, el incremento substancial de la actividad catalítica cuando el

hidrógeno está presente en la mezcla de reacción. El catalizador Ni/S200 tiene actividad catalítica significativa a partir de los 200°C y a la máxima temperatura de trabajo se transforma prácticamente la totalidad del N₂O. El catalizador Pt/S200 a su vez aumenta también su actividad catalítica de manera importante. El 50 % de conversión del N₂O se alcanza a los 125 °C y más del 90% del reactante se transforma alrededor de los 110 °C. La conversión total del reactivo se observa, como en el caso del níquel, a los 700 °C. La misma tendencia se observó para los catalizadores monometálicos soportados en S50.

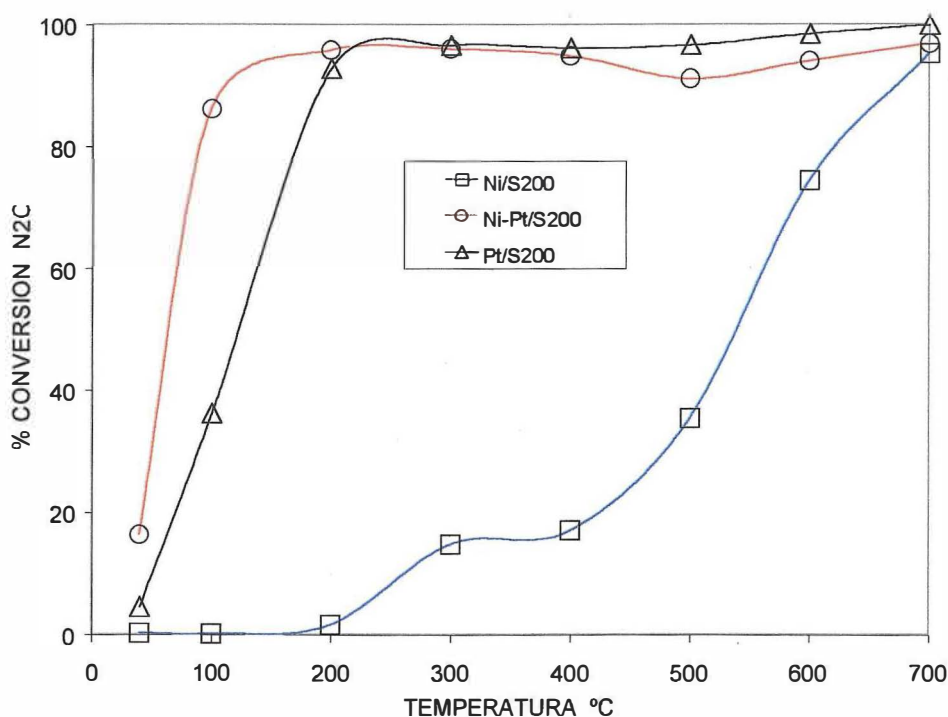


Figura 21.- Reducción de N₂O en presencia de H₂ de los catalizadores Ni/S200, Pt/S200 y Ni-Pt/S200.

Por otra parte, el catalizador bimetálico Ni-Pt/S200 presenta una actividad catalítica a bajas temperaturas que es superior a la desplegada por el catalizador más activo (Pt/S200). En el caso del bimetálico, a 100 °C se ha transformado ya más del 80% del N₂O. El comportamiento del catalizador no puede explicarse en términos de un efecto aditivo de las actividades catalíticas de los componentes.

En la figura 22 se presenta comparativamente, el comportamiento del catalizador Ni-Pt/S200, de la mezcla física correspondiente (Ni+Pt/S200) y del catalizador Ni-Pt/S200 que fue objeto de una reducción directa sin la calcinación previa (Ni-Pt/S200R). También se ha incluido en la misma figura la curva de actividad correspondiente al monometálico más activo (Pt/S200). Como en la reacción modelo de descomposición del N₂O, la actividad de una mezcla física de los catalizadores monometálicos no reproduce las curvas de actividad de los catalizadores bimetálicos. Se puede observar también, que la reducción directa de la muestra conduce a un catalizador aún más activo (Ni-Pt/S200R). Dado que todos los catalizadores fueron probados en condiciones idénticas de masa y flujo de reactivos, el Ni-Pt/S200R presenta una conversión de N₂O muy elevada a la primera temperatura de medición. A 100 °C la totalidad del N₂O ha sido transformado y el aumento en reactividad es todavía más evidente si se considera que este catalizador alrededor de los 50 °C ya ha convertido mas del 90% del reactivo. Este resultado indica que, el catalizador Ni-Pt/S200R tendrá una actividad catalítica a bajas temperaturas muy interesantes.

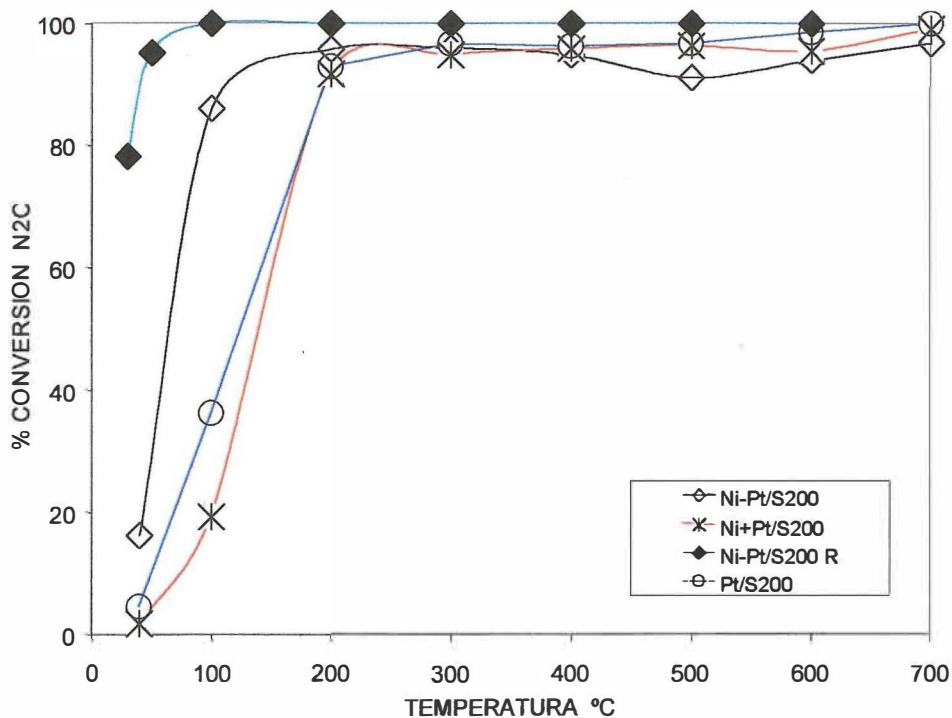


Figura 22.- Reducción de N_2O en presencia de H_2 presentada por los catalizadores Ni-Pt/S200, la mezcla física (Ni+Pt)/S200, Pt/S200 y de un catalizador reducido sin calcinación previa Ni-Pt/S200R.

IV DISCUSIÓN

Podemos situar las principales diferencias entre los catalizadores monometálicos de Ni y Pt soportados sobre S50 y S200 tomados como referencia, en los siguientes puntos:

- i) En términos del tamaño de partícula de la fase metálica (Tabla III), las partículas de Ni y Pt no mostraron diferencias significativas cuando se utilizó la sílice de baja área superficial (S50). Para la sílica S200 se observó una disminución importante en el tamaño de partícula siendo ésta más significativa para los catalizadores que contienen Ni (Ni/S200 y Ni-Pt/S200).
- ii) En lo que respecta a su morfología, las partículas de Pt presentan morfologías regulares como las reportadas en la literatura (Domínguez J.M., *et al*, 1982; Malinowski A. *et al*, 1998), en tanto que las nanopartículas de Ni presentaron morfología predominantemente irregular con tendencia a “mojar” el soporte. Este hecho indica una fuerte influencia del soporte sobre el Ni, lo cual es fundamental en las orientaciones cristalográficas que presentan las partículas y en consecuencia puede afectar su comportamiento catalítico (Boudart M. y Mariadassou D., 1984). Recordando que los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de calcinación y reducción, el fenómeno de mojado del soporte por las partículas de Ni puede ser explicado en términos de una disminución de energía en la interfase Ni-óxido/soporte, lo cual puede ocasionar que el óxido de Ni se extienda (Abhaya K, *et al*, 1990). La redispersión del metal debido a tratamientos de calcinación – reducción está reportada en la

literatura, entre los que podemos citar los trabajos de Ueckert T. *et al.*, 1997 y el de Okal J. *et al.*, 1997.

- iii) En relación a la caracterización por HREM de los catalizadores monometálicos, ésta puso en evidencia diferencias significativas en la estructura cristalina de las partículas. Las partículas de Pt no presentaron defectos y las orientaciones cristalinas fueron predominantemente [011]. Para el Ni, las partículas, de mucho menor contraste comparadas con las de Pt, presentaron en gran número, morfologías irregulares, en orientaciones como la [123], que representan direcciones diferentes a las consideradas de mínima energía [011] y [111].

En lo que concierne a los catalizadores bimetálicos podemos establecer lo siguiente:

- iv) La morfología de las partículas en estos catalizadores fue predominantemente regular, sin embargo, algunas partículas con morfología irregular fueron también observadas independientemente del soporte utilizado. En términos de tamaño promedio de partícula, el área del soporte tiene influencia importante ya que una mayor área superficial conduce a una mejor distribución del metal y en consecuencia a un tamaño de partícula menor (Tabla III).
- v) Los análisis por EDS, partícula por partícula, en ambos soportes (S50 y S200), evidenciaron que el Pt y el Ni estuvieron presentes simultáneamente en la gran mayoría de las partículas analizadas (92%). Cabe destacar que un reducido número de partículas de Pt fueron detectadas en los

catalizadores Ni-Pt/SiO₂ (8% de las partículas analizadas en el catalizador Ni-Pt/S50 y 5 % de partículas en el catalizador Ni-Pt/S200, Tabla II). Esta diferencia puede estar asociada con el área del soporte y a la distinta movilidad de las especies metálicas durante el tratamiento de activación. Por otro lado, en ningún caso fueron detectadas partículas de Ni.

- vi) En las imágenes de TEM no se observan diferencias en contraste al interior de una misma partícula en los catalizadores bimetálicos. La presencia de diferentes contrastes podría indicar la existencia de partículas compuestas de dos fases como las reportadas por Matthews J.W ,1975. Por otro lado los modelos presentados en la figura 23 (Foger K., 1984) muestran las diferentes posibilidades de formación de partículas bimetálicas en un catalizador soportado. Los casos posibles incluyen: segregación de fases (a, d) y partículas de dos componentes (b, c) con una composición variable. Para los catalizadores objeto de este estudio, los resultados por EDS apuntan al caso b, con los enteros m y n variando de acuerdo al histograma mostrado en la figura 4.
- vii) La identificación específica de las fases intermetálicas NiPt y Ni₃Pt, se realizó a partir del análisis de las imágenes de partículas obtenidas por HREM en los catalizadores bimetálicos utilizando como técnicas de apoyo a la digitalización y a la simulación de imágenes. Es de mencionar que la composición de las partículas bimetálicas determinada por EDS puede separarse en tres intervalos en relación al porcentaje atómico de Pt, dentro de los cuales se sitúan estequiométricamente las fases Ni₃Pt y NiPt. La

orientación cristalina de las partículas bimetálicas fue predominantemente [011] y de acuerdo a simulaciones y modelos, su forma tridimensional fue principalmente cubo-octahedral. Estos resultados sugieren que al alearse el Pt con el Ni las partículas adquieren formas regulares, es decir como aleación o solución sólida, la interacción soporte-partícula disminuye.

Otro aspecto importante que pudo identificarse de las imágenes obtenidas por HREM en los catalizadores bimetálicos, es que en su mayoría las partículas presentan defectos cristalinos, como maclas simples y fallas de apilamiento. La presencia de defectos puede sin duda, tener importancia cuando se consideran aplicaciones para este sistema, como las catalíticas.

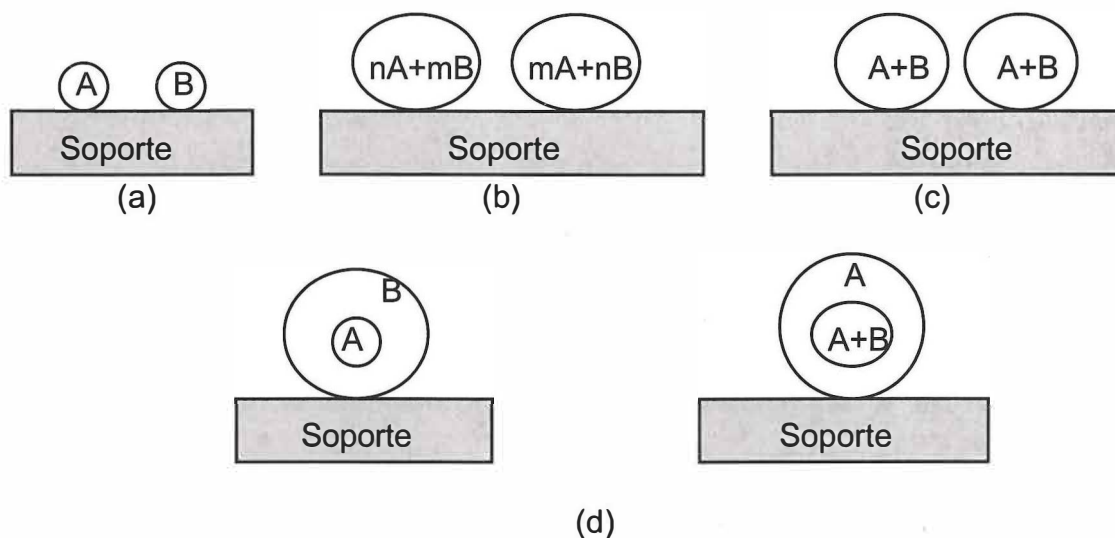


Figura 23. Casos posibles en la formación de partículas en un catalizador bimetálico. a) Segregación de fase. Partículas compuestas por átomos de un mismo metal. Partículas bimetálicas, b) de composición heterogénea, c) de composición homogénea y d) con dos fases de composición homogénea. (tomado de Foker K, 1984).

En la literatura especializada, la identificación experimental de fases intermetálicas del sistema Ni-Pt no ha sido contundente. Se ha sugerido en varios trabajos publicados, que fases como NiPt y Ni₃Pt están presentes en catalizadores soportados. Oh S.G *et al*, 1992, utilizando TEM in-situ para examinar la influencia que tiene la adición de Ni a catalizadores de Pt/grafito en su actividad catalítica, reportan que al agregar Ni a este catalizador se forman aleaciones cuando el sistema es tratado en H₂ a temperaturas en el intervalo de 20 a 900°C. En particular, mencionan que las distancias interplanares medidas en las partículas metálicas no concordaron ni con la fase NiPt ni con las fases monometálicas respectivas. Los autores sugieren entonces la presencia de la fase Ni₃Pt para explicar este resultado.

Por otro lado, un seguimiento de la formación de partículas bimetálicas durante la reducción termo-programada de cloruros de Pt y Ni soportados en SiO₂ utilizando EXAFS, (Jentys J. *et al*. 1993) ha mostrado que en función de la composición metálica del catalizador, una vez reducido, éste estaba constituido de al menos una fase bimetálica (NiPt) y de partículas de la fase pura del metal que no participaba en la aleación. Para una composición 50 % at. Ni, los autores concluyen que sólo la fase NiPt está presente. En catalizadores con una composición superior a 50 % at. Ni, se concluye que se presenta un enriquecimiento de la fase bimetálica en Ni o la formación de una segunda fase bimetálica (Ni₃Pt).

En este trabajo de tesis utilizando como técnica de caracterización la microscopía electrónica de alta resolución la cual posee una mayor resolución espacial, además de la fase NiPt, fue posible la identificación de la fase Ni₃Pt.

viii) Reducción termo-programada.

En relación a la descomposición de los precursores metálicos, de acuerdo a Hurst W. N. *et al.*, 1982, cuando se utiliza el método de impregnación en la preparación de los catalizadores de Pt/SiO₂ y al H₂PtCl₆ como precursor metálico, se obtienen tres picos a temperaturas aproximadas de 100, 280 y 450 °C las cuales están asociadas a la reducción de especies PtCl₄ y H₂(PtCl₆). Los resultados mostrados en la figura 16 para el catalizador Pt/S200 están por lo tanto en buen acuerdo con los resultados de la literatura. En lo que respecta a la reducción del catalizador de Ni, Cheng Z. X. *et al.*, 1991, en un estudio sobre el crecimiento de partícula en muestras Ni/SiO₂ preparadas por impregnación por mojado incipiente utilizando Ni(NO₃)₂ como precursor, reportan perfiles TPR donde se observan tres contribuciones, a 300, 370 y 480 °C. Los autores atribuyen el primer pico a la descomposición del Ni(NO₃)₂ en NiO, el segundo a la reducción de NiO a Ni⁰ y el tercero a la reducción de hidrosilicatos de níquel formados durante la preparación del catalizador. Puede observarse un gran acuerdo entre lo reportado en la literatura y el perfil de reducción del catalizador Ni/S200 presentado en la figura 16.

Por lo que respecta a la reducción de los catalizadores monometálicos previamente calcinados, los picos observados en la figura

17, de acuerdo con Mille R. *et al.*, 1990, el pico para el Ni, localizado $\sim 400^{\circ}\text{C}$ se asocia con la reducción de los cristales de óxidos de níquel “grandes” (interacción débil óxido-soporte). Los experimentos de TPR de muestras calcinadas mostraron que la presencia de Pt en catalizadores bimetálicos contribuyó a facilitar la reducción de óxidos de níquel, presentándose su reducción a temperaturas más bajas ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) con respecto a los catalizadores monometálicos de Ni, la cual para el catalizador Ni/S50 se presenta aproximadamente a los 400°C (Fig. 17). La fuerza directriz para este fenómeno es la disponibilidad de hidrógeno para la reducción debido a la presencia del metal noble (Pt) el cual favorece la disociación y posterior migración (spillover) del hidrógeno hacia el níquel para su reducción. Las características generales observadas en todos los perfiles TPR de muestras bimetálicas indican la presencia de una interacción cercana entre átomos de Pt y de Ni.

En un trabajo de Jentys A. *et al.* 1992, utilizando XANES durante experimentos de TPR, siguiendo la cinética de reducción de catalizadores bimetálicos Pt-Ni de varias composiciones y preparados a partir de precursores cloruro, se muestra claramente que la presencia de Pt en el catalizador conduce a una disminución de la temperatura de reducción del Ni. Efectos colectivos como el anterior han sido reportados para varios sistemas bimetálicos (Malinowski A, *et al.*, 1998).

ix) Actividad catalítica.

Los catalizadores monometálicos de Pt y Ni fueron activos en las reacciones modelo utilizadas, sin embargo, se encontraron diferencias intrínsecas en la reactividad de ambas muestras. Estas diferencias en el comportamiento catalítico de los catalizadores Ni/SiO₂ y Pt/SiO₂ permiten considerar que las reacciones con una molécula como el N₂O pueden revelar información acerca de la naturaleza de los átomos presentes en la superficie de las partículas bimetalicas. Los átomos de Ni (menos activos) en la superficie de una partícula bimetalica pueden actuar como diluyentes de la fase más activa (Pt). De hecho el comportamiento de los catalizadores bimetalicos en la reacción de descomposición del N₂O (figura 19) comparado con el comportamiento del catalizador más activo (Pt/S200) sugiere que las superficies responsables de la actividad del catalizador están compuestas de átomos de Pt activos y de átomos de Ni menos activos. La caracterización por EDS en los catalizadores bimetalicos evidenció la presencia simultánea de Ni y Pt en las partículas metálicas así como su composición. Si bien, la información por esta técnica no debe entenderse como la composición superficial de las partículas, un número importante de ellas presentaron composiciones ricas en Ni.

Las diferencias en comportamiento catalítico en la transformación de N₂O de los catalizadores estudiados, observadas tanto en monometálicos como en bimetalicos, cuando el H₂ está presente, (comparando las figuras 20 y 21) puede explicarse en términos del mecanismo de reacción (Kapteij, *et al*, 1996) el cual involucra las siguientes etapas: a) adsorción del N₂O en un sitio activo sobre la

superficie del catalizador, b) descomposición de la molécula adsorbida y liberación de N_2 dejando átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie del catalizador, c) combinación de dos átomos de oxígeno adsorbidos desorbiéndose O_2 o reacción directa de un oxígeno adsorbido con otra molécula de N_2O . En estas circunstancias la adsorción disociativa del N_2O sobre la superficie del catalizador forma una capa de oxígeno que inhibe la adsorción y la reacción consecuente de más moléculas de N_2O . En presencia de H_2 como agente reductor, se remueven los átomos de oxígeno adsorbidos regenerando la superficie activa reducida. En este mismo sentido, los experimentos de TPR en las muestras calcinadas (Figura 17) mostraron que la presencia de Pt en el catalizador bimetalico contribuye a facilitar la reducción del óxido de níquel.

Ahora, ¿cómo explicar la mayor actividad mostrada por el catalizador reducido directamente (Ni-Pt/S200R) comparada con la actividad del catalizador calcinado-reducido (Ni-Pt/S200)? Se pueden considerar efectos de tamaño de partícula y/o modificaciones de la composición superficial en las partículas metálicas, para explicar este hecho.

El tamaño de partícula medido en el catalizador Ni-Pt/S200R (66Å) es comparable al tamaño de partícula determinado en el catalizador Ni-Pt/S200 (76Å, Tabla III) por lo que un efecto de tamaño de partícula no sería el responsable de esta diferencia en reactividad.

Los procedimientos estándar de activación de catalizadores de metales soportados incluyen tratamientos de reducción en hidrógeno o de calcinación previa a la reducción. Cuando se trata de catalizadores bimetalicos, la utilización

de uno u otro procedimiento puede tener consecuencias importantes como se ha reportado para catalizadores Pt-Ru (Zou, W. *et al.*, 1992) donde la reducción directa en hidrógeno conduce a la formación de pequeñas partículas bimetálicas enriquecidas superficialmente en Pt mientras que la calcinación previa, conduce a una separación de fases. Tomando esta posibilidad en consideración, se realizaron análisis EDS en partículas del catalizador Ni-Pt/S200R verificándose que mantenían su carácter bimetálico. Por lo tanto, la segregación de fases no explica tampoco la mayor actividad del catalizador Ni-Pt/S200R.

Por otro lado, es conocido que moléculas de gas adsorbidas en la superficie pueden inducir enriquecimientos superficiales en aleaciones volumétricas y en sistemas bimetálicos soportados (Weilers A. *et al.* 1985; Savargaonkar N. *et al.* 1996). En particular para el sistema Ni-Pt, Sedlacek *et al.* 1982, reportaron que la superficie de aleaciones Ni-Pt se enriquece en Pt cuando la aleación es sometida a tratamientos térmicos en H₂, el fenómeno inverso sucede cuando el sistema es tratado en O₂. En catalizadores soportados Ni-Pt, Wielers A. *et al.*, 1985, reportaron enriquecimiento superficial en Ni en las nanopartículas bimetálicas después de un tratamiento de oxidación.

De esta manera, podría sugerirse que el tratamiento de activación en hidrógeno al cual fue sometido el catalizador Ni-Pt/S200R, haya favorecido un enriquecimiento superficial en Pt. La presencia de un número mayor de átomos activos (Pt) en la superficie de las partículas metálicas, contribuiría al incremento de la actividad del catalizador.

Es de notar, por otra parte, para la reacción de reducción del N_2O utilizando hidrógeno, la sinergia en la actividad catalítica a bajas temperaturas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) que presentan los dos catalizadores bimetálicos en comparación a los catalizadores monometálicos respectivos, así como a una mezcla física de los mismos. (Figuras 21 y 22).

Aunque este fenómeno no puede ser atribuido exclusivamente a las fases NiPt y Ni_3Pt identificadas en el catalizador, sí puede pensarse que la presencia simultánea de átomos de Ni y Pt en la superficie de las partículas y en consecuencia las interacciones electrónicas entre ellos (efecto de aleación), podría influenciar la actividad intrínseca de ambos metales. Las propiedades quimisorptivas de sistemas bimetálicos pueden ser muy diferentes de aquellas observadas en los componentes metálicos individuales. En particular, para aleaciones $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{50}(111)$ estudios teóricos (Cabeza, G.F. *et al.* 2000) han mostrado una modificación importante en la capacidad de adsorción del CO, del C_6H_6 y de átomos de hidrógeno en estas superficies. Los resultados han sido explicados tomando en consideración los cambios observados en la estructura electrónica superficial de los metales.

Dado que los catalizadores bimetálicos y los catalizadores monometálicos de Pt (Pt/S200 y Pt/S200R) presentan diferencias en el tamaño de partícula, un efecto en este sentido, que contribuyera a la mayor actividad mostrada por los catalizadores Ni-Pt no podría ser descartado.

V.- CONCLUSIONES

La microscopia electrónica de transmisión en sus diferentes modalidades y técnicas analíticas asociadas fue utilizada para llevar a cabo una caracterización de las nanoestructuras presentes en catalizadores bimetálicos Ni-Pt/SiO₂ preparados por el método clásico de impregnación. Los catalizadores fueron sometidos a tratamientos térmicos de calcinación-reducción a 400 y 600 °C respectivamente.

Los análisis elementales por EDS muestran que en los catalizadores bimetálicos Ni-Pt/SiO₂ objeto de este estudio, más del 92 % de las partículas forman una aleación. Adicionalmente, se identificó un número reducido de partículas compuestas únicamente por Pt pero, en ningún caso, se detectó la presencia de partículas de Ni.

El análisis de las imágenes de HREM de los catalizadores bimetálicos Ni-Pt/SiO₂, señalan por un lado, la presencia de superestructuras fcc, identificadas como Ni₃Pt y NiPt. Por otro lado, la medición de distancias interplanares consistentes con Pt está en buen acuerdo con los resultados por EDS. Las imágenes obtenidas por HREM de los catalizadores bimetálicos, evidencian defectos cristalinos en las partículas, tales como maclas y dislocaciones.

Los modelos computacionales generados para las fases NiPt y Ni₃Pt indican partículas cubo-octahedrales donde las caras expuestas incluyen superficies mixtas Ni-Pt con al menos una de ellas constituida únicamente por átomos de Ni.

Este conjunto de resultados permite establecer, respondiendo a uno de los objetivos de este trabajo de tesis, que las fases Ni_3Pt y NiPt se presentan a la escala nanométrica en las muestras Ni-Pt/SiO_2 objeto de este trabajo.

En relación a la reactividad química de los catalizadores se pueden concluir los siguientes puntos. Los perfiles de reducción termoprogramada (TPR) de los catalizadores calcinados indican para el caso bimetalico, que la presencia de Pt en el catalizador promueve la reducción del Ni a menor temperatura indicando la presencia cercana de átomos de Pt y Ni en las partículas metálicas.

Todos los catalizadores evaluados (Pt/SiO_2 , Ni/SiO_2 y Ni-Pt/SiO_2) presentaron actividad catalítica en las reacciones modelo establecidas. En la descomposición del N_2O y en su reducción con H_2 , ($\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$) los catalizadores Pt/SiO_2 fueron más activos que los catalizadores Ni/SiO_2 . En la reacción de descomposición del N_2O , el comportamiento de los catalizadores bimetalicos Ni-Pt/SiO_2 sugiere una dilución de átomos de Pt por átomos de Ni en la superficie reactiva del catalizador. Para la reacción modelo $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$, la presencia de H_2 provoca un incremento significativo de la actividad de todos los catalizadores. Se observó, por otra parte, que el tratamiento de activación (calcinación-reducción o reducción directa) tiene un efecto importante en la actividad de los catalizadores bimetalicos. Un efecto de enriquecimiento superficial en Pt en el catalizador reducido directamente puede explicar la diferencia en reactividad que se observó entre los catalizadores bimetalicos.

Por otra parte, a baja temperatura ($<100^\circ\text{C}$) los catalizadores bimetalicos Ni-Pt presentaron una actividad superior comparada a la de los catalizadores

monometálicos y a una mezcla física de ellos. Este efecto sinérgico podría estar ligado a la interacción cercana de átomos de Ni y de Pt en la superficie de las partículas bimetálicas, la cual conduciría a una modificación de la estructura electrónica de la superficie reactiva y en consecuencia de sus propiedades catalíticas. Por otra parte, efectos de tamaño de partícula que contribuyan a esta sinergia no podrían ser descartados.

La gran actividad catalítica observada a bajas temperaturas hace interesante, desde un punto de vista aplicado, a estos catalizadores Ni-Pt/SiO₂.

LITERATURA CITADA

- Abhaya K., Datye A., Logan David J. y Blankenburg Katherine, 1990, Characterization of surface structure in heterogeneous catalysts by high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **34**: 47- 53.
- Aeiyaeh S., Garin F., Hilaire L., Legaré P., Maire G., 1984, *Journal of Molecular Catalysis* **25**: 183-190.
- Arai M. E. T. y Shirai M., 1999. Synergistic effects of supported Pt-Ni bimetallic catalysts in atmospheric gas-phase hydrogenation of acetonitrile. *Applied Surface Science*, **148**:155-163.
- Ascencio J. A., Gutiérrez C., Espinosa M., Marín M., Tehuacanero S., Zorrilla C. José-Yacaman, M. 1998. Structure determination of small particles by HREM imaging: theory and experiment. *Surface. Science*. **396**: 349-368.
- Bertolini J. C., 2000, Surface stress and chemical reactivity of Pt and Pd overlayers, *Applied Catalysis A* **191**:15 – 21.
- Buatier de Mongeot F., Scherer M., Gleich B., Kopatzki E., Behm R.J., 1998, CO adsorption and oxidation on bimetallic Pt/Ru (0001) surfaces –a combined STM and TPD/TPR study. *Surface Science* **411**: 249 – 262.
- Bommannvar A.S., Montano P.A. y José Yacaman M., 1985. EXAFS, XANES, and TEM Studies of Pt-Ni Bimetallic Catalysts. *Surface Science* **156**: 426-435.
- Boudart M. y Djega-Mariadassou G., Kinetic of Heterogeneous Catalytic Reactions, Princeton University Press, Princeton, 1984, p. 203.

- Cabeza G.F., Castellani N.J., Legare P. Adsorption of gases on Ni/Pt(111) systems. *Computational Materials Science*, **17**: 255-259.
- Cheng Z. X., Louis C. y Che M., 1991. Nucleation and particle growth in the preparation of silica-supported nickel catalysts by a two-step procedure. *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters*. **20**: 445-448.
- Cheng Z. X., Louis C., y Che M., 1995. Nucleation and particle growth processes involved in the preparation of silica-supported nickel materials by a two-step procedure. *J. Am. Chem. Soc.* **117**: 2008-2018.
- Chianelli R.R, José-Yacamán M., Arenas J. y Aldape F., 1998. The Structure and Potential Role of Atmospheric Nanoparticles in Photocatalytic and Thermal Production of Atmospheric Pollutants, *J. of Hazardous Substance Research*, **1**, .1- 17.
- Chojnacki T.P. y Schmidt L.D., 1991. Microstructures of Pt-Sn and Rh-Sn Particles on SiO₂, *J. of Catalysis* **129**, 473-485.
- Dann T. W., Schulz K. H., Mann M., Collings M., 1995. Supported rhodium catalyst for nitrous oxide decomposition in the presence of NO, CO₂, SO₂ and CO. *Applied Catalysts B*. **6**: 1-10.
- Dahmani C. E., Cadeville M. C., Sanchez J. M., Morán-Lopez J. L., 1985. Ni-Pt Phase Diagram: Experiment and Theory. *Phys. Rev. Lett.* **55**. **11**: 1208-1211.
- Dahmani C: E., Cadeville M. C., Pierron-Bohnes V., 1985. Temperature dependences of atomic order relaxations in Ni-Pt and Co-Pt alloys. *Acta Metall.* **33** (3): 369-377.

- Deckers S., Habraken F., van der Weg W. F., Denier van der Gon A. W., Van der Veen J. F., Geus J. W., 1990. Oxidation-induced segregation at the $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(111)$ surface studied by medium-energy ion scattering. *Appl. Surf. Sci.* **45**. 121-129.
- Delannay F., Deker M., 1984. Characterization of heterogeneous catalyst, 409p.
- De Ruijter W. J., Sharma R., McCartney M. R., Smith D. J., 1995. Measurement of lattice-fringe vectors from digital HREM images: experimental precision. *Ultramicroscopy*. **57**: 409-422.
- Díaz G., y José-Yacamán M., 1995. Advanced characterization of nanoparticle: experimental evidence of surface roughness. *Mat. Chem. Phys.* **41**: 240-244.
- Díaz G, Gómez Cortés A. y Benaissa M., 1996. $\text{NO} + \text{H}_2$ reaction on Pt-Ru/SiO_2 catalyst: correlation between nanostructure and catalytic activity and selectivity. *Catalysis Letters* **38**: 63 – 72.
- Dominguez J. M., Vazquez A., Renouprez A. y José-Yacamán M., 1982. On the structure and selectivity of graphite-supported Pt-Ni alloys. *J. Catal.* **75**: 101-111.
- Englisch M., Ranade V.S. y Lercher J.A., 1997. Hydrogenation of crotonaldehyde over Pt based bimetallic catalysts. *J. of Molec. Catalysis A* **121**: 69 – 80.
- Flores J. y José Yacamán M., 1980. Las partículas pequeñas. *Ciencia* **31**: 165 – 176.

- Foger K., 1984, Dispersed Metal Catalyst. Catalysis Science and Technology. Ed. T.R. Anderson y M. Boudart Vol.2, pp 238-250.
- Freek Kapteij, Rodriguez-Mirasol José, Moulijn Jacob A., 1996. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Appl. Catal. B: Environmental* **9**: 25-64 Review
- Fu T. I., Liao P. C. y Shern C. S., 1992. Growth mechanism and surface alloy formation of Ni on Pt(110) surface. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **11(5)**: 2407-2410.
- Hoffman D.A. y Hudson J.B., 1987. The adsorption and decomposition of N₂O on Nickel (100). *Surface. Science.* **180**:77-88.
- Hurts N. W., Gentry S. J. y Jones J., 1982. Temperature programmed reduction. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **2. 24**: 233-309.
- Jentys A. , Haller G.L. y Lercher J.A., 1993, Formation of Metallic Particles during Temperature-Programmed reduction of Silica-Supported Platinum and Nickel Chlorides *Journal of Physical Chemistry* **97**: 484-488.
- Jentys A., MacHugh B. J., Haller G. y Lercher J., 1992. Temperature-programmed Reduction of Silica-Supported Pt/Ni Catalysts Studied by XANES. *Journal of Physical Chemistry* **96**: 1324-1328.
- José-Yacamán, M. Díaz, G. Gómez, A. 1995. Electron microscopy of catalysts; the present, the future and the hopes. *Journal of Catalysis.* **23**: 161-199.
- José-Yacamán M., Avalos Borja M., 1992. *Catal. Rev,- Sci. Eng.* **34**: 55 -

- Krivanek O. 1988. High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques (P. Buseck, J. Cowley, y C. Eyring, eds), Oxford University Press.
- Louis C., Cheng Z. X. y Che M., 1993. Characterization of Ni/SiO₂ catalysts during impregnation and further thermal activation treatment leading to metal particles. *J. Phys, Chem.* **97**: 5703-5712.
- Matthews J. W., Epitaxial Growth (part B). New York, Academic Press, 1975.
- Malinowski A., Jusczyk W., Bonarowska M., Pielaszek J. y Karpinski Z., 1998. Pd-ReAl₂O₃: Characterization and catalytic activity in hydrodechlorination of CCl₂F₂. *J. of Catal.* **177**: 153- 163.
- Microware E.S. Wade Court, 1996. Thermochemical and Physical Properties (TAPP). Hamilton, Oh 4503, USA.
- Mille R., Stirling D., Zammitt M. A., 1990. TPR studies of the effects of the preparation conditions on supported nickel catalysts. *J. Mol. Catal.* **62**: 179-198.
- Okal J., Kubicka H., Kepinski L., Krajczyk L. 1997. Influence of oxidation-reduction treatment on dispersion of rhenium supported on γ -Al₂O₃. *Appl. Catal. A.: General* **162** 161- 169.
- OH S. G., Rodriguez N. M. y Baker R.T. 1992. In-Situ electron microscopy studies of surface segregation in bimetallic catalyst particles. *J. Catal.* **136**: 584-597.
- Ponec V. y Bond G.C., 1995. Catalysis by Metals and Alloys, Studies in Surface Science and Catalysis, **95**: 209.

- Rodríguez J. A., 1996, Physical and chemical properties of bimetallic surfaces, *Surface Science Reports*, **24**: 223-287
- de Ruijter W.J., Sharma R., Mc.Cartney M.R., J. Smith David. 1995. Measurement of lattice-fringe vectors from digital HREM images: experimental precision *Ultramicroscopy*, **57**: 409 - 422.
- Sau R. y Hudson J.B., 1981. Decomposition of N_2O on Ni(110). *J. Vac. Sci. Technol.* **18**:607-610.
- Sedlacek J., Hilaire L., Legare, P. y. Maire G., 1982. Studies on Pt-Ni alloys: AES and photoemission determination of the surface composition and interaction with oxygen and hydrogen. *Surface Science*. **115**: 541-552.
- Sinfelt J.H., Via G.H. y Lytle F. W., 1984, Application of EXAFS in Catalysis. Structure of bimetallic cluster Catalysts. *Catal. Rev. SCI.Eng.* 26(1) 81-140 (1984).
- Sinfelt J.H., 1973, Supported Bimetallic Cluster Catalysts, *J. of Catal.*, 29: 308.
- Spence J. C, 1988. Experimental High-Resolution Electron Microscopy (second edition), Oxford University Press.
- Thomas G. 1992. Electron Microscopy and Materials Science. *Acta Microscopica* **1**: 1 – 19.
- Tomita M. Hashimoto H., Ikota T., Endoh H. y Yokota Y. 1985. Improvement and application of the Fourier – Transformed pattern from a small area of High Resolution Electron Microscope image. *Ultramicroscopy* **16**: 9 – 18.
- Varga P., Schmid M., 1999. Chemical discrimination on atomic level by STM. *Applied Surface Science* **141**: 287-293.

- Vaterlein P., Krause T., Bassler M., Fink R., Umbach E., Taborski J., Wustenhagen V. y Wurth V. 1996. Adsorption Induced Bending of a triatomic molecule: NEXAFS investigation of N₂O adsorbed on different Ni(111) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **76**: 4749-4752
- Villars P. y Calvert L., 1991. Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase , Vol. 4, ASM International.
- Ueckert T, Lamber R., Jaeger N.I., Schubert U. 1997. Strong metal support interactions in a Ni/SiO₂ catalyst prepared via sol-gel synthesis. *Appl. Catal A: General* **155**: 75 – 81.
- Wielers A., Zwolsman G., Van der Grift G. y Geus J. W. 1985. *Appl. Catal.* **19**: 187 - 196.
- Zou W. y Gonzalez R. D., 1992. Pretreatment Chemistry in the presence of Silica-Supported Pt, Ru and Pt-Ru Catalysts: An in situ UV Diffuse Reflectance Study. *J. of Catal.* 133:202-219.

APENDICE 1

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION (HREM).

Como se mencionó en la sección II.2, una de las técnicas de caracterización que ha proporcionado la información más valiosa acerca de la cristalografía de las nanoestructuras es la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM) (José Yacamán y Avalos Borja, 1992), la cual basa su éxito en la resolución espacial alcanzada (R), que es de $1.4 \text{ \AA}$ en equipos modernos.

La R de un microscopio electrónico la podemos expresar como función de la longitud de onda de los electrones (λ) y aberraciones de las lentes electromagnéticas, especialmente la aberración esférica (C_s).

$$R = 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (13)$$

De esta manera si se opera el microscopio a voltajes de aceleración de electrones en el intervalo 600-1000kV, es necesario utilizar una lente objetiva con $C_s = 3\text{mm}$ para alcanzar una resolución entre dos puntos de $2\text{ \AA}$. Es decir, conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta cuando se aproxima a 1 MeV. Además, el efecto de aberración cromático disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varía como kV^{-1}). Sin embargo, el problema con el aumento de energía de los electrones es el daño que causa a las muestras. En particular para

el microscopio JEOL 4000EX con C_s nominal de aproximadamente 1 mm, voltaje de aceleración de 400keV, la resolución alcanzada es de $\sim 1.7\text{\AA}$.

En imágenes de alta resolución, los efectos de aberraciones y desenfoques de las lentes objetivos deben ser consideradas para dar una interpretación correcta de la estructura cristalina mostrada en las imágenes. Una de las expresiones fundamentales en HREM, que refleja los efectos de la aberración esférica (C_s), es la correspondiente al cambio de fase $[\chi(\mathbf{k})]$ entre un haz de electrones dispersado un ángulo θ , respecto de un haz no dispersado:

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{2} [C_s \lambda^3 \mathbf{k}^4] + \pi \Delta f \lambda \mathbf{k}^2 \quad (14)$$

donde $\mathbf{k} = u\hat{i} + v\hat{j}$ es el vector de dispersión,

$[\mathbf{k}] = (u^2 + v^2)^{1/2} = \theta / \lambda$; $u = x / \lambda f$; $v = y / \lambda f$ y Δf es el desenfoque de la lente

objetiva. Otros términos pueden ser incluidos para estimar errores cromáticos, divergencia del haz y ruido mecánico. Esta relación es conocida como la función de transferencia de contraste (CTF), un ejemplo es mostrado en la figura 24. El contraste de fase a resolución alta es la parte imaginaria de la CTF.

FUNCION DE TRANSFERENCIA DE CONTRASTE

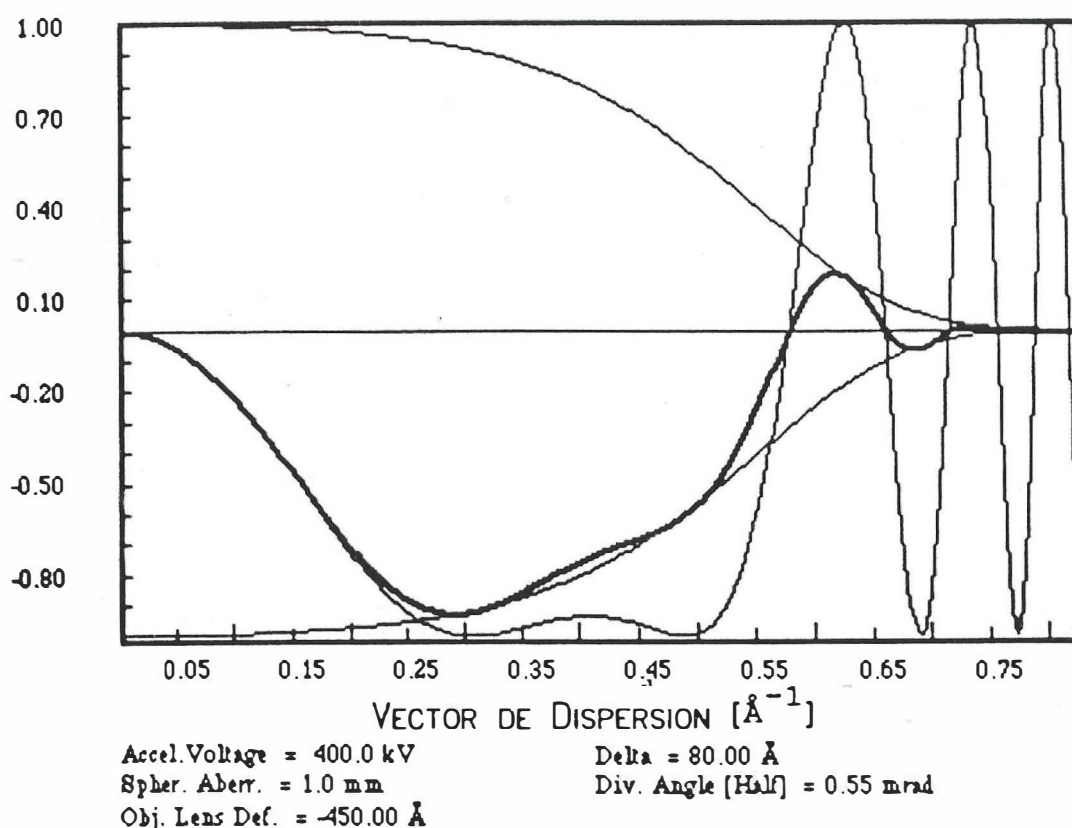


Figura. 24.- Función de transferencia de contraste para el microscopio electrónico JEOL-4000EX (Voltaje aceleración: 400KV, $C_s=1.0$ mm).

El valor de desenfoque óptimo es conocido como el desenfoque Scherzer, $\Delta f_{sch}=(3C_s\lambda/2)^{1/2}$ que se obtiene al igualar a cero la diferencial de la CTF.

Cuando la muestra es observada, se deben considerar otros parámetros tales como su espesor y la naturaleza del material. Nótese de la figura 2, que para diferentes valores de desenfoque y un espesor de 59.47 Å en una película de fase NiPt orientada en la dirección [011], las imágenes son diferentes. Este hecho muestra que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por

simple inspección. La interpretación debe de hacerse mediante el uso de simulación de imágenes por computadora para lograr una optimización efectiva de las condiciones experimentales de la imagen (sección II.6). Para efectuar tal procedimiento se requiere del conocimiento de parámetros tanto de la muestra como de operación del microscopio.

Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y del voltaje utilizado. En particular para el microscopio JEOL 4000EX, el desenfoque óptimo está alrededor de $-400\text{\AA}$.

Para comprender la formación de imágenes de HREM, se considera que debido a que es complicado resolver la ec. de Schrödinger para los electrones dentro del microscopio electrónico como un todo, se separa el problema en tres partes: 1) la interacción haz-muestra, 2) la acción de las lentes electromagnéticas y 3) la rapidez de los electrones. La primera parte es un problema de muchos cuerpos resuelto por métodos de potencial óptico, mientras que el segundo es tratado clásicamente. La tercera parte del problema consiste en asignar una longitud de onda a los electrones emitidos, para esta asignación se considera el principio de conservación de energía aplicado a un electrón cruzando la región en el que el potencial varía de 0 a V_0 , y se toman en cuenta consideraciones relativistas debido a que $V_0 > 100\text{kV}$, quedando la longitud de onda asignada a los electrones, como:

$$\lambda = h/(2m_0eV_r)^{1/2} \quad (15)$$

donde

$$V_r = V_0 + (e/2m_0c^2) V_0^2$$

es el "voltaje de aceleración relativista", h es la constante de Planck, m_0 la masa del electrón en reposo, c la velocidad de la luz en el vacío y e la carga del electrón.

La longitud de onda asignada a los electrones por la ecuación 15 es modificada al interaccionar el haz con la muestra. El potencial electrostático ϕ_0 del material en estudio, reduce la λ en el interior de la muestra como se señala en la figura 25. El índice de refracción electrónico queda determinado por la razón de longitudes de onda, en el vacío (λ) y en el interior de la muestra (λ'):

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'} = \left[\frac{1.23}{V_0^{1/2}} \right] \left[\frac{(V_0 + \phi_0)^{1/2}}{1.23} \right] \approx 1 + \frac{\phi_0}{2V_0} \quad (16)$$

El cambio de fase de un electrón que pasa a través de la muestra de espesor t con respecto a la longitud de onda asociada a un electrón en el vacío (Figura 25), es:

$$\theta = 2\pi(n-1)t/\lambda = \pi\phi_0 t/\lambda V_0 = \sigma\phi_0 t \quad (17)$$

en donde $\sigma = \pi/\lambda V_0 = 2\pi m_e \lambda/h$; m_e la masa del electrón en reposo. Las contribuciones despreciadas de los caminos como CA, de la figura 25, pueden ser incluidos utilizando el método de Feynman como lo discute Jap y Glaeser, 1978.

Las ecuaciones 16 y 17 son dos de las ecuaciones fundamentales que manejan los simuladores de imágenes de TEM. A ellas se debe agregar otra ecuación que corresponde a la de la aproximación de objeto de fase débil, la cual ha dado resultados bastante buenos para muestras de espesor pequeño ($<300\text{\AA}$, dependiente de material).

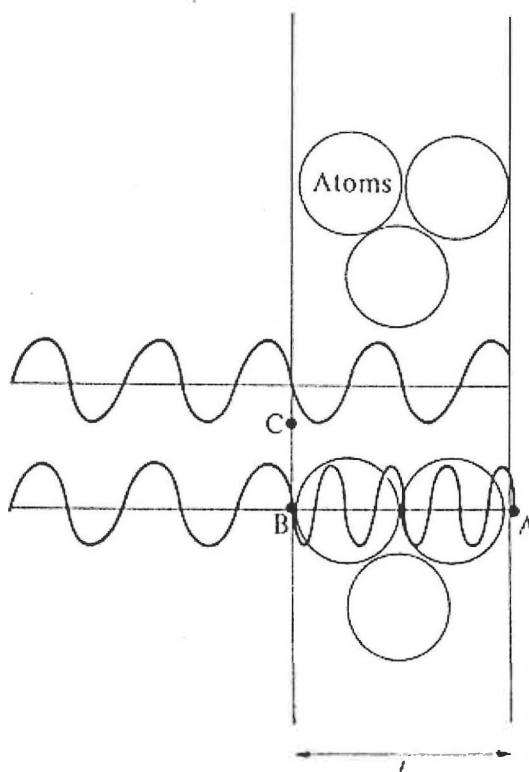


Figura 25.- Dos casos de ondas asociadas a los electrones, pasando a través de una muestra de espesor t . La onda pasando a través del centro del átomo (donde el potencial es alto) reduce su longitud de onda y sufre un avance relativo de fase con respecto a las ondas que pasan entre los átomos, las cuales cambian muy poco su longitud de onda.

La teoría de objeto de fase débil parte de la existencia de una amplitud de onda determinada por la expresión:

$$\Psi_e(x,y) = \exp(-i\sigma\phi_p(x,y)) \quad (18)$$

en donde

$$\phi_p = \int_{-t/2}^{t/2} \phi(x, y, z) dz$$

es la proyección del potencial cristalino de la muestra (en volt-nm), con el eje z en la dirección del haz incidente.

La aproximación de objeto de fase débil únicamente considera fases pequeñas, por lo que la expresión (18) se reduce a:

$$\Psi_e(x, y) \approx 1 - i\sigma\phi_p(x, y) \quad (19)$$

Esta aproximación es una proyección atómica de la muestra y considera dispersión cinemática de los electrones dentro de la muestra. Esto requiere que el haz central ("no dispersado") sea mucho más intenso que la intensidad de los haces difractados.

La amplitud en el plano focal posterior de la lente objetiva está dada por la transformada de Fourier de la ecuación 19 y, considerando la función de transferencia de contraste (ecuación 14) para una imagen de campo claro, la amplitud queda expresada por:

$$\Psi_d(u, v) = \delta(u, v) - i\sigma \mathcal{F}\{\phi_p(x, y)\}P(u, v) \exp(i\chi(u, v)) \quad (20)$$

Obteniendo nuevamente la transformada de Fourier a esta ecuación, la expresión para la amplitud de la imagen es:

$$\Psi_i(x,y) = 1 - i\sigma\phi_p(-x,-y) * \mathcal{F}\{P(u,v)\exp(i\chi(u,v))\}$$

Finalmente la intensidad de la imagen queda expresada por:

$$\begin{aligned} I(x, y) &= \Psi_i(x,y)\Psi_i^*(x,y) \\ &\approx 1 + 2\sigma\phi_p(-x,-y) * \mathcal{F}\{\sin\chi(u,v)P(u,v)\} \end{aligned} \quad (21)$$

Para mayor detalle del desarrollo matemático que se siguió para obtener la ecuación 21 puede consultarse el libro de Microscopia Electrónica de Alta Resolución de Spence, 1988. El comportamiento de $\mathcal{F}\{\sin\chi(u,v)P(u,v)\}$ está representado en la figura 25 para un objeto puntual; la cual muestra los efectos de la aberración C_s , y condiciones experimentales como limitantes de la resolución del instrumento (obsérvese que sus valores son negativos). La imagen en campo claro de un objeto de fase débil consiste de una imagen oscura sobre un fondo brillante en el valor óptimo de desenfoque Δf y seleccionando correctamente $P(u,v)$, determinado por el tamaño de la apertura objetiva.

De esta manera, se ha hecho un resumen de la teoría que gobierna la formación de imágenes de HREM, pero es importante dejar en claro que la validez de esta aproximación de fase débil depende de la orientación, estructura y espesor de la muestra. También queda manifiesto que el hecho de hacer simulación de imágenes de TEM, es un excelente ejemplo de retroalimentación entre teoría y resultados experimentales.

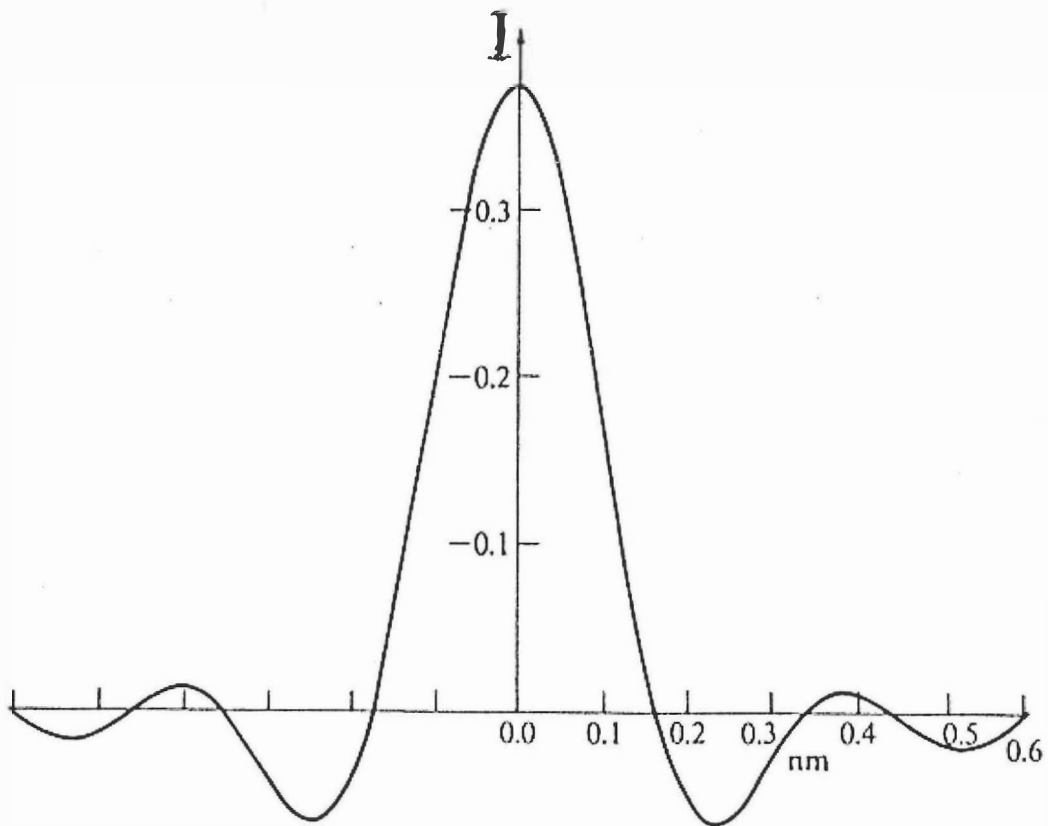


Figura. 26.- Respuesta de impulso de un microscopio electrónico para contraste de fase, para un objeto puntual como función de la posición $r = |\mathbf{r}| = |(x, y)|$. Los parámetros son $C_s = 0.7\text{mm}$, 100 kV , $\theta_{ap} = 12.8\text{ mrad}$, $\Delta f = -61\text{ mm}$.

APENDICE 2

SIMULACION DE NANOPARTICULAS Ni-Pt

Antecedentes.

La simulación computacional se presenta como un punto intermedio donde el análisis teórico determina parámetros y elementos que son comparables con datos analíticos experimentales y es útil en la explicación de un fenómeno o en la determinación de exactitud de una teoría.

Durante los últimos años la simulación, en particular aplicado a nanoestructuras, se ha convertido en una herramienta que ha permitido correlacionar la teoría con resultados experimentales, proporcionando de esta manera un entendimiento mas completo de ellas.

La mejor manera de entender a las nanopartículas es analizando los estados de mínima energía que implican la mayor estabilidad de los sistemas. Su análisis teórico se basa en los procesos de formación, su estructura cristalina, las condiciones de enlace que las generan, el calor de formación, entre otros. Estas variables tienen la peculiaridad de que se estudian mediante principios de energía, en diferentes expresiones como potencial electromagnético, dinámico, etc., es decir, el análisis teórico de un material se basa en cálculos de la energía de un sistema.

La evolución de los métodos de cálculo se basa en las teorías de densidad funcional orientada a la física del estado sólido (DFT), los métodos de Hartree-Fock, los semiempíricos de la química cuántica y la mecánica molecular bajo principios clásicos de energía potencial.

Modelos de partículas bimetálicas

Se presentan a continuación los modelos para partículas de fases NiPt y Ni₃Pt de partículas de tamaño 110 Å y 35 Å respectivamente. Los modelos de los catalizadores fueron contruidos en base a la información cristalográfica de estos sistemas, en particular tomando como referencia las fases CuAu y Cu₃Au, las cuales tienen estructura de superred.

En la tabla V se muestran los datos cristalográficos de las fases del sistema Ni-Pt.

TABLA V
Datos de las celdas unitarias empleados en los cálculos

FASE	RED CRISTALINA	GRUPO ESPACIAL	PARAMETROS DE RED	ANGULOS DE CELDA	POSICIONES FUNDAMENTALES
Pt Tar.JCPDS 4-802	fcc	Fm3m 225	a = 3.92 Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Pt (0, 0, 0)
Ni Tar.JCPDS 45-1027	fcc	Fm3m 225	a = 3.52 Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ni (0, 0, 0)
NiPt*	Tetragonal	P4/mmm 123	a = 3.82 Å c = 3.59 Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ni1 (0,0,0) Ni2 (0.5, 0.5, 0) Pt (0, 0.5, 0.5)
Ni ₃ Pt*	fcc	P23 195	a = 3.66 Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Pt1(0, 0, 0) Ni1(0,0.5, 0.5) Ni2(0.5, 0, 0.5) Ni3(0.5, 0.5, 0)

* Datos cristalográficos obtenidos del software TAPP, 1996.

Considerando la estructura y parámetros de red, se analizó la estabilidad del sistema mediante un procedimiento de relajación en busca de una optimización geométrica. Es el modelo optimizado el que se emplea para el análisis cuántico de potenciales electrostáticos y distribución de carga, lo cual nos

brinda información acerca de la reactividad de los elementos que componen el sistema.

En la figura 27 se muestra la simulación de partículas de fase NiPt (110 Å) y Ni₃Pt (35 Å), ellas muestran morfología de cubo-octahedros en su estado de mínima energía. Es de notarse que en ambas fases bimetaúlicas, al menos una cara de las partículas esta compuesta por átomos de Ni.

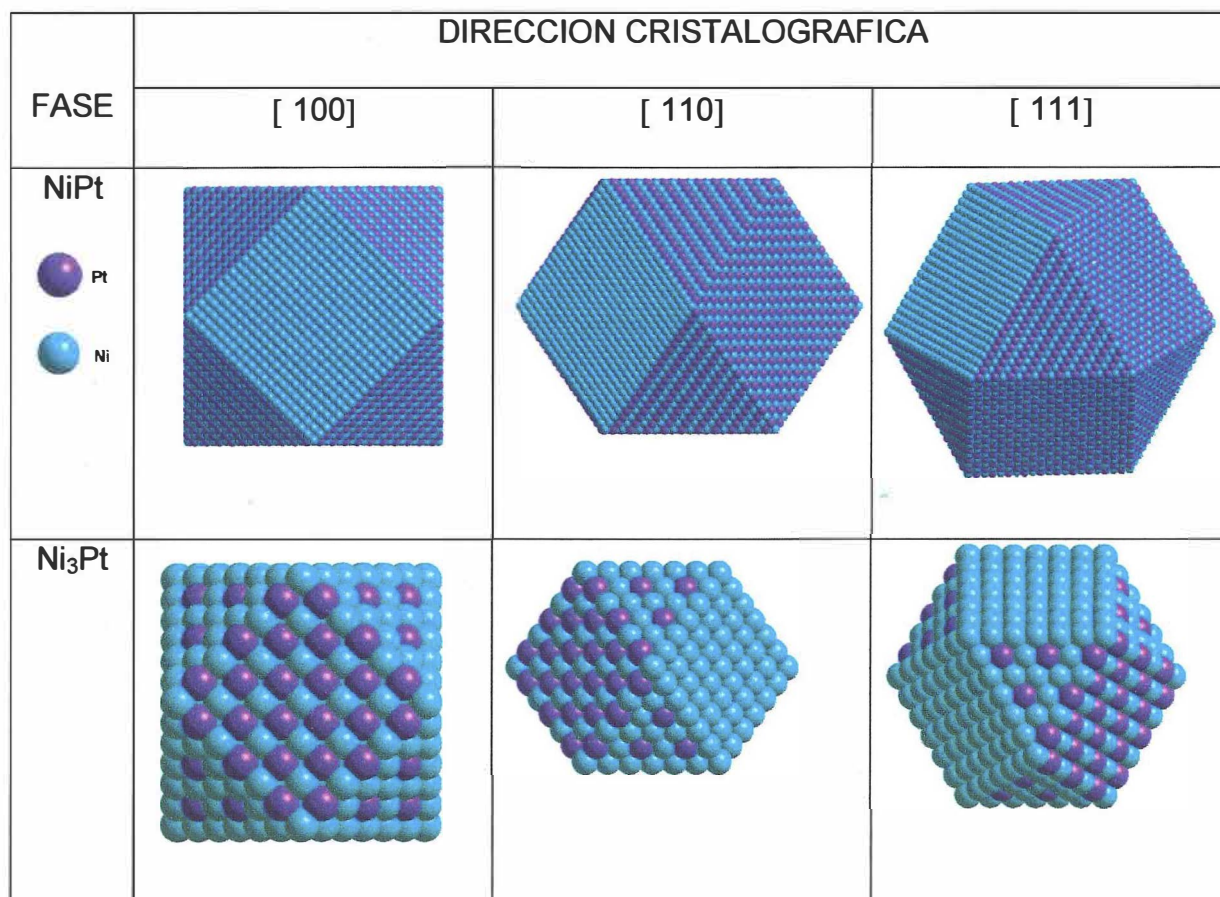


Figura 27.- Nanoestructuras de fases NiPt y Ni₃Pt en tres direcciones cristalográficas. Nótese que en todos los casos las nanoestructuras simuladas de 110 Å (NiPt) y 35 Å (Ni₃Pt) fueron cubo-octahedros



ELSEVIER

Applied Surface Science 7288 (2001) 1–11

applied
surface science

www.elsevier.com/locate/apsusc

Microstructural characterization of bimetallic Ni–Pt catalysts supported on SiO₂

J. Arenas-Alatorre^{a,b}, M. Avalos-Borja^{c,*}, G. Díaz^d

^aCentro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Apdo. Postal 2732, Ensenada, B.C. 22800, Mexico

^bInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, Km 36.5, Salazar Edo. de México, Mexico City, Mexico

^cCentro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM, Apdo. Postal 2681, Ensenada, B.C. 22800, Mexico

^dInstituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364, Mexico City, D.F. 01000, Mexico

Received 8 March 2001; accepted 3 August 2001

Abstract

A set of Pt, Ni and a bimetallic Ni₅₀Pt₅₀ catalysts supported on SiO₂ of low and high surface area ($S = 50$ and $200 \text{ m}^2/\text{g}$) with a total metal loading of 2 wt.% was characterized by high-resolution electron microscopy (HREM), conventional transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and computational techniques such as digital processing and image simulation. Special attention was placed to the identification of intermetallic phases in the Ni₅₀Pt₅₀/SiO₂ sample. Catalysts were prepared by impregnation and submitted to calcination–reduction activation treatments. For all the set, the increase in support's surface area led to an improvement of the metal dispersion. TEM and HREM images showed significant differences in the shape and crystalline lattice of the Pt and Ni particles in the monometallic samples taken as reference. While in Pt/SiO₂ catalyst we identified only reduced Pt particles, in Ni/SiO₂ some NiO particles were detected. HREM characterization of the Ni₅₀Pt₅₀ catalysts showed that many particles have defects such as twinning and dislocations. Cubo-octahedral shapes were predominant in the bimetallic catalyst. Crystal lattice and angles measurements were consistent with the identification of NiPt and/or Ni₃Pt intermetallic phases. Superlattice structures were also identified and confirmed by image simulation. EDS analysis on a particle by particle basis confirmed that in bimetallic catalysts supported in SiO₂ of low and high surface area, particles were present consisting of Ni-rich, nominal and Pt-rich metal compositions. Pt-only particles were found but no Ni-only particles were detected. Among the possibilities, NiPt and Ni₃Pt compositions were identified. © 2001 Published by Elsevier Science B.V.

PACS: 61.48.+c; 61.66Dk; 81.05Tp; 87.64Ee

Keywords: Ni–Pt alloys; Bimetallic catalysts; HREM characterization

1. Introduction

From the late 1960s, due to the successful use of bimetallic catalysts in several industrial processes, the study of these systems has received great attention

from a fundamental and applied point of view. Bimetallic catalysts could show better catalytic activity or selectivity and high resistance to deactivation compared to monometallic catalysts. Correlations between the particle microstructure and their catalytic properties have been proposed for various bimetallic systems [1–3]. This correlation between the catalytic properties and the microstructure of the metallic or bimetallic particles is very important for the design of more

*Corresponding author. Tel.: +52-61-74-4602;

fax: +52-61-74-4603.

E-mail address: miguel@ccmc.unam.mx (M. Avalos-Borja).

efficient catalysts; however, nano-particle characterization still presents challenges to materials science.

In particular for the Ni–Pt system, many experimental works have been published [4–16,31,32]. Most of them concern the study of single-crystal bulk alloys and thin films; only very few are devoted to the identification of bimetallic phases predicted in the phase diagram. In particular, for supported particles in the nano-scale this goal has not been fulfilled. The Ni–Pt phase diagram [17] shows two metastable phases below 673 K, NiPt and Ni₃Pt, that exist from 25 to 60 at.% Pt. Theoretically, both phases have superlattice structure similar to CuAu and Cu₃Au phases [18].

Studies on Pt–Ni alloy single-crystal surfaces have shown surface enrichment depending on the crystallographic orientation as well as surface reconstruction phenomena [4–7,31]. On Pt_xNi_{1–x}(1 0 0) single crystals ($x = 10$ and 25), the topmost layer was found to be enriched in Pt by preferential sputtering [4,5,7]. Studies by Gauthier et al. [6], using scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED) on Pt₅₀Ni₅₀(1 0 0), showed superstructures corresponding to (12×1) and (19×1) reconstructions with a significant enrichment in platinum. However, in the case of Pt_xNi_{1–x}(1 1 0) surfaces, the topmost layer is always Ni-rich [31].

On Pt_xNi_{1–x}(1 0 0) single crystals, Hebenstreit et al. [7] showed that with increasing platinum concentration in the surface, reconstruction to the pseudo-hexagonal Pt(1 0 0) occurred via a shifted row reconstruction and several pseudo-hexagonal $(n \times 1)$ superstructures. Bertolini [10] reported for Pt_xNi_{1–x}(1 1 1) alloys using LEED/Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low-energy ion scattering (LEIS) that the top layer was a quasi-complete Pt layer, the second one mainly consisting of Ni atoms. He also explained the influence of strain in the electronic properties of the surface atoms as the most probable reason for the chemical reactivity modification in his PtNi alloys.

Deckers et al. [11], using AES, Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and LEED, have studied the growth and annealing behavior of Pt overlayers on Ni(1 1 1). Disordered layer-by-layer and pseudomorphic growth types were observed as a function of the temperature deposition. At 523 K, a metastable surface alloy film was formed with roughly a Pt₅₀Ni₅₀ composition.

On the other hand, Fu et al. [12] have studied the growth of Ni thin films on [1 1 0] Pt surfaces at room temperature using LEED and AES. By heating these films, Ni diffused into the bulk of the substrate and AES characterization, suggested that at 523 K a Pt₅₀Ni₅₀ surface alloy was formed.

Sedlacek et al. [13] reported that the surface of Pt–Ni alloys is enriched in Pt when the thermal treatment is in H₂. However, the inverse phenomenon is observed when the system is treated in O₂. The surface enrichment in Ni is enhanced by oxidation, which was also reported by Wielers et al. [14] in Ni–Pt catalysts supported on SiO₂.

Oh et al. [15] used in situ transmission electron microscopy (TEM) to examine the influence that the addition of Ni to a Pt/graphite catalyst has in the catalytic activity. Measurements of the diffraction pattern showed that in all cases alloys were formed when the system was treated in H₂. The measured interplanar distances did not match with either NiPt or monometallic phases. The authors suggested that the measurements could correspond to the Ni₃Pt phase.

EXAFS analysis performed during temperature-programmed reduction of silica-supported platinum and nickel chlorides [16] has shown that a bimetallic phase is formed during the reduction of the catalyst precursors, and that as a function of the catalyst composition, the reduced catalyst consisted of at least one bimetallic phase (NiPt) and the pure phase of the metal which remained unalloyed. For catalysts with more than 50 at.% Ni, the authors concluded that there was either an enrichment of the bimetallic phase in Ni or the formation of a second bimetallic phase (Ni₃Pt).

Bimetallic NiPt and Ni₃Pt phases have, therefore, been suggested by some authors to be present in Ni–Pt systems; nevertheless, experimental evidence of their identification by high-resolution electron microscopy (HREM) has not been reported. In particular, it is interesting to find out if phases like those mentioned above are stable at a nano-scale; this, in view of possible applications of Ni–Pt systems as catalysts.

Accordingly, the aim of this work is to perform a systematic nano-structure characterization of bimetallic Ni–Pt, supported on silica, catalysts. Monometallic Pt and Ni catalysts and a bimetallic Ni₅₀Pt₅₀ catalyst using silica with low and high surface area as support were characterized using electron microscopy techni-

ques (TEM, HREM and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)). Digital processing techniques to enhance contrast and theoretical simulation of HREM images were also applied.

2. Experimental

Platinum, nickel and bimetallic nickel–platinum samples were prepared by incipient wetness impregnation of SiO_2 Degussa with low and high surface area ($S = 50$ and $200 \text{ m}^2/\text{g}$, hereafter noted as S50 and S200, respectively). The total metal loading was 2 wt.% and the atomic composition of the bimetallic catalysts was fixed at $\text{Ni}/\text{Pt} = 1$ (notation for these samples is $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$). The support was immersed in an aqueous solution containing the desired concentration of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) and/or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich) used as metallic precursors. After drying at 373 K, the samples were calcined in flowing air at 673 K for 2 h and then reduced in pure H_2 at 873 K for the same period of time. HREM characterization was performed using a JEOL 4000EX (resolution $< 1.7 \text{ \AA}$) and a JEOL 2010 (resolution $< 2.3 \text{ \AA}$) electron microscopes the latter equipped with NORAN (model Voyager 4.2.3) ED spectrometer for elemental chemical analysis on particles larger than $30 \text{ \AA}$. Image processing and image simulation (multi-slice method using Cerius software version 3.0 [19]) techniques were also applied. The measurements of lattice-fringe spacing and angles recorded in digital high-resolution

electron micrographs was made using computer analysis of reciprocal space parameters, according to the de Ruijter et al. method [20]. With this method, the precision is $0.001 \text{ \AA}$ for lattice spacing, and 0.1° for lattice plane angles. About 100 particles were analyzed for structural characterization by HREM.

For electron microscopy examination, the catalysts were crushed in an agate mortar and the powder was suspended in isopropyl alcohol. A drop was placed on holey carbon copper grids. The electron microscopes were calibrated using a gold thin film.

3. Results and discussion

3.1. EDS

Elemental chemical analysis data by EDS were collected from 150 particles in bimetallic catalysts. For $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$ (S50) catalyst, EDS analysis on a particle-by-particle basis is shown in Fig. 1. The histogram (% particles vs. Pt at.% in the particle) showed that metallic particles in the catalyst are clearly bimetallic within three distinct ranges: along with the nominal composition of the catalyst, Ni-rich and Pt-rich were found. About 30% of the analyzed particles were Ni-rich in the range 21–30 Pt at.%, about 13% of particles are in the nominal range (51–60 Pt at.%) and finally about 32% of particles showed Pt-rich compositions (81–100 Pt at.%). In this last group, Pt-only particles (8%) were identified. No Ni-

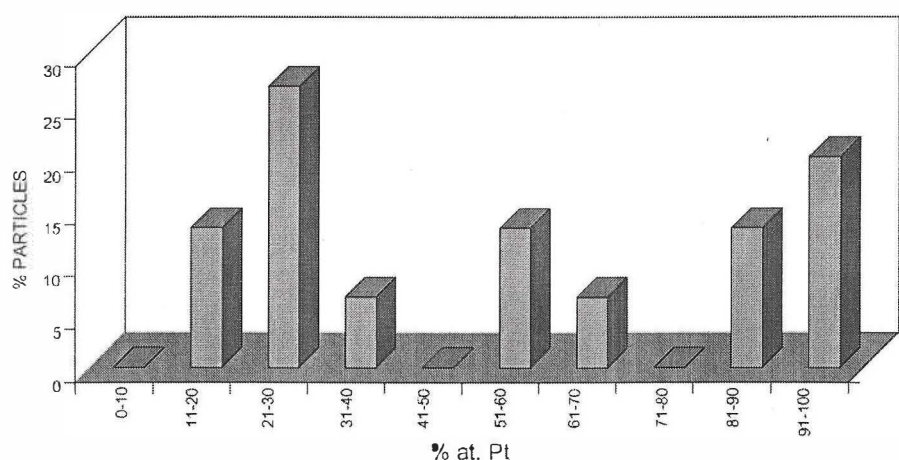


Fig. 1. Atomic percentage distribution (% particles vs. Pt at.%) as obtained by EDS analysis in $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$ catalyst.

Table 1

Particle percentage showing single or bimetallic compositions determined by EDS analysis in Ni₅₀Pt₅₀ catalysts

Ni ₅₀ Pt ₅₀	Pt-only	Alloyed	Ni-only
S50 ^a	8	92	–
S200 ^b	5	95	–

^a SiO₂ with $S = 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

^b SiO₂ with $S = 200 \text{ m}^2/\text{g}$.

only particles were detected. The same tendency of results was observed in the Ni₅₀Pt₅₀/SiO₂ (S200) sample; however, the relative number of particles being single or bimetallic was slightly different. This fact could be associated with the support area and the different mobility of the metal species during the activation treatment. Table 1 summarizes the results in terms of occurrence of the various compositions identified in the bimetallic catalysts.

3.2. Conventional TEM

Typical conventional bright field images of Pt, Ni and Ni₅₀Pt₅₀ catalysts are shown in Fig. 2. The diameter of about 750 particles was measured to obtain the mean particle size and particle size distribution. Independent of the support ($S = 50$ or $200 \text{ m}^2/\text{g}$), the following morphological features were observed:

1. In Pt/SiO₂ sample (Figs. 2a and d), the metallic particles showed high contrast and regular geometries with a tendency, in some cases, to acquire hexagonal profile. According to works in the literature [21] this shape corresponds to a cubo-octahedral.
2. In Ni/SiO₂, nickel nano-particles presented predominantly weak contrast and irregular geometries (Figs. 2c and f). In minor proportion compared to Pt/SiO₂ samples, particles with regular morphology were also observed.
3. In Ni₅₀Pt₅₀/SiO₂ samples (Figs. 2b and e), particles showed mainly rounded and faceted morphologies although some particles with irregular geometry were observed.
4. The increase in the surface area of the support allows a better dispersion of the metallic phase as clearly demonstrated by the decrease in particle

size (Table 2). For Ni and Ni₅₀Pt₅₀ samples, the silica support with a surface area of $200 \text{ m}^2/\text{g}$ leads to a substantial enhancement of the metal dispersion. The particle size distribution is shown in Fig. 3.

3.3. HREM

3.3.1. Pt/SiO₂ catalysts

Typical HREM images of Pt/SiO₂ catalysts (S50 and S200) (Fig. 4) showed regular geometries and no defects in the crystal lattice were observed. According to literature [21], the image shown in Fig. 4a is a cubo-octahedral particle in the [0 1 1] orientation. Theoretical simulation of the image by the standard multislice method is shown in the inset.

Fig. 4b shows a cubo-octahedral Pt particle with lattice planes $d_{111} = 2.27 \text{ \AA}$ and size of $40 \text{ \AA}$ near [1 2 3] orientation. Also in the inset, the theoretical simulation of the image is presented.

3.3.2. Ni/SiO₂ catalysts

Opposite to particle morphologies observed in the Pt/SiO₂ catalysts, the nickel particles in Ni/SiO₂ catalysts presented irregular morphologies with a tendency to “wet” the support as shown in the images presented in Fig. 5a. Fig. 5b shows an irregular very thin shaped particle with low contrast. In particular, this property is clearly linked to the interaction of the Ni phase with the support and has been recognized as one of the mechanisms whereby the support can influence the exposed crystal facets and, consequently, the catalytic behavior [22]. It is important to recall that the samples have been submitted to a calcination–reduction treatment. The wetting phenomenon has been explained on the basis of a decrease in the

Table 2

Mean particle size ($\text{\AA}$) of metallic particles as a function of the support area

Sample	SiO ₂	
	S50 ^a	S200 ^b
Pt	185	109
Ni ₅₀ Pt ₅₀	174	76
Ni	182	69

^a SiO₂ with $S = 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

^b SiO₂ with $S = 200 \text{ m}^2/\text{g}$.

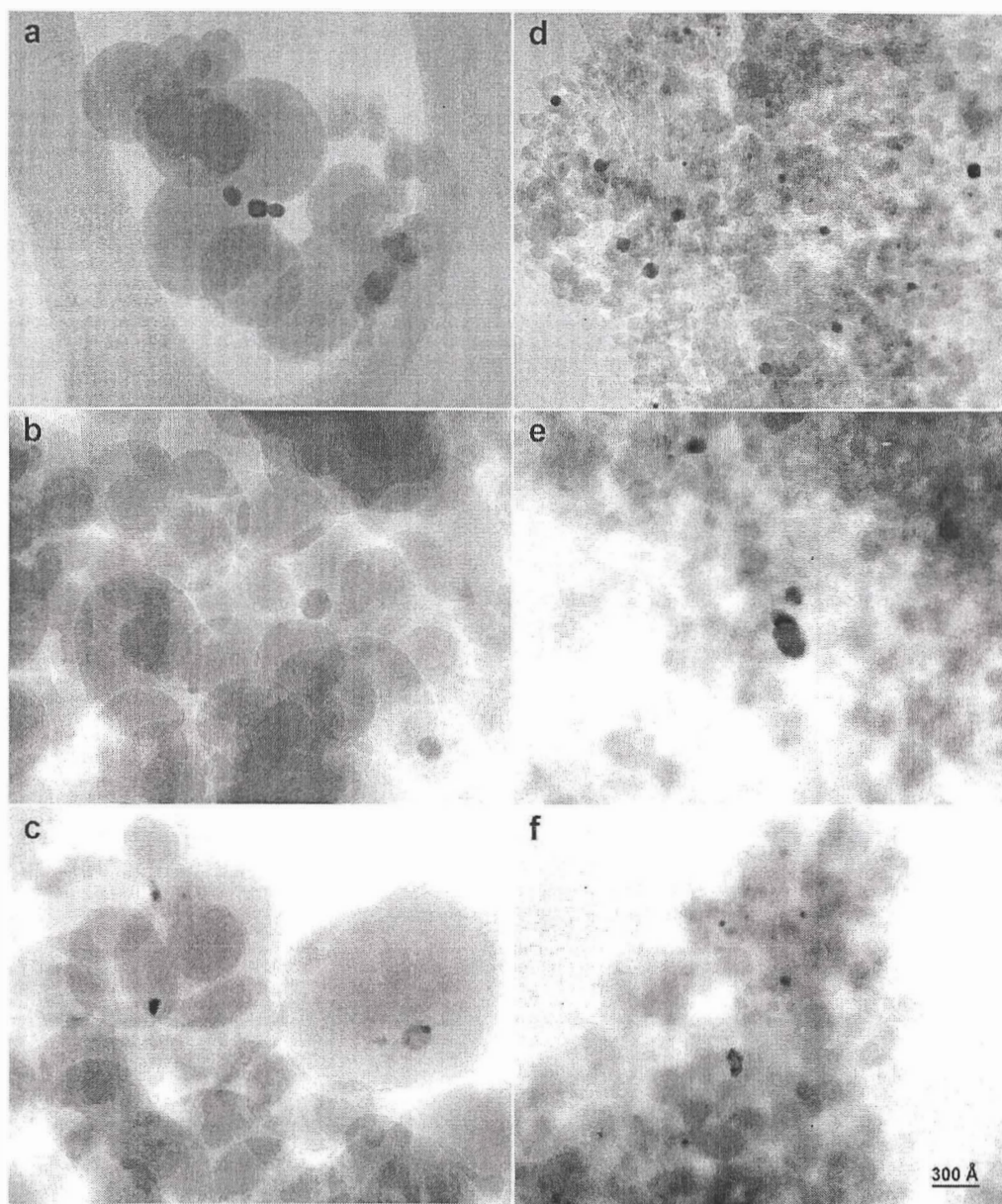


Fig. 2. Typical TEM bright field images of Ni, Pt and $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ catalysts on low and high surface area SiO_2 (S50 and S200, respectively): (a) Pt/S50; (b) $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ /S50; (c) Ni/S50; (d) Pt/S200; (e) $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ /S200; (f) Ni/S200.

interfacial energy at Ni-oxide/support interface, which would cause the Ni-oxide to spread [23]. Moreover, metal re-dispersion due to calcination–reduction treatments is documented in the literature [24,25,33].

Particles like these may be the result of strong interactions with the support. Some lattice measure-

ments ($d_{111} = 2.41 \text{ \AA}$ and $d_{200} = 2.01 \text{ \AA}$) in Ni/SiO₂ catalysts showed the presence of NiO phase.

3.3.3. $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$ catalysts

Figs. 6a and 7a show typical HREM images of particles in $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$ catalysts. In Fig. 6a, a

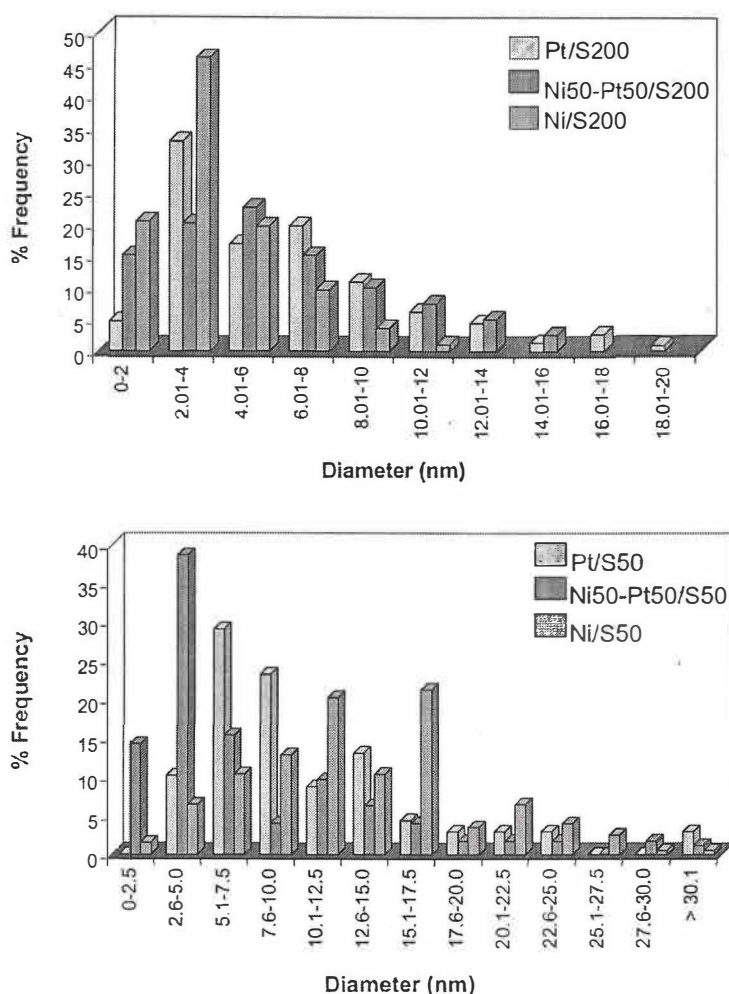


Fig. 3. Particle size distribution in Pt, Ni and Ni₅₀Pt₅₀ catalysts supported on low and high surface area SiO₂ (S50 and S200).

particle showing atomic resolution is presented. Three different distances (A , B , C) were measured in the hexagonal point arrangement (FFT in the inset), which ratios are, respectively, $A/B = 1.15$, $A/C = 1.14$ and angles ($\alpha \approx 54.5^\circ$, $\beta \approx 71^\circ$). For a crystal with an f.c.c. structure in the $[0\ 1\ 1]$ orientation, the A/B ratio is 1.155, and the angles between atomic positions are $\alpha = 54.74^\circ$ and $\beta = 70.52^\circ$ [26]. In light of these results, we can conclude that this particle has an f.c.c. structure in $[0\ 1\ 1]$ orientation. The measured interplanar distances, $d_1 = 1.82\ \text{\AA}$ and $d_2 = 2.15\ \text{\AA}$, are very close to Ni₃Pt phase ($d_{200} = 1.82\ \text{\AA}$ and $d_{111} = 2.11\ \text{\AA}$), which correspond to crystallo-

graphic planes that should be observed in f.c.c. crystals in $[0\ 1\ 1]$ zone axis orientation. On the other hand, the FFT in Fig. 6a points out to the existence of a twin boundary (shown by arrow in the image). The A and B distances identified in the figure, justify the f.c.c. structure (Ni₃Pt) for the right side of the twinning. On the other hand, measures in the left side of the twin boundary point out to an f.c.c. distorted structure or a tetragonally distorted structure. In Table 3, we compare the experimental measurements with the reported lattice spacing for Pt, Ni, Ni₃Pt and NiPt phases. Values corresponding to planes in Ni₃Pt and NiPt phases were taken from

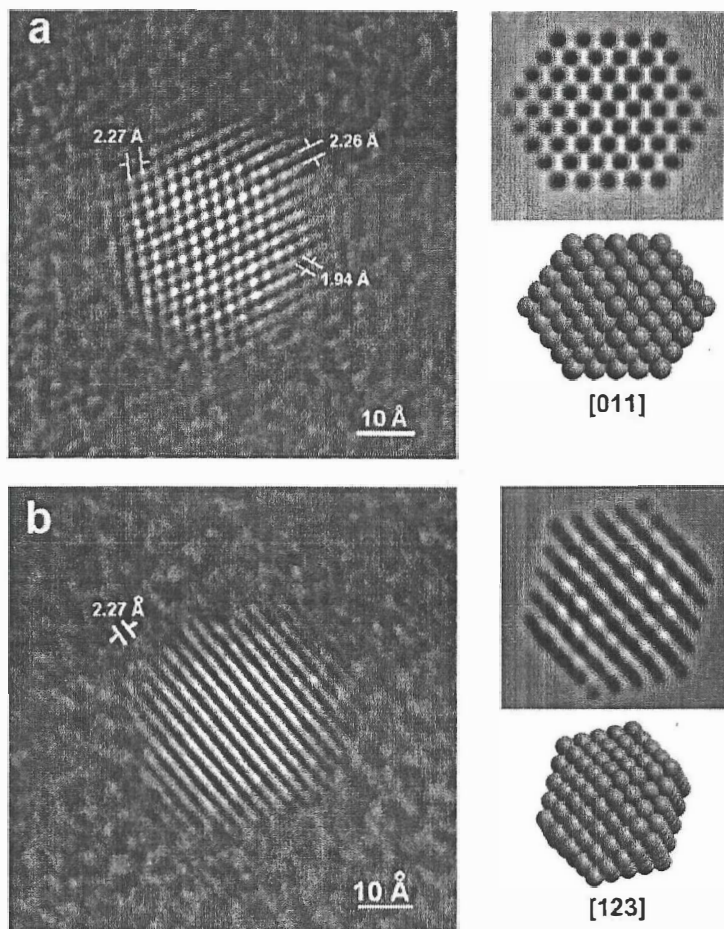


Fig. 4. HREM images of Pt particles in Pt/SiO₂ catalysts. Inset shows the respective image simulation and cubo-octahedral model particle calculated using a rigid spheres model: (a) Pt/S50 catalyst; (b) Pt/S200 catalyst.

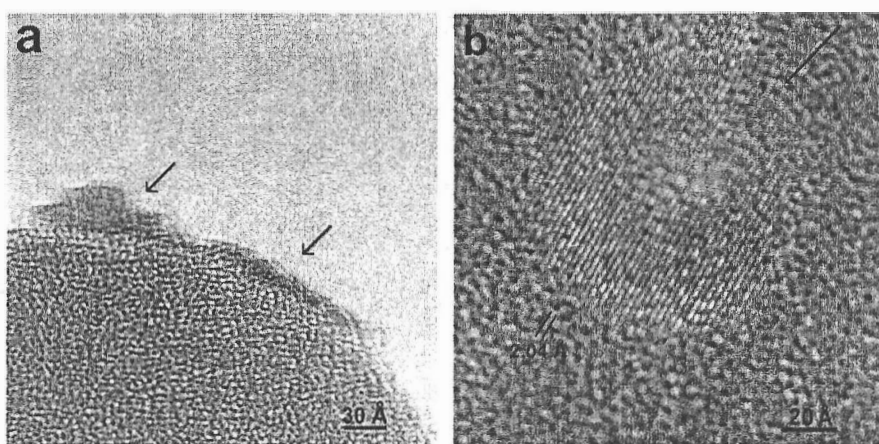


Fig. 5. Typical HREM images of Ni/SiO₂ catalysts. (a) particles showing tendency to wet the support; (b) particle with irregular shape and interplanar distance of 2.04 Å corresponding to Ni (111).

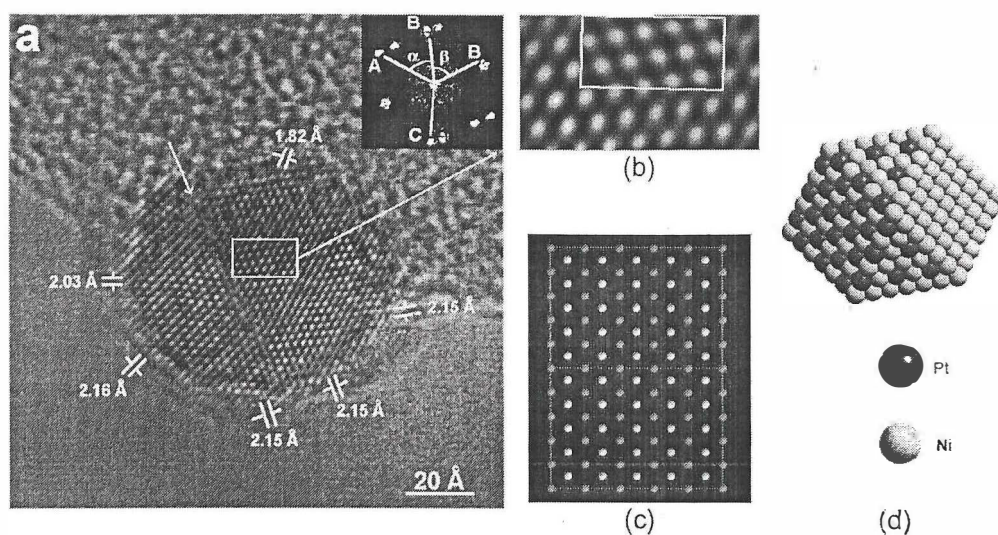


Fig. 6. (a) HREM image of a nano-particle in the $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{S50}$ catalyst with interplanar distances close to Ni_3Pt phase in the $[0\ 1\ 1]$ orientation. (b) Magnification of the small area defined in (a), with the simulated HREM image of Ni_3Pt phase shown in the inset. (c) Ni and Pt positions in the crystal lattice in $[0\ 1\ 1]$ orientation. (d) Cubo-octahedral model for this particle.

the Thermochemical and Physical Properties software (TAPP) [27].

Fig. 6b shows a magnification of the small area defined in Fig. 6a and in the inset is shown the simulated image of this lattice. Fig. 6c shows the

Ni and Pt atomic positions in the crystal lattice in the $[0\ 1\ 1]$ orientation. Finally, Fig. 6d shows the cubo-octahedral model for this particle.

Fig. 7 shows a particle of about 60 Å belonging to $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{S200}$ catalyst presenting lattice defects as

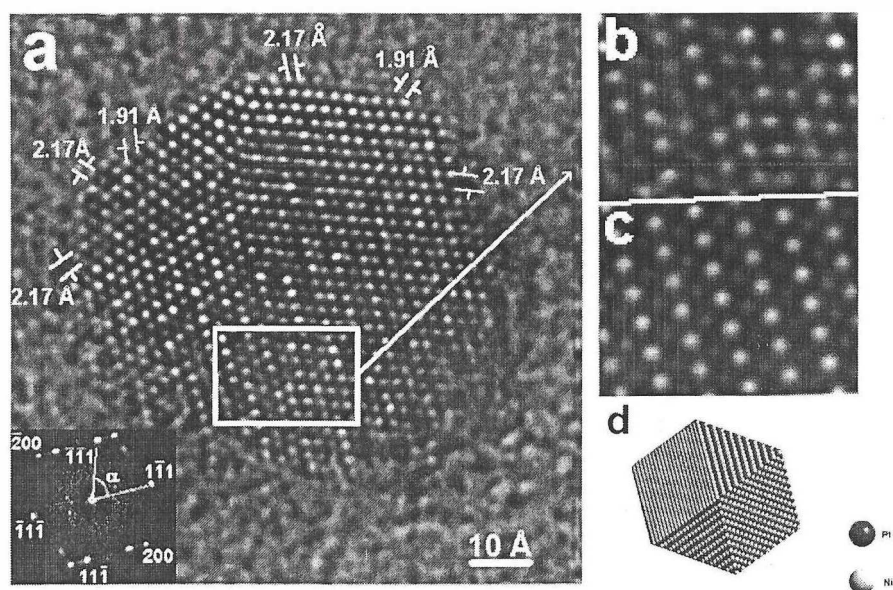


Fig. 7. (a) HREM image of $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{S200}$ catalyst, showing a particle with interplanar distances close to NiPt in $[0\ 1\ 1]$ orientation. (b) Magnification of the area defined in (a) showing a superstructure. (c) NiPt HREM simulated image. (d) Cubo-octahedral model of this particle.

Table 3
Interplanar distances measured in the particle shown in Fig. 6
(Ni₅₀Pt₅₀/S50)

Phase	d_{hkl} (Å) (h k l) at $d_{exp} = 2.15$	d_{hkl} (Å) (h k l) at $d_{exp} = 1.82$
Pt	2.26 (1 1 1)	1.96 (2 0 0)
Ni	2.03 (1 1 1)	1.76 (2 0 0)
Ni ₃ Pt	2.11 (1 1 1)	1.82 (2 0 0)
NiPt	2.15 (1 1 1)	1.91 (2 0 0), 1.79 (0 0 2)

twinning. This is more clearly observed in the FFT of the particle shown in the inset. The measured interplanar distances $d_1 = 2.17$ Å and $d_2 = 1.91$ Å are very close to NiPt phase ($d_{111} = 2.15$ Å and $d_{200} = 1.91$ Å). In the same particle, a superlattice structure is observed (Fig. 7b) which was confirmed by the simulation of the NiPt image (Fig. 7c) in [0 1 1] orientation. A model particle calculated using Cerius software, is shown in Fig. 7d. Superlattices as NiPt are known as L1₀ in the Strukturbericht notation and have tetragonal symmetry [28].

HREM images of particles of Ni₅₀Pt₅₀/S200 catalyst are observed in Fig. 8. A particle near to [1 1 1] orientation with interplanar distances $d_{011} = 2.57$ Å and $d_{110} = 2.72$ Å corresponds to NiPt phase, as can be seen in Fig. 8a. In Fig. 8b, we show a Ni₃Pt particle with a superlattice structure in [0 1 1] orientation, as confirmed by the simulated image shown in the inset.

In agreement with this work, Jentys et al. [16] identified by EXAFS the NiPt phase in Ni₅₀Pt₅₀/SiO₂ catalysts. Additionally, by using HREM (which has a much better spatial resolution) we were able to identify the Ni₃Pt phase.

In some cases, particles like the one shown in Fig. 9 appeared. Lattice defects as dislocation (shown by arrow) and twinning are observed. On the other hand, measurements of the lattice spacing did not agree with platinum or intermetallic phases. Differences in lattice contrast along the particle are observed perhaps due to surface roughness [29], but no core-shell particles were observed, as reported by Matthews [30].

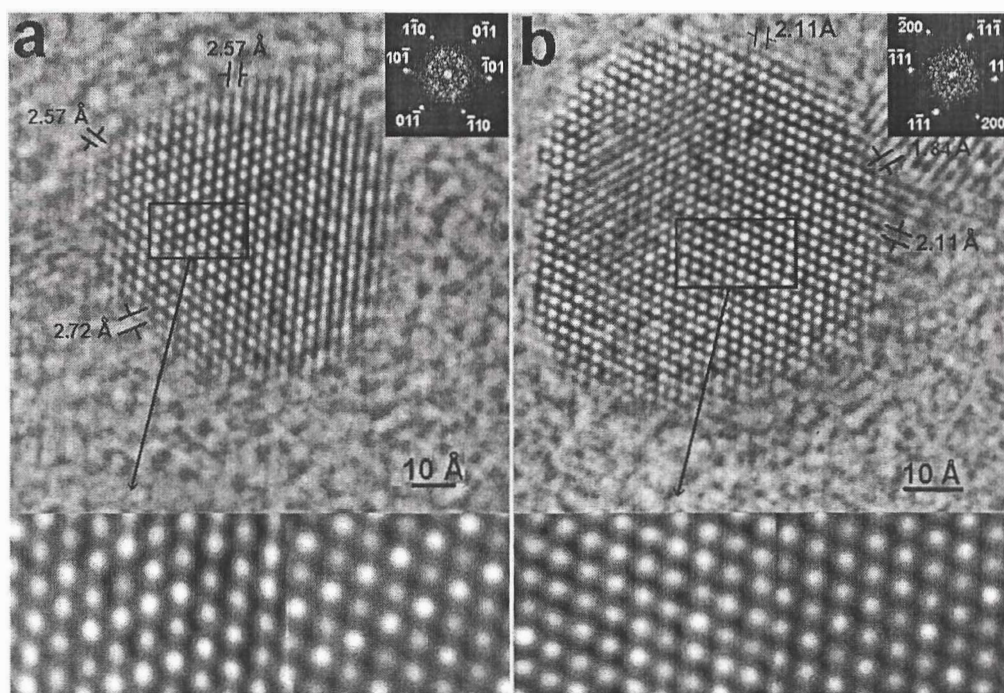


Fig. 8. HREM image of particles in Ni₅₀Pt₅₀/S200 catalyst showing interplanar distances according to (a) NiPt in [1 1 1] direction and (b) Ni₃Pt in [0 1 1] orientation, respectively. In the lower part of each image, experimental (left) and simulated superstructure (right) images are shown.

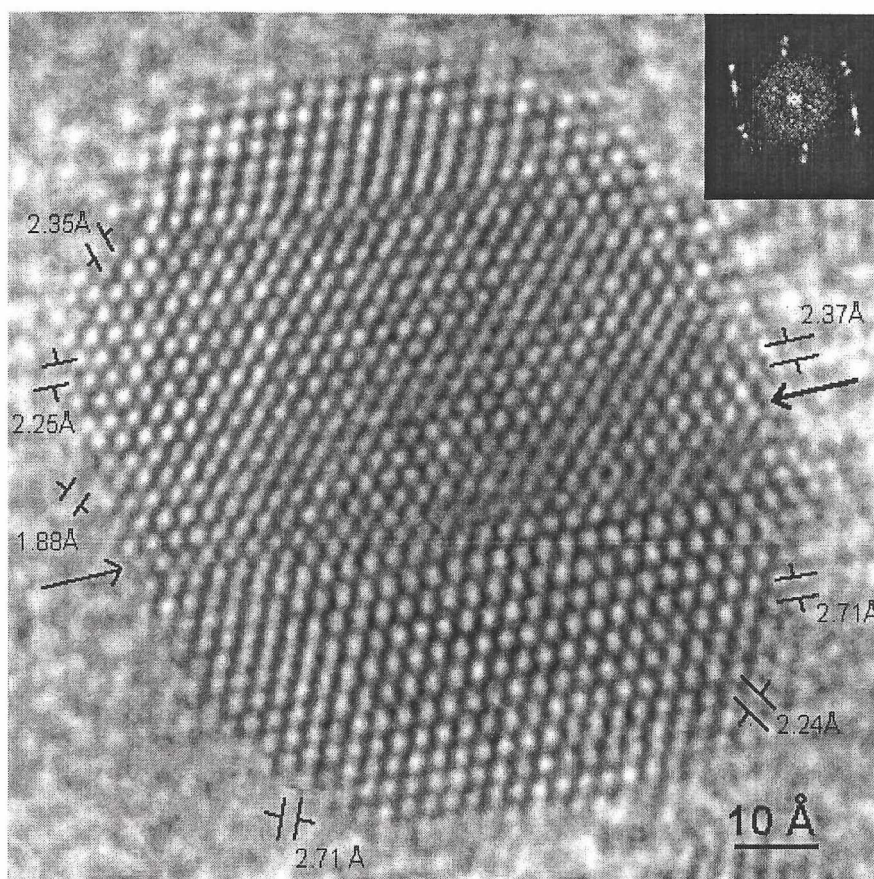


Fig. 9. Nano-particle in $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{S200}$ catalyst, severely distorted showing defects as twinning and dislocation (shown by arrow).

4. Conclusions

$\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$ catalysts were characterized by TEM, HREM, EDS and computational techniques. Monometallic Pt/SiO_2 and Ni/SiO_2 samples were taken as reference. EDS analysis showed that more than 95% of the analyzed particles were alloyed with a broad metal composition. Some Pt-only particles were detected but no Ni-only particles were identified.

HREM characterization showed that bimetallic particles presented predominantly cubo-octahedral shapes. Image analysis evidenced f.c.c. superlattice structures of Ni_3Pt phase. Some other superlattice structures were identified as NiPt phase. Crystalline defects as twinings and dislocations were also observed to be present in the bimetallic particles.

Simulated model particles of NiPt and Ni_3Pt phases indicated the formation of cubo-octahedral particles

with different types of surfaces including Ni–Pt mixtures and Ni-only.

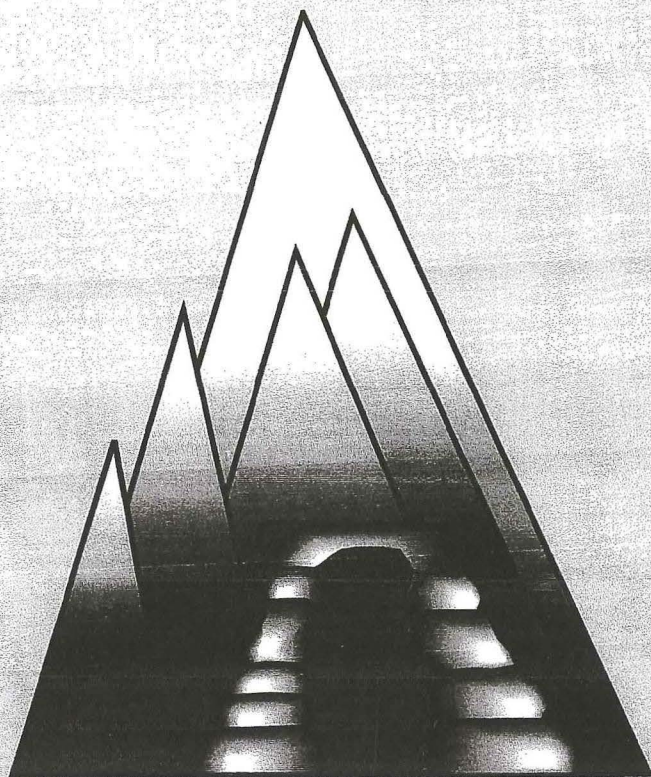
Acknowledgements

The authors would like to thank Raquel Cruz, Ma. Eufemia Fernández, Luis Rendón, Francisco Ruiz, J. Ascencio and Antonio Gómez for technical assistance. Also, financial support from CONACyT (Grant 3795P-A) and a scholarship to one of us (J. Arenas-Alatorre) is acknowledged.

References

- [1] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York, 1983.
- [2] V. Ponce, W.M. Sachtler, *J. Catal.* 24 (1972) 250.

- [3] V. Ponec, G.C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [4] M. Schmid, A. Biedermann, S.D. Bohmig, P. Weigand, P. Varga, *Surf. Sci.* 318 (1994) 289.
- [5] P. Weigand, B. Jelinek, W. Hofer, P. Varga, *Surf. Sci.* 301 (1994) 306.
- [6] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. Rundgren, M. Hammar, M. Gothelid, *Surf. Sci.* 327 (1995) 100.
- [7] W. Hebenstreit, G. Ritz, M. Schmid, A. Biedermann, P. Varga, *Surf. Sci.* 388 (1997) 150.
- [8] P. Varga, M. Schmid, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 287.
- [9] A.S. Bommannvar, P.A. Montano, M.J. Yacamán, *Surf. Sci.* 156 (1985) 426.
- [10] J.C. Bertolini, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 15.
- [11] S. Deckers, S. Offerhaus, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, *Surf. Sci.* 237 (1990) 203.
- [12] T.I. Fu, C. Liao, C.S. Shern, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (5) (1993) 2407.
- [13] J. Sedlacek, L. Hilaire, P. Legare, G. Maire, *Surf. Sci.* 115 (1982) 541.
- [14] A. Wielers, G. Zwolsman, G. van der Grift, J.W. Geus, *Appl. Catal.* 19 (1985) 187.
- [15] S.G. Oh, N.M. Rodríguez, R.T.K. Baker, *J. Catal.* 136 (1992) 584.
- [16] A. Jentys, B.J. MacHugh, G. Haller, J. Lercher, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1324.
- [17] C.E. Dahmani, M.C. Cadeville, J.L. Morán-López, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1208.
- [18] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York, 1996.
- [19] Cerius Version 3.0, Molecular Simulation Incorporation, 1997, San Diego, CA.
- [20] W.J. de Ruijter, R. Sharma, M.R. McCartney, D.J. Smith, *Ultramicroscopy* 57 (1995) 409.
- [21] J.A. Ascencio, C. Gutiérrez Wing, M.E. Espinosa, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, M. José-Yacamán, *Surf. Sci.* 396 (1998) 349.
- [22] M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, *Kinetic of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1984, p. 203.
- [23] A.A. Dadye, D. Logan, K.J. Blankenburg, *Ultramicroscopy* 34 (1990) 47.
- [24] J. Okal, H. Kubicka, L. Kepinski, L. Krajczyk, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 161.
- [25] T. Ueckert, R. Lamber, N.I. Jaeger, U. Schubert, *Appl. Catal. A* 155 (1997) 75.
- [26] J.W. Edington, *Electron diffraction in the electron microscope*, in: N.V. Philips (Ed.), *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Vol. II, Philips Technical Library, Bindhoven, 1975.
- [27] *Thermochemical and Physical Properties (TAPP)*, E.S. Microwave 2324 Wade Court, Hamilton, OH, 1996.
- [28] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, An Advanced Textbook in Physical Metallurgy*, Pergamon Press, New York, 1965.
- [29] M. José-Yacamán, G. Díaz, A. Gómez, *Catal. Today* 23 (1995) 161.
- [30] J.W. Matthews, *Epitaxial Growth*, Part B, Academic Press, New York, 1975.
- [31] Y. Gauthier, R. Baudoing, M. Lundberg, J. Rundgren, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1500.
- [32] J.M. Domínguez, A. Vazquez, A.J. Renouprez, M.J. Yacamán, *J. Catal.* 75 (1982) 101.
- [33] D. Potocsna-Petru, J.M. Jablonski, J. Okal, L. Krajczyk, *Appl. Catal. A* 175 (1998) 113.



1995

14th North American Meeting
of the
Catalysis Society

**Technical Program
Abstracts**

10:30am Presenter: Gabriela Diaz

Characterization by HREM of Pt-Ni/SiO₂ Catalysts.

Jesus A. Arenas-Alatorre, Antonio Gómez-Cortés and Gabriela Diaz; Instituto de Fisica, U.N.A.M.; México City, México.

The combined catalytic effect of Pt-Ni alloys has been investigated on small particles, however, very few correlations between their catalytic activity and their structure or alloy phases have been reported [1].

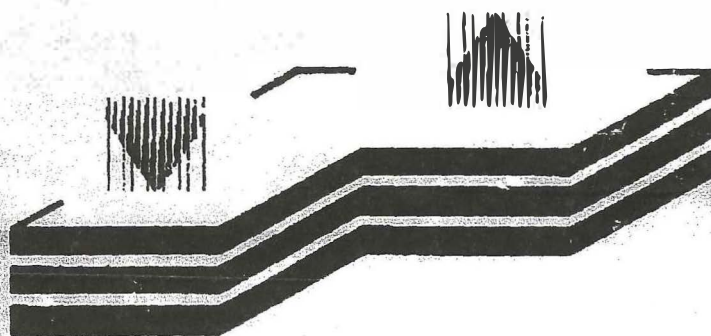
The aim of this work is to characterize by physical and chemical techniques, a series of Ni/SiO₂, Pt/SiO₂ and Ni-Pt/SiO₂ catalysts. Information about crystallinity, alloy phases, morphologies and distribution of metallic particle sizes was obtained by High Resolution Electron Microscopy (HREM) and conventional TEM performed in JEOL-4000EX and JEOL-100CX microscopes, respectively. In addition, computer simulation and image digitalization techniques were used. The MCP hydrogenolysis at 340°C was used as probe for the chemical characterization of the surface. Supported Pt, Ni, and Pt-Ni alloys were prepared by incipient wetness impregnation of a SiO₂ (Cab-O-Sil, S=200 m²/g) with hexachloroplatinic acid (H₂PtCl₆ · 6H₂O) and nickel chloride (NiCl₂ · 6H₂O) solutions. The metal loading was 2 wt% and the bimetallic atomic composition Pt₅₀Ni₅₀. The samples were calcined at 400°C for 2 hours; and then, reduced in H₂ at the same temperature.

The results of the characterization by TEM and HREM showed particles with mixed morphologies in the Ni/SiO₂ catalyst and regular ones (faceted particles) in the Pt/SiO₂ and Ni-Pt/SiO₂ catalysts, in some cases twinned particles were observed. In the bimetallic catalyst, a Ni₃Pt alloy was present as identified from lattice spacing measurements, but also Pt particles were present. In a parallel work [2], Ni-Pt/C nanoparticles were grown by submitting the sputtered thin films to reduction in a H₂ flow of 1 ml/s at 500°C for two hours. Ni₃Pt and NiPt alloys phases were identified. These results were confirmed by computer simulation of the experimental images of these phases.

The catalytic activity and selectivity for the MCP hydrogenolysis in the NiPt/SiO₂ is closer to that observed for the Pt/SiO₂ monometallic catalyst. On the contrary, on NiPt/Al₂O₃ catalysts [3] the behavior is more alike to that of the Ni monometallic catalyst. The lack of Ni monometallic particles and the presence of dual sites (Ni₃Pt) and Pt particles in the NiPt/SiO₂ may explain the observed behavior. When supported on Al₂O₃, the occurrence of Ni monometallic particles may be responsible of the catalytic properties of the catalysts.

**REVISTA DE LA
ACADEMIA DE CATALISIS
ACAT, A.C.**

REVISTA DE LA ACADEMIA DE CATALISIS, ACAT, A.C. VOL.2, NO.1, 1997



**III SEMINARIO NACIONAL
DE CATALISIS HETEROGENEA**

CATALIZADORES BIMETALICOS Ni-Pt/SiO₂ :CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION

Jesús A. Arenas-Alatorre^{*a}, Miguel Avalos-Borja^{} y Gabriela Díaz-Guerrero^{***}**

^{*}ININ, Carretera México Toluca, Km 36.5, Salazar Edo. de México. ^aCICESE, Km 107 carretera Tijuana-Ensenada Apdo. Postal 2732, Ensenada, B.C. México. ^{**}IFUNAM, Laboratorio de Ensenada, Apdo Postal 2681 22800, Ensenada, B.C. México. ^{***}IFUNAM, Apdo. Postal 20-364, C.P. 01600, México, D.F.

El sistema Pt-Ni ha sido estudiado y caracterizado utilizando numerosas técnicas tanto físicas como químicas, sin embargo, estudios de caracterización utilizando la Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM) no han sido reportados. El objetivo de este trabajo es la caracterización de catalizadores Pt-Ni/SiO₂ por HREM, con especial atención a la posible identificación de fases bimetalicas. El diagrama de fases del sistema reporta dos fases metaestables en el estado másico, NiPt y Ni₃Pt, las cuales aparecen a concentraciones de 25 a 60% at de Pt. Sin embargo, evidencias experimentales de su identificación no han sido proporcionadas. Es interesante por lo tanto, determinar si fases como las anteriormente señaladas se observan a nivel de nanopartículas. Información sobre la cristalinidad, fases, morfología y distribución de tamaño de partícula será presentada.

Los catalizadores fueron preparados utilizando el método de impregnación por mojado incipiente de sílice comercial con áreas superficiales de 50m²/g y 200m²/g. Se utilizaron como precursores metálicos al ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆•6H₂O) y cloruro níqueloso (NiCl₂•6H₂O) y/o nitrato de níquel Ni(NO₃)₂. El contenido metálico total fue 2% en peso y se prepararon para cada serie 3 catalizadores de composición atómica 100 Pt, Ni50Pt50 y 100Ni. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos diversos. La caracterización de las muestras se llevó a cabo utilizando microscopios JEOL 4000EX, Jeol 2010 y 100CX. Adicionalmente se utilizaron técnicas de digitalización y simulación de imágenes. Los catalizadores fueron paralelamente caracterizados utilizando reducción termoprogramada (TPR).

En función del soporte y de la/las fases metálicas en el catalizador fueron observadas morfologías diversas tales como irregulares, facetadas y macladas. Para el catalizador bimetalico una superred con estructura fcc fue identificada (posiblemente Ni₃Pt) (1).

Los estudios de TPR en los catalizadores mostraron para el caso de los catalizadores monometálicos, perfiles similares a los reportados en la literatura (2), sin embargo para el caso bimetalico, los perfiles obtenidos indican la posible presencia de fases bimetalicas, en buen acuerdo con las imágenes de HREM.

(1) Arenas- Alatorre J.A. and Schabes-Retchkiman P., CEM13, Paris, 1994.

(2) Nicholas W. Hurst, Stephen J. Gentry and Alan Jones, Catal. Rev. Sci.

Microstructural characterization of bimetallic Ni-Pt catalysts supported on SiO₂

J. Arenas-Alatorre, M. Avalos-Borja* and G. Díaz-Guerrero[†]

CICESE, Apdo. Postal 2732, Ensenada B.C., ININ, Carr. México Toluca, Km 36.5, Salazar Edo. de México.

*Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM, Apdo Postal 2681, C.P.22800 Ensenada, B.C., México.

[†]IFUNAM, Apdo. Postal 20-364, C.P. 01000, México, D.F.

Ni-Pt supported catalysts have been characterized by numerous physical techniques, however, High Resolution Electron Microscopy (HREM) has not been used for this purpose. Therefore, the main objective of this work is the HREM characterization of Ni-Pt catalyst supported on SiO₂. Special attention was placed into the identification of bimetallic phases. The Ni-Pt phase diagram system [1] reports two metastable phases: NiPt and Ni₃Pt, that exist between 25 to 60 at % of Pt. However, experimental evidences of their identification have not been reported in these catalysts. It is interesting to find out if phases like the previously indicated are stable at a nano scale.

Samples were prepared by incipient wetness impregnation of SiO₂ (superficial areas of 50 and 200m²/g). H₂PtCl₆•6H₂O, NiCl₂•6H₂O and Ni(NO₃)₂ were used as metallic precursors. The total metal loading was 2 wt.% and the atomic composition of the bimetallic catalyst was fixed at Ni/Pt= 1. The samples were calcined at 400 °C for 2h and reduced in H₂ at 600 °C for the same time. HREM characterization was performed using a JEOL 4000EX and a JEOL 2010 electron microscopes. Image processing and image simulation techniques were also used. In addition, thermo programmed reduction (TPR) experiments were performed.

The results of the characterization by TEM and HREM showed particles with mixed morphologies in the Ni/SiO₂ catalyst and regular ones (faceted particles) in the Pt/SiO₂ and Ni-Pt/SiO₂ catalysts (figure 1). In particular, in the bimetallic catalysts, regardless of the support and precursor, particles with fcc structures were identified with interplanar distances close to those of Ni₃Pt phase [2]. The figure 2 shows a particle with interplanar distances of 2.15Å and 1.82Å than can be assigned to (111) and (200) planes, therefore, the particle would be Ni₃Pt in [011] orientation. Particles with defects like the one shown in figure 3 were observed in ~70% of the analyzed particles in the bimetallic catalysts. Interplanar distances at the left hand side of the particle shown in figure 3, are close to Pt in the [011] direction, and in the right hand side, are close to NiPt in [011] orientation.

In the particle shown in figure 4, stacking faults and twinning are present, differences in contrast along the bimetallic particle are observed, perhaps due to surface roughness [3]. The interplanar distances measured on the left upper side are near to NiPt phase. On other hand, TPR studies of the bimetallic catalyst indicated the formation of bimetallic phases, in good agreement with the HREM analysis.

This work is a contribution to the knowledge of substrate and precursor influence on crystalline phases, particle size, morphology and crystalline defects occurring in these Ni-Pt/SiO₂ catalyst. This information is important for the understanding of the catalytic behavior of this system when compared to Pt and Ni monometallic catalyst. Catalytic activity experiments are in progress.

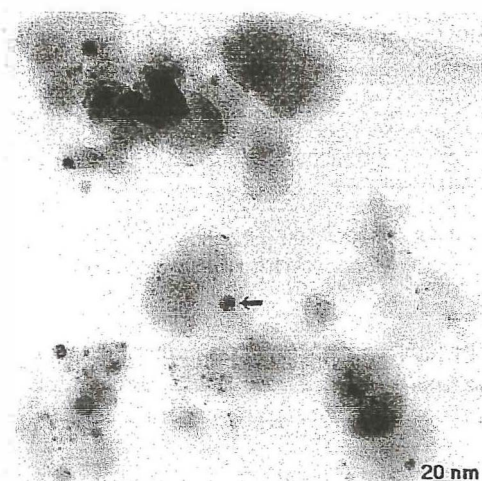


Fig 1.- Bright field image of nanoparticles in the catalyst $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$. Superficial area $\text{SiO}_2 = 50\text{m}^2/\text{gr}$

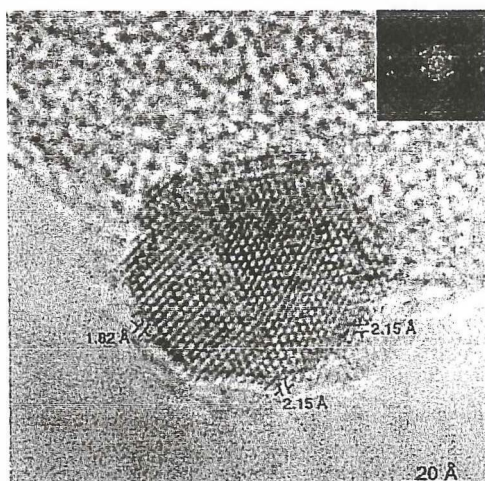


Fig.2.- HREM image of a particle in the catalyst $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$. Superficial area $\text{SiO}_2 = 50\text{m}^2/\text{gr}$

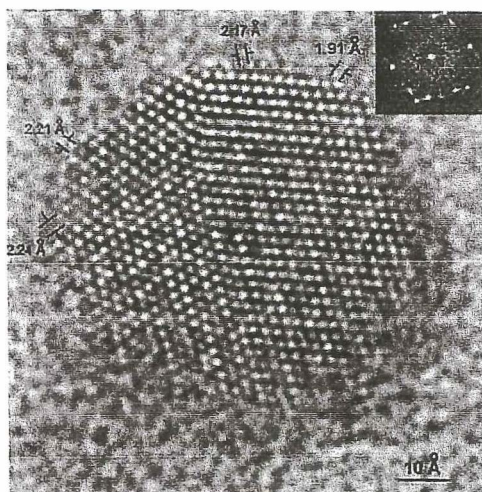


Fig.3.- Nanoparticle of the catalyst $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$. Superficial area $\text{SiO}_2 = 200\text{m}^2/\text{gr}$.

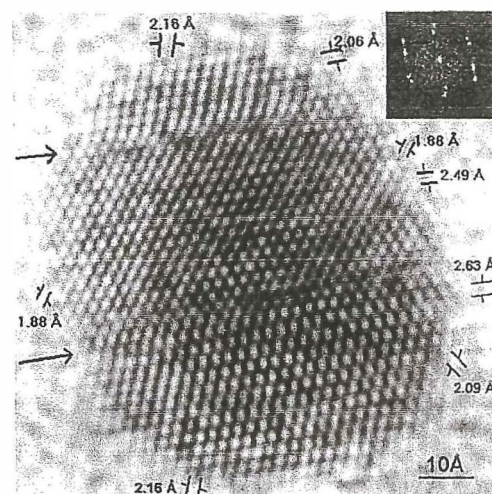


Fig.4.- Nanoparticle of 80 Å in the catalyst $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{SiO}_2$. Superficial area $\text{SiO}_2 = 200\text{m}^2/\text{gr}$

References

1. Dahmani, M.C Cadeville, and J.L. Moran-López. *Physical Review Letters* 55(11)(1985)1208.
- 2.-Arenas-Alatorre J. and Schabes-Retchkiman P., *ICEM13, Paris*, 1994
- 3.-José-Yacamán M., Díaz G. and Gómez A., *Catalysis Today* 23(1995) 161.

Acknowledgments

We are grateful to L. Rendón V., F. Ruiz, R. Cruz Colín., S. Tehuacanero and A.Gómez-Cortés for technical help.