

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE MODELOS DE CATALIZADORES DE Rh/SiO₂

Luis Rendón, P. Santiago, P. Schabes-Retchkiman.

*Instituto de Física, U.N.A.M.
Apdo. Postal 20-364, México D.F., 01000.*

El presente trabajo es un estudio de la estructura de nanocristales de Rh metálico evaporados sobre un soporte consistente en esferas de sílice mediante técnicas de microscopía electrónica de alta resolución. La geometría del modelo permite el estudio de la configuración superficial de las partículas metálicas, así como de las interfaces metal-óxido. Las micrografías de muestras reducidas en hidrógeno presentan cristales de Rh cuyo tamaño oscila entre los 1 y 10nm mostrando resolución atómica. No se observa la aparición de fases entre el Rh y la sílice. La morfología de los cristales varía según su tamaño; los más pequeños (1 a 2nm) presentan perfiles cuadrados, mientras que los de mayor tamaño tienen formas geométricas mixtas, siendo algunas de ellas múltiplemente gemeladas. Observaciones prolongadas de las mismas, o exposición a un haz intenso provocan cambios morfológicos y de estructura sin existir sinterizado entre ellas.

INTRODUCCION

La forma y estructura de partículas metálicas de algunos nanómetros es de considerable interés en muchos campos de la ciencia de materiales. En catalizadores heterogéneos, cristallitos metálicos de dimensión de nanómetros se encuentran dispersos sobre superficies de óxidos y las formas preferidas de estos cristallitos y sus facetas expuestas pueden tener un impacto profundo en las propiedades catalíticas.

La forma de equilibrio de cristales metálicos crecidos por evaporación en superficies planas ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, para cristallitos de dimensiones pequeñas típicos de catalizadores heterogéneos poco se ha avanzado. Cuando el metal esta soportado sobre sustratos de área superficial grande, esto es, porosos como gama-alumina ó sílica-gel el metal se localiza en el interior de una estructura de poros bastante compleja y solo las orillas externas son accesibles para ser examinadas por medio de microscopía electrónica, la técnica ideal para estudiar partículas de las dimensiones que nos ocupan. Raramente se pueden observar en perfil los cristallitos metálicos de tal manera que su forma y estructura y la de su superficie pueden ser vistas e imagenes obtenidas de ellas. Una técnica usada para estudiar la forma y estructura de partículas pequeñas consiste en soportarlas sobre partículas de óxido no porosas de formas geométricas tales como esferas de tal modo que se obtienen imagenes de perfil de las partículas sin la interferencia del sustrato, siendo posible inclusive observar en sección transversal la interfase metal-soporte.

El rodio es uno de los metales más

utilizados en los catalizadores automotrices. El rodio sobre sílice es utilizado para la reducción de óxidos de nitrógeno. Rh con adición de Cerio es también ampliamente utilizado, el Cerio funcionando como promotor de reacciones y para estabilización del soporte.

En el presente trabajo se presenta un modelo de catalizador de Rh metálico evaporado sobre esferas de sílice, caracterizado mediante técnicas de microscopía electrónica de alta resolución.

DESCRIPCION EXPERIMENTAL

El soporte utilizado en este estudio, correspondió a esferas de sílice. Estas esferas fueron preparadas por métodos coloidales en los que se involucra hidrólisis de tetraethylortrosilica, usando etanol como solvente [ref.1]. Los diámetros típicos de las esferas oscilaron entre 100 y 500 nm.

Las esferas así obtenidas son montadas sobre rejillas de oro de 3mm para microscopio electrónico y el metal (Rh) fué evaporado directamente sobre estas. Las muestras así obtenidas fueron después sometidas a procesos de reducción en H₂, oxidación y nuevamente reducción.

La microscopía electrónica de alta resolución de las muestras arriba obtenidas se realizó en un microscopio JEOL 4000EX con resolución de 1.7 Å.

RESULTADOS

En la figura (1) se muestra una



FIGURA 1. MICROGRAFIA DE MODELO DE CATALIZADOR DE RH/SILICE DESPUES DE REDUCCION EN H2. NOTENSE LAS ESFERAS DE SILICE CUBIERTAS DE PARTICULAS PEQUEÑAS DE RH.

micrografía típica del catalizador; se observan las esferas de silice de unos 100 nm de tamaño rodeadas de nanopartículas correspondientes al Rh.

Se observó una distribución de partículas de Rh con tamaños que van desde 1.5 - 2 nm hasta 50-60 nm. La mayoría de las partículas más pequeñas estudiadas aparentan ser cubos de rodio metálico. Estas se presentan en orientaciones [100] ("A" figuras 2, 3 y 4); simuladas en fig. 9, [110] ("B" figuras 2, 5) simuladas en fig. 10 y muy esporádicamente en [111] ("C" figura 6) cuya simulación se presenta en la figura 11. Las partículas más grandes, aquellas en el rango entre 5-10 nm, en su mayoría parecen haber crecido de la coalescencia de partículas más pequeñas y presentan defectos, tales como maclas ("D" figura 6) y algunas de estas son múltiplemente gemeladas, como se observa en la figuras 7"E" y a mayor amplificación en la fig.8"E". Esta presenta la morfología de una partícula decahedral irregular y con bordes irregulares. No se observó la formación de ninguna fase adicional entre el Rh y la silice.

Al observar las muestras presentaron muy alta sensibilidad a electrones de energías en el rango de 300 a 400 Kev por lo que los resultados que aquí se presentan se obtuvieron a 250 Kev. Observaciones prolongadas bajo el haz electrónico provocan reestructuración de las partículas.

DISCUSION

Reportes previos de modelos similares al nuestro [1] señalan la presencia de partículas de Rh de geometría esférica de bajo contraste en el centro y de apariencia amorfa, a diferencia de nuestros resultados en los que se manifiesta una geometría que depende fuertemente del tamaño de las partículas, los cristales más pequeños (1 a 2 nm) presentan perfiles preferentemente cuadrados, mientras que las de mayor tamaño poseen formas geométricas mixtas, siendo algunas de ellas múltiplemente gemeladas. En ambos casos, las partículas encontradas muestran resolución atómica tanto en el borde como en el centro de la misma, mostrando buen contraste.

Creemos que estas diferencias son debidas a los distintos métodos de preparación de las muestras. Datye and Long utilizan una técnica de impregnación del Rh sobre silice, en donde la sal metálica se dispersa en un solvente y se pone en contacto con el sustrato. Nuestro modelo está basado en la evaporación del Rodio sobre silice generando un proceso de sinterizado en el momento de la reducción, a diferencia de lo observado con otras técnicas de preparación [1].

CONCLUSIONES

Hemos utilizado la microscopía electrónica de alta resolución para caracterizar un modelo de catalizador de Rh/SiO₂ después de calentamiento en H₂ a temperaturas entre 600-800 C. Los resultados indican que las partículas más pequeñas son cubos de Rh metálico con bordes bien definidos tipo [100] y [110] y las partículas más grandes presentan contornos irregulares y en general presentan maclado. No se observó la formación o aparición de una fase formada entre el Rh y la silice.

Los resultados arriba indicados son de trascendencia para el caso del catalizador de Rh/Ce en SiO₂ para el cual si se ha encontrado una fase como Ce₂Si₂O₇ [ref.2], en donde el rodio interviene como catalizador de la formación del silicato únicamente sin formar una fase con la silice.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda técnica del Sr. Pedro Mexia y ayuda económica de DGAPA-UNAM proyecto IF-102789 y de CONACyT proyecto # D111-903544.

REFERENCIAS

1. A. K. Datye and N. J. Long, Ultramicroscopy 25 (1988) 203.
2. K. P. Krause et al. enviado a Journal of Catalysis (1991).

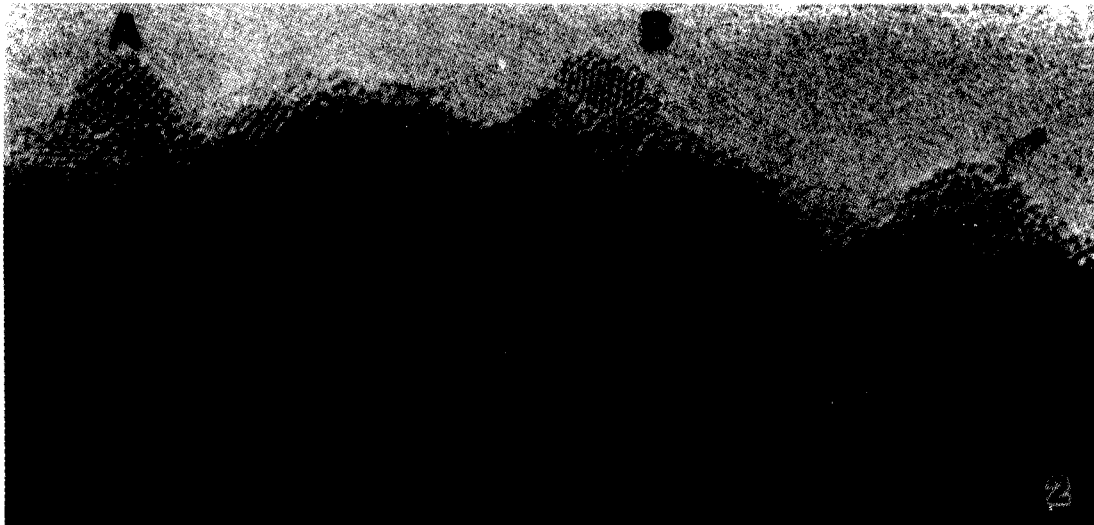


FIGURA 2. FOTOGRAFIA DE ALTA RESOLUCION DEL BORDE DE UNA ESFERA DE SILICE. NOTESE PARTICULA [100] "A" Y [110] "B". AMPLIFICACION = 5×10^6 VECES.

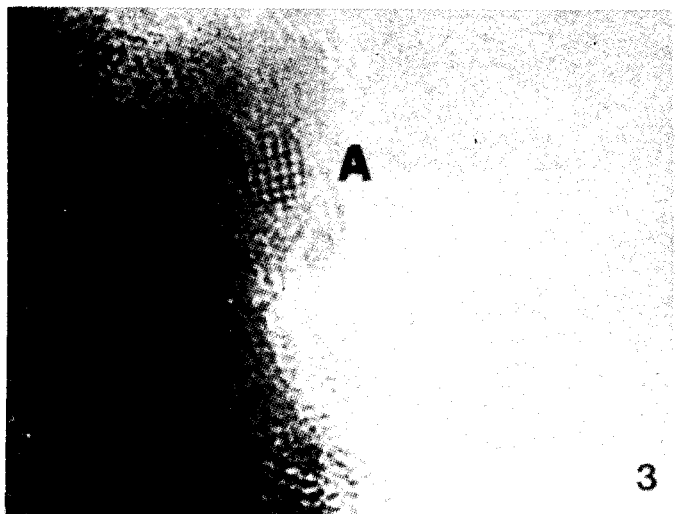


FIGURA 3. FOTOGRAFIA DE ALTA RESOLUCION DEL BORDE DE UNA ESFERA DE SILICE. NOTESE PARTICULA [100] "A". AMPLIFICACION = 5.2×10^6 VECES.

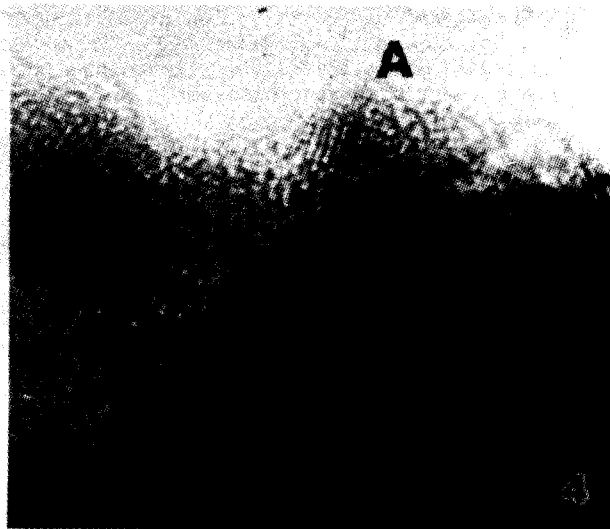


FIGURA 4. FOTOGRAFIA DE ALTA RESOLUCION DEL BORDE DE UNA ESFERA DE SILICE. NOTESE PARTICULA [100] "A". AMPLIFICACION = 4.4×10^6 VECES.

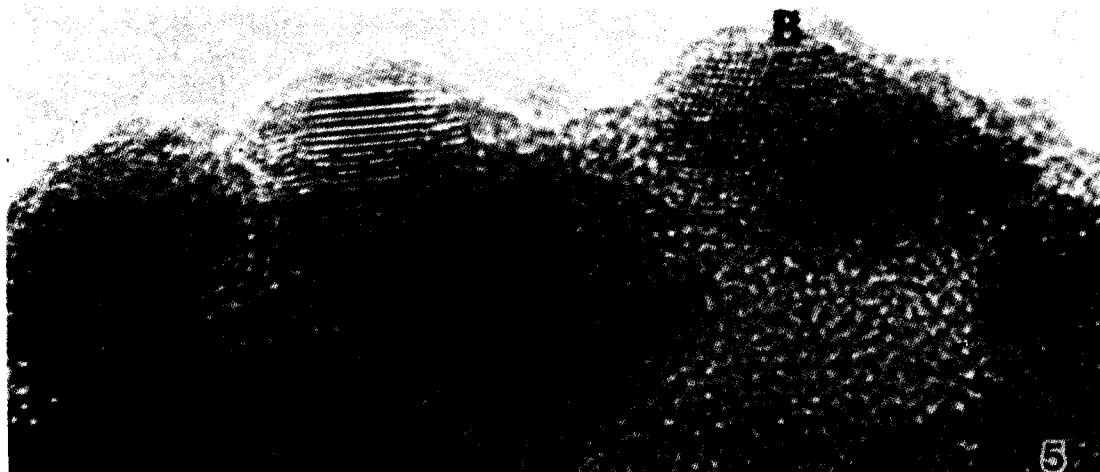


FIGURA 5. FOTOGRAFIA DE ALTA RESOLUCION DEL BORDE DE UNA ESFERA DE SILICE. NOTESE PARTICULA [110] "B". AMPLIFICACION = 4.75×10^6 VECES.



FIGURA 6. FOTOGRAFIA DE ALTA RESOLUCION DEL BORDE DE UNA ESFERA DE SILICE. NOTESE PARTICULA [111] "C" Y PARTICULA DE 7 NM CON MULTIPLES MACLAS "D". AMPLIFICACION = 4.2×10^6 VECES.



FIGURA 7. FOTOGRAFIA DE ALTA RESOLUCION DEL BORDE DE UNA ESFERA DE SILICE. NOTESE PARTICULA "MTP" "E". AMPLIFICACION = 5×10^6 VECES.

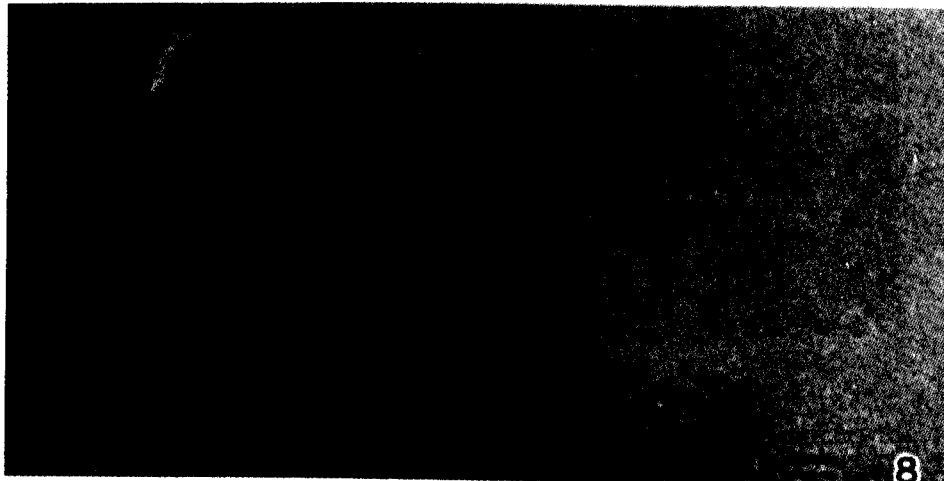


FIGURA 8. FOTOGRAFIA DE ALTA RESOLUCION DEL BORDE DE UNA ESFERA DE SILICE. SE MUESTRA LA MISMA PARTICULA QUE EN LA FIGURA 7 A MAYOR AMPLIFICACION. LAS FLECHAS INDICAN LAS FRONTERAS DE MACLADO. AMPLIFICACION = 6.8×10^6 VECES.

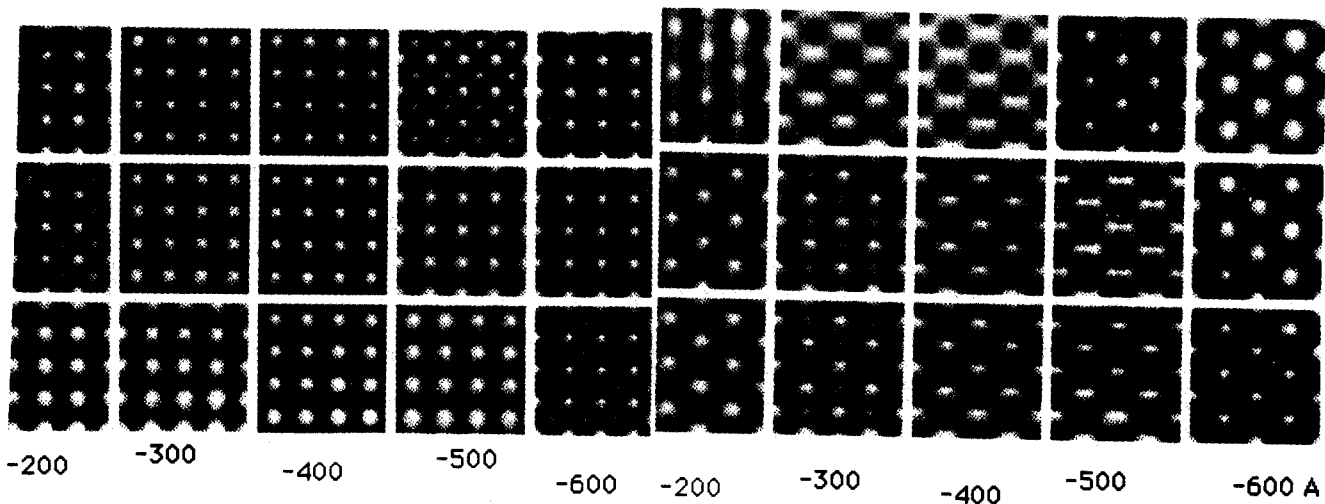


FIGURA 9. SIMULACION POR EL METODO DE MULTICAPAS DE PARTICULAS DE RH DE 5, 7.5 Y 10 NM DE ESPESOR (DE ARRIBA HACIA ABAJO) A DIFERENTES DESENFQUES. EJE DE ZONA [001].

FIGURA 10. SIMULACION POR EL METODO DE MULTICAPAS DE PARTICULAS DE RH DE 5, 7.5 Y 10 NM DE ESPESOR (DE ARRIBA HACIA ABAJO) A DIFERENTES DESENFQUES. EJE DE ZONA [011].

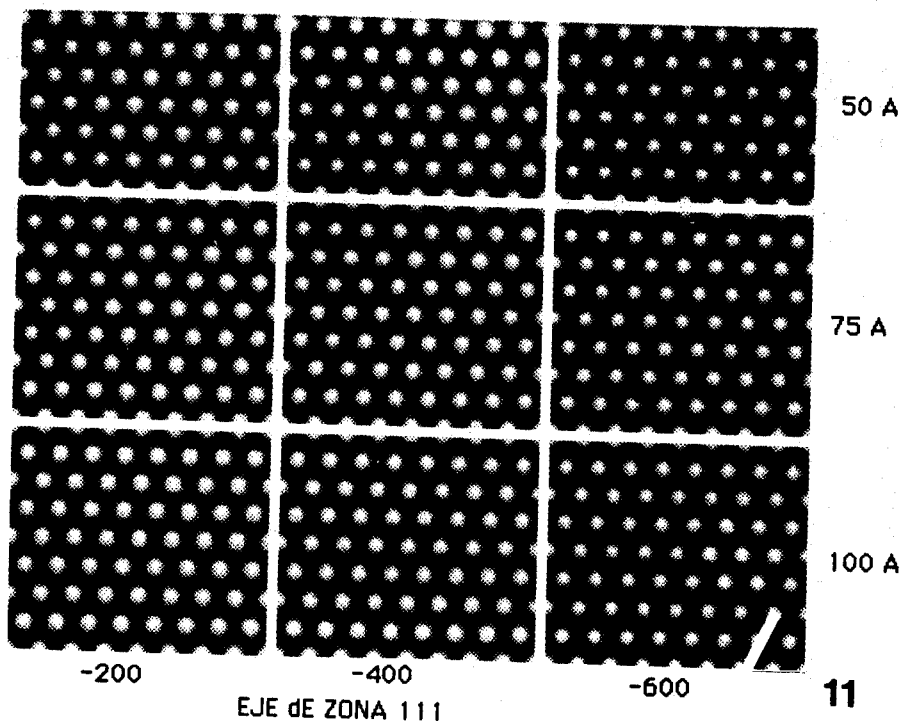


FIGURA 11. SIMULACION POR EL METODO DE MULTICAPAS DE PARTICULAS DE RH DE 5, 7.5 Y 10 NM DE ESPESOR A DIFERENTES DESENFQUES. EJE DE ZONA [111].