

Desorción a temperatura programada (TPD) para determinar el tamaño de partícula de Pt sobre un soporte de ZnO[◇]

O. Rosales González^{al*}, J. C. Ramírez Castellanos^a, G. Gallegos Ortega^a, J. Quirino Gutiérrez^a, V. Rodríguez Lugo^a, R. Pérez Hernández^b, M.A. Veloz Rodríguez^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

^b Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares; Carr. México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México.

Resumen

En la materia de fisicoquímica de superficies los fenómenos de adsorción (fisorción y quimisorción) son de gran utilidad en la caracterización de superficies, algunos ejemplos de ello son: la determinación del área superficial usando el método BET, determinación de sitios ácidos o básicos usando la técnica de desorción a temperatura programada o TPD por sus siglas en inglés (Temperature Programmed Desorption), determinación de tamaño y dispersión de partículas metálicas por TPD, por mencionar algunas aplicaciones. En la presente practica se reporta el uso de la técnica de TPD mediante el cual se ha determinado la dispersión y el tamaño promedio de partículas metálicas de Pt dispersas sobre un soporte de ZnO, esto con la finalidad de conocer la distribución promedio de dichas partículas, debido a que su contenido en peso sobre el soporte es muy bajo, por lo cual no se ha podido determinar usando otras técnicas como MEB o DRX. La técnica de TPD resulta una gran alternativa para estos fines.

Palabras Clave: TPD, Tamaño de partícula, ZnO, Pt

1. Introducción

Muchos procesos de conversión de químicos, combustibles y contaminantes se llevan a cabo con la ayuda de catalizadores solidos que propician o aceleran las reacciones mediante las cuales se llevan a cabo dichos procesos (H. Knözinger, 2009). Los catalizadores sólidos con metales dispersos en soportes con grandes áreas superficiales son ampliamente usados, en dichos catalizadores la actividad catalítica es proporcional al área superficial activa por volumen de catalizador, por lo cual la dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte es un importante parámetro para ser controlado debido a que determina la cantidad de partículas disponibles en el soporte para participar en la reacción (Fortunato, Aubert, Capdeillayre, & Hadjar, 2011). Para la medición de la dispersión metálica se pueden usar técnicas de caracterización tales como difracción de rayos X (DRX) o Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), a pesar de lo cual es difícil obtener resultados cuantitativos cuando se tiene una amplia distribución del tamaño de las partículas metálicas, lo cual ocurre de manera común en procesos reales, por dichos

motivos métodos químicos deben ser utilizados al analizar los catalizadores poli-dispersos (Perrichon, Retailleau, & Bazin, 2004).

Los procesos fisicoquímicos de adsorción permiten determinar una gran cantidad de características de las superficies, ya que la cantidad de moléculas adsorbidas a una temperatura y presión constante dependerán de las propiedades fisicoquímicas de la superficie, características como área superficial, mesoporos, microporos, volumen y distribución de poros, etc. pueden ser determinados por medio de procesos de adsorción física, resultando una técnica importante en el análisis de superficies tales como soportes catalíticos (Webb, 2003). La desorción a temperatura programada o TPD por sus siglas en inglés (Temperature Programmed Desorption) es el método para medir el estado de adsorción física y química, estas características solamente pueden ser obtenidas por la medición de desorción o descomposición de moléculas adsorbidas en superficie y continuamente calentadas a lo largo de un rango de temperaturas. Por este método se pueden determinar el número de picos de desorción (tipo de sitios activos de adsorción) del espectro de moléculas de sorbidas,

[◇] Desorción a temperatura programada (TPD) para determinar el tamaño de partícula de Pt sobre un soporte de ZnO

^l O. Rosales González

* e mail: omarosales91@gmail.com

morgan_morjhet@hotmail.com (J.C. Ramírez Castellanos)

grisell.gallegos@hotmail.com (G. Gallegos Ortega)

joss.h2o@gmail.com (J. Quirino Gutiérrez)

temperatura de desorción (energía de activación de desorción) y volumen de desorción (número de sitios activos de desorción) (Cventanovic & Amenomiya, 1972). Los métodos de desorción térmica se encuentran entre las técnicas más valiosas para la investigación de superficies adsorbentes y catalizadores, por lo cual son usados más frecuentemente que cualquier otra técnica (Hernández & Choren, 1983). Cuando una fase activa (por ejemplo, un metal noble) es depositada sobre un soporte, solamente una parte del soporte disponible puede ser cubierta. Las técnicas de quimisorción permiten evaluar selectivamente el área superficial de la fase activa que usualmente es más pequeña que el área superficial total del catalizador (Fadoni & Lucarelli, 1999). La dispersión metálica describe la relación de número de átomos metálicos disponibles para la reacción del número total de átomos en el material catalítico (Webb, 2003). La adsorción de moléculas de prueba sobre la superficie de una muestra de catalizador generalmente se hace por medio de alguno de tres métodos: método de inyección de pulsos, el método volumétrico bajo vacío o el método de flujo. El método de inyección de pulsos es un método ampliamente usado para la caracterización de catalizadores, donde se mide la dispersión del metal por medio de quimisorción con el uso de gases como CO o H₂ (G. Ertl, 2008). La medición de la dispersión del metal por medio de la inyección de pulsos consiste en introducir algún gas (CO o H₂) a la muestra hasta lograr la saturación de quimisorción y medir el área superficial del metal en la muestra del total de la quimisorción. La dispersión del metal y medida del tamaño de las partículas puede ser calculada del área superficial y el peso del metal.

Hay muchos instrumentos y métodos de medición, pero en caso de usar un instrumento automático de flujo (Automated Flow-Type Instrument) se puede primero oxidar o reducir la muestra por calentamiento en orden para exponer la superficie limpia de las partículas de metal, entonces se introduce un cierto volumen de gas de quimisorción, normalmente la concentración y el volumen del gas de quimisorción serán en cantidades adecuadas para lograr la saturación en la segunda o tercera vez (segundo o tercer pulso). Se puede calcular el volumen de quimisorción de la diferencia en el volumen de gas introducido y el volumen remanente en la celda de muestra, aunque los equipos actuales proporcionan dichos datos de manera automática facilitando este tipo de pruebas.

En el presente trabajo se determinó el tamaño y dispersión de partículas metálicas de Pt en un soporte de ZnO para lo cual se usó la técnica de TPD por inyección de pulsos, para lo cual la muestra fue sometida a una etapa de reducción previa a la prueba de TPD. Ambos procesos fueron llevados a cabo de manera secuencial en un equipo automático de flujo.

2. Materiales y métodos

Una solución acuosa de Pt acetil acetonato se ha preparado en cantidades estequiométricas para obtener un 0.5% en peso total del catalizador. La impregnación de la fase activa, se realizó usando el método de impregnación incipiente siguiendo la metodología que se presenta a continuación: (1) Una solución acuosa que contiene la fase activa fue preparada, (2) El polvo (soporte) se pone en un vaso de teflón, el cual se encuentra sobre una parrilla de calentamiento a 90 °C, (3) La solución se adiciona al soporte con ayuda de un gotero, de tal manera que la solución se vaya evaporando y (4) El sólido en

solución se mezcló con ayuda de una espátula, esto con la finalidad de que la adición de la solución, y por lo tanto la distribución del metal, sea lo más homogénea posible. Una vez obtenido el catalizador se sometió a una etapa de calcinación final para la remoción total de la solución excedente.

El catalizador obtenido se ha caracterizado por microscopia electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio JEOL JSM-6610LV. Antes de realizar las pruebas de TPD la muestra fue reducida usando la técnica de TPR (Temperature Programmed Reduction). Durante el experimento de TPR 50 mg del catalizador bajo investigación fueron puestos en un reactor de cuarzo de cámara fija y fueron expuestos a una mezcla de gases reductores (H₂) que pasaron continuamente a través de la cámara, mientras que la temperatura se incrementa de acuerdo a un programa de temperatura lineal desde temperatura ambiente hasta 500 °C usando una rampa de 10 °C/min. Esta reducción preliminar se realizó con la finalidad de quitar todos los óxidos metálicos de Pt que se pudieran existir y afectar la medición durante la prueba de TPD. Una vez realizada la reducción se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente para llevar a cabo la prueba de TPD por inyección de pulsos, la cual se realizó de manera isotérmica a una temperatura de 25 °C usando Ar como gas de arrastre para una mezcla de H₂/Ar (5% H₂). La reducción de la muestra por TPR y la determinación de la dispersión por TPD se llevaron a cabo en un equipo BELCAT B (Figura 1) que permite realizar ambas pruebas de manera automática en forma secuencial de acuerdo con un programa previamente seleccionado y ajustado de acuerdo a los parámetros deseados para la prueba.



Figura 1 Equipo BELCAT B que se utiliza para diversas pruebas como TPD, TPR y determinación del área superficial por el método BET.

3. Resultados

El soporte de ZnO impregnado con las partículas de Pt se caracterizó por medio de MEB, la micrografía obtenida se muestra en la Figura 2 donde se observan las estructuras de ZnO, las cuales poseen una morfología de barras alargadas que crecen de manera radial a partir de un centro en común. Las estructuras de tipo barra muestran una terminación en punta. A partir de la Figura 2 se puede determinar que todas las estructuras de ZnO cuentan con superficies lisas sobre las cuales no se puede observar la presencia de partículas de Pt dispersas. Esta ausencia de partículas en las estructuras observadas se atribuye a dos efectos principalmente, el primero de ellos es a la baja cantidad de partículas metálicas

dispersas, ya que al haber una cantidad muy baja encontrar una zona con partículas se dificulta y la segunda (que se encuentra relacionada con la primera) se podría atribuir a una dispersión no homogénea que produce áreas (estructuras de ZnO) que no poseen partículas metálicas, así como a un probable pequeño tamaño de partícula que de igual manera dificulta la observación de estas partículas.

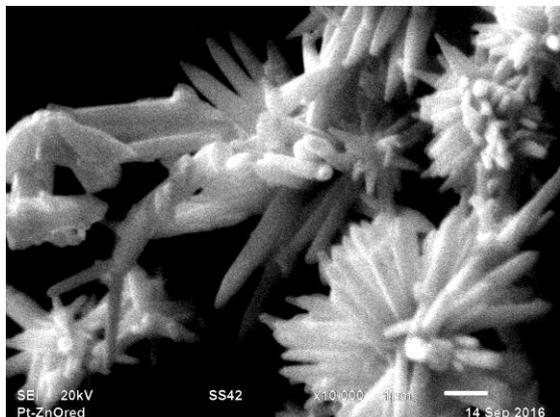


Figura 2 Estructuras de ZnO posteriores a la etapa de impregnación donde las partículas de Pt dispersas no se logran apreciar.

Ya que por medio de MEB no se han podido observar las partículas metálicas y por lo tanto no se ha podido determinar el tamaño promedio de partícula, ni la dispersión de estas, se ha recurrido a la caracterización usando métodos fisicoquímicos de superficie como resulta ser el método de TPD por inyección de pulsos, los resultados se muestran en la Tabla 1. El diámetro promedio de las partículas de Pt es de ~28 nm, dicho tamaño se encuentra en el rango de las nanopartículas, esto de acuerdo con la definición en la cual se consideran dentro de esta categoría todas aquellas partículas o materiales que tienen al menos una dimensión por debajo de los 100 nm. El área superficial de las partículas de Pt resulta ser de 10 m²/g este gran tamaño en el área superficial se debe a que en cuanto menor es el tamaño de una estructura se incrementa de manera exponencial su área superficial efecto deseado y buscado cuando se preparan nanopartículas o nanomateriales (Guzhong, 2004). La dispersión metálica resulta ser de un ~4%, lo cual concuerda con lo atribuido anteriormente donde se suponía una baja dispersión que resulta en algunas estructuras de ZnO sin partículas metálicas quedando corroborado lo anteriormente dicho.

Tabla 1 Dispersión metálica (Dm), Área superficial del metal (Am (metal)) y tamaño promedio de las partículas metálicas de los metales soportados en ZnO.

Catalizador	Dm (%)	Am(metal) (m ² /g)	Tamaño promedio (nm)
Pt/ZnO	4.06	10.03	27.88

4. Conclusión

La determinación del tamaño de partícula se puede realizar usando distintas técnicas tales como DRX o HRTEM, pero debido a que dependiendo de las características del catalizador o dispersión metálica estos métodos no pueden resultar útiles. El uso de la técnica de desorción a temperatura programada (TPD) resulta una gran opción para la determinación de los parámetros de: dispersión metálica, tamaño de partícula promedio y área superficial de las partículas. Esta técnica al

usar el principio de adsorción química en toda la muestra utilizada proporciona datos de la totalidad de las partículas en promedio que resultan de gran interés en la caracterización de catalizadores. En nuestro caso se ha podido observar que las partículas metálicas tienen una gran relación de área superficial con respecto al tamaño de las partículas esto debido a que el área superficial se incrementa de manera exponencial al disminuir el tamaño, este ocurre de manera común cuando se trata de nanopartículas en cuyo rango se encuentran las partículas obtenidas en la dispersión preparada en el presente trabajo.

English Summary

PROGRAMMED TEMPERATURE DESORPTION (TPD) FOR DETERMINING THE Pt PARTICLE SIZE ON A ZnO SUPPORT

Abstract

In surface physicochemistry the adsorption phenomena (physisorption and chemisorption) are very useful in the characterization of surfaces, some examples are: the determination of the surface area using the BET method, determination of acid or basic sites using the Temperature programmed desorption technique (TPD), determination of size and dispersion of metallic particles by TPD, to mention some applications. In the present practice, we report the use of the TPD technique by which the dispersion and the average size of Pt metal particles dispersed on a ZnO support have been determined in order to know the average distribution of these particles, because its content in weight on the support is very low, reason why it has not been possible to determine using other techniques like SEM or XRD. The TPD technique is a great alternative for these purposes.

Keywords:

TPD, Particle Size, ZnO, Pt

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por la beca otorgada a los estudiantes para la realización de los estudios de posgrado. Al ININ por el apoyo del uso de los equipos necesarios para la caracterización de los materiales del presente trabajo con apoyo del proyecto CA-607 y CONACYT-SENER 226151. A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo donde se ofrecen los programas educativos de posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias de los Materiales.

Este trabajo fue preparado como parte de la Asignatura de Física y Química de Superficies (Optativa) del Programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales, impartida por la Dra. María Aurora Veloz

Referencias

- Cventanovic, R., & Amenomiya, Y. (1972). A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 21-48.
- Fadoni, M., & Lucarelli, L. (1999). Temperature Programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterization of heterogeneous catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 177-225.
- Fortunato, M., Aubert, B., Capdeillayre, C., & Hadjar, A. (2011). General Dispersion Measurement of platinum supported on Yttria-Stabilised zirconia by pulse H₂ chemisorption. *Applied Catalysis A*, 18-24.
- G. Ertl, H. K. (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. vol. 2. Wiley.
- Guzhong, C. (2004). *Nanostructures and nanomaterials- Synthesis, Properties, and Applications*. Imperial College Press.
- Hernández, J., & Choren. (1983). Desorción a temperatura programada (TPD) en la caracterización de metales soportados. *Revista de Tecnología e Ingeniería*, 58-63.
- Perrichon, V., Retailleau, L., & Bazin, P. (2004). Metal dispersion of CeO₂-ZrO₂ supported platinum catalysts measured by H₂ or CO chemisorption. *Applied Catalysis A*, 1-8.
- Webb, P. (2003). Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications. *MIC Technical Publications*, 1-12.