

## Nanopartículas de Au soportadas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sólido de alta rugosidad

García-Bórquez A. \*  
 Ciencia de Materiales, ESFM-IPN  
 Edif. 9 UPALM, 07738 México D.F.

Guzmán-Castañeda J. I.  
 ESIQIE-IPN  
 Edif. 6 1er piso Anexo C, UPALM, 07738 México D.F.;

Angeles C.  
 Instituto Mexicano del Petróleo  
 Eje Central Lázaro Cárdenas, Sn. Bartola Atepehuacan, México D.F.

Tánori-Córdova J.  
 DIPM-UNISON  
 Rosales y Bd. Transversal S/N, Col. Centro 83000 Hermosillo, Son.  
 (Recibido: 1 de octubre de 2013; Aceptado: 25 de marzo de 2014)

Convencionalmente los convertidores catalíticos utilizan monolitos cerámicos como soporte de la fase activa, dada su alta área superficial, sin embargo, son muy frágiles. Por ello, el objetivo de este trabajo es obtener sobre una superficie metálica, características de rugosidad apropiadas para aplicaciones catalíticas. Así mismo depositar sobre ella nanopartículas de Au por un método no convencional: descarga de plasma. Para lograr el primer objetivo, se creció por métodos mecano-térmicos una superficie de alúmina sobre un sustrato metálico de FeCrAl. La rugosidad superficial de la alúmina fue cuantificada determinando su dimensión fractal. Para un crecimiento durante 24h a 900 °C, la dimensión fractal fue de 2.59. Difracción de rayos X en haz rasante revela la presencia de las fases  $\theta$  y  $\alpha$  en la capa de óxido crecida, la cual tiene un espesor de 4-5  $\mu\text{m}$  según medidas en sección transversal realizadas por SEM. El mapeo de R-X en sección transversal revelan la presencia solo de Al y O en la capa. Finalmente, nanopartículas de Au fueron depositadas sobre la superficie rugosa de la alúmina y su presencia controlada por SEM-EDXS. Para el conteo de tamaño de partículas se empleo un STEM revelando una distribución de tamaño de nanopartículas estrecha, +/- 1 nm, alrededor de un valor medio de 3.2 nm, con una alta densidad de dispersión, alrededor del 50 % y sin coalescencia significativa. Como conclusión, las características peculiares de soportes catalíticos fueron reproducidas sobre un sustrato metálico. Adicionalmente, un método matemático riguroso se introdujo por primera vez, usando dimensión fractal para caracterizar la rugosidad superficial. El tamaño y la distribución de tamaños pequeños de las nanopartículas de Au depositadas por descarga de plasma, así como su alta dispersión sobre la alúmina crecida, superan las obtenidas por otros métodos y aseguran una buena aplicación catalítica.

*Palabras clave:* Contaminación del aire; Nanopartículas; Métodos catalíticos; Métodos de deposición; Rugosidad; Caracterización superficial

Conventionally catalytic converters are made of ceramic monoliths as active phase support, because they have high surface area, however on the other side, they are very brittle. Thinking about this problem, one task of this work consists in obtaining a metallic monolith, with suitable roughness for catalytic applications; as well as to deposit on it, Au-nanoparticles by plasma discharge, a nonconventional method.

In this way, alumina whiskers were grown on FeCrAl alloy by thermomechanical processes, and its surface roughness was quantified by fractal dimension, namely 2.59, for 24 h growth at 900 °C. Grazing X-Ray Diffraction reveals the presence of  $\theta$  and  $\alpha$  alumina phases making up the 4-5  $\mu\text{m}$  thickness layer measured in cross-section by SEM, moreover, the X-Ray elements mapping highlights only Al and O on the layer. The Au-nanoparticles deposition on the rough alumina layer was controlled by EBSD-EDXS and for statistical size distribution it was employed an STEM. The average nanoparticle size was of 3.2 nm with a spread of +/- 1 nm and a near 50 % occupancy, this without significant coalescence.

As conclusion, peculiar characteristics of a catalytic support were achieved on a metallic substrate and by first time, fractal dimension, as a rigorous mathematical method, was introduced to quantify the substrate surface roughness. The small size and the narrow size distribution of the Au-nanoparticles deposited by plasma, as well as their high dispersion on the alumina grown, overcome the results obtained by conventional methods and promise good catalytic applications.

*Keywords:* Air pollution; Nanoparticles; Catalytic methods; Deposition methods; Roughness; Surface characterization

## 1. Introducción

La creciente contaminación del aire en las grandes ciudades a nivel mundial, requiere de implementar diferentes medidas tendientes a reducirla urgentemente. Una de esas medidas consiste en instalar convertidores catalíticos en los automóviles, para transformar los gases tóxicos que expele el motor, en gases que no afecten la salud de los seres humanos [1,2].

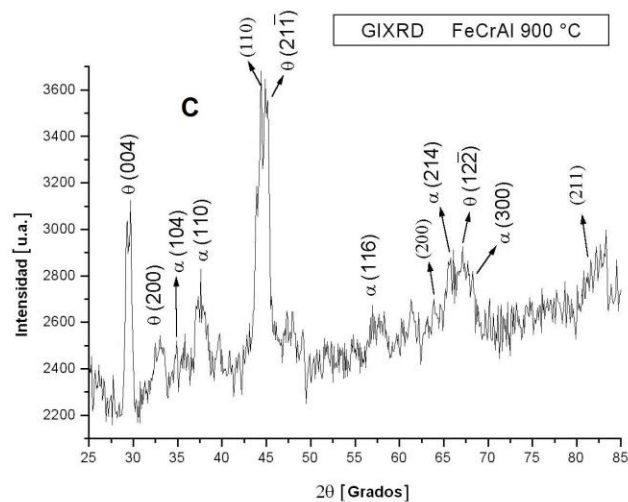
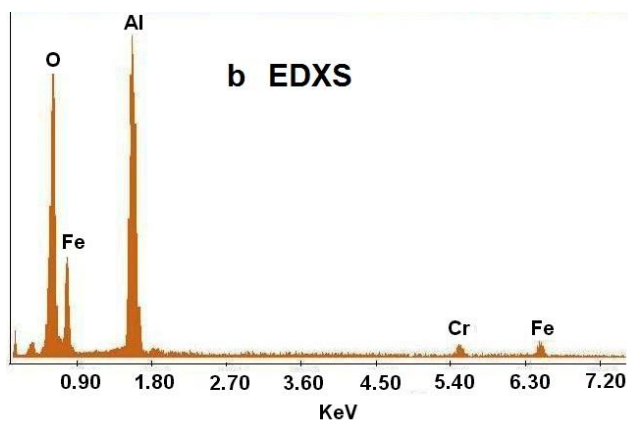
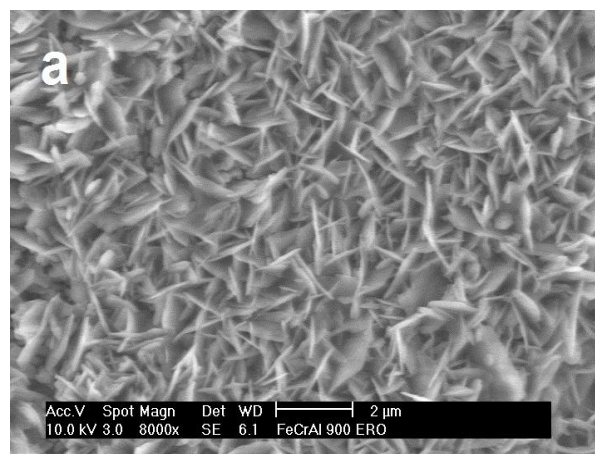
Un buen sistema catalítico consiste de un soporte con una gran área superficial impregnada con partículas (fase activa) de tamaños nanométricos y de alta dispersión sobre la superficie del soporte. Estas condiciones son logradas por soportes porosos, normalmente cerámicos, impregnados con nanopartículas metálicas mediante una variedad de métodos. Sin embargo, para un convertidor catalítico automotriz, la resistencia mecánica del soporte juega un papel importante en su durabilidad, lo cual no es satisfecho por los monolitos cerámicos actualmente usados como soportes catalíticos.

Actualmente, los convertidores catalíticos están hechos de soportes cerámicos [3-7] con su consabido problema de fragilidad. Para soslayar este problema, trabajos recientes han propuesto soportes metálicos [8-13] con un recubrimiento de alúmina para conjugar una buena resistencia mecánica con un área superficial apropiada para aplicaciones catalíticas. Sin embargo la adherencia entre el soporte metálico y el recubrimiento cerámico sigue, hasta la fecha, siendo un importante problema tecnológico por su corta durabilidad [14-17].

Para evitar tales problemas, en este trabajo se proponen métodos mecano-térmicos para propiciar el crecimiento de alúmina sobre el sustrato metálico, en lugar de impregnarla. La cuantificación de la rugosidad superficial se lleva a cabo de manera no convencional, es decir, aplicando dimensión fractal. Finalmente el depósito de la fase activa sobre el soporte se realiza por métodos físicos, concretamente por descarga de plasma.

## 2. Desarrollo experimental

Una capa de óxido se creció sobre placas erosionadas de la aleación de FeCrAl, calentándola a 900 °C durante 24 h en atmósfera de aire; para ello se utilizó un horno Carbolite-HTC 1500 programable [11]. La dimensión fractal de la superficie del óxido se determinó empleando el método de conteo de cajas [18-20] desde imágenes de microscopio electrónico de barrido (SFEG-EM, FEI-Sirion). Para caracterizar la capa de óxido se le tomaron microanálisis, mediante un espectrómetro EDAX-Génesis y difractogramas, empleando un equipo GB con tubo de Cu. El depósito de nanopartículas se llevó a cabo en una cámara de descarga de plasma a 50 mTorr de N<sub>2</sub> y 40 mA. La caracterización de depósitos simultáneos en rejillas de Cu se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (JEM2200FS) equipado con un sistema Noran para nanoanálisis de composición.



**Figura 1.** a) Imagen de SEM, b) microanálisis y c) difractograma del óxido crecido con el tratamiento térmico a 900 °C, 24 h en aire.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Sustrato metálico oxidado

En la fig. 1a se observa la morfología superficial del óxido después del tratamiento térmico. Es interesante notar la formación de triquitas (óxidos en forma de lanzas), lo cual se refleja en una superficie rugosa. Los análisis de EDXS de tal superficie, muestran prácticamente solo la presencia de Al y O, fig. 1b, mientras XRD confirma la formación de las fases  $\alpha$  y  $\theta$  de alúmina, fig. 1c.

La sección transversal de una placa con capa de óxido puede verse en la fig. 2a, donde dicha capa es evidenciada mediante el contraste z al emplear los electrones retrodispersados para formar la imagen del SEM. Las figs. 2b-e corresponden a los mapeos de las señales Al-K $\alpha$ , O-K $\alpha$ , Cr-K $\alpha$  y Fe-K $\alpha$  de rayos X, en la región de la fig. 2a.

Cabe resaltar que la interfase sustrato (aleación FeCrAl) – alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se observa en la figura 2a, sólida, continua, sin grietas o fisuras que pudieran dar problemas de desprendimiento. En las pruebas de adherencia por descamación, siempre se desprendió la capa de óxido junto con pedazos del sustrato, lo cual revela la fuerte unión que existe entre el sustrato y la capa de óxido crecida.

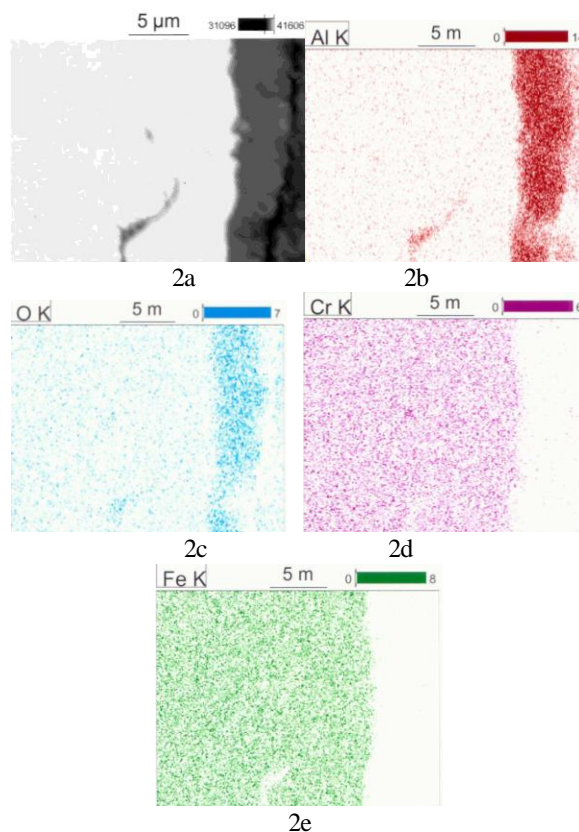
Con el fin de cuantificar la rugosidad de la superficie, se empleó el algoritmo de conteo de cajas para calcular la dimensión fractal de la superficie. Esto fue hecho con imágenes de SEM y como resultado se obtuvo en promedio 2.597, un valor relativamente alto si recordamos que debe encontrarse entre 2 y 3, los valores euclidianos para superficie y volumen, respectivamente.

#### 3.2. Depósito de nanopartículas

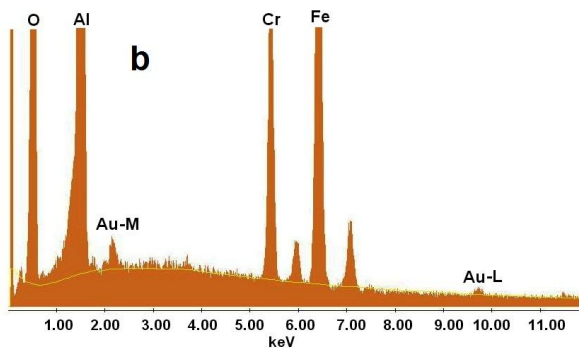
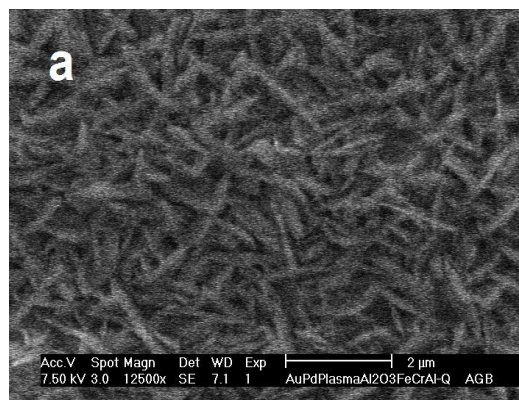
La fig. 3 muestra una imagen de SEM de la alúmina después del depósito de Au por descarga de plasma. Comparado con la imagen en la figura 1a) antes del depósito, en ella se distinguen una serie de puntos brillantes que pertenecen a las partículas de Au, ya que por su mayor número atómico ( $Z = 79$ ) respecto al del Al ( $Z = 13$ ), presentan un poder de retrodispersión mayor en imágenes de SEM de contraste Z. El microanálisis tomado con EDXS, fig. 3b, en la región del depósito, muestra las líneas L y M del Au lo que corrobora su presencia.

Para determinar el tamaño y distribución de las partículas depositadas, se utilizaron imágenes de STEM también de contraste Z (HAADF) lo cual da una mejor definición de ellas, fig. 4a. La fig. 4b muestra la distribución de tamaños, donde es interesante resaltar que se trata de una distribución bastante estrecha ( $\text{FWHM} = 2 \text{ nm}$ ) alrededor de un tamaño de 3.2 nm.

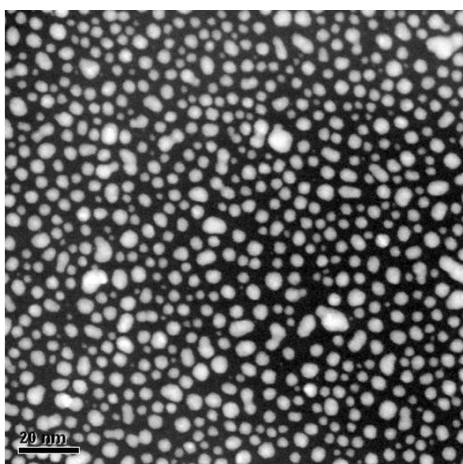
La homogeneidad de los tamaños supera a la de otros métodos de depósito de nanopartículas y el tamaño en sí cae dentro de lo que ha sido reportado por Lemire, et.al. en el 2004 [21] y Hvolbaek en el 2007 [22] para nanopartículas de Au menores a los 5 nm, como de gran actividad catalítica en la oxidación de CO. Además, la densidad de ocupación lograda de alrededor del 50 %, sin



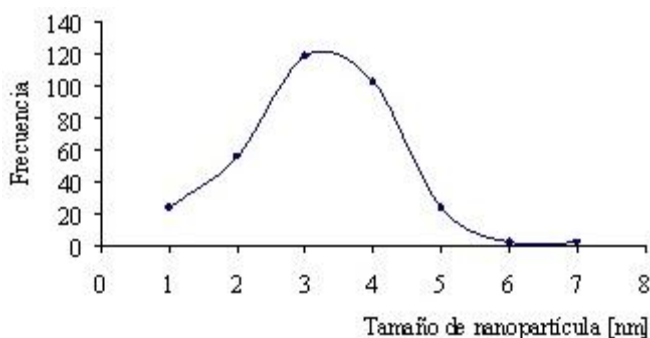
**Figura 2.** Vista en sección transversal de una placa (brillante) con capa de óxido (obscura). De izquierda a derecha: imagen SEM de contraste Z mapeos de Al, O, Cr y Fe.



**Figura 3.** a) Superficie de alúmina después del depósito de partículas de Au. b) EDXS de la región en a) mostrando la presencia de Au (líneas M y L)



4a



4b

**Figura 4.** a) Imagen en contraste Z de STEM mostrando una buena homogeneidad en el tamaño de las nanopartículas de Au y b) distribución de tamaños de las nanopartículas.

presentar coalescencia significativa (menor al 5 %) de las nanopartículas, es una característica también importante en aplicaciones catalíticas.

#### 4. Conclusiones

1. Se logra producir un área superficial alta en un sustrato metálico, mediante el crecimiento de nanotriquitas de alúmina.
2. La textura morfológica superficial a nivel micro-nano, relacionada a su área superficial, fue cuantificada en forma rigurosa mediante cálculos de su dimensión fractal.
3. El tamaño pequeño, la estrecha distribución de tamaños y la alta densidad de dispersión de las nanopartículas de Au

sobre alúmina, logradas en este trabajo, superan los métodos químicos establecidos.

#### Referencias

- [1] D. Anglin, W.H. Crouse, "Puesta a punto y rendimiento del motor, 3ra Edición", (Ed. Alfa Omega, México, 2003), p 87
- [2] W.H. Crouse, "Mecánica del automóvil II", (Ed. Marcombo Boixareu, España, 1999), pp 517-526.
- [3] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, *Chemical Engineering Journal* **109**, 11 (2005).
- [4] D. Brandon, W.D. Kaplan, "Microstructural Characterization of Materials", (Ed. Wiley & Sons, England, 1999), pp 277-281.
- [5] B.C. Gates, "Catalytic chemistry", (Ed. Wiley & Sons, USA, 1992), pp 318-324.
- [6] R.V. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology* **11**, 523 (1994).
- [7] P.P. Jiang, G.Z. Lu, Y. Guo, Y.L. Guo, S.H. Zhang, X.Y. Wang, *Surface & Coatings Technology* **190**, 314 (2005).
- [8] A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, *Microporous and Mesoporous Materials* **123**, 113 (2009).
- [9] A. Bialas, W. Osuch, W. Lasocha, M. Najbar, *Catalysis Today* **137**, 489 (2008).
- [10] P. Fornasiero, T. Montini, M. Graziani, S. Zilio, M. Succi, *Catalysis Today* **137**, 475 (2008).
- [11] J.I. Guzmán-Castañeda, A. García-Bórquez, *Revista Mexicana de Física* **53**, 44 (2007).
- [12] Z.G. Zhang, F. Gesmundo, P. Y. Hou, Y. Niu, *Corrosion Science* **48**, 740 (2005).
- [13] R. Cuffe, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, C. Issartel, S. El Messki, *Applied Surface Science* **229**, 233 (2004).
- [14] A. Bialas, W. Osuch, W. Lasocha, M. Najbar, *Catalysis Today* **137**, 489(2008).
- [15] F.X. Yin, S.F. Ji, B.H. Chen, L.P. Zhao, H. Lui, C.Y. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* **66**, 265 (2006).
- [16] X.D. Wu, D. Weng, S. Zhao, W. Chen, *Surface & Coatings Technology* **190**, 434 (2005).
- [17] Z. Su, Z. Jizhong, W. Duan, X. Wu, *Surface & Coatings Technology*, **167**, 97 (2003).
- [18] J.I. Guzmán-Castañeda, A. García-Bórquez, R.D. Arizabalo-Salas, *Physica Status Solidi (b)* **249**, 1224 (2012).
- [19] J. Li, Q. Du, C.X. Sun, *Pattern Recognition* **42**, 2460 (2009).
- [20] S.D. Risovic, S. Poljacek, P. Mahovic, K. Furic, M. Gojo, *Applied Surface Science* **255**, 3063 (2008).
- [21] C. Lemire, R. Meyer, Sh.K. Shaikhutdinov, *Surface Science* **552**, 27 (2004).
- [22] B. Hvolbæk, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Nano Today* **2**, 14 (2007).