



Doctoral Thesis

## The structure of supported Rhodium-Platinum catalysts

**Author(s):**

Cimini, Federico

**Publication Date:**

1996

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001746767> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11950

# **The Structure of Supported Rhodium-Platinum Catalysts**

A dissertation submitted to the  
**Swiss Federal Institute of Technology Zürich**

for the degree of  
**Doctor of Natural Science**

presented by

**Federico Cimini**

Dott. in Chimica, Università di Pisa

born 29 December 1968

in Alessandria (I)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. R. Prins, Examiner

Prof. Dr. A. Zecchina, Co-examiner

Zürich, 1996

## Abstract

The study of the structure and reactivity of small supported metal clusters is of great interest for the maximisation of the active surface area of a catalyst. In the last years interest in heterogeneous bimetallic catalysts has increased, because bimetallic clusters possess specific characteristics different from those of single monometallic clusters, or their physical mixture. These characteristics very often coincide with an improvement of activity and selectivity.

In the present work, the preparation and characterisation of Rh and Pt monometallic and Rh-Pt bimetallic clusters was performed. The EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) spectroscopy was the main investigation tool.

Two different kinds of support were used: the zeolite NaY and polyvinylpyrrolidone (PVP).

The zeolite supported clusters were prepared by the ion-exchange method, adding zeolite to an aqueous solution of the metal salts and stirring the mixture for 24-32 h. The recovered solid was dried, oxidised (300°C) and reduced (300°C). Series of NaY-supported catalysts with different amounts of the metal component were prepared, to detect the influence of the metal loading on particles structure. Each series consisted of one catalyst loaded with rhodium, one loaded with platinum, and one loaded with both metals in a 1:1 ratio. These three catalysts contained the same amount of metal atoms.

From the analysis of the EXAFS spectra it was possible to determine the first coordination numbers of the absorbing atom (Rh, Pt or both in the bimetallic case) and the interatomic distances, and thus information about the size and structure of the metal clusters. In the samples containing both metals, the shape of the EXAFS spectra and their Fourier transformations showed clearly the overlap between two different shells. Rh atoms had Pt atoms in their first coordination shell and vice versa, confirming that bimetallic particles had been obtained. A detailed analysis of the spectra led to the conclusion that no substantial surface enrichment is present, because the total coordination numbers around the Pt atoms and Rh atoms are very similar and differences are always inside the uncertainty error. Each atom has the tendency to bind preferentially to its own kind, since the

coordination numbers between different metals are always smaller than those between identical metals. Despite the extended range of metal loading, (i.e. from 4.8 to 1.5% wt in Pt), in all mono and bimetallic samples no change in first coordination numbers was detected: all values were around 7. It is concluded that the particle size is independent of metal loading. The coordination numbers obtained from the analysis of the second and third shell of coordination of some samples (viz. second coordination number around 2.3 and third one around 7.4) are very close to values expected for spherically shaped metal clusters. Assuming a spherical model, the clusters should consist of about 30-34 atoms. This is around the maximum number of atoms that a cluster fitting in the supercage of the zeolite NaY can contain. It therefore seems reasonable to suppose that during the reduction step every metal cluster grows until the supercage is filled.

The Quick EXAFS technique was used to study the formation and growth of the bimetallic PtRh clusters in zeolite NaY during reduction. The reduction, as far as the Rh atoms are concerned, consists of two steps. First, three quarters of the atoms are quickly reduced at 40°C and give rise to large monometallic clusters (20-30 atoms). Second, from about 100°C to the end of the reduction, a gradual reduction of the remaining Rh atoms is accompanied by the formation of bimetallic clusters. At the Pt-edge, instead, there is no definite step. From about 90°C to the final reduction temperature one observes a gradual reduction leading to the formation and gradual growth of bimetallic particles. At the end of the reduction, two kinds of clusters are present: one consisting of almost completely Rh monometallic clusters, the other consisting of Pt-rich bimetallic PtRh clusters. It is concluded that the different reduction behaviour of Rh and Pt drastically influences the final structure of the metal particles.

The EXAFS analysis of two complete series (differing in the total amount of metal) of RhPt bimetallic clusters supported on NaY, having various Rh/Pt molar ratios (1/0, 7/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/7, 0/1), enabled us to evaluate the influence of the molar ratio on the final structure of the clusters. When Rh predominated the metal-metal bonds were not statistically distributed. The coordination numbers at both absorption edges indicated a prevailing presence of monometallic bonds, thus suggesting the presence of monometallic clusters in addition to bimetallic clusters. On the other hand, when Pt atoms were predominant the

distribution of the metal-metal bonds was much more random. These results can be related to the initial formation of the metal atoms.

The PVP protected clusters were prepared by an alcohol reduction method, by adding water and ethanol to a solution of the metallic salts (Pt and/or Rh) and refluxing at about 100°C for two h. A combined EXAFS/XRD (X-ray diffraction) analysis was performed on the mono (Rh and Pt) and bimetallic (Rh-Pt) samples and these two techniques showed to be complementary. The Rh clusters are very small ( $d \approx 15 \text{ \AA}$ ) and very air sensitive, giving very easily rise to Rh oxide. The Pt clusters instead are quite insensitive to air and even their size is much higher (160  $\text{\AA}$ ). The EXAFS spectra of the samples containing both metals showed the characteristic overlap between two different shells, revealing the presence of bimetallic particles. The coordination numbers obtained in the EXAFS analysis, as well as the XRD results, could only be explained by assuming the simultaneous presence of different kinds of clusters in the sample containing both metals. It is proposed that big Pt clusters (120  $\text{\AA}$ ) are present in addition to small Rh and small Pt-Rh clusters.

5

## Riassunto

Lo studio della struttura e della reattività di piccoli clusters metallici supportati riveste ormai da anni un grande interesse nella catalisi eterogenea. Negli ultimi venti anni lo studio è stato esteso ai clusters bimetallici, che hanno mostrato di possedere proprietà diverse da quelle dei rispettivi clusters monometallici. In particolare si è osservato molto spesso un miglioramento dell'attività catalitica o/e della selettività'.

Nel presente lavoro di tesi è stata effettuata la preparazione e caratterizzazione di clusters monometallici di Rh e Pt e di clusters bimetallici Rh-Pt. Lo strumento principale di indagine è stata la spettroscopia EXAFS (extended X-ray absorption fine structure).

Sono stati utilizzati due diversi tipi di supporti: la zeolite NaY e il polivinilpirrolidone (PVP).

Nel caso della zeolite NaY i clusters sono stati preparati attraverso il metodo di scambio ionico, aggiungendo la zeolite ad una soluzione acquosa di uno o più sali metallici e lasciando il tutto in agitazione per 24-32 ore. Successivamente la sospensione è stata filtrata, lavata e il solido recuperato è stato ossidato (300°C) e quindi ridotto (300°C). Sono stati preparati tre gruppi di clusters, contenenti diversi quantitativi di metallo. Ogni gruppo comprendeva tre catalizzatori, il primo contenente Rh, il secondo Pt ed il terzo entrambi i metalli. I campioni di ogni gruppo contenevano lo stesso numero totale di moli di metallo per grammo di zeolite.

Dall'analisi degli spettri EXAFS è stato possibile determinare i primi numeri di coordinazione degli atomi assorbitori (Rh, Pt o entrambi) e le distanze interatomiche, e perciò ottenere informazioni sulla forma e la struttura dei clusters metallici. Nei campioni contenenti entrambi i metalli la forma degli spettri EXAFS e la loro trasformata di Fourier ha mostrato chiaramente la sovrapposizione tra due diverse sfere di coordinazione. Gli atomi di Rh avevano atomi di Pt nella loro prima sfera di coordinazione e viceversa, indicando che si erano ottenute particelle bimetalliche. Un'analisi dettagliata degli spettri ha portato a concludere che non vi è un sostanziale arricchimento superficiale, poiché i numeri totali di coordinazione intorno agli atomi di Rh e a quelli di Pt sono molto simili.

Gli atomi metallici hanno evidenziato la tendenza a legarsi ciascuno al proprio analogo, senza cioè dare origine a strutture metalliche

completamente casuali. Malgrado i diversi quantitativi di metallo utilizzati (es. da 4.8 a 1.5 % in Pt) i clusters hanno evidenziato, in tutti i casi, un numero medio di coordinazione intorno a 7. Si e' potuto percio' concludere che le dimensioni delle particelle sono indipendenti dal quantitativo di metallo. I numeri di coordinazione ottenuti dall'analisi della seconda e terza sfera di coordinazione di alcuni campioni (intorno a 2.3 per la seconda sfera e a 7.4 per la terza) sono molto simili ai valori previsti per clusters di forma sferica. Assumendo un modello sferico, i clusters dovrebbero essere costituiti di circa 30-34 atomi. Questo e' approssimativamente il numero massimo di atomi che possono essere contenuti in una supergabbia della zeolite. Sembra percio' ragionevole supporre che durante la riduzione ogni clusters metallico cresca fino al riempimento della supergabbia.

La tecnica Quick EXAFS e' stata utilizzata per studiare la formazione e la crescita dei clusters bimetallici supportati su zeolite NaY, durante il processo di riduzione. La riduzione, per quanto riguarda gli atomi di Rh, puo' essere divisa in due parti. All'inizio, circa tre quarti degli atomi vengono rapidamente ridotti a 40 °C, dando origine a clusters monometallici di considerevoli dimensioni (20-30 atomi). Successivamente, a partire da 100°C fino alla fine del processo (300°C), si assiste ad una graduale riduzione dei rimanenti atomi di Rh e contemporaneamente alla formazione di clusters bimetallici. Alla soglia di assorbimento del Pt invece, si assiste soltanto, a partire da 90°C ad una graduale riduzione degli atomi accompagnata dalla lenta formazione e crescita di clusters bimetallici. Alla fine della riduzione, si ipotizza la presenza di due diversi tipi di clusters: clusters monometallici di Rh e clusters bimetallici Pt-Rh arricchiti in Pt. Si puo' percio' concludere che il diverso comportamento durante il processo di riduzione influenza in maniera determinante la struttura finale dei clusters.

L'analisi EXAFS di due serie complete di clusters bimetallici Rh-Pt aventi diversi rapporti molari Rh/Pt (1/0, 7/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/1, 1/4, 1/7, 0/1) ci ha permesso di valutare l'influenza del rapporto molare sulla struttura finale dei clusters. In particolare si e' potuto riscontrare che quando il numero degli atomi di Rh e' predominante, i legami metallo-metallo non sono statisticamente distribuiti e la presenza di clusters monometallici insieme a quelli bimetallici sembra probabile. La predominanza degli atomi di Pt invece, tende a favorire una distribuzione statistica dei legami metallo-

metallo e quindi in generale, la presenza di clusters bimetallici e' piu' rilevante. Questi risultati possono essere messi in relazione al processo iniziale di formazione dei clusters.

I clusters protetti da polivinilpirrolidone in soluzione colloidale sono stati preparati attraverso il metodo di "riduzione alcolica", aggiungendo acqua e etanolo ad una soluzione dei sali metallici (Pt e/o Rh) e lasciando a riflusso a 100°C per 2 ore. Un'analisi combinata EXAFS/XRD (X-ray diffraction) e' stata effettuata sui campioni mono- e su quelli bi-metallici. Le due tecniche si sono rilevate complementari. I clusters di Rh sono di dimensione assai ridotte ( $d \approx 15 \text{ \AA}$ ) e sono molto sensibili all'aria, originando particelle di ossido di Rh. I clusters di Pt, invece, sono stabili all'aria e le loro dimensioni sono molto piu' notevoli (160  $\text{\AA}$ ). Gli spettri EXAFS dei campioni bimetallici mostrano chiaramente la sovrapposizione tra due diverse sfere di coordinazione, rivelando cosi' la presenza di particelle bimetalliche. I risultati delle analisi EXAFS e XRD effettuate sul campione bimetallico possono essere spiegati soltanto assumendo la presenza di diversi tipi di clusters. Si ipotizza infatti la contemporanea presenza di grandi clusters monometallici di Pt (120  $\text{\AA}$ ), e di clusters monometallici di Rh e clusters bimetallici Rh-Pt di dimensioni molto ridotte (15-20  $\text{\AA}$ ).