



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**PREPARACION Y CARACTERIZACION QUIMICA Y
ESTRUCTURAL DE LAS NANOPARTICULAS
BIMETALICAS DE PLATINO Y PALADIO DEPOSITADAS
EN SILICE.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERIA
QUIMICA -MATERIALES- METALURGIA

PRESENTA :
M. EM C. NANCY EDITH CASTILLO HERNANDEZ

TUTOR:
RAMIRO PEREZ CAMPOS

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dra Tatiana Klimova.	(FQ-UNAM)
Vocal 1:	Dr. Lauro Bucio Galindo	(IF-UNAM)
Secretario:	Dr. David Diaz	(FQ-UNAM)
Suplente 1:	Dr. Ramiro Perez Campos	(ICF-UNAM)
Suplente 2:	Dra. Luz Arcelia Garcia Serrano	(ESIT-IPN)

Lugar de desarrollo de la tesis:

Laboratorio de Catálisis y Materiales de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional.

TUTOR DE TESIS:
RAMIRO PEREZ CAMPOS

Ramiro Pérez Campos
FIRMA

**Agradecimiento a las siguientes personas e instituciones
por su colaboración:**

Dra Lucia Diaz Barriga Arceo. (ESIQIE-IPN):	Análisis de Resultados de DRX Y HREM
Dr. Sergio Odin Flores Valle (ESIQIE-IPN)	Análisis de Resultados de reacción.
Dra. Maria de Jesus Martinez Ortiz (ESIQIE-IPN)	Análisis de Resultados de TPR.
Dr. Miguel Angel Valenzuela Zapata. (ESIQIE-IPN).	Acceso al laboratorio de Catálisis.
Dra. Luz Arcelia Garcia Serrano: (ESIT-IPN).	Evaluación de Reacción.
Dr. Ramiro Pérez Campos (ICF-UNAM).	Por la dirección de la tesis y apoyo incondicional en todo momento.
Dra. Tatiana Klimova .Berestneva (FQ-UNAM)	Por sus valiosas observaciones.
Dr. Lauro Bucio Galindo (IF-UNAM)	Por sus contribuciones a este trabajo.
Dr. David Diaz (FQ-UNAM)	Por sus valiosos recomendaciones y sugerencias

A la máxima casa de estudio y a la facultad de química por brindarme la oportunidad de formar parte de sus estudiantes..

Beca otorgada por el CONACYT 27981-U

Dedicatorias

A mis padres por el apoyo incondicional a lo largo de todo este proceso.

Con dedicatoria especial a mis hermanas Graciela y Elizabeth, así como a mis sobrinas Gladys, Anahi y Giselle, por su paciencia, comprensión y sus travesuras.

A mis amigos de toda la vida: Rocío, Chuy, Artemisa, Edwina, Sergio, Oscar, Tenorio, Alejandro y a todos ellos que en este momento no los recuerdo mil gracias.

Con dedicatoria especial al Sr. Luis Rendón por su enseñanza en la técnica del TEM y sobre todo por su sincera amistad.

A todo el personal de control escolar de FQ-UNAM a Paty, Gloria y Susy, por su apoyo en todo tramite. Así como a la facultad de ingeniería de la UNAM y a su personal por el apoyo en este proceso.

ABREVIATURAS O ACRONIMO

Abreviatura o Acrónimo	Equivalencia del Nombre Completo
%Asup	Por ciento átomos en la superficie
a	Parámetro de red
Á	Antrongs (1×10^{-10} m)
BET	Fisiorción de nitrógeno
CHE	Ciclohexeno
d	distancia interatomica (nm)
D	Diámetro de partículas
E	Energia
ED	Difracción de electrones
EDP	Patrones de difracción de electrones
fcc	cúbica centrada en las caras
h	Constante de Planck
H ₂ PtCl ₆	ácido hexacloroplatinico VI
HREM	Microscopia electrónica de alta resolucion
MNPs	Nanopartículas metálicas
N	número de átomos totales
Nm	Nanómetros (10^{-9} m)
NPs	Nanopartículas
Nsup	átomos en la superficie
Pd	Paladio
PdCl ₂	Cloruro de paladio II
Pt	Platino
r*	Radio Critico
S/V	Relación superficie volumen
SiO ₂	Oxido de silicio (IV)
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
Tm	Temperatura de fusión
TPR	Termoreducción programada
UV	Ultravioleta
XEDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva
XRD	Difracción de rayos X
γ_{SL}	Energía libre superficial
ΔG	Energía Libre de Gibbs
ΔH	Calor latente de fusión
ΔT	Cantidad de subenfriamiento a la que se forma el núcleo.
λ	Longitud de onda



	Página
Abreviaturas y Acrónimos	5
Índice	6
Resumen	8
Abstract	9
Objetivos	10
Introducción	11
I ANTECEDENTES.	12
1.1 Metales.....	14
1.1.1 Platino	14
1.1.2 Paladio	14
1.2 Sistemas bimetálicos	16
1.3 Nanopartículas	26
1.4 Teoría de Bandas	27
1.5 Relación Superficie Volumen	33
1.6 Importancia de los nanomateriales en catálisis.	36
1.7 Métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicas.....	39
1.7.1 Aleado Mecánico.....	42
1.7.2 Ablación Láser	42
1.7.3 Combustión a la flama	43
1.7.4 Sol Gel	45
1.7.5 Método sonoquímico	46
1.7.6 Método Radiolisis	47
1.7.7 Impregnación	47
1.8 Reacciones en las que se emplean metales	48
1.9 Isomerización	50
II TÉCNICAS EXPERIMENTALES	56
2.1 Técnicas de caracterización estructurales.	57
2.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	57
2.1.2 Fisisorción de nitrógeno área superficial BET	59
2.1.3 Espectroscopia de Energía Dispersiva (XEDS)	62
2.1.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	63
2.1.5 Difracción de electrones	71
2.2 Termoreducción programada (TPR)	74
2.3 Evaluación Química, en la reacción de isomerización del ciclohexeno	76
III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	77
3.1 Preparación de las nanopartículas	78
3.2 Técnicas de caracterización	80
3.2.1 Técnicas de caracterización estructurales	80
3.2.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)	80
3.2.1.2 Área Superficial BET	80
3.2.1.3 Espectroscopia de Energía Dispersiva (XEDS)	81



3.2.1.4	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	81
3.2.1.5	Difracción de electrones por TEM (ED)	81
3.2.2	Termo reducción programada (TPR)	81
3.2.3	Evaluación Química, en la reacción de Isomerización del ciclohexeno.	82
IV	ANÁLISIS DE RESULTADOS	83
4.1	Técnicas de caracterización estructurales	84
4.1.1	Difracción de Rayos X (XRD)	84
4.1.2	Área Superficial por el método (BET)	88
4.1.3	Espectroscopia de Energía Dispersiva (XEDS)	89
4.1.4.	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).	91
4.1.5	Difracción de electrones (ED)	112
4.2	Termo reducción programada (TPR).	116
4.3	Evaluación química, en la reacción de isomerización del ciclohexeno	117
V	CONCLUSIONES	124
5.1	Conclusiones	125
5.2	Perspectivas	126
VI	APENDICES	129
6.1	Apéndice A Diagrama de fases del Platino – Paladio	130
6.2	Apéndice B Tablas de Rayos X característicos del Pt, Pd, Si yO .	131
6.3	Apéndice C Entalpías relativas del C ₆ H ₁₀	131
6.5	Apéndice D Radios críticos del Pt y Pd.	132
6.6	Apéndice E Calculo de número de átomos	133
6.7	Apéndice F Datos y propiedades de los metales Pt y Pd	134
VII	BIBLIOGRAFÍA	135
VIII	PUBLICACIONES	143



Resumen

Este trabajo de tesis se presentan dos series de muestras, una de ellas son las nanopartículas bimetálicas de platino ($0.5Pt$) y paladio ($0.5Pd$) al 1% en peso de carga metálica, se depositaron sobre óxido de silicio (IV) (SiO_2) amorfo por el método de impregnación. Se midió la distribución del tamaño de partícula en función de la temperatura de reacción, en un intervalo comprendido entre 200 y 500°C, con el propósito de estudiar la formación de los núcleos bimetálicos mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HREM) y por difracción de rayos X (XRD) se caracterizaron las fases presentes. Como resultados de estos estudios, se observó que este método de síntesis permite la formación de cúmulos bimetálicos de estructura cúbica centrada en las caras con morfología cubo octahedral de tamaños entre 0.5 a 4.5 nanómetros, y se determinó la relación que predice el diámetro de las nanopartículas.

En la segunda serie las propiedades estructurales fueron correlacionadas para explicar el comportamiento de los catalizadores de $Pt_{(x)}-Pd_{(1-x)}@SiO_2$ en la reacción de isomerización del ciclohexeno. Las $NPs@SiO_2$ fueron preparadas por la técnica de impregnación con diferentes relaciones atómica de Pt/Pd conservando la carga metálica al 1% en peso.. Se muestran los resultados del comportamiento estructural mediante los métodos de XRD y HREM, así como el área superficial (BET), la reducción a temperatura programada (TPR), y el desempeño de estos catalizadores de $NPs@SiO_2$ en la isomerización del ciclohexeno (CHE). Los resultados por XRD y HREM muestran la formación de $NPs@SiO_2$ con estructura cúbica centrada en las caras ($a= 0.38889$ to 0.3923 nm) con morfología cubo octahedral de tamaños entre 2.3 a 8 nanómetros. Las muestras con mayor concentración de Pt muestran la más alta conversión del ciclohexeno a metilclopenteno.



ABSTRACT

In the present work we report two series of samples to obtain nanoparticles, one of them are palladium (Pd) and platinum (Pt) nanoparticles supported on amorphous silica (SiO_2) were prepared by wetness impregnation techniques at same concentrations of Pd(0.5) Pt(0.5) and \approx 1 wt % total metallic content. Particle size distribution was measured as function of the reaction temperature. Temperatures were varied in the range of 200 °C - 500 °C to evaluate the nucleation phenomena. In addition, morphology and crystallinity under different temperature reaction were investigated by X-Ray Diffraction (XRD), High Resolution Electron Microscopy (HREM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Results of this study showed that this method of synthesis allows the formation of bimetallic clusters. In this work, it was observed the distribution of Pt and Pd in nanoparticles. By XRD, $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{(1-x)}$ nanoparticles are made of a single solid solution of Pt and Pd atoms, and particles diameter in the last stage was about 4.2 nm estimated by HREM and bright field image which allowed to determine that Pt-Pd nanoparticles were found mainly to have cube octahedral shape with fcc packing, particle size between 0.5 – 4.5 nm.

In the other series structural and chemical properties were correlated to explain catalytic behavior of $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{(1-x)}@\text{SiO}_2$ in a cyclohexene isomerization. $\text{NPs}@\text{SiO}_2$ were prepared by wetness impregnation techniques at different concentrations of Pt and Pd \approx 1 metallic wt %. Structural properties of these metallic nanoparticles supported on SiO_2 were characterized by N_2 physisorption (Brunauer-Emmett-Teller-BET), X-Ray Diffraction (XRD), and High resolution Electron Microscopy (HREM) and Temperature programmed Reduction (TPR). The relationship between chemical composition and structural properties on the cyclohexene reaction was then studied. XRD and TEM results show that these nanoparticles are composed of Pt-Pd with fcc structure ($a = 0.38889$ to 0.3923 nm) supported on SiO_2 (amorphous) with morphology cube octahedral shape and diameter size from 2.3 to 8 nm. Samples with higher contents of platinum and particle sizes of 4.2 nm show the highest catalytic conversion in cyclo-olefins reaction. Finally, structural examinations of $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{(1-x)}@\text{SiO}_2$ based system was then conducted to study the effects of metals on the nanostructure of the materials.



Objetivo

Determinar las propiedades estructurales de la fase metálica presentes en los catalizadores de nanopartículas metálicas de Pt, Pd y Pt_x-Pd_(1-x) depositadas en óxido de silicio (IV) amorfo y evaluar el desempeño de estos en la isomerización del ciclohexeno.

Objetivos Específicos.

- 1) Sintetizar partículas metálicas de platino, paladio y bimetalicas platino paladio depositadas en óxido de silicio (IV) amorfo por el método de impregnación.
- 2) Caracterizar a las nanopartículas metálicas de platino y paladio, así como de las partículas bimetalicas de platino paladio, empleando las técnicas de BET para determinar el área superficial, DRX para la determinación de la estructura global, HREM para la determinación de la estructura puntual y las fases presentes.
- 3) Determinar la relación que prediga el comportamiento del tamaño de partículas bimetalicas de platino y paladio en función de la temperatura.
- 4) Evaluar el desempeño de los compositos de nanopartículas en SiO₂ amorfo en la isomerización del ciclohexano.
- 5) Proponer un modelo de la formación de nanopartículas bimetalicos y su distribución de los átomos en las nanopartículas.



Preparación y caracterización química y estructural de las nanopartículas bimetalicas de platino paladio soportadas en silice.

Introducción

Los nanomateriales tienen propiedades distintas a las de su contraparte de mayor tamaño (macrocristales), esta es una de las razones por lo cual ha aumentado el interés sobre la preparación y estudio de los nanomateriales, estos pueden ser metales, cerámicos, polímeros o materiales compuestos. Deben su nombre a la dimensión de su tamaño tan pequeño, esta se puede considerar una característica genérica, que se encuentra en el intervalo de 1-100 nanómetros. Por otra parte, la catálisis, es una disciplina de la ingeniería química que se ha desarrollado desde aproximadamente 100 años, y recientemente se está usando en el estudio de los nanomateriales. La mayoría de los catalizadores sólidos se pueden considerar como nanomateriales, debido a que gran parte de las partículas metálicas están dispersas en soportes catalíticos las cuales presentan tamaños nanométricos, estas partículas a su vez pueden estar formadas por una combinación de dos o más metales, que inducen diferentes propiedades que repercuten en la selectividad de una reacción en particular. El platino es de especial importancia en la composición del reformado industrial de naftas y en la hidroisomerización. Por estas cuestiones el Pt se suele usar combinado con uno o más metales con la finalidad de protegerlo del sinterizado o del envenenamiento por el azufre, o bien por la desactivación de los depósitos de carbono. Aunque la mayoría de las combinaciones de los bimetálicos está relacionada con la estabilización del catalizador, se ha estudiado muy poco el efecto del metal secundario en la modificación de la actividad catalítica y la influencia de otro metal, así como de la distribución de los metales en una partícula bimetálica: nuestra investigación está enfocada al del sistema platino-paladio.

Una de las principales dificultades es la presencia de azufre en la materia prima, que sigue siendo demasiado elevado, incluso si los tratamientos de hidrodesulfuración han logrado grandes progresos, para utilizar catalizadores de hidrogenación de metales nobles. Porque, incluso a una baja concentración el azufre desactiva rápidamente al catalizador en la desaromatización, por lo que es necesario un catalizador que sea tolerante al azufre. Diversos sistemas catalíticos han sido ya investigados en la literatura que combina una fase metálica



tolerante al azufre, soportada en diferentes superficies como soportes. En donde se considera el platino (Pt) base del catalizador con otros elementos metálicos, en particular los catalizadores bimetalicos de PtPd soportados son más tolerantes al azufre que los metales puros.

En los casos de los cristales metálicos de tamaño nanométrico poco se ha avanzado, algunos estudios han sido dedicados a analizar la estructura de los catalizadores bimetalicos, en donde la interpretación propuesta en la literatura sugieren que la modificación de la sensibilidad de azufre puede estar relacionado con fuertes interacciones entre los dos metales organizado en nanopartículas con estructuras núcleo coraza (core-shell). También se ha observado que las características estructurales y electrónicas dependen fuertemente del procedimiento de la preparación propia y de los diferentes parámetros del procedimiento como la temperatura de reacción.

La actividad o selectividad puede cambiar en diferentes superficies o por diferente dispersión del metal. Al producir nanopartículas bi metálicas de Pt y Pd se pretende mejorar sus propiedades intrínsecas, para obtener propiedades sinérgicas ya que el segundo metal confiere resistencia a la corrosión y al envenenamiento. Diversas investigaciones sobre el sistema PtPd se han llevado a cabo para conocer sus propiedades químicas aunadas a su estrecha relación con las propiedades estructurales sin embargo no se ha estudiado la distribución atómica del PtPd en donde podemos resaltar que las Nps de platino y paladio tienen una gran gamma de aplicaciones, son muy atractivas para el diseño de nuevos materiales y catalizadores pese a su alto costo, y para desarrollar tales sistemas es necesario entender los mecanismos de formación de nanopartículas depositadas sobre óxidos metálicos y los parámetros que influyen en el crecimiento en función del método de síntesis y relacionarlo con las propiedades catalíticas.

En nuestra investigación se realizó un estudio del sistema PtPd soportado en oxido de silicio amorfo, con diferente relación atómico Pt/Pd. Centrando la atención en la fase metálica de los catalizadores. En donde se emplearon diversas técnicas estructurales como la difracción de rayos x y la microscopia electrónica de transmisión para conocer la estructura tanto del soporte como de la fase metálica, así como el desempeño catalítico de estos materiales en la reacción de isomerización.



I.- ANTECEDENTES



1.1 Metales.

Desde la antigüedad los metales siempre han estado vinculados al desarrollo tecnológico de la humanidad. Los metales del grupo del platino (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio) se utilizan en el campo de la química. Recientemente algunos materiales nanoestructurados han revolucionado las tecnologías modernas y con ello han modificado drásticamente las sociedades humanas. En el ámbito científico y tecnológico, existe actualmente una gran y creciente actividad con relación a temas que se han llamado en su conjunto nanotecnología y nanociencia, donde se prevé que las aplicaciones de las mismas tendrán mucha importancia en las tecnologías futuras, y con ellas gran impacto en las sociedades humanas.

La importancia comercial de la catálisis heterogénea es tal que casi el 80% de los procesos industriales utilizan en alguna de sus etapas una reacción catalizada por metales. Por otra parte la petroquímica está basada en la catálisis heterogénea que usa frecuentemente metales soportados como catalizadores en la hidrogenación, deshidrogenación, hidrógenolisis o isomerización de hidrocarburos, pero también en la conversión de NO_x , CO y en la oxidación de NH_3 [1], y todas estas reacciones están basadas en catalizadores metálicos.

1.1.1. Platino.

Uno de los metales preciosos es el platino, elemento químico de número atómico 78 situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, su símbolo es Pt. De color plateado, más pesado que el oro, dúctil y maleable, es prácticamente inatacable y se funde a temperatura muy elevada. Se usa para fabricar termómetros especiales, crisoles y prótesis, y sus aleaciones tienen empleo en joyerías, electrónica y en la fabricación de instrumentos científicos.

El platino es relativamente resistente al ataque químico, tiene buenas propiedades físicas a altas temperaturas, y buenas propiedades eléctricas, esto ha generado que se utilice en distintas aplicaciones industriales.

El interés por la historia del platino es relativamente moderna, su origen se remonta a los indios establecidos en América, sin embargo no es hasta la conquista española del nuevo continente cuando este preciado metal llega a Europa, fue descubierto más tarde que la plata



y el oro, en 1557 y en 1750 en abundancia. a finales del siglo XVIII fue empleado en técnicas industriales y empezó a impresionar a orfebres y joyeros. Y en el siglo XIX las nuevas técnicas de refinación aumentaron la disponibilidad de este metal, utilizándose en la fabricación de armas, baterías, celdas de combustible, en la producción de los productos químicos cáusticos y en la purificación del hidrógeno.

Las nuevas aplicaciones del platino se van descubriendo casi diariamente condicionadas por su origen extremadamente limitado. Las notables dificultades que existen en su explotación minera y en su producción, entre 5 y 6 millones de onzas de platino nuevo alcanzan el mercado mundial cada año (menos del 5.5 de producción del oro). De igual modo, minar y refinar dicho metal es un proceso complicado ya que su extracción tiene una duración aproximada de seis meses. Los metales del grupo del platino (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio) se utilizan en el campo de la química.

1.1.2 Paladio.

El origen y la historia del paladio están muy relacionados con los del platino y del resto de los metales del grupo. Aunque los metales del grupo del platino se consideran metales "nuevos" en su forma actual, tienen una larga historia. Los antiguos egipcios y las civilizaciones indias precolombinas ya los valoraban como elementos de gran importancia. El descubrimiento "moderno" de estos metales se atribuye a los conquistadores españoles en el siglo XVII. Los españoles descubrieron depósitos aluviales del raro metal blanco cuando exploraban minas en busca de oro en la región del Choco en Colombia. Paradójicamente, lo consideraron como un estorbo en su búsqueda de oro. W. H. Wollaston, químico británico, descubrió el paladio en 1803. Se le dio el nombre del asteroide "Pallas" que fue descubierto en la misma época y también de la diosa griega de la sabiduría "Pallas". Las técnicas usadas por Wollaston en la separación de los metales del grupo del platino son consideradas como la base de la metalurgia moderna del platino.

La producción de los metales del grupo del platino y paladio requieren el uso de técnicas muy complejas que no estuvieron disponibles hasta finales del siglo XIX. Además, los altos puntos de fusión de estos metales hacían muy difícil el trabajar con ellos. Solamente cuando se



desarrollaron nuevas técnicas de refinado, estos metales pasaron a usarse más ampliamente en nuevas aplicaciones industriales.

El platino ha sido utilizado durante mucho tiempo como un agente catalítico para una amplia variedad de conversiones, por ejemplo, en las reacciones que involucran hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, isomerización, y deshidrociclización de hidrocarburos. Aunque el platino es muy costoso es eficaz en pequeñas cantidades para su aplicación se soporta sobre la superficie de un material, como alúmina, asbesto, carbón activado o particularmente óxidos metálicos. De igual forma la importancia del paladio, basada en sus propiedades como catalizador, creció considerablemente desde los años setenta, cuando la demanda de catalizadores para vehículos despegó gracias a la introducción de normas de emisión de gases para automóviles.

1.2 Sistemas bimetálicos.

Actualmente existen diversos metales que se usan como catalizadores y otros como soportes, en función de las reacciones a las que se desean aplicar. Pero en particular los catalizadores metálicos, como el Pt y el Pd soportados, son usados en la industria química y petroquímica para reacciones que involucran hidrógeno e hidrocarburos, tales como la hidrogenación, la deshidrogenación, y la hidrogenólisis [3-4]. Y también debido a su actividad catalítica específica y su selectividad en hidrogenación. Los catalizadores bimetálicos formados con dos metales del grupo VIII han sido estudiados en reacciones de isomerización, hidrogenólisis, hidrogenación y reacciones electroquímicas [3-5].

Es algo inusual asociar dos metales nobles como el paladio y el platino, sin embargo, los catalizadores bimetálicos basados en la asociación de dos elementos pueden mostrar una simple aditividad de la reactividad de cada componente o formar una aleación metálica, según lo observado en la deshidrogenación del ciclohexano [3] en el mejoramiento de la actividad comparado con la de los metales puros, como por ejemplo, en la isomerización e hidrocraqueo de alcanos [4] y en la isomerización y la hidrogenación de [5] aromáticos.

En algunos casos la actividad no es ligeramente afectada por el segundo metal, pero la selectividad puede ser modificada por un cambio en el mecanismo de reacción, por ejemplo



las aleaciones de Au-Pt soportadas en alumina las cuales permiten la isomerización del hexano por un mecanismo cíclico, en donde el platino solo cataliza la reacción por un mecanismo de enlace permitiendo eliminar los diferentes productos [6]. La actividad o selectividad puede cambiar en diferentes superficies o por diferente dispersión del metal. En el caso del oro se conoce que se mejora la dispersión al adicionar platino [7]. Otra aportación importante que puede proporcionar el segundo metal es que puede conferirle resistencia a la corrosión y al envenenamiento. El Pt es frecuentemente mucho más reactivo que el Pd, pero también es más sensible al envenenamiento por los compuestos de azufre o nitrógeno. Otra aplicación importante de estos materiales es en el crudo del petróleo, ya que cierta cantidad de en estos catalizadores Pt y Pd incrementa la resistencia al envenenamiento.

Diversas investigaciones sobre el sistema PtPd se han llevado a cabo para conocer sus propiedades químicas aunadas a su estrecha relación con las propiedades estructurales (ver tabla 1), en donde podemos resaltar que este tipo de materiales han sido aplicados en la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, de aromáticos, de acrilato de metilo, de o-cloronitrobenzeno, o bien en la oxidación de SO₂, electro oxidación de ácido fórmico, oxidación de metano, hidrodesulfurización, electro oxidación de hidrogeno, hidrogenación de o-nitrophenol (ONP), por mencionar algunas.

Varios son los métodos que se han empleado para elaborar estas partículas, entre ellos se encuentran el de extracción de solvente, reducción de alcohol, impregnación-reducción y la impregnación por microemulsión, que se pueden ver en la tabla 1.

Durante la última década se han desarrollado diversos métodos para producir materiales bimetalicos, los cuales han demostrado ser muy eficientes en reacciones tan importantes como la hidrogenación, isomerización y otras reacciones químicas, muchas de ellas tienden a buscar la reducción de gases contaminantes del medio ambiente y se ha encontrado que los metales nobles, en particular el platino y el paladio son de empleados en una amplia gama de



Tabla 1.1 Sistema Bimetálicos de PtPd aplicados a diversas reacciones.

Referencia	Precursor	Soporte	Método	Temperatura de Calcinación o reacción T(K)	Tamaño partícula. (nm)	Reacción
8	Pt metálico Pd metálico	SiO ₂ Al ₂ O ₃	Vaporización Láser	673K	3.5 3.7	<i>Hidrogenación de tetralina</i> en presencia de azufre.
9	H ₂ PtCl ₆ PdCl ₂	No soportadas,	Reducción de Alcoholes	35 C	1.4nm 55 átomos 13 Pt 42 Pd Pd/Pt = 4	<i>Hidrogenación 1,3 ciclooctadieno a cicloocteno</i>
10	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ Pd((NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂)	Zeolite FAU (faujosita) y Silica alumina am	Impregnación	473 K	• 4 nm Pt/CBV-780, • 7 nm PtPd/CBV-780, • 11 nm Pd/CBV-780	<i>Hidrogenación de Tolueno</i>
11	H ₂ PtCl ₆ PdCl ₂	NSP	Reducción Simultanea	30 C	No se Determino	<i>Hidrogenación de acrilato de metilo</i>
12	Pt Pd	Fe ₃ O ₄	Simulación por método de Montecarlo Pd 347 Pt 187 XPS	No se Determino.	No se Determino	<i>Hidrogenación de o-cloronitrobenzeno a o-chloroanilina.</i> Hay un enriquecimiento de átomos de Pt en la superficie, mientras que los átomos de Pt están en el sustrato
13	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O Núcleo coraza	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Volumen de Poro	773 4hrs en aire Entonces se reduce con H ₂ por 2 hrs at 473.15K	No se Determino	Hidrogenación aromáticos
14	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O, PdCl ₂ /	Γ-Al ₂ O ₃ calcinada aire 400 C x 15 hrs	Impregnación	5 MPa 400C	No se Determino	Reacción de Tetralina
15	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O PdCl ₂ Pt /Pd = 1.05 Pd-Pt distancia de poro a poro de 6.8 nm	Γ- Al ₂ O ₃ Porosa	Deposición Química de Películas.	50 C	5nm	Difracción de Rayos X de bajo ángulo de TEM EDX
16	Pt (acac) ₂ /DMSO Pd (acac) ₂ DMSO dimetil sulfoxido (acac) Acetil acetato	TiO ₂ a partir de Isopropoxido de Ti (acac) ₂		250-700 C	1-2.5 nm	Oxidación SO ₂ a SO ₃
17			Deposición de películas delgadas de Pd depositadas sobre Pt(111).	276-303 K	No se Determino	Electro oxidación de ácido fórmico
18	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O PdCl ₂ solución de Formaldehído	TiO ₂	Reducción Hidrotérmica.	180° C	80-100 nm.	Oxidación Electroquímica de CO,



	acido Sulfúrico acido Fórmico					metanol y ácido fórmico.
19	Nitrato de Pd Nitrato de Pt	Γ -Al ₂ O ₃	Impregnación	470-770° C	33 nm	Oxidación del metano
20	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación	500 ° C en H ₂	2.7 nm	Hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DM-DBT)
21	Nitrato de Pd Nitrato de Pt	γ --Al ₂ O ₃	Impregnación	1000 ° C	30-50	
23	Pt Metalico Pd Metalico	SiO ₂	Evaporación	330-420 °	5.8-29.4 nm	Formacion de Benceno
24	Pd(C ₂ H ₅) ₂ ,Pt(C ₃ H ₅) ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	Anclaje de especies organometalic Pd(II) y Pt(II)	0° C	3.1	WAXS (wide angle X ray Scattering) RDF (Función de Distribución Radial)
25	acido cloroplatinico y cloruro de paladio	C			No se Determino	Electro oxidación del hidrógeno
26	Cumulos metalicos De Pt Pd	Sin soportortar	Simulación	No Determinado	Cúmulos metálicos de 56 átomos.	Cúmulos metálicos (PtPd) de arriba de 56 átomos.
27	PtMe ₂ (COD)], COD) 1,5- ciclooctadieno [Pd(C ₄ H ₇)(hfac)], C ₄ H ₇ 2- metilalil, hfac) hexafluoroacetilacetato Pd,	Películas de PS Al)	CVD	70-85°C.	100 nm	No se evaluo en reaccion.
28	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ xH ₂ O Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ · xH ₂ O	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación	573 K Aire	No se determino	
29	acetato de paladio (II) [Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂]	γ -Al ₂ O ₃	Impregnación	350° C		Hidrogenación del destilado disel a 340 °C, 580 psig, and H ₂ /oil (mol)) 2.5 over a 25 day period.
30	[Pd(NH ₃) ₄] [Pt(NH ₃) ₄]	Zeolita NaY (LZY-54) (Si/Al = 2.70).	Impregnación	300 ° C	1.3 -2.5 nm	Hidrogenacion de Aromaticos
31	H ₂ PtCl ₆ Pd(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	Γ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Impregnación	573 K en Aire	7.7 nm	Hidrogenación de tolueno y naftaleno
32	H ₂ PtCl ₆ . PdCl ₂ ,	SiO ₂	Impregnación	773 K	9.6 nm	Estudio Estructural
33	K ₂ PtCl ₆ . K ₂ PdCl ₆ ,	No fueron soportadas	Coloidal	603 K		Hidrogenación y apertura de anillo (HRO) de cis y trans metil ciclopropano
	H ₂ PtCl ₆ . 6 H ₂ O, PdCl ₂ ,	No fueron soportadas	Coloidal	Evaporation	2.1-2.9 nm	hidrogenación de o-nitrofenol (ONP) en o-aminofenol.

reacciones, por lo que resulta de gran interés su estudio, atribuido a su alta eficiencia a pesar de su alto costo. Los sistemas bimetálicos Pt-Pd se han utilizado en reacciones de



hidrogenación de: hidrocarburos insaturados, de alquinos [8] del 1,3 ciclooctadieno a cicloocteno [9], de tolueno [10]), del acrilato de metilo [11], de aromáticos, como por ejemplo la hidrogenación del o-cloronitrobenzeno a o-cloroanilina [12-14], de tetralina en presencia de ácido sulfhídrico [15] debido a que estos sistemas son altamente resistentes al envenenamiento de azufre y nitrógeno, también es importante resaltar que presentan una alta actividad en la hidrogenación. De igual forma se han empleado para reacciones de oxidación, por ejemplo de SO₂ a SO₃ [16], en la electrooxidación del ácido fórmico [17,18], en la oxidación del metanol [19], en la combustión del metano [20], en la hidrodesulfurización del 4,6 dimetildibenzotiofeno y debenzotiofeno [21], en la síntesis del H₂O₂ [22]. Estos sistemas bimetalicos han sido utilizados en diferentes soportes como: SiO₂ [23,32], SiO₂/Al₂O₃ [24], C [25], Al₂O₃ [26], PS [27-28], γ -Al₂O₃ [29,31], zeolita [30], así como en Al₂O₃ [33-34], HY-zeolita [35, 36], mordenite [37], SiO₂-Al₂O₃ [38], y Al₂O₃-B₂O₃ [39].

También se han investigado las propiedades de los catalizadores Pt Pd de este sistema en la hidrogenación de la tetralina en presencia de ácido sulfhídrico. Los resultados preliminares muestran que este modelo de catalizador (Pt-Pd) es más resistente al azufre que los metales puros Pt o Pd [8]. En este trabajo también se encontró que hay un enriquecimiento de átomos de Pd en la superficie, mientras que los átomos de Pt están en el sustrato.

En otros trabajos se ha reportado respecto a la estructura de los nanocúmulos bimetalicos a menudo se han llamado estructura núcleo/ coraza (core/shell) y que la estructura de los nanocúmulos bimetalicos núcleo/coraza tienen mucho mayor actividad catalítica que la correspondiente a los nanocúmulos monometalicos [9]. Observe la figura 1.1 En este trabajo se encontró que los nanocúmulos bimetalicos Pd/Pt tienen un diámetro promedio de aproximadamente 1.4 nm correspondiente a 55 átomos con una estructura FCC. Cuando la razón de carga atómica de Pd/Pt es 4:1, el modelo exacto de la estructura núcleo / coraza, que se muestra en la Fig. 2 (parte superior), puede ser propuesto. En este modelo, 13 átomos de Pt forman un núcleo, y 42 átomos de Pd rodean el núcleo para formar una corteza (coraza). Cuando el Pd/Pt es 4:1, entonces existe una modificación del modelo de la estructura núcleo / corteza que se muestra en la figura 1.2 (parte inferior), se puede proponer de acuerdo a los resultados obtenidos por EXAFS.



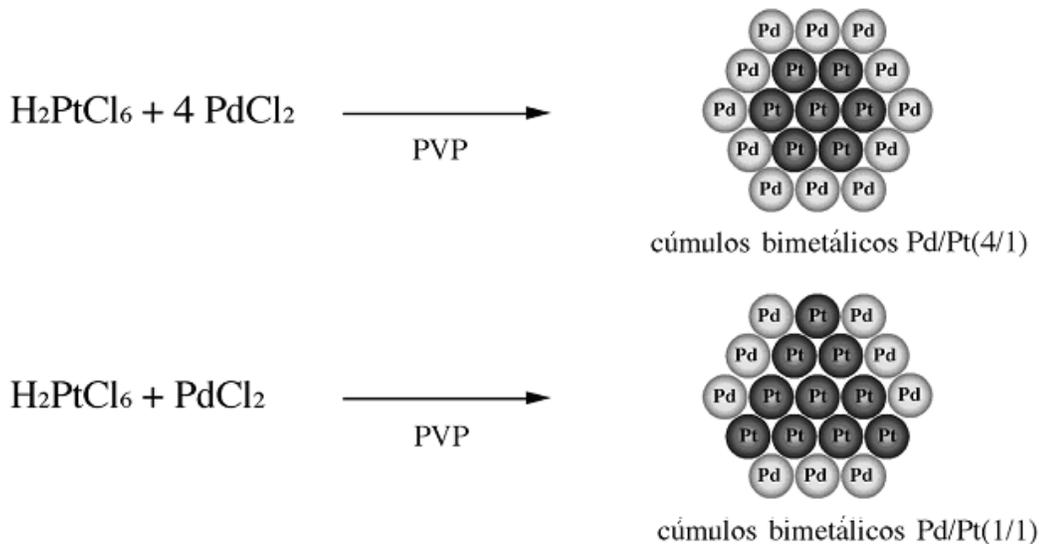


Figura 1.1 Ilustración esquemática de la formación de nanocúmulos bimetalicos Pd / Pt con razón atómica Pd / Pt de 4:1(superior) y 1:1 (inferior).

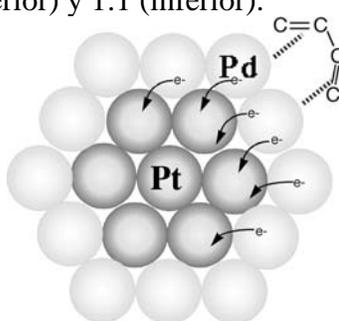


Figura 1.2 Ilustración esquemática de la coordinación de sustrato de dieno en la superficie de estructura núcleo / coraza de Pd y nanocúmulos bimetalicos de Pd/Pt (1/1).

Los nanocúmulos bimetalico de Pd/Pt con varias proporciones de Pd/Pt se evaluaron en la selectividad de la hidrogenación del 1,3-ciclooctadieno a cicloocteno. En donde se observo, que los nanocúmulos bimetalicos con relación atómica Pd/Pt = 4:1 presentaron la más alta actividad catalítica en la reacción. Se sabe que los nanocúmulos monometalicos de Pd son buenos catalizadores para la hidrogenación, mientras que los nanocúmulos monometalicos de Pt son catalizadores pobres. Sin embargo, nanocúmulos bimetalicos de Pd/Pt son mejores catalizadores que los nanocúmulos mono metalicos de Pd. Esto significa que la superficie de Pd tiene como vecino a los átomos de Pt en el núcleo y son más activos que la superficie de Pd de los nanocúmulos monometalicos de Pd. Por lo tanto, los átomos de Pt en el núcleo puede tener un fuerte efecto electrónico en la superficie de átomos de Pd por transferencia de carga, resultando más bien positiva para el Pd, la cual puede mejorar la coordinación de los



dienos como se muestra en la Fig. 3. La diferencia en la preparación de partículas que presentan Pt en el núcleo y Pd en la coraza y viceversa Pd en el núcleo y Pt en la coraza se debe a:

- 1) La capacidad de coordinación de los átomos de metal o de microcúmulos y
- 2) El potencial de reducción de los iones metálicos, de acuerdo a su capacidad de coordinación
- 3) La coagulación de una clase de átomos o microcúmulos produce átomos metálicos o microcúmulos en donde se forman núcleos
- 4) La deposición de una clase de átomos o microcúmulos en la superficie del núcleo genera la coraza.

En otra referencia los nanocúmulos bimetálicos de Pd-núcleo/Pt-coraza (1/1) el núcleo de Pd fue parcialmente cubierto por una capa o coraza de Pt. Las propiedades catalíticas de los nanocúmulos bimetálicos Pd-núcleo/Pt-coraza fueron investigados por la hidrogenación de acrilato de metilo. La presencia de átomos de Pt en la superficie de partículas de Pd en la estructura invertida de nanocúmulos bimetálicos núcleo coraza Pd/Pt puede aumentar la actividad catalítica de los átomos de Pd en la superficie [11].

Generalmente en la catálisis heterogénea, se pretende obtener en la mayoría de los casos materiales con toda el área accesible posible por unidad de masa, debido a que la catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie y la actividad del catalizador aumenta con el área. La manera para aumentar el área es disminuir las dimensiones del sistema a un nivel nanométrico. Están relacionados a los materiales nanométricos con áreas grandes de hasta 1000 m²/g. Por otro lado desde el punto de vista catalítico, las nanopartículas bimetálicas, compuestas de dos elementos metálicos, han logrado un mayor interés respecto a los monometálicos, porque la bimetalización hace posible no sólo obtener una mejor actividad catalítica, sino también para crear nuevas propiedades, que no podrían ser alcanzadas por los catalizadores monometálicos [40]. Por lo general se describe como una estructura de forma esférica con un alto grado de simetría [41, 42].

Existen varios procesos para producir nanomateriales. El interés de los cúmulos y de las nanopartículas en parte, como se ha observado porque constituyen un nuevo tipo de materiales que tienen propiedades que son distintas de los materiales en tamaño microscópico en comparación de las de moléculas discretas: por ejemplo, los metales (como el paladio),



que no son magnéticas en estado sólido puede dar lugar al momento magnético diferente de cero pero solamente como cúmulos metálicos [43]. Otra razón para el interés en ellos es que el tamaño depende de la evolución de las propiedades de las nanopartículas [43-45]. Un hecho, lo cual es muy atractivo en este campo, es sin duda la transición de sus propiedades cuando comprenden las dimensiones microscópicas a pequeñas agrupaciones (nanopartículas, cúmulos). Dado que estas diferencias pueden afectar el comportamiento catalítico, y considerando que los catalizadores de metales soportados utilizados en la práctica siempre consisten de pequeñas partículas, el tamaño de estas partículas es afectado y son de gran interés para aquellos en donde se investigan las propiedades catalíticas [46].

En los trabajos de N. Toshima [47], se sintetizaron cúmulos bimetálicos Pt-Pd de poli (N-vinil-2-pirrolidina), que se aplicaron para la selectividad parcial de hidrogenación de 1,3-ciclooctadieno a cicloocteno. La actividad catalítica se encontró que dependía de la estructura de los cúmulos bimetálicos, Por datos de EXAFS en los cúmulos bimetálicos Pd/Pt (4/1), los cuales son los catalizadores más activos, indican que una estructura de coraza de Pt, en los cuales 42 átomos de Pd están en la superficie de la partícula y 13 átomos de Pt están en el centro de la partícula, formando una coraza (ver figura 1.6). En contraste con los catalizadores bimetálicos Pd/Pt (1/1) que sugieren una modificación de la estructura de la coraza del Pt, en los cuales 28 átomos de Pt se conectan directamente uno con otro, siendo localizadas ambos en la coraza y sobre la superficie, y 27 átomos de Pd forman tres islas sobre la superficie de la partícula. Como se puede observar en la figura 1.3 y la figura 1.4.

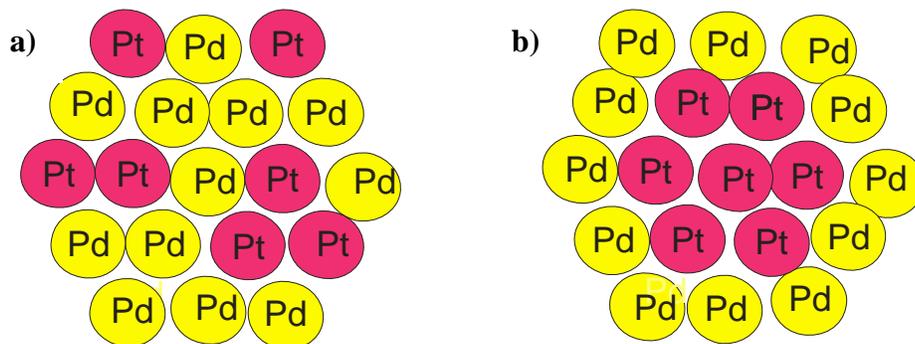


Figura 1.3 Sección transversal del modelo del cúmulo bimetálico Pd/Pt (4/1): (a) Pt modelo core y (b) modelo random.



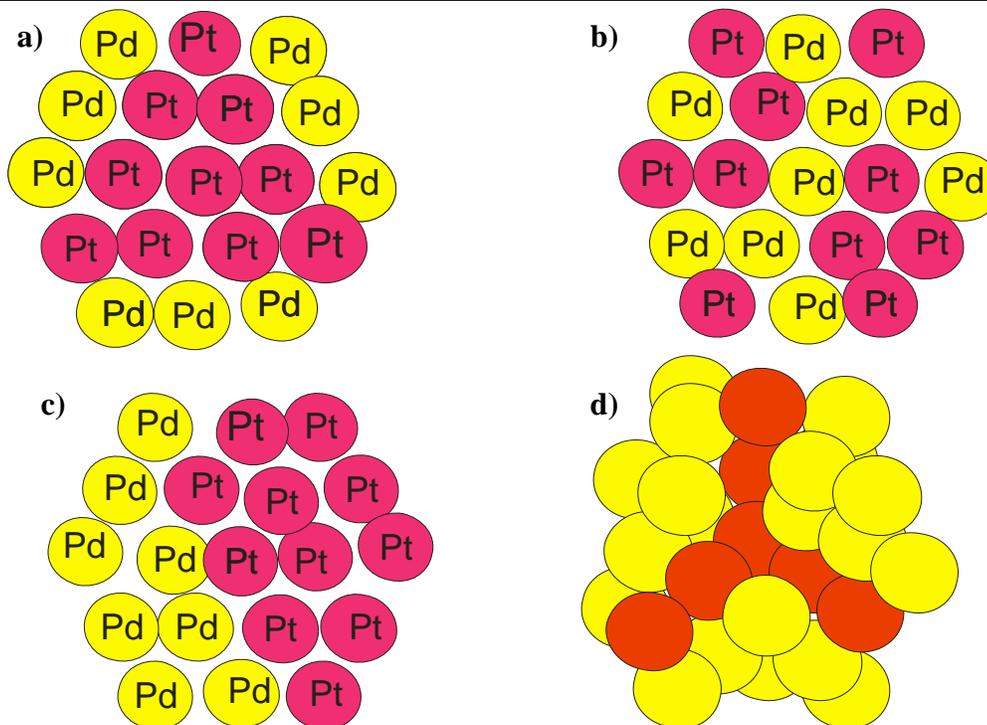


Figura 1.4 Sección transversal del modelo del cluster bimetalico Pd/Pt (1/1): (a) Pt modificado al modelo core. (b) modelo random, (c) modelo separado, (d) imagen tridimensional del Pt modificado del modelo core formado en la superficie el cual depende de la temperatura [47].

La aleación de Pt/Pd fue preparada por especies organometálicas de Pd(II) y Pt(II). En este método de preparación se utilizó una carga metálica del 2%, y se encontró que el diámetro de las partículas producidas está dentro de un intervalo de 2 a 4 nm [11].

En el trabajo de A. E. Cordero y colaboradores [32], se reporta la síntesis de partículas bimetalicas Pt-Pd preparadas al 4 % en peso de carga metálica, soportada en sílice, por estudios de rayos X, se encuentra que los bimetalicos forman una solución sólida de Pt y Pd, y se identifica una estructura cristalina cúbica centrada en la caras (fcc).

En particular, el radio atómico del Pt (1.39 Å) es solamente 0.2 nm más grande que el Pd (1.37 Å). Las fases cristalinas del Pt y Pd puros son redes cúbicas centradas en las caras (fcc) con variaciones del parámetro de la celda unitaria del 0.84 %. Estos datos están en función de que la aleación en bulto que se forme por la fusión de estos dos metales y que la formación de una solución sólida.



En la catálisis se establece que existe siempre, para toda reacción, alguna especie determinada que pueda catalizarla; pero la catálisis es específica, y para una reacción o una familia de reacciones dadas, solo existe un reducido grupo de especies minerales que poseen propiedades catalíticas excepcionalmente favorables.

Los nanomateriales pueden tener propiedades superiores a las de su contraparte de mayor tamaño o incluso presentar propiedades totalmente distintas. Por estas razones ha aumentado el interés sobre la preparación y estudio de los nanomateriales. Los nanomateriales pueden ser metales, cerámicos, polímeros o materiales compuestos. La característica que los define es su tamaño tan pequeño que se encuentra en el intervalo de 1-100 nanómetros. La variedad de los nanomateriales es amplia y tienen grandes aplicaciones a nivel tecnológico. Por otro lado, la catálisis que es una rama de la ciencia y a pesar de que ha existido desde aproximadamente 100 años, pero no estaban asociados con los nanomateriales. Sin embargo se puede considerar a la mayoría de los catalizadores sólidos como nanomateriales. Debido a que gran parte de las partículas metálicas están dispersas en soportes catalíticos las cuales presentan tamaños nanométricos, estas partículas a su vez pueden estar formadas por una o una combinación de dos o más metales, que generan diferentes propiedades que pueden repercutir en la selectividad de una reacción particular.

La formación de nanopartículas metálicas genera la necesidad de caracterizarlas, como generalmente los catalizadores contienen cargas metálicas inferiores al 1%, surge el problema de identificar las nanopartículas formadas. Para conocer el efecto de la concentración del metal, así como el efecto del soporte y relacionar sus propiedades fisicoquímicas con el comportamiento catalítico, aunado a que a mayor cantidad de metal mayor conversión.

Un catalizador puede afectar distribución de productos catalizando reacciones competitivas a velocidades diferentes. El diseño del catalizador debe centrarse en la optimización de la reacción deseada y la minimización de las colaterales.



1.3 Nanopartículas

Durante mucho tiempo, en la literatura especializada, se ha identificado indistintamente nomenclaturas como: coloide, nanopartícula, nanomaterial, cluster, nanoestructura, partículas de tamaño cuántico, partículas-Q, puntos cuánticos y partículas ultrafinas, para distinguir todo material que ha sido preparado y/o caracterizado con tamaños que oscilan entre 1 y 100 nm. Generalmente, existen razones suficientes para el uso de estos términos, aunque la razón fundamental se refiere a las dimensiones del material. Muchas veces se aplican estas denominaciones de forma indiscriminada a materiales con dimensiones de varios cientos de nanómetros, o a distribuciones de tamaños tan polidispersos en los que dejan de tener sentido especificar los tamaños en cuestión, en la tabla 2 se observa la clasificación de las partículas en función de su tamaño. En la actualidad se tiene a reserva estos calificativos para aquellos sistemas en los que la disminución del tamaño implica un cambio drástico en las propiedades físicas y químicas, resultado del confinamiento electrónico y ello si es una buena justificación para hacer una distinción del nanomundo al resto de los sistemas [48].

Las nanopartículas metálicas con una medida menor a 10 nanómetros representan sistemas con un exceso de energía y una alta actividad química. Las partículas alrededor de 1 nanómetro virtualmente no necesitan energía de activación para entrar dentro de cualquier proceso de agregación, el cual resulta en la formación de nanopartículas del metal, o reacciones con otras sustancias químicas para dar como producto un compuesto con propiedades diferentes. La energía almacenada de partículas iguales se determina por medio del análisis de regiones de la superficie sin activar así como de los átomos cerca de la superficie. Esto puede dar como resultado un aumento inusual de fenómenos y reacciones en la superficie [50].

El efecto que tiene el disminuir el tamaño en un material es, se observa si se cuenta con materiales de dimensiones nanométricas, encontraremos que sus propiedades físicas y químicas se afectan considerablemente. La tendencia general es a comportarse de una forma intermedia entre los sistemas con estados electrónicos discretos (átomos o moléculas) y los sistemas con estados electrónicos continuos (microcristales). Así por ejemplo podremos observar que el efecto de la disminución del tamaño de partícula se refleja en [1].



Tabla 1.2. Clasificación de las partículas por su tamaño y el área de la química encargada de ello [49].

A)							
U. Kreibitz							
Dominio I Grupos molecular	Dominio II Grupos estado-sólido		Dominio III Microcristales			Dominio IV Masa de partículas	
$N \leq 10$ Indistinguible en superficie y Volumen	$10^2 \leq N \leq 10^3$ Superficie/relación d volumen ≈ 1		$10^3 \leq N \leq 10^4$ Superficie/relación d volumen < 1			$N > 10^5$ Superficie/relación de volumen < 1	
B)							
K. Klambunde							
Química	Nanopartículas					sólido-estado físico	
Átomo	$N=10$	$N=10^2$	$N=10^3$	$N=10^4$	$N=10^6$	Masa de materia	
Diámetro (nm)	1	2	3	5	7	10	>100
C)							
N. Takeo (Sistema disperso, Wiley-VCH. P315, 1999)							
Grupo de átomos superfinos		Grupo de átomos finos			Grupo de átomos gruesos		
$2 < N \leq 20$		$20 < N \leq 500$			$500 < N \leq 10^7$		
$2R \leq 1.1 \text{ nm}$		$1.1 \text{ nm} \leq 2R \leq 3.3 \text{ nm}$			$3.3 \text{ nm} \leq 2R \leq 100 \text{ nm}$		
Superficie indistinta y volúmenes internos		$0.9 \geq N_s/N_v \geq 0.5$			$0.5 \geq N_s/N_v$		
D)							
G. B. Sergeev. V.E. Bochenkov (físicoquímica de sistemas ultradispersos: conferencia de procedimientos, Moscú 2003 pag. 24 - 29)							
Química de átomos	nanoquímica				química de estado sólido		
	Número de partículas atómicas						
Átomos	10	10^2	10^3	10^4	10^6	masa	
Diámetro (nm)	1	2	3	5	7	10	>100

- Desplazamiento de los máximos de las bandas en los espectros electrónicos de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía.
- Disminución considerable de los puntos de fusión.
- Propiedades catalíticas superiores.
- Aumento de los potenciales de reducción con respecto al material en su forma macrocristalina.
- Aumento de la solubilidad.

El desplazamiento de los máximos en los espectros electrónicos de absorción y emisión, es una de las propiedades más útiles en relación con la caracterización de sistemas



nanoestructurados, ya que a partir de un simple espectro de absorción y/o emisión podemos tener una idea del tamaño de partícula así como la distribución. Es importante señalar que este parámetro en la química se puede asociar con la reactividad relativa de un sistema. Para explicar muchas de estas propiedades de la forma más simple, se recurre a la teoría de bandas.

1.4 Teoría de bandas.

Los átomos a pequeña escala se comportan como muy diferente a lo que lo harían a nivel microscópico, ya que ellos cumplen con las leyes de la mecánica cuántica. Así al bajar la escala de las partículas y encontrarnos con agrupaciones de átomos, se tiene que trabajar con leyes muy diferentes a las macroscópicas, en donde deben estar involucrados los niveles de energía cuantizados o la interacción de espines cuantizados.



Figura 1.5 Escala comparativa de la conductividad en diferentes tipos de materiales.

La teoría de bandas de energía [51], se desarrolló en 1930 para dar respuesta al comportamiento variado de los materiales en cuanto a su conductividad eléctrica. Experimentalmente, el intervalo de conductividades (figura 1.5), sugiere la existencia, en determinados materiales, de un intervalo de energías que se necesitan vencer para que ocurra el fenómeno de conducción eléctrica. Los materiales clasificados como semiconductores y



aislantes muestran una conductividad que es térmicamente activada, mientras que los metales se comportan de manera contraria.

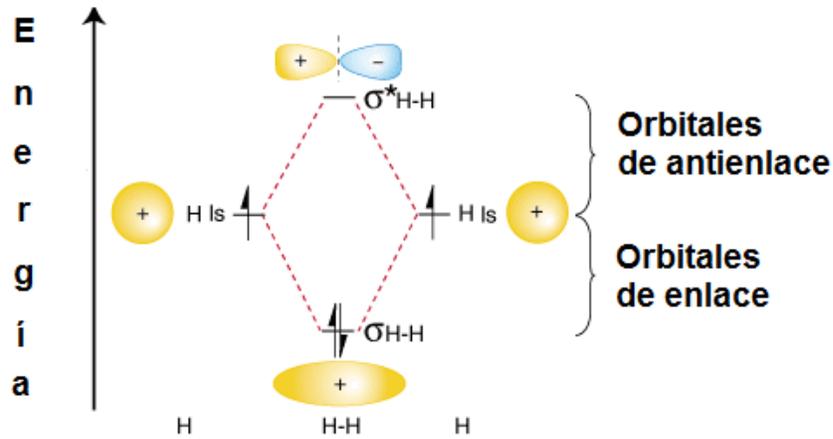


Figura 1.6 Diagrama del orbital molecular para el H_2 .

Con los elementos anteriores, retomando la teoría de orbitales moleculares y teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli, podemos imaginarnos la formación de un cristal. Sabemos que cuando dos átomos se unen para formar una molécula cada uno aporta un orbital atómico para dar lugar a dos orbitales moleculares, uno enlazante u otro antienlazante, resultado de la suma y la resta de las funciones de onda atómicas. Estos dos nuevos orbitales moleculares presentan energías bien definidas (figura 1.6). El número de átomos o estados (N) que participan en este caso son dos. En el caso de los materiales sólidos formados por $N=10^{23}$ átomos, participan una enorme cantidad de orbitales atómicos que darían lugar a la formación de N orbitales moleculares enlazantes con energías muy próximas entre sí y a N orbitales moleculares antienlazantes con energías también muy próximas. De esta forma los orbitales moleculares se convierten en bandas de energías desapareciendo los estados con energía discretas (figura 1.6).

Estas bandas de energías permitidas se conocen como banda de valencia y banda de conducción, y a la diferencia en energías entre ellas, que es la brecha de energías prohibidas comúnmente conocido como banda prohibida. Esta teoría, descrita aquí de forma cualitativa, se ha convertido en una herramienta importante para la física y la química del estado sólido, y permite explicar la conductividad en diferentes materiales. Con estos elementos podemos relacionar parámetros físicos, como la conductividad, con la energía necesaria para



promocionar electrones desde la banda de valencia, a un estado excitado de mayor deslocalización electrónica (banda de conducción).

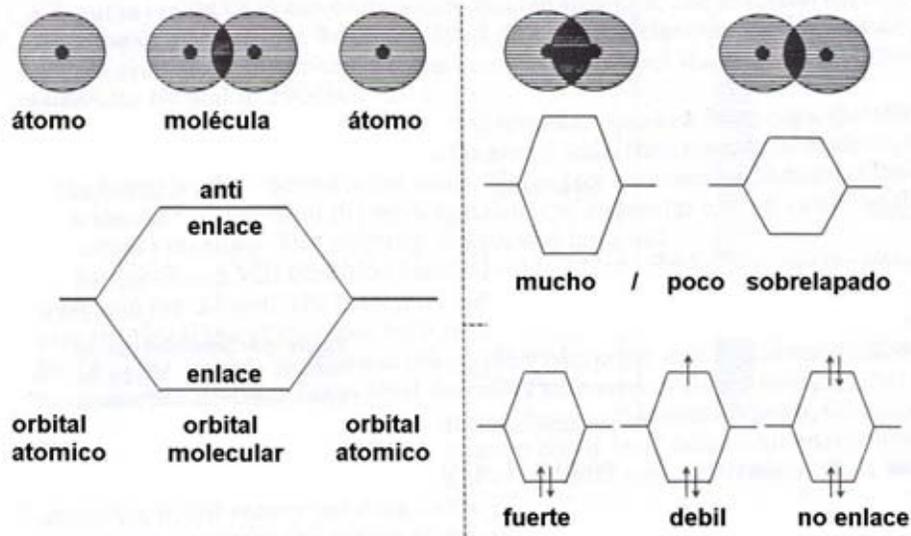


Figura 1.7 Representación esquemática de la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos de dos átomos.

En la figura 1.8 se muestra una representación esquemática, de acuerdo a la teoría de bandas, de los aislantes, semiconductores y metales. Así por ejemplo, los metales presentan una buena conductividad a temperatura ambiente gracias a la superposición de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), de manera que únicamente se necesita una pequeña energía para orientar estos electrones y generar una corriente eléctrica. En los aislantes y los semiconductores la situación es completamente diferente, en éstos se requiere de cierta energía para promover electrones a la banda de conducción, es por ello que en el caso de los semiconductores la conductividad aumenta al incrementar la temperatura.

Todo lo anterior podemos extenderlo al fenómeno de absorción de luz en los sólidos. Si hacemos incidir una onda electromagnética con energía adecuada podemos promover electrones desde la BV (Banda de Valencia) hacia la BC (Banda de Conducción). Una evidencia experimental contundente de lo anterior es el fenómeno del incremento de la conductividad en semiconductores al hacer incidir luz con energía apropiada. De acuerdo con los valores típicos de banda prohibida en semiconductores (ver figura 1.8), esperaríamos que estos absorban en la región UV-visible o incluso en la zona del infrarrojo, de forma que si graficamos la intensidad de la luz absorbida en la que podemos observar que a partir de



determinado valor de energía ($E = h\nu = hc/\lambda$), conocido como borde de absorción (E_g) el semiconductor comienza a absorber debido a la transición electrónica hacia el primer estado excitado en la banda de conducción.

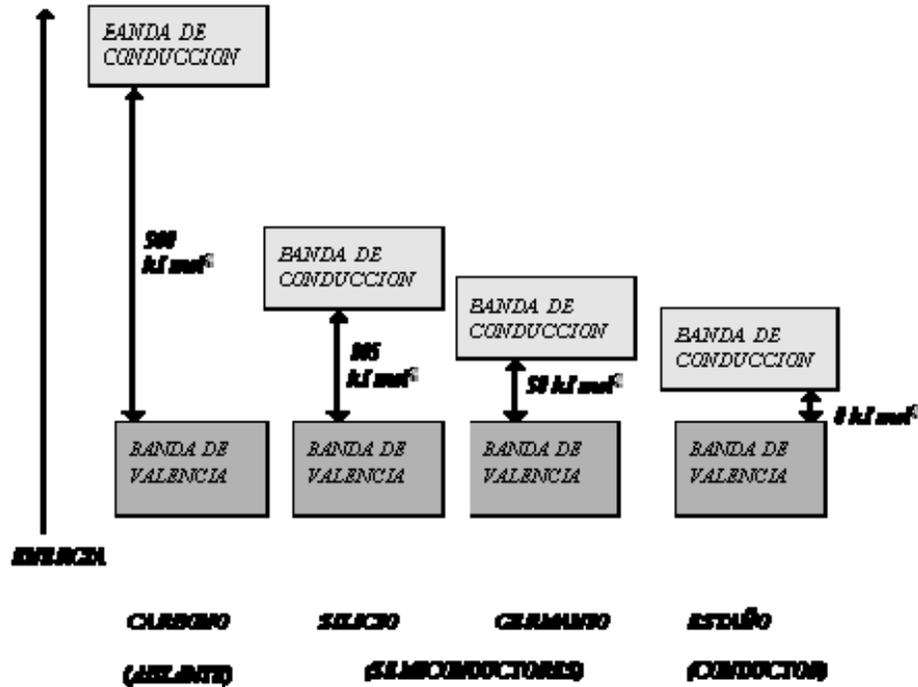


Figura 1.8 Aislantes, semiconductores y metales según la teoría de bandas.

Durante dicha transición se genera un hueco (h^+) o deficiencia de carga negativa en la banda de valencia. Entre un e^- y un h^+ se pueden establecer interacciones coulombicas y se puede formar lo que se conoce como excitón de Wannier, que es un estado similar a un átomo de hidrógeno (el primer estado excitado). En los semiconductores macrocristalinos las energías de enlace de los excitones son pequeñas y sus radios (distancia entre e^- y h^+) grandes. Por ejemplo, para CdS esa energía es igual a 0.05 eV y $r = 500\text{-}600 \text{ nm}$, mientras que para el átomo de hidrógeno, $E = 13.51 \text{ eV}$ y $r = 5.3 \text{ nm}$.

El electrón y el hueco generados durante la absorción de un cuanto de luz no son independientes, ellos se mueven en el volumen del material como un par en el que sus funciones de onda se superponen débilmente. Al regreso del electrón desde su estado excitado hacia el estado base, en la banda de valencia, se le conoce como recombinación, la cual puede ocurrir con la emisión de fotones, lo que a su vez se conoce como emisión radiactiva.



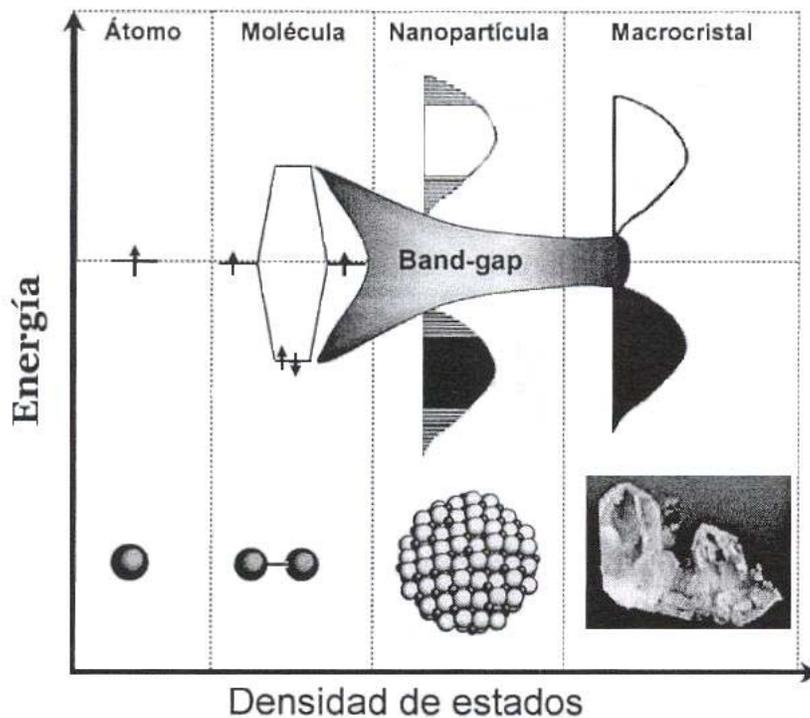


Figura 1.9 Representación esquemática de la densidad de estados energéticos en átomos, moléculas, nanopartículas y microcristal de acuerdo con la teoría de bandas.

Cuando se reducen las dimensiones de un material bajo la visión de la teoría de bandas, el número de estados que participan se reduce según sea la cantidad de átomos que participen en la formación de las nanopartículas. Al reducirse el número de estados, no es posible entonces llegar a la formación de una banda continua, lo que nos lleva a una situación intermedio entre el estado discreto de los átomos y moléculas, y el continuo en sólidos macrocristalinos. Esta situación intermedia se muestra en la figura 1.9, donde se han representado cada uno de los sistemas más representativos desde el punto de vista de esta teoría.

Nótese en la figura el ensanchamiento de la brecha de energías prohibidas (band-gap) a medida que el número de estados es menor en cada sistema, lo que nos lleva directamente a comprender porque la disminución del tamaño de un material se refleja en un corrimiento de los bordes de absorción electrónica hacia valores mayores de energía. Una cantidad reducida del número de estados da lugar a un aumento de la energía necesaria para la transición electrónica de BV a BC, y a la formación de estados discretos dentro de las bandas reduciendo el número de estados accesibles a esa transición. Este comportamiento en materiales con dimensiones pequeñas, constituye uno de los fenómenos más atractivos en cuanto a posibles



aplicaciones ya que presupone el control de muchas propiedades mediante la modificación del tamaño. Además de la viabilidad de manipular las propiedades ópticas de un material, es posible también modificar su reactividad y/o potenciales electroquímicos. La teoría de bandas nos brinda una herramienta invaluable en la comprensión fenomenológica del comportamiento de los sólidos.

1.5 Relación superficie volumen

Una magnitud importante, que ayuda en la comprensión de los sistemas nanoestructurados es la relación superficie/volumen (S/V). También se le conoce como superficie específica de un material y se puede definir por unidad de volumen o por unidad de masa si se conoce la densidad del material. A medida que disminuyen las dimensiones de las partículas de un material, la relación S/V crece exponencialmente, reflejando la importancia que tienen los estados superficiales respecto al volumen de la muestra.

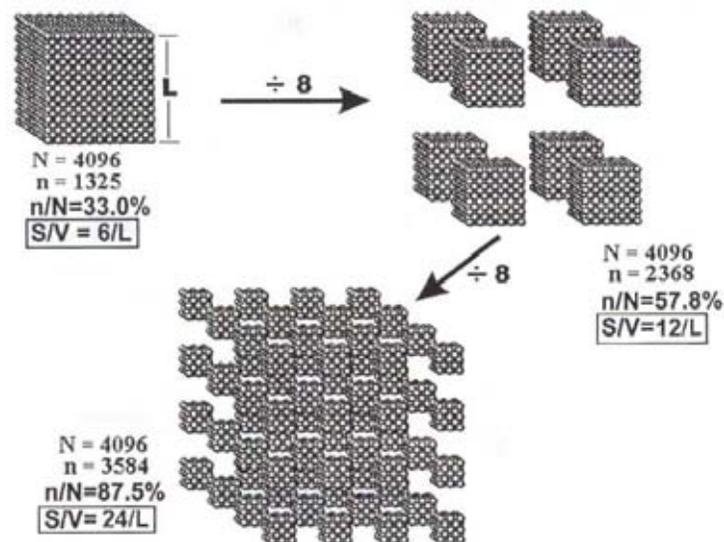


Figura 1.10 Esquema que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula, donde N es el número total de átomos en la superficie y L es la longitud inicial de la arista del cubo de partida [52].

En la figura 1.10 se muestra un ejemplo de este fenómeno, partiendo de un pequeño cubo de un cristal con dimensiones igual a L en cada arista, supongamos que lo dividimos en ocho cubos de arista L/2 y a su vez cada cubo obtenido lo volvemos a dividir de nuevo entre ocho. El volumen inicial es L^3 y siempre será el mismo, mientras que su superficie es en cada cara L^2 , o sea la superficie total es seis veces L^2 , entonces $S/V = 6L^{-1}$, que al ser dividido entre 8



aumentara a $12L^{-1}$, como resultado del aumento de caras nuevas expuestas a la superficie y así sucesivamente [52]. Se ha tomado como ejemplo a la plata metálica, el número de átomos totales (N) y átomos en la superficie (n) se han calculado asumiendo que se tiene un nanocrystal cúbico de dimensiones de 4 nm de arista y conociendo los parámetros de red y cuatro átomos por celda.

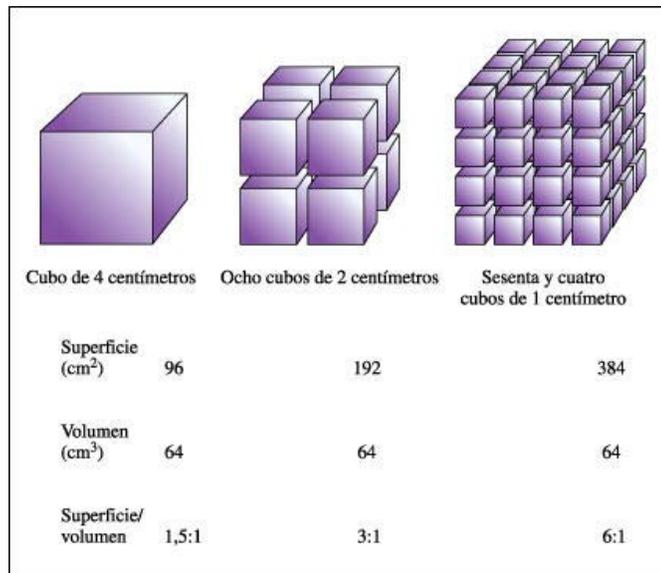


Figura 1.11 Diagrama ilustrativo que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de las partículas metálicas.

La figura 1.11 resume el aumento de la relación superficie volumen al disminuir el tamaño de partícula. Si graficamos la relación S/V y la proporción relativa de átomos en la superficie, encontraremos que tienen una dependencia exponencial con el tamaño de partícula. Esta dependencia explica claramente la gran importancia que adquieren los fenómenos de superficie en materiales con dimensiones nanométricas, al punto que, por debajo de determinado tamaño la mayor parte de los átomos que conforman el nanocrystal se encuentran en la superficie y por lo tanto pueden dominar las propiedades del mismo. Ver figura 1.12. Una consecuencia importante de este comportamiento, es un aumento considerable de la energía libre superficial (ΔG), la cual depende directamente del área superficial (A) [52].

$$\Delta G = 2\sigma^0 A$$



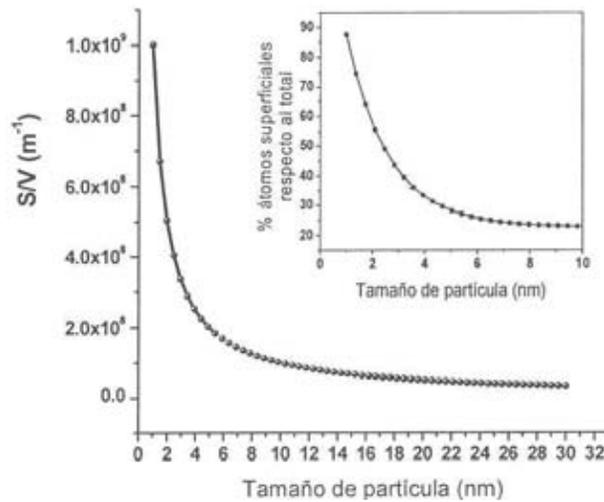


Figura 1.12. Aumento exponencial de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula. La grafica de la parte superior derecha muestra un ejemplo de la variación del porcentaje átomo en la superficie a medida que se disminuye el tamaño en la plata metálica.

En donde, el factor de proporcionalidad σ^0 es conocido como tensión superficial. En la relación superficie/volumen que tienen los materiales nanoestructurados, también se encuentra la explicación del fenómeno de disminución de los puntos de fusión de diversos materiales, cuando se disminuye el tamaño. Los átomos que se encuentran en la superficie exhiben valencias insaturadas conocidas como enlaces libres, figura 1.13.

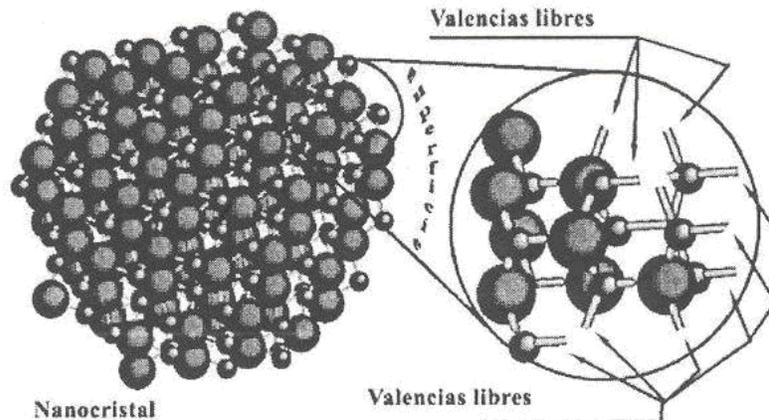


Figura 1.13. Ampliación esquemática de la superficie de un nanocrystal donde se observan las valencias libres expuestas hacia la superficie [53].

Esto significa que estos átomos están sometidos a fuerzas de interacción menores a las de los átomos en el seno del nanocrystal y por lo tanto, aumenta la amplitud de las vibraciones de los



átomos en la superficie. En la figura 1.14 se ilustra, la variación de la temperatura de fusión de nanopartículas de oro metálico y CdS con el tamaño de partícula, [54-55].

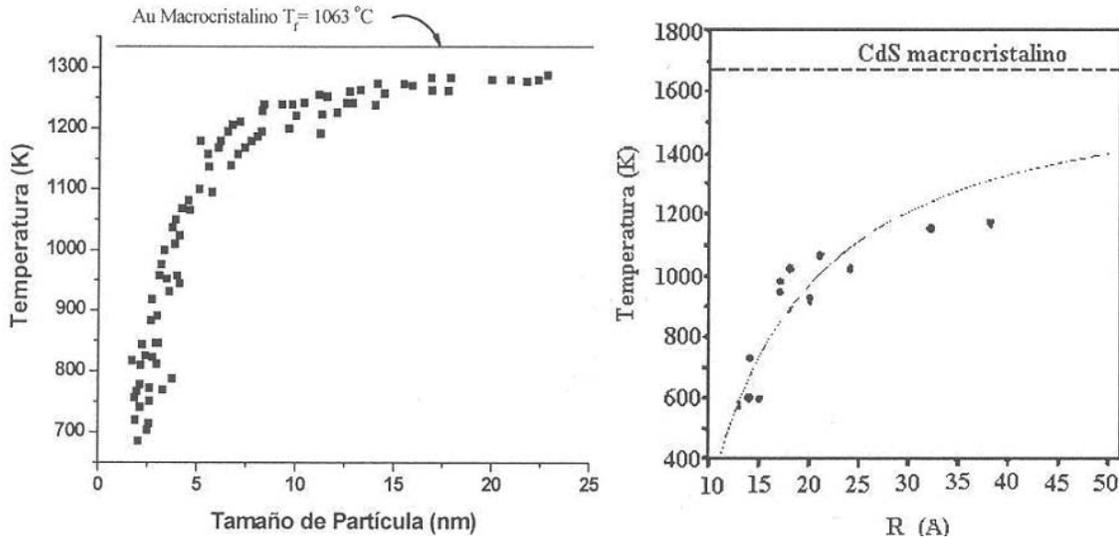


Fig. 1.14 Disminución del punto de fusión en nanopartículas de oro metálico y CdS como resultado de la disminución del tamaño [56-57].

Las llamadas valencias insaturadas son sitios muy reactivos capaces de interactuar con diferentes tipos de moléculas para formar agregados nanopartículas-moléculas, modificando las propiedades del material nanoestructurado de forma considerable. La mayor parte de este tipo de interacciones esta en el dominio de lo que se conoce como química supramolecular.

1.6 Importancia de los nanomateriales en catálisis

La catálisis es la ciencia que estudia aquellos materiales que promueven que se dé en forma más efectiva las reacciones químicas. En este tipo de materiales un parámetro importante a controlar es la velocidad de reacción y que el material catalítico no se consuma fácilmente al llevarse a cabo la reacción.

Actualmente se sabe que los catalizadores que constan de partículas finas hacen muy bien este trabajo, y en la actualidad se están estudiando de modo muy especial catalizadores hechos a base de nanopartículas. La razón es que se sabe que la actividad catalítica depende del área específica del catalizador.

Antes comentaremos que para que un catalizador funcione adecuadamente debe evitarse que las partículas finas que lo componen se aglomeren, lo cual es difícil de lograr si se tiene en cuenta que las fuerzas de interacción entre ellas aumentan en forma inversamente



proporcional al radio de las mismas. Para resolver este problema, se busca depositar las partículas en un material que evite la aglomeración y les ayude o permita realizar su labor adecuadamente, estos materiales son los soportes.

Por ejemplo en los soportes porosos, las cavidades deberían estar regularmente espaciadas, para que permitan pasar a las moléculas que se desea que reaccionen con el catalizador. Los soportes no necesariamente son inertes durante la reacción. Otra propiedad muy buscada en catalizadores y soportes es que deben ser química y térmicamente resistentes.

Para tener una idea de la importancia de la geometría y el tamaño en la actividad catalítica recordemos que la cantidad S es proporcional a ella. Por ejemplo, si se emplea arsenuro de galio como catalizador se esperaría que las nanopartículas de este material con diámetros entre 4 y 20 nanómetros, por lo que tendrán mayor actividad catalítica que los nanocilindros y los nanodiscos, aunque en el caso de cilindros la actividad esperada, es también muy atractiva gracias a sus dimensiones.

En la actualidad, se considera que un buen catalizador es aquel que presenta las siguientes características:

Menor área específica, esto es tener cierta geometría y distribución.

Mayor capacidad de proceso.

Que trabaje con un mínimo gasto de energía.

Que sean ecológicos, tanto en su etapa de producción como en su funcionamiento.

Un buen soporte catalítico debe cumplir en principio con los siguientes requerimientos:

Debe evitar la aglomeración y la coalescencia de las nanopartículas y estabilizar térmicamente al sistema. Introducir en el sistema cierta resistencia al envenenamiento de los metales y evitar la formación de productos intermedios no deseados en el proceso.

Disminuir la densidad del catalizador y bajar el costo del mismo participando de las reacciones químicas que se desean promover.

Tener una porosidad controlada, tanto en distribución como en la geometría [1].

La formación de nanopartículas metálicas genera la necesidad de caracterizarlas, como generalmente los catalizadores contienen cargas metálicas inferiores al 1%, surge el problema de identificar las nanopartículas formadas. Para conocer el efecto de la concentración del metal, así como el efecto del soporte y relacionar sus propiedades fisicoquímicas con el comportamiento catalítico Debido a que a mayor cantidad de metal mayor conversión.



Un catalizador puede afectar distribución de productos catalizando reacciones competitivas a velocidades diferentes. El diseño del catalizador debe centrarse en la optimización de la reacción deseada y la minimización de las reacciones colaterales.

Generalmente para mejorar la actividad y la selectividad de un catalizador metálico, esto se logra por la adición de un segundo componente para formar una aleación, debido a que se forma una partícula con una fase, con un comportamiento único que puede tomar lo mejor de las características de los metales que la integran. En el campo de la catálisis heterogénea, la clase de catalizadores constituida por partículas bimetálicas prometen exhibir propiedades superiores en comparación con los metales puros, en términos de actividad, selectividad, estabilidad y resistencia al envenenamiento [58].

Las superficies de las partículas de los catalizadores bimetálicos pueden sufrir un enriquecimiento preferencial por uno de los componentes metálicos debido principalmente a la atmósfera a la cual las partículas son sometidas. La interacción con la atmósfera de gases puede tener influencia sobre la morfología, la estructura cristalina y la velocidad de sinterizado de las partículas, a su vez en su actividad catalítica y selectividad. Este hecho ha tenido una gran importancia en la industria petroquímica, en donde la superficie de los metales soportados de los catalizadores es expuesta a varias atmósferas de gases de oxidación y reducción durante su preparación, operación y regeneración de procesos.

Existen diversos metales que se usan como catalizadores y otros como soportes, en función de las reacciones a las que se desean aplicar. Pero en particular los catalizadores metálicos, como el Pt y el Pd soportados, son usados en la industria química y petroquímica para reacciones que involucran hidrógeno e hidrocarburos, tales como la hidrogenación, la deshidrogenación, y la hidrogenólisis [59].

Algunas investigaciones han sido llevadas a cabo para conocer las propiedades de las nanopartículas bimetálicas. La importancia de estos materiales bimetálicos consiste en la eficiencia superior de catalizar diversas reacciones químicas lo cual fue demostrado por Karpinski y Koscielski [23, 60-61]. La aportación principal de sus trabajos fue el enriquecimiento de la superficie de nanopartículas con otros componentes, con los que se presenta miscibilidad. Por otro lado el Pt y el Pd suelen ser soportados en materiales ácidos para formar los catalizadores bifuncionales para el reformado de hidrocarburos o de los metales que pueden ser modificados por la adición de promotores que influyen en la



reactividad de los hidrocarburos. Por ejemplo se ha estudiado la interacción de los alquenos ligeros con la superficie de los metales ha sido estudiada, por ejemplo la adsorción del eteno sobre platino ha sido investigada en diferentes caras del cristal a diferentes temperaturas [62-65].

Los catalizadores bimetálicos formados con dos metales del grupo VIII han sido estudiados en reacciones de isomerización, hidrogenólisis y reacciones de hidrogenación. En el caso particular de los catalizadores Pd/Pt, estos han sido usados en la selectividad de la hidrogenación de alquinos, donde la relación atómica de Pd/Pt y la adsorción de hidrógeno es uno de los parámetros más importantes que afectan la selectividad. En otros casos, las nanopartículas bimetálicas son de gran interés, debido a su estrecha relación con las propiedades catalíticas, por ejemplo la síntesis de nanopartículas de Pt-Ru como catalizadores de hidrogenación y catalizadores electroquímicos para aplicaciones de celdas de combustión [60, 62-63].

Los catalizadores bimetálicos Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ presentan una actividad elevada en la hidrogenación de aromáticos, en comparación con los monometálicos de Pt/SiO₂-Al₂O₃ y Pd/SiO₂-Al₂O₃. En donde de acuerdo a los estudios realizados, se asume que hay una interacción entre el Pt y el Pd en el catalizador Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ que mejora la actividad en la hidrogenación de aromáticos. Debido a que los estudios de EXAFS, indican que existe una interacción entre el Pt y el Pd, en los catalizadores Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ y que la actividad en estos es causada por especies de Pd dispersadas en las partículas de Pt [60].

En particular los catalizadores bimetálicos Pt-Pd sobre soportes ácidos, tales como Al₂O₃, HR-zeolita, borosilicatos, mordenita [64], SiO₂-Al₂O₃ [38] y en B₂O₃-Al₂O₃ [39] han sido reportados como altamente para la hidrogenación de aromáticos, pero aun no esta claro porque el sistema Pt-Pd presenta mayor actividad en comparación con los sistemas de monometálicos de Pt.

1.6 Métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicos.

Existen diversas formas de preparación de nanopartículas [65], que se pueden dividir en dos grupos principales en los que se incluyen los métodos físicos por una parte y los químicos por otra. En el primer grupo, las nanopartículas metálicas se forman a partir de átomos en el proceso de vaporización del metal subsiguiente condensación en varios soportes, u obtenidas



Tabla 1.3 Métodos de preparación de nanopartículas

Método	Descripción	Ventajas	Desventajas	Síntesis
Aleación mecánica	Material procesado por molienda mecánica en un molino de bolas de acero, produce nanopartículas metálicas.	Sencillo Baja tecnología de operación	Contaminación instrumento	Metálicas, por óxidos metálicos
Ablación Láser	El material en bulto es vaporizado por un pulso láser y colectado sobre un sustrato frío al formar nanopartículas	Sencillo, proceso limpio	Baja productividad Alta energía consumo. Difícil control tamaño nanopartículas morfología	Principalmente óxidos metálicos y nitruros metálicos.
Combustión a la flama	Precursor metálico con o sin combustible y los vapores metálicos son colectados en un sustrato a baja temperatura para formar las nanopartículas	Alta productividad de partículas uniformes.	Produce segregación	Principalmente por óxidos metálicos y algunas partículas metálicas.
Plasma de microondas	El metal precursor es descompuesto en un horno inducido por plasma y el vapor del metal es enfriado en el sustrato para formar nanopartículas.	Alta producción de síntesis a bajas temperaturas.	Requiere fuentes especializadas de microondas	Metales, óxidos metálicos y nitruros metálicos
Sol-gel	Los precursores metálicos son disueltos reaccionando y formando una suspensión precipitada	Alta producción de síntesis a temperatura ambiente	Contaminación de la solución	Metales, óxidos metálicos
Sonoquímica	Los precursores metálicos son descompuestos y	Alta producción	Contaminación potencial ultrasonido	Metales, óxidos metálicos y



	químicamente reaccionan con agentes de reducción en burbujas de cavitación con alta temperatura local y generando presión por ultrasonido		productos y requiere dispositivos de alto ultrasonido	carburos metálicos.
Radiólisis	La radiólisis de alta energía, genera electrones hidratados y radicales los cuales cualquiera directamente reduce los iones metálicos o produce especies reducidas in situ.	Alta productividad	Contaminación potencial por radiación soluble por productos y requiere fuentes especializadas de radiólisis.	Metales (simples o compuestos bimetálicos) nanopartículas
Impregnación	La sal metálica se disuelve en un solvente y se soporta en un óxido metálico. Después el catalizador se seca, y sometido a una serie de tratamientos térmicos.	Sencillo Baja tecnología De operación	Producción de partículas inhomogéneas.	Metales (simples o compuestos bimetálicos) nanopartículas

a través del tratamiento de partículas de mayor tamaño en dispersiones coloidales, ultrasónicas, etc. En el segundo grupo el método principal es la reducción de iones metálicos en disolución en condiciones que favorecen la posterior formación de pequeños agregados metálicos. Las principales desventajas de la síntesis química en fase acuosa son la amplia distribución de tamaños de las partículas metálicas y su relativa baja estabilidad. Las nanopartículas metálicas (MNPs) presentan propiedades físicas y químicas especiales, que dan lugar a sus diversas aplicaciones. El principal inconveniente de las MNPs es su inestabilidad química y su elevada tendencia de agregación, sin una estabilización, las partículas se funden, perdiendo sus propiedades características y su forma. Existen diversos métodos que han sido usados para preparar las nanopartículas bimetálicas, incluyendo la reducción de alcoholes, reducción de citratos, proceso poli-ol, reducción de hidruros de boro, extracción de solventes, métodos sonoquímicos, reducción fotolíticas, reducción radiolítica,



ablación láser y evaporación de metales. Así como el método de impregnación. En la tabla 1.3 se resumen los métodos más comunes de síntesis de nanopartículas bimetálicas.

1.7.1 Aleado mecánico

El Aleado mecánico o también conocido como molienda de bolas, es un método que genera nanopartículas amorfas o cristalinas cuando el metal en bulto es molido con ayuda de las bolas de acero (o de algún otro material de gran dureza) en un molino rotatorio por algunas horas. Lo que da lugar a la formación del material es la equivalencia de energía cinética con calor.

Aunque este método es sencillo y muy barato tiene una gran desventaja que es el descuido en la composición de la molienda que da lugar a la contaminación del material por hierro y cromo al usar las bolas de acero. Una gran variedad de nanopartículas que han sido preparadas por este método, entre las que están las nanopartículas de : aleaciones de Fe-Al, Al-Ni, Fe-Cr, Al-Ti-Fe y Al-Ru; cerámicas como el MoO_3 , Al_2O_3 , NiFe_2O_4 , y SrMnO_3 , SnS , MoSi , TiB , V_2O_5 , que se emplean como catalizadores de oxidación.

1.7.2. Ablacion laser

En el método de ablación láser, un haz de un pulso láser es enfocado vía una lente externa sobre un blanco localizado dentro de una cámara de vacío. Los átomos a alta temperatura son expulsados de la superficie del blanco que experimenta colisiones por enfriamiento con el gas de arrastre presente en la cámara y son colectados en una zona de condensación conocida comúnmente como dedo frío, localizado en frente del blanco. Si una pequeña concentración del gas reacciona, éste también podría reaccionar con los átomos vaporizados para formar nuevos compuestos. La ablación láser es relativamente un proceso simple comparado con otros métodos y puede ser aplicado a una gran variedad de materiales tanto conductores como aislantes. Una longitud de onda comúnmente usada del láser es por debajo de 250 nm, aunque todos los materiales absorben la radiación incidente. La ablación láser sin embargo presenta mayores desventajas tales como una razón de producción baja, consumo de alta energía y un difícil control sobre la homogeneidad de las partículas y estequiometría de la reacción. La ablación láser ha sido usada para sintetizar nanopulvos cerámicos, tales como Al_2O_3 , SnO_2 ,



óxidos de hierro, estroncio, ZrO_2 , óxido de indio, AlN, GaN, nitruro de carbono, tungsteno, Si, SiO_2 y NbAl [65].

El tamaño de las nanopartículas y las fases son influenciados por la potencia del láser utilizado, la composición del sustrato, la estructura, la temperatura, composición y presión del gas. Los materiales pueden únicamente ser ablativos si la fluencia del láser (pulso de energía de láser por unidad de área) sobre el blanco excedido en un valor crítico, llamado fluencia del umbral. La fluencia del umbral depende del material y del perfil temporal del pulso láser. Cuando el material es altamente absorbente y la duración del pulso es corta, la fluencia del umbral necesita ser pequeña. Además, la manipulación de la fluencia y la longitud de onda pueden ser usadas para modificar el tamaño de las nanopartículas. Dependiendo del material, la forma estructural del blanco puede ser influenciado por el tamaño y la fase del producto final. Anatasa y rutilo, dos de las modificaciones comunes de la cristalografía del TiO_2 fueron comparadas [18], con el rutilo como blanco en la ablación el producto es siempre amorfo y nanopartículas de TiO_2 . Como sea, cuando la anatasa es usada como blanco, se obtienen partículas de 50-100 nm de anatasa, rutilo y amorfo.

1.7.3. Combustión a la flama

Cuando un precursor metal orgánico está en combustión en presencia de una mezcla de hidrógeno-oxígeno, los precursores experimentan una descomposición térmica rápida en la zona de alta temperatura de la flama y de la forma del vapor del metal. Cuando el vapor es enfriado, una nube compuesta de finas partículas del metal es formada. Las nanopartículas que han sido sintetizadas con el método de combustión son principalmente cerámicas tales como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC, TiO_2 , óxido de Fe (III), Y_2O_3 , $BaTiO_3$, Er-dopado CeO_2 y V_2O_5 . Entre esos C_{60} , cebollas de carbono y fullerenos. Metales con diferentes formas y diferentes estructuras nanocristalinas son formados. El resultado de nanopartículas con determinado tamaño depende de gran parte de las condiciones de combustión, tales como la forma y la presión de la flama, el tiempo de residencia de las partículas en la flama y la temperatura de flama.



Muchos de los resultados pueden ser explicados con reglas empíricas donde las partículas se convierten en largas cuando la nucleación ocurre en un vapor de alta densidad. Debido a esto se incrementa la concentración del precursor que permite obtener nanopartículas metálicas. Por una razón análoga, el tamaño y la forma de las nanopartículas puede ser diferente, dependiendo sobre donde se forme la nube del metal. Una nube metálica clásica en un gas inactivo es parecida a la flama de una vela. De donde adentro, eso consiste de una zona inerte cercana a la fuente de evaporación, un frente inerte, una zona exterior y una zona exterior frontal. En la zona inerte las nanopartículas que son formadas son relativamente pequeñas y su distribución de tamaño es estrecha, pero las partículas incrementan en tamaño al aumentar la distancia desde la fuente. En la zona frontal, las partículas son algunas veces grandes en diámetro debido a que en la zona inerte pueden llegar a convertirse en más grandes cuando se incrementa la distancia de la fuente. En la zona exterior, el tamaño de las nanopartículas es cercanamente la misma que en la zona inerte, aunque la densidad de las partículas es mucho mas baja y afuera de la zona exterior, las partículas son usualmente agregadas como cadenas enredadas y tienen varios tamaños, aquí la agregación puede tomar lugar por la colisión de partículas durante la circulación por convención. Al disminuir la distribución de tamaños, un proceso estable en la flama puede ser usado. Paralelo y debajo de la flama está un sustrato enfriado por agua que se mantiene ligeramente abajo de la temperatura ambiente. Las nanopartículas condensadas sobre el sustrato enfriado son colectadas. Desde que el perfil de concentración es uniforme cruzando la entera superficie de la flama, el efecto es generar un haz de nanopartículas esencialmente monodisperso.

El tiempo de residencia de las partículas en la flama influye directamente en el tamaño del producto, grandes tiempos de residencias permiten obtener grandes partículas. Las muestras tomadas a distancias cercanas del quemador son de diámetro pequeños y los aglomerados obtenidos consisten de únicamente de dos o tres partículas. Mientras que los depósitos colectados cerca de la pared de la cámara son mucho más grandes y más aglomerados. El tamaño de las partículas sugiere que el depósito sigue dos clases de trayectorias:

1) En las cuales las partículas o coloides son depositadas en sustratos inmediatamente después de la condensación.



2) Aquellas en la que el sustrato es evitado. Debido, a que el tiempo de residencia suele ser muy corto.

En consecuencia a esto, el tamaño de partícula y el grado de aglomeración obtenidos son pequeños. En este caso, las partículas no son sometidas al enfriamiento rápido inducido por el sustrato y debido a esto pueden experimentar largos periodos de permanencia en la región de alta temperatura, teniendo el tiempo suficiente para que se efectúe la nucleación y crecimiento de las partículas por lo que se obtiene el incremento del tamaño de partículas y el grado de aglomeración.

La temperatura de la flama en la región de alta temperatura también es influenciada por los resultados del tamaño de nanopartículas por el cambio de la frecuencia de la colisión de los átomos en la flama. Por el ajuste de la velocidad de la glicina a nitratos, la temperatura de la flama de combustión puede bajar, y el tamaño de las nanopartículas de los óxidos de tierras raras como $Y_2O_3:Eu$ y Er dopado con CeO_2 el fósforo es reducido. Como sea, si la presión es tan alta, la aglomeración y formación de partículas se convierte en un problema. Una mejora del método es operando la combustión a baja presión en una flama estancada. La aglomeración es reducida porque a baja temperatura resultan menos sinterizadas las partículas primarias.

1.7.4. Método sol-gel

El método sol gel es comúnmente usado para preparar materiales nanocompuestos porque esas reacciones ocurren con una gran variedad de precursores y pueden ser llevadas a cabo a temperatura ambiente. En una síntesis clásica de sol-gel, el metal es el principal elemento, grupo o compuesto bajo reacciones de condensación y de hidrólisis que generan materiales en geles con estructuras extendidas a tres dimensiones. El agua puede removerse por calcinación al obtener productos de nanopolvos porosos. Un segundo material puede ser coprecipitado con el metal, como soportes de nanopartículas con alta área superficial se obtienen los materiales deseados. El método sol-gel ha sido usado para sintetizar una gran variedad de nanopartículas metálicas, de óxidos metálicos incluyendo TiO_2 , $Al_2O_3-TiO_2$, Al_2O_3 .



Los alcóxidos metálicos son los precursores ideales, porque ellos pueden reaccionar rápidamente con el agua. La reacción es llamada hidrólisis, porque el ión hidroxilo se une al átomo metálico como en la siguiente reacción.



1.7.5. Método sonoquímico

La síntesis sol-gel de nanopartículas metálicas puede ser asistido por el uso de la sonólisis al iniciar la reacción entre el precursor evitando la contaminación en las nanopartículas de catalizadores con agentes reductivos u oxidantes. La alta intensidad de ultrasonido causa la formación, crecimiento y colapso de las burbujas en los líquidos irradiados, un proceso llamado cavitación. La burbuja se colapsa resultando una enorme concentración de energía de la conversión de la energía cinética del alto corte y esfuerzo del movimiento del líquido en la burbuja de la interfase dentro del calor del contenido de la burbuja, la cual puede generar manchas calientes localizadas con temperaturas de 5000 K y presiones de 1000 atm, resultado de un razón de calentamiento y enfriamiento de 10¹⁰ K/s. En la región interfacial alrededor de las burbujas a altas temperaturas y presiones incrementan mucho los gradientes de cortes y esfuerzos del movimiento de un líquido en la vecindad de la burbuja. La alta presión y temperatura local, combinada con el rápido enfriamiento, induce cambios físicos y químicos en la burbuja o en la región interfacial, dependiendo de la volatilidad del precursor. Las moléculas volátiles penetran en las burbujas y reaccionan con alguna otra fase inerte vapor, donde las moléculas no volátiles reaccionan en la región interfacial. Los catalizadores de nanopartículas metálicas formadas vía un mecanismo en esas regiones son:

- a) Las nanopartículas de precursores bajo descomposición de una forma de nanopartículas.
- b) Las reacciones entre la mezcla de solución de reducción y precursor que puede ser promovido por altas temperaturas y presiones
- c) Una alta concentración de esfuerzos, alta actividad de reductora puede ser generada en una solución alcohólica o acuosa, y ese puede ser usado para reducir a los precursores [21].



d) Alta velocidad del flujo del líquido, con velocidades de cientos de metros por segundo manejado por la rápida ruptura de la burbuja puede romper el material frágil en nanopartículas o acelerar las partículas, causando colisiones entre partícula, fusión, y crecimiento de nanopartículas.

Si la reacción toma lugar dentro del colapso de la burbuja, los productos obtenidos son usualmente amorfos, como resultado de la alta velocidad de enfriamiento en la burbuja. La cual previene la cristalización que pueda ocurrir. Por otro lado, si la reacción toma lugar en la interfase de la burbuja, pueden ser obtenidos productos cristalinos.

La ultrasonólisis ha sido usada para producir coloides de Pt, Pd sobre zeolita, partículas de Pd dispersadas sobre Al_2O_3 para la hidrogenación de olefinas y varias aleaciones metálicas de nanopartículas como Fe-Co, Pt-Pd y acero M50.

1.7.6 Método de radiólisis

La activación de precursores metálicos de nanopartículas en solución puede ser hecha con radiación ultravioleta o rayos X, electrones de energía (MeV), o radiación gamma. Estos métodos han sido usados ampliamente para preparar nanopartículas de plata.

1.7.7 Método de impregnación

La preparación de catalizadores sólidos, como por ejemplo el platino, paladio o el rodio que están contenidos en un convertidor catalítico del automóvil son usados para eliminar el monóxido de carbono, el óxido nítrico, y los hidrocarburos del extractor del auto. Los catalizadores sólidos se componen generalmente de un metal o del óxido de metal depositado sobre un soporte en una alta área superficial, en un óxido refractario, que produce pequeñas partículas metálicas, que están bien ancladas al soporte con una cantidad máxima de superficie expuesta del metal, en donde la impregnación, es el primer paso en la preparación del catalizador. En este proceso una sal metálica se disuelve en un solvente, y un volumen determinado se coloca en un soporte. Después de la impregnación el catalizador es secado y sometido a una serie de tratamientos térmicos. [66].



1.8 Reacciones en las que se emplean metales.

Las reacciones se clasifican en cierto número de familias y las especies minerales en un cierto número de grupos; a cada familia de reacción se le hace corresponder uno o varios grupos de especies minerales que ofrecen a estas reacciones una actividad catalítica determinada.

La tabla 1.4 da el ejemplo de una correlación muy general al establecer una correspondencia entre las grandes clases de catalizadores sólidos; metales, óxidos semiconductores, óxidos aislantes, y las familias de reacciones que pueden catalizar [67].

Tabla 1.4 Clasificación de los catalizadores sólidos

Clase de sólidos	Familia de reacciones	Ejemplos
1.- Metales (conductores)	Hidrogenaciones con reacciones Fisher Tropsch	Fe, Co, Ni
	Deshidrogenaciones	Ru, Rh, Pd
	Hidrogenólisis	Ir, Pt
	Síntesis de NH ₃	
	Oxidaciones	Ag, Cu Zn
2.- Oxidos y Sulfuros metálicos	Oxidaciones	NiO, CuO, ZnO
	Reducciones	CoO, Cr ₂ O ₃
	Desulfuraciones	V ₂ O ₅ , MoO ₃ , etc.
	Deshidrogenaciones	WS ₂ , MoS ₂
	Ciclizaciones	
	Hidrogenaciones	
3.- Oxidos aislantes Catalizadores que poseen sitios ácidos, en la mayoría de los casos.	Hidrataciones	
	Deshidrataciones	Zeolitas intercambiadas
	Isomerizaciones	
	Polimerizaciones	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
	Alquilaciones	SiO ₂ - MgO
	Halogenación	Al ₂ O ₃ + (Cl o F)
	Transferencia de H	Acidos soportados Etc.

Se debe observar que los agentes activos pertenecen en su mayoría a los metales del grupo VIII o a los sulfuros del grupo VIA (activados por los sulfuros de Ni, Fe o Co), variando su selección de una familia a otra. El tipo de clasificación que reúne a los catalizadores de una



familia por orden de su actividad en una reacción dada se encuentra en todos los campos de la catálisis, tal es el caso mostrado en la tabla 1.5, donde se clasifican las oxidaciones de diversas moléculas conteniendo hidrógeno.

En el campo de las hidrogenaciones se consideran las más conocidas, es decir, las hidrogenaciones de hidrocarburos insaturados sobre metales reducidos, por ejemplo, los datos de la literatura permiten clasificar los distintos metales según su actividad para algún grupo de las hidrogenaciones, (ver tabla 1.5).

Tabla 1.5 Hidrogenaciones catalíticas

Tipos de reacciones	Tipos de catalizadores		
	Metales	Sulfuros	Oxidos
Aromáticos → Naftenos	Pt, Rh, Ni, Co	WS ₂ + MoS ₂ Ni ₃ S ₂	
Poliaromáticos → Nafteno-Aromáticos	Pd	Ni + Ni ₃ S ₂ WS ₂ + Co ₉ S ₈	
Olefinas → Parafinas	Pt, Pd, Rh, Ni, Co, Ru, Ir	WS ₂ + MoS ₂ + Ni ₃ S ₂	
Diolfinas → Olefinas	Metales inhibidos Ni (inhibido por S)	WS ₂ + Ni ₃ S ₂	Ni + Cr ₂ O ₃ + S
Acetilénicos → Olefinas	Pd, Cu + Pd Ni, Co, Pd Rh, Pt, Pd	MoS ₂ + Ni ₃ S ₂	
Cetonas o aldehídos insaturados → cetonas aldehídos saturados	Ni, Co		
Nitrilos → Aminas Acidos insaturados → Acidos Saturados			CuO + Cr ₂ O ₃
Acidos insaturados → Acidos Saturados Parcialmente			

En cuanto a la tabla 1.6, se clasifica un cierto número de catalizadores ácidos dependiendo de su actividad en tres reacciones que se llevan a cabo bajo el mismo mecanismo, mediante la



formación del ion carbonio como intermediario activo. Se observa que para las tres reacciones el orden de las actividades es el mismo y que este orden seria también el mismo que para las reacciones análogas de isomerización de xilenos, las reacciones de transferencia de hidrógeno, las hidrataciones, las alquilaciones y otras reacciones de la misma familia.

Tabla 1.6 Hidrogenación de hidrocarburos insaturados sobre metales

Familias	<i>Clasificación de metales Por orden de actividad</i>
Olefinas	$Rh > Ru > Pd > Pt > Ir > Ni > Co > Fe$
Acetilenicos	$Pd > Pt > Ni, Rh > Fe, Cu, Co, Ir, Ru > Os$
Aromáticos	$Pt > Rh > Ru > Ni > Pd > Co > Fe$
<i>Isomerización de olefinas (Migración de la doble ligadura)</i>	$Fe \sim Ni \sim Co \sim Rh > Pd > Ru > Os > Pt > Ir \sim Cu$

1.9 Isomerización.

Los isómeros son moléculas que tienen el mismo tipo y cantidad de átomos, pero con diferente estructura en su conformación. En el caso particular de las parafinas, que son hidrocarburos constituidos por cadenas de átomos de carbono asociados a hidrógeno, se tienen para una misma fórmula general, $C_nH_{(2n+2)}$, una gran variedad de estructuras; cuando la cadena de átomos de carbono es lineal, el compuesto se denomina parafina normal, y si la cadena es ramificada, el compuesto es una isoparafina. En el grupo de parafinas que forman parte de las gasolinas, las isoparafinas tienen número de octano superior a las parafinas normales, de tal manera que para mejorar la calidad del producto se utiliza un proceso en el que las parafinas normales se convierten en isoparafinas a través de reacciones de isomerización.

La isomerización de nafta ligera ha adquirido una importancia mayor para cumplir con las nuevas especificaciones en gasolina, ya que constituye una de las vías más atractivas para reducir el contenido en benceno. El catalizador utilizado en la isomerización es similar al catalizador de base de platino utilizado en el reformado catalítico, pero las condiciones son menos rigurosas y solamente se utiliza en un reactor [68].

Un reactivo único puede dar origen a varios isómeros. Hay dos clases fundamentales de isómeros, los isómeros de constitución y los estereoisómeros.



- Los isómeros constitucionales son isómeros que difieren en el orden en que se enlazan los átomos, es decir sus átomos están enlazados en forma distinta. Entre los tipos de isómeros comprenden los isómeros de esqueleto, funcionales y de posición [69].

- Los estereoisómeros son compuestos cuyos átomos están unidos en el mismo orden, pero con distinta geometría, es decir difieren en la orientación de los átomos en el espacio. Enantiómeros son isómeros que son imágenes especulares uno de otro.

Diastómeros o diastereoisómeros son estereoisómeros que no son imágenes especulares uno de otro. Isómeros cis trans (isómeros geométricos) son diastereómeros que difieren en su disposición cis trans en un anillo de un doble enlace. [69].

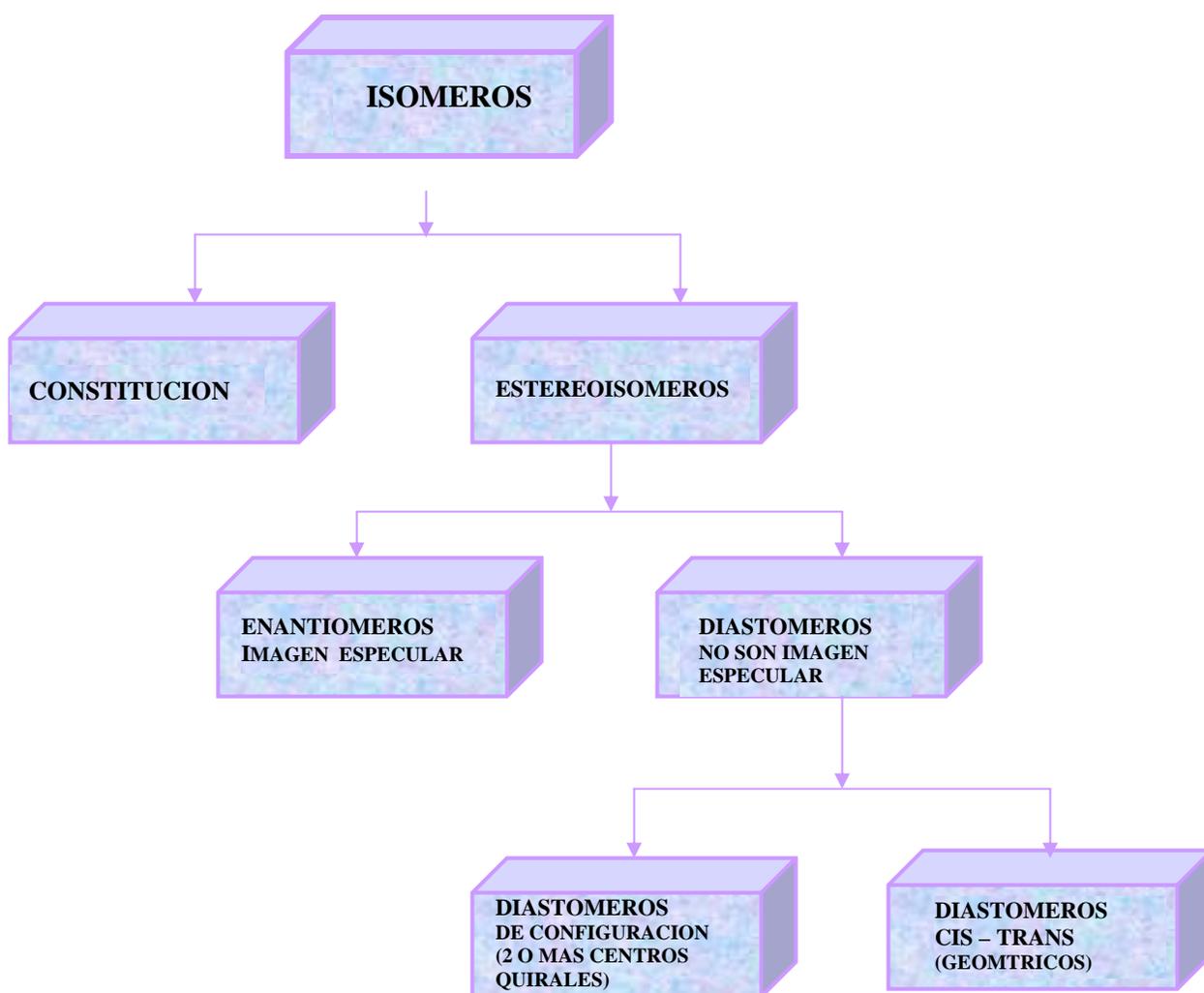


Figura 1.15 Clasificación de Isómeros.



En la práctica se separa por destilación la corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación antes descrito. Las reacciones de isomerización son promovidas por catalizador de platino soportado en gamma-alúmina.

A partir de las dos últimas décadas las reacciones de isomerización han generado un gran interés, debido a que esta reacción representa una alternativa para mejorar la calidad de las gasolinas. Generalmente en este tipo de reacciones se encuentran valores de energía de enlace C-C que varía de 59 a 63 Kcal/mol que es relativamente más débil y menos reactivo que C-H [70]. Esta reacción es importante debido a la necesidad de producir cantidades cada vez mayores de isobutano que se necesitan para los procesos de alquilación. También es importante, porque es una de las alternativas para mejorar la calidad de las gasolinas donde se encuentra el proceso de isomerización de parafinas lineales de bajo peso molecular, como pentanos y hexanos. La isomerización de compuestos de doble ligadura proceden por el rompimiento y la formación del enlace C-H, C-C o por los productos de doble ligadura.

Las reacciones de transformación de olefinas son de gran importancia en la tecnología química. La hidrogenación, deshidrogenación e isomerización del ciclohexeno (CHE) son fundamentales para proporcionar información sobre estos procesos, [71-73]. La deshidrogenación de cicloalcanos y cicloalquenos a moléculas aromáticas es una de las principales reacciones durante la reformación de la nafta [72]. Tsai y colaboradores [73] han quimisorbido ciclohexadienos (CHDEs) demostrando que son intermedios en la deshidrogenación de CHE adsorbido a benceno adsorbido.

El ciclohexeno en particular puede jugar un papel dual, tanto donando como aceptando iones hidruro, su conversión ha sido evaluada bajo diferentes condiciones experimentales. Es sabido que a temperatura ambiente el ciclohexeno forma diferentes especies en la superficie, dependiendo de la presión. A bajas presiones ($\sim 1 \times 10^{-4}$ Torr) el ciclohexeno es parcialmente deshidrogenado para formar especies C_6H_9 , mientras que a altas presiones (> 1 Torr), estas especies se convierten a 1,4-ciclohexadieno.



La temperatura de cristales del Pt (111) aumenta sobre temperatura ambiente en la presencia del hidrógeno y del CHE, dos reacciones separadas suelen ocurrir. La hidrogenación del CHE al CHA ciclohexano comienza alrededor de 300K y por debajo 400K. La deshidrogenación del ciclohexeno a benceno ocurre hasta sobre 350K, isomerizando en alrededor 480K. Esta diferencia de formación de especies químicas a diversas temperaturas permite un control en la reacción que ocurre en la superficie simplemente al variar la temperatura [71]. Los productos más importantes en la conversión del ciclohexeno a 300 °C han sido metilciclopentano, metilciclopenteno, ciclohexano, ciclohexadieno y productos dimerizados [70].

La isomerización de compuestos de doble ligadura proceden por el rompimiento y la formación del enlace C-H, C-C o por los productos de doble ligadura. Las reacciones catalíticas de transferencia de hidrogeno involucran la reducción de múltiples enlaces en la presencia de donadores de hidrógeno y un catalizador. El uso de zeolitas y materiales ácidos de metales soportados, Kharlamov y colaboradores [74] han propuesto que la hidrogenación de CHE va acompañada de la isomerización esquelética a (Metil ciclopentenos) MCPEs [74]. En la catálisis se establece que existe siempre, para toda reacción, alguna especie determinada que pueda catalizarla; pero la catálisis es específica, y para una reacción o una familia de reacciones dadas, solo existe un reducido grupo de especies minerales que poseen propiedades catalíticas excepcionalmente favorables.

Los estudios cinéticos por Schlatter y Boudart muestran que la velocidad a la que se hidrogena el etileno es independiente de la estructura (o del tamaño de las partículas) de los metales, por lo tanto, la reacción se describe como estructura insensible [75], por ejemplo se ha encontrado que la energía de activación, E_a , de la conversión del CHE a benceno sobre Ni (100) y Pt (1 1 1) es mayor que para la conversión de CHDEs a benceno [76].

La conversión del Ciclohexeno es una reaccion de prueba catalitica importante 1-4. El CHE sufre diversas transformaciones dependiendo de la composición del catalizador y de las condiciones experimentales. En ausencia de hidrógeno, desprotonación 5,6 y dehidrogenación 7, 8 de tener lugar. Desprotonación del CHE da benceno y el ciclohexano (CHA). Esta reacción que se denomina transferencia de hidrógeno por que se efectua catalíticamente, por lo tanto el CHE, se comporta como aceptor de hidrógeno y donador del



mismo. Esta conversión fue usada bajo diferentes condiciones experimentales y siguientes evaluaciones, por ejemplo la evolución de la selectividad inicial [77].

En la práctica se separan por destilación la corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación. Las reacciones de isomerización son promovidas por catalizadores de platino soportado en óxidos metálicos [79].

Contribución de diversos procesos al *pool* de gasolina en México

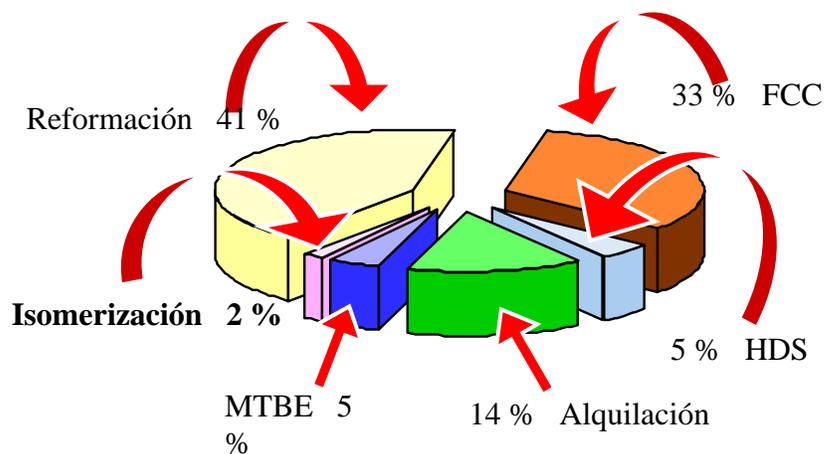


Figura 1.16 porcentaje del pool de las gasolinas en México.

A nivel industrial la isomerización de nafta ligera ha adquirido una importancia mayor para cumplir con las nuevas especificaciones en gasolina, ya que constituye una de las vías más atractivas para reducir el contenido en benceno. Los compuestos naftenicos pueden donar iones hidruro, y así originar iones carbonio, mientras que las olefinas son aceptores de iones hidruro, una vez que han sido protonadas. El ciclohexeno en particular puede jugar un papel dual, tanto como donador o aceptor de iones hidruro, su conversión ha sido evaluada bajo diferentes condiciones experimentales. Los compuestos de naftenos y olefinas tienen un buen potencial como moléculas de prueba, desde en el caso de los naftenos ellos pueden donar, iones hidruro, esto origina iones carbonio resonantes estabilizados, mientras que las olefinas son iones hidruros aceptores esperando ellos ser protonados. [80].



Tomando en cuenta las características del crudo del que se dispone para su procesamiento en la obtención de gasolinas, que repercuten en cada uno de los procesos (catalítico, reformación, alquilación e isomerización) involucrados en conformación del pool de gasolinas. Las reacciones de isomerización cobran gran importancia. En la figura 1.6 se muestra el porcentaje del pool de las gasolinas en México.



II.- TECNICAS EXPERIMENTALES



2.1 Técnicas de caracterización estructurales.

2.1.1 Difracción de rayos X.

Desde su descubrimiento en 1942 por Van Laue, la técnica de difracción de rayos X ha proporcionado información muy importante a la ciencia y a la industria, es un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de los compuestos. También aporta información sobre el espaciamiento y distribución atómica en la estructura de los sólidos cristalinos. De los diversos tipos de técnicas de difracción de rayos X, el más conocido es el método de polvos. Para asegurar que se cumplan las condiciones de la ley de Bragg para muchos cristales, la muestra puede ser un polvo fino (o alternativamente, un sólido policristalino de grano fino). El método de polvos identifica en un material determinando sus espaciamientos interplanares d y la intensidad relativa I/I_1 de cada línea de difracción con respecto a la de la línea más fuerte I_1 . Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal, existe interferencia (de tipo constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado de lo anterior es la difracción. Si un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde es nuevamente dispersada y el resto pasa a una tercera capa [84]. El efecto acumulativo del haz es en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Si un haz incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ , hay una dispersión como consecuencia de la interacción de los átomos situados en O, P, R. (Fig. 2.1) Se verifican las condiciones de difracción de la ley de Bragg, el haz primario es difractado un ángulo 2θ . Y penetra después en el tubo contador. Un registrador grafica automáticamente la intensidad del haz difractado a medida que el contador se mueve en el círculo goniométrico (en sincronismo con la muestra) sobre un intervalo de valores de 2θ . El espaciamiento interplanar d correspondiente a un intervalo dado de θ se calcula por la ecuación

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (2.1)$$



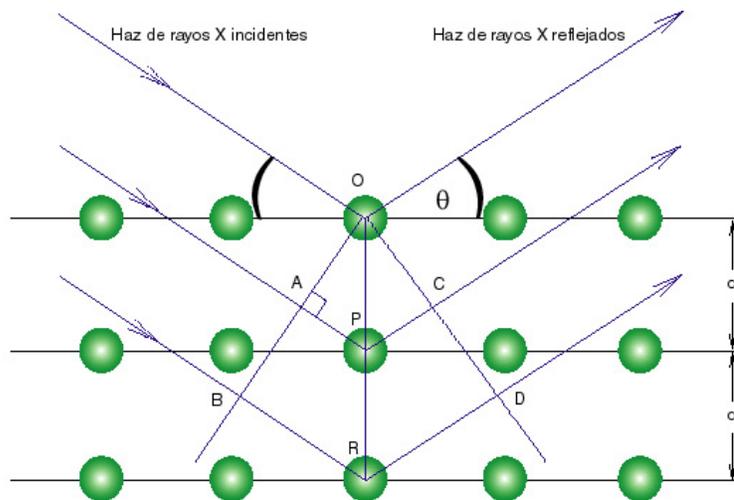


Fig. 2.1 Difracción de rayos X en una red cristalina

Si la distancia $AP + PC = n\lambda$, la radiación dispersada está en fase en OCD, y el cristal refleja los rayos X. Pero se puede observar que $AP = PC = d \operatorname{sen} \theta$. Donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, podemos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo θ son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ley de Bragg} \quad (2.2)$$

Se observa que los rayos X serán reflejados por el cristal si el ángulo de incidencia cumple la

condición:
$$\operatorname{sen} \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.3)$$

Preparación de las muestras para rayos X

Las muestras se reducen a polvos finos de tal manera que los cristales pequeños que resultan se orienten en todas las direcciones posibles, así cuando el haz de rayos X incide y atraviesa el material, se espera que un gran número de partículas se orienten de tal manera que se cumpla la condición de Bragg para la reflexión de cualquier espaciamiento interlaminar. Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada [85].

Dependiendo de la naturaleza de las muestras se emplea la difracción por el método de polvo cristalino y el difractómetro está configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es:



1) espaciado interplanar, 2) índices de Miller de las reflexiones, 3) dimensiones de la celda y del tipo de red, 4) intensidad relativa de las difracciones, 5) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, 6) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y 7) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción [86].

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción [85].

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño de cristal. La ecuación que da este valor es la ecuación de Scherrer:

$$dP = k \lambda / B \cos \theta \quad (2.4)$$

donde dP es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9 y B es la anchura del pico a altura media expresada en radianes [85].

2.1.2 Fisisorción de nitrógeno área superficial BET

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol^{-1} . Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de



desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc. [88].

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que se corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo. Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente.

El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto, para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos, esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial, el vacío mínimo de 10^{-4} Torr, respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción [89].

Las consideraciones generales de la teoría BET son:



- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (2.5)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato, Po es la presión de saturación del N₂ a 77 K, Vm es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (Vm), se obtiene a partir de la ecuación.

$$s = \frac{V_m AN}{M} \quad (2.6)$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0.162 nm²).

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa Vm se utiliza los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N₂ en una mezcla N₂/He) comprendidas entre 5 y 20%. Representando P/Po frente a P/[V(P-Po)], y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (2.5) se obtienen la pendiente, (C-1)/VmC, y la ordenada en el origen, 1/VmC.

De esta manera quedan determinados los valores de C y Vm. El área superficial S (m²g⁻¹) se obtiene a partir de la ecuación (2.6) con el valor calculado de Vm y tomando 0.162 nm² como sección de la molécula de N₂.

Se puede obtener también el tamaño de partícula a partir de valores de área suponiendo que el cristal es cúbico. La ecuación que da la superficie de la partícula según Benan y Boudart es:

$$s = \frac{5}{(\rho d)} \quad 2.7$$



El cálculo del área específica para materiales sólidos, se realiza con ayuda de datos de adsorción de un gas inerte con respecto al sólido, cuantificando la capacidad de adsorción que presenta el sólido en cuestión, utilizando el procedimiento ideado por Brunauer, Emmer y Teller, conocido como el método BET. El método BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas, de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa. La interfase formada entre el gas y el sólido, ha recibido el nombre de adsorción. Un requisito importante para poder realizar el estudio de área específica, es generando una adsorción física, ya que la débil interacción entre el sólidos y las moléculas adsorbidas permite eliminar la capa adsorbida por evacuación. Mediante las isotermas de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa [89].

2.1.3 Espectroscopia de Energía Dispersiva (XEDS).

La espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDS) y en longitudes de onda (WDS) se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$. Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente. Según el sistema de detección de esta radiación, ya sea en energía (mediante un detector de estado sólido) o en longitud de onda (mediante una red de difracción), la técnica se denomina, respectivamente, EDS o WDS [90].

En donde los rayos X son la energía que se pone de manifiesto cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna y un electrón de otra capa llena la vacante.

Esta energía indica el elemento químico del que proviene, observar figura 2.2

Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen RX cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Debido a que se analizar el contenido elemental de microvolúmenes, por lo que se llama “Microanálisis”.



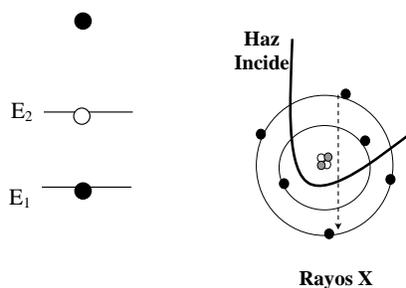


Figura 2.2 Generación de los rayos X característicos del Carbono

Existen dos tipos:

- Por dispersión de longitud de onda (WDS). La emisión de RX se discrimina por difracción de una serie de cristales analizadores. Se identifica elemento por elemento y tiene bajos límites de detección [91].
- Por dispersión de energías (EDS). La emisión de RX se discrimina electrónicamente. Se obtiene un espectro de elementos y tiene altos límites de detección.

La INTENSIDAD generada en el MICROANÁLISIS DE RAYOS X, depende de tres factores:

- a) Número atómico (Z)
- b) Absorción (A)
- c) Fluorescencia (F)

El análisis, permite la colección durante un tiempo determinado los fotones de RX clasificándolos según su energía y permite el cálculo de la concentración de los elementos

$$C_i = \frac{(ZAF) I_m}{I_s} \quad (2.8)$$

2.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales. Por esta técnica se puede obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. La técnica permite asimismo análisis cuantitativo, estudios estructurales por microscopía de alta resolución y análisis espectroscópicos por pérdida de energía de electrones [91-92]. El microscopio electrónico de transmisión emite un



haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para observar una muestra en un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

El primer microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado entre 1931 y 1933 por Ruska y sus colaboradores. La óptica básica de ese primer microscopio electrónico se mantiene hasta nuestros días; los cambios en los microscopios modernos consisten en adicionar más lentes para incrementar el ámbito de aumentos y darle mayor versatilidad. El primer microscopio electrónico de transmisión comercial lo construyó Siemens en 1939 [92].

La microscopia electronica es la interacción de los electrones con la materia, el microscopio electrónico ME ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ($\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con el ME se pueden obtener electrones acelerados con λ asociada bastante menor de 1 \AA , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real. Además de usarse para difracción e imagen, el ME tiene otros usos.

Los electrones en el ME se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 \AA (0.01 \AA para 1 MV). Los electrones interaccionan mucho con la materia por lo que es posible la difracción de electrones de muestras gaseosas. De hecho, muchas estructuras moleculares (distancias y ángulos de moléculas inorgánicas y orgánicas simples) fueron determinadas en la década de los años 1930 a partir de datos de difracción de electrones en muestras gaseosas.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilizemos.



En la figura 2.3 se muestra las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones paralelo [92].

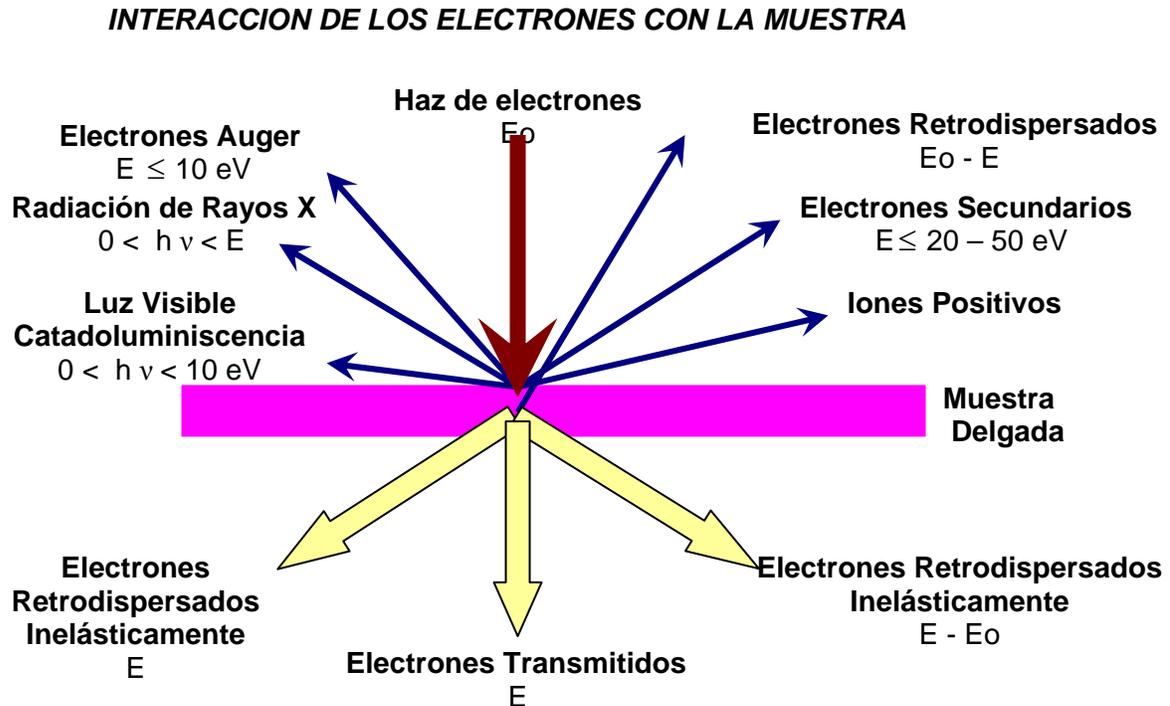


Figura 2.3 Interacción del haz de electrones con la muestra.

Electrones secundarios: se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para “saltar” fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.

Electrones retrodispersados: se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra, también utilizado en microscopía de barrido.



Electrones Auger: cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

Rayos X: en el proceso descrito anteriormente, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X. Éstos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra, al utilizar muestras de espesores finos, se producen además las siguientes interacciones:

Electrones transmitidos o no dispersados: Son los que atraviesan la muestra limpiamente sin interactuar con ella. Son inversamente proporcionales al grosor de la muestra y producen las zonas más claras o brillantes de la imagen de transmisión.

Electrones dispersados elásticamente: Aquellos que son desviados de su trayectoria original por los átomos de la muestra sin pérdida de energía, y posteriormente transmitidos a través de ella. En materiales cristalinos, estos electrones son desviados en un ángulo fijo que viene marcado por la longitud de onda del haz y la distancia entre los planos atómicos de la muestra (Ley de Bragg), proporcionando imágenes de difracción de electrones que revelan valiosos detalles sobre la estructura espacial de los átomos en la muestra observada. La interferencia de estos electrones con los transmitidos aumentan dramáticamente el contraste y son esenciales para obtener imágenes de alta resolución (HRTEM).

Electrones dispersados inelásticamente: Aquellos que son desviados de su trayectoria original por los átomos de la muestra con pérdida de energía, siendo posteriormente transmitidos o bien dispersados de nuevo. Los que son dispersados por segunda vez elásticamente forman las llamadas líneas de Kikuchi, de gran importancia en el estudio de estructuras cristalinas. Estos electrones también son utilizados en espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), que proporciona información tanto de los elementos presentes en la muestra como de la naturaleza de sus enlaces.



En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 1000 keV, parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Requisitos y limitaciones

Como se ha señalado anteriormente es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en TEM sean lo más delgadas posible, por debajo de 100 nm de grosor. Además las muestras deben tener 3.05 mm de diámetro o ir soportadas sobre una rejilla de dichas dimensiones. Para garantizar la estabilidad de la muestra durante el análisis, la rejilla sobre la que se soporte la muestra deberá llevar una película de formvar, parlodión o similar y además estar recubierta con carbono.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener.

Los electrones muestran características tanto de onda y de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar. En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen



dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

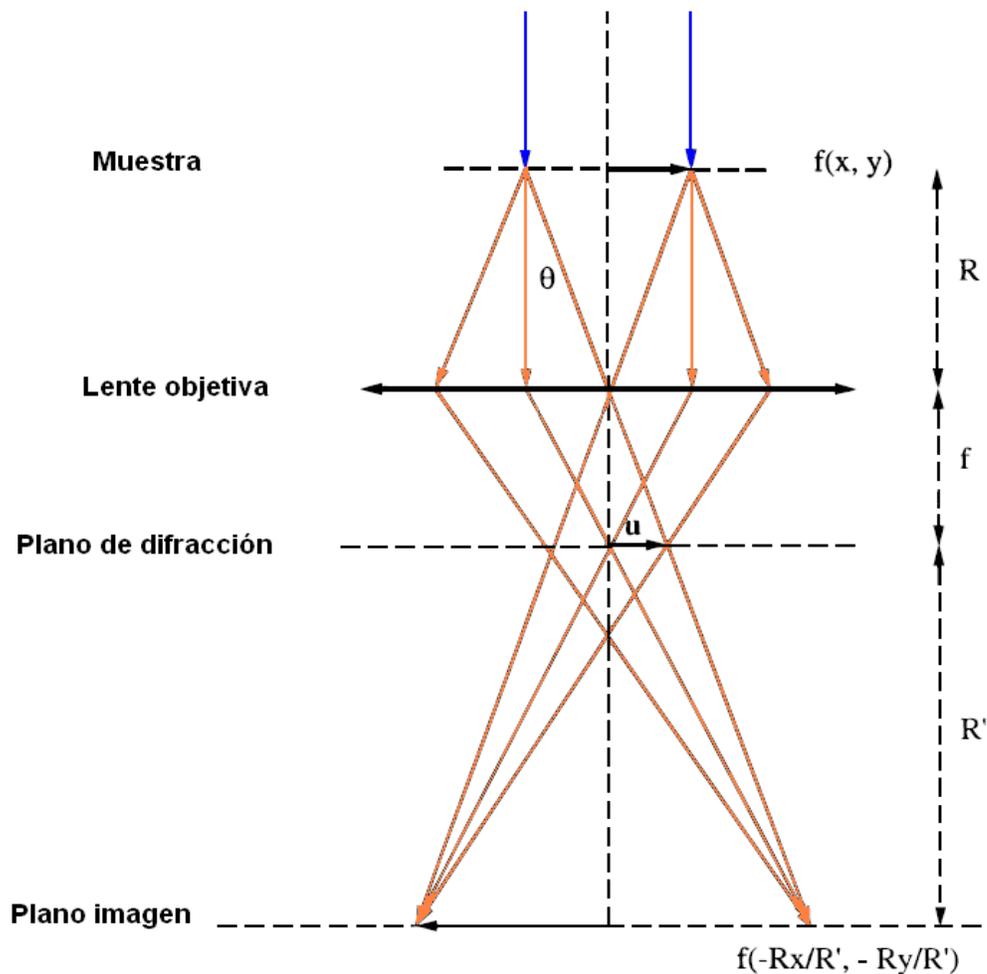


Figura 2.4 Formación de la imagen en un microscopio electrónico de transmisión.



Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste. Este contraste se utilizan ampliamente de tres formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina; b) imágenes de franjas de Moiré; c) imágenes de contraste de Fresnel.

Formación del patrón de difracción de electrones: Como se ha señalado anteriormente los electrones, en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta. Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción: Patrones de difracción de un área seleccionada (patrones SAD) y patrones de difracción de haz convergente (patrones CBED). Los patrones SAD son diagramas de puntos muy nítidos que se forman usando un haz de electrones prácticamente paralelo y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un área determinada. Los patrones CBED son un conjunto de discos que se forman enfocando el haz en un área pequeña de la muestra. Dependiendo de las características de ésta y atendiendo al tamaño de grano se utilizará SAD o CBED (siempre teniendo en cuenta que si el tamaño de grano es muy pequeño, menor de 10 nm, no se puede analizar un grano individual).

El indexado posterior de los patrones de difracción asocia cada punto con un plano cristalino (hkl) y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal en términos de los ejes de zona [UVW] a los cuales pertenecen los planos indexados. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X: Los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante, es decir, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan lo que produce la ionización de éstos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a



los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos). El microscopio JEOL JEM-2010 está equipado con un detector capaz de distinguir elementos de número atómico comprendido entre los del Be y el U lo que lo convierte en un microscopio analítico.

Un **microscopio electrónico de transmisión** es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. El cañón electrónico consiste de una fuente de emisión termo iónica, la cual esta hecha de tungsteno o de LaB₆ mas un elemento que extrae y enfoca a los electrones, y una serie de ánodos que aceleran los electrones para proveer energía entre 80 KV y 1MV. Las características del haz electrónico son determinadas por el lente condensador, el cual controla la intensidad de iluminación y el ángulo de convergencia del haz. La muestra es delgada (2nm-1 µm en espesor).
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El lente objetivo es el más cercano a la muestra y es la componente mas critica del microscopio. La amplificación se alcanza mediante una serie de tres o más lentes. Los parámetros que mas afectan la resolución son los coeficientes de aberración esférica y cromática y las inestabilidades de corriente en el lente objetivo. Los lentes intermedios y de proyección producen la imagen final y sus características no tienen gran impacto en la calidad de la imagen. El instrumento produce amplificaciones de hasta un millón de veces.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.



-
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

2.1.5 Difracción de electrones.

Por patrón de difracción de electrones se entiende a la proyección de una sección del espacio recíproco en el plano focal de la lente objetivo.

Los patrones que se originan de la difracción de electrones pueden tener formas muy variadas dependiendo del grosor de la muestra, su arreglo cristalino y la orientación de este arreglo respecto al haz de electrones, del tamaño de los cristales respecto al tamaño del haz de electrones, la forma de convergencia del haz, etc.

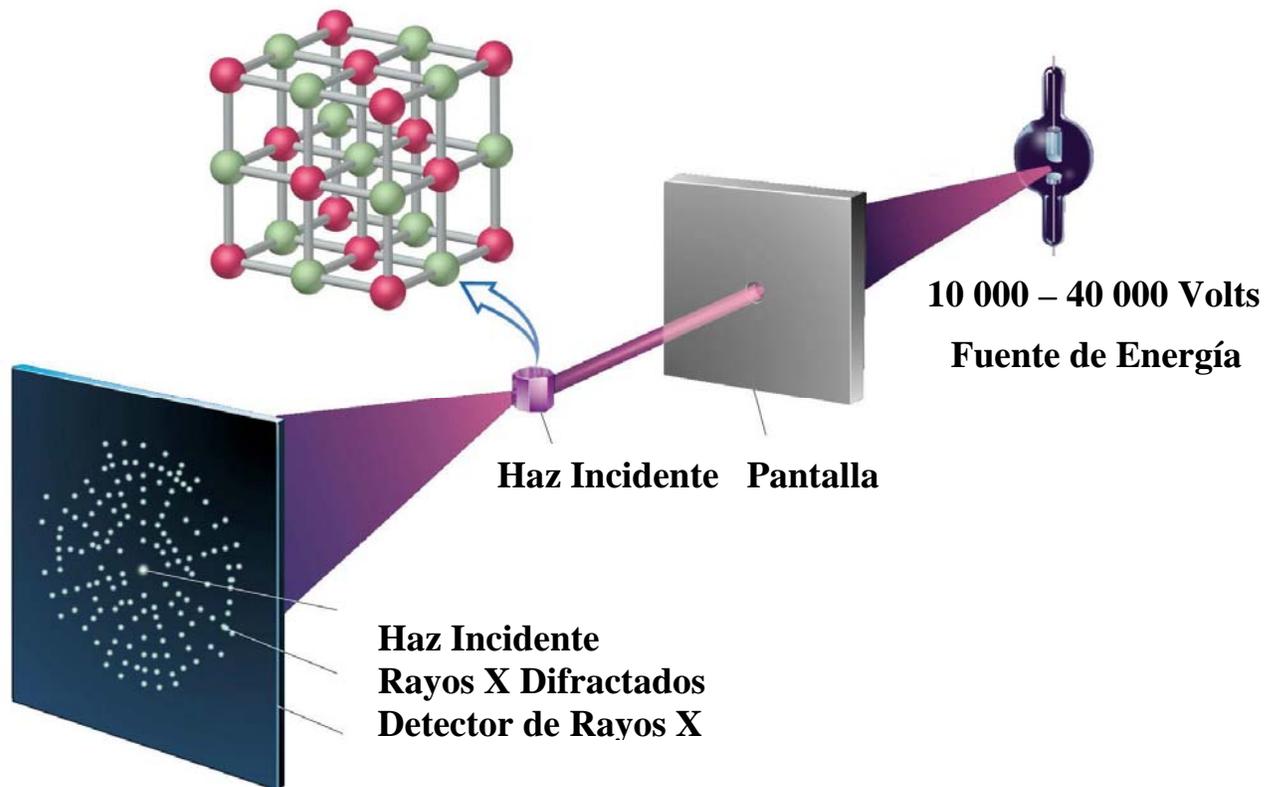


Figura 2.5 El mecanismo de la difracción

La difracción de las ondas electromagnéticas se produce porque los elementos de una rejilla, absorben la radiación y actúan a su vez como fuentes secundarias reemitiendo la radiación en todas direcciones. Cuando hacemos incidir un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con



los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente. Estos electrones actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia

Cuando un cristal difracta rayos X, las ondas dispersadas electromagnéticas reemitidas interfieren entre sí constructivamente sólo en algunas direcciones, es decir se refuerzan, anulándose en el resto. Los rayos 1 y 2 estarán en fase y por tanto se producirá difracción cuando la distancia AB represente un número entero de longitud de onda, esto es cuando $AB=n\lambda$, siendo n un número entero (0, 1, 2, 3...n).

La indización de un patrón de difracción de electrones consiste en la asignación de los índices de Miller correspondientes a los planos cristalinos difractantes, de esta manera, la indización de patrones de difracción de electrones requiere tanto de conocimientos de la difracción en sí, como también de cristalografía.

La indización entonces nos lleva no solo a la identificación cristalográfica de la muestra o algún detalle de ella sino también a la determinación de su orientación o a la relación de orientaciones dentro de ella.

A diferencia de lo que sucede en la difracción de rayos X donde se obtiene para un ángulo dado $\theta - 2\theta$ relacionando haz muestra y detector, solo una determinada familia de planos en condición de Bragg, en el caso de electrones pueden obtenerse simultáneamente varias familias de planos muy cerca de la condición de Bragg y contribuir a formar un solo patrón de difracción. Esto es debido por un lado a la pequeñez de la longitud de onda utilizada normalmente ($\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ para 100 kV de voltaje de aceleración) y por otro a la delgadez de la muestra que produce una elongación de la reflexión en la dirección perpendicular al plano focal.

Así pues los patrones de difracción de electrones, pueden estar formados de varios puntos de difracción o reflexiones discretas como en el caso de monocristales; de anillos de difracción cuando el haz interacciona con pequeños cristales orientados al azar, de puntos y líneas (de Kikuchi) en las secciones gruesas de la muestra o cuando el haz se hace converger sobre ella. Todo esto en ocasiones hace que la indización se torne complicada, sin embargo es posible



establecer una metodología para ello.

Para el caso de patrones de difracción de puntos discretos provenientes de monocristales, uno puede, además de obtener los valores de las distancias correspondientes a cada reflexión, comparar e indizar como en el caso anterior, comprobar también los ángulos entre los vectores de la red recíprocas que son los ángulos entre los planos difractantes correspondientes. Existen diagramas con las orientaciones simétricas de varios ejes de zona para las estructuras más comunes [92,93] y también pueden calcularse conociendo la estructura y parámetros correspondientes de las fases tentativas. Para comprobar la asignación existen dos criterios:

1) La suma de vectores \mathbf{R}'_{hkl} . Aquí la colocación del orden de los índices y sus signos pueden variarse para satisfacer la suma de vectores con cada tres reflexiones indizadas. Estas variaciones de orden y signo, deben ser congruente con la estructura propuesta, esto es, que los cambios no alteren la distancia interplanar; para ver detalle de las reglas que se siguen en cada estructura consultar la Ref. [93].

2) El eje de zona. La determinación del eje de zona correspondiente al patrón de difracción se realiza mediante el producto cruz de cualquiera dos vectores \mathbf{R}'_{hkl} del patrón. Como una consecuencia la indización de las reflexiones restantes, puede verificarse mediante el producto interno del vector eje de zona con cualquier \mathbf{R}'_{hkl} del patrón, lo cual debe ser cero. [92].

3) Cuando el patrón de difracción presenta líneas de Kikuchi, estas son muy sensibles a la orientación del cristal respecto al haz de electrones y podemos observar dos casos extremos:

a) Orientación en condición de Bragg. En este caso las líneas de Kikuchi se encuentran una sobre la reflexión correspondiente y la otra sobre el haz transmitido [94].

b) Orientación simétrica. En este caso las líneas de Kikuchi se ubican simétricamente alrededor del haz transmitido, esto es, a la mitad del vector \mathbf{R}'_{hkl} correspondiente.

La indización de estas líneas se realiza mediante las mismas reglas que para la indización de los patrones de puntos discretos. Por lo que se ha dicho, la distancia entre ellas es, salvo la constante de cámara, el recíproco de la distancia interplanar correspondiente, y además se forman perpendiculares al vector recíproco correspondiente; en otras palabras, constituyen una proyección de los planos cristalinos y siguen su orientación conforme el cristal se gira [95].



También se puede determina la difracción de electrones por el método de la cristalografía de electrones, usando el software crisp, que permite el cálculo de de los posibles mapas de las proyecciones de la imágenes de alta resolución (Hovmöller, 1992) y, por tanto, la determinación de la estructura la simetría y el parámetro de red del material en cuestión. Por el procesamiento de la imagen se puede obtener la transformada de Fourier. Esta técnica de procesamiento aplicada a la imagen obtenida por HREM se procesa para obtener la transformada de Fourier que permite transformar las correcciones de los efectos del cambio de la función de transferencia, los niveles desenfoque y astigmatismo de la imagen.

Las funciones disponibles incluyen también un promedio de las simetría de la imagen, después de estas correcciones, las imágenes obtenidas por el desenfoque (defocus) se obtiene diferentes valores que son tan similares que en la combinación se genera (en promedio) que todas estas imágenes se obtiene una mejor posición de los átomo en la imagen obtenida [96].

2.2. Termoreduccion programada (TPR)

La técnica de termo-reducción programada de H_2 (con siglas en inglés: TPR), nos permite determinar el grado de reducción de las fases metálicas a partir de la cantidad de hidrógeno consumido, así como la comparación de la reductibilidad de las muestras, mediante las temperaturas de los picos de consumo máximo.

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H_2 sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas.

En el presente trabajo el instrumento utilizado para llevar a cabo estos experimentos es una termobalanza que nos permite obtener en función del tiempo o de la temperatura las variaciones de peso que sufre la muestra durante el proceso de reducción.

A partir del termograma se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción y se puede determinar el grado de reducción α en función del tiempo para varias temperaturas.



El grado de reducción se define como:

$$\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \quad (2.9)$$

donde W_o es el peso inicial de muestra antes de reducirse, W_t es el peso de muestra a un temperatura t determinada y W_f es el peso final de la muestra después de la reducción.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como nos aportará información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico.

Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico ya que éste es consecuencia de las características superficiales y éstas dependen de las propiedades del óxido precursor del metal, si bien el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas. El proceso de reducción se produce según la siguiente reacción:



Para el óxido de níquel, la variación de la energía libre estándar es:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \log (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}) \quad (2.11)$$

El proceso de reducción puede ser posible aunque la ΔG° sea positiva, si el valor de la presión parcial de vapor de agua es muy pequeño y por tanto el “ $\log (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})$ ” es suficientemente negativo para anular el valor de ΔG° positivo. Para que eso suceda el H_2O producida en el proceso de reducción hay que ir evacuando constantemente de la zona de reacción.

Los datos obtenidos por TPR permiten entender el comportamiento catalítico que es consecuencia de las características superficiales y éstas dependen de las propiedades del óxido precursor del metal, si bien el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas.



2.2.3. Evaluación Química, en la reacción de isomerización del ciclohexeno.

Se llevó a cabo un estudio de los prototipos de catalizadores con molécula de prueba y para este objetivo se empleó ciclohexeno. Este compuesto se ha ocupado para caracterizar la fuerza ácida de los sitios activos del catalizador. En la conversión del ciclohexeno hay varias posibilidades: 1) Isomerización del esqueleto a isómeros del metilciclopenteno, 2) Transferencia de hidrógeno para producir ciclohexano y metilciclopentano y 3) Deshidrogenación de benceno. Pero esto sucede dependiendo de la composición del catalizador y de las condiciones experimentales.



III.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



3.1 Preparación de las nanopartículas.

Se prepararon las partículas de Platino (Pt) y Paladio (Pd) empleando el método de impregnación, utilizando el ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6) y el cloruro de paladio (PdCl_2) como precursores y SiO_2 (Aerosil Ox 50) como soportes con cargas metálicas del 1% en peso.

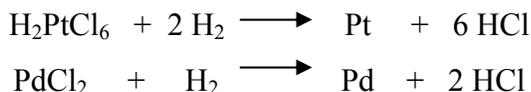
Durante la impregnación el procedimiento fue el siguiente:

Se seco la cantidad requerida de soporte a 100°C por 12 horas para desorber impurezas y humedad. Se preparo una disolución acuosa de ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6) y otra de cloruro de paladio (PdCl_2).

Una vez preparadas las soluciones, se procedió a la:

1. Incorporación: Deposición del precursor sobre el soporte empleando el método de impregnación.
2. Secado. El catalizador así obtenido, fue secado en un horno por espacios de 100°C . En esta etapa el exceso de humedad y compuestos volátiles, se retiran. El secado permite una interacción más directa entre el precursor y el soporte, así como la distribución previa de las partículas que formaron la fase activa.
3. Tratamiento Térmico: Después del proceso anterior el catalizador fue sometido a tratamientos térmicos en un horno tubular, en atmósfera reductora de hidrogeno por un lapso de 2hrs a una temperatura de 400°C . Proporciona la textura y naturaleza química finales del catalizador. Estas transformaciones texturales y estructurales, se logran por el tratamiento térmico.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el tratamiento térmico (una reducción) son:



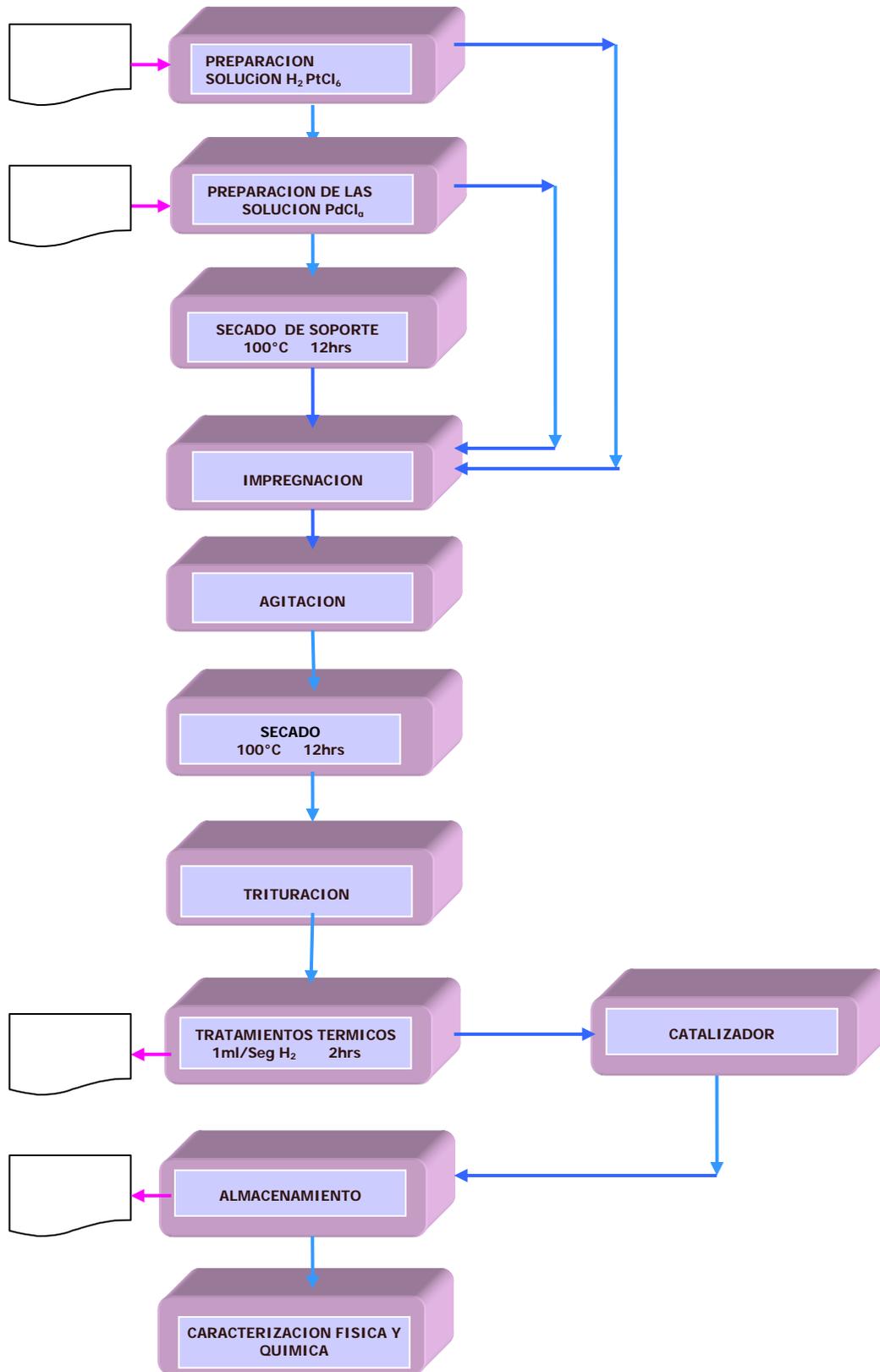


Figura 3.1 Diagrama de Bloques de la preparación de las nanopartículas bimetálicas



3.2 Técnicas de caracterización.

El material fue caracterizado por las siguientes técnicas de caracterización físicas y químicas.

3.2.1 Técnicas de caracterización estructurales.

3.2.1.1. Difracción de Rayos X (XDR).

De los diversos tipos de técnicas de difracción de rayos X, el más conocido es el método de polvos. Para asegurar que se cumplan las condiciones de la ley de Bragg para muchos cristales, el espécimen puede ser un polvo fino (o alternativamente, un sólido policristalino de grano fino). El método de polvos identifica un material determinando sus espaciamentos interplanares d y la intensidad relativa I/I_1 de cada línea de difracción con respecto a la de la línea más fuerte I_1 . El equipo experimental empleado fue un Difractómetro de R-X, Siemens, modelo 5000 de 35 KV y 25 mA. usa un haz de rayos X $K\alpha$ que incide sobre una muestra policristalina plana, según un ángulo θ . Si se verifican las condiciones de difracción de la ley de Bragg, el haz primario es difractado un ángulo 2θ . Y penetra después en el tubo contador. Un registrador grafica automáticamente la intensidad del haz difractado a medida que el contador se mueve en el círculo goniométrico (en sincronismo con la muestra) sobre un intervalo de valores de 2θ .

Las muestras se reducen a polvos finos de tal manera que los cristales pequeños que resultan se orienten en todas las direcciones posible, así cuando el haz de rayos X incide y atraviesa el material, se espera que un gran número de partículas se orienten de tal manera que se cumpla la condición de Bragg para la reflexión de cualquier espaciamiento interlaminar. En este trabajo se utilizó un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000, que opero a 35 KV y 25 mA. con una fuente de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

3.2.1.2. Área Superficial BET.

BET Área superficial específica. El calculo del área especifica para materiales sólidos, se realiza con ayuda de datos de adsorción de un gas inerte con respecto al sólido, cuantificando la capacidad de adsorción que presenta el sólido en cuestión, utilizando el procedimiento ideado por Brunauer, Emmer y Teller, conocido como el método BET. El método BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas, de ser atraídas por la superficie



de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa. La interfase formada entre el gas y el sólido, ha recibido el nombre de adsorción. Un requisito importante para poder realizar el estudio de área específica, es generando una adsorción física, ya que la débil interacción entre el sólidos y las moléculas adsorbidas permite eliminar la capa adsorbida por evacuación.

Mediante las isothermas de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa.

Los datos para la determinación del área específica, calculado por el método de BET, se realizaron en un equipo Digisorb ASAP-2000 de Micromeritics Instruments.

3.2.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva (XEDS).

Asimismo, las técnicas de EDS se aplicaron para la evaluación semicuantitativa de las composiciones químicas de las partículas. En nuestro caso, los análisis EDS se realizan con el equipo Noran.

3.2.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión.(TEM)

Para el estudio de las partículas se utilizó TEM marca JEOL modelo 4000, con espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX). Del análisis de las imágenes de campo claro se determinó la presencia, distribución, tamaño y morfología de las partículas metálicas, así como del soporte.

3.2.1.5 Difracción de electrones (DE) por el método de la cristalografía de electrones, usando el programa de simulación crisp.

El análisis de las imágenes de microscopia electrónica de alta resolución (HREM) revela la Transformada de Fourier de la zona expuesta, por lo que presenta un eje de zona y una orientación cristalográfica.

3.2.2 Termoreducción programada TPR.

La técnica de termo-reducción programada de H₂ (con siglas en inglés: TPR), nos permite determinar el grado de reducción de las fases metálicas a partir de la cantidad de hidrógeno consumido, así como la comparación de la reductibilidad de las muestras, mediante las temperaturas de los picos de consumo máximo..



3.2.3. Evaluación Química, en la reacción de isomerización del ciclohexeno.

Para examinar el rendimiento de este material se elegido como reacción modelo la isomerización del ciclohexeno. En un reactor vidriado de lecho fijo a presión atmosférica. En la parte porosa del reactor se deposita una muestra de 100mg de material nanoparticulado (catalizador) la reacción se llevo a cabo a 250°C con un flujo del gas de arrastre 20 cc/min. Para analizar los diferentes productos de reacción se utilizó un cromatógrafo Varian 3400CX equipado con un detector FID-GC y una columna PONA de 50m x 0.2mm x 0.5micras. Esta columna se operó en un régimen isotérmico a una temperatura de 35°C. El muestreo se llevo a cabo cada 20min en un periodo de 120 minutos determinada que pueda catalizarla; pero la catálisis es específica, y para una reacción o una familia de reacciones dadas, solo existe un reducido grupo de especies minerales que poseen propiedades catalíticas excepcionalmente favorables.

Se llevó a cabo un estudio de los prototipos de catalizadores con molécula de prueba y para este objetivo se empleó ciclohexeno.



IV.- ANALISIS DE RESULTADOS



4.1 Análisis de resultados estructurales.

4.1.1. Difracción de Rayos X (XDR)

Para la selección de la temperatura de reducción se efectuó en la muestra M3 una variación en la temperatura comprendida de 200 a 500°C.

Muestra	Composición	Temperatura De Reducción(°C)	Composición en Porcentaje Peso (%w)	
			Pt	Pd
M3A	Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	200	50	50
M3B	Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @ SiO ₂	300	50	50
M3C	Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	350	50	50
M3D	Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	400	50	50
M3E	Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	450	50	50
M3F	Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	500	50	50

Tabla 4.1 Nomenclatura de la muestra M3 calcinada a diferentes temperaturas.

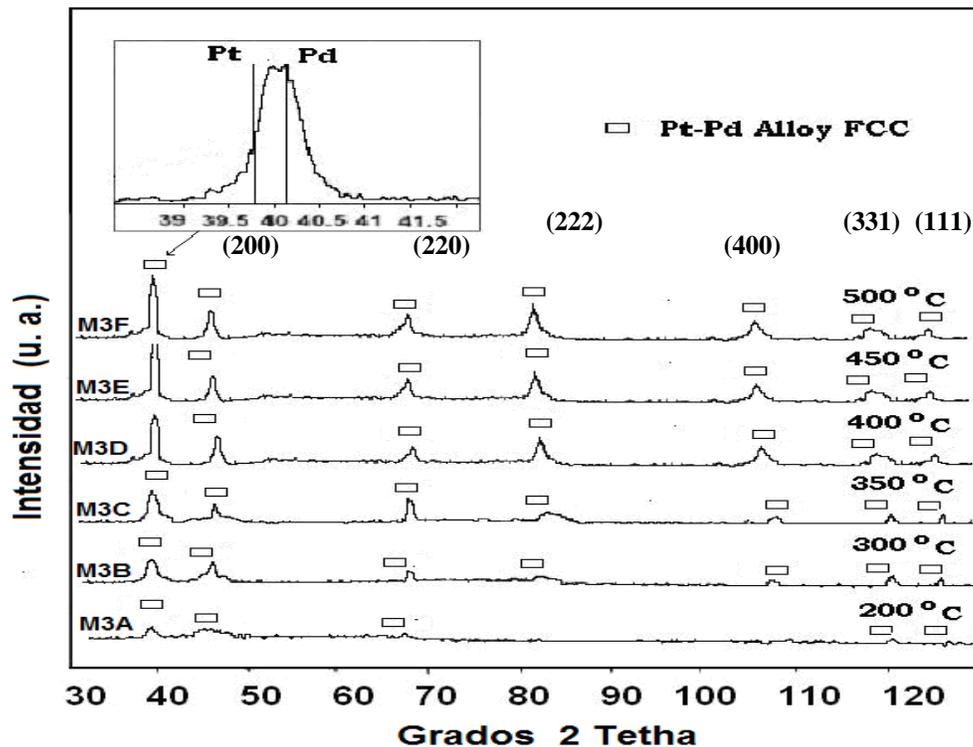


Figura 4.1 Difractogramas de la M₃ calcinada a diferentes temperaturas en un rango de 200°C a 500°C.



Por DRX (figura 4.2) se observa que la formación de las aleaciones de platino y paladio a distintas temperaturas de reducción comprendidas entre 200-500 °C. En donde el ancho de los picos del patrón de difracción de estas aleaciones están constituidas por nanopartículas de *Pd-Pt* soportadas en sílice. Se observa que la formación de los cúmulos inicia a los 200°C, continua el crecimiento a los 300, 350, 400, 450 y 500°C debido a que se observan los picos del patrón de difracción, se trata de un material nanocrystalino dispersados en Silica amorfa (SiO_2). Conforme aumenta la temperatura, los picos están cada vez más definidos, debido al crecimiento de las nanopartículas. En la figura 4.2 se exhibe en detalle la grafica de DRX, donde se muestra el pico de aleación a 40° y se observan alrededor de él, las posiciones de los picos metálicos de Pd y Pt por separado, de aquí se concluye que la posición de estos picos forma el que se observa al centro a 40° y de acuerdo a la literatura esto es prueba de la formación de una aleación [32, 51].

La otra serie de muestras se preparo con una carga metálica del 1% en peso, variando únicamente la relación de la composición de los metales, después de la impregnación y el secado se muestran las imágenes de las muestras en la figura 4.2



Figura 4.2 Muestras de $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}$ soportadas en SiO_2 después de la impregnación y el secado.

Las muestras de $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}$ soportadas en sílice (SiO_2) que se observan en la figura 4.2, que son las muestras M1, M2, M3, M4, M5 y M6.

Las muestras de $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}$ soportadas en sílice (SiO_2) fueron obtenidas por impregnación, en donde se observa una diferencia en el color de las muestras después de la impregnación, debida a la variación de la concentración de los metales Platino (Pt) y Paladio (Pd).



En la tabla 4.2, muestra la composición de las muestras de PtPd ya que ambos forman una carga metálica del 1% en peso, respecto al 99% peso de oxido de silicio IV (SiO₂), a una temperatura de reducción de 400 °C.

Muestra	Composición	Composición en Porcentaje Peso (%w)	
		Pt	Pd
M1	Pt ₀ -Pd ₁₀₀ @SiO ₂	0	100
M2	Pt ₂₀ -Pd ₈₀ @SiO ₂	20	80
M3	Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	50	50
M4	Pt ₈₀ -Pd ₂₀ @SiO ₂	80	20
M5	Pt ₁₀₀ -Pd ₀ @SiO ₂	100	0
M6	SiO ₂	0	0

Tabla 4.2. Composición de las muestras Pt_x-Pd_{1-x}@SiO₂.

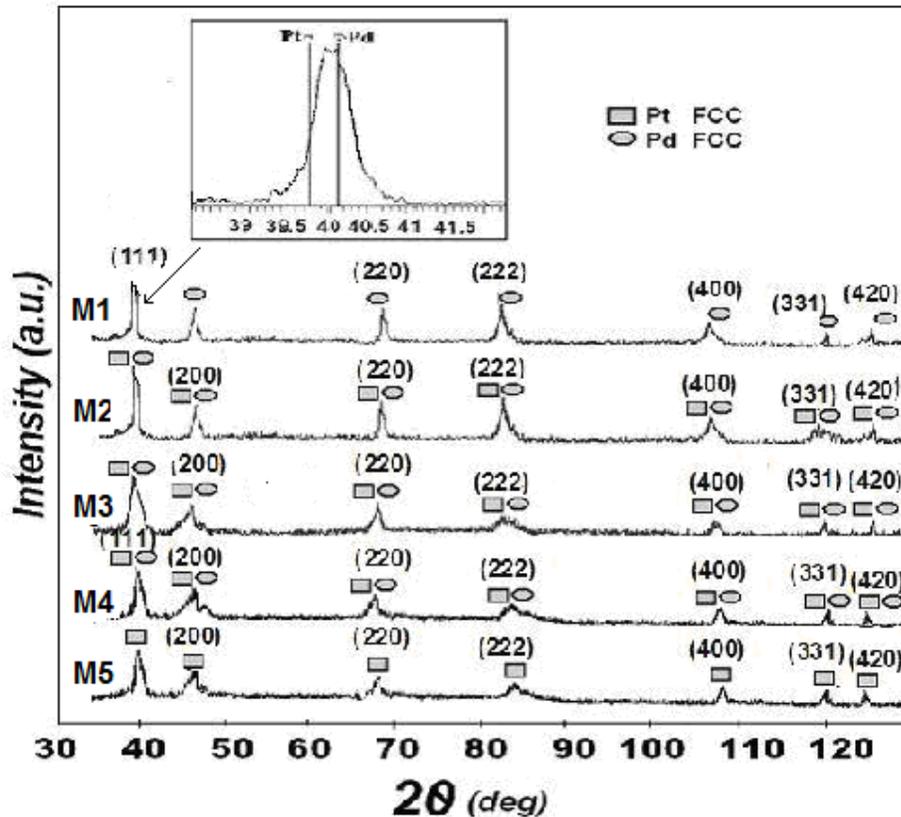


Figura 4.3 Difractogramas de las nanopartículas PtPd@SiO₂ con diferente composición en carga metálica a 400 °C.

Por difracción de Rayos X, en las muestras (figura 4.3) observamos que están presentes las fases de platino con estructura cúbica centrada en las caras (fcc), y paladio con estructura



cúbica centrada en las caras (fcc), por la presencia de las reflexiones de Bragg bien definidas atribuidas a la fases del platino y paladio, lo cual sugiere que la fase cristalina esta formada por la aleación Pt-Pd, esto nos revela la presencia de la solución sólida Pt_xPd_{1-x} .

Se observa que la formación de las aleaciones de platino y paladio a una temperatura de reducción de 400 °C. En donde el ancho de los picos del patrón de difracción de estas aleaciones esta constituida por nanopartículas de *Pd-Pt* soportadas en sílice, podemos observar que para cada una de las muestras al variar la composición varia el ancho del pico asociado al tamaño de partícula y composición, lo que nos revela la presencia de la solución sólida Pt_xPd_{1-x} . En la tabla 4.3 se muestra los resultados obtenidos.

Porcentaje (%) de Pt Pd	Porcentaje peso (% w) de $Pt_xPd_{(1-x)}$ obtenido por XEDS	Parámetro de red de la aleación. $Pt_xPd_{(1-x)}$ a (Å)
0 - 100	0.3 - 99.7	3.91 ±0.006
20 - 80	18.90 - 79.1	3.898±0.007
50 - 50	46.0 - 54.0	3.909±0.009
80 - 20	79.7 - 20.3	3.918±0.004
100 - 0	100	3.923±0.004

Tabla 4.3. Variación del parámetro de red con la concentración.

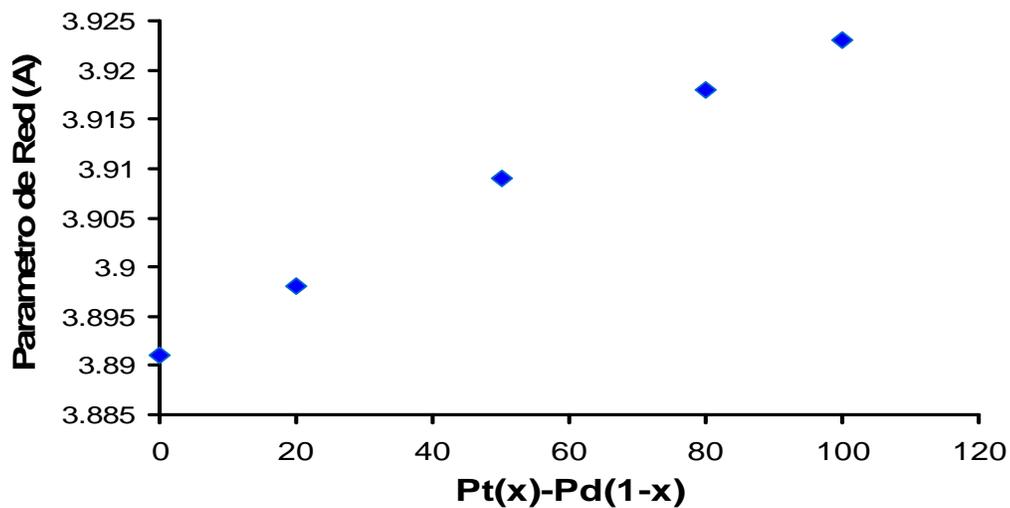


Figura 4.4 Variación del parámetro de red con la concentración de $Pt_xPd_{(1-x)}$.



4.1.2 Área Superficial BET.

En la figura 4.4, al determinar el parámetro de red al variar la composición, se observa una relación lineal, que se muestra en la grafica de las nanopartículas obtenidas por impregnación. De las fases obtenidas con la concentración en peso de la formación de los átomos de Pt y Pd. Como resultado de la correlación de la regla de Vegard que caracteriza la formación de la solución sólida, donde x es la concentración molar de que puede ser asignada a la naturaleza estructural de la formación de la fase bimetálica de $Pt_x-Pd_{(1-x)}$.

Como se observa en el diagrama de fases correspondiente al apéndice A. La formación de la solución sólida, esta atribuida a la composición del platino y el paladio.

Se midió el área superficial por el Método BET, del cual se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 4.4.

Muestra $Pt_x-Pd_{1-x}@SiO_2$	Area Superficial Especifica BET [m^2/g]	Area Superficial [m^2]
M1	36	1.88
M2	37	1.89
M3	39	1.97
M4	38	1.92
M5	37	1.89

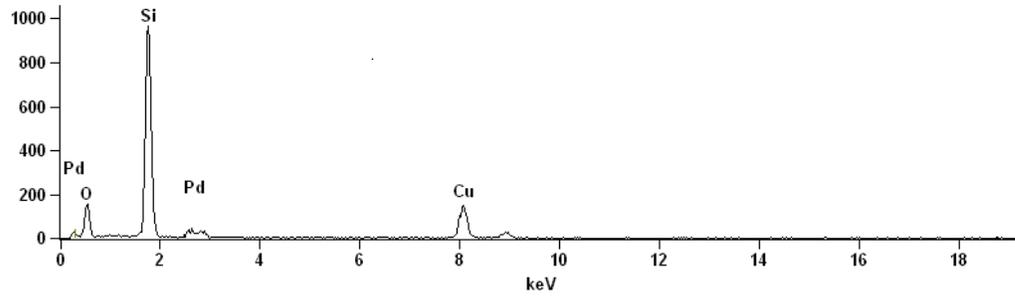
Tabla 4.4 Resultados del área BET de las muestras $Pt_x-Pd_{1-x}@SiO_2$
Observamos que el área BET prácticamente no cambia, y es de esperarse debido a que el área esta atribuida a la composición del metal.

4.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva (XEDS).

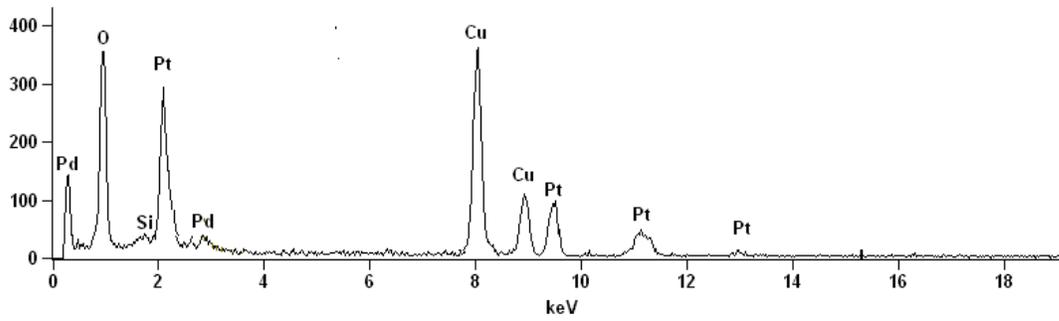
A través del análisis por energía dispersiva de Rayos X característicos (EDS), que se muestra en la figura 4.5. Se logro identificar dentro de las muestras, la composición elemental en las diferentes muestras, se observa la distribución de los elementos en las nanopartículas Pt Pd soportadas.



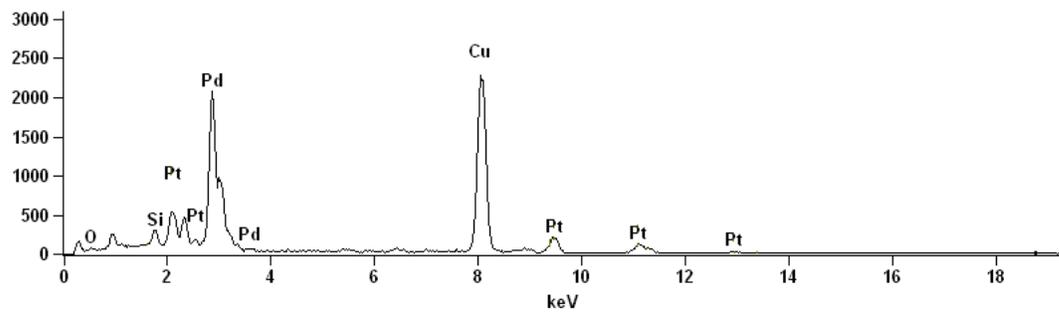
M1



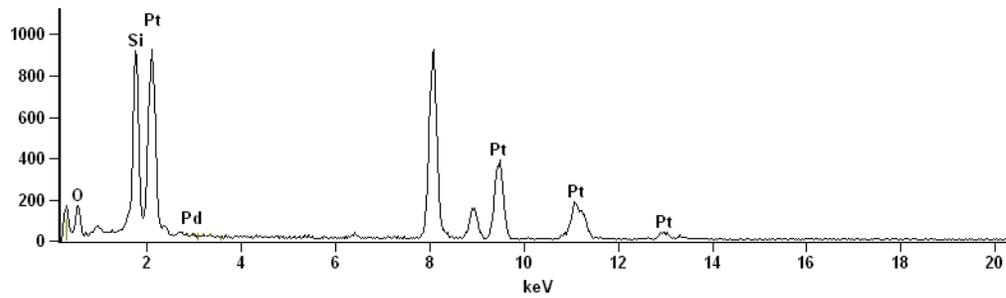
M2



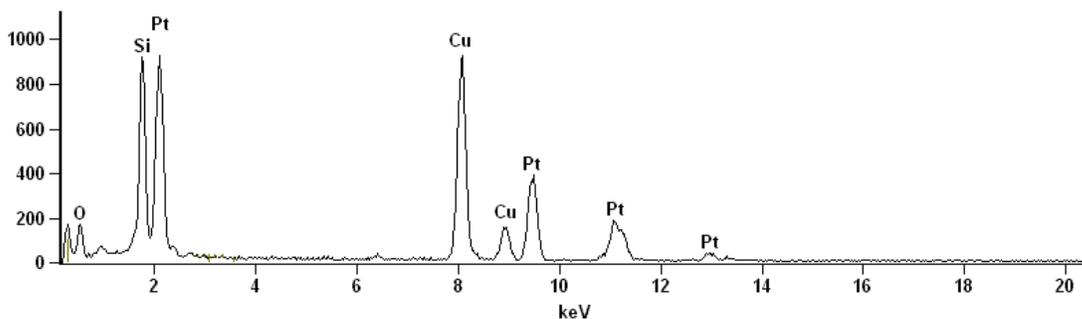
M3



M4



M5



M6 SiO₂

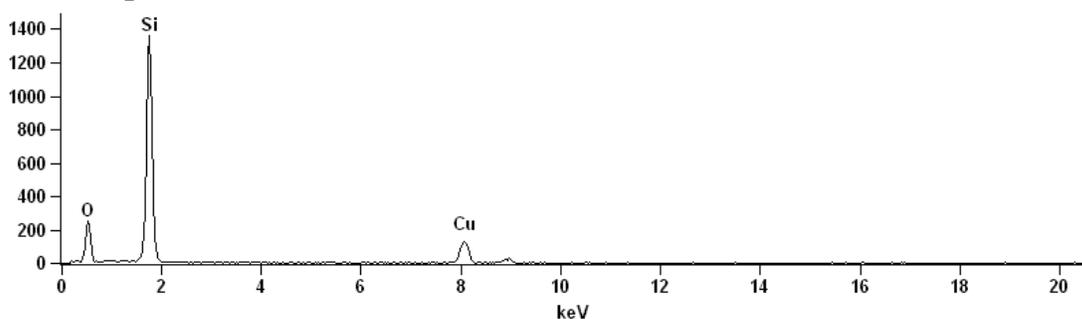


Figura 4.5 Espectro de XEDS para la muestra (M2) de Pt_x-Pd_{1-x} soportadas en SiO₂

Los resultados obtenidos por EDS se resumen en la Tabla 4.3

Muestra	Porcentaje peso de la solución %(Pt _x -Pd _{1-x})		Composición porcentaje por obtenida por EDS	
	%Pt	%Pd	%Pt	%Pd
M1 Pt ₀ -Pd ₁₀₀ @SiO ₂	0	100	0	100
M2 Pt ₂₀ -Pd ₈₀ @SiO ₂	20	80	20.63	79.37
M3 Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	50	50	50.56	49.44
M4 Pt ₈₀ -Pd ₂₀ @SiO ₂	80	20	80.17	19.83
M5 Pt ₁₀₀ -Pd ₀ @SiO ₂	100	0	100	0

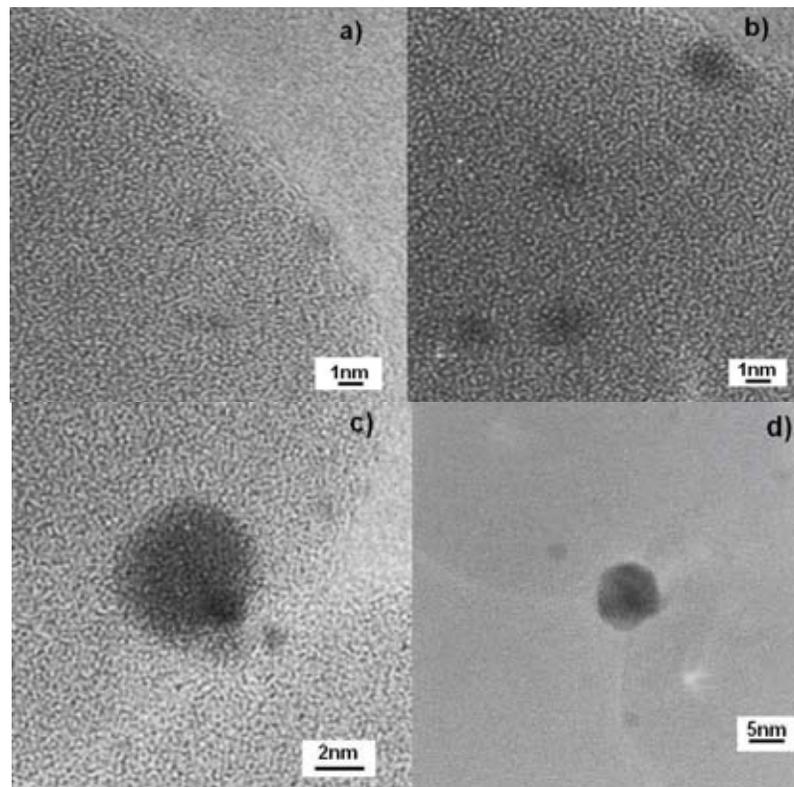
Tabla 4.5 Composición en porcentaje peso obtenida por XEDS para las muestras de Pt_x-Pd_{1-x}@SiO₂

En la tabla 4.5 observamos que la composición en fase líquida que es la que corresponde a la solución y también esta composición corresponde en el estado sólido en las partículas metálicas, se donde se observa la composición.



4.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.(TEM).

En la Figura 4.7 se observan la serie de imágenes de *TEM* de la muestra M3 (M3A, M3B, M3C, M3D, M3E) en donde se observan las nanopartículas producidas por impregnación a diferentes temperaturas. En la imagen 4.7 a) M3A (a 200° C) se observan núcleos metálicos del orden de un nanómetro, estos núcleos son inestables y difíciles de observar y de medir. En la imagen 4.7 b), los núcleos tienen mayor tamaño y forman estructuras cristalinas más estables. En las Figuras 4.7 c) y 4.7 d) se observan nanopartículas de mayor tamaño y se considera que el crecimiento de estas partículas se dan a expensas entre la unión de cúmulos metálicos. Esta coalescencia se hace muy evidente en la figura 4.7 e), donde pareciera que los núcleos más pequeños migran hacia el de mayor diámetro. En la figura 4.7 f) una partícula de forma más cercana a un poliedro pareciera querer salir del sustrato, este mecanismo posiblemente se debe a los diferentes comportamientos a esta temperatura de la partícula bimetalica y la sílica. Se observo que a 450 °C las partículas metálicas que empezaban a coalescer y a 500°C la aglomeración resultaba evidente



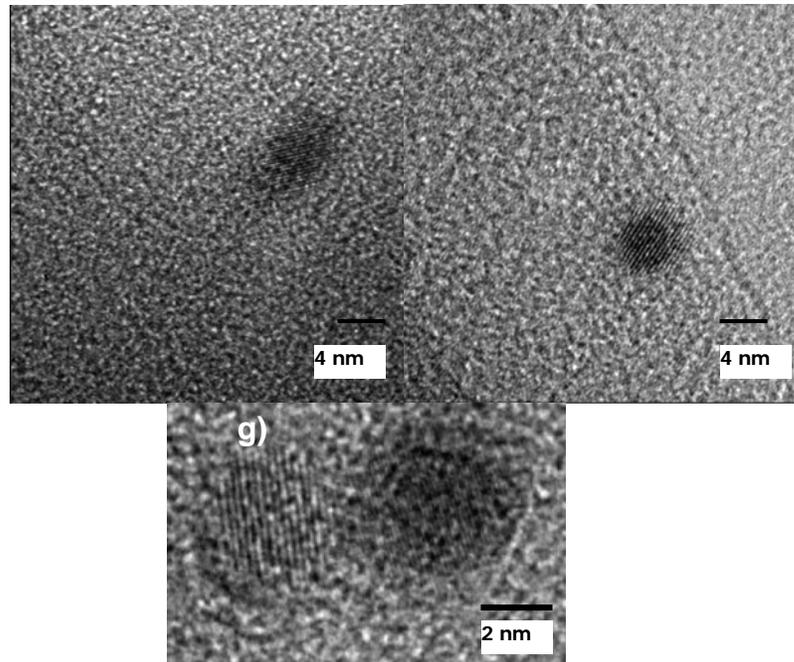


Figura 4.6 Nanopartículas bimetálicas $Pd_x-Pt_{(1-x)}@SiO_2$ a diversas temperaturas comprendidas entre **a)** 200°C (M3A), **b)** 300 °C (M3B) **c)** 350°C (M3C) y **d)** 400 °C (M3D) **e)** 450 °C(M3E) y **f)** 500°C (M3F), y **g)** muestran las partículas antes de la coalescencia.

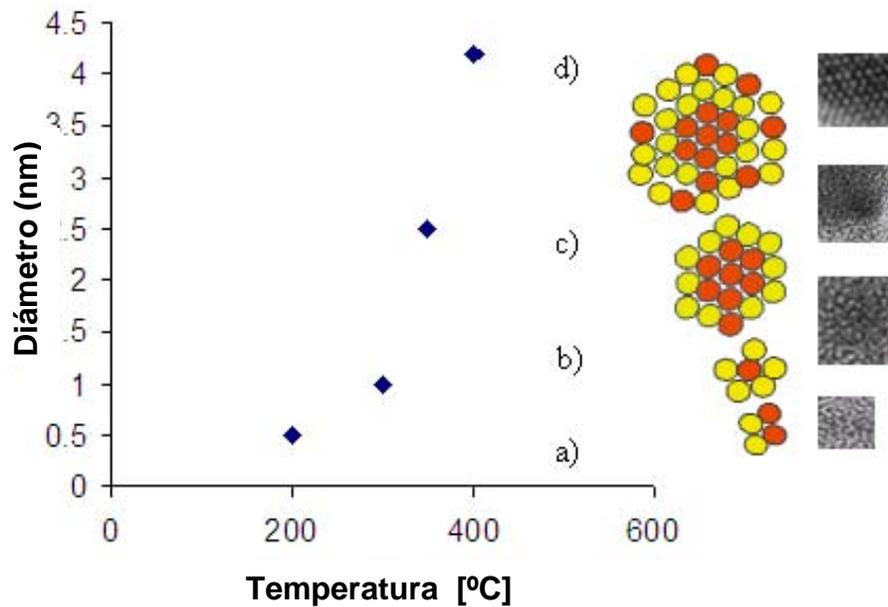


Figura 4.7 Distribución del tamaño de partícula del $Pt-Pd$ por microscopía electrónica de alta resolución *HREM* **a)** 200°C, **b)** 300°C, **c)** 350°C y **d)** 400°C, asociado a un modelo de nucleación y crecimiento.



En la Figura 4.7, se observa la gráfica del diámetro de partícula contra temperatura, con el fin de hacer evidente el crecimiento de las nanopartículas en función de su temperatura, como se puede observar, este crecimiento no es lineal, es un crecimiento exponencial. La pendiente de la curva observada se considera como la velocidad de crecimiento de los cúmulos en función de la temperatura y se observa que tiene un drástico aumento a partir de los 300 °C. El crecimiento en capas depende además de la especie que haya iniciado la nucleación, ya que en función de ésta, las distintas especies químicas se van distribuyendo. De acuerdo a estos resultados se optó por tratar todas las muestras a 400 °C, ya que un buen catalizador debe evitar aglomeraciones de los centros activos.

Experimentalmente se han observado los siguientes datos

Temperatura (°C)	Tamaño de partícula (nm)
200	0.5
300	1.0
350	2.5
400	4.2

Tabla 4.6 Tamaño de partícula contra temperatura de las nanopartículas $Pt_x-Pd_{1-x}@SiO_2$

Así tenemos los puntos $P_1 = (200, 0.5)$, $P_2 = (300, 1)$, $P_3 = (350, 2.5)$, $P_4 = (400, 4.25)$., donde adicionaremos

el $P_0 = (200, 0.5)$, a estos datos; para establecer una relación del tamaño de partícula en función de la temperatura, para tal efecto se utilizó la interpolación de Lagrange, que consistió en tener polinomios cúbicos que pasaran exactamente por al menos tres de los puntos experimentales y el punto agregado, con esto se tendrá un total de 4 polinomios cúbicos, finalmente se tomó el promedio de estos para tener un polinomio cúbico, que es el que mejor se aproxima a los datos experimentales.

El polinomio que pasa por $P_0 = (25, 0)$, $P_1 = (200, 0.5)$, $P_2 = (300, 1)$ y $P_3 = (350, 2.5)$:

$$p1(x) = \frac{367}{750750000}x^3 - \frac{2491}{10010000}x^2 + \frac{21949}{600600}x - \frac{219}{286}$$

El polinomio que pasa por $P_0 = (25, 0)$, $P_1 = (200, 0.5)$, $P_2 = (300, 1)$ y $P_4 = (400, 4.25)$:

$$p2(x) = \frac{799}{2310000000}x^3 - \frac{5353}{30800000}x^2 + \frac{24191}{924000}x - \frac{849}{1540}$$



El polinomio que pasa por $P_0=(25,0)$, $P_1= (200,0.5)$, $P_3= (350,2.5)$ y $P_4= (400,4.25)$:

$$p3(x) = \frac{277}{136500000}x^3 - \frac{1537}{18200000}x^2 + \frac{13759}{1092000}x - \frac{69}{260}$$

El polinomio que pasa por $P_0=(25,0)$, $P_2= (300,1)$, $P_3= (350,2.5)$ y $P_4= (400,4.25)$:

$$p4(x) = \frac{89}{1072500000}x^3 - \frac{1961}{14300000}x^2 - \frac{28133}{858000}x + \frac{16959}{2860}$$

Al promediar estos polinomios obtenemos

$$p(x) = \frac{\sum_{i=1}^4 p_i(x)}{4} = \frac{28669}{12012000000}x^3 - \frac{22796}{24640000}x^2 + \frac{929}{87360}x - \frac{16959}{80080}$$

Al evaluar este polinomio en los puntos experimentales se obtiene:

$$P(200) = 1427/11440 = 0.1247 \text{ nm}$$

$$P(300) = 15991/14560 = 1.0982 \text{ nm}$$

$$P(350) = 118907/49280 = 2.4128 \text{ nm}$$

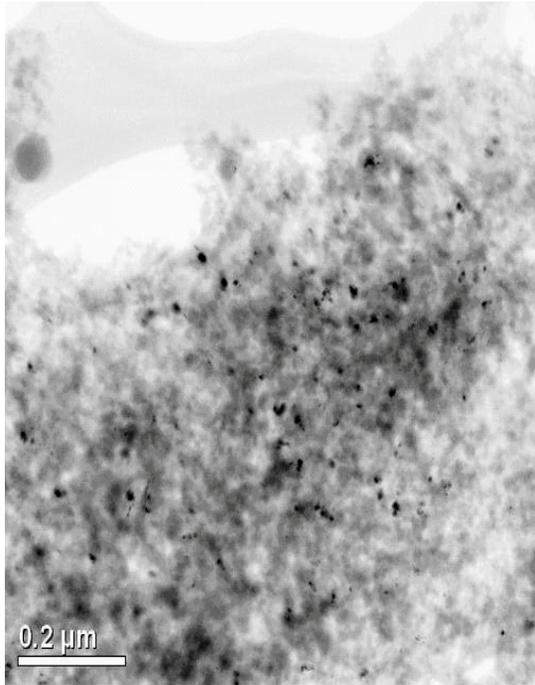
$$P(400) = 72361/16016 = 4.5180 \text{ nm}$$

Como se puede observar, salvo el primer valor, los valores obtenidos con este polinomio son buenas aproximaciones a los valores obtenidos experimentalmente.

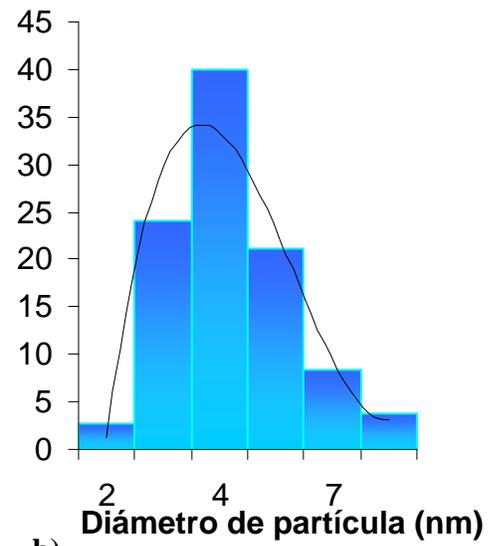
Por microscopia electrónica de transmisión, observamos las siguiente imágenes para las nanopartículas Pt_x-Pd_{1-x} , técnica por la cual se determino el tamaño promedio local de las nanopartículas. Observe la diferencia de contraste y de tamaño de las partículas metálicas de Pt y Pd respecto al oxido de silicio IV (SiO_2), las partículas metálicas de Pt y Pd y las partícula bimetálicas de PtPd (2-8nm) presentan mayor contraste y menor tamaño, mientras que las partículas de SiO_2 presentan menor contraste pero mayor tamaño (50nm)



M1



a)

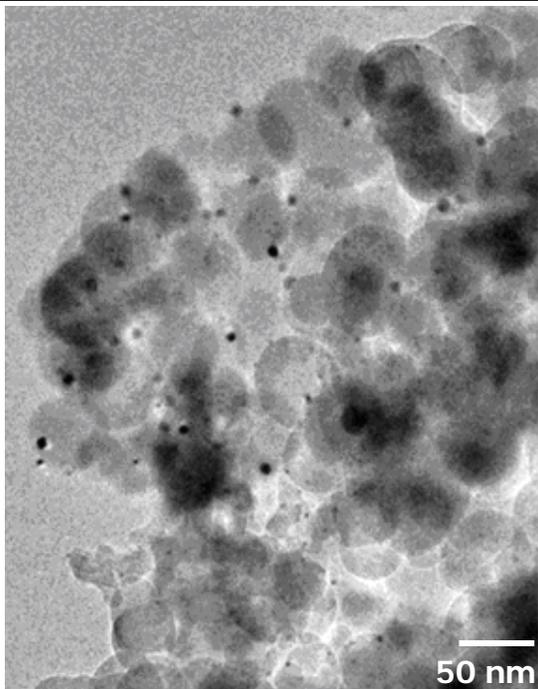


b)

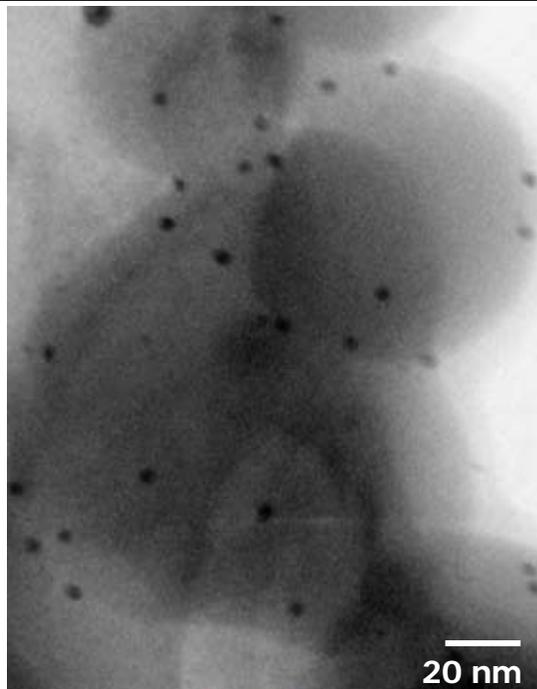
Diámetro de partícula (nm)	Atomos	Atomos en la superficie	Por ciento atomos en la superficie
2.6	363	181	3.5461
3.4	798	324	22.695
3.72	1022	388	19.8582
4	1285	458	37.5887
5.3	2960	829	3.5461
6	4305	1077	2.12766
6.6	5714	1313	3.5461
8	10143	1957	7.0922

c)

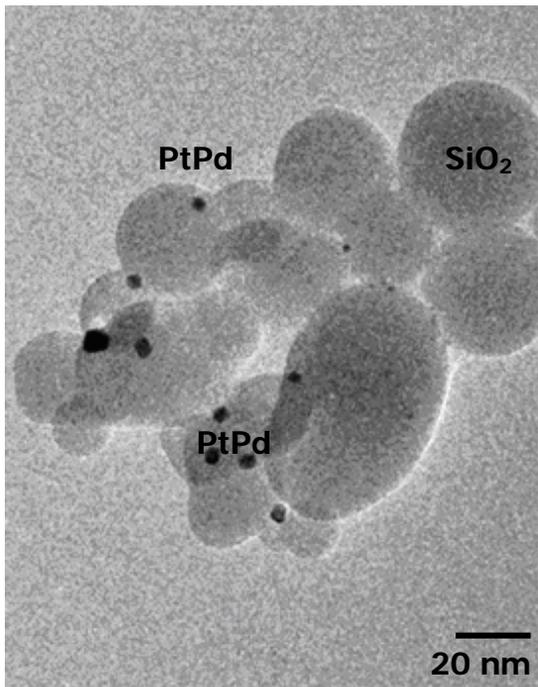




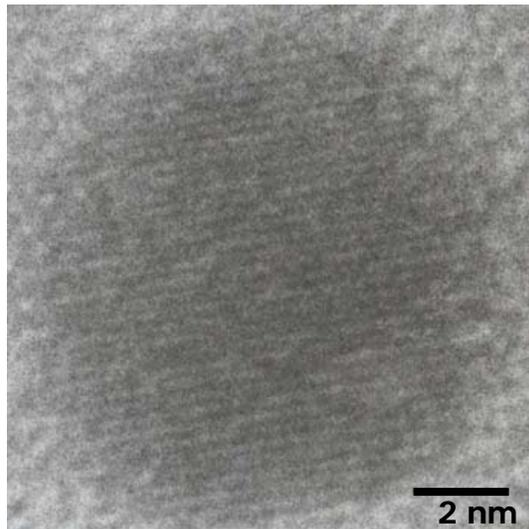
d)



e)



f)



g)



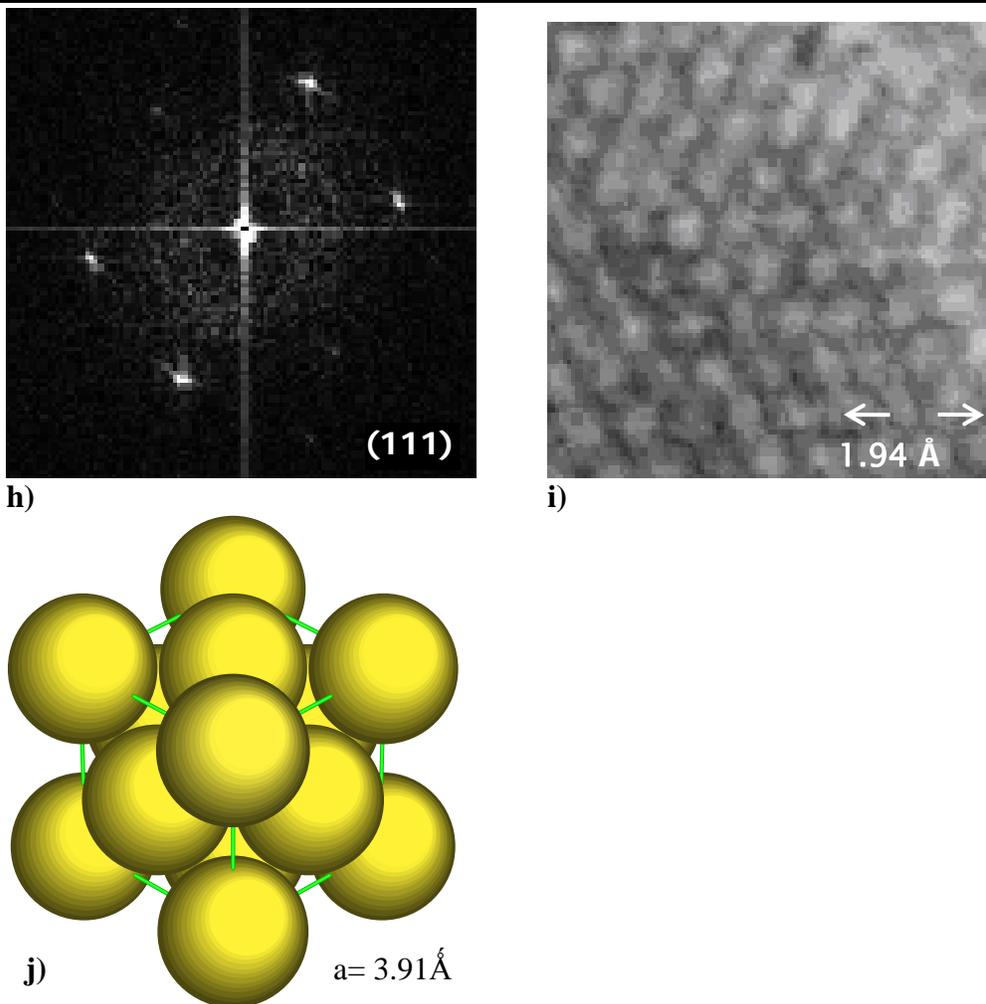


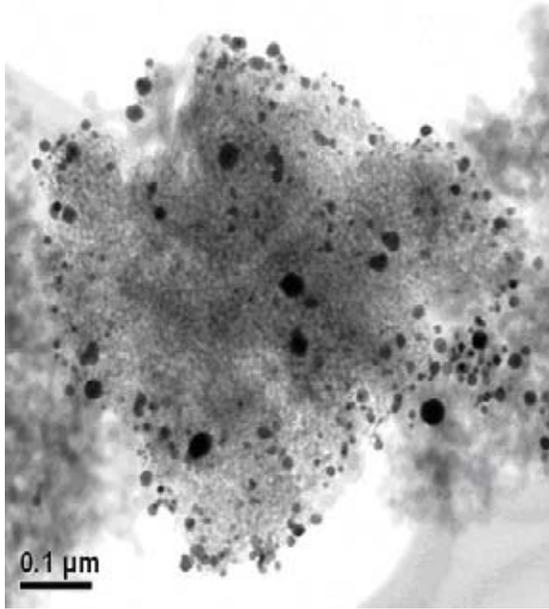
Figura 4.8 Imágenes de microscopía electrónica de las muestra M1 (Pd@SiO_2) a) A bajas ampliaciones, b) Distribución de tamaño de partícula, c) Tabla de número de átomos correspondiente a la distribución del diámetro de la partícula. d) y e) a diferentes ampliaciones f) a altas ampliaciones g) alta resolución. h) Patrón de difracción de electrones correspondiente a la imagen g), i) distancia entre planos y j) estructura fcc con su parámetro de red.

En la Figura 4.8 Se muestra las nanopartículas de las muestra M1 (Pd@SiO_2) a) A bajas ampliaciones, donde se observa una gran distribución de partículas. En la imagen b) se muestra la distribución y tamaño promedio que fue de 2.4 nm, así como la desviación estándar que fue de 2.08 de un total de 300 partículas en las imágenes. c) Tabla de número de átomos correspondiente al diámetro de la partícula en función de la distribución, calculado a partir de los números mágicos (ver apéndice D). En d), e) y f) se observan las nanopartículas metálicas de Pd soportadas en sílice, conforme aumenta la ampliación se observan claramente las partículas metálicas de Pd que son las que

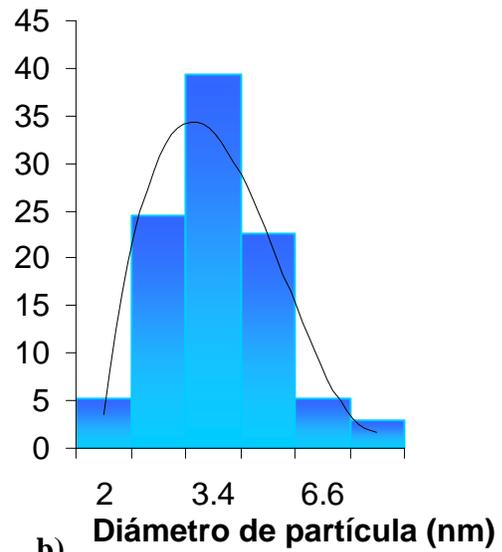


generan mayor contraste, diferente al óxido de silicio que es de mayor tamaño pero de menor contraste. La imagen g) muestra un patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de Pd correspondiente a la imagen h) muestra la imagen de alta resolución y i) muestra la distancia entre planos. 1.94 Å y j) muestra el modelo de la estructura fcc con su respectivo parámetro de red.

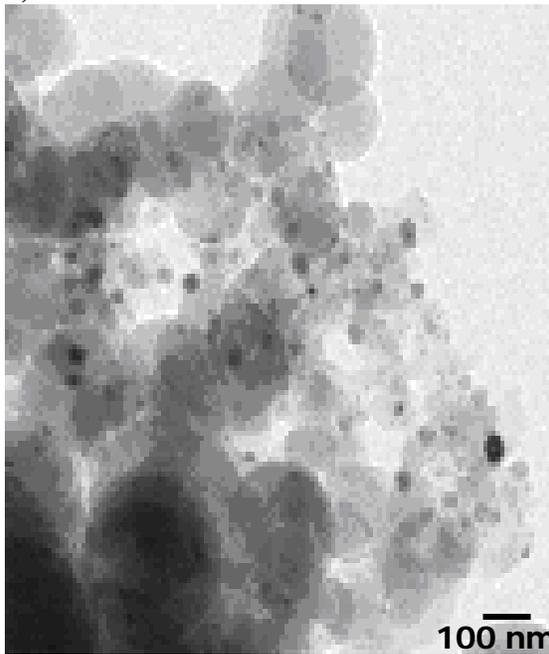
M2



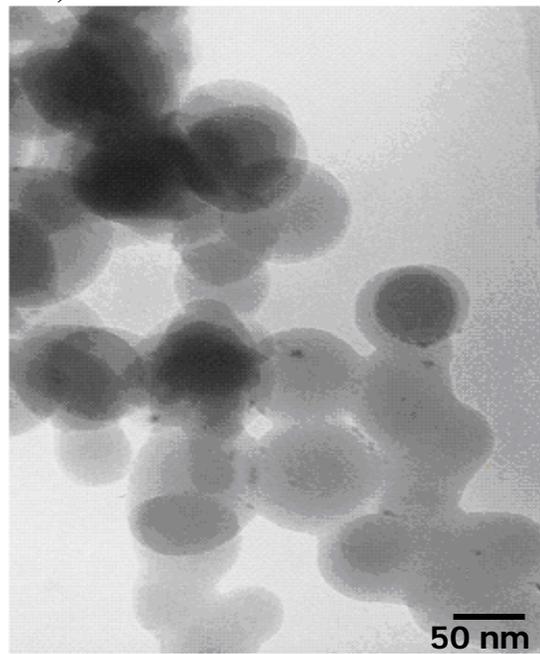
a)



b)



c)



d)



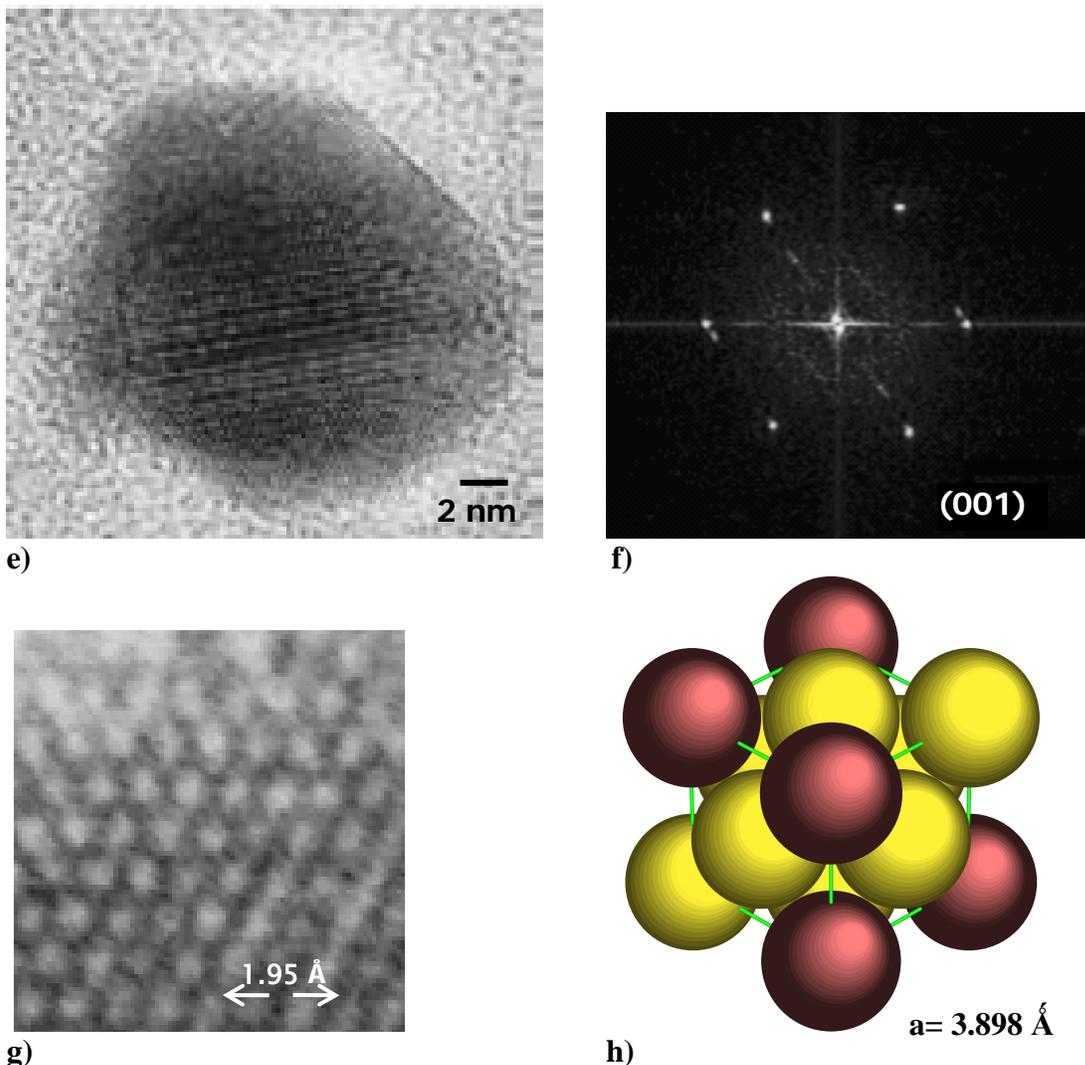


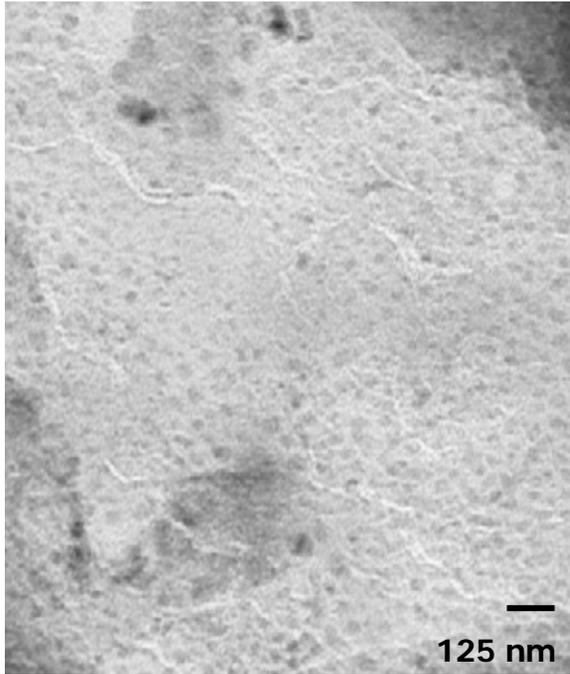
Figura 4.9 Imágenes de microscopía electrónica de las muestra M2 ($\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}@SiO_2$) a) A bajas ampliaciones, b) Distribución de tamaño de partícula, c) y d) a diferentes ampliaciones e) a altas ampliaciones f) alta resolución. g) Patrón de difracción de electrones correspondiente a la imagen f), y h) estructura fcc.

En la Figura 4.9 Se muestra las nanopartículas de las muestra M2 ($\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}@SiO_2$) a) A bajas ampliaciones, donde se observa una gran distribución de partículas. En la imagen b) se muestra la distribución y tamaño promedio que fue de 4.2 nm, así como la desviación estándar que fue de 1.98 de un total de 300 partículas, en las imágenes c) d) y e) se observan las nanopartículas bimetalicas de PtPd soportadas en silice, conforme aumenta la ampliación se observan claramente las partículas bimetalicas de $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}$ que son las que generan mayor contraste, diferente a la silice que es de mayor tamaño pero de menor

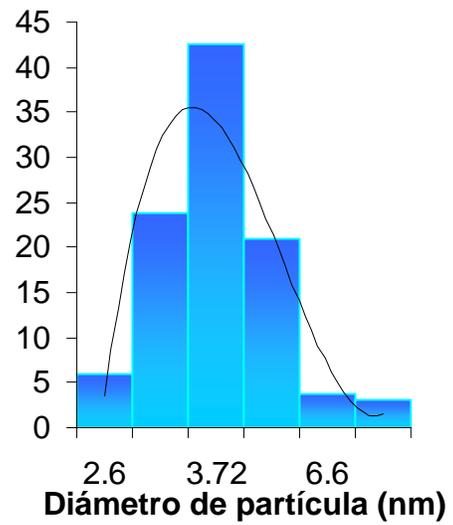


contraste. La imagen f) muestra un patrón de difracción de electrones de la nanopartículas de Pt_x-Pd_{1-x} correspondiente a la imagen e), la imagen g) muestra una ampliación de la imagen de alta resolución, y h) modelo de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) con un parametro de red $a= 3.898 \text{ \AA}$.

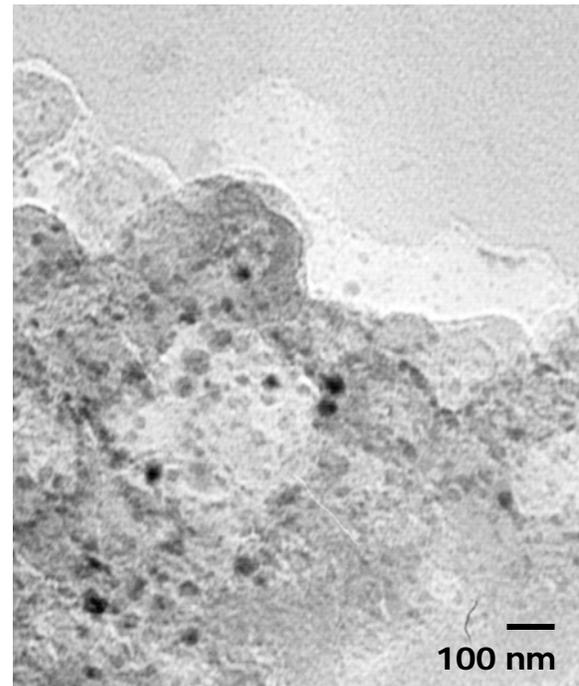
M3



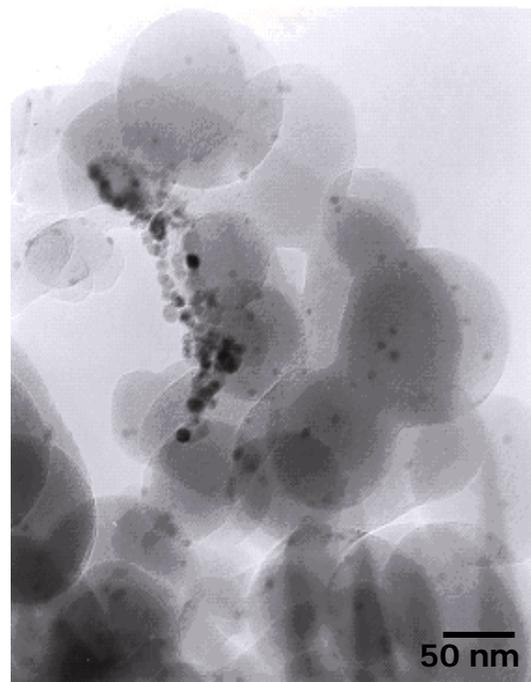
a)



b)



c)



d)



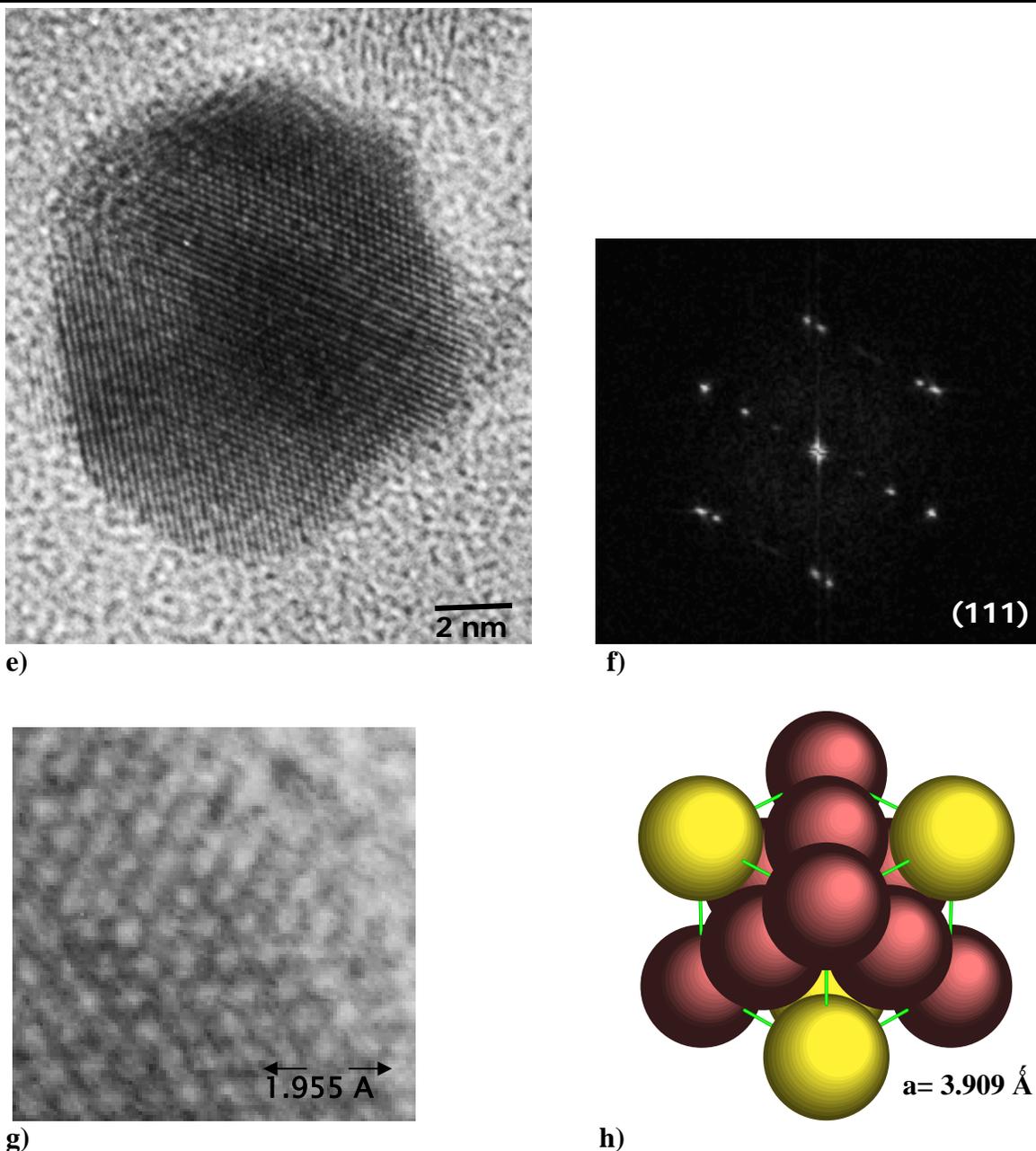


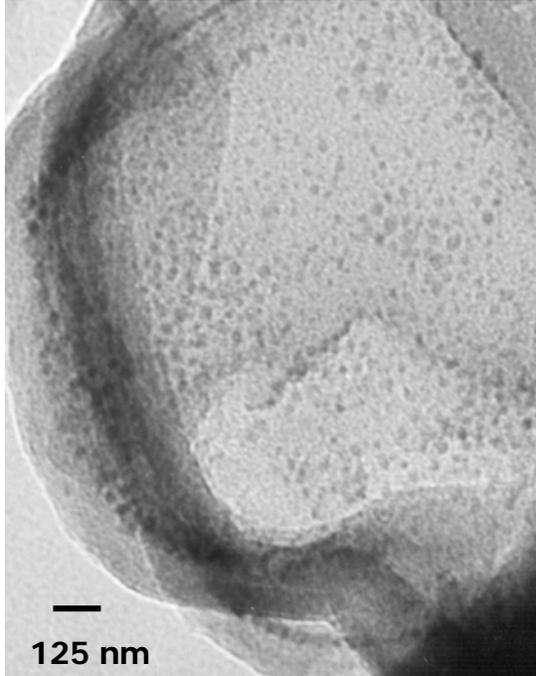
Figura 4.10. Imágenes de microscopía electrónica de las muestra M3 ($\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}\text{@SiO}_2$) a) A bajas ampliaciones, b) Distribución de tamaño de partícula, c) altas ampliaciones d) alta resolución. f) Patrón de difracción de electrones correspondiente a la imagen e). y g) muestra la ampliación de la imagen de alta resolución.

En la Figura 4.10 Se muestra las nanopartículas de las muestra M3 ($\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}\text{@SiO}_2$) a) A bajas ampliaciones, donde se observa una gran distribución de partículas. En la imagen b) se muestra la distribución y tamaño promedio que fue de 3.72 nm, así como la desviación estándar que fue de 1.99 de un total de 300 partículas, en las imágenes c) d) y e) se observan

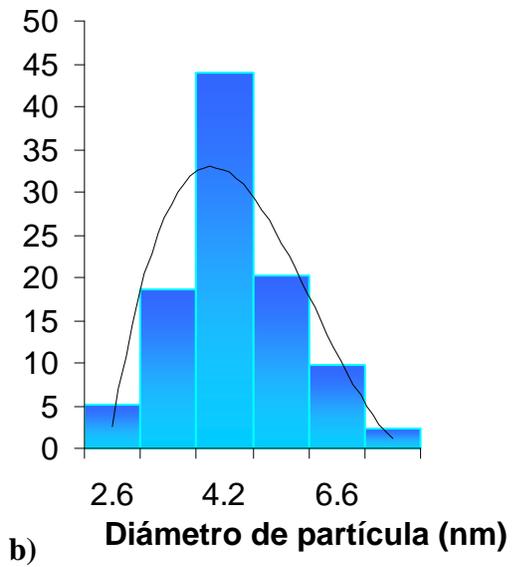


las nanopartículas metálicas de $Pt_x-Pd_{1-x}@SiO_2$, conforme aumenta la amplificación se observan claramente las partículas metálicas de Pt_x-Pd_{1-x} que son las que generan mayor contraste, diferente a la sílice que es de mayor tamaño pero de menor contraste. La imagen f) muestra un Patrón de difracción de electrones de la nanopartículas de Pt_x-Pd_{1-x} correspondiente a la imagen g) que muestra una imagen de alta resolución y h) modelo de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) con un parametro de red $a= 3.909 \text{ \AA}$.

M4

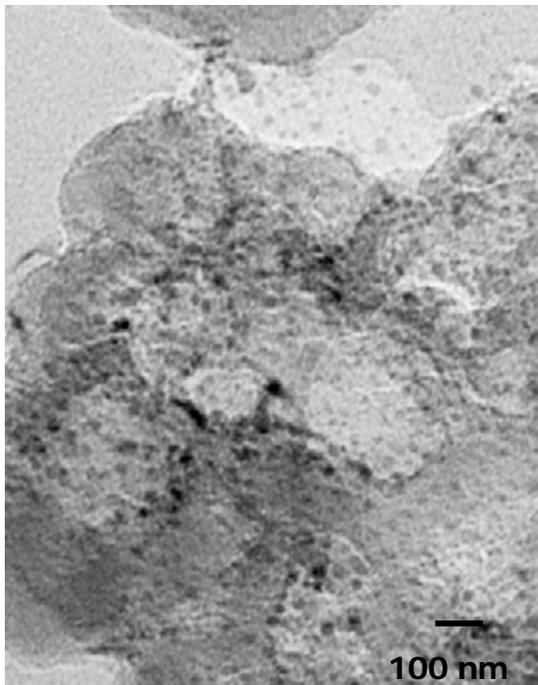


a)

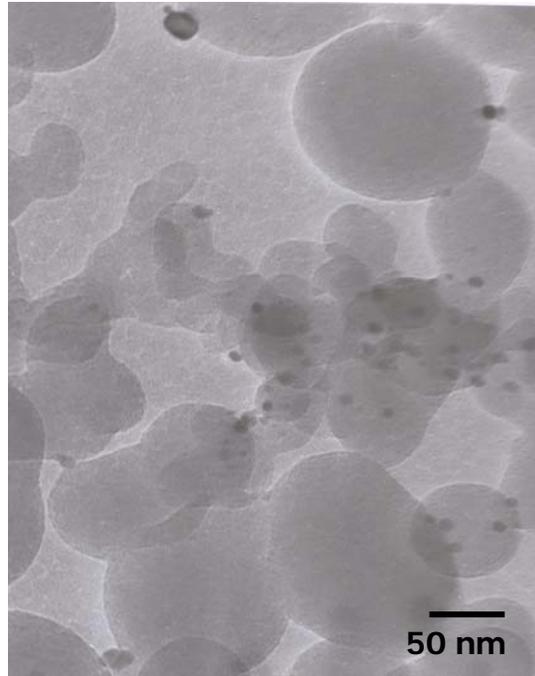


b)

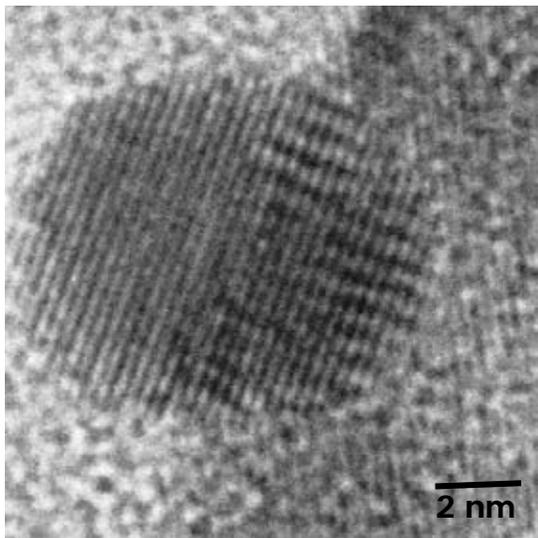




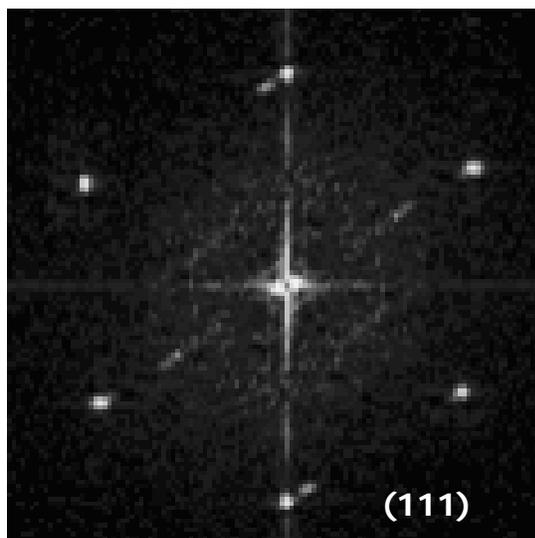
c)



d)

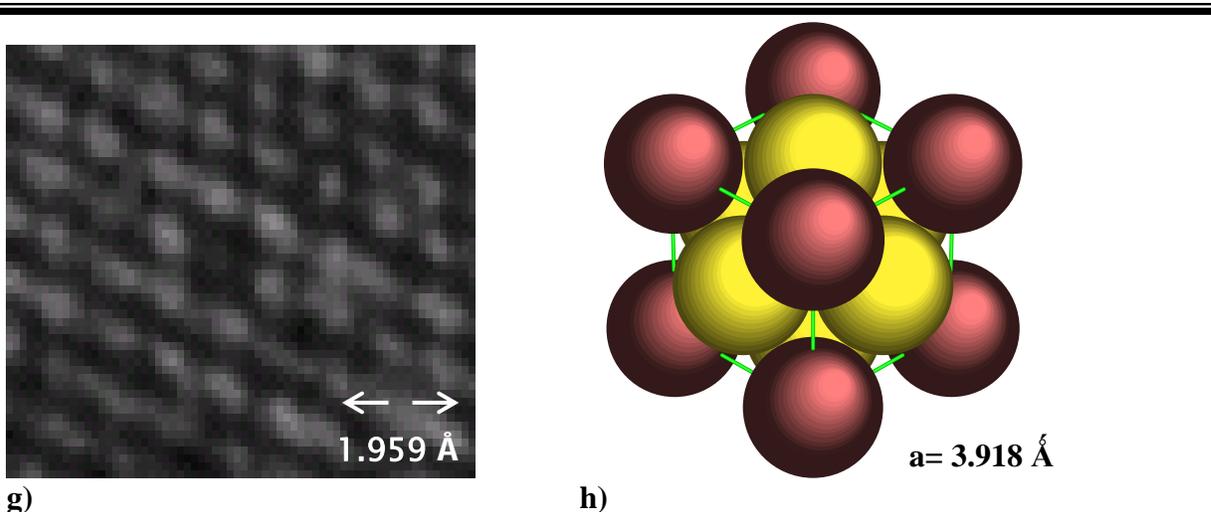


e)



f)

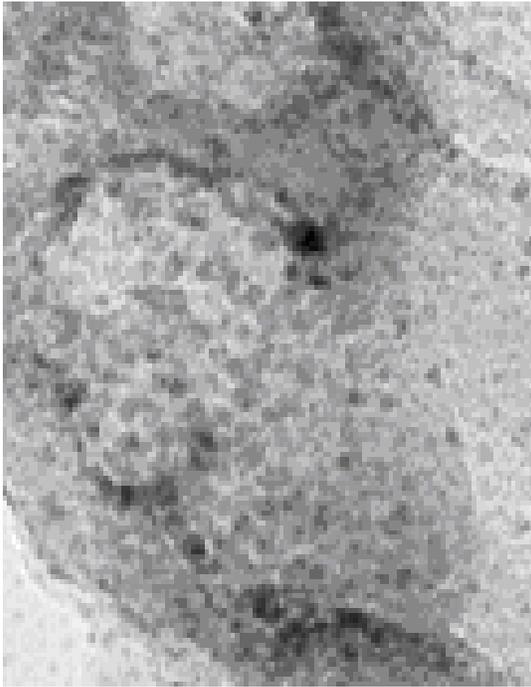




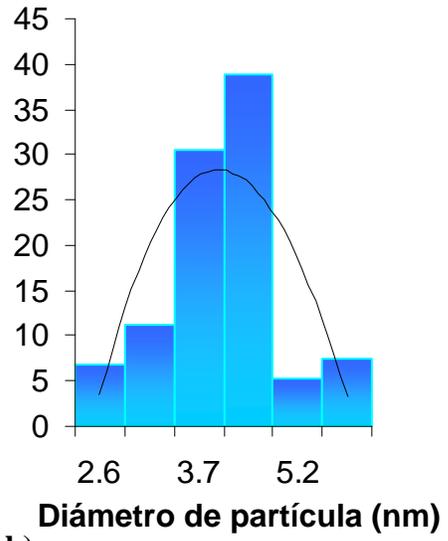
g) **h)**
Figura 4.11. Imágenes de microscopía electrónica de las muestra M4 ($\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}\text{@SiO}_2$) a) A bajas ampliaciones, b) Distribución de tamaño de partícula, c) y d) a diferentes ampliaciones e) alta resolución, f) Patrón de difracción de electrones correspondiente a la imagen e), g) la distancia interplanar y h).

En la Figura 4.11 se muestra la nanopartículas de las muestra M4 ($\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}\text{@SiO}_2$) a) A bajas ampliaciones, donde se observa una gran distribución de partículas. En la imagen b) se muestra la distribución y tamaño promedio que fue de 4.2 nm, así como la desviación estándar que fue de 2.06 de un total de 300 partículas, en las imagenes c) y d) se observan las nanopartículas metálicas de $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}$ depositadas en silice, conforme aumenta la ampliación se observan claramente las partículas metálicas de Pd que son las que generan mayor contraste, diferente a la silice que es de mayor tamaño pero de menor contraste, e) que muestra una imagen de alta resolución. La imagen f) muestra un Patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}$ correspondiente a la imagen e), la imagen g) muestra la distancia interplanar y h) modelo de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) con un parametro de red $a = 3.918 \text{ \AA}$.

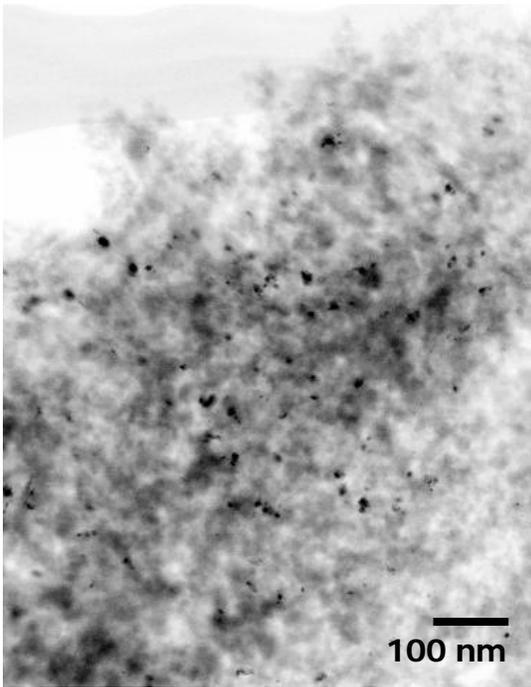




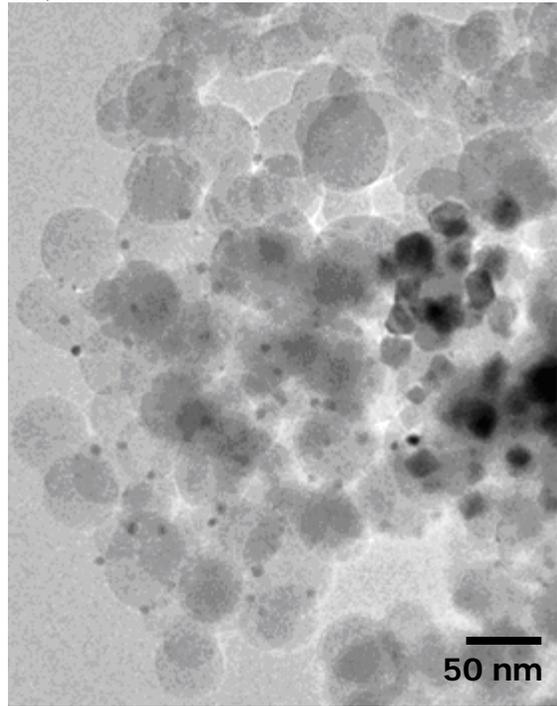
a)



b)

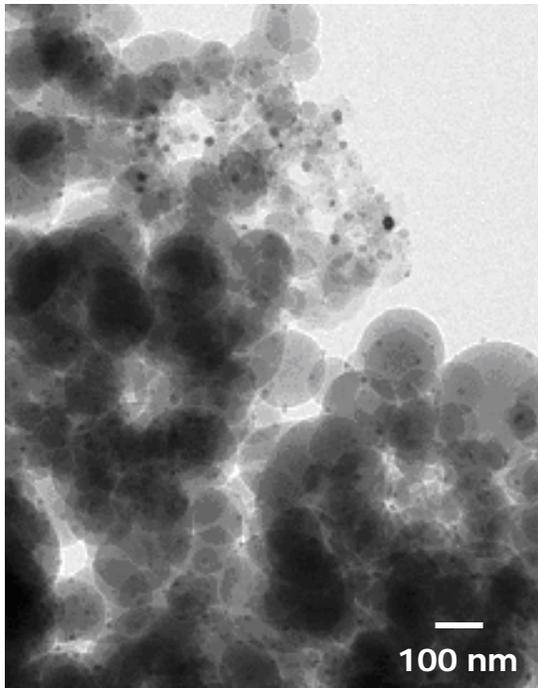


c)

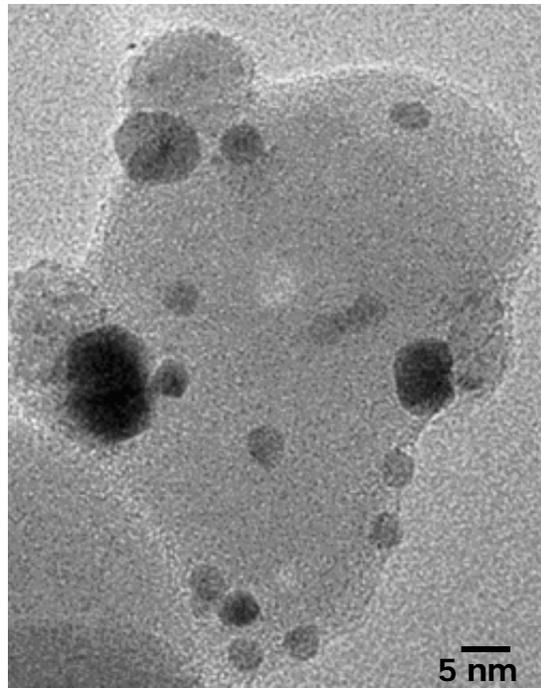


d)

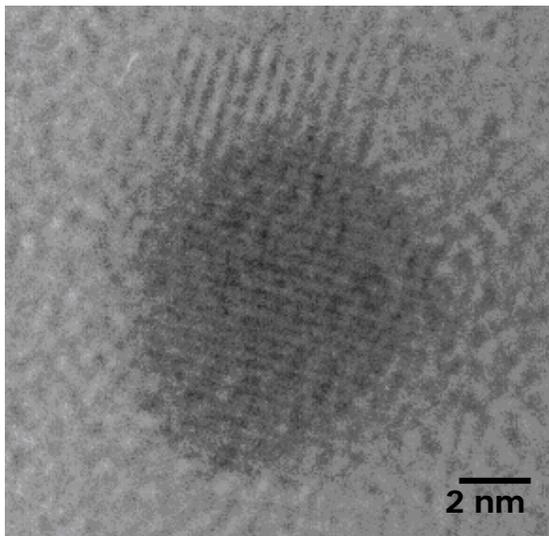




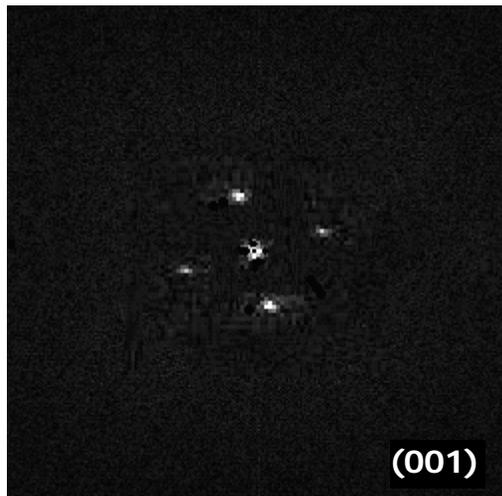
d)



e)

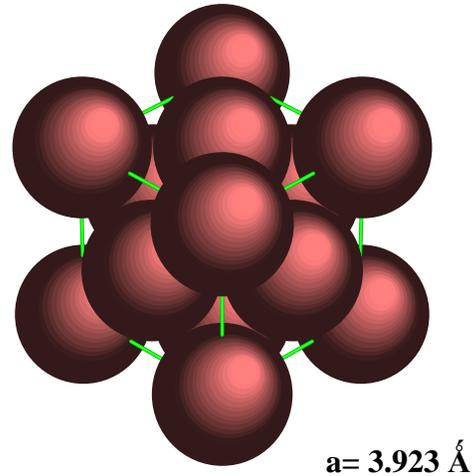
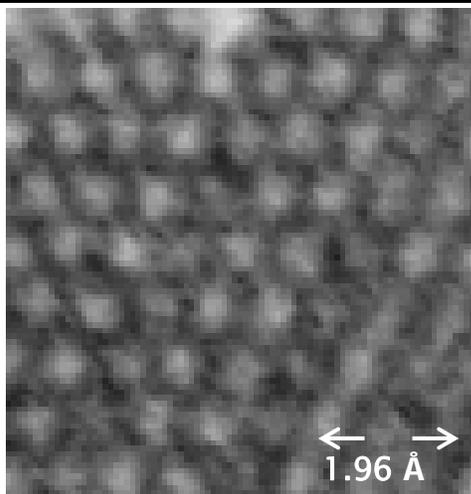


f)



g)





h)

i)

Figura 4.12. Imágenes de microscopía electrónica de las muestra M5 (Pt@SiO₂) a) A bajas ampliaciones, b) Distribución de tamaño de partícula, c) y d) y e) a diferentes ampliaciones f) alta resolución, g) Patrón de difracción de electrones correspondiente a la imagen f), h) la distancia interplanar e i) modelo de la estructura (fcc).

En la Figura 4.12 Se muestra las nanopartículas de las muestra M5 (Pt@SiO₂) a) A bajas ampliaciones, donde se observa una gran distribución de partículas. En la imagen b) se muestra la distribución y tamaño promedio que fue de 3.5 nm, así como la desviación estándar que fue de 2.08 de un total de 300 partículas, en las imágenes c) y d) se observan las nanopartículas metálicas de Pt soportadas en silice, e) conforme aumenta la ampliación se observan claramente las partículas metálicas de Pt que son las que generan mayor contraste, diferente a la silice que es de mayor tamaño pero de menor contraste, f) que muestra una imagen de alta resolución que muestra la distancia interplanar. La imagen g) muestra un patrón de difracción de electrones de la nanopartícula de Pt correspondiente a la imagen f) y la imagen h) modelo de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) con un parametro de red $a = 3.923 \text{ \AA}$



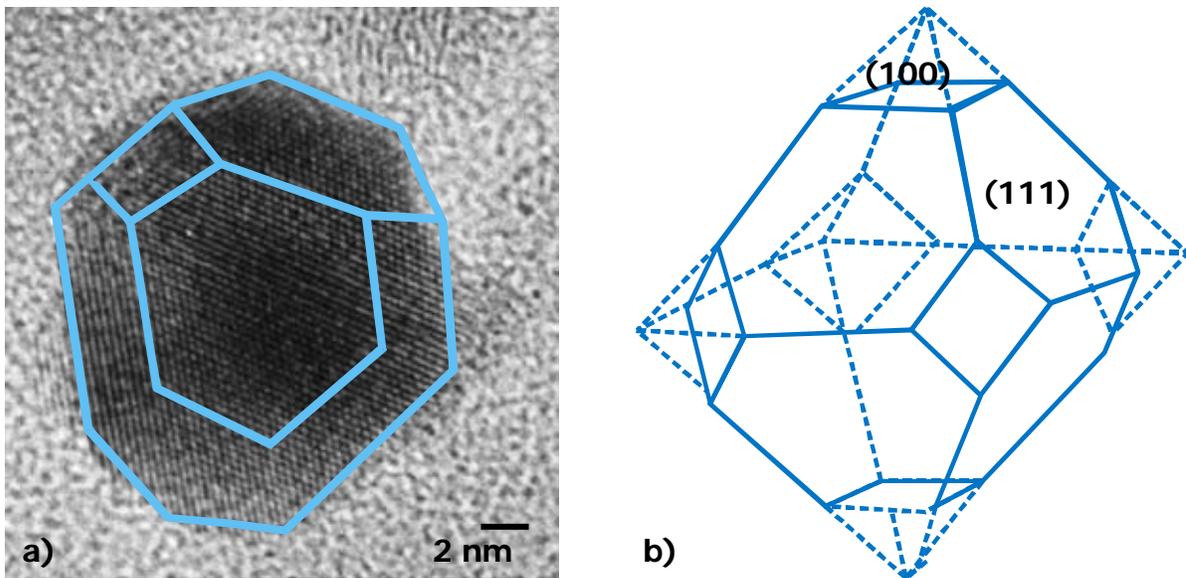


Figura 4.13 a) Morfología de nanopartícula Pt_x-Pd_{1-x} octahedral truncada. b) Esquema de la forma geométrica octahedral truncada.

Como se puede observar en la figura 4.13 la simetría de la estructura facilita su identificación puesto que en los casos de las orientaciones de bajo índice como es el caso de la imagen 4.13 a) correspondiente a la orientación $[111]$ donde se observan perfiles de octaedros a manera de cuadrados truncados lo que hace evidente el truncamiento de las estructuras para el $[100]$ la distribución de columnas es muy clara, a su vez se forma un hexágono con cuatro lados similares y dos más de menor dimensión. Si se observan detenidamente la forma de las nanopartículas presentes en la figura 4.13a se observa generalmente que forman un poliedro cubooctaédrico truncado, mientras que en la figura 4.13b) observamos el esquema de la forma geométrica octahedral truncada, que se obtiene durante el crecimiento de una estructura cúbica en el plano (100) hacia el plano (111) . Basado en el sistema cristalino del Pt y Pd las configuraciones fcc son altamente favorables debido a que el ordenamiento local de las nanoestructuras es semejante al de un cristal de mayor tamaño. La diferencia principal es el orden de alcance y la generación de fronteras de manera que la forma de estas determina el tipo de estructura a que se refiere. Para el caso de las partículas cúbicas, se consideran tres principales configuraciones, las cuales básicamente son truncamientos en diferente grado de una misma estructura denominada como octaedro por sus ocho caras del tipo (111) . La configuración de cubo octaedro se origina cuando el truncamiento es tal que en las caras (111) se forman triángulos equiláteros en lugar de los hexágonos característicos de las anteriores



estructuras y el cuadrado de las caras (001) es el mas grande que pueda ser generado dando la apariencia de un cubo sin esquinas, por eso su nombre cubo octaedro, que define un estado entre un cubo por las caras (100) y un octaedro por las (111).

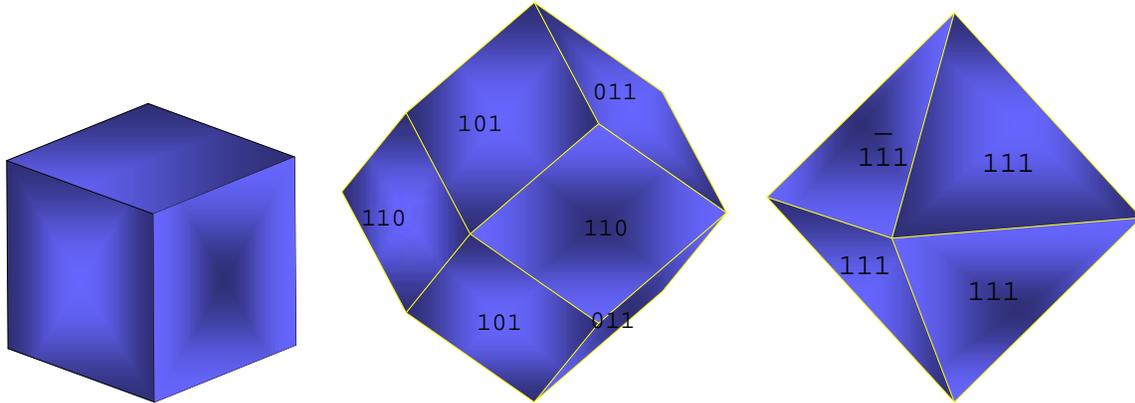


Figura 4.14 Estructura de los nanocristales individuales.

Estructura de nanocristales individuales,

Las formas de nanocristales poliédricos están asociados a la energía de la superficie (figura 4.14), que a su vez esta asociadas con diferentes planos cristalográficos, y generalmente presentan una diferente energía superficial en la siguiente sucesión, $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$, (figura 4.15). Para una sola partícula esférica cristalina, su superficie debe contener los planos cristalográficos de alto-índice, lo cual tiene posiblemente como resultado una energía de superficial más alta. Las caras tienden a formarse en la superficie de las partículas al aumentar la porción de los planos de bajo-índice. Por lo tanto, para partículas más pequeñas comprendidas entre los 4-20 nm, la superficie es un poliedro. La figura 3.16 muestra un grupo de formas de cubooctaedral como una función de la proporción, R , de la tasa de crecimiento en el (100) a el (111). La dirección más larga en un cubo es la diagonal en el $\langle 111 \rangle$. La dirección más larga en el octaedro es la diagonal en el $\langle 100 \rangle$. La diagonal, y la dirección más larga en el cubooctahedro es la direccion (110) ($R = 0.87$). Las partículas con $0.87 < R < 1.73$ presentan las caras (100) y (111), por lo que se denominan octaédrico truncado (A).



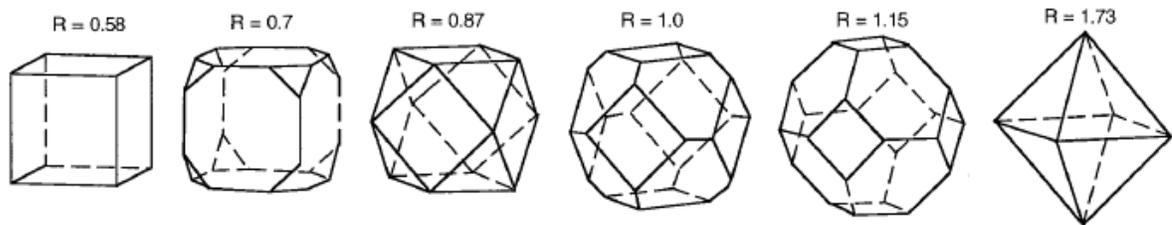
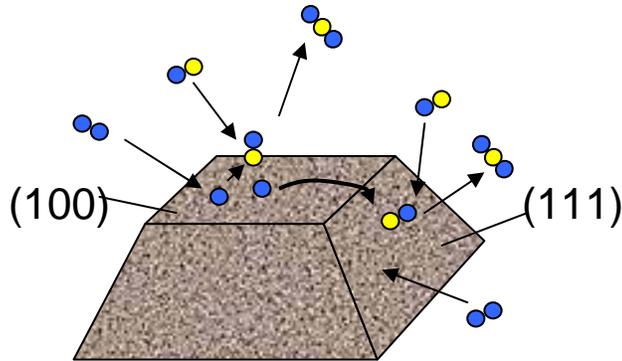


Figura 4.15 Esquema de la evolución de la forma geométrica cúbica a octaédrica, de un nanocrystal cubico en función de la razón R, del crecimiento del plano (100) al (111).



Catalizador

Figura 4.16. Estructura de los nanocristales individuales.

4. 1.5 Difracción de electrones.

Por el método de la cristalografía de electrones, usando el software crisp, permite el cálculo de de las posibles mapas de las proyecciones de la imágenes de alta resolución (Hovmöller, 1992) y, por tanto, la determinación de la estructura la simetría y el parámetro de red del material en cuestión. Por el procesamiento de la imagen se puede obtener la transformada de Fourier. Esta técnica de procesamiento aplicada a la imagen obtenida por HREM se procesa para obtener la transformada de Fourier que permite transformar las correcciones de los efectos del cambio de la función de transferencia, los niveles desenfoco y astigmatismo de la imagen.

Las funciones disponibles incluyen también un promedio de las simetría de la imagen, después de estas correcciones, las imágenes obtenidas por el desenfoco se obtiene diferentes valores que son tan similares que en la combinación se genera (en promedio) que todas estas imágenes se obtiene una mejor posición de los átomo en la imagen obtenida.



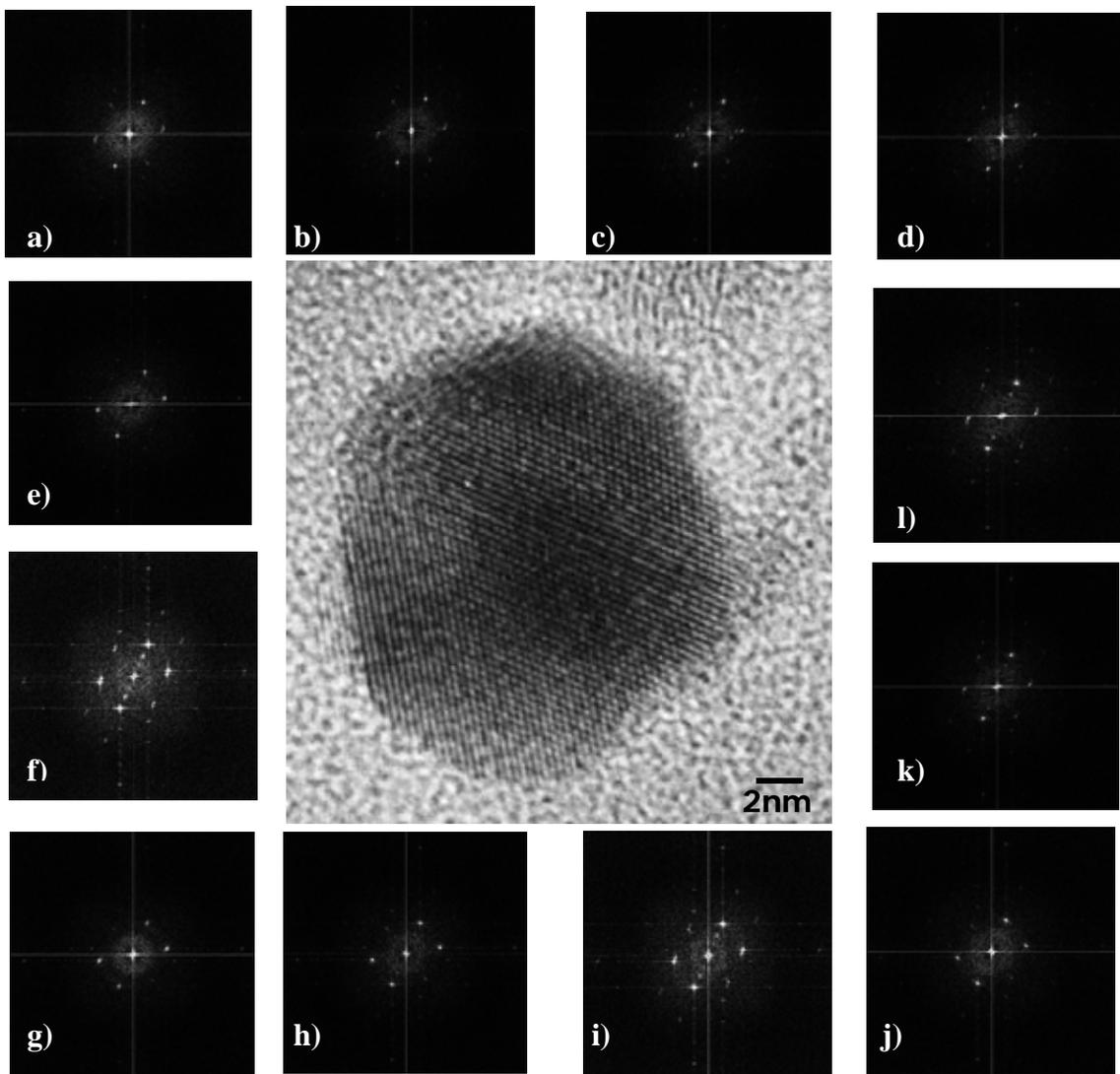


Figura 4.17. a) Imagen procesada digitalmente de una nanopartícula del catalizador de PtPd/SiO₂ obtenida por HREM en la orientación [111]; esta nanopartícula presenta una geometría con forma cubooctaédrica truncada en la dirección [011], con su respectiva celda unitaria en la dirección indicada en cada zona; esta imagen fue procesada en diferentes zonas de la partícula (a-j) como observamos cada imagen procesada digitalmente presenta diferentes patrones de difracción de electrones, en distintas regiones de la partícula del catalizador PtPd/SiO₂ con distancias interplanares cercanas a la fase Pt-Pd en la dirección [111], mostrando su respectiva FFT.

En la figura 4.17, observamos en el centro de la imagen una nanopartículas bimetalica de Pt_x-Pd_{1-x}. También observamos los patrones de difracción de electrones tomados en diversas regiones de la partícula, donde se observa que cada región presenta un patrón de difracción de electrones distinto en cada imagen de la a) a la j). Estos patrones de difracción muestran una estructura FCC orientada a lo largo del eje de zona (111). En la figura de la a) a la f) Se



observa el mismo patrón de difracción, exceptuando que algunos puntos son mas brillantes, es decir de mayor intensidad. Lo que especula un tamaño de átomo mayor. Si la partícula esta formada por átomos de platino y átomos de paladio, cada contribución esta dada por átomos de Paladio y átomos de Platino, en estas imágenes el patrón de difracción del platino es más pequeño que el paladio, por lo que los puntos más grandes y brillantes están atribuidos al platino, puesto que se trata de la red reciproca. De igual forma esta relacionada con el espesor de la participas. En donde la composición química de las superficies de estas partículas depende principalmente de la miscibilidad del Pt y Pd respectivamente. En particular, el radio atómico del Pt es solamente 0.2 nm más grande que el del Pd. Estos dos metales presentan un alta miscibilidad como se puede observar en el diagrama de fases, generando una solución sólida (ver anexo A).

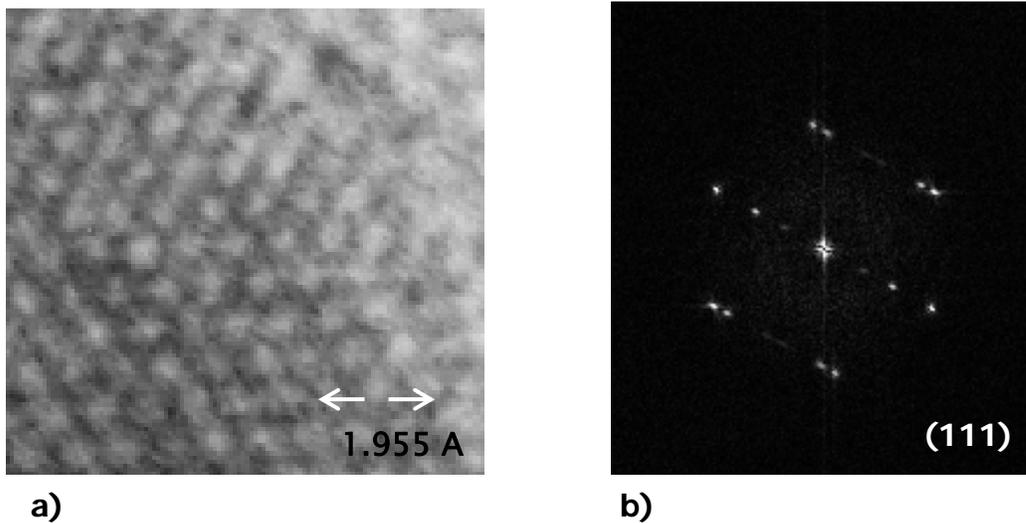


Figure 4.18. a) Imagen de microscopia de alta resolución que muestra la formación de maclas o gemelación de planos, en la muestra M3. b) Patrón de difracción de electrones que muestran la gemelación de planos.

En la figura 4.18a se puede observar la imagen de alta resolución de la muestra M3 en donde se observa la gemelación de planos, y en la figura 4.18b su respectivo patrón de difracción de electrones, en donde el patrón de difracción también presenta la gemelación de planos o maclas. Mientras que en la figura 4.19 se muestran los modelos posibles de la agrupación de los átomos en una particular estos están en función de la composición.



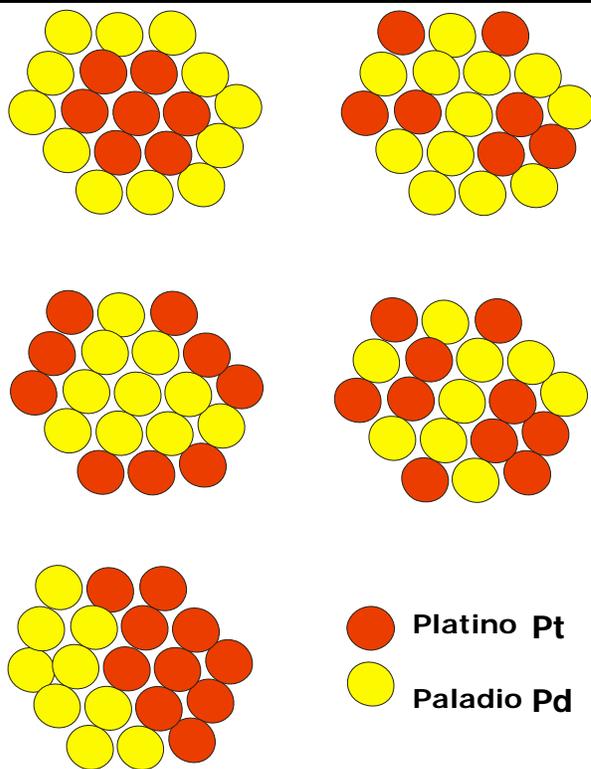


Figure 4.19. Modelos de la sección transversal de la partícula bimetalica Pd/Pt a) Modelo centro Platino (Pt Core), b) Modelo Random c) Modelo Pt core modificado, d) Modelo rando, e) Modelo separado^[10].

En la figura 4.20 se observa claramente el traslape de planos cristalinos de la red del platino con aquellos del paladio, lo cual da lugar al contraste de las cadenas de átomos que se observan en la figura, este mecanismo es el que da lugar a la aleación.

El punto que se observa brillante en la fotografía es el borde de la dislocación, esto es se puede observar en esta zona el desajuste de la red, debido a la entrada de planos de una red con átomos de diferente tamaño. Si se observa con cuidado la figura hay más zonas donde se observa este desajuste. En la misma figura 4.23, se observa un hueco que fue creado por la perdida de un átomo que se encontraba en esa posición. Puede producirse durante la solidificación por perturbaciones locales o durante el crecimiento de los cristales. También puede producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado como consecuencia de la movilidad de los átomos.



Algunas simulaciones se han efectuado para determinar la distribución de los átomos en la estructura por medio del método de Montecarlo [107].

En la figura 4.20 podemos observar los cúmulos metálicos obtenidos por el método de simulación de Montecarlo, el tamaño de los cúmulos fue basado en los datos de quimisorción de hidrógeno, en donde MC es la dispersión basada en la simulación por el método de Montecarlo y la HC es la dispersión del metal medida por la quimisorción de hidrógeno.

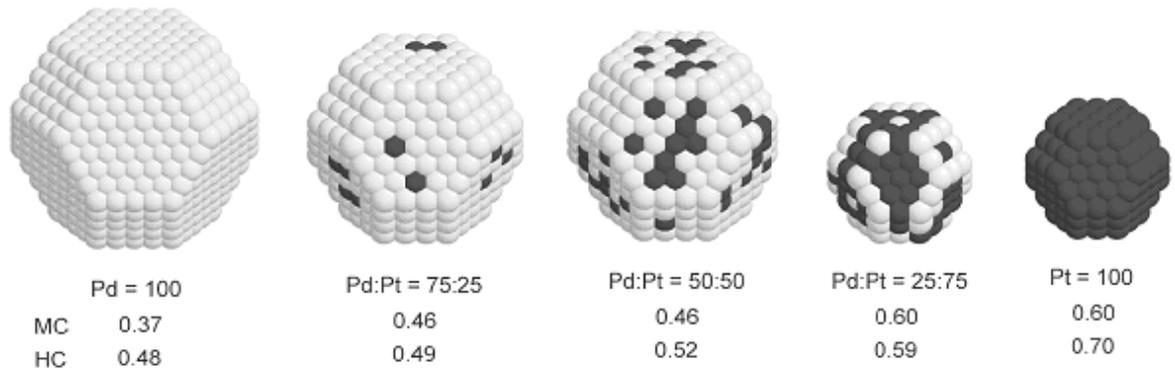


Figura 4.20 Cúmulos de PtPd obtenidos por simulación por el método de Montecarlo empleando datos experimentales.

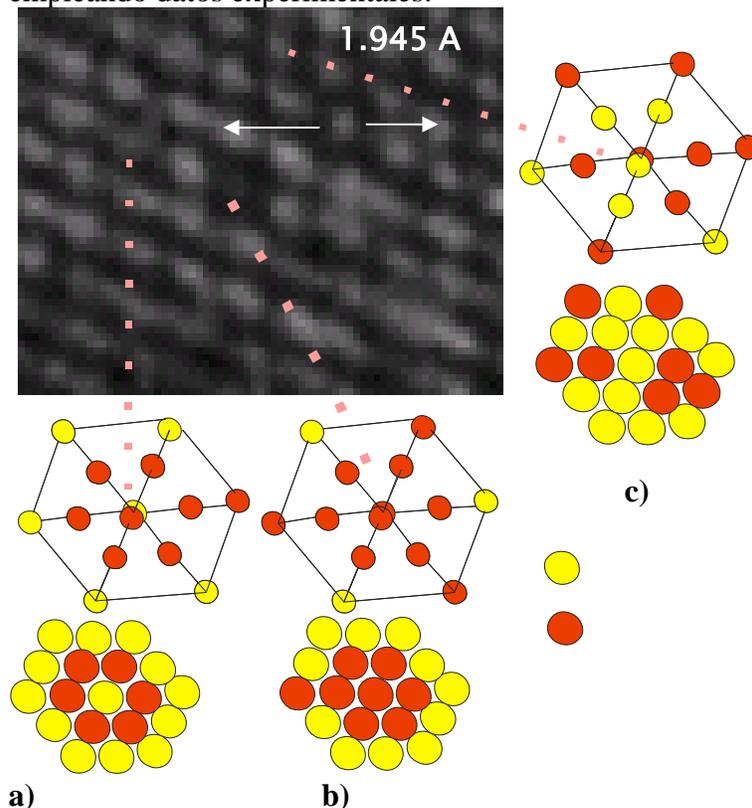


Figure 4.21. Imagen de alta resolución de la nanopartícula Pt_x-Pd_{1-x} (Pt modelo centro), b) Pt modelo centro y c) modelo random.



Es un hueco o vacancia es creado por la pérdida de un átomo que se encontraba en esa posición. Puede producirse durante la solidificación por perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales. También puede producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado como consecuencia de la movilidad de los átomos. Al tratarse de átomos diferentes, al ser diferentes el radio atómico cambia, lo que genera defectos.

De acuerdo a nuestro estudio estos resultados para la muestr M3, presentan la siguiente distribución: En la Figura 4.22 se analizan las partículas de forma poliedral de modo más cercano. El diámetro de las partículas es de alrededor de 5 nm, y se observan distintas caras del poliedro. En estas imágenes de campo claro de alta resolución se observan (figura 3.7a) las nanopartículas bimetálicas de platino paladio y su interacción con la sílice amorfa a 400°C . La cara observada de esta partícula corresponde al plano (200). En la Figura 3b tenemos una partícula observada en el plano (111).

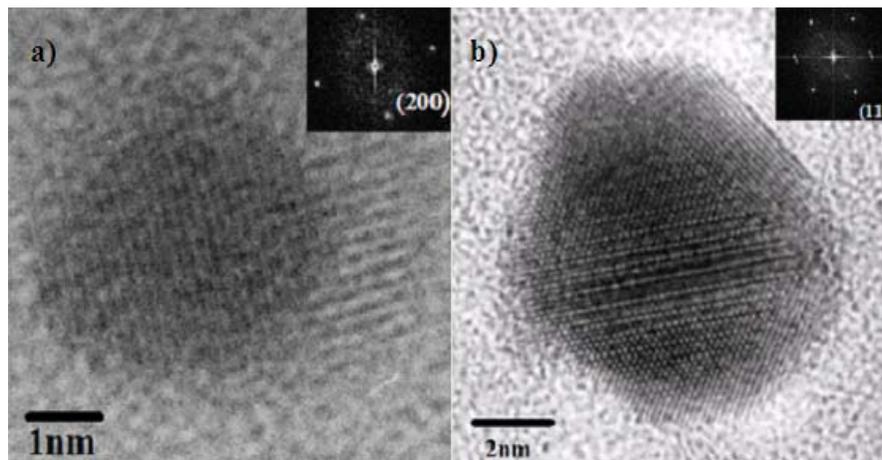


Figura 4.22 Imágenes de *HREM* de muestras M y M2 PtPd@SiO₂ con diferente composición de carga metálica. de Platino-Paladio soportadas en sílice amorfa S4, a) Orientada en el plano (200), b) orientada en el plano (111).



4.2. Termo Reducción programada (TPR)

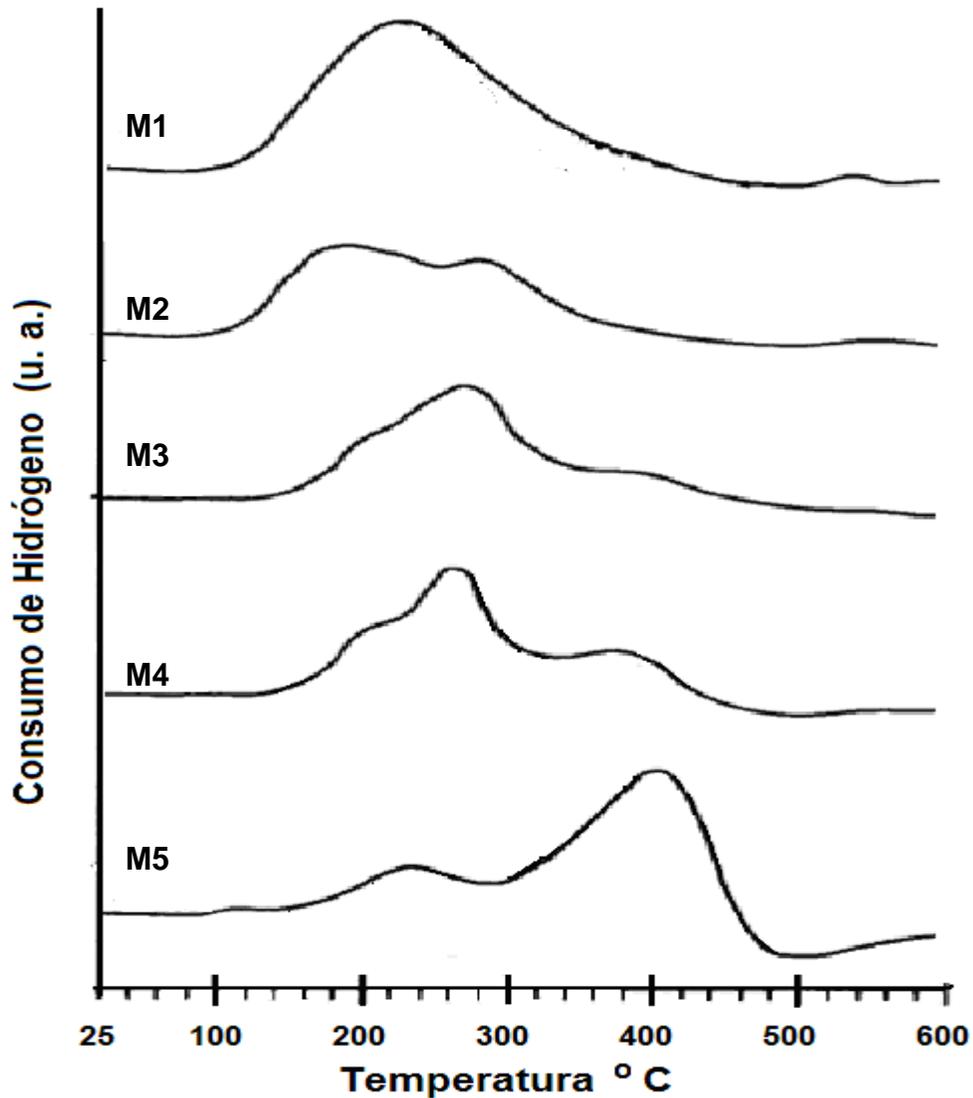


Figura 4.23 Diferentes perfiles de reducción de las muestras monometálicas y bimetálicos.

En la gráfica 4.23 se muestran los diferentes perfiles de reducción de las muestras monometálicas y bimetálicos. Los picos de reducción de las muestras presentan perfiles con diferentes temperaturas de reducción, que están en función de la composición metálica de los mismos. En la gráfica se observa que a medida que se introduce Pt a los sólidos, las temperaturas de reducción aumentan, esto se observa por el desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas más elevadas.

Para la muestra que contiene únicamente Pd, se observa un pico de reducción mayoritario a una temperatura de 220 °C, lo que indica que sólo existe una especie metálica. A medida que



el Pt se va introduciendo a las muestras, el perfil de reducción cambia y se observan dos o hasta tres picos de reducción, lo que sugiere la existencia de diferentes especies metálicas, que pueden ser atribuidas a especies monometálicas o aleaciones bimetálicas, con diferentes tamaños de partículas, así como a su dispersión sobre la superficie del soporte. Este comportamiento es típico para las muestras que contienen más de una fase metálica, así como del soporte empleado [97-100]. El Pd es un metal que se reduce a bajas temperaturas, incluso se ha reportado su reducción incluso a temperatura ambiente, con el simple contacto del hidrógeno sobre los sólidos que lo contienen [101,102]. A medida que otro metal, en este caso el Pt, se introduce a las muestras, los perfiles de reducción cambian.

En el caso del perfil de reducción de la muestra que contiene únicamente Pt, se observan dos picos de reducción. El primer pico, a una temperatura alrededor de 220 °C que puede ser atribuido al Pt que se encuentra en partículas pequeñas sobre la superficie del soporte, mientras que el segundo pico a 400 °C, correspondería a partículas metálicas de mayor tamaño. Adicionalmente se observa que el área del pico de reducción a alta temperatura es considerablemente mayor con respecto al pico a 220 °C, lo que indica que existe una mayor cantidad de partículas de mayor tamaño en esta muestra. En conclusión, para la muestra que sólo contiene Pt existen dos especies metálicas, lo cual indica que la dispersión del Pt sobre el soporte no es homogénea, a diferencia de la muestra que contiene únicamente Pd, donde se observa sólo un pico de reducción.

4.3 Evaluación Química, en la Reacción de isomerización del ciclohexeno.

Las nanopartículas soportadas fueron evaluadas en la reacción de isomerización del ciclohexeno a 250 °C, con un flujo de 2 ml.min⁻¹.

Se llevó a cabo un estudio de los prototipos de catalizadores con molécula de prueba y para este objetivo se empleó ciclohexeno. Este compuesto se ha ocupado para caracterizar la conversión de las nanopartículas bimetálicas soportadas en óxido de silicio. En la conversión del ciclohexeno hay varias posibilidades: 1) Isomerización del esqueleto a isómeros del metilciclopenteno, 2) Transferencia de hidrógeno para producir ciclohexano y



metilciclopentano y 3) Deshidrogenación de benceno. Que suceden dependiendo de la temperatura y del tipo de catalizador [104-105].

La figura 4.24 muestra los posibles productos que se pueden obtener del ciclohexeno dependiendo las condiciones de operación, mientras que la figura 4.26 muestra el mecanismo paso a paso de la isomerización del ciclohexeno a metilciclopenteno, de forma esquemática se ilustra en la figura 4.28 para cada muestra y en la figura 4.29 se muestra el mecanismo global de reacción.

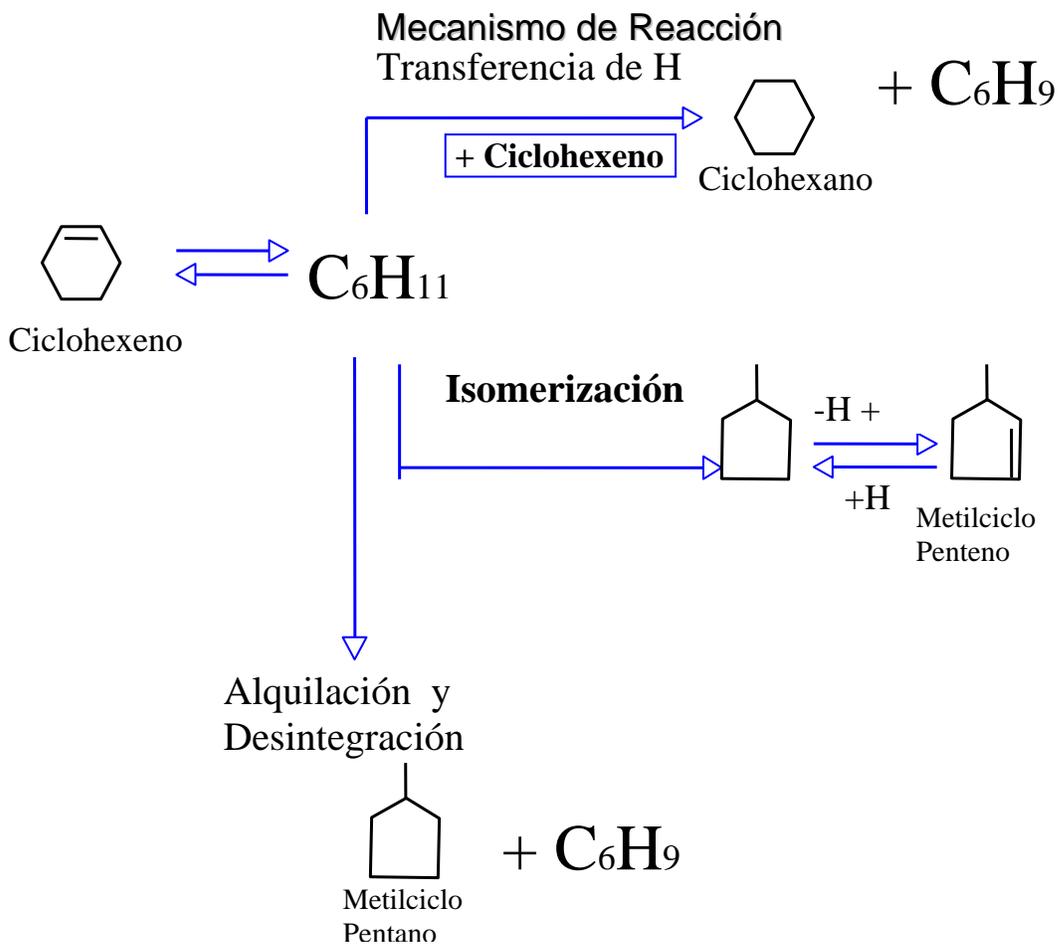


Figura 4.24 Posibles productos en la reacción de isomerización en función de la temperatura.



Este reactor vidriado de lecho fijo a presión atmosférica. En la parte porosa del reactor se deposita una muestra de 100mg de material nanoparticulado (catalizador) la reacción se llevo a cabo a 250°C con un flujo del gas de arrastre 20 cc/min.

Para analizar los diferentes productos de reacción se utilizó un cromatógrafo Varian 3400cx equipado con un detector FID-GC y una columna PONA de 50m x 0.2mm x 0.5micras. Esta columna se operó en un régimen isotérmico a una temperatura de 35°C. Para la inyección de la muestra gas se utilizó una válvula de 6 puertos con un bucle o loop de muestreo. El muestreo se llevo a cabo cada 20min en un periodo de 2 horas. determinada que pueda catalizarla; pero la catálisis es específica, y para una reacción o una familia de reacciones dadas, solo existe un reducido grupo de especies minerales que poseen propiedades catalíticas excepcionalmente favorables. Ver figura 4.25.

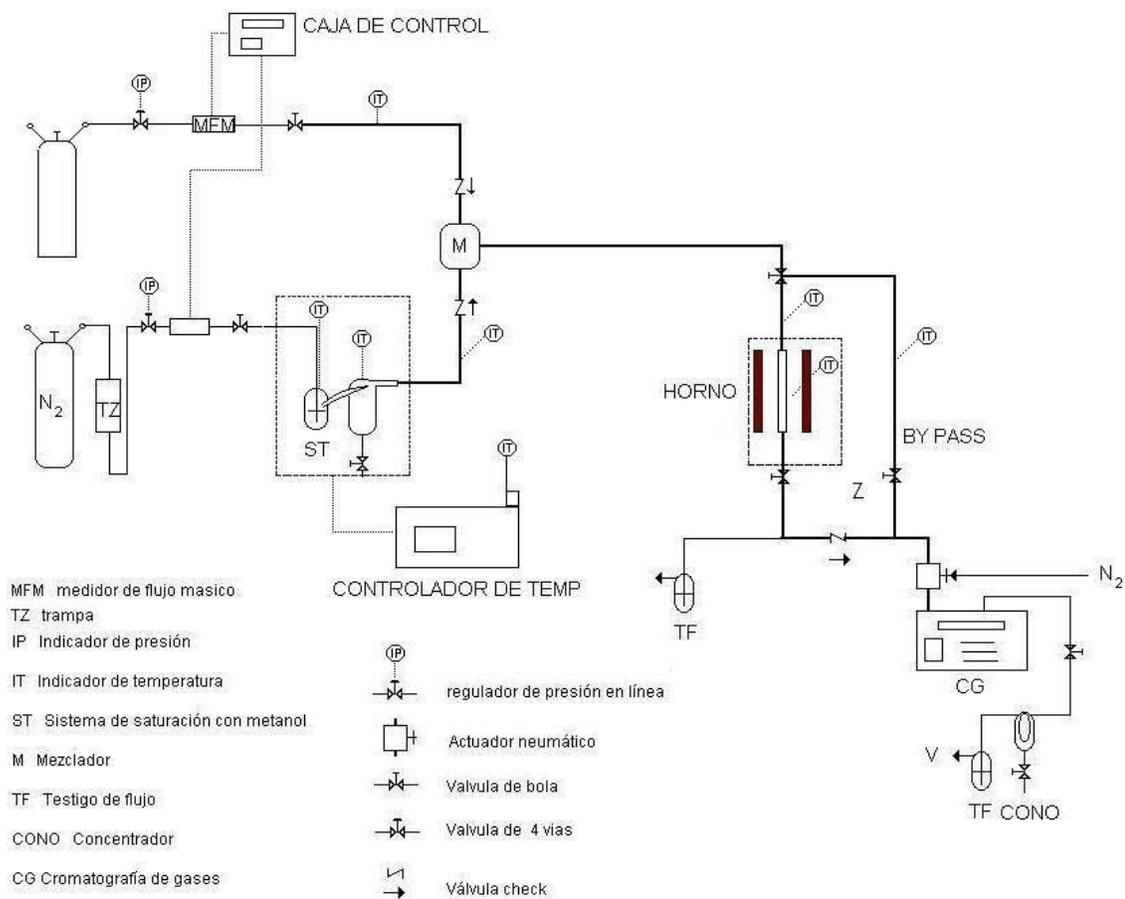


Figura 4.25 Diagrama de flujo de la planta a nivel micro reacción en la isomerización del ciclohexeno.



La conversión del ciclohexeno fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$\text{conversion} - \text{ciclo} - \text{hexeno} = \frac{\text{ciclo} - \text{hexeno}_{\text{entra}} - \text{ciclo} - \text{hexeno}_{\text{sale}}}{\text{ciclo} - \text{hexeno}_{\text{entra}}} \times 100$$

REACCION DE ISOMERIZACION

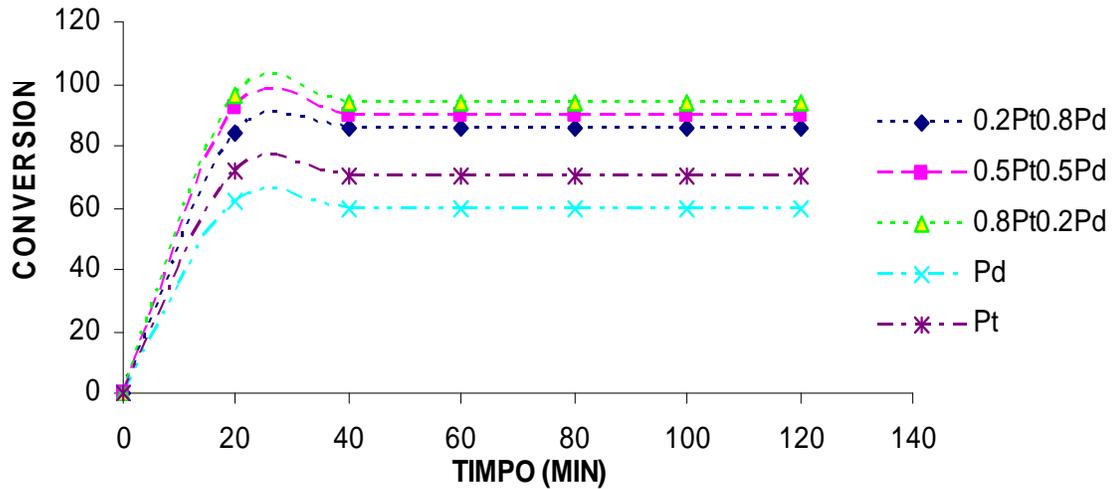


Figura 4.26 Resultados de conversión en la reacción de isomerización del ciclohexeno.

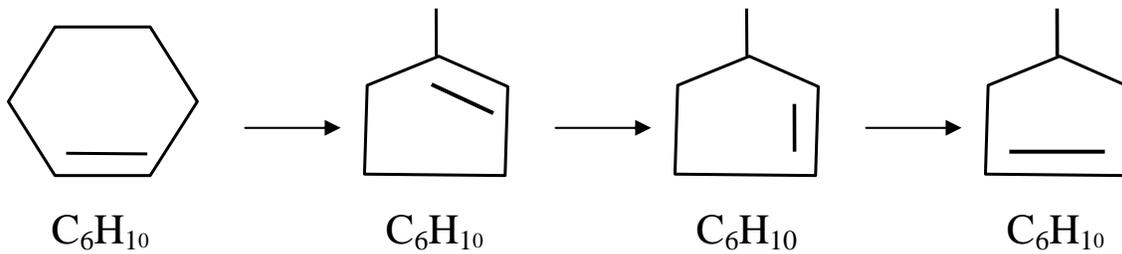
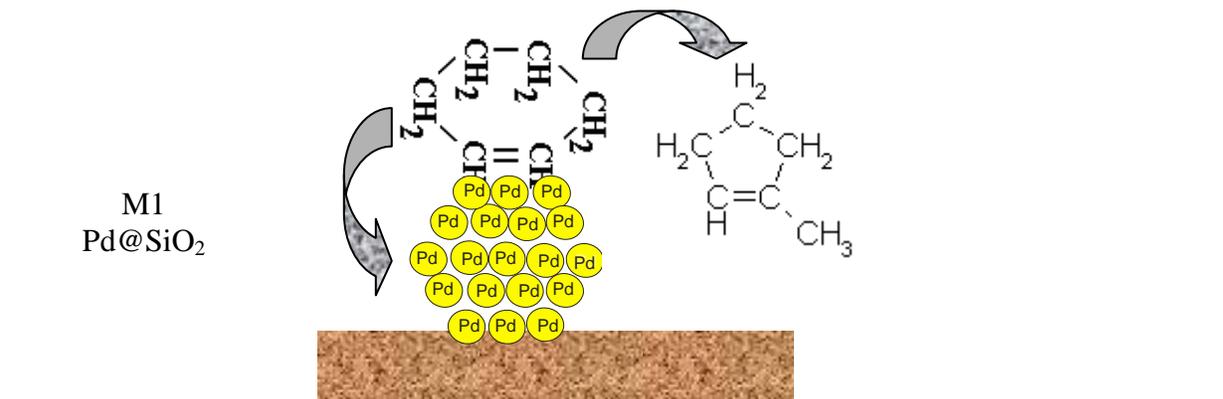


Figura 4.27 Mecanismo de la reacción de isomerización del ciclohexeno



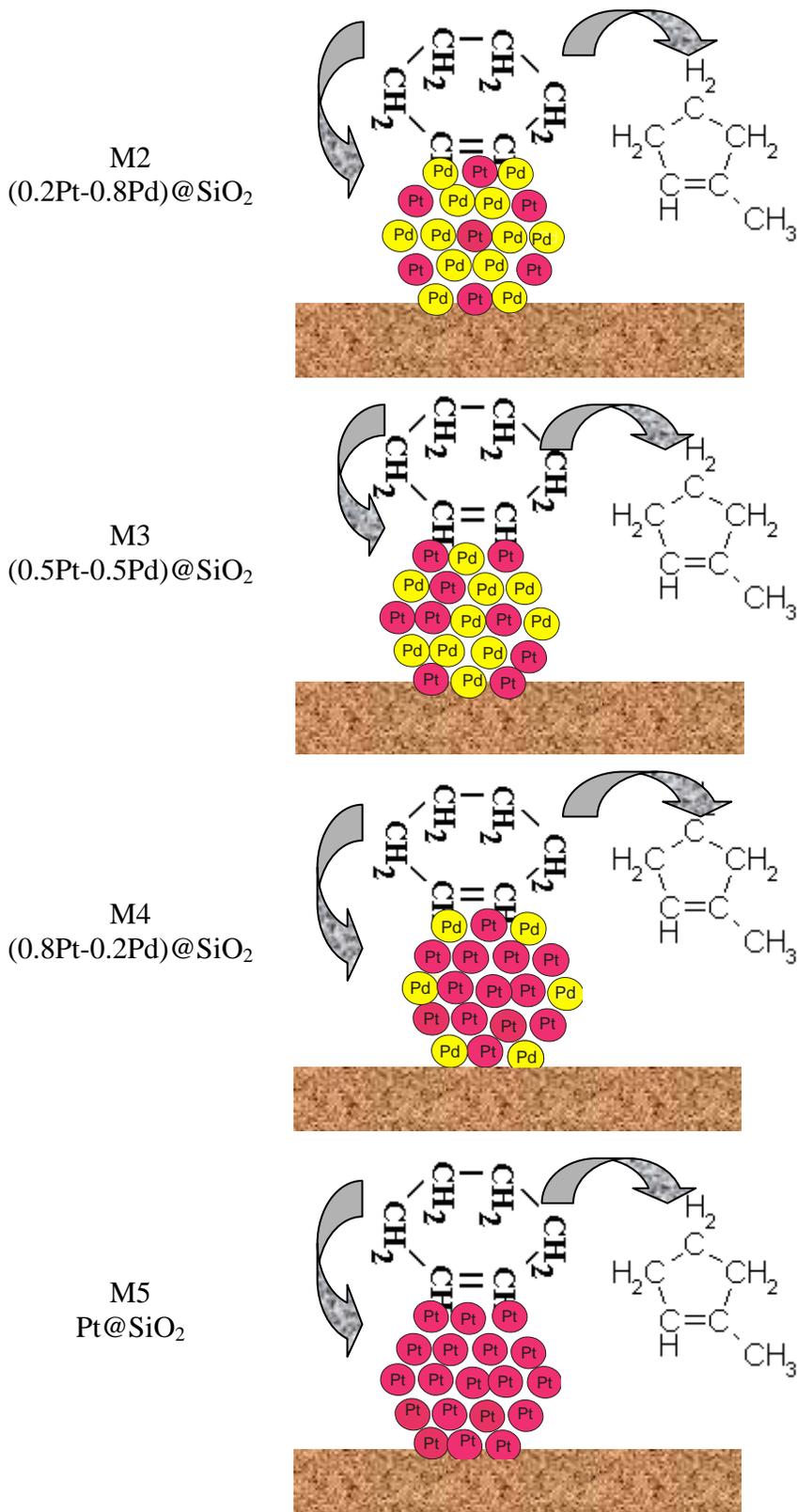


Figura 4.28 Mecanismo particular de la isomerización del ciclohexeno sobre las diferentes muestras (M1, M2, M3, M4 y M5) de las nanopartículas de PtPd@SiO₂.



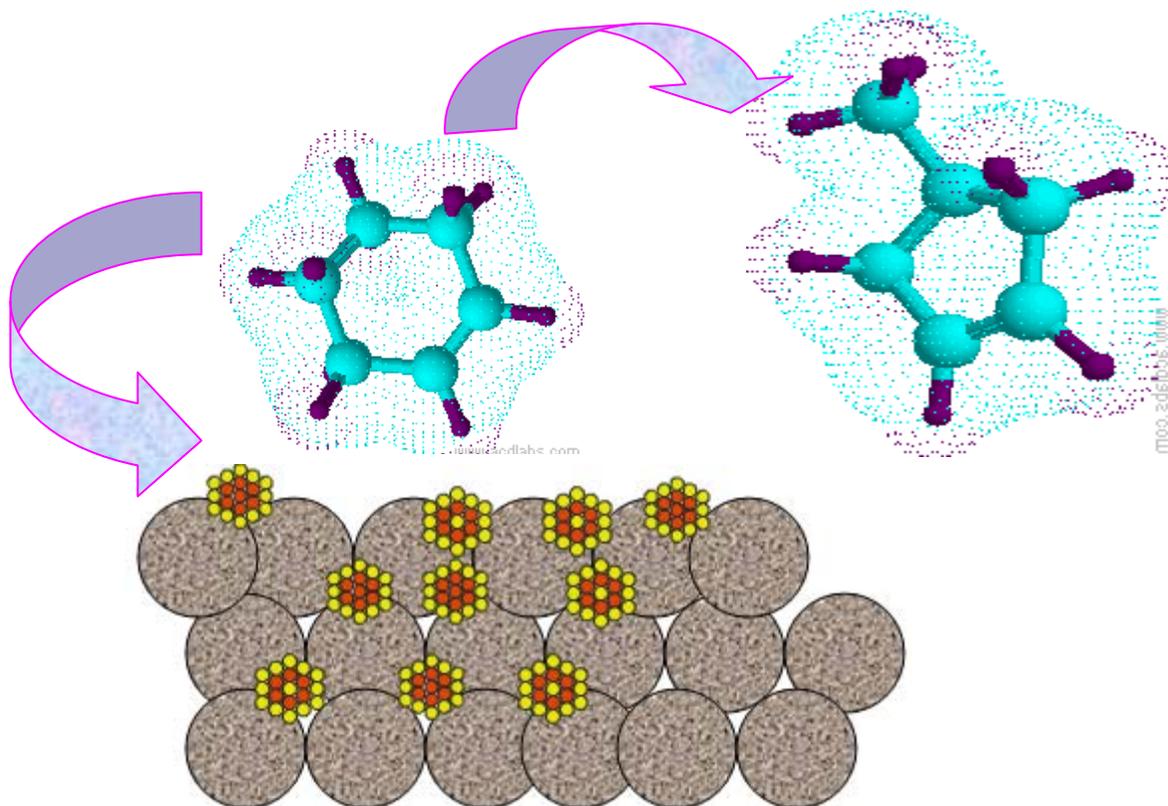


Figura 4.29 Mecanismo general de la isomerización del ciclohexeno sobre las diferentes muestras (M1, M2, M3, M4 y M5) de las nanopartículas de PtPd@SiO₂.

Nanopartículas Pt _x -Pd _{1-x}	BET [m ² /g]	Estructura	Parámetro De Red (nm)	Diámetro de las Nanopartículas Bimetálicas (nm)	Conversión [%] a PCPE
M1 Pd@SiO ₂	35	FCC	A=0.3885	3.9	60
M2 Pt ₂₀ -Pd ₈₀ @SiO ₂	37	FCC	A=0.389	3.40	80
M3 Pt ₅₀ -Pd ₅₀ @SiO ₂	39	FCC	A=0.390	3.72	85.6
M4 Pt ₈₀ -Pd ₂₀ @SiO ₂	38	FCC	A=0.391	4.20	93
M5 Pt@SiO ₂	36	FCC	A=0.392	3.5	72

Tabla 4.7 Resultados estructurales y conversión en función de la composición de las nanopartículas Pt_x-Pd_{1-x}@SiO₂

Por difracción de rayos X, encontramos en las muestras las fases debida a la sílice en forma amorfa en la que no hay orden a larga distancia, así como las fases de bimetalicos de Pt y Pd que hicieron evidente que una fase cristalina bimetalica se forma con un estructura cúbica centrada en las caras (FCC). La formas de las nanopartículas presenta forma cubo octahedral

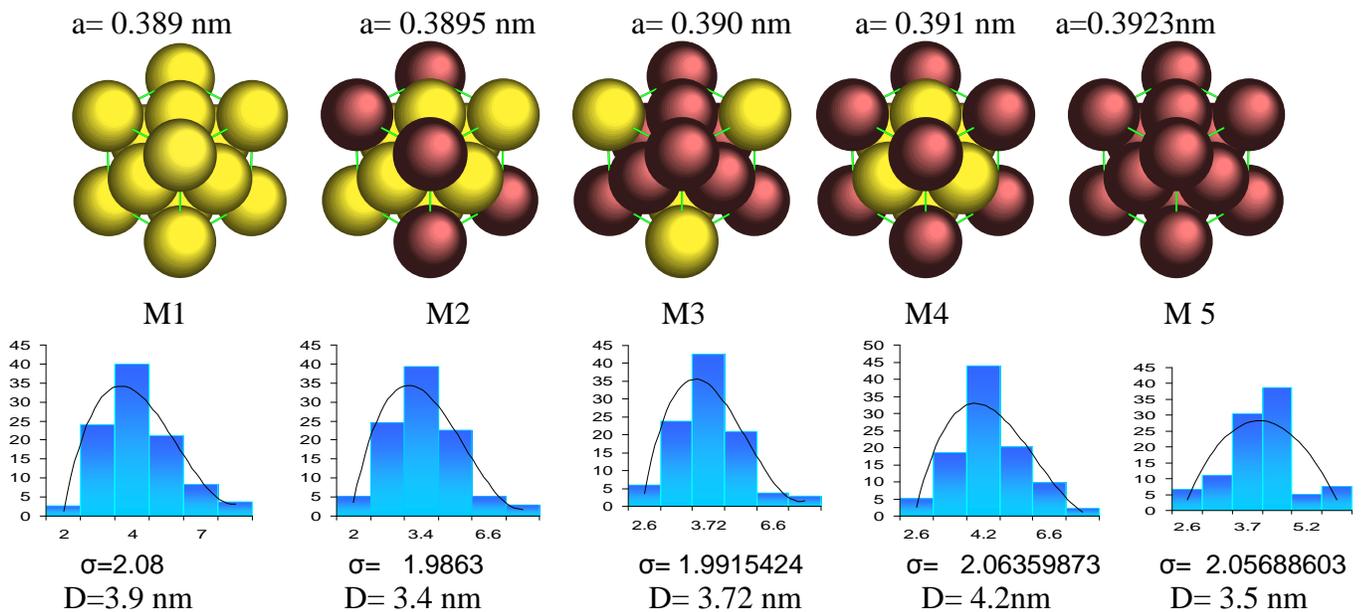


truncada, por TEM se determino el tamaños de partícula y la conversión de la reacción se favorece con el incremento en la concentración del Pt en la partícula observar la tabla 4.7, mientras que en la tabla 4.8 se observa la relación del Pt respecto al paladio observando que a una cantidad mayor de Pt esta la mas alta conversión

Muestra	Pt	Pd/Pt	Conversion	Diámetro de las Nanopartículas Bimetálicas [D (nm)]
M1	0	-	60	3.9
M2	20	7.97	80	3.4
M3	50	2	85.6	3.72
M4	80	0.46	93	4.20
M5	100	-	72	3.5

Tabla 4.8 Resultados de conversión y tamaño de partícula en la relación Pd/Pt de las nanopartículas $Pt_x-Pd_{1-x}@SiO_2$

La siguiente tabla resume todos los datos obtenidos en las muestras M1, M2, M3, M4 y M5. La figura 4.30 muestra los resultados estructurales de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5 al variar la composición de la carga metálica varía el parámetro de red, también cambia el tamaño de partícula y por ende la distribución de los átomos en la partícula.



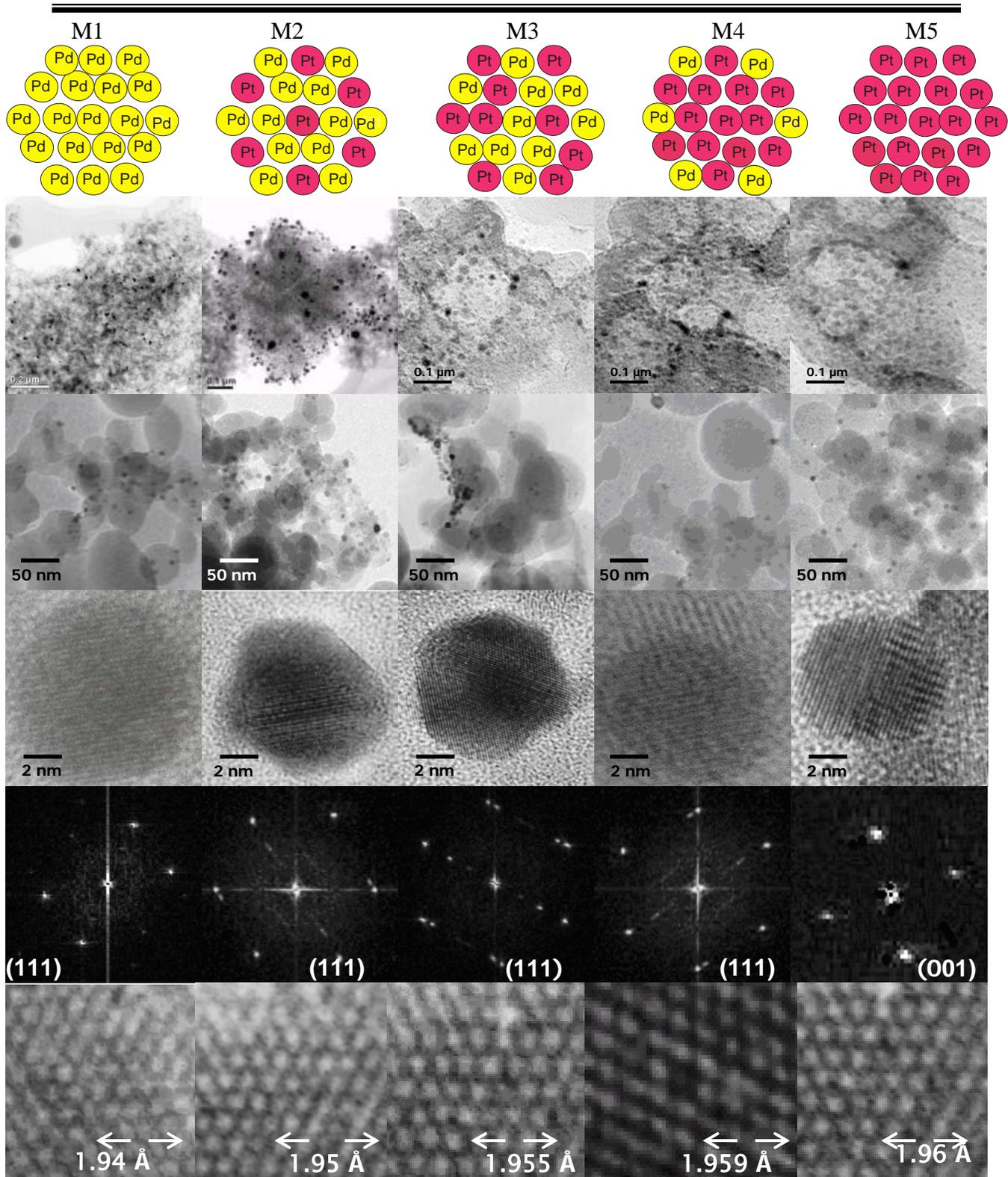


Figura 4.30. Resultados estructurales obtenidos de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5 al variar la composición de la carga metálica.



V.- CONCLUSIONES



5.1. CONCLUSIONES.

5.1.1 Por el método de impregnación se obtuvieron nanopartículas metálicas de Pt@SiO₂ y Pd@SiO₂ así como bimetalicas de Pt_x-Pd_(1-x)@SiO₂ con tamaños que oscilan entre 1 y 8 nm.

5.1.2. Las nanopartículas de Pt_x-Pd_(1-x)@SiO₂ presentan un área superficial de 35 a 39 m²/g y con una estructura fcc con parámetros de red comprendido de 0.3889 nm a 0.3923 nm cuya morfología predominante es la cubo octaédrica truncada.

5.1.3 El tamaño de partícula se incrementa de manera no lineal con la temperatura de reducción. La morfología de las partículas entre los 200°C y los 400°C es de cubo octaédrico truncado y a 500°C, se presenta aglomeración de las partículas.

El mecanismo de formación es nucleación y con un crecimiento no lineal. La superficie de las partículas presenta una distribución aleatoria de átomos de platino rodeados por los de paladio y viceversa. En el proceso de crecimiento de estas partículas se pueden obtener nanopartículas con núcleos de un metal y coraza del otro, pero el modo en que se da este mecanismo es de forma no lineal, y está representado por el siguiente polinomio

$$p(x) = \frac{\sum_{i=1}^4 pi(x)}{4} = \frac{28669}{120120000000}x^3 - \frac{22796}{24640000}x^2 + \frac{929}{87360}x - \frac{16959}{80080}$$

Las muestras conservan la composición en la fase metálica aunque la composición se conserva, la forma en como se distribuyen los átomos en la partícula en algunos casos es aleatoria.

5.1.4. La selectividad en la isomerización del ciclohexeno se observa poco afectada por la relación Pd/Pt otro factor importante de consideración son las condiciones de reacción y del tipo de cara expuesta así como la morfología y la estructura local de la fase expuesta y en algunos casos la textura del en el caso de la sílica esto se ve atenuado, así todos estos factores juegan un papel muy importante en la selectividad de ciclohexeno.



5.2.PERSPECTIVAS

En la presente tesis se estudio la formación de nanoparticulas bimetalicas por el método de impregnación soportadas en sílice, en donde el estudio estructural fue la principal contribución.

No obstante solo se contemplaron rangos de temperatura de 200 a 500, donde es necesario incrementar la temperatura, y variar los soportes, asi como una distribución más amplia de composiciones metálicas.



VI- APENDICE



6.1 Apendice A.

Diagrama de fases Platino - Paladio

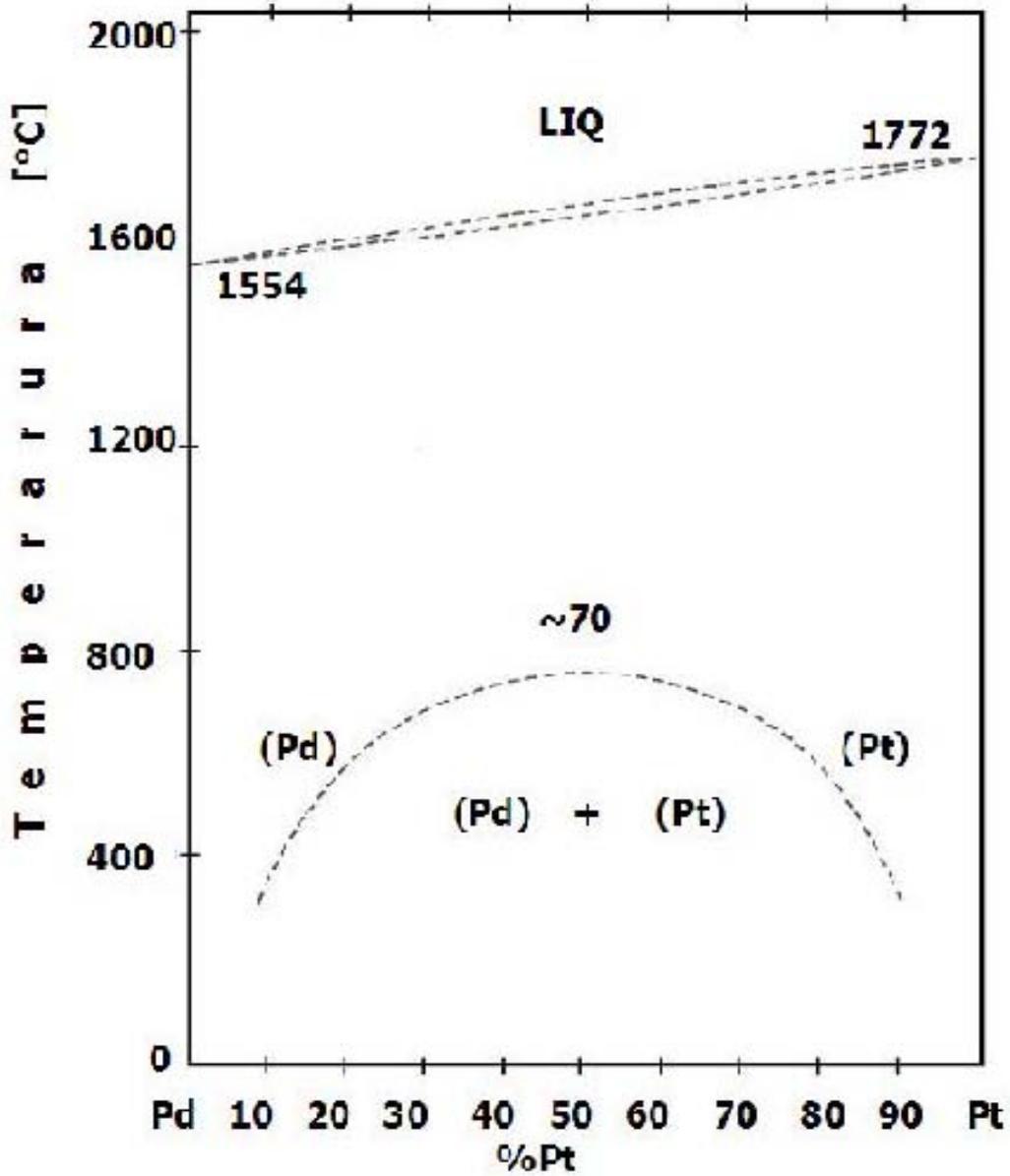


Figura 3.7. Diagrama de fases de la aleación $Pt_x-Pd_{(1-x)}$.



6.2 Apendice B

Tablas de Rayos X característicos del Pt, Pd, Si, O.

Element0		Edge Energies (keV)		Edge jumps		Fluorescence yield	
Symbol	Pt	K	78.3949966	K	5.12666464	K	0.963
	78	L1	13.8920002	L1	1.15978312	L1	0.114
Atomic Weight	195.0899	L2	13.2729998	L2	1.40999997	L2	0.3210000
Density	21.37000	L3	11.5640001	L3	2.63199997	L3	0.3059999
		M	3.29699993				
		K-alpha	66.8199997				
		K-beta	75.7360001				
		L-alpha	9.44099998				
		L-beta	11.0690002				

Element		Edge Energies (keV)		Edge jumps		Fluorescence yield	
Symbol	Pd	K	24.3500004	K	6.93540096	K	0.81999999
Z	46	L1	3.60500002	L1	1.15919602	L1	0.01400000
Atomic Weight	106.4000	L2	3.32999992	L2	1.40999997	L2	0.04699999
Density	12.15999	L3	3.1730001	L3	3.40199995	L3	0.04899999
		M	0.670000017				
		K-alpha	21.1749992				
		K-beta	23.816				
		L-alpha	2.83800006				
		L-beta	2.99000001				



Element		Energies (keV)		Edge jumps		Fluorescence yield	
Symbol	Si	K	1.83899999	K	10.426959	K	0.0500000007
Z	14	L1	0.118000001	L1	1.12803292	L1	2.99999992E-05
Atomic We	28.08600042	L2	0.0997999981	L2	-1.99978542	L2	0.000369999994
Density	2.329999923	L3	0.0992000028	L3	0.	L3	0.000380000012
		M	0.				
		K-a1	1.74000001				
		K-b1	1.83200002				
		L-a1	0.				
		L-b1	0.				

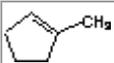
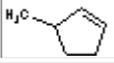
Element		Edge Energies (keV)		Edge jumps		Fluorescence yield	
Symbol	O	K	0.537	Edge Jumps can not be calculated for 10	K	0.00829999987	
Z	8	L1	0.		L1	0.	
Atomic Weight	16.	L2	0.		L2	0.	
Density	0.00142900	L3	0.		L3	0.	
		M	0.				
		K-a1	0.				
		K-b1	0.				
		L-a1	0.				
		L-b1	0.				



6.3 Apéndice C

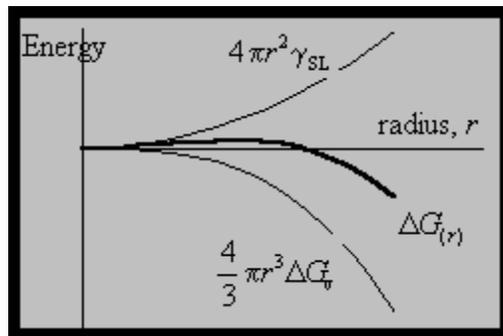
Entalpias relativas de C₆H₁₀

Entalpias relativas del ciclohexeno y de los Isómeros del metilciclopenteno C₆H₁₀ a 298.15K

Especies	CAS num	Nombre	Entalpia Relativa Experimental (kJ mol ⁻¹)	Formula
C ₆ H ₁₀	110838	Ciclohexeno	0.0	
C ₆ H ₁₀	693890	1-metil- Ciclopenteno	0.7	
C ₆ H ₁₀	1120623	3-metil-Ciclopenteno	12.7	
C ₆ H ₁₀	1759815	4-metil-Ciclopenteno	19.0	

6.4 Apendice D

Radios críticos del Pt y Pd.



$$r^* = \frac{-2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} = \frac{-2\gamma_{SL} T_m}{\Delta H_v \Delta T}$$

$$r_{Pt}^* = 13.6 \text{ nm}$$

$$r_{Pd}^* = 9.37 \text{ nm}$$

[108].



Apendice E

Calculo de número de átomos.

n (Capas)	Diámetro ^{*2} de partículas D	N ^{*3} (números de Átomos)	Nsup ^{*4} (átomos en la superficie)	Por ciento átomos en la superficie (%Asup) ^{*5}
1	1d	1	1	100
2	3d	13	12	92.3076923
3	5d	55	42	76.3636364
4	7d	147	92	62.585034
5	9d	309	162	52.4271845
6	11d	561	252	44.9197861
7	13d	923	362	39.219935
8	15d	1415	492	34.770318
9	17d	2057	642	31.2105007
10	19d	2869	812	28.3025444
11	21d	3871	1002	25.8847843
12	23d	5083	1212	23.8441865
13	25d	6525	1442	22.0996169
14	27d	8217	1692	20.5914567
15	29d	10179	1962	19.2749779
16	30d	12431	2252	18.1160003

Ecuaciones

$$*1 d = a / \sqrt{2}$$

$$*2 D = (2n-1)d$$

$$*3 N = 1/3[10n^3 - 15n^2 + 11n - 31]$$

$$*4 N_{sup} = 10n^2 - 20n + 12$$

$$*5 (\%Asup) = (N_{sup} / N) 100$$

[48] [52] y [107].

D	N (Número de Átomos)				
	M1	M2	M3	M4	M5
2.6	363	369	364	336	359
3.4	798	809	802	800	794
3.7	1022	1038	1023	1021	1012
4	1285	1303	1294	1285	1276
5.3	2960	3015	2980	2960	2941
6	4305	4372	4334	4305	4264
6.6	5714	5801	5765	5714	5678
8	10143	10143	10219	10076	10072

D (nm)	Num Átomos en la superficie					Por ciento de átomos en la superficie				
	M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5
2.6	181	183	182	172	180	49.862	49.593	50	51.1905	50.139
3.4	324	327	325	324	323	40.602	40.42	40.524	40.5	40.68
3.7	388	392	388	388	389	37.965	37.765	37.928	38.002	38.439
4	458	463	460	458	455	35.642	35.533	35.549	35.642	35.658
5.3	829	840	833	829	826	28.007	27.861	27.953	28.0068	28.086
6	1077	1089	1082	1077	1070	25.017	24.909	24.965	25.0174	25.094
6.6	1313	1327	1321	1313	1307	22.979	22.875	22.914	22.9786	23.019
8	1957	1957	1697	1948	1947	19.294	19.294	16.606	19.3331	19.331



Apendice F

Datos y propiedades de los metales platino y paladio.

Dato o Propiedad	Elemento	Elemento
Elemento	Platino	Paladio
Símbolo	Pt	Pd
Grupo:	78	10
Periodo:5	195,08 g/mol	5
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ¹	[Kr] 4d ¹⁰
Estados de oxidación:	+2 +4	+2 +3
Electronegatividad	2,28	2,20
Radio atómico / pm:	137.3	137.6
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ¹	[Kr] 4d ¹⁰
Masa atómica relative	195.084 ± 0.009	106.42 ± 0.01
Dureza Vickers	41	
DATOS CRISTALOGRÁFICOS		
Estructura cristal	Cúbico, centrado en las caras (fcc)	Cúbico, centrado en las caras (fcc)
Dimensiones de la celda unidad (pm)	a=392.40	a=389.08
Grupo espacial:	Fm3m	Fm3m
PROPIEDADES FÍSICAS		
Densidad (g dm ⁻³)	21450 (293 K)	12020 (293 K)
Volumen atómico (cm ³ /mol)	9,10	8,90
Conductividad eléctrica (Ω ⁻¹ m ⁻¹)	9,4 10 ⁶	10,0 10 ⁶
PROPIEDADES TÉRMICAS		
Conductividad térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	71,6 (at 300 K)	71,8 (at 300 K)
Calor específico(Jg ⁻¹ K ⁻¹)	0,13 (a300 K)	0,244 (a 300 K)
Punto de fusión (°C)	1768.4	1554.9
Punto de ebullición (°C)	3825	29631
Calor de fusión (kJ mol ⁻¹)	19.7	17.2
Calor de vaporización (kJ mol ⁻¹)	469	361.5
Calor de atomización (kJ mol ⁻¹).	564.42	377.4
ENERGÍA DE IONIZACIÓN		
1ª Energía de ionización (kJ mol ⁻¹)	864.39	804.39
2ª Energía de ionización (kJ mol ⁻¹)	1791.07	1874.72
3ª Energía de ionización (kJ mol ⁻¹)	-	3177.28

[109]



VII- BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- [1] Tsou M.S., Asakura K., Yamazaki Y. and Kuroda H., "zeolite supported PtRh catalysts for CO oxidation and NO reduction - evidence for bimetallic particles formation and synergism effect ". *Catal. Lett.* 11 (1991) 33-40.
- [2] Hartley, F.R. "Chemistry of the platinum group metals : recent developments" editorial Elsevier, Amsterdam 1991, pags. 642.
- [3] Ruiz-Vizcaya M. E., O. Novaro, Ferreira J.M., Gomez R., "Determination of mechanism of cyclohexane dehydrogenation over Pt-supported and Pt-Pd-supported catalysts through theoretical and experimental studies" *J. Catal.* 51 (1978) 108-114.
- [4] Blomsma E., Martens J.A., Jacobs P.A., "Isomerization and hydrocracking of heptane over bimetallic bifunctional PtPd/H-beta and PtPd/USY zeolite catalysts" *J. Catal.* 165 1997, 241-248.
- [5] Carturan G., Cocco G., Facchin G. and Navazio G. (1984) "Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd-Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity" *J Mol Catal* 26:375-384.
- [6] Ocinneide A. and Gaul F.G., "Reactions of hexanes, unlabeled and labeled with c-13, on alumina-supported palladium-gold and platinum-gold alloys", *J. Catal.* 37 (1975) 311-323.
- [7] Rouabah D. and Fraissard J., "Pt-Au/Al₂O₃ catalysts - preparation, characterization, and dehydrogenation activity" *J. Catal.* 144 (1993) 30-37.
- [8] Rousset J. L., Cadete Santos Aires F.J., Bornette F., Cattenot M., Pellarin M., Stievano L., Renouprez A. J. "Characterization and reactivity of Pd-Pt bimetallic supported catalysts obtained by laser vaporization of bulk alloy". *Applied Surface science* (2000) 164, 163-168.
- [9] Toshima N. "Core/shell-structured bimetallic nanocluster catalysts for visible-light-induced electron transfer" *Pure Appl. Chem.*(2000) 72, 317-325.
- [10] Thomas K., Binet C., Chevreau T., Cornet D., and Wilson J. P. "Hydrogenation of Toluene over Supported Pt and Pd Catalysts: Influence of Structural Factors on the Sulfur Tolerance", *J. Catal.* (2002) 212, 63-75.
- [11] Toshima N., Shiraishi Y., Shiotsuki A., Ikenaga D., and Wang Y. "Novel synthesis, structure and catalysis of inverted core/shell structure Pd/Pt bimetallic nanoclusters". *Eur. Phys. J. D.* (2001)16, 209-212.
- [12] Weixia Tu, Shengjun Cao, Liping Yang, Wenchuan Wang, "Modification effects of magnetic supports and bimetallic structures on palladium nanocluster catalysts", *Chemical Engineering Journal* 143 (2008) 244-248.
- [13] Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K. and Usui K. "EXAFS characterization of bimetallic Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of aromatics in diesel fuel" *Catal. Lett.* 63 (1999) 27-33.
- [14] Weihua Qian, Hisakazu Shirai, Masahiro Ifuku, Atsushi Ishihara, and Toshiaki Kabe. "Reactions of Tetralin with Tritiated Molecular Hydrogen on Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and Pt-Pd/Al₂O₃ catalyst" *Energy & Fuels* (2000) 14, 1205-1211.
-



-
- [15] Baoquan Z., Ruijie G., Xiufeng L. "Synthesis and characterization of nanostructured bimetallic films on α - Al_2O_3 substrates using electroless deposition". *Applied Surface Science* (2008) 254, 5394–5398.
- [16] Koutsopoulos S,1, Johannessen T., Michael Eriksen K., Fehrmann R. "Titania-supported Pt and Pt–Pd nanoparticles catalysts for the oxidation of sulfur dioxide", *J. Catal.* (2006) 238, 206–213.
- [17] Arenz M., Stamenkovic V., Schmidt T. J., Wandelt K., Rossa P. N. and Markovica N. M. "The electro-oxidation of formic acid on Pt–Pd single crystal bimetallic surfaces", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2003) 5, 4242–4251.
- [18] Wang J., Holt-Hindle P., MacDonald D., Thomas F. D., Chen A. "Synthesis and electrochemical study of Pt-based nanoporous materials" *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6944–248.
- [19] Persson K., Jansson Kjell, Jaras G. S. "Characterisation and microstructure of Pd and bimetallic Pd-Pt catalysts during methane oxidation" *J. Cat.* (2007) 245, 401-414.
- [20] Niquille-Rothlisberger A., Prins R. "Hydrodesulfurization of 4,6 dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina supported Pt, Pd and Pt-Pd catalystst". *J. Cat.* (2006) 242, 207-216.
- [21] Persson K., Ersson A., Jansson K., Fierro G. J.L., Jaras S.G. "Influence of molar ratio on Pd-Pt catalysts for methane combustion" *J. Cat.* (2006) 243, 14-24.
- [22] Liu Qingsheng, Chris Bauer J., Schaak Raymond E., Lunsford Jack H. "Direct synthesis of H_2O_2 from H_2 and O_2 over Pd–Pt/ SiO_2 bimetallic catalysts in a H_2SO_4 /ethanol system" *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 130–136.
- [23] Koscielski T., Karpinski Z., and Paal Z. "Catalytic Reactions of Hydrocarbons over Pt-Pd Alloys". *J. catal.* (1982) 77, 539-549
- [24] Cocco G., Carturan G., Enzo S., and Schiffrini L. "Catalytic Reactions of Hydrocarbons over Pt-Pd Alloys". *J. Catal.* (1984) 85, 405-414.
- [25] Outiki O., Lamy E. and Barbier J. "Reactions of Tetralin with Tritiated Molecular Hydrogen on Pt/ Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3 , and Pt-Pd/ Al_2O_3 ". *Catalysts React. Kinet. Catal. Lett.*, (1981) 18, 127-132.
- [26] Massen C., Mortimer-Jones T. V. and Johnston R. L. "Geometries and segregation properties of platinum–palladium by Using Polystyrene Spheres nanoalloy clusters". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4375–4388.
- [27] Maoqi Feng and Richard J. Puddephatt, "Chemical Vapor Deposition of Macroporous Platinum and Palladium-Platinum Alloy Films as Templates". *Chem. Mater.* 2003, 15, 2696-2698.
- [28] Bando K., Le Bihan L., Yasuda H., Sato K., Tanaka T., Dumeignil F., Imamura M., Matsubayashi Title: In-situ XAFS analysis of dynamic structural change of Pd-Pt nanoparticles supported on catalyst surface under sulfidation conditions, *Physica Scripta* Pages: 3 pp. Published: 01 2005 Jan. 2005
- [29] Chou-An Jan, Tzong-Bin Lin, and Jen-Ray Chang, "Aromatics Reduction over Supported Platinum Catalysts. 3. Effects of Catalyst Precursors and Pretreatment Conditions on the Performance of Palladium-Promoted Platinum Catalysts" *Ind. Eng. Chem. Res.* (1996) 35, 3893- 3898
-



-
- [30] Rades T., Pak C., Polisset-Thfoin M., R. Ryong and Fraissar J. "Characterization of bimetallic NaY-supported Pt-Pd catalyst by EXAFS, TEM and TPR" *Cat. Let.* (1994) 29, 91 – 103.
- [31] Navarro R. M., Pawelec B., Trejo J. M., Mariscal R., and Fierro J. L. "Hydrogenation of Aromatics on Sulfur- Resistant PtPd Bimetallic Catalysts" *J. Cat.* (2000) 189, 184-194.
- [32] Cordero-Borboa A. E., Sterling-Black E., Gómez-Cortés A., Vázquez-Zavala A. "X-ray diffraction evidence of the single solid solution character of bimetallic Pt-Pd catalyst particles on an amorphous SiO₂ substrate" *Applied Surface Science* (2003) 220, 169-174.
- [33] Gyorffy N., Toth L., Bartok M., Ocsko J., Wild U., Schlogl R., Teschner D., Pall Z. "Palladium Platinum powder catalyst manufactured by colloid synthesis II. Characterization and catalytic tests after oxidizing and reducing treatment".
- [34] Morlang A., Neuhausen U., Klementiev K.V., Schütze F.-W., Mieke G., Fuess H., Lox E.S. "Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation" catalysts Structural characterisation and catalytic behaviour". *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 191–199.
- [35] Yasuda H. and Yoshimur Y., "Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene", *Catal. Lett.* 46 (1997) 43-48.
- [36] Yasuda H., Matsubayashi N., Sato T. and Yoshimura Y., "Confirmation of sulfur tolerance of bimetallic Pd–Pt supported on highly acidic USY zeolite by EXAFS". *Catal. Lett.* 54 (1998) 23-27.
- [37] Song C. and Schmitz A.D., "Zeolite-Supported Pd and Pt Catalysts for Low-Temperature Hydrogenation of Naphthalene in the Absence and Presence of Benzothiophene". *Energy Fuels* 11 (1997) 656-661.
- [38] T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi and K. Usui, "Kinetic behavior of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica–alumina-supported bimetallic Pt–Pd catalyst" *Appl. Catal. A*, 192 (2001), p. 71-77.
- [39] T. Fujikawa, K. Idei and K. Usui, "Aromatic hydrogenation of distillate over B₂O₃-Al₂O₃ supported Pt-Pd catalysts" *J. Jpn. Petrol. Inst.* 42 (1999) 271-274.
- [40] J.H. Sinfelt, "Structure of bimetallic clusters", *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 134-139.
- [41] Y.M. Chung and H.-K. Rhee, "Dendritic chiral auxiliaries on silica: a new heterogeneous catalyst for enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde" *Chem. Commun.* (2002) 238-239.
- [42] Y. M. Chung and H.K. Rhee, "Pt-Pd Bimetallic Nanoparticles Encapsulated in Dendrimer Nanoreactor" *Catal. Lett.* 85 (2003) 159-164.
- [43] R. L. Johnston, "Atomic and Molecular Clusters", Taylor and Francis, London, 2002. (L. Oliver Paz-Borbón, Roy L. Johnston, Giovanni Barcaro and Alessandro Fortunelli, A Mixed Structural Motif in 34-atom Pd-Pt Clusters *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 2936-2941.)
- [44] J. Jortner, Z. "Binding of electrons to the surface of helium clusters" *Phys. D*, 1992, 24, 247
- [45] Johnston R. L., "The development of metallic behaviour in clusters", *PhilosTrans. R. Soc. London, Ser. A*, 1998, 356, 1998.
- [46] Sinfelt J.H., "Supported bimetallic cluster" catalyst" *J. Catal.* 29, 1973.308-315.
-



-
- [47] Toshima N. And Yoshimura Y. C “In-situ XAFS Analysis of Pd-Pt Bimetallic Nanoparticles on Silica and Alumina Supports” *Analytical Sciences* (2001), 17, i127-il30, the japan society for analytical chemistry.
- [48] Edelstein A.S., Cammarata R.C., “Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications”, Institute of Physics Publishing, Bristol and Phyladelphia, (1998), pags. 596.
- [49] Lieber C.M, *MRS Bulletin*, vol.8, (7) pp.486, Jul (2003) Lieber, “Nanoscale Science and Technolgy: Building a Big Future from Small Things”, *MRS Bulletin*, Jul. 2003, pp. 486-491.
- [50] Weller, H. *Angew. “Chemical. Introduction”*. Ed. Engl. 1993, 32, 41
- [51] Kittel, “Introducción a la física del estado sólido”, tercera edición, editorial Reverté, 1998. Cap. 8. Pag. 242
- [52] Díaz Barriga G. L., Santiago Jacinto P.,m Rodriguez gattorno L., Noguez Garrido C. “Nanoestructuras”, Méx. Editado por la Sociedad Mexicana de Cristalografía. Septiembre 2004
- [53] Kesley Smart y Elaine Moore. “Química del estado sólido”. Editorial: Addison Wesley Iberoamericana, Delaware 1995 pags. 301.
- [54] Buffat, Ph.; Borel J.P. “Size effect on melting temperature of gold particles” *Physical Review A*. 1976, 13, 2287-2298.
- [55] Goldstein, A. N.; Echer, C. M.; Alivisatos, A. P. “Melting in semiconductor nanocrystals” *Science*. 1992, 256, 1425-1427.
- [56] Allen, H.C.; Gragson, D. E.; Richmond, G. L. “Picosecond photoluminescence study of the n-GaAs(100)/methanol interface in a photoelectrochemical cell” *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 7911-7919.
- [57] Mizuno K. Imafuji, S.; Ochi T.; Ohta T., Maeda S. “Hydration of the CH Groups in Dimethyl Sulfoxide Probed by NMR and IR” *J. phys. Chem. B* 200, 104, 11001-11005.
- [58] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. “Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of Ru-Cu clusters”, *J. Chem. Phys.* 72_1980.
- [59] Sanchez Sergio I., Small Matthew W., Zuo Jian-min and Nuzzo Ralph G. “Structural Characterization of Pt-Pd and Pd-Pt Core-Shell Nanoclusters at Atomic Resolution” *J. Am. Chem. Soc.* 131(2009) 8683–8689.
- [60] Kárpinski Z., Koscielski T., “catalytic reactions of hydrocarbons over pt-pd alloys .1. skeletal reactions of C5 and C6 alkanes over Pt-Pd alloy-films” *J. Catal.* 56 (1979) 430-437
- [61] Kárpinski Z., Koscielski T., “Catalytic reactions of hydrocarbons over Pt-Pd alloys .3. skeletal reactions of normal-pentane and normal-hexane over Pt-Pd-SiO₂ catalysts” *J. Catal.* 63 (1980) 313-323
- [62] Feldheim L. D., Dekker M. “Metal nanoparticles, synthesis, characterization and Apps on SiO₂lications”. New York, 2002, pags. 338
- [63] Cheng Pan, Fabrice Dassenoy, “Morphology and composition of PtPd alloy crystallites on SiO₂ in reactive atmosphere” *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 10098-10101.
- [64] Song C. and Schmitz A.D., “Zeolite-supported Pd and Pt catalysts for low-temperature hydrogenation of naphthalene in the absence and presence of benzothiophene”, *Energy Fuels* 11 (1997) 656.
-



-
- [65] Hari Singh Nalwa "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", Edited by Journal of Nanoscience and Nanotechnology
- [66] Guozhong Cao, "Nanostructures & Nanomaterials, síntesis, properties & applications", imperial collage press, 2004.
- [67] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", Catal. Today 77, (2003), p. 299-314.
- [68] Blanco Jesus, Linarte Ricardo, "Catálisis, (fundamentos y aplicaciones industriales)", México 1976, Ed. Trillas, pags. 169.
- [69] Fuentes Moyado S., Díaz Guerrero G., "Catalizadores: ¿la piedra filosofal del siglo XX? colección la ciencia para todos". Primera edición, editorial la ciencia desde México, México 1988. pags
- [70] Galy James H., Handwerk, Glenn E. "Refino de tecnología y Economía del Petróleo" Ed. Reverte, España 1980, pags. 392. Pag. 85.
- [71] Wade, L. G., "Química Orgánica", Ed. Pearson Educación, España 2004, 5ª Ed. 1296 pags.
- [73] De la Puente G., Fabela E., "Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalysts, A new approach for cyclohexene as a test reactant", Chemical Engineering Science, 55 (2000) 759-765.
- [74] Henn F.C., Diaz A.L., Rusell M.E., Hugenschmidt M.B., Domagala M. E. and Campbell C. T., "Decomposition of cyclohexene on Pt(111): A BPTDS and HREELS Study" J. Phys. Chem. 96 (1992) 5965-5974.
- [75] Davis S.M., Somorjai G.A., King D.A., Woodruff D.P. (Eds.), "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1984, (Chapter 7).
- [76] Tsai M.C., Friend C.M., Muetterties E.L., "Dehydrogenation Processes on Nickel and Platinum Surfaces. Conversion of cyclohexane, cyclohexene and cyclohexadiene to Benzene" J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2539-2543.
- [77] Kharlamov V.V., Garanin V.I., Karakhotin S.N., Minachev Kh.M., Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.) 41 (1992) 612.
- [78] Schlatter J., Boudart M., "Selective hydrogenolysis of methylcyclopropane over bifunctional catalysts" J. Catal. 25 (1972) 93-98.
- [79] Gland J.L., Baron K., Somorjai G.A., "Low Energy Electron diffraction, Work Function Charge and Mass Spectrometric Studies of Chemisorption and Dehydrogenation of Cyclohexane, Cyclohexene and 1,3 Cyclohexadiene on the Pt (111) surface". J. Catal. 36 (1975) 305-312.
- [80] Magnoux P., Gallet A., Guisnet M., "Coking, aging and regeneration of zeolites .4. hydrogen transfer and coke formation during cyclohexene transformation on an ushy zeolite - effect of reaction temperature" Bull. Soc. Chim. France 5 (1987) 810-814.
- [81] Guisnet Michel R. "Model Reactions for Characterizing the Acidity of Solid Catalysts", Ace. Chem. Res. 1990,23, 392-398.
- [82] De la Puente Gabriela, Sedran Ulises "Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalyst. A new approach for cyclohexene as a test reactant". Chemical Engineering Science 55(2000) 759-765.
-



-
- [83] Jean Pierre Wauquier, "El refinado del petróleo", editado por el Instituto francés del petróleo, versión española coordinada Ramón Serrano Ortiz Editorial Díaz de Santos, Madrid, España 2004 pags. 462.
- [84] Azaroff V. Leonid, "Elements of X-ray Crystallography", New York 1968, McGraw-Hill, pag. 610.
- [85] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Company, Inc. U.S.A. (1978), pag.555.
- [86] Introducción a la Cristalografía, Sands D.E. Ed. Reverté (1988). Pags. 301
- [87] Krawitz D. Aaron,"Introduction to Diffraction in materials science and engineering", John Wiley & Sons, Inc., USA 2001, pags. 408.
- [88] S. J. Gregg, "Adsorption, surface area, and porosity", Academic Press London, 1982 2nd ed. Pags. 303.
- [89] Duong D. Do, "Adsorption analysis: equilibria and kinetics", 1998, Imperial College Press
- [90] Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L.C., Michael, J.R. "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis" 3rd ed. 2003, pags. 586.
- [91] D.B. Williams y C. B. Carter; "Transmission Electron Microscopy"; Plenum Press, (1996), pag 729.
- [92] J.W. Edington; "Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science", Vol. 5; Philips Technical Library; (1977) pags. 340.
- [93] Ludwig Reimer. "Transmission electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis" Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1989 (Second Edition), 547 pages, 263 figures,
- [94] K.W. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown; "Interpretation of Electron Diffraction Patterns", Adam Hilger Ltd.; (1971).
- [95] Hayat M.A. "Principles and techniques of electron microscopy", 4th edition, Cambridge university press USA 2000. pags. 343
- [96] Gigla M., Lelatto J., Krzelowski M. & Morawiec H. "Electron crystallography applied to the structure determination of Nb(Cu,Al,X)₂ Laves phases" J. of Microscopy 223,2006 (253-255).
- [97] W. Koo-amornpattana and J.M. Winterbottom, "Pt and Pt-alloy catalysts and their properties for the liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde ", Catal. Today, **66** (2001) p. 277-287
- [98] J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, and V. Martin, " XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts", Appl. Catal. A, 206 (2001) p. 113-124
- [99] S.T. Homeyer and W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. A, 54 (1989) p. 189-202
- [100] P. Zimmer, A. Tschöpe, and R. Birringer, "Temperature-Programmed Reaction Spectroscopy of Ceria- and Cu/Ceria-Supported Oxide Catalyst", J. Catal., **205** (2002) p. 339-345
- [101] H. Maeda, Y. Kinoshita, K.R. Reddy, K. Muto, S. Komai, N. Katada, and M. Niwa, "Activity of palladium loaded on zeolites in the combustion of methane" Appl. Catal. A, **163**
-



(1997) p. 59-69.

[102] Giorgio S., Henry C.R., Chapon C., and Roucau C., "A High-Resolution TEM Study of the Annealing of Pd Particles Supported on MgO", J. Catal., **148** (1994) p. 534-539.

[103] Wang Z. L., "Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies" J. Phys. Chem. B 2000, 104, 1153-1175.

[104] Ahmed K. Aboul-Gheit, Sameh M. Aboul-Fotouh, Noha A.K. Aboul-Gheit "Hydroconversion of cyclohexene using catalysts containing Pt, Pd, Ir and Re supported on H-ZSM-5 zeolite" Applied Catalysis A: General 283 (2005) 157-164.

[105] Ahmed K. Aboul-Gheit, Sameh M. Aboul-Fotouh, Noha A.K. Aboul-Gheit "Effect of combining palladium, iridium or rhenium with platinum supported on H-ZSM-5 zeolite on their cyclohexene hydroconversion activities" Applied Catalysis A: General 292 (2005) 144-153

[106] Kaya Sarp, Erunal Ebru, Shaltaf Riad, Ellialtio Glu Sinasi And Uner Deniz, "On the Structure Sensitivity of CO Oxidation on Alumina Supported Pd-Pt Bimetallic Catalysts" Turk J Chem 33 (2009) , 11 - 21.

[107] Poole P. Charles. Jr. Owens J.Frank, "Introduction to nanotechnology"
Ed. Wiley & Sons, USA 2003, pags. 388.

[108] Dmit F. W., Hashemi J. "Fundamentos de la ciencia e ingenieria de los materiales, ed. McGraw Hill, cuarta edicion, España 2004.

[109] J. W. Arblaster, Platinum Metals Rev., "The Thermodynamic Properties of Platinum"2005, 49, (3), 141-149.



VIII- PUBLICACIONES



Preparation and Characterization of Bimetallic Nanoparticles Pt_x-Pd_{1-x} Supported on Silica.

N. Castillo¹, L. A. Garcia², A. Vázquez Z.³, L. Diaz Barriga⁴, and R. Pérez⁵.

¹Facultad de Química UNAM, Edificio B, 04510, México D.F.

²UAM-A, Depto. de Materiales, San Pablo 180, 02200, México D.F.

³UAM-I, Depto. De Física, Av. San Rafael Atlixco N° 186, Col. Vicentina C.P. 09340 Del. Iztapalapa México D.F.

⁴ESIQIE, UPAL, IPN, Apdo. Postal 118-395 C.P. 0705, D.F. México.

⁵Competencia de Ductos Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. Sn Bartola Atepehuacan 07730 México D.F.

⁶CINVESTAV. I.P.N, Depto de Física, Av. IPN 2508,07360, México D. F.
email: necastillo@yahoo.com.

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

Abstract

Pt_x-Pd_{1-x} nanoparticles supported on amorphous silica (SiO₂) were prepared by wetness impregnation techniques with chloroplatinic acid (H₂PtCl₆) and palladium chloride (PdCl₂) with different concentrations of Pt and Pd at about 1% in overall metallic weight. The purpose of this study was to evaluate the physical properties an physisorption (BIT), X Ray Diffraction XRD, High Resolution Electron Microscopy HREM, Transmission Electron Microscopy TEM couple with XEDS energy dispersive X-ray spectrometry and chemical properties to determine the activity in cyclohexene reaction of these materials supported.

Bimetallic nanoparticles are made of a single solid solution of Pt and Pd atoms, and the particles diameter of about 3-5 nm was estimated by HREM and Bright field image, the Pt-Pd nanoparticles were found mainly to have truncated cuboctahedral shape with fac packing, by using energy dispersive X-ray spectrometry (XEDS) and their values were found to be close to the stoichiometric relative concentrations in weight of the metals in the precursor aqueous solution.

Introduction

Bimetallic systems such as Pt-Re, Pt-Au, Pt-Ir, and Pt-Pd offer superior properties in terms of activity, selectivity and poison resistance to catalyzed hydrocarbon with respect to monometallic system. Pt-Pd alloys are continuous solid solutions, structures in which the atoms are randomly mixed, with no segregation, for all compositions.

Nanoparticles supported on metal oxide surface, play an important role in heterogeneous catalysis because of the crucial step of a supported metal catalyst can be related to design the new materials, which is most important for the development of novel catalytic processes. As compared to pure platinum, bimetallic catalyst such as Pt-Re, Pt-Au, Pt-Ir, offer superior activity, selectivity and poison resistance to catalyzed hydrocarbon reactions [1-3]. Supported metallic nanoparticles are used in most consumer products through their uses in polymer (plastics) production, petroleum refining, bulk and fine chemicals production. The catalysts used in these applications generally contain two or more noble metals. In spite of the technological importance of bimetallic catalysts, relatively little is known about how catalyst performance is affected by their properties such as metal particle size distribution and local composition. Interest in Pt-Pd catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons has been initiated by

both practical and theoretical reasons. Both, Pt-Pd supported catalysts and mass forms offer superior activity, higher selectivity and higher poison resistance than pure Pt or Pd catalyst are active in skeletal isomerization, C₃-cyclization, aromatization, and, to a lesser extent, hydrogenolysis. [4-5]. Metal Pd was more selective toward C₃ product of various hexane isomers formation than Pt. The chemistry of C₃ linear and cyclic hydrocarbons on platinum surfaces is of special interest for those aiming to understand the reforming reactions that produce high octane gasoline [6]. Bimetallic Pt and Pd, at about 4% in overall metallic weight, shows that small bi-metallic Pt-Pd particles precipitate within the amorphous silica matrix. An average size of about 96 Å³ was estimated for these particles from diffractometric measurements. [7]. In this work, we present the influence of the composition and particle sizes on cyclohexene isomerization reaction.

Experimental

Bimetallic nanoparticles were prepared with different atomic concentrations of Pt and Pd, at 1% metallic weight, were prepared from aqueous solutions of H₂PtCl₆ and PdCl₂ (Aldrich) and amorphous SiO₂ (aerosil Ox 50), by following wet impregnation techniques. In Table 1 showed the different Pt_x-Pd_{1-x} % weight concentrations used to prepare the samples were of about 20-80 wt.%, named S1, 50-50 wt % named S2 and 80-20 wt% named S3.

Sample Bimetallic	Composition %Weight	
	Pt	Pd
S1 Pt ₂₀ -Pd ₈₀ /SiO ₂	20	80
S2 Pt ₅₀ -Pd ₅₀ /SiO	50	50
S3 Pt ₈₀ -Pd ₂₀ /SiO	80	20

Table 1 Chemical weight Composition of Nanoparticles Pt_x-Pd_{1-x}.

The SiO₂ was dried at 100°C for 12h prior to impregnation. After impregnation, the support was stirred for 4 h at room temperature then evaporated and dried at 100 °C for 12 h. The samples were then reduced by flowing hydrogen for 2 h at 400°C with a flow rate of about 60 ml/min. BET surfaces area were measured by N₂ physisorption at 77 K in a micromeritics.

X-Ray Diffraction (XRD) patterns were recorded in a siemens D500 diffractometer Cu-K_α using radiation (λ = 1.54 Å) in order to identify and to obtain details on the electronic structure of nanoparticles.

A HREM, JEOL-4000EX was employed to measure of Pt-Pd bimetallic nanoparticles, and JEOL 2010 coupled to chemical composition were obtained using X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (XEDS) to measured particle diameter were determined by TEM imaging bright field. TEM preparation samples were obtained when powders were dispersed in isopropanol. A drop of solution was deposited onto a thin holey carbon film supported on a copper grid (400 mesh, 3.05 mm) and they were left to dry. The grains of powder containing the metallic particles are well separated and may thus be characterized by TEM. And HREM has allowed us to obtain some fine details of nanostructural constitution of these bimetallic nanoparticles Pt_x-Pd_{1-x}. Finally, these nanoparticles Pt_x-Pd_{1-x} was evaluated in cyclohexene isomerization at 250°C with a flow rate of 2 ml/min.

Results and discussion

BET Surface area in the sample S1 was $37 \text{ m}^2/\text{g}$, in the sample S2 $39 \text{ m}^2/\text{g}$ and S3 was $38 \text{ m}^2/\text{g}$. So that metal dispersion is similar for each sample.

By X-Ray Diffraction (XRD) pattern in the range from 0 to 130° in 2θ angle for the samples we observed the supported amorphous silica and the presence of metallic platinum and palladium reflections made it evident that a bimetallic crystalline phase forms with face-centred cubic structure. In the sample S1 the lattice parameter was $a=0.389 \text{ nm}$, in S2 $b=0.39 \text{ nm}$ and S3 was 0.391 nm according to the composition of the samples both metals with fcc structure.

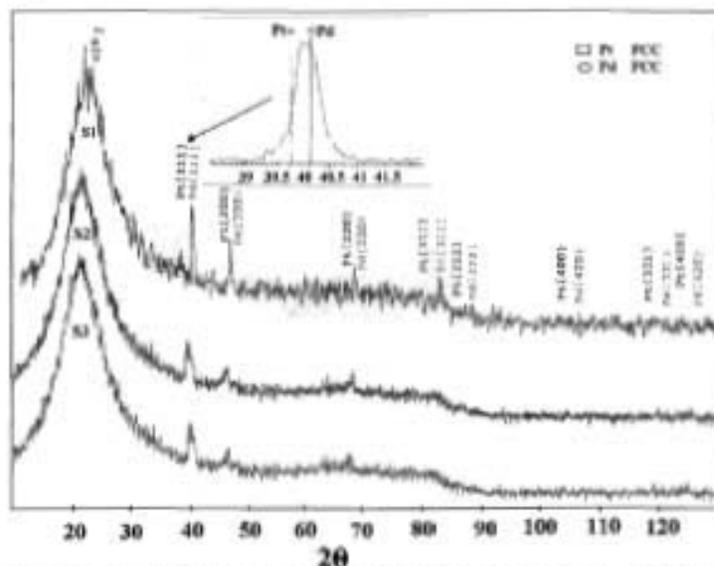


Figure 1. X-ray diffraction pattern of Bimetallic Nanoparticles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ Supported on Silica.

By TEM we observed bimetallic nanoparticles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ and we measured the nanoparticles diameters. In the figure 2 we observed in a) bimetallic nanoparticles of the sample S1 with diameter of 3.4 nm , while in the figure b) we observed bimetallic nanoparticles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ of the sample S2 with diameter of 3.72 nm . The following figure c) belongs to the Sample S3, similar to sample S1 an S2 present bimetallic nanoparticles with diameters of 4.5 nm , in the figure d) HREM image of $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ a bimetallic nanoparticle was measured in the sample S2 this shown a bimetallic nanoparticles are made of a single solid solution of Pt and Pd atoms and we found mainly to have cuboctahedral structures with fcc packing, the nanoparticles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ oriented along [111]. While in the figure e) we observed the bimetallic particles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ but this particle was composed mainly of bimetallic particles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ with different phases, the Pt-Pd nanoparticles were observed the cuboctahedral structures with fcc packing this image belong to the sample S3. Silica did not generate an electron diffraction pattern, which is characteristic of an amorphous materials But the metallic

nanoparticle did generate a electron diffraction pattern as observed in figure f) corresponding at the nanoparticle bimetallic $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ image e) in the Samples S3.

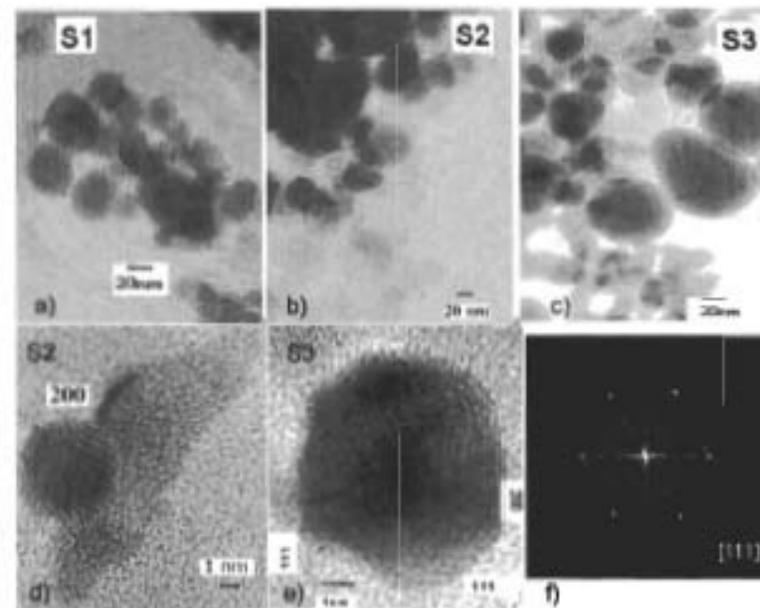


Figure 2 TEM and HREM of Bimetallic Nanoparticles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$. In figures a, b, c, nanoparticles from samples S1, S2 and S3 are observed respectively. In figures d and e two bimetallic particles are shown in order to characterize their form, phase and crystallographic orientation. Figure f is a simulated electron diffraction pattern of nanoparticle observed in e.

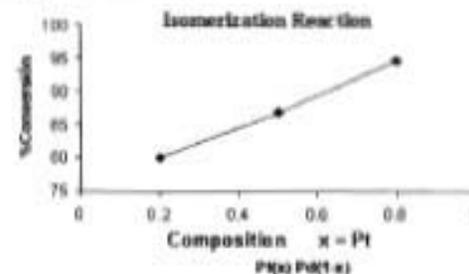


Figure 3. The graphic of Cyclohexene Isomerization Reaction of the Nanoparticles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ as a function of composition is observed.

In the graphic of the **figure 3** the sample with composition of S1 is the most selective in cyclohexene isomerization, the second is the S2 and the last is S3. So that Platinum in the bimetallic Pt_x-Pd_{1-x}/SiO₂ is more selective in isomerization reaction. Although the position and concentration of Palladium is important because of the distribution of products and the effect of the metal concentration affect the activity to methylcyclopentene.

Bimetallic nanoparticle Pt _x -Pd _{1-x}	BET [m ² /g]	Structure	Lattice Parameter (nm)	Bimetallic nanoparticles Diameter (nm)	Conversion [%]
S1 Pt ₇₂ -Pd ₂₈ /SiO ₂	37	FCC	a=0.389	3.40	80
S2 Pt ₇₂ -Pd ₂₈ /SiO ₂	39	FCC	a=0.390	3.72	85.6
S3 Pt ₇₂ -Pd ₂₈ /SiO ₂	38	FCC	a=0.391	4.50	93

Table 2

Conclusions

According to BET Surface in the samples the metal dispersion is similar for each sample.

We found the supported amorphous silica. By X-Ray Diffraction and the bimetallic platinum and palladium reflections made it evident that a bimetallic crystalline phase forms with face-centred cubic structure.

Bimetallic nanoparticles Pt_x-Pd_{1-x} forms with truncated cuboctahedral shape [8], with face packing.

The selectivity in the cyclohexene isomerization over the bimetallic nanoparticles Pt_x-Pd_{1-x}/SiO₂ show that catalytic activity increase when platinum contents is higher in the samples. We observe that sample S3 present higher conversion in cyclohexene isomerization. The most important parameter to control in cyclohexene isomerization, is the composition of nanoparticles and the distribution of its atoms in the particle surface.

Acknowledgement.

The authors wish to thank Luis Rendon and Angel Flores from IFUNAM for technical assistance in Electron Microscopy. Specially Dr. M. Valenzuela Zapata and M. S. Sergio Odim Flores of Catalysis and Materials Laboratory of ESIQIE-IPN for providing technical support and supplies.

References

- [1] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts-Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York, 1983.
- [2] A. Baladin, *Advances in Catalysis*, vol. X., Acad. Press, Inc. New York, (1958), p. 96.
- [3] M. Campanati, G. Fomasoni, A. Vaccari, *Catal. Today* **77**, (2003), p. 299-314.
- [4] Z. Karpinski and T. Koscielni Atalic, *Catal.* **63**, (1980), p. 313-323
- [5] S. Gao and L.D. Schmidt, *J. Catal.* **115**, (1989), p. 356-363
- [6] G. W. Watson, R. P. Wells, D. Willock, *Chem. Comm.* (2000), p 705-706.
- [7] A. E. Cordero-Borboa, *Applied Surface Science* **220**, (2003) 169-174.
- [8] Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), p.1153-1175.

STRUCTURAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF Pt_x-Pd_{1-x} BIMETALLIC NANOPARTICLES SUPPORTED ON SILICA

N. Castillo^{1*}, L. Díaz Barriga², R. Pérez³, M.J. Martínez-Ortiz² and A. Conde Gallardo⁴

¹Facultad de Química UNAM, Edificio 6, 04510, México D.F., México
²Instituto Politécnico Nacional, ESQRE, UNALM Edif. 7, 07739, México D.F., México
³Instituto de Ciencias Físicas, Cuernavaca México, México

⁴Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, C.P. 07360, México D. F., México

Received March 28, 2008

Abstract. Platinum-Palladium bimetallic nanoparticles (Pt_xPd_{1-x}) supported on amorphous silica (SiO₂) were prepared by wetness impregnation techniques at different concentrations of Pt and Pd + 1 metallic at.%. Physical properties like microstructure were studied by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and chemical properties were used to establish the activity of these nanoparticles supported in the cyclohexene isomerization reaction and its specific area by physorption (BET). Influence of the chemical composition and particle size on the cyclohexene isomerization reaction was also studied.

1. INTRODUCTION

In many cases, the composition of bimetallic nanoparticles is different from those of macroscopic alloys, and the combination of different properties in one nanoparticle depends upon the combination and distribution of atoms in the alloy [1,2]. Particularly, the interest in Pt-Pd bimetallic catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons has been stimulated by both, practical and theoretical reasons. Pt-Pd supported catalysts and mass forms offer superior activity, higher selectivity and higher poison resistance than pure Pt or Pd catalyst in skeletal isomerization [3-6]. Metallic Pd was more selective toward C₆ products of a mixture of hexane isomers formation than Pt. The chemistry of C₆ linear and cyclic hydrocarbons on platinum surfaces is of special interest for those aiming to understand the reforming reactions that produce high octane gasoline [7].

The interest in the study and production of bimetallic nanoparticle is increasing nowadays. This kind of materials usually had different composition and properties than bulk materials. By the way, their property depends upon alloy composition [8]. Particularly Platinum Palladium (Pt, Pd_x) bimetallic materials are important because practical and theoretical reason, as supported catalyst, the offer superior activity, higher selectivity and higher poison resistance than pure Pt or Pd catalyst for example in skeletal isomerization. By itself, Pd has proved to be more selective toward C₆ product of various hexane isomer formations than Pt.

The chemistry of C₆ linear and cyclic hydrocarbons on platinum surfaces is of special interest for those aiming to understand the reforming reactions that produce high octane gasoline [7]. The purpose of our work was to study the influence of the composition and nanoparticle sizes on cyclohexene isomerization reaction.

Corresponding author: N. Castillo, e-mail: ncastillo@iqm.unam.mx

Table 1. Chemical composition of Pt_x-Pd_{1-x} nanoparticles.

Bimetallic sample	Composition, wt. %		Composition, wt. % XEDS	
	Pt	Pd	Pt	Pd
S1 Pt ₅₀ -Pd ₅₀ /SiO ₂	20	80	20.63	79.37
S2 Pt ₅₀ -Pd ₅₀ /SiO ₂	50	50	50.96	49.04
S3 Pt ₂₀ -Pd ₈₀ /SiO ₂	80	20	19.83	80.17

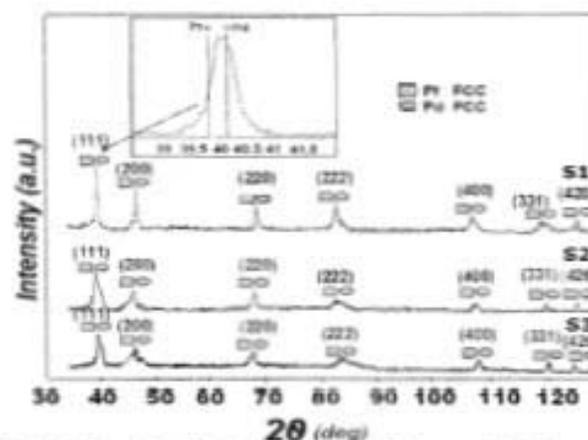


Fig. 1. X-Ray Diffraction patterns of Bimetallic Nanoparticles Pt_x-Pd_{1-x} supported on silica.

2. EXPERIMENTAL

Bimetallic nanoparticles with different atomic concentrations of Pt and Pd - 1% metallic weight was prepared by wet impregnation method. We used aqueous solutions of H₂PtCl₆ (Aldrich) and PdCl₂ (Aldrich) in varying concentrations. Amorphous SiO₂ (aerogel Ox-50) was used as support. In Table 1 chemical compositions of different Pt_x-Pd_{1-x} nanoparticles are observed in wt. % concentrations. Physical properties like microstructure were studied by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and chemical properties were used to establish the activity of these

nanoparticles supported in the cyclohexene isomerization reaction and its specific area by physorption (BET).

3. RESULTS AND DISCUSSION

By X-Ray Diffraction (XRD) pattern in the range from 35 to 125 in 2θ angle were determined (Fig. 1). It is clear that the support was not observed because of its amorphous structure, but the presence of metallic platinum and palladium reflections made evident the presence of a bimetallic crystalline phase with face-centered cubic structure. For sample S1, the a lattice parameter was 0.389 nm.

Table 2. Results of samples for the Pt_xPt_{1-x} nanoparticles supported on silica.

Bimetallic nanoparticle Pt_xPt_{1-x}	Structure	Lattice Parameter (nm)	Bimetallic nanoparticles Diameter (nm)	BET ($m^2 g^{-1}$)	Conversion (%)
S1 $Pt_{0.2}Pt_{0.8}/SiO_2$	FCC	$a=0.385$	3.40	37	80
S2 $Pt_{0.5}Pt_{0.5}/SiO_2$	FCC	$a=0.390$	3.72	39	85.6
S3 $Pt_{0.8}Pt_{0.2}/SiO_2$	FCC	$a=0.391$	4.20	38	93

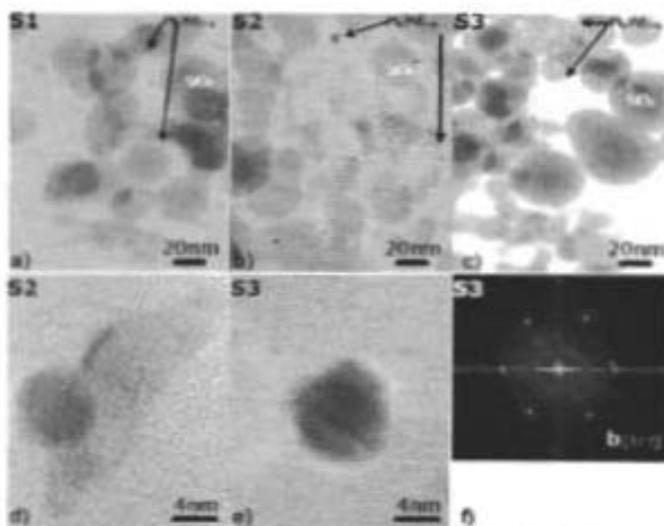


Fig. 2. Pt_xPt_{1-x} bimetallic nanoparticles: (a) sample S1, (b) sample S2, (c) sample S3. In these micrographs bigger particles correspond to support. In (d) and (e) bimetallic particles, lattice planes and crystallographic orientation are observed. In (f) micrograph a simulated electron diffraction pattern of the plane (111) from nanoparticle of micrograph (c) is observed.

0.38 nm for S2 and 0.391 nm for S3, according to the chemical composition of the samples, both metals with fcc structure.

By TEM, it was observed bimetallic nanoparticles Pt_xPt_{1-x} , and it was measured the nanoparticles diameters. In Fig. 2, it could be ob-

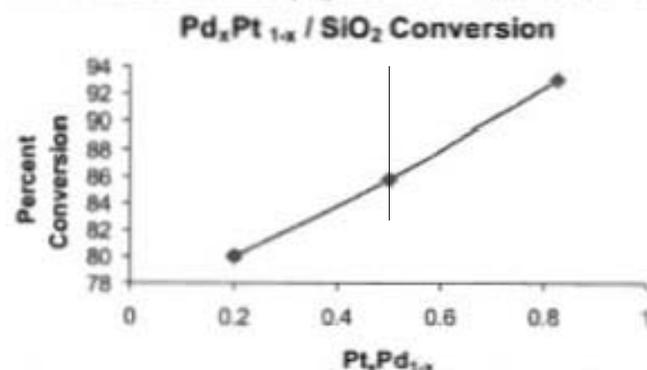


Fig. 3. Cyclohexene isomerization reaction behavior as a function of nanoparticle composition Pt_xPt_{1-x} supported on SiO_2 .

served as (a) bimetallic nanoparticles of the sample S1 with diameter of 3.4 nm, while in Fig. 2b it was observed bimetallic nanoparticles Pt_xPt_{1-x} of the sample S2 with diameter of 3.72 nm. (c) belongs to the Sample S3, similar to sample S1 or S2 present bimetallic nanoparticles with diameters of 4.5 nm. In Fig. 2d HRTEM image of $Pt_{0.2}Pt_{0.8}$ bimetallic nanoparticle was measured in the sample S2. This particle is composed of a single solid solution of Pt and Pd atoms and it mainly present a fcc packing, the $Pt_{0.2}Pt_{0.8}$. While in the Fig. 2e, corresponding to S3 sample, it was observed the $Pt_{0.8}Pt_{0.2}$ bimetallic nanoparticles. In this case, the particle was mainly composed of $Pt_{0.8}Pt_{0.2}$ bimetallic particles with different phases. $Pt_{0.8}Pt_{0.2}$ bimetallic nanoparticles present cuboctahedral structures with fcc packing. Silica did not generate an electron diffraction pattern, which is characteristic of amorphous materials. But the metallic nanoparticle shows an electron diffraction pattern as observed in Fig. 2f corresponds to fast Fourier transform collected along (111) observe in Pt_xPt_{1-x} bimetallic nanoparticle of Fig. 2c.

Fig. 3 shows cyclohexene isomerization reaction conversion as a function of chemical composition. Of the graph, it was observed that the high-

est selectivity for the isomerization reaction increase was obtained with S1 catalyst and its decrease for S2 and S3 samples, respectively. These results suggest that platinum in bimetallic Pt_xPt_{1-x}/SiO_2 is more selective to isomerization reaction. Although, the position and concentration of Platinum is important because of the distribution of products and the effect of the metal concentration influence the activity to methylcyclohexene.

BET surface area are presented in Table 2, in sample S2 it is possible to observe the maximum value, followed by sample S3 and sample S1.

In Table 2 it seems that platinum contents influence the conversion rate during isomerization reaction more than the BET surface area. It is possible that nanoparticle size has to do with these phenomena, possibly for this kind of reaction the best nanoparticle size is 4.20 nm. In order to understand if this phenomenon has to do with stability of nanoparticle because its size or lattice parameters, more experiments should be done.

4. CONCLUSIONS

By X-Ray Diffraction, platinum and palladium metallic reflections were observed and a bimetallic

is crystalline phase with face-centred cubic structure was found. Pt₂Pd₃ bimetallic nanoparticles form with truncated cuboctahedral shape [8], with fcc packing were observed.

According to BET surface results, platinum amount influences the chemical selectivity of our catalyzing isomerization reaction. The selectivity to the cyclohexene isomerization over the Pt₂Pd₃/SiO₂ bimetallic nanoparticles shows that catalytic activity increase with the platinum amount. It was also observed that S3 sample presents higher conversion in cyclohexene isomerization reaction. Finally, the most important parameters to control in cyclohexene isomerization reaction are nanoparticle sizes, chemical composition of nanoparticles and distribution of the metallic atoms in the particle surface.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to thank Luis Herndon and Angel Flores from IFUAM for technical assistance in Electron-Microscopy.

REFERENCES

- [1] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts-Discovery, Concepts and Applications* (Wiley, New York, 1982).
- [2] A. Baladi, *Advances in Catalysis*, vol. X (Int. Press, Inc. New York, 1958).
- [3] M. Carpanelli, G. Fornasari and A. Vaccari *J. Catal. Today* 77 (2003) 299.
- [4] K. Nomura, K. Nom, Y. Nakamura, Y. Yatake, H. Yoshida, A. Saitama and T. Hatton *J. Catal. Lett.* 83 (1994) 167.
- [5] Z. Kargerl and T. Koszowski *Atac. J. Catal.* 83 (1992) 313.
- [6] S. Gao and L.D. Schreid *J. J. Catal.* 118 (1989) 366.
- [7] G. W. Wilburn, R. J. Wells and G. Willock *J. Chem. Comm.* (2000) 765.
- [8] A. S. Carboni *Surface J Applied Surface Science* 228 (2003) 189.
- [9] Z. L. Wang *J. J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1133.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PALADIO-PLATINO SOPORTADAS EN ÓXIDO DE SILICIO

Castillo, N.^{1*}, Díaz-Barriga A.J.², Martínez O., M. J.³, Tenorio-López, J. A.⁴, Pérez, R.⁵, Conde, A.⁶

¹Facultad de Química UNAM, Edificio B, México, D.F.

²ENQBE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, D.F. México.

³Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, México.

⁴Instituto de Ciencias Físicas, México, Cuernavaca Morelos.

⁵Departamento de Física, (CINVESTAV-IPN), México D.F., México.

*Autor de Correspondencia: necastillo@yaho.com

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

Publicado en línea: Mayo 26, 2008.

RESUMEN

Nanopartículas bimetalicas de Platino (Pt) y Paladio (Pd) al 1% en peso de carga metálica, se soportaron sobre óxido de silicio amorfo (SiO₂) por el método de impregnación. Las muestras se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) y Difracción de rayos X (XRD) para establecer la fase cristalina, el tamaño y la composición final de las nanopartículas. Se midió la distribución del tamaño de partícula en función de la temperatura de reacción, en un intervalo comprendido entre 200 y 400°C, a fin estudiar la formación de las micelas bimetalicas. Adicionalmente, se presentó un estudio del comportamiento de área superficial de estas partículas mediante de la técnica de adsorción utilizando del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Como resultados de este estudio, se observó que este método de soporte permite la formación de clusters bimetalicos de estructura cubica centrada en las caras con morfología cubo-octahedral de tamaño entre 0.5 a 4.3 nanómetros.

Palabras clave: nanopartículas Pt-Pd, HRTEM, MET, XRD

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BIMETALLIC PALADIUM-PLATINUM NANOPARTICLES SUPPORTED ON AMORPHOUS SILICA

ABSTRACT

Palladium (Pd) Platinum (Pt) nanoparticles supported on amorphous silica (SiO₂) were prepared by wetness impregnation technique at same concentration of Pt(0.5) Pd(0.5) and = 1 wt total metallic content %. Particle size distribution was measured as function of the reaction temperature. Temperatures were varied in the range of 200 °C - 400 °C to evaluate the nucleation phenomena. In addition, morphology and crystallinity under different temperature reaction were investigated by high-resolution Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-Ray Diffraction (XRD), High Resolution Electron Microscopy (HRTEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). In this work, it was observed the distribution of Pt and Pd in nanoparticles. By XRD, Pt₂Pd₂ nanoparticles are made of a single solid solution of Pt and Pd atoms, and particles diameter in the last stage was about 4.2 nm estimated by HRTEM and bright field image which allowed to determine that Pt-Pd nanoparticles were found mainly to have cube octahedral shape with face packing, particle size between 0.5 - 4.3 nm.

Keywords: Pt-Pd Nanoparticles, HRTEM, TEM, X-RD.

INTRODUCCION

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

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

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

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

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

MATERIALES Y MÉTODOS

Nanopartículas bimetalicas de Platino y Paladio en la misma concentración se prepararon por el método de impregnación, utilizando ácido hexachloroplúrico (H₂PtCl₆) y cloruro de paladio (NiCl₂) como precursores, con carga metálica del 1% en peso y óxido de silicio (SiO₂, Aerosil Ox. 50) como soporte. Antes de la impregnación, se secó la cantidad requerida de soporte a 100°C por 12 horas. Después de la impregnación, el material obtenido fue secado por espacio de 12 horas a

100°C, en esta etapa el exceso de humedad y componentes volátiles, se retiran. El secado permite una interacción más directa entre el precursor y el soporte, así como la distribución previa de las partículas que formaran la fase activa, seguida de un tratamiento térmico en atmósfera reducida de hidrógeno por un lapso de 2hrs, con un flujo de 1 ml s⁻¹, en un intervalo de temperaturas que oscila entre los 200 y 400°C. Las muestras se soportaron de la siguiente forma respecto a la temperatura reducida: a 200°C (S1), 300°C (S2), 350°C (S3) y 400°C (S4).

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

El análisis de difracción de rayos X, se realizó con el fin de identificar las diferentes fases cristalinas, lo mismo se realizó en un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000, que operó a 35 KV y 25 mA con una fuente de cobre Ka (λ = 1.54 Å).

Para el estudio de las partículas metálicas se utilizó TEM marca HCX, modelo 4000, y una longitud de onda λ = 0.17 nm, a 400 KeV.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

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

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

Tabla 1. Composición de las nanopartículas en porcentaje de peso atómico, en función de la temperatura de calcinación y los valores de área superficial de las partículas bimetalicas.

Nanopartículas Bimetalicas	Composición % peso		Temperatura de Calcinación	Área Superficial (BET)
	Pt	Pd		
S1. Pd ₁₀ -Pt ₉₀ /SiO ₂	25	75	200	17
S2. Pd ₂₀ -Pt ₈₀ /SiO ₂	50	50	300	17
S3. Pd ₃₀ -Pt ₇₀ /SiO ₂	50	50	300	18
S4. Pd ₄₀ -Pt ₆₀ /SiO ₂	50	50	400	19

Las partículas más pequeñas, es decir las creadas bajo su formación a los 200°C, debido a que su tamaño es muy pequeño, los picos del patrón de difracción se observan muy anchos, por lo que se trata de un material nanocristalino dispersado en la SiO₂. Conforme aumenta la temperatura, los picos están cada vez más definidos, debido al crecimiento de las nanopartículas. A 400°C, se aprecia claramente que estas nanopartículas son de la aleación de platino - paladio. En la figura 1 se exhibe, en detalle, la gráfica de DRX donde se muestra el pico de aleación a 40° y se observan alrededor de él, las posiciones de los picos característicos de Pt y Pd por separado, de aquí se concluye que la posición de estos picos fuera el que se observa al centro a 40° y de acuerdo a la literatura esto es prueba de la formación de una aleación [9,11].

En la Figura 2 se observan imágenes de TEM de las nanopartículas producidas por impregnación a diferentes temperaturas. a) a 200°C se observan núcleos atómicos del orden de un nanómetro, estos núcleos son irregulares y difíciles de observar y de medir. En la micrografía b), los núcleos tienen mayor tamaño y forman estructuras cristalinas más ordenadas. En las Figuras 3c) y 3d) se observan nanopartículas de mayor tamaño y se considera que el crecimiento de estas partículas se da a expensas tanto entre sí mismas. Esta coalescencia se hace muy evidente en la figura 2c, donde pareciera que los núcleos más pequeños migran hacia el de mayor tamaño. En la figura 3d) una partícula de forma más cercana a un poliedro pareciera que se sale del sustrato, este mecanismo probablemente se debe a los diferentes

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

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

La partícula de la figura 3a muestra la forma de cubo octaedro truncado que se presenta en núcleos de materiales tipo cubos centrado en las caras. Mientras que la imagen de es un acercamiento de la zona central en donde la distribución atómica del Pt y del Pd en la superficie del soporte fue determinada analizando las distancias interplanares, donde se propone que los átomos de Pt forman el núcleo y los de paladio la corona (modelo núcleo corona), ver en la figura 4b) la distribución del Pt y Pd en la nanopartícula. Detalles de la formación de las partículas Pd-Pt_{1-x} se observan en las figuras 4b) y 4c). De acuerdo a las mediciones en distintas regiones de la muestra se observaron átomos de Pt rodeados por átomos de Pd, o bien capas intercaladas de átomos Pd con los de átomos Pt, esto se debe a que existe un modelo de corona donde se tienen los átomos de platino y paladio apilados con distintas distribuciones en la aleación. Lo importante de este modelo es que las partículas presentan superficies heterogéneas, esto es en superficies donde están presentes los dos tipos de átomos.

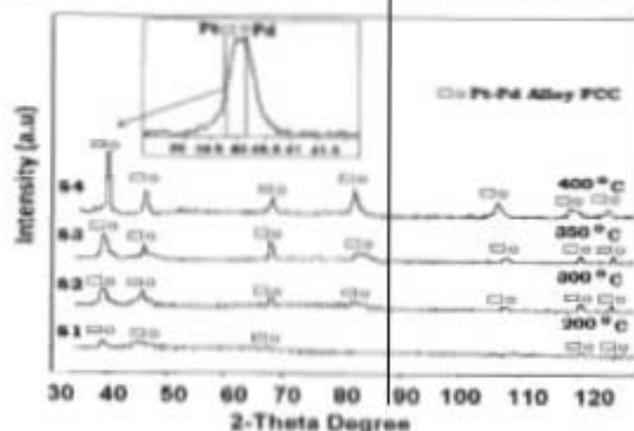


Fig. 1. Difractogramas de las nanopartículas Pd-Pt_{1-x} soportadas en SiO₂ a diferentes temperaturas.

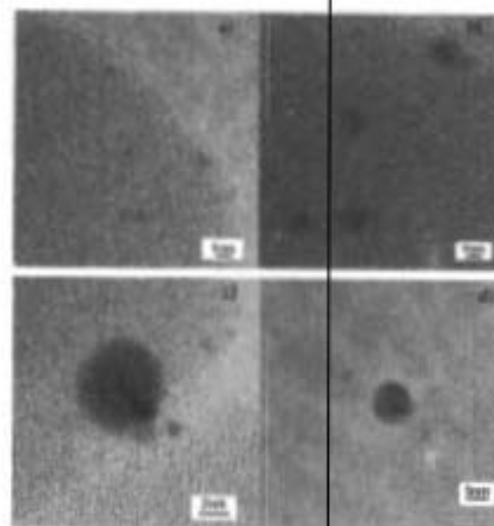


Fig. 2. Nanopartículas bimetalicas Pd-Pt_{1-x} soportadas en: SiO₂ a) 200°C (S1), b) 300 °C, c) 300°C (S3) y d) 400 °C (S4).

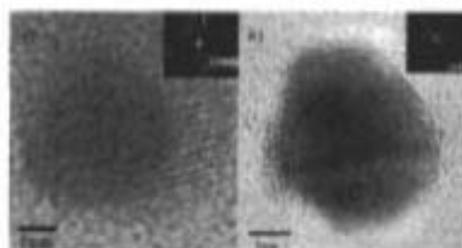


Fig. 3. Imágenes de HRTEM de las partículas bimetalicas de Platino-Paladio reportadas en literatura. a) Orientada en el plano (110), b) orientada en el plano (111).

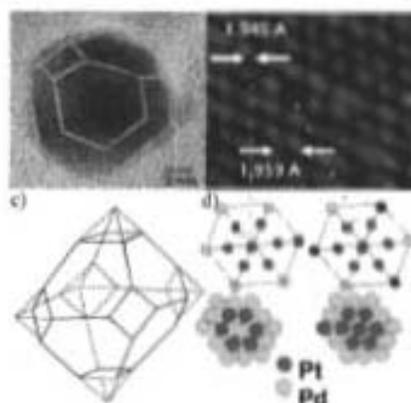


Fig. 4. a) Nanopartículas de Pt-Pd, con forma de octaedro truncado orientado (suelta 54). b) Medición del arreglo atómico en las nanopartículas. c) Partícula cuboctaédrica. d) Modelo propuesto para la distribución de Pt-Pd en la nanopartícula.

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

La pendiente de la curva observado en la Figura 3 se podría considerar como la velocidad de crecimiento de las

partículas en función de la temperatura y se observa que como un aumento a partir de los 200 °C. El crecimiento en etapas depende además de la especie que haya iniciado la nucleación, ya que en función de ésta, las distintas especies químicas se van distribuyendo.

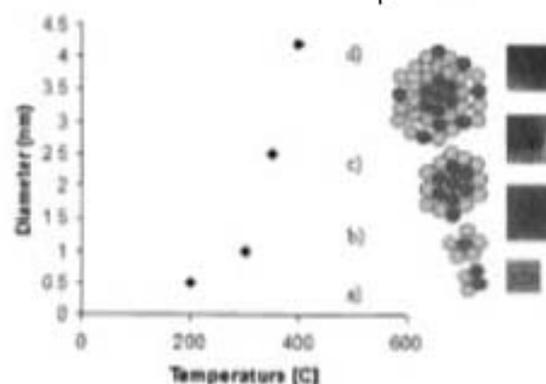


Figura 5. Distribución del tamaño de partícula del Pt-Pd por microscopía electrónica de alta resolución HRTEM a) 200°C, b) 300°C, c) 350°C y d) 400°C, asociado a un modelo de nucleación y crecimiento.

CONCLUSIONES

Podemos concluir que el método de impregnación nos permite obtener nanopartículas de aleación Pt-Pd con tamaños que oscilan entre 1 y 3 nm. El tamaño de partícula se incrementa de manera no lineal con la temperatura de reducción. La morfología de las partículas entre los 200°C y los 400°C es de cubo octaédrico truncado. El mecanismo de formación es nucleación y con un crecimiento no lineal. La superficie de las partículas presenta una distribución aleatoria de átomos de platino reducidos por los de paladio y vice-versa. En el proceso de crecimiento de estas partículas se pueden obtener nanopartículas con núcleos de un metal y coronas del otro, pero el modo en que se da este mecanismo está aún por estudiarse.

AGRADECIMIENTOS

A Luis Rendón y a Ángel Flores del IFUNAM por el apoyo técnico en HRTEM.

REFERENCIAS

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

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

- [2] J.L. Carter, G.R. McVicker, W. Weinman, M.S. Kozak and J.H. Sinfelt (1982), "Bimetallic catalysts: application in catalytic reforming" *Appl. Catal.* 3:327-346.
- [3] Toshiwa, N., Yonezawa, T., and Kodohashi, K., (1993) "Polymer-protected palladium-platinum bimetallic clusters: preparation, catalytic properties and structural considerations" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89:2517-2543.
- [4] Wang Y., and Toshiwa N., (1997) "Preparation of Pd-Pt Bimetallic Colloids with Controllable Core/Shell Structure" *J. Phys. Chem. B* 101:5301-5306.
- [5] Toshiwa N., Harada M., Yamazaki Y. and Asakura K., (1992) "Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected Au-Pd bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction of HAuCl₄ and PdCl₂" *J. Phys. Chem.* 96:9927-9933.
- [6] Gomez, R., Fuentes del Valle, F. J., Campeno, A., and Fuentetaja, I. M., (1977) "Activity of Platinum-Palladium Bimetallic Catalyst" *J. Catal.* 38:47-51.

- [7] Karpinski Z., Koscielski T. and Paál Z. (1982) "Catalytic reactions of hydrocarbons over Pt-Pd alloys. IV. Hydrogen effects in the conversion of saturated C₆ hydrocarbons over Pt-Pd/SiO₂ catalysts" *J. Catal.* 77, 539-549.
- [8] Cattani G., Cocco G., Facchin G. and Navazio G. (1984) "Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd-Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity" *J. Mol. Catal.* 26:375-384.
- [9] Cardero-Barboa A. E., Sterling-Black E., Gómez-Cortés A., Vázquez-Zavala A. (2003) "X-ray diffraction evidence of the single solid solution character of bi-metallic Pt-Pd catalyst particles on an amorphous SiO₂ substrate" *Applied Surface Science* 220:169-174.
- [10] Tsunoda, R., Girard, P., Maire, G., Kizling, J., Boutinet-Kizling, M. Steinau P. (1992) "Preparation of colloidal platinum/palladium alloy particles from non-ionic micromulsions: characterization and catalytic behaviour" *Colloid Surf* 67:9-19.
- [11] B. D.Cullity, (1978) "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Company, Inc. pag.535, U. S.A.