



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**"Catalizadores de Pt y Pd soportados sobre óxidos de Ce-Zr-La en Alúmina  
para reducción de NO"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**Ing. Químico Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola**

Tutor: Dr. Sergio Fuentes Moyado





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.

*A mis padres, Antelma Gaxiola e Isidro Yocupicio*

*A mis hermanos, Gerónimo, Elgio e Isabel*

*A mis abuelas, Clara Ruiz y Jesús Torres*

*A ti, Yannin*

*A mis familiares y amigos...*

## *Agradecimientos*

De manera muy especial un afectuoso agradecimiento a mi asesor Dr. Sergio Fuentes Moyado por brindarme la oportunidad de formar parte de este gran proyecto, por la sabia guía y por ayudar a mi realización profesional.

Al Dr. Vitalii Petranovskii y al Dr. Mario del Valle Granados, miembros de mi comité tutorial, por su sabia asesoría en la evaluación de esta tesis.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz y al Dr. Luciano Antonio Gómez del instituto de física de la UNAM por su invaluable ayuda en la medición e interpretación de la actividad catalítica.

Al Dr. Felipe Castellón Barraza por su constante y desinteresada ayuda en la realización de las mediciones de este trabajo de tesis.

A la Dra. Amelia Olivas Sarabia, por todos los consejos y asesorías brindadas para la realización de esta tesis, pero sobre todo, por brindarme la oportunidad de descubrir el mundo de las ciencias.

A la Dra. Elena Smolentseva por su apreciable apoyo técnico, además de sus valiosas discusiones, vitales para la elaboración de este trabajo de tesis.

A los técnicos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM, M.C. Eric Flores Aquino, M.C. Eloísa Aparicio Ceja, Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández, Francisco Ruiz, Gumesindo Vilchis, L.I. Margot Sainz Romero, M.C. Juan Peralta, M.C. Carlos González, Delia Rochín, Fis. Jorge Palomares y M.C. Pedro Casillas por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo.

A Pedro Huidobro Galán, técnico del área de física química de la facultad de física de la UNAM, por su apoyo técnico en la medición de actividad catalítica.

A M.C. Mario Vega Aguilar, técnico de CICESE por su apreciable ayuda en las mediciones de ICP.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico recibido durante estos años.

A ti Yannin, por el apoyo moral y emocional, pieza clave en todo momento y por mostrarme que siempre estarás ahí con ese amor incondicional y desbordante.

Pero sobre todo, a esas dos cabecitas blancas que aunque a la distancia, siempre me hacen saber que están conmigo. A ellos que siempre supieron forjar el interés del conocimiento. Gracias papás.

# CONTENIDO

Página

I.	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
	I.1 Contaminación atmosférica.....	1
	I.1.1 Problemática.....	2
	I.1.2 Óxidos de Nitrógeno (NO <sub>x</sub> ).....	4
	I.2 Antecedentes del control catalítico de emisiones.....	5
	I.2.1 Soportes.....	7
	I.2.1.1 Alúmina.....	7
	I.2.1.2 CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
	I.3 Hipótesis.....	11
	I.4 Objetivo.....	11
II.	<b>CONCEPTOS BÁSICOS</b> .....	12
	II.1 Historia de los catalizadores.....	12
	II.1.1 Definición de catalizador.....	13
	II.1.2 Actividad catalítica.....	14
	II.1.3 Selectividad catalítica.....	14
	II.2 Métodos de preparación de los catalizadores.....	15
	II.2.1 Sol-gel como método de síntesis del soporte.....	15
	II.2.2 Intercambio iónico como método para depositar el metal noble.....	18
	II.3 Técnicas de caracterización.....	20
	II.3.1 Espectrometría de masas con plasma por acoplamiento Inductivo (ICP-AES).....	20
	II.3.2 Difracción de rayos-X (DRX).....	21
	II.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	24
	II.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	27
	II.3.5 Área superficial por adsorción de N <sub>2</sub> (BET).....	28
	II.3.6 UV-Vis en el modo reflectancia difusa (DRS).....	30
III.	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	35
	III.1 Preparación de los catalizadores.....	35
	III.1.1 Síntesis de los soportes por sol-gel.....	35
	III.1.2 Incorporación del Pt y Pd por intercambio iónico.....	36
	III.1.3 Tratamiento térmico de los catalizadores.....	36
	III.2 Técnicas de caracterización.....	36
	III.2.1 Espectrometría de masas de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	37
	III.2.2 Difracción de rayos-X (DRX).....	37
	III.2.3 Área superficial por adsorción de N <sub>2</sub> a -196°C.....	38
	III.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	38

## CONTENIDO (CONTINIACION)

Página

III.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	38
III.2.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	38
III.2.7 Actividad Catalítica.....	38
IV. <b>RESULTADOS</b> .....	40
IV.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	40
IV.2 Area superficial BET.....	41
IV.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	43
IV.4 UV-Vis en reflectancia difusa.....	48
IV.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	53
IV.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	64
IV.7 Actividad catalítica en la reducción de NO con CO.....	69
IV.7.1 Comparación de los catalizadores reducidos vs los oxidados.....	82
V. <b>CONCLUSIONES</b> .....	85
VI. <b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	87
<b>APENDICE</b> .....	95
Tarjeta de datos de difracción de rayos-X 28-0271 para Ce-Zr.....	95
Tarjeta de difracción de rayos-X 80-0955 para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	96
Tarjeta de difracción de rayos-X 04-0802 para Pt.....	97
Tarjeta de datos de difracción de rayos-X 65-5261 para PdO.....	98

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Contaminación por diversas fuentes de NO <sub>x</sub> .....	2
2. Diagrama de energía potencial hipotética de una reacción exotérmica X+Y→Z.....	13
3. Diagrama esquemático de los diferentes pasos en el proceso de preparación sol-gel.....	17
4. Esquema de una familia de planos que cumplen con la ley de Bragg para la radiación en un ángulo $\theta$ .....	23
5. Esquema representativo del fenómeno de fotoemisión de electrones en XPS.....	25
6. Esquema de un TEM.....	28
7. Esquema que ilustra el fenómeno de reflectancia difusa.....	30
8. Sistema de reacción en flujo continuo y análisis de resultados.....	39
9. DRX de los soportes CZL/A, CZ/A y comparación con tarjetas de base de datos.....	44
10. Comparación del pico (111) de las muestras CZL/A y CZ/A.....	45
11. DRX del soporte L/A. La línea punteada representa a la lantana y la línea punteada representa a la alúmina.....	46
12. Difractograma de los soportes impregnados con Pt al 1 y 0.5% en peso.....	47
13. Difractograma de los soportes impregnados con Pd al 1 y 0.5% en peso.....	48
14. UV-Vis de los soportes en el modo reflectancia difusa.....	49
15. Tangente de la curva en UV-Vis.....	50
16. Espectros UV-Vis de los catalizadores de Pd.....	52
17. Espectros UV-Vis de los catalizadores de Pt.....	53
18. Espectro general del catalizador CZ/A-1%Pd (XPS).....	54
19. Espectro XPS de Ce en el catalizador CZ/A-1%Pd.....	55
20. Espectro XPS de Zr en el catalizador CZL/A-1%Pd.....	56
21. Espectro XPS de La en el catalizador L/A-1%Pt.....	57
22. Espectro XPS de La en el catalizador CZL/A-1%Pd.....	58
23. Espectro XPS de Al en el catalizador CZL/A-1%Pd.....	59
24. Espectro XPS de Al y Pt en el catalizador CZL/A-1%Pt.....	60
25. Espectro XPS de Pd en el catalizador CZL/A-1%Pd.....	61
26. Espectro XPS de Pd en el catalizador L/A-1%Pd.....	62
27. Comparación de la densidad electrónica de acuerdo al promotor usado en Pd.....	63
28. Imagen TEM del catalizador CZL/A-1%Pt con su patrón de difracción (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	65

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACION)

	Página
29. Imagen TEM del catalizador CZL/A-0.5%Pd y su patrón de difracción (Ce-Zr).....	65
30. Imagen TEM del catalizador CZL/A-1%Pd. Cristal de soporte (aprox. 9nm) y punto negro, posiblemente partícula de Pd.....	66
31. Imagen TEM del catalizador CZ/A-1%Pd y su patrón de difracción (Ce-Zr).....	67
32. Imagen TEM del catalizador L/A-1%Pt y su patrón de difracción (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	68
33. Imagen TEM del catalizador L/A-1%Pt y su patrón de difracción (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	68
34. Actividad catalítica de los soportes tratados en atmósfera reductora.....	70
35. Actividad catalítica de los catalizadores de Pt tratados en atmósfera reductora....	72
36. Comportamiento general en el consumo demostrado por catalizadores en los que se propone formación de isocianatos –NCO.....	74
37. Actividad catalítica de los catalizadores de Pd tratados en atmósfera reductora....	76
38. Selectividad en función de la temperatura para soportes.....	79
39. Selectividad en función de la temperatura para los catalizadores de Pt.....	80
40. Selectividad en función de la temperatura para los catalizadores de Pd.....	81
41. Actividad catalítica de los catalizadores de Pt y Pd oxidados y reducidos.....	82
42. Actividad catalítica de los catalizadores de Pt y Pd oxidados y reducidos.....	83



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos por fuente (toneladas por año) 1995,1996,1998,2002.....	3
2.	Ventajas y desventajas de sol-gel como método de síntesis.....	18
3.	Análisis Cuantitativo elemental de los catalizadores mediante ICPS-AES.....	40
4.	Áreas superficiales ( $m^2/g$ ) de los soportes y catalizadores determinados mediante el método BET.....	42
5.	Diámetro de partícula de la señal más intensa de los soportes y catalizadores.....	45
6.	Comparación de energía superficial, $E_{Brecha}$ , Tamaño de partícula (DRX) de la alúmina.....	51
7.	Datos de las tablas JCPDS-ICDD para óxidos de Ce-Zr y Al.....	67
8.	Actividad catalítica CZL/A0.5%Pd reducido en $H_2$ (datos de cromatografía de gases).....	73

# I. INTRODUCCIÓN

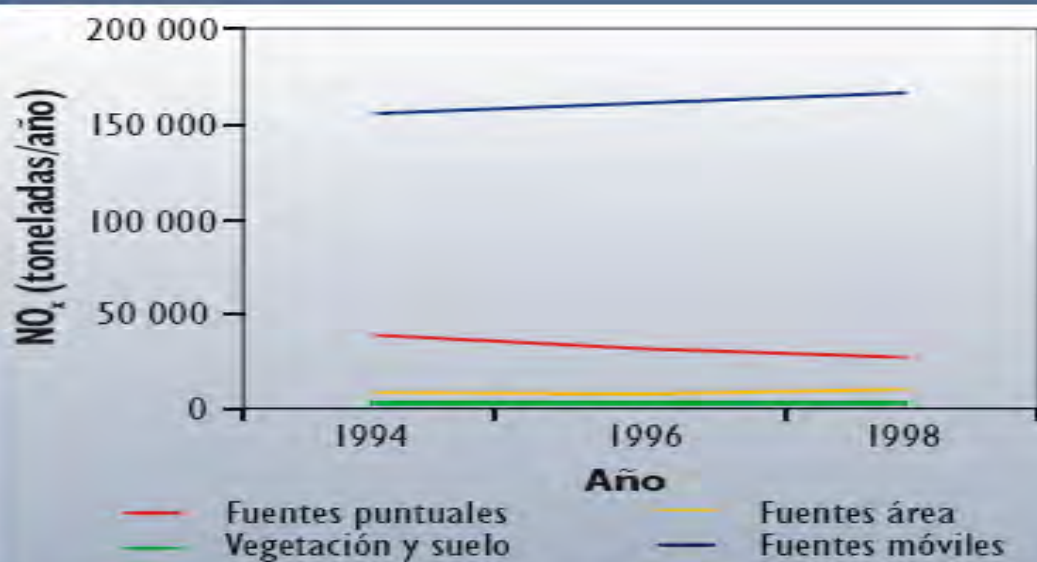
## I.1 Contaminación atmosférica

En la actualidad, hablar de contaminación atmosférica es hablar de uno de los desafíos más grandes que el hombre se ha planteado resolver, y hablar de actualidad, es hablar de este punto de inflexión en el tiempo que es tan decisivo en la historia de la humanidad y que está cambiando a un ritmo sin precedentes el modo de vida de la sociedad. Es claro que la mayor parte de las personas está al tanto de lo que está pasando con la calidad del aire que respiramos y las consecuencias nocivas que los números negativos en este aspecto traen a nuestra salud y al planeta. La mayoría de las personas son conocedoras de los famosos términos: “gases de efecto invernadero”, “ hoyo en la capa de ozono”, “Clorofluorocarbonos”, etc., que han puesto a la comunidad mundial al tanto de lo que está pasando como consecuencia de la actividad humana. En nuestra loca carrera por la industrialización, hemos llenado de artefactos que nos facilitan cada uno de los aspectos de nuestra vida cotidiana; lamentablemente, estamos en el punto en que las repercusiones de nuestros actos hablan por sí solos y es ahora que pensamos a futuro, en lo que le vamos a heredar a las generaciones que vienen después de nosotros, el tan famoso “desarrollo sustentable”, el pensar en todo momento de manera ecológica, tratando de aminorar las consecuencias que tengan cada uno de nuestros actos sobre el entorno.

Ahora definamos explícitamente de lo que hablábamos:

La contaminación atmosférica se define como la carga dada a la atmósfera por la adición de gases o partículas sólidas o en suspensión en proporciones distintas a las naturales, como efecto del consumo excesivo de combustibles.

Las emisiones que contaminan a la atmósfera, pueden ser clasificadas por su origen, en naturales y antropogénicas; o por su fuente de emisión, en móviles y puntuales. La contaminación atmosférica vino de la mano del crecimiento poblacional y de la revolución industrial, mismos que han sido la principal fuente del aumento de las emisiones antropogénicas [1].



**Fuente:** Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. **Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, 1998.** Gobierno del Distrito Federal. México, 2002.

**Tabla 1. Inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos por fuente (toneladas por año). 1995, 1996, 1998, 2002.**

	Fuente	Partículas	SO <sub>2</sub>	CO	Nox	HC	Pb	Total
<b>ZMVM 1996</b>	Industria	5406	15527	8706	16159	16238	Nd	62036
	Gen. Electricidad	294	103	797	12507	41	Nd	13742
	Servicios	337	3587	1178	7832	234991	Nd	247925
	Transporte	7745	5197	2404226	84961	193100	Nd	2695229
	Fuentes naturales	18072	na	Na	Nd	134673	Na	152745
	<b>Total</b>	<b>31854</b>	<b>24414</b>	<b>2414907</b>	<b>12459</b>	<b>579043</b>	<b>Nd</b>	<b>3171677</b>
<b>ZMG 1995</b>	Industria	1595	5506	1322	3148	4269	Nd	15840
	Servicios	40	118	729	218	57248	Nd	58353
	Transporte	5845	2461	895991	33820	82318	115	1020550
	Suelos	294304	na	Na	Nd	na	Na	294304
	<b>Total</b>	<b>301784</b>	<b>8085</b>	<b>898042</b>	<b>37186</b>	<b>143835</b>	<b>115</b>	<b>1389047</b>
<b>ZMM 1996</b>	Industria	45638	24565	2687	7117	5526	Nd	85533
	Gen. Electricidad	308	3432	594	11432	52	Nd	15818
	Servicios	16	nd	8	458	36660	Nd	37142
	Transporte	5941	2469	904473	34268	83137	116	1030404
	Suelos	763725	na	Na	Nd	na	Na	763725
	<b>Total</b>	<b>815628</b>	<b>30466</b>	<b>907762</b>	<b>53275</b>	<b>125375</b>	<b>116</b>	<b>1932622</b>
<b>ZMVT 1996</b>	Industria	1253	8667	203	2188	3406	Nd	15717
	Servicios	15	206	159	62	16108	Nd	16550
	Transporte	2396	1649	268380	19139	26967	97	318628
	Suelos	119711	na	Na	Nd	na	Na	119711
	<b>Total</b>	<b>123375</b>	<b>10522</b>	<b>268742</b>	<b>21389</b>	<b>46481</b>	<b>97</b>	<b>470606</b>
<b>Cd. Juarez 1996</b>	Industria	202	427	841	1311	2390	Nd	5170
	Gen. Electricidad	8	289	20	82	5	Nd	405
	Servicios	281	1834	2055	802	19244	Nd	24216
	Transporte	1020	1596	449844	23920	54593	Nd	530873
	Suelos	45096	na	Na	Nd	na	Na	45096
	<b>Total</b>	<b>46607</b>	<b>4146</b>	<b>452760</b>	<b>26115</b>	<b>76132</b>	<b>Nd</b>	<b>605760</b>
<b>Mexicali, B.C. 1996</b>	Industria	1994	2849	4721	1537	1407	Nd	12508
	Fuentes de área	61932	11	18944	735	15379	Nd	97001
	Transporte	515	937	243073	14927	31184	Nd	290636
	Suelos, Vegetación	20548	na	Na	1348	3441	Nd	25337
	<b>Total</b>	<b>84989</b>	<b>3797</b>	<b>266738</b>	<b>18547</b>	<b>51411</b>	<b>Nd</b>	<b>425482</b>
<b>Tijuana- Rosarito, B.C. 1998</b>	Industria	3299	21633	617	3501	8329	Nd	37379
	Servicios	23563	7626	17157	1649	31304	Nd	81299
	Transporte	1214	949	281917	23501	36908	Nd	344489
	Suelos, Vegetación	1273	Na	Na	145	1195	Nd	2613
	<b>Total</b>	<b>29349</b>	<b>30208</b>	<b>299691</b>	<b>28796</b>	<b>77736</b>	<b>Nd</b>	<b>465780</b>

ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México; ZMVT: Zona Metropolitana del Valle de Toluca; ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara; ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

Para la ZMVM, Mexicali y Tijuana-Rosarito solo se incluyen las partículas menores a 10 µm.

### 1.1.2 Óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>)

Los óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, *colectivamente* conocidos como NO<sub>x</sub>) son producto de la acción a alta temperatura entre el nitrógeno y el oxígeno que se da durante la generación de electricidad en una central eléctrica, en las refinерías de petróleo y otras operaciones industriales, la combustión de hidrocarburos en motores de combustión interna (abastecidos de gasolina) y motores a diesel; los automotores pueden llegar a ser tan "eficientes" que hasta el nitrógeno del aire, gas poco reactivo resulta oxidado durante la combustión.

Independientemente del mecanismo de formación, el NO es el óxido de nitrógeno que se forma mayoritariamente, aunque esta especie se oxida a NO<sub>2</sub> con facilidad incluso a temperatura ambiente según la reacción:



El óxido nítrico constituye alrededor del 90-95% del total de las emisiones de NO<sub>x</sub> de las fuentes de combustión, es un gas incoloro, insoluble en agua y con un olor característico muy fuerte. Siendo el compuesto inicial de todos los demás óxidos de nitrógeno.

Los NO<sub>x</sub> son los contaminantes atmosféricos primarios; estos se pueden disolver en agua para formar ácidos nítricos y nitrosos, los cuales son por consecuencia, contaminantes secundarios, que junto con los sulfuros y el ácido sulfúrico están presentes en la lluvia ácida. Los óxidos de nitrógeno también se pueden combinar con los hidrocarburos no consumidos y con la ayuda de la luz del sol producen *smog fotoquímico*, el cual se puede ver como neblina alrededor de las ciudades durante el verano; constituyendo uno de los más graves problemas, ya que si las emisiones de NO antropogénicas son comparables cuantitativamente a las emisiones naturales, su impacto al medio ambiente es mayor, ya que se producen en zonas muy concretas del planeta.

El dióxido de nitrógeno también se forma en cantidades menores: este es un gas café, soluble en agua y extremadamente venenoso, el cual se forma rápidamente cuando el óxido nítrico entra a la atmósfera. Los motores de diesel y algunos a gasolina operan bajo condiciones de quemado pobre, donde hay 10-15% más oxígeno del que se necesita para quemar todo el combustible [2]. El NO<sub>2</sub> puede causar bronquitis, neumonía, susceptibilidad a infecciones virales (como gripe) y alteraciones del sistema inmunológico

Los  $\text{NO}_2$  y los compuestos orgánicos volátiles reaccionan generando ozono, especie altamente irritante a las mucosas y los ojos.

El ozono también se puede generar como consecuencia de la descomposición fotolítica del  $\text{NO}_2$  de la siguiente manera:



La mayor parte de las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera (entre 75 y 93%) son generadas en Norteamérica y Europa. Las emisiones de origen natural se deben principalmente a la combustión de biomasa, a actividades microbianas y a descargas eléctricas naturales [3]

Los óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , no son producto de la combustión; estos se forman cuando la presión y la temperatura son muy altas. Controlar las emisiones de  $\text{NO}_x$  es difícil y el único método es reducir la compresión y temperatura de la combustión. Sin embargo el motor es un convertidor térmico que libera la energía de la gasolina en forma de calor y la emplea en forma de gases expandidos para empujar el pistón y propulsar el vehículo; si se disminuyera la presión y la temperatura máxima de combustión, entonces no utilizaríamos toda la energía de la gasolina, reduciendo así la eficiencia del motor.

## **I.2 Antecedentes del control catalítico de emisiones**

En la década de los 70's, los fabricantes de automóviles trataron de controlar las emisiones de  $\text{NO}_x$ , CO e HC's hacia la atmósfera, solo con hacerle modificaciones al motor. La mayoría concluyó que no es posible cumplir con la normativa vigente, sin tener un ajuste operacional del motor que no vaya en detrimento de la eficiencia del mismo. La solución se encontró al modificar el motor con un sensor de oxígeno ( $\text{ZrO}_2$ ) y la inserción de un catalizador de tres vías (TWC por sus siglas en inglés). El sensor de oxígeno mide el contenido de  $\text{O}_2$  en el gas de escape y utilizando este valor, la computadora del motor controla la relación aire/combustible ( $A/C = 14.8/1 \pm 0.05$ ), para producir una combustión que genere un bajo contenido de  $\text{NO}_x$ , CO e HCs sobre el sistema de TWC.

Los catalizadores de tres vías son sistemas catalíticos utilizados en la depuración de emisiones contaminantes generadas por los automóviles que han llegado a ser pieza clave en la estrategia de diseño para la operación del vehículo [4]. El nombre que reciben estos catalizadores deriva de la función que los mismos desempeñan, la cual es convertir los hidrocarburos no quemados (HCs) y el monóxido de carbono (CO), a sustancias no tóxicas como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua (H<sub>2</sub>O); así como convertir los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a nitrógeno (N<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>) [5]. Los TWC consisten de un monolito metálico o cerámico con un recubrimiento catalítico formado por metales nobles que se soportan en diferentes fases de óxidos.

Los primeros convertidores catalíticos que se introdujeron al mercado fueron aquellos basados en platino (Pt) y paladio (Pd) soportados en alúmina ( $\gamma$ -alúmina), que son adecuados solo para la conversión de HC a agua y CO<sub>2</sub>; así como el convertir CO a CO<sub>2</sub>, razón por la cual se conocían como catalizadores de oxidación.

En el momento en el que se requirió la reducción de los NO<sub>x</sub>, es cuando surgió el rodio (Rh) como tercer metal noble en la catálisis. Además de generar menor cantidad de amoníaco que los convencionalmente usados, Pt y Pd, resultó dar muy buenos resultados en la reducción de los NO<sub>x</sub>. Estos catalizadores requieren de un sensor de oxígeno para mantener constante la relación aire/combustible, lo que permite la conversión simultánea de los tres contaminantes (CO, HC y NO<sub>x</sub>).

Se sabe que el Pt y el Pd también pueden reducir los NO<sub>x</sub>, sólo que en menor eficiencia que el Rh [6-7]. Sin embargo, el estudio de los catalizadores para mejorar sus propiedades catalíticas ha arrojado buenos resultados; por ejemplo, Muraki reportó que la adición de lantana (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) incrementa la reducción de NO en catalizadores de paladio soportados en  $\alpha$ -alúmina [8].

Uno de los factores más apremiantes a la hora de tomar en cuenta tal o cual compuesto, es su disponibilidad. Se sabe por ejemplo que la cantidad de Rh en las minas comparado al Pt es menor; es por eso que cuesta más, razón por la cual se está dirigiendo la investigación hacia disminuir su uso o encontrar el reemplazo a éste con los mismos resultados [9]; De hecho el 75% del costo de los catalizadores para el control de emisiones en los automóviles es debido al alto

valor de los metales preciosos [10]; como consecuencia el estudio y mejora de los catalizadores a base de Pd se ha disparado, pues el Pd presenta un bajo costo comparado con el Pt y el Rh. Además, es el que mantiene mayor eficiencia trabajando a bajas temperaturas en comparación con otros catalizadores de metales nobles tales como los basados en Pt y Rh [11].

En investigaciones recientes se han usado metales nobles con la adición de bario y soportados sobre óxidos como la alúmina o los de tierras raras, para el control de los NO<sub>x</sub>. [12-14]. Se han buscado nuevas alternativas a la baja conversión de los NO<sub>x</sub> de los metales nobles, comparados al Rh; fue entonces que se encontró que éstos presentan un comportamiento ligeramente distinto cuando se les añade Ba y con base en esto se argumenta que el Ba funciona como una trampa de NO<sub>x</sub> en el catalizador, cuando éste se encuentra oxidando el CO y los HC y cuando se da un periodo pobre de oxígeno, es cuando se liberan los NO<sub>x</sub> que estaban atrapados en el Ba y se reducen en la atmósfera pobre en oxígeno.

### **I.2.1 Soportes**

El papel primario del soporte es el de reducir la movilidad de las partículas metálicas depositadas sobre él y disminuir su tendencia a aglomerarse; un segundo papel del soporte sería cuando en algunos casos participe activamente en el mecanismo de reacción por el ciclo redox de los iones metal soporte [15].

#### **I.2.1.1 Alúmina:**

Los óxidos de aluminio, llamados alúmina, con la formulación química Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, constituyen uno de los soportes mayormente utilizados en catálisis, gracias a características como su gran estabilidad térmica y mecánica, propiedades tan interesantes como la de mantener altas áreas superficiales por arriba de los 1000 °C en las alúminas de transición [16]. Existen diferentes tipos de alúminas y las diferencias que presentan son: el área superficial, su distribución de tamaño de poro, propiedades de acidez superficial y estructura cristalina. Estas mismas propiedades la han hecho un soporte ideal para los metales nobles que han visto sus mayores aplicaciones como catalizadores de reducción de impacto ambiental.

La alúmina ve alterada su área superficial; la cual disminuye por efecto de los tratamientos a alta temperatura [17], sufre de una deshidratación gradual y por tanto una pérdida



irreversible del área superficial y de los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) superficiales o sitios ácidos de Brönsted. Tales transiciones de fase de la alúmina provocan una contracción de la estructura de la misma, dejando en ocasiones ocluida a la especie activa dentro de la estructura y evitando el acceso de las especies en reacción.

La alúmina se usa para suministrar una gran cantidad de área superficial a los aditivos que se le adicionen para mejorar su desempeño.

### **1.2.1.2 $\text{CeO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{La}_2\text{O}_3$**

En los últimos años ha aumentado el interés por nuevos aditivos que den a la alúmina diferentes y mejores características a las que posee; tales aditivos son el Ce, Zr, Ba, Mg, La, etc. La formación de una mezcla sólida de los iones de estos aditivos restringe la movilidad de los iones Al de la alúmina e incrementa la dispersión de los metales nobles sobre la alúmina, evitando su oclusión.

Sabemos que para que los resultados de un catalizador sean óptimos, es necesario que las condiciones de la relación aire/combustible sean lo más estrictamente estequiométricas posibles; sabemos también que esto no es fácil ya que éstos pueden pasar de condiciones ricas en combustible, a pobres, lo que representa una seria limitación para los TWC, ya que la relación estequiométrica aire/combustible oscila alrededor del punto estequiométrico  $A/C=14.6$ . La adición de  $\text{CeO}_2$  disminuye esta desventaja debido a su habilidad para trabajar como un “buffer” de oxígeno por la retención/liberación de  $\text{O}_2$ , formando la pareja redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Dicho de otra manera, debido a las vacancias de oxígeno en la interface metal-óxido de la Ceria reducida. Se sugiere que promueve la dispersión de los metales nobles, incrementa la estabilidad térmica de la alúmina como soporte, favorece la actividad catalítica en los sitios de la interface metal-soporte y promueve la remoción de CO a través de la oxidación empleando el oxígeno de la red [18-19]. La pareja  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$  provee de sitios para la activación de CO e HC's por la formación de superóxidos ( $\text{O}_2^-$ ) y peróxidos ( $\text{O}_2^{2-}$ ) [20]. Estas vacancias de oxígeno parecen ser un factor clave en la actividad, pues permiten la transferencia electrónica a los metales nobles y el oxígeno gaseoso y promueven la movilidad del oxígeno en la red del soporte [21]. La introducción de Ce en catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  previene su desactivación por medio de la aceleración de la

gasificación del coque depositado, pero si elevamos mucho el contenido de Ceria en éstos, nos encontraremos con una pérdida de área superficial [22].

Según resultados combinados de XRD y XAFS, se puede concluir que hay un orden de afinidad del  $\text{CeO}_2$  y los metales nobles, descrito de la siguiente manera:  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ru}$  [23]. Pero no en todos los casos el  $\text{CeO}_2$  actúa de la misma manera; en algunas ocasiones reducirá a los metales nobles y en otras ocasiones los oxidará. Por ejemplo,  $\text{CeO}_2$  claramente desprovee de oxígeno reduciendo al  $\text{Ag}_2\text{O}$ , formando Ag; la reducción de Ag procede a mucha más baja temperatura en  $\text{Ag}(90)/\text{Ce}(10)$  que en el  $\text{Ag}(100)$  [24]

La introducción de la Ceria y Zirconia como modificador, evita el crecimiento de los cristalitas de la fase alúmina [25], además de que permiten un significativo decremento de la temperatura en la cual inicia la catálisis (light-off) con respecto de los sistemas con alúmina como soporte [26-27]. La introducción de  $\text{ZrO}_2$  como mezcla del  $\text{CeO}_2$  ha demostrado influir positivamente sobre el área superficial y la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés) [18,28-29], además de incrementar la resistencia de la Ceria al sinterizado [30]. La formación de una solución sólida entre estos óxidos resulta en un incremento en la estabilidad térmica de especies sulfatadas enlazadas a la superficie de  $\text{Ce-ZrO}_2$  [31] y son óxidos intrínsecamente activos en la combustión de metano [21].

El  $\text{ZrO}_2$  presenta grandes posibilidades de ayudar al desempeño del soporte dando un efecto sinérgico cuando se usa como aditivo; como ejemplo, la superficie de la zirconia es más efectiva para la sorción de  $\text{NO}_2$  cuando se le compara con la alúmina; ésta, por poseer basicidad suficientemente débil, forma y almacena iones nitrato estables sobre su superficie y en el bulto. Cuando se encuentra formando catalizadores de la forma  $\text{Pt-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el metal noble sirve como oxidante de las especies de  $\text{NO}_x$  sobre la superficie, que después son transferidos al  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La captación en la alúmina se puede describir como una superficie de adsorción, mientras que la zirconia se puede catalogar como una subsuperficie de captación. Aun así, la captación de  $\text{NO}_x$  procede más efectivamente sobre el  $\text{ZrO}_2$ , que sobre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esto basándonos en el área superficial [32]. El incremento del contenido de zirconia en catalizadores  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ce-Zr})\text{O}_2$  promueve la interacción paladio-soporte por la formación de especies de PdO altamente dispersadas [25]. La adición de zirconia a  $\gamma$ -alúmina disminuye la cantidad de

sitios octaedrales de aluminio y sitios ácidos de Lewis fuertes en esta; esto también determina que su presencia en el soporte favorezca la formación de partículas simples o metálicas de Pd [33].

En catalizadores de Co la adición de lantana a la sílica ajusta la función ácida de éstos, dando como resultado un efecto benéfico sobre la actividad y la estabilidad, al evitar el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador [34].

La adición de lantana a la ceria es la de un aditivo natural. De acuerdo a análisis de difracción de rayos-X, la acción estabilizante de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en los catalizadores  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  es debida a su introducción a la red de la alúmina que retarda el proceso difusional evitando la transición de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cuya área específica es más pequeña; además, logra un efecto de activación térmica observada por un aumento en la actividad catalítica cuando se le recalcula a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  [35-36]. El  $\text{La}^{3+}$  ha sido usado para promover la estabilidad térmica y la movilidad de oxígeno (conductividad iónica) de la solución sólida  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [37-38].

La selectividad a  $\text{N}_2$  aumenta en catalizadores de Pd que contienen  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; los catalizadores conteniendo lantano promueven la reducción de NO a temperaturas por debajo de los  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ; por arriba de esta temperatura la selectividad disminuye en un 30% y aun más arriba de estas temperaturas la selectividad tiende a  $\text{NH}_3$ ; esto podría ser explicado por el hecho de que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  promueve la oxidación de Pd a bajas temperaturas. Además, se sugiere que actúa en la alúmina como un promotor textural, pues aumenta el área superficial en ésta [38]; sólo que la carga va en detrimento del orden, pues el alto contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en alúmina introduce un desorden en la estructura inicial de ésta cuando se calcina a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ; también mejora la reducibilidad, oxidación y propiedades de desorción de NO. En resumen, el papel de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en catalizadores Pd/Al-La es el de aportar átomos de N y el del Pd es el de proveer una fuente de átomos de H para regenerar las vacancias de  $\text{La}_2\text{O}_3$  [39-41].

### I.3 Hipótesis

Se propone que hay una relación directa de las propiedades catalíticas de los catalizadores preparados y:

- a) El método de preparación
- b) El diferente contenido de especies de óxidos contenidos en los soportes, ya sea Ce, Zr y La soportados en la alúmina y la carga distinta de metal noble Pt o Pd.

### I.4 Objetivos

Para darle una respuesta a la hipótesis plantearemos el siguiente objetivo general: preparar y caracterizar los catalizadores Pd/Ce-Zr<sub>(30)</sub>-La<sub>(10)</sub>-Al<sub>(60)</sub>, Pd/Ce-Zr<sub>(30)</sub>-Al<sub>(70)</sub>, Pd/ La<sub>(25)</sub>/Al<sub>(75)</sub>, Pt/ Ce-Zr<sub>(30)</sub>-La<sub>(10)</sub>/Al<sub>(60)</sub>, Pt/Ce-Zr<sub>(30)</sub>/Al<sub>(70)</sub>, Pt/ La<sub>(25)</sub>/Al<sub>(75)</sub>, con las cargas de 0.5% y 1% en peso de Pt y Pd y probarlos en la reacción de reducción de NO y por medio de los análisis obtenidos de la caracterización, encontrar relaciones con la carga de los diferentes óxidos.

Para lograr el objetivo general, planteamos los siguientes objetivos específicos:

- (i) Sintetizar los soportes como mezclas de óxidos: Ce-Zr<sub>(30)</sub>-La<sub>(10)</sub>/Al<sub>(60)</sub>, Ce-Zr<sub>30</sub>/Al<sub>(70)</sub>, La<sub>(25)</sub>/Al<sub>(75)</sub> por el método sol-gel. Añadir el Pt y el Pd en las cargas porcentuales de 0.5 y 1% por el método de intercambio iónico.
- (ii) Investigar las propiedades físicas y químicas de soportes y catalizadores que provean información de parámetros importantes en catálisis, como son área superficial, composición química de la superficie y nanoestructura.
- (iii) Investigar cuáles son las especies presentes de platino y paladio y estimar su concentración.
- (iv) Probar los catalizadores en la reacción de reducción de NO con CO y relacionar su desempeño con las propiedades investigadas.

## II. CONCEPTOS BÁSICOS

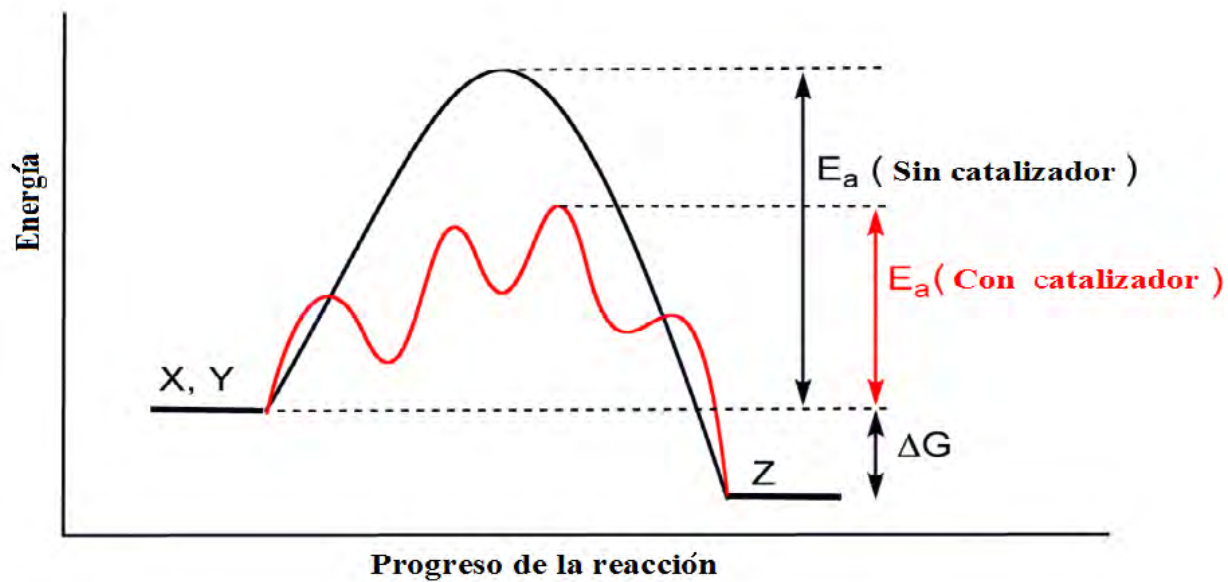
### II.1 Historia de los catalizadores

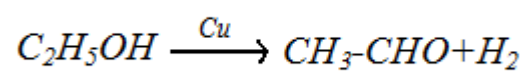
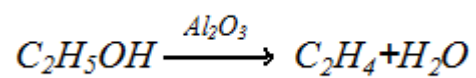
En la Edad Media, se empezaron a usar los conocimientos sobre las transformaciones de las sustancias como si se tratara de magia, pero no fue hasta el año de 1836 que Berzelius, de acuerdo a los fenómenos observados, propuso una definición de acuerdo a lo que se conocía en aquellos años y que se cita textualmente: “Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas...”. A este fenómeno físico que daba pie a lo anterior, lo llamo “fuerza catalítica” y a la descomposición de sustancias por medio de esta fuerza, la llamó “catálisis”.

La reacción catalítica más antigua conocida por la mano del hombre es la fermentación del vino, que según el análisis de los documentos más antiguos debió ser alrededor de 5000 años a.C, luego, la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón utilizando como catalizador las cenizas de madera que son ricas en óxido de potasio. En 1817 Sir Humphrey Davy reportó la formación de ácido acético al poner en contacto un hilo de platino con alcohol, en 1831 se encuentra la primera patente para la formación de  $\text{SO}_2$  catalizada por esponja de Pt; en 1910 Haber reporta la síntesis de amoníaco catalizada por el hierro y tal proceso se conoce como proceso Haber.

El estudio de estos fenómenos está en coincidencia con las aplicaciones industriales, pues en 1915 se lleva a escala industrial el proceso Haber para la obtención de amoníaco [42].

En la actualidad, gran cantidad de procesos obra del estudio de la catálisis por distintos elementos, son explotados y son de gran ayuda para la obtención a gran escala de productos que vemos en la cotidianidad de nuestros días y que a veces nos pasan desapercibidos.





$$\frac{\text{Cantidad de } X}{\text{Cantidad desaparecida de } A} = \frac{X}{A_0 - A}$$

La posibilidad de que la dirección de los productos se pueda orientar casi a voluntad, es una de las características más valiosas de los catalizadores y da la respuesta del por qué es tan extensa la investigación en catálisis.

## **II.2 Métodos de preparación de los catalizadores**

### **II.2.1 Sol-Gel como método de síntesis del soporte**

Las propiedades catalíticas de los catalizadores heterogéneos son fuertemente influidas por el método de preparación, al igual que por el tipo y calidad de los materiales de partida (precursores), ya sean de precursores orgánicos o inorgánicos. La elección del método, así como de los precursores a utilizar, depende en gran medida de las características físicas o químicas finales del catalizador que se deseen obtener.

El proceso sol-gel, de manera general, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena orgánica), a través de la formación de una superposición coloidal (sol), de tamaño de partícula de  $\sim 1-1000$  nm y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son: la complejación del metal en un estado estable en la fase líquida y la de monómero de polimerización para formar dicho gel (figura 3). Por ejemplo, los precursores comunes para el óxido de aluminio incluyen sales inorgánicas como el nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) y compuestos orgánicos tales como el sec-butóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ). En otras palabras la ruta de gelación (método sol-gel) es un proceso homogéneo que resulta en una continua transformación de una solución en un precursor sólido hidratado (hidrogel).

Son cuatro los pasos principales que deberían de ser identificados para que un precursor se convierta en un producto vía preparación sol-gel: formación de un hidrogel, su maduración, remoción del solvente y tratamiento térmico o calentamiento (fig.3). [43]

Básicamente existen tres tipos de procesos sol-gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final. Estos son:



- Alcoxidos: El ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire. Es por ello que se ha de trabajar en atmósfera controlada. Es el sistema más estudiado y se conoce el mecanismo estándar de reacción
- Carboxilatos: El ligando es un ácido orgánico desprotonado. Son compuesto poco volátiles y de difícil descomposición.
- Diketonas: Son compuestos con dos oxígenos resonantes con una gran capacidad quelante, alta volatilidad y gran capacidad polimerizante cuando están coordinadas con un metal, pero a su vez se descomponen a temperatura muy baja.

Por supuesto, existen variantes en las cuales no se procede de una suspensión si no de una solución. El comportamiento es similar, ya que los coloides presentan un movimiento caótico (difusión Browniana) dependiente de las colisiones con las otras partículas, debido a que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de naturaleza débil, como interacciones de van der Waals y cargas superficiales. [44]

Para la formación de estas partículas nanométricas es común la hidrólisis del precursor de partida para así formar un polímero vía condensación.

El método sol-gel tiene varias ventajas prometedoras sobre otros métodos. En general el método de síntesis sol-gel ha sido reconocido por su versatilidad al permitir un mejor control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales del sólido final. La química a nanoescala, implícita, en el método sol-gel es la forma más directa para preparar materiales altamente divididos.

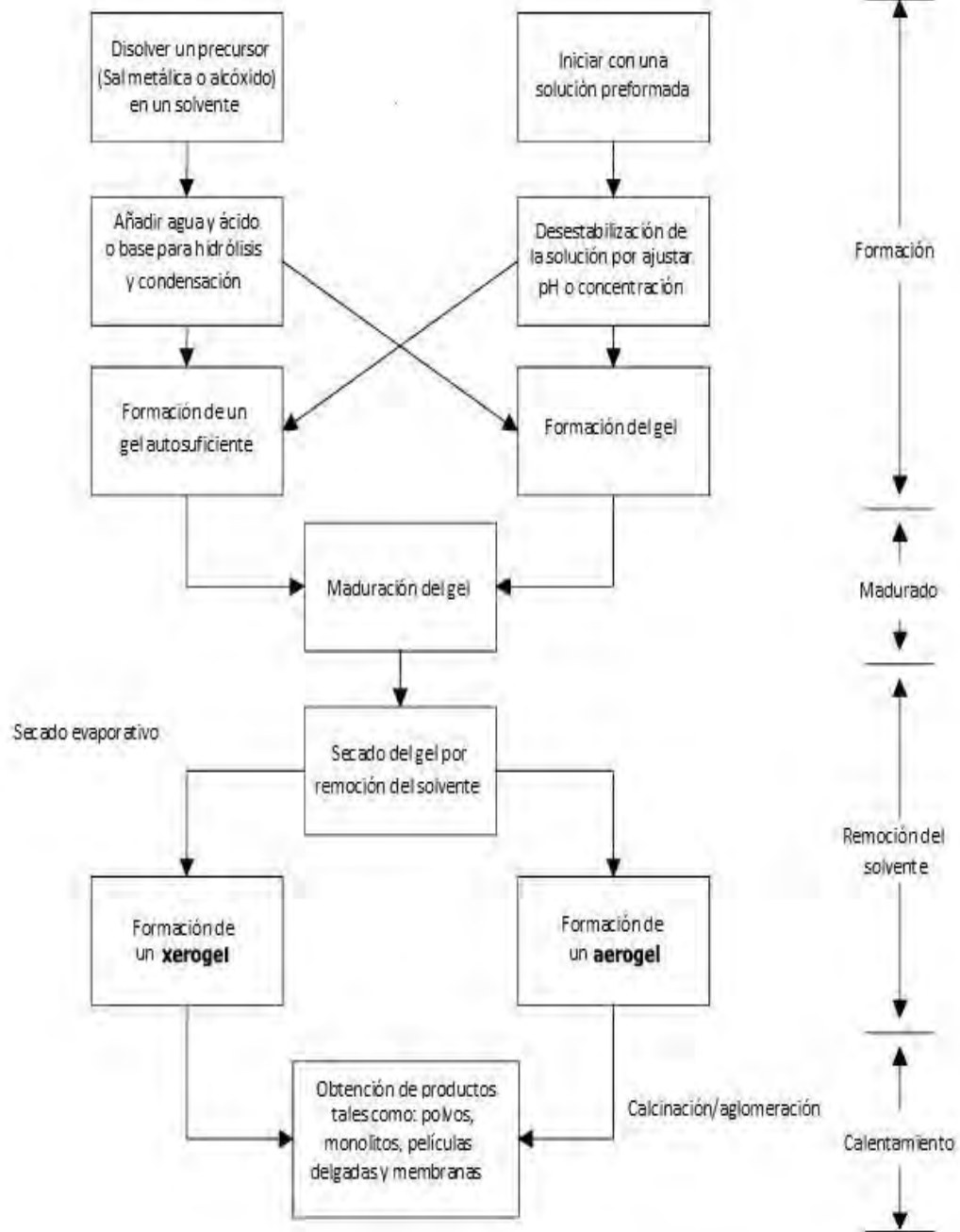


Tabla 2. Ventajas y desventajas de la síntesis por el método sol-gel.

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Homogeneidad</li> <li>-Alta pureza</li> <li>-Buen control de la estequiometria</li> <li>-Tamaño de partícula nanométrico</li> <li>-Residuos facilmente eliminables</li> <li>-Obtención de formas muy variadas</li> <li>-Ocurre a baja temperatura.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Óxidos porosos</li> <li>-Sustancias peligrosas a veces tóxicas</li> <li>-Parámetros experimentales numerosos</li> <li>-Costo de los materiales</li> </ul>

La mayoría de los materiales sol-gel son óxidos lo cual es importante en términos de reacciones catalíticas. Aspectos importantes tales como los sitios activos en la superficie que participan en la reacción catalítica están sujetos a cambios debidos a las modificaciones en los métodos de preparación de los materiales. Los catalizadores heterogéneos son esencialmente gobernados por condiciones locales alrededor de los sitios activos, los cuales dependen en gran medida del método de preparación [45]. El método sol-gel es un método químico basado en unas condiciones experimentales suaves, es por ello que en el momento de escalarlo es muy atractivo económicamente.

### II.2.2 Intercambio iónico como método para depositar el metal noble

Los métodos de preparación de catalizadores metálicos soportados generalmente usados son: adsorción en disolución, intercambio iónico, impregnación, deposición, precipitación y coprecipitación. En general, cuando los catalizadores se preparan mediante los métodos de adsorción en disolución, cambio iónico y coprecipitación, se obtiene una distribución de tamaño de partícula más estrecha que por el método de impregnación.

El intercambio iónico consiste en reemplazar un ion en una interacción electrostática con la superficie de un soporte por otra especie iónica. El soporte conteniendo un ion A es sumergido en un volumen en exceso (comparado al volumen del poro) de una solución que contiene un ion B que va a ser introducido. El ion B gradualmente penetra en el espacio del poro del soporte y

toma el lugar del ion A, el cual pasa a la solución, hasta que se establece un equilibrio correspondiente a una distribución dada de los dos iones entre el sólido y la solución.

La mayoría de los soportes sólidos son óxidos. Estos se comportan como intercambiadores iónicos cuando su superficie tiene cargas eléctricas. Se pueden distinguir dos categorías: (1) intercambiadores naturales y (2) óxidos anfóteros.

Los intercambiadores naturales están compuestos de una estructura que tiene cargas eléctricas neutralizadas por iones de carga opuesta. Para las zeolitas por ejemplo, estas cargas son negativas, debido al ambiente particular del aluminio. El aluminio, como el silicio, está efectivamente situado en el medio de un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno, los cuales proveen cuatro cargas negativas, mientras el aluminio por sí solo tiene solo tres cargas positivas. El tetraedro ( $\text{AlO}_4$ ), por tanto, es portador de una carga negativa distribuida en los átomos de oxígeno y esta carga es neutralizada por la presencia de varios cationes,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.

Estos cationes no están definitivamente ligados a la estructura y pueden ser reemplazados por otros cationes durante un proceso de intercambio iónico. Sean cual sean las condiciones de intercambio, y en particular el pH, las zeolitas son intercambiadores de cationes y tienen un número constante de sitios de intercambio, el cual es equivalente al número de átomos de aluminio en su estructura.

Existen intercambiadores iónicos distintos de las zeolitas; las arcillas y silicatos son intercambiadores de cationes, mientras que las hidrotalcitas son intercambiadores de aniones. En las zeolitas el número de sitios de intercambio no es dependiente del pH.

Los óxidos de la superficie en contacto con el agua están generalmente cubiertos con grupos hidroxilo los cuales pueden estar esquemáticamente representados como S-OH donde S puede ser Al, Si, Ti, Fe, etc. Algunos de estos grupos podrían comportarse como ácidos de Bronsted, mientras los otros grupos hidroxilo se pueden comportar como bases de Bronsted, dando lugar a las siguientes ecuaciones:



La carga de la superficie resultante que surge de un exceso de un tipo de sitio cargado sobre el otro, es función del pH de la solución. Existe un valor dado de pH para el cual la partícula no está cargada totalmente. Este valor es característico de los óxidos y es llamado punto

de carga cero (PZC por sus siglas en inglés) del óxido. Hay alguna variación en la literatura con respecto al punto de carga cero que algunas veces también se le llama punto isoeléctrico (IEP, por sus siglas en inglés). Cuando las partículas de óxido son suspendidas en una solución acuosa con un  $\text{pH} > \text{PZC}$ , las partículas del óxido tienden a cargarse negativamente y a adsorber cationes. Por el contrario, en un valor de  $\text{pH} < \text{PZC}$ , se favorece la adsorción aniónica. Los valores reportados para la  $\gamma$ -alúmina están en el intervalo de 7 y 9, dependiendo de la activación térmica y las impurezas. Entonces la alúmina es anfotérica y puede adsorber tanto cationes como aniones. Los valores de la sílica están entre 1.5 y 3 por lo cual la sílica solo adsorbe cationes. Esto muestra que la absorción de cationes sólo se da para valores de pH superiores a 7[46].

### **II.3 Técnicas de caracterización**

#### **II.3.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)**

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo ICP (del inglés Inductively Coupled Plasma atomic emission spectroscopy) fue desarrollada en los 80's para combinar la fácil introducción de la muestra y el fácil análisis de la tecnología ICP con la exactitud y bajos límites de detección del espectrómetro de masas. El instrumento resultante es capaz de realizar un análisis multielemental, a menudo en el nivel de las partes por trillón. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo costo económico; se puede analizar la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en pocos minutos. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones metálicos. El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por un espectrómetro de masas cuadrupolar.

El sistema de inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador. Este sistema consigue la atomización, por efecto Venturi, del flujo del líquido que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica.

Se puede definir un plasma como cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura ( $8000^\circ \text{C}$ ) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros ó átomos excitados. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia.

El nebulizador perfora el plasma y las moléculas de muestra son calentadas por conducción y radiación cuando atraviesan el plasma. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5000 a 7 000 K. El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado  $M^+$ . Cuando las partículas regresan al estado simple emiten radiación, la cual es detectada y da lugar a un espectro de líneas; la localización de las líneas provee información cualitativa y la intensidad de las líneas permite la cuantificación.

### **Análisis Cuantitativo**

Este método se caracteriza por usar estándares de calibración externa. Para análisis de las sustancias, estas se deben disolver en un ácido simple o en una matriz acuosa. Antes es necesario preparar las soluciones estándar que cubran todo el intervalo de concentraciones esperado. Para el análisis de una muestra sólida el estándar debe tener una matriz igual que las muestras desconocidas. Los estándares acuosos deben estar suficientemente diluidos ( $<2000 \mu\text{g/mL}$  de SDT). Por encima de este nivel, los efectos de viscosidad y matriz pueden ser significantes.

### **Preparación de muestras para ICP-AES.**

Las operaciones de preparación de muestras van a ir en función del tipo de muestra que se considere (sólida o líquida). Para la mayoría de las muestras sólidas es necesaria la disolución siendo una de las operaciones más comunes en laboratorios de química analítica.

Se utilizan ácidos minerales fuertes para la digestión de la muestra. Se combinan de forma apropiada. Generalmente se realiza en cápsulas que resisten los incrementos de presión, temperatura y el ataque de los ácidos. Un método alternativo es la fusión de la muestra con álcalis seguido por la disolución en un ácido diluido. Este método es eficaz en la digestión de minerales refractarios y minerales.

### **II.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)**

La difracción es un fenómeno de las ondas, que consiste en la dispersión de éstas, cuando interaccionan con un objeto ordenado (he aquí su aplicación para el análisis de cristales). Esto ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras hasta las ondas electromagnéticas, como la luz.

Al hablar de rayos x nos referimos a una radiación de muy alta energía y por tanto, de pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos, por lo cual es posible su aplicación en la exploración de la naturaleza de la estructura molecular. Cuando un

haz de rayos x incide sobre un material sólido, puede ser que parte de este haz se disperse en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción, si el material que estamos analizando tiene una disposición ordenada de sus átomos y por lo tanto se cumplen las condiciones de difracción. Todo esto viene explicado y fundamentado en los principios de difracción propuestos por la ley de Bragg.

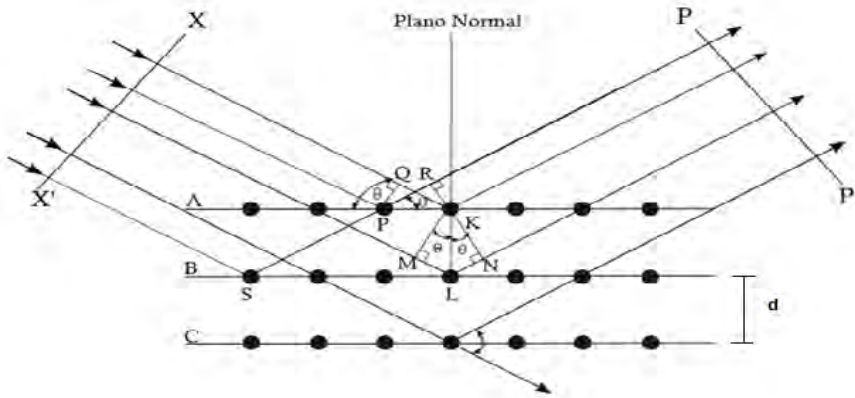
La ley de Bragg es una alternativa, igualmente válida y por tanto, es una manera completamente equivalente de expresar la condición de difracción, la cual postula que la dispersión de todas las unidades dispersadas debe estar en fase para que ocurran. Además que son más fácil de aplicar que las ecuaciones de Laue en la mayoría de los experimentos de difracción [47]

Si hacemos incidir un haz de rayos x sobre una muestra periódica (cristalina) que tiene una familia de planos atómicos que son paralelos y que están definidos por los índices de Miller (hkl) formara un ángulo  $\theta$  con respecto al plano. El que se muestre como  $2\theta$ , es porque el ángulo que se forma entre el haz incidente y el haz difractado es dos veces el angulo existente entre el haz incidente y el plano del cristal. Existe otro fenómeno que es necesario que se reproduzca para que se lleve a cabo el fenómeno de la difracción y es que exista interferencia constructiva entre los haces difractados, dicho de otra manera, que vayan en la misma fase; cuando esto no sucede las ondas se aniquilan mutuamente (desfasadas). La interferencia constructiva sólo sucede entre aquellas difracciones en que la diferencia de las trayectorias de los rayos sean múltiplos de  $\lambda$ ; dicho de otra manera, digamos que suele haber interferencia constructiva, cuando la diferencia de camino óptico ( $\overline{ML}$  y  $\overline{LN}$ ) sea múltiplos de  $\lambda$  (ver figura 4).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ec. 9})$$

De acuerdo a la ley de Bragg y a su fórmula, nos damos cuenta que la condición para que se dé la difracción de los rayos X incidentes, es que el ángulo de tal haz incidente cumpla con la condición de difracción, expresada de la manera siguiente:

$$\text{Sen}\theta = n\lambda/2d \quad (\text{Ec. 10})$$



$$K\lambda$$

$$B\cos\theta$$



Ahora, como todos los compuestos cristalinos tienen su difractograma característico, la identificación del compuesto se hace en base a la comparación del espectro obtenido con la base de datos recabada a través de muchos años de investigación identificando la coincidencia de los picos arrojados por la base de datos y los obtenidos experimentalmente. Con esta técnica podemos obtener información de las fases presentes en la muestra (cualitativa y cuantitativa), transiciones de fase, **tamaño de partícula**, diagramas de fase, etc.

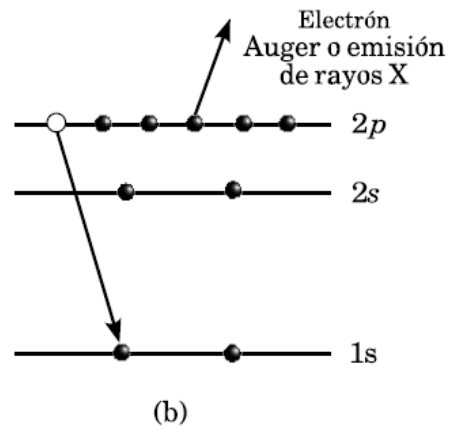
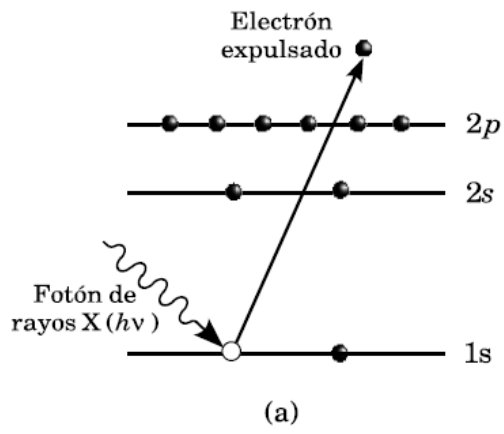
Una de las aplicaciones más útiles es identificar los cambios de fase que sufre una muestra con los distintos tratamientos térmicos que le podamos aplicar.

### II.3.3 Espectroscopía de foto-electrones de rayos-X (XPS)

XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy) o también conocido con el acrónimo de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), se puede decir que es la técnica más popular de análisis químico mediante el uso de espectroscopía electrónica. Es utilizada bastante para la investigación química de superficies. Esta técnica está basada en los principios del efecto fotoeléctrico, mismos que explican fielmente cada uno de los procesos que ocurren cuando la muestra a analizar se irradia con energía. En esta técnica, la superficie del compuesto a analizar es irradiado con rayos X monoenergéticos,  $MgK\alpha$  (1253.6 eV) o  $AlK\alpha$  (1486.6 eV), en un intervalo que va de  $33^\circ$  a  $90^\circ$  con respecto a la muestra normal y los electrones son emitidos con una energía cinética característica del elemento químico del que haya salido este fotoelectrón y el orbital atómico del que haya sido expulsado (ver figura 5). Este fenómeno puede expresarse mediante la ecuación:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (\text{Ec.12})$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  es la energía de enlace del electrón y  $\phi_s$  es la función trabajo del sólido.



Es con esta técnica, con la que podemos dilucidar entre los estados de oxidación de los metales, debido a sus corrimientos y ensanchamiento poco comunes en las señales de los metales en su estado de valencia cero, aunado al análisis de estas señales es cómo podemos distinguir los distintos estados de oxidación de la muestra; es así como podemos encontrar una aplicación favorable a los catalizadores.

Para el cálculo de la concentración atómica  $C_x$  de un elemento  $x$  en superficie por esta técnica se usa la siguiente relación:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum \frac{I_i}{S_i} \quad (\text{Ec. 13})$$

En donde  $I_x$  es el área del pico y  $S_x$  la sensibilidad relativa entre el elemento y la plata;  $I_i$  y  $S_i$  son el área del pico y la sensibilidad relativa entre el elemento y la plata respectivamente, para los demás elementos presentes en el compuesto analizado.

La técnica permite:

- Calcular la estequiometría de elementos (excepto H y He) en polvos, aislantes, metales, etc.
- La identificación de picos característicos que formen la densidad de estados.
- Análisis cuantitativos de composición.

Algunas limitaciones de la técnica son:

- No es sensible al hidrógeno y helio.
- Permite sólo una profundidad superficial menor de 40nm.

En sí, XPS es una técnica que nos permite una caracterización química y analítica de los materiales sólidos. Debido al limitado perfil de alcance de los fotoelectrones y en consideración del hecho de que la parte de los catalizadores mayormente envuelta en la reacción catalítica es limitada a las capas superficiales, la técnica es particularmente útil para el entendimiento de la

estructura morfológica y electrónica de los catalizadores heterogéneos. Además, XPS es una herramienta importante para entender la dispersión de los catalizadores soportados, especialmente cuando otras técnicas tales como difracción de rayos (DRX) o quimisorción coadyuvan a dar resultados significativos. [50]

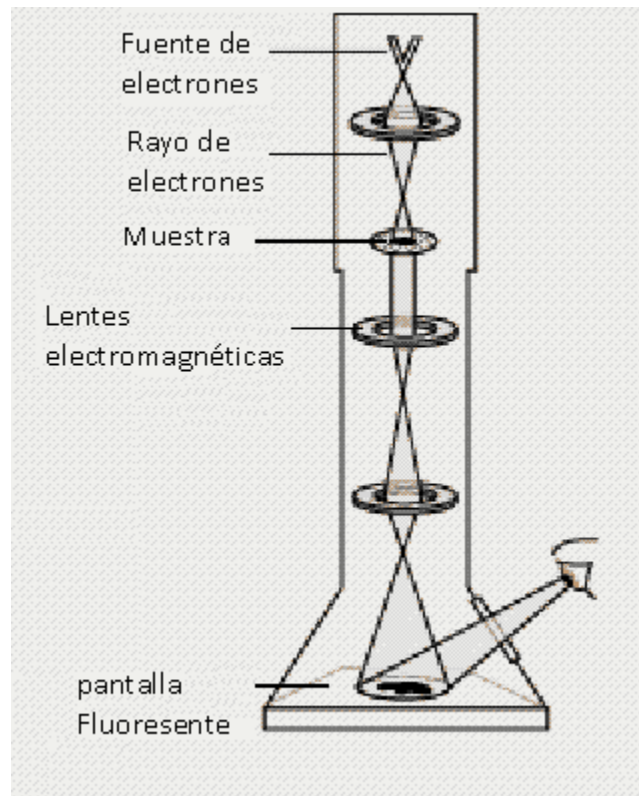
### **II.3.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).**

TEM del inglés “Transmission Electron Microscopy”. La microscopia electrónica de transmisión es una técnica que nos puede dar información de la morfología y la estructura cristalina de muestras cuidadosamente preparadas. Las imágenes reales obtienen de las orillas de los cristales en donde es posible observar los planos cristalinos de la muestra.

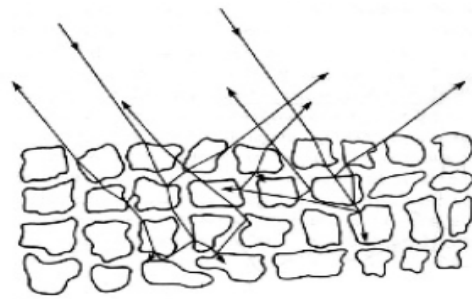
El instrumento de TEM es similar a un microscopio óptico, si se reemplazan las lentes ópticas por lentes electromagnéticas. Utiliza los electrones transmitidos y difractados para obtener imágenes, lo que es posible gracias a la naturaleza ondulatoria del electrón. Conforme se aumenta el voltaje es posible aumentar la resolución del equipo. Los electrones al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante las lentes magnéticas, esta imagen es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Como la atenuación del haz depende de la densidad y el grosor de la muestra, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la masa de la muestra, la cual subsecuentemente se amplía para formar una imagen de campo claro; dicho de otra manera, los electrones que han atravesado la muestra sin sufrir interacción alguna con ella son los que forma la imagen de campo claro. Aquellas imágenes que se forman con los electrones que se han difractado, forman la imagen de campo oscuro. En sí, la imagen en la microscopia electrónica de transmisión es el resultado de un contraste de difracción.

La microscopía electrónica es la técnica ideal para estudiar los defectos y la microestructura en los sólidos, no sólo las fronteras de grano y diferencia de fases, sino en general para entender los defectos en un intervalo muy amplio desde el orden de  $\mu\text{m}$  hasta la escala nanométrica.

En catálisis, TEM es de gran utilidad, sobre todo en catalizadores soportados ya que en general es posible detectar las partículas si hay suficiente contraste entre estas y el soporte. La



$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a c} + \left( \frac{c-1}{c n_m^a} \right) \left( \frac{p}{p^0} \right)$$



$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}$$

$\infty$

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s}$$

$\infty$



$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{ac}{s}$$

$$\log \frac{R_{estandar}}{R_{muestra}} = \log \frac{1}{R_{muestra}} + \log R_{estandar} \approx \frac{ac}{s}$$

$$A = \log \frac{1}{R} = a'c$$

$$A = \log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

después que un reflector colocado al lado de la muestra provoque que el haz de luz pase una segunda vez por la misma antes de llegar al detector.

### **Cálculo de la energía de banda prohibida (Eg)**

A fin de determinar la energía de banda prohibida se hace necesario la conversión de la absorbancia a unidades Kubelka-Munk, pues son las más adecuadas a la hora de analizar las mediciones de reflectancia difusa. Para llegar a dichas unidades se hizo necesario el uso de las ecuaciones (23), (24) y (25) [53]

$$R=1/10^A \quad (\text{Ec. 23})$$

Donde:

A= Absorbancia

R= Reflectancia.

El cálculo de la función de reflectancia se realiza con la ecuación (24)

$$f(R)= (1-R)^2/2R \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde:

f(R) = Función de reflectancia.

El cálculo para obtener las unidades Kubelka-Munk se realiza finalmente con la fórmula (25).

$$f(KM)= [F (R) hv]^2 \quad (\text{Ec. 25})$$

Así, obteniendo f(R) de la ecuación (25) y graficando las unidades Kubelka-Munk (f(KM)) contra la energía (hv), podemos extraer fácilmente la energía de banda prohibida de una muestra en polvo.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### III.1 Preparación de los catalizadores.

Los doce catalizadores que se prepararon están basados en tres distintos soportes y cada uno de ellos con dos distintos contenidos de cada uno de los metales nobles.

Los tres distintos soportes sintetizados son una mezcla de óxidos descritos de la siguiente manera:



Estos soportes se sintetizaron por el método de sol-gel utilizando precursores orgánicos y siguiendo el procedimiento reportado por Masuda[54] con unas ligeras modificaciones. Los catalizadores resultaron de añadir a cada uno de los soportes la cantidad de 0.5% y 1% en peso del precursor salino del metal noble, ya fuera Pt o Pd.

##### III.1.1 Síntesis de los soportes por sol gel

Se pesó la cantidad correspondiente para cada uno de los precursores de Ce Zr y La, según fuera el caso, por ejemplo: para el soporte #1 se usó el acetilacetonato de lantano ( $\text{La}(\text{C}_5\text{HCO}_2)_3$ , Alfa Aesar); para el #2 se usó el acetilacetonato de cerio ( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar) 2,4 pentanodionato de circonio (IV) ( $\text{Zr}(\text{C}_5\text{HCO}_2)_4$ , Alfa Aesar); para el #3 se usó el acetilacetonato de cerio, el acetilacetonato de lantano y el 2,4 pentanodionato de circonio. Hecho esto se les añadió 50 mL de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Sigma Aldrich) y se pusieron en agitación moderada por 4 horas. Posteriormente, la solución de los precursores se adicionó a una solución de sec-butóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ , Alfa Aesar) en cantidad adecuada y 50 mL de etilenglicol ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ , Faga Lab), poniéndose en calentamiento por 3 horas a 90 °C con agitación moderada y reflujo. La hidrólisis se inició al añadir 50 mL de agua desionizada gota a gota y con el fin de darle el tiempo suficiente para que se llevara a cabo la gelación del

compuesto; se dejó por 12 horas en agitación moderada, 90 °C y reflujo. Para secar el gel obtenido se hizo necesario hacer un vacío de  $10^{-2}$ Torr y se aumentó la temperatura hasta 130 °C. Al polvo que se obtuvo se le dió tratamiento térmico en flujo de  $N_2$  a 450 °C durante 12 horas y después, un segundo tratamiento térmico en flujo de  $O_2$  a 650 °C por un tiempo de 6 horas.

### **III.1.2 Incorporación del Pt y Pd por intercambio iónico.**

Se puso en un vaso de precipitado el precursor de Pt ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , 99.9%, Alfa Aesar) en la cantidad necesaria, se aforó a 50 mL con agua desionizada y se calentó hasta 50°C. Lista la solución del precursor del metal noble, se añadió el soporte y se mantuvo en agitación moderada por 12 horas.

Se puso en un vaso de precipitado el precursor de Pd ( $PdCl_2$ , 99.9%, Alfa Aesar) en la cantidad necesaria, se aforó hasta 30 mL con agua desionizada y se calentó hasta 50°C, luego se añadió HCl para ayudar a disolver el metal noble; disuelto el Pd se continuó aforando la solución hasta 50 mL, luego se añadió el soporte y se dejó la solución en agitación moderada a 50°C por 12 horas. El pH inicial de la solución para una carga de 0.5% en peso de Pd fue de 3.5 y para una carga de 1% en peso, el pH registrado fue de 2. Al final de las doce horas de intercambio se volvió a medir el pH de la solución quedando de la siguiente manera: para una carga porcentual de 0.5 de Pd el pH fue de 5 y para una carga porcentual de 1 de Pd, el pH registrado fue de 3.5. Finalmente la muestra se filtró y se secó.

### **III.1.3 Tratamiento térmico de los catalizadores.**

Con el fin de desorber las impurezas depositadas en el catalizador y de activarlo, este se colocó en un horno tubular (Lindberg/Blue) y se puso en corriente de  $O_2$  a una temperatura de 650°C por 4 horas.

## **III.2 Técnicas de caracterización**

La caracterización de los catalizadores es uno de los pasos más importantes para corroborar la hipótesis que nos planteamos al inicio de un proyecto de trabajo. El conocer el estado de los compuestos con los que estamos trabajando, es de mucha importancia a la hora de discutir los resultados catalíticos arrojados por nuestro estudio. La caracterización, no es otra

cosa más que el análisis por varias técnicas del estado de nuestro compuesto; y decimos de varias, porque una sola caracterización no nos abre la puerta a todas las explicaciones, es el conjunto de ellas la que forman el resultado completo.

### **III.2.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)**

El análisis de ICP-AES se llevo a cabo en un equipo Emission Spectrometer Varian Liberty 110 ICP-AES bajo las siguientes condiciones: presión de Ar para producir el plasma de 115 KPa, temperatura de plasma 1500°C. La velocidad de la bomba de inyección de la muestra fue de 25 rpm, el tiempo de estabilización del equipo fue de 15 segundos, el tiempo de análisis de 10 segundos y el tiempo entre cada uno de los análisis para depuración de contaminantes en las líneas de inyección fue de 30 segundos.

Las muestras a analizar mediante esta técnica necesitaron de una disolución en una solución de ácidos fuertes. Se pesaron ~ 50 mg y se sometieron a tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno para conocer el peso real de cada una de las muestras, se disolvieron en 30 mL de agua regia compuesta por HNO<sub>3</sub> y HCl relación uno a tres (1:3) y 0.8 mL de HF, se puso en agitación constante y temperatura de 60°C hasta la disociación completa de los sólidos presentes en la solución.

Los estándares de cada una de las muestras concentradas a 1000 ppm (Ce , Zr, La, Al, Pt y Pd, todas de Alfa Aesar) se llevaron a concentraciones de 25, 50 y 100 ppm para la calibración del equipo.

### **III.2.2 Difracción de rayos-X (XRD)**

El análisis de difracción de rayos X de los soportes y los catalizadores se llevó a cabo en un difractómetro Philips X-Pert utilizando una radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\text{nm}$ ), operando a 40 kV y 30 mA. A las muestras se les dió un molido previo y las fases cristalinas se identificaron mediante la comparación con los patrones de difracción obtenidos de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés).

### **III.2.3 Área superficial por adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C**

Las áreas superficiales de los soportes y los catalizadores se determinaron por medio del análisis de los datos de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, a su temperatura de ebullición (-196°C), obtenidas en un equipo Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó la ecuación BET (Brunauer-Emmet-Teller) en el intervalo de la linealidad de la isoterma de adsorción entre los valores de la presión relativa ( $p/p^0$ ) de 0.05 a 0.3. La cantidad de muestra colocada fue de 0.25 gr, luego de molerla finamente y desgasificarla en flujo de Ar a 150 °C por un tiempo de 2 horas.

### **III.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis**

Los espectros de absorción UV-Vis de los soportes y los catalizadores se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Varian Cary 300 Scan, en un intervalo de longitud de onda de 190 a 850 nm. Para las mediciones se utilizó una celda contenedora de cuarzo de 3mm de espesor. El blanco de referencia que se utilizó fue de PTF Halon (Varian).

### **III.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.**

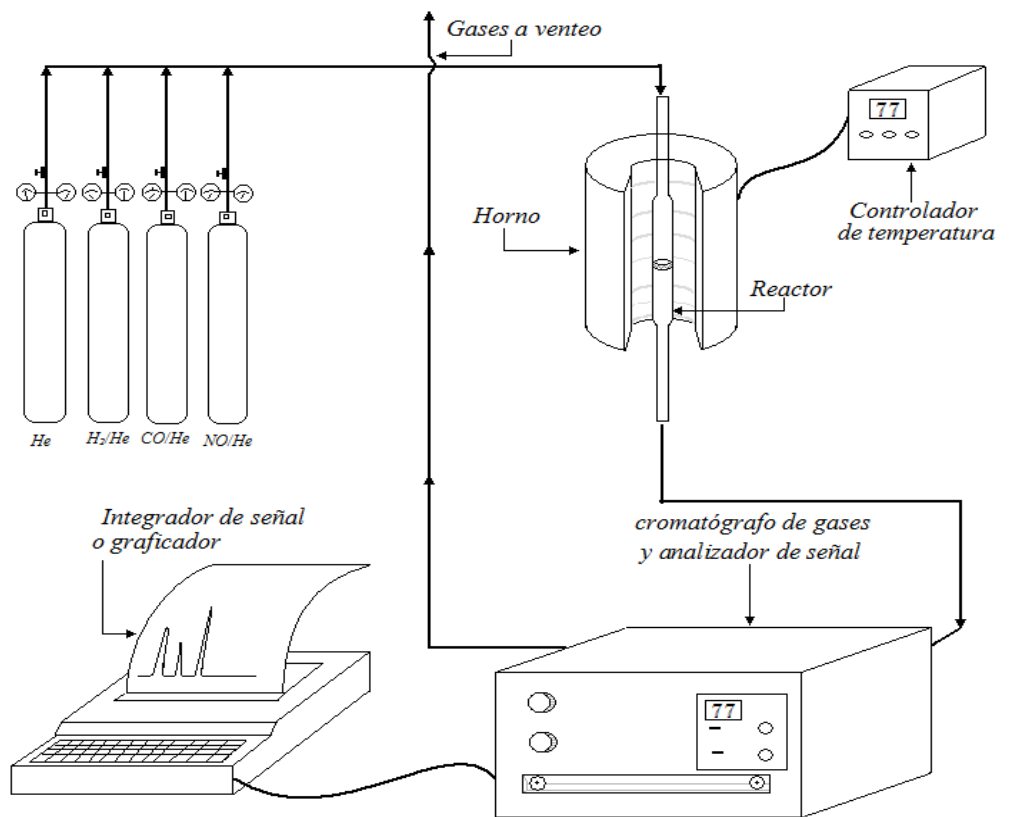
Los catalizadores fueron analizados por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X en un equipo Riber LDM32 usando radiación Mg K $\alpha$  (E=1253.6 eV) como fuente y un vacío de  $2.8 \times 10^{-9}$  Torr.

### **III.2.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

Las imágenes de TEM de los catalizadores se obtuvieron con un microscopio Jeol 2010 operado a 200 kV. Para este análisis las muestras fueron molidas finamente, luego fueron dispersadas en alcohol isopropílico y depositadas sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón.

### **III.2.7 Actividad catalítica.**

Las mediciones de actividad catalítica para la reducción de NO con CO en los catalizadores estudiados, se llevaron a cabo en el intervalo de 100 °C a 700 °C en un sistema de reacción bajo condiciones de presión atmosférica. El sistema está equipado con un micro-reactor de flujo continuo, un cromatógrafo de gases acoplado al sistema con su analizador de señal





## IV. RESULTADOS

### IV.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo ICP-AES

El análisis elemental de los catalizadores obtenidos por ICP-AES se presenta en la tabla 3 con el objetivo de corroborar que los elementos que se introdujeron están en las proporciones deseadas y comprobar que los métodos de síntesis en verdad son los más adecuados para el control cuantitativo de los elementos en la muestra.

**Tabla 3.** Análisis cuantitativo elemental de los catalizadores mediante ICP-AES

Catalizador	Elemento	% en peso Teórico	% en peso experimental
CZL/A-1%Pt	Ce	21.97	26.31
	Zr	14.28	14.6
	La	13.15	9.89
	Al	49.02	48.79
	Pt	1.55	0.41
CZL/A-1%Pd	Ce	21.97	28.36
	Zr	14.28	14.39
	La	13.15	8.07
	Al	49.02	48.07
	Pd	1.55	1.1
CZ/A-1%Pt	Ce	23.13	26.92
	Zr	15.03	13.68
	Al	60.2	58.44
	Pt	1.64	0.96
CZ/A-1%Pd	Ce	23.13	27.85
	Zr	15.03	14.02
	Al	60.2	56.97
	Pd	1.64	1.16
L/A-1%Pt	La	34.36	33.01
	Al	64	65.26
	Pt	1.63	1.67
L/A-1%Pd	La	34.36	25
	Al	64	73.29
	Pd	1.63	1.72

En general los porcentos en peso mostrados por el análisis arrojan que los datos obtenidos experimentalmente no están muy alejados de los teóricos que se pretendían obtener. A

excepción de las concentraciones de los metales nobles introducidos por intercambio iónico, muestran que la cantidad intercambiada está ligeramente por arriba de la mitad de lo que se quería obtener. En las concentraciones de los componentes del soporte, mientras el Ce resulta por arriba del valor esperado, el La disminuye y el Zr y Al se mantienen constantes; condiciones que se presentan tanto en CZL/A, como en CZ/A. Para L/A se observan discrepancias con respecto a lo esperado, valores 9% por arriba del 64% de Al esperado y de La 9% debajo de lo esperado. En general nos muestra valores muy buenos de composición y concentración de las muestras.

#### **IV.2 Área superficial BET.**

Una de las partes más importantes en el estudio de catalizadores heterogéneos, es el estudio de las propiedades texturales, pues por ser la catálisis un fenómeno prácticamente de superficie, es entendible la importancia del estudio de la misma. Una de las técnicas más utilizadas para el estudio de las propiedades texturales, es la del cálculo del área superficial aplicando la ecuación BET en su forma lineal a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ . Este es el método más ampliamente usado en la determinación de área superficial de materiales finamente divididos y porosos.

En la tabla 4, se presentan los resultados de los soportes y catalizadores. Observamos que todos los soportes preparados por sol-gel presentan un área que va desde media a alta (86 a  $185 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Una de las primeras características que salta a la vista, es que a menor cantidad de especies de óxidos depositados sobre la alúmina, el área superficial del soporte es mayor. Vemos como disminuye el área superficial de la siguiente manera:  $La_{25}/Al_{75} > Ce-Zr_{30}/Al_{70} > Ce-Zr_{30}La_{10}/Al_{60}$ . También es de notarse que aunque las relaciones de áreas en los catalizadores con distinta carga de metal noble se mantiene casi constante, se puede ver un pequeño aumento para mayor carga de metal y por supuesto la mejoría del soporte cuando se le deposita la fase activa, en cuanto a área superficial se refiere.

En trabajos previos ya se ha estudiado el compuesto Ce-Zr-Al como mezcla de óxidos; Morikawa [55] reporta este compuesto con un área superficial de  $103 \text{ m}^2/\text{g}$ , que al compararlo con otro soporte que en ese mismo trabajo se sintetiza por el método de coprecipitación y que es

muy similar al que se obtiene en nuestro tema de investigación (CZ/A), nos da pie a realizar la afirmación que el método de preparación influye de sobremanera sobre las propiedades de nuestros soportes, ya que el material sintetizado por sol-gel ( $127 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en esta investigación está muy por encima del material reportado por Morikawa. Igual pasa con el soporte La/Al sintetizado por Huang [56], para el cual obtiene áreas de 116 y  $107 \text{ m}^2/\text{g}$  para una carga de lantana de 10% y 40% respectivamente. El que se sintetiza en el presente trabajo presenta un área de  $177 \text{ m}^2/\text{g}$  para una carga porcentual de 25%. Sostiene también Morikawa que la Alúmina en una fuerte interacción con la mezcla sólida Ce-Zr, ayuda a las propiedades texturales pues inhibe la aglomeración por causas de tratamiento térmico de la mezcla sólida antes descrita y titula a este fenómeno como: “barrera difusional” [55, 57]. Vemos que esta inhibición de la aglomeración por la adición de alúmina es uno de los puntos más importantes, pues puede haber posibles desactivaciones de los catalizadores como consecuencia de la aglomeración, como lo sostiene Bozo [21].

**Tabla 4.** Áreas superficiales ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) de los soportes y catalizadores determinadas por el método BET.

# del soporte	# del catalizador	Área superficial BET en $\text{m}^2/\text{g}$
CZL/A		86
	CZL/A-0.5%Pt	122
	CZL/A-1%Pt	142
	CZL/A-0.5%Pd	102
	CZL/A-1%Pd	117
CZ/A		127
	CZ/A-0.5%Pt	154
	CZ/A-1%Pt	176
	CZ/A-0.5%Pd	135
	CZ/A-1%Pd	139
L/A		177
	L/A-0.5%Pt	184
	L/A-1%Pt	185
	L/A-0.5%Pd	174
	L/A-1%Pd	179

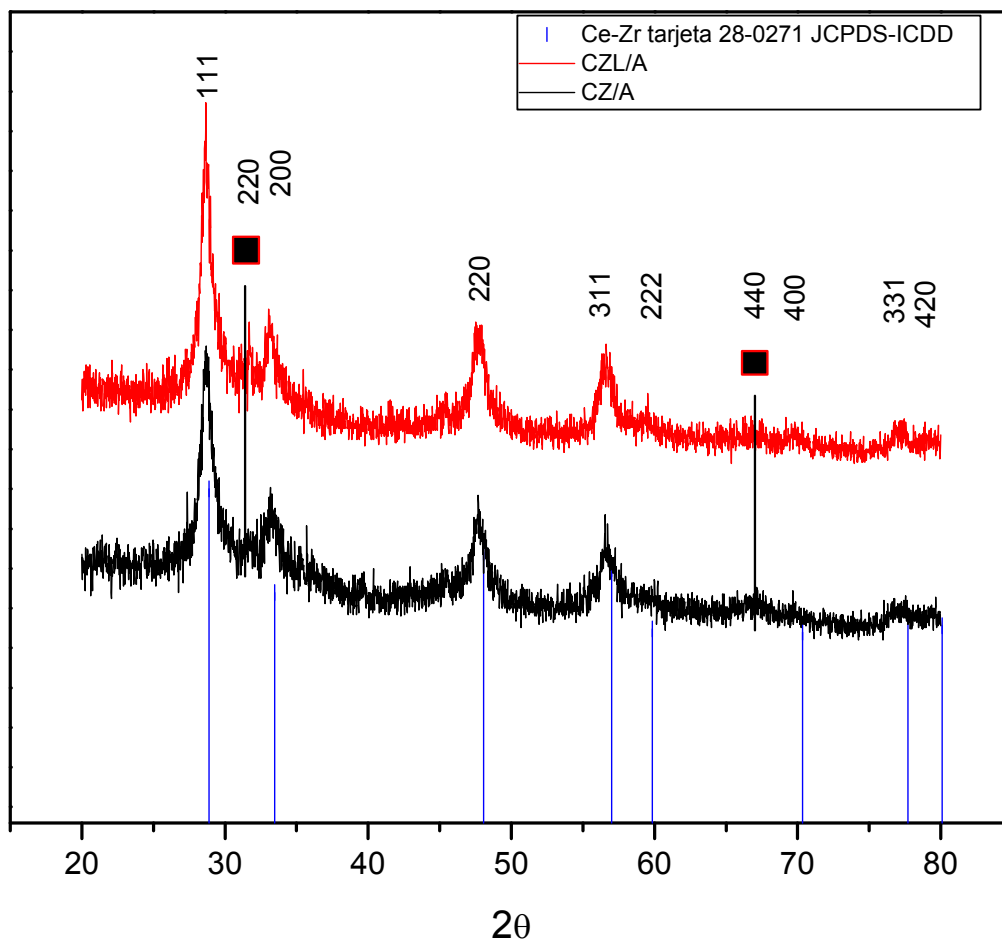
Sabemos que es un requerimiento que los soportes que contienen Ce deben ser de área superficial grande, pues las propiedades de almacenamiento de oxígeno (OSC) dependen en gran medida de las propiedades texturales del material [30]. Sin embargo, algunos autores mencionan que la capacidad de almacenamiento de oxígeno depende de la fase formada, más que de su área superficial [58]. También se menciona que una de las cualidades de los materiales con área superficial alta es que promueven la formación de partículas metálicas estables altamente dispersadas [59].

### IV.3 Difracción de rayos-X (DRX)

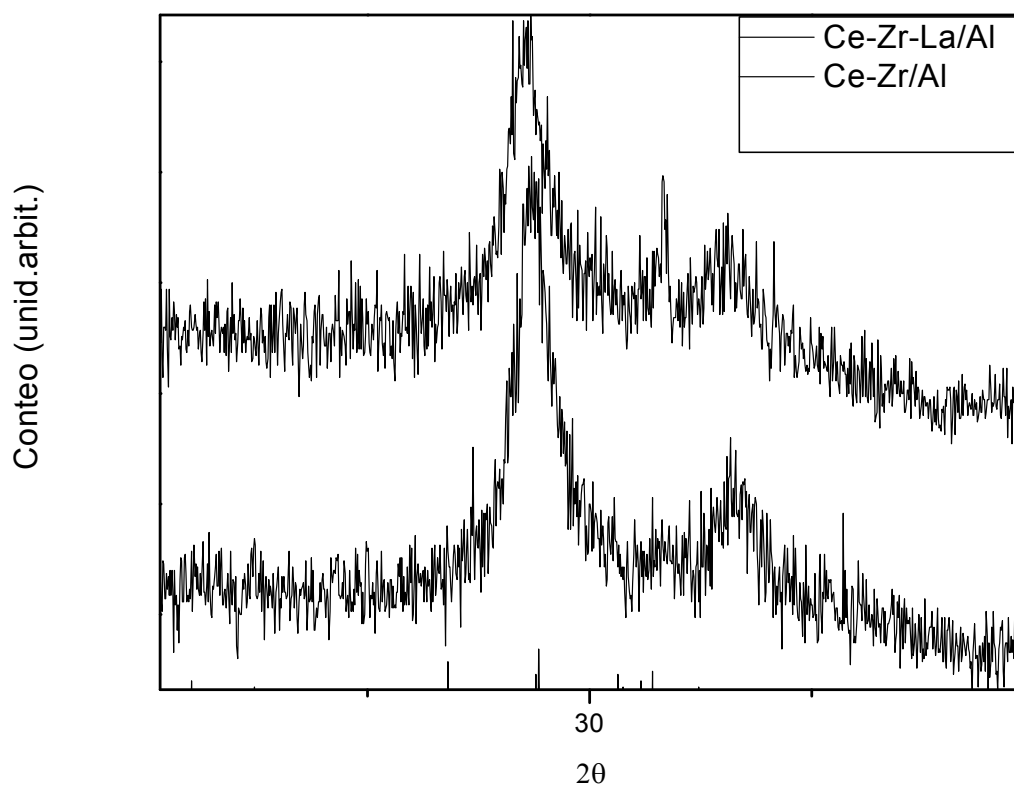
La difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas para la identificación de las características estructurales de los catalizadores y/o los soportes por medio de la identificación de las distintas fases cristalinas que se encuentran en estos.

En la figura 9 observamos los patrones de difracción de los soportes CZL/A y CZ/A, todos como mezclas de óxidos. Los patrones obtenidos muestran picos de difracción anchos, mismos que son muy característicos de materiales muy policristalinos. Las cuatro señales más intensas ( $2\theta = 28.58^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$  y  $56.7^\circ$ ) corresponden a una fase cúbica descrita en la tarjeta 28-0271 (JCPDS-ICDD) característica de  $\text{CeO}_2$ , lo cual nos indica la formación de una solución sólida homogénea  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [60-61]. El ensanchamiento de los picos nos muestra que estamos analizando muestras con un tamaño de partícula relativamente pequeño como se reporta en la tabla 5. Además de las cuatro señales más intensas presentes en el difractograma, se encuentran dos señales más, una en  $2\theta = 66.9^\circ$  y otra en  $2\theta = 31.994^\circ$  que se atribuyen a la difracción de la alúmina (440) y (220) en su fase cúbica, de acuerdo a la referencia 80-0955 (JCPDS-ICDD). El que no se localice ninguna señal correspondiente a alguna de las fases de lantana, nos muestra que los iones  $\text{La}^{+3}$  están bien disueltos en la red Ce-Zr formando una solución de granos micromorfológicos que son muy pequeños para ser detectados por DRX[38]. Notamos en esta misma figura que la introducción de La en la muestra disminuye la intensidad de las señales y hace los picos más anchos, esto quiere decir que su introducción contribuye en el desorden del material volviéndolo más policristalino.

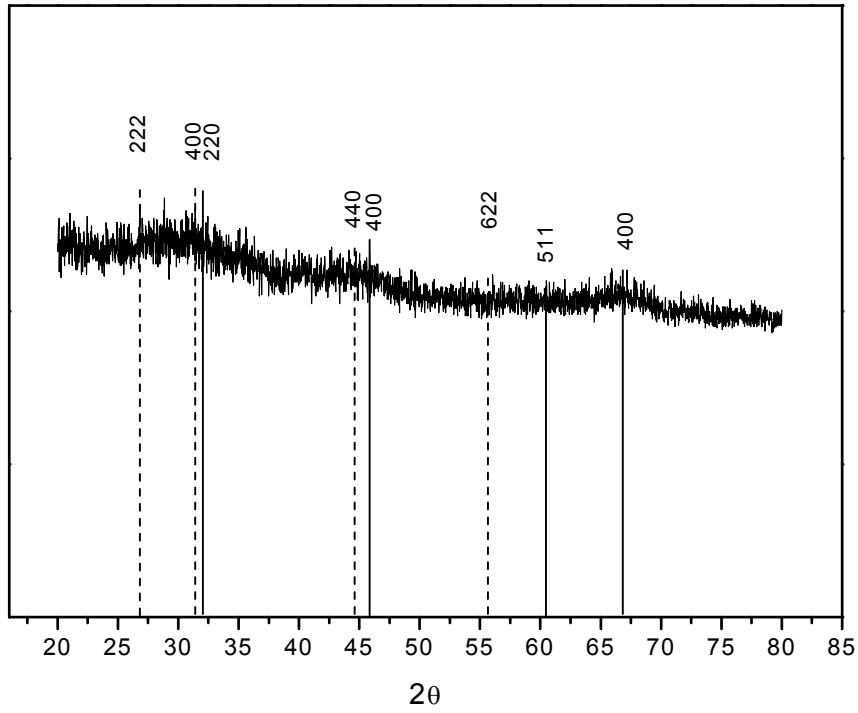
Intensidad (Unid. Arbit.)



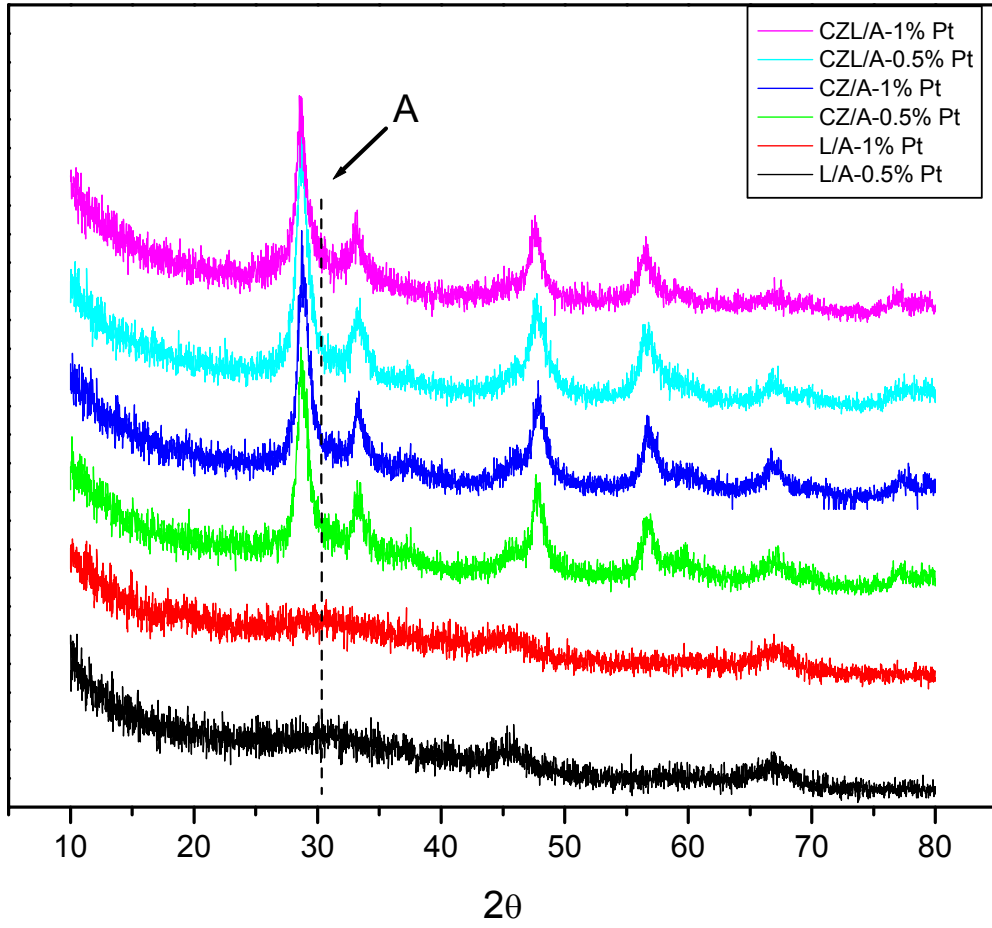
Catalizador o soporte	Diámetro de Partícula (111) (nm)
CZL/A	8
CZ/A	8
CZL/A 0.5%Pt	7
CZL/A 1%Pt	8
CZL/A 0.5%Pd	9
CZL/A 1%Pd	8
CZ/A 0.5%Pt	8
CZ/A 1%Pt	8
CZ/A 0.5%Pd	8
CZ/A 1%Pd	8



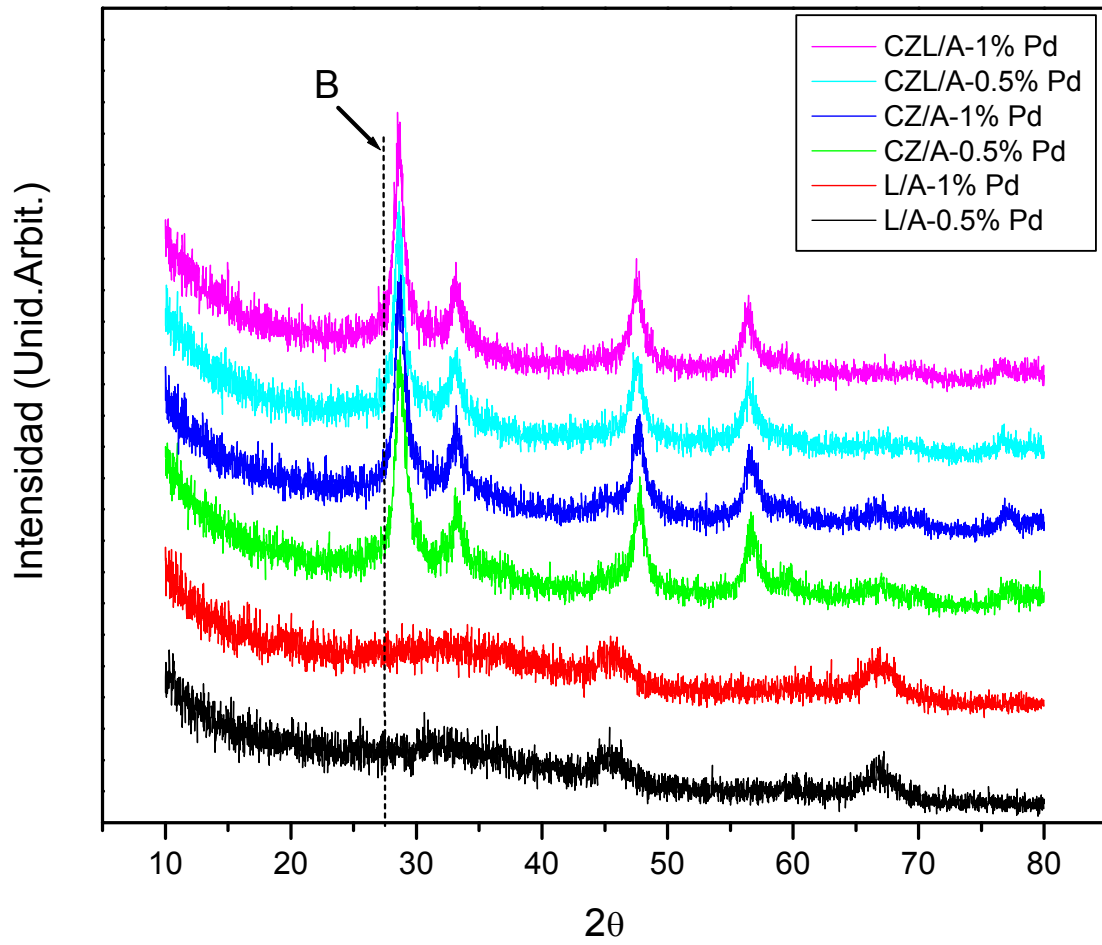
Intensidad (Unid. arbitr.)



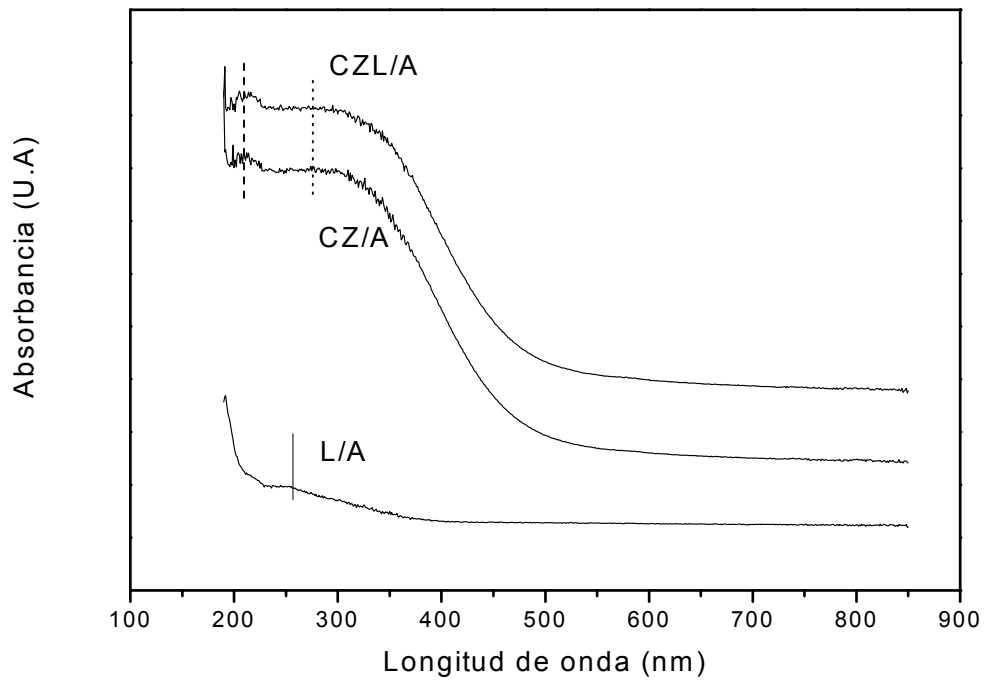
Intensidad (Unid.Arbit.)

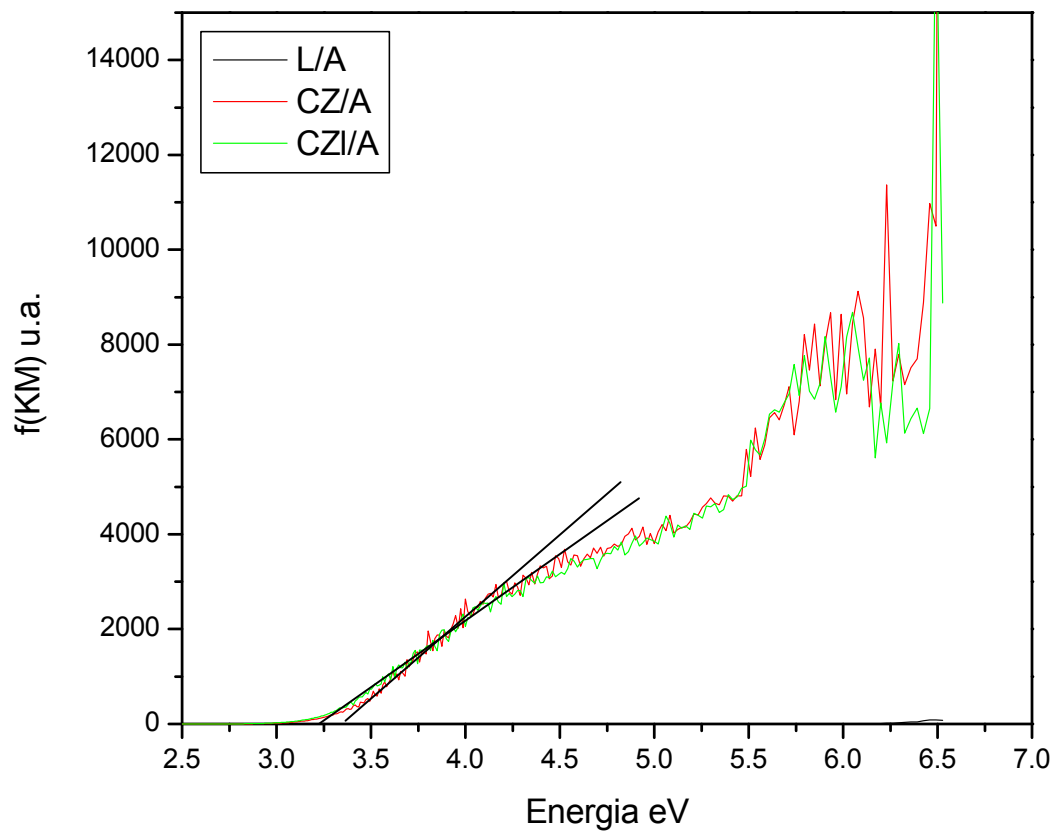






### UV-Vis de Soportes



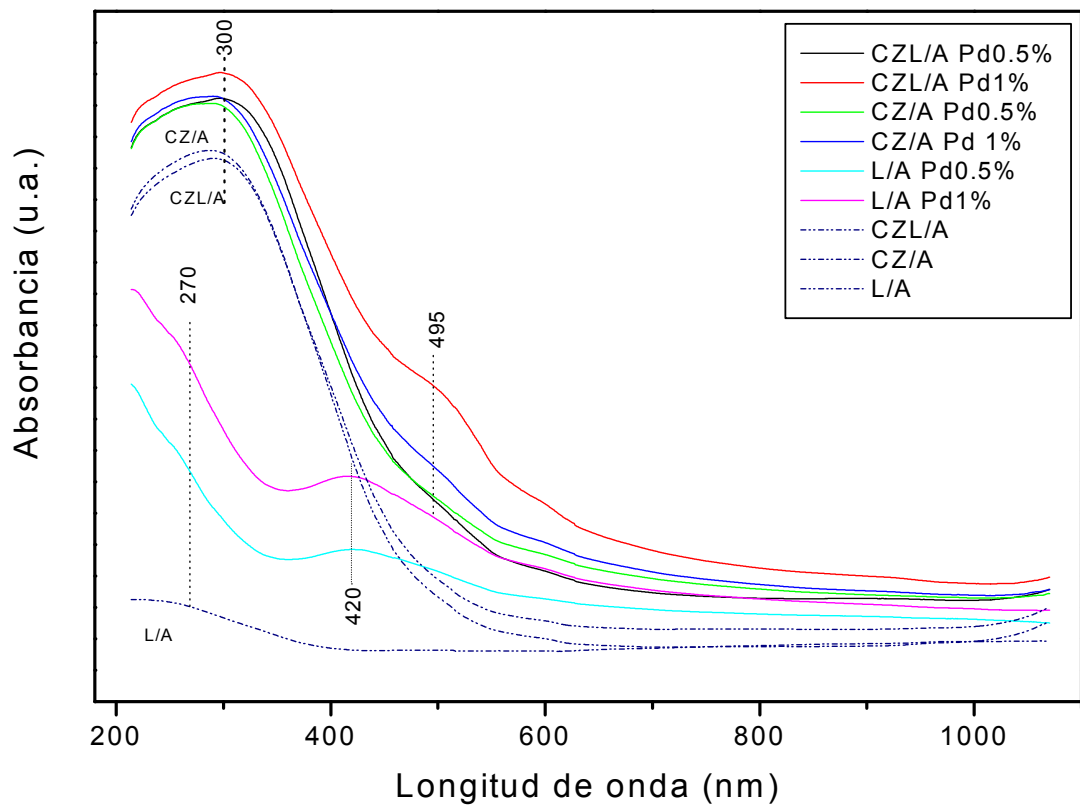


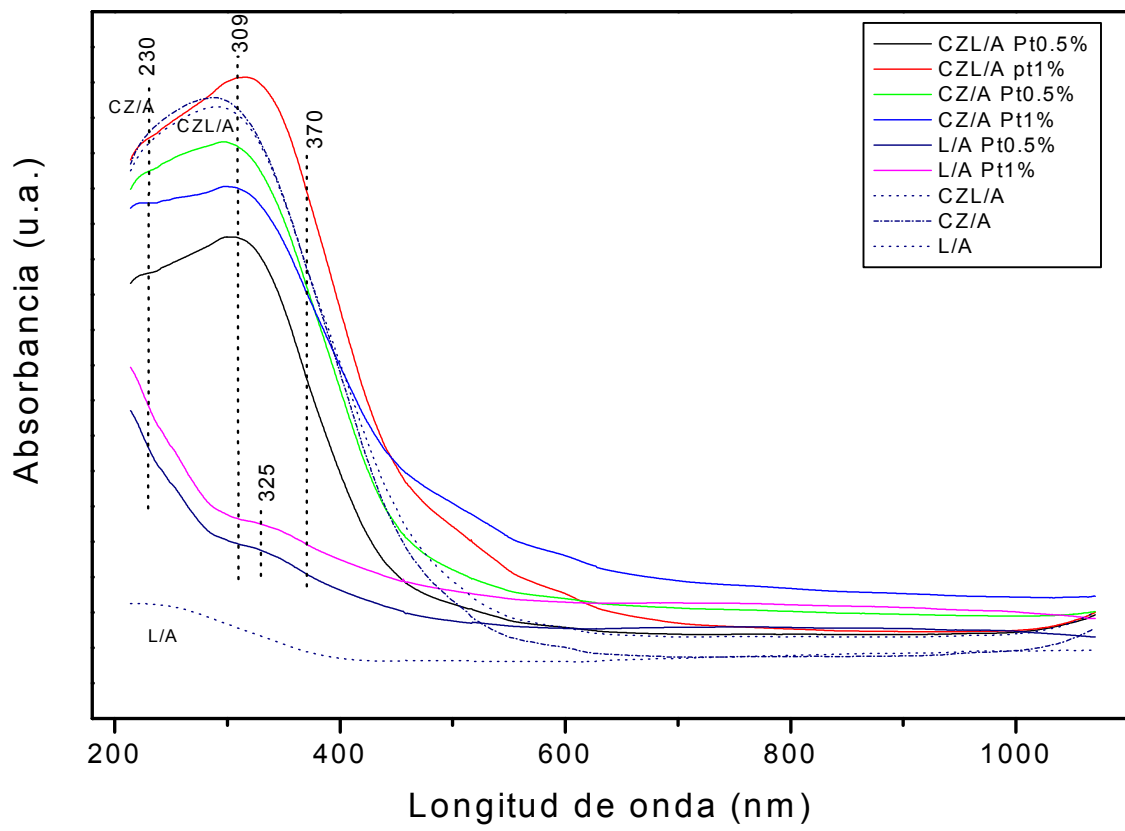
aumenta, el tamaño de partícula debe de disminuir, Sin embargo en nuestro análisis el tamaño de partícula se mantiene constante cuando debería de disminuir; ahora, si lo comparamos con la energía de banda prohibida, de acuerdo a la relación de la energía de banda prohibida con el radio de la partícula es de esperarse que conforme disminuye el radio de la partícula la energía de banda prohibida debe de aumentar y si la energía de banda prohibida aumenta, entonces el área superficial también lo hace. Vemos que el comportamiento anteriormente descrito, sólo se puede aplicar para el caso de los dos primeros soportes (CZL/A y CZ/A), no para el soporte de L/A para el que fue muy difícil calcular el tamaño de partícula por el ancho de los picos de difracción arrojados por ser una muestra policristalina, además que en los espectros de DRS al hacer la conversión a unidades Kubelka-Munk la intensidad es apenas notoria y se vuelve muy difícil encontrar la energía de brecha prohibida, por medio de la metodología anteriormente descrita.

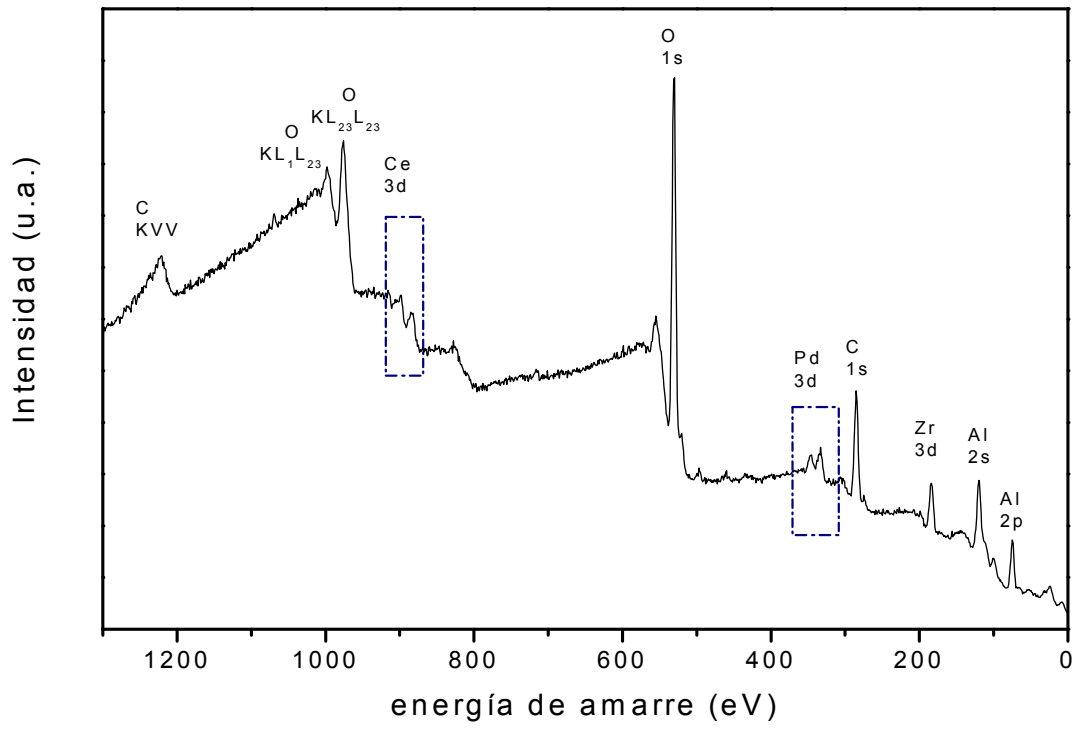
**Tabla 6.** Comparación de área superficial,  $E_{\text{Brecha}}$ , tamaño de partícula (DRX) de la alúmina.

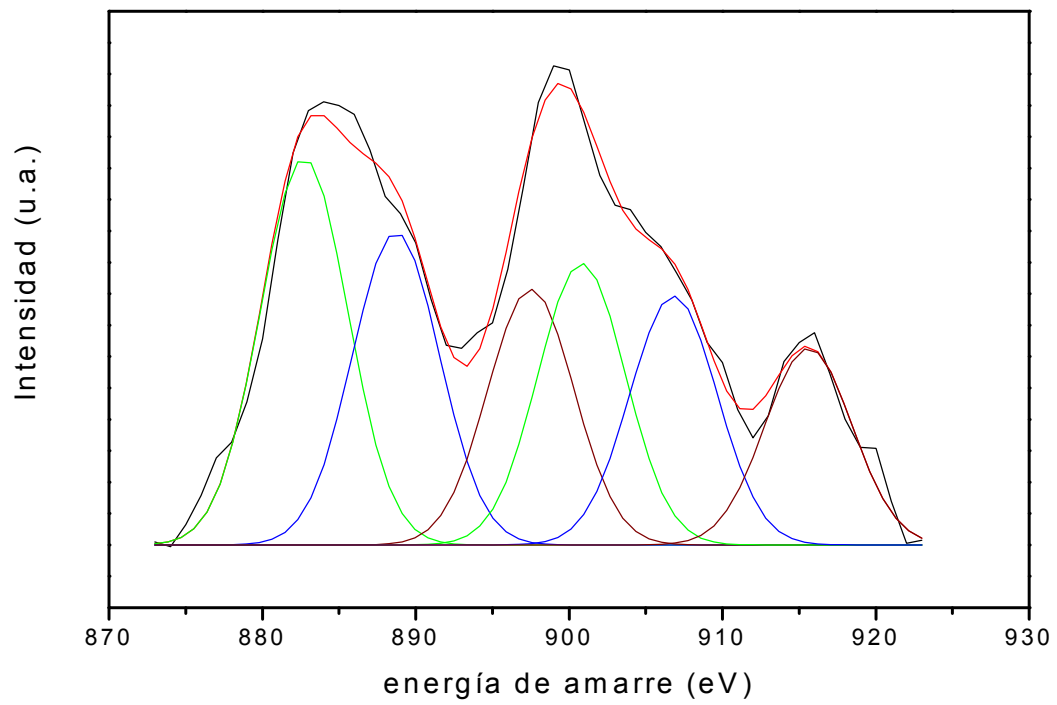
# del soporte	Area superficial BET en m <sup>2</sup> /g	E <sub>gap</sub> eV	Dp (nm)
CZL/A	86	3.24	111
CZ/A	127	3.33	8
L/A	177		8

En la figura 16 se presentan los espectros de absorción UV-Vis en el modo de reflectancia difusa de los catalizadores de Pd. Es clara la similitud con los espectros de los soportes, más las señales correspondientes a PdO. De acuerdo a Pérez [25, 65], después de la adición de circonia a la ceria se ve una disminución de 3.10eV a 2.96eV; es decir que los valores se recorren hacia valores de IR; con la adición de PdO los valores se recorren hacia el azul. Con base en estos resultados, podemos afirmar que la absorción que aparece en 420 nm para la muestra de L/A con 0.5% y 1%, corresponde a la absorción de Pd<sup>+2</sup> debido a transiciones d-d y

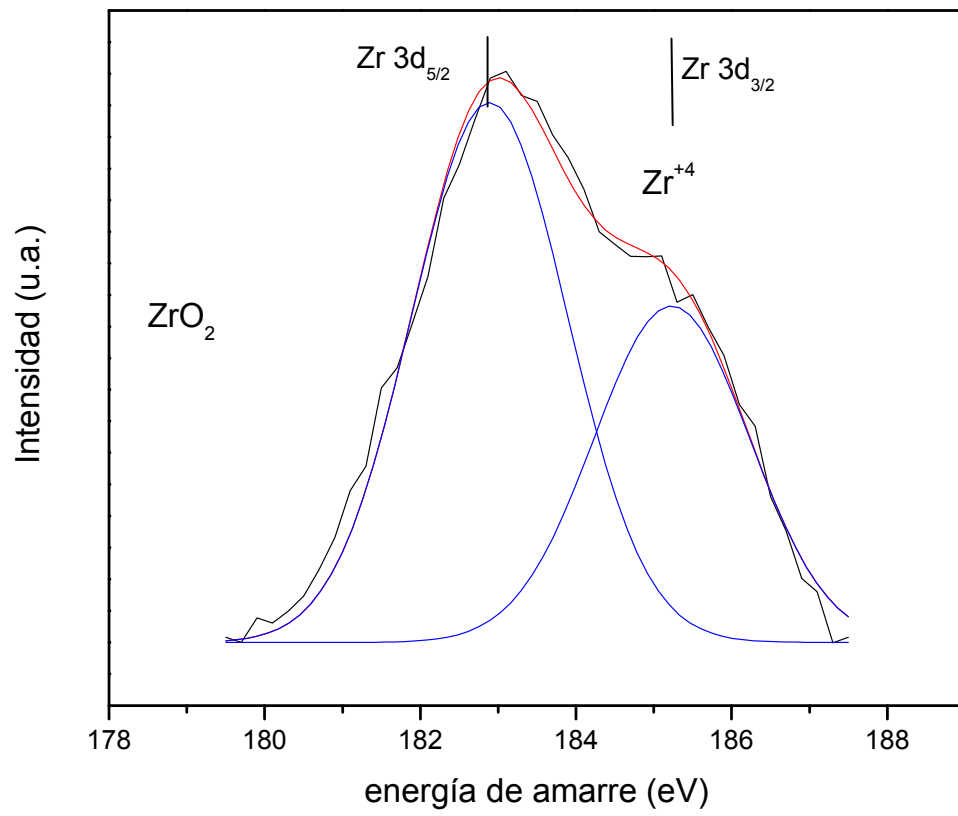


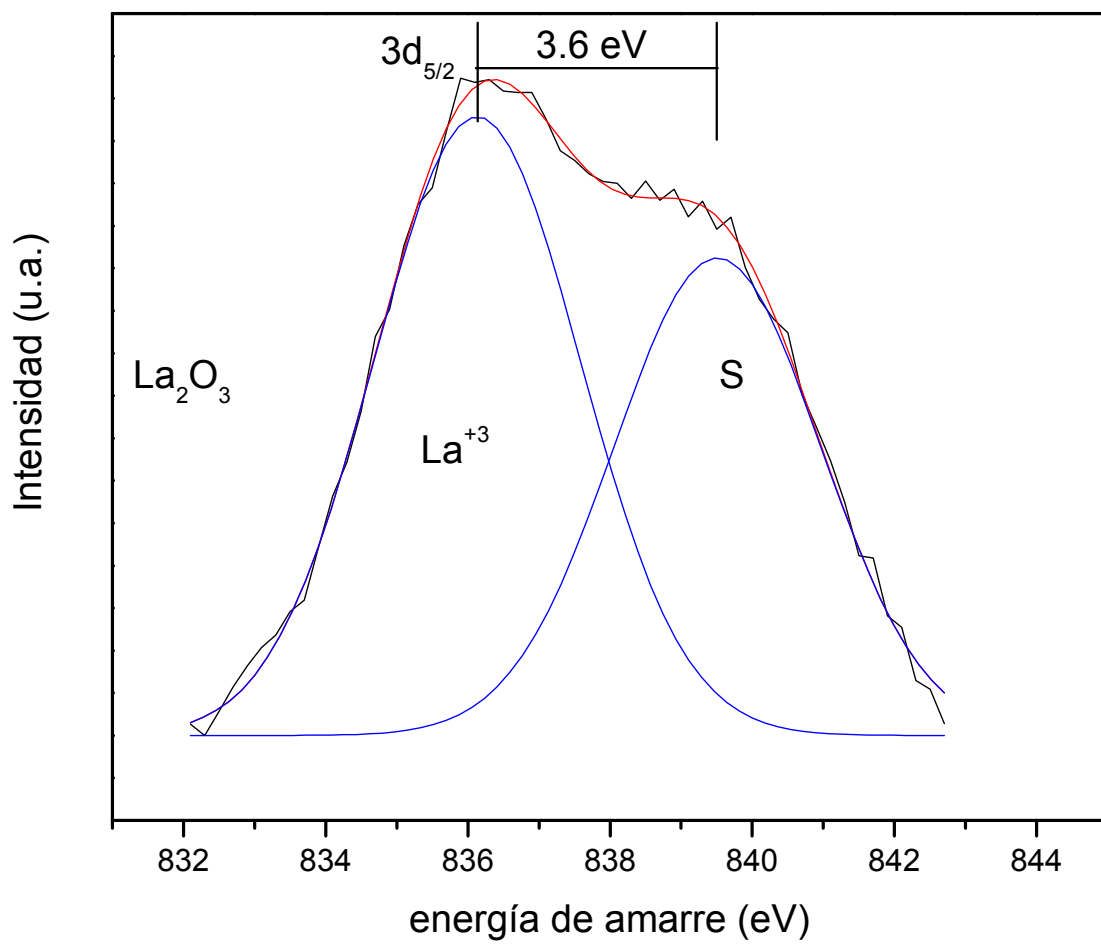


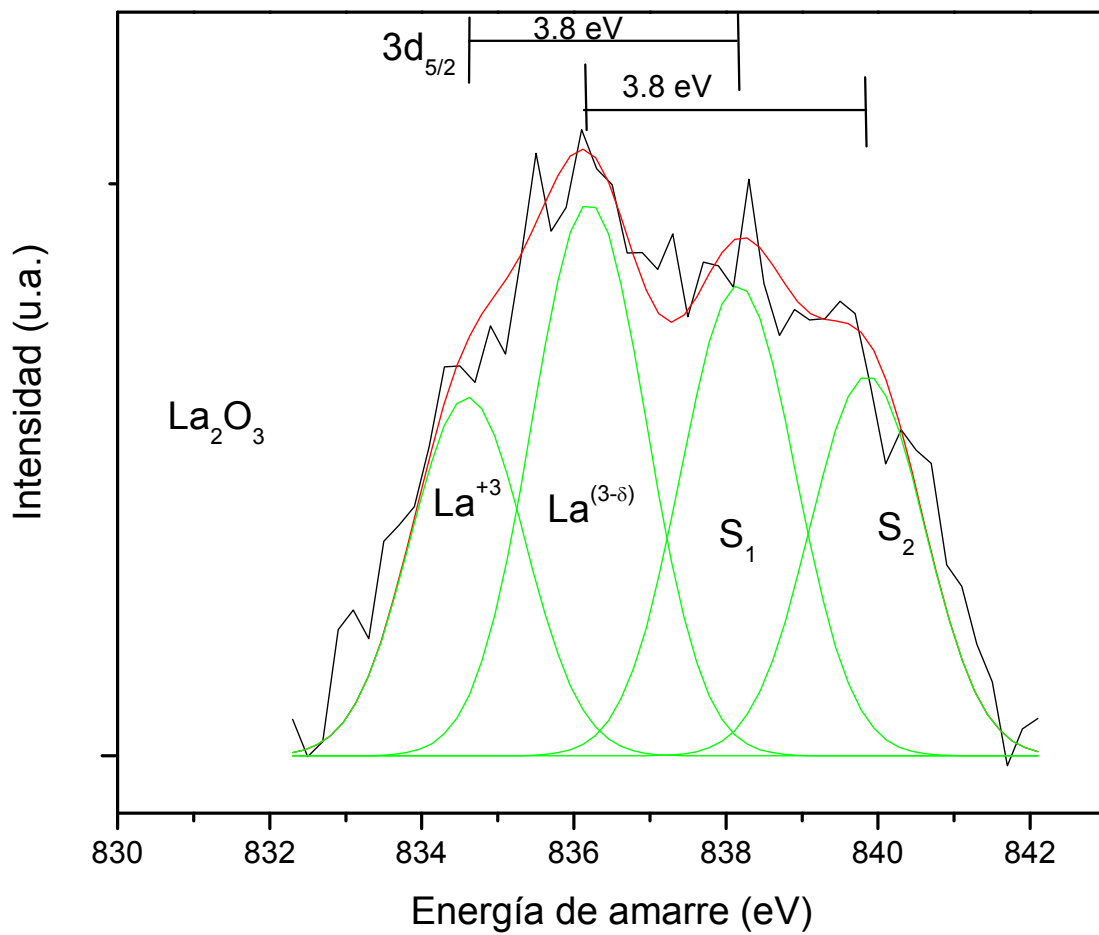


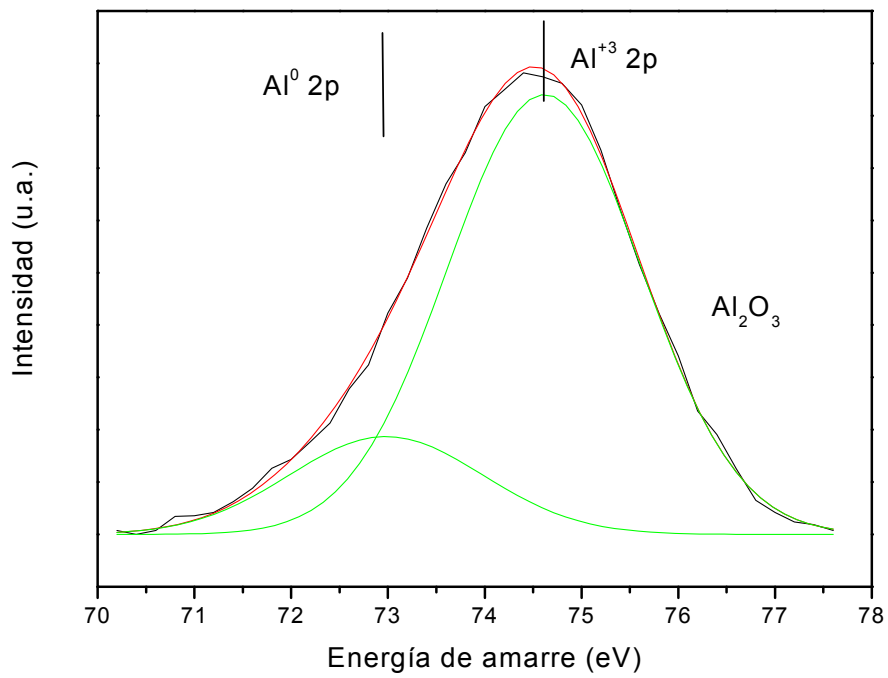


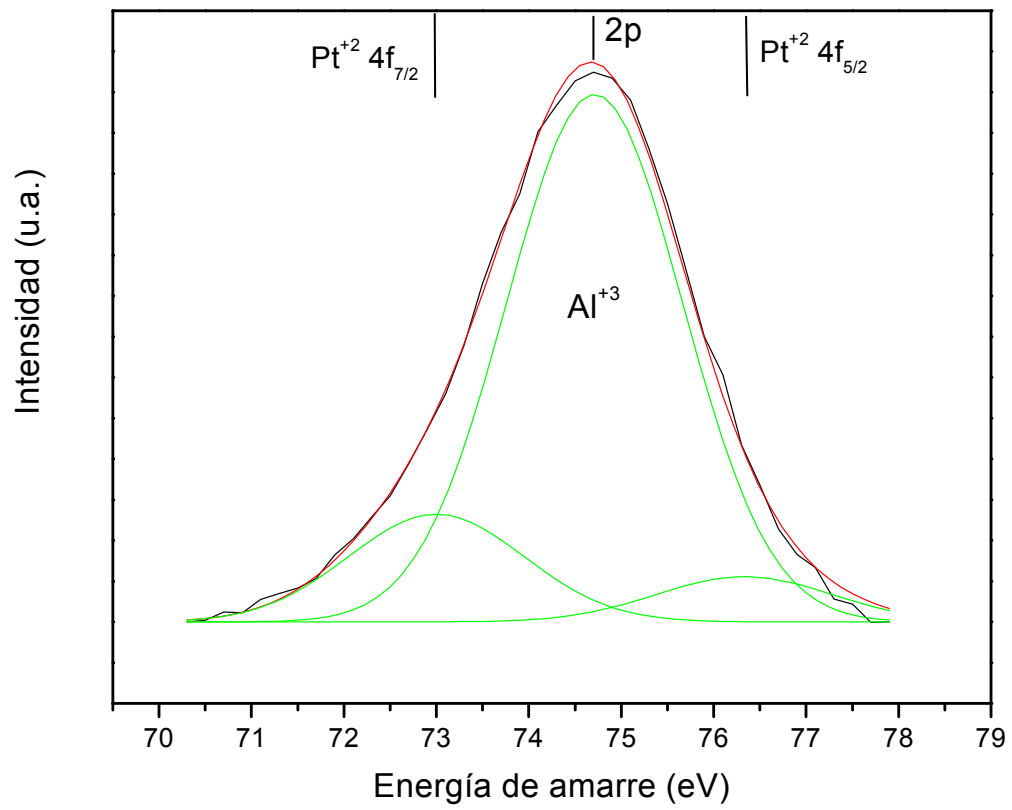


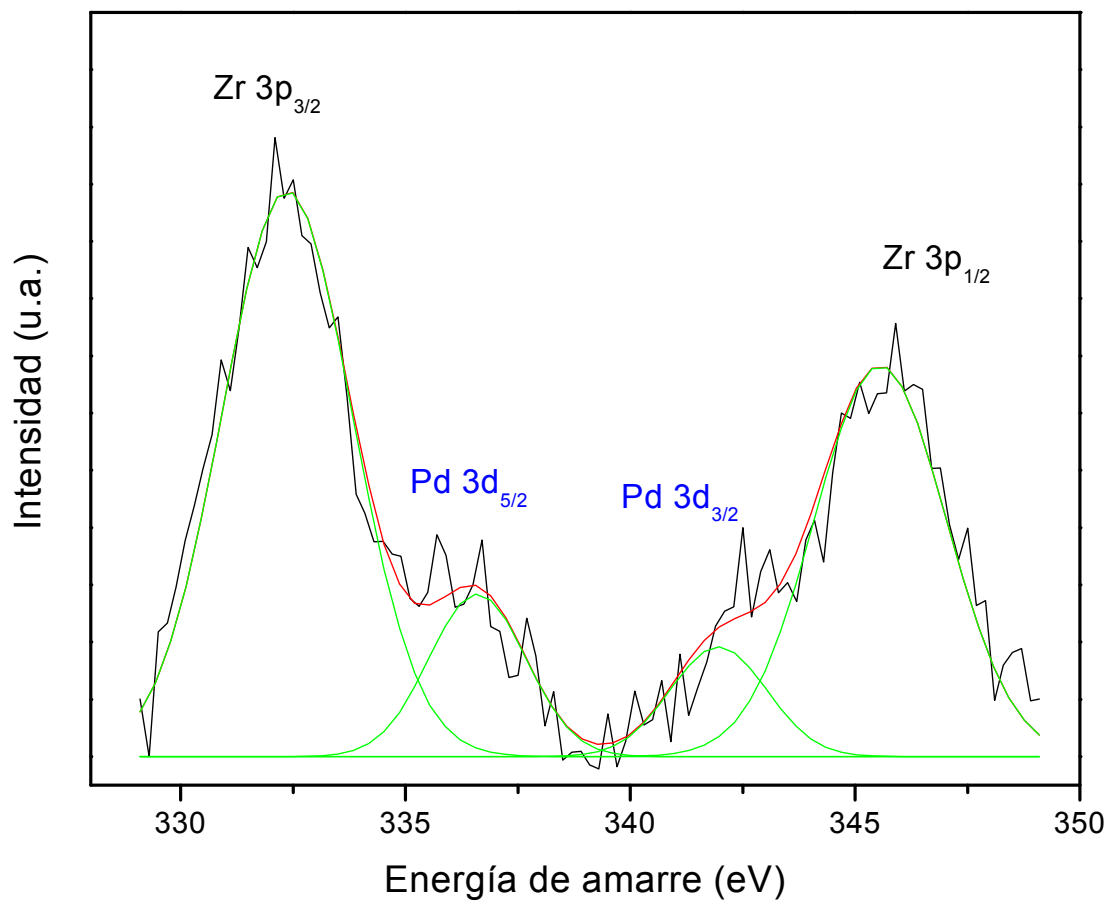


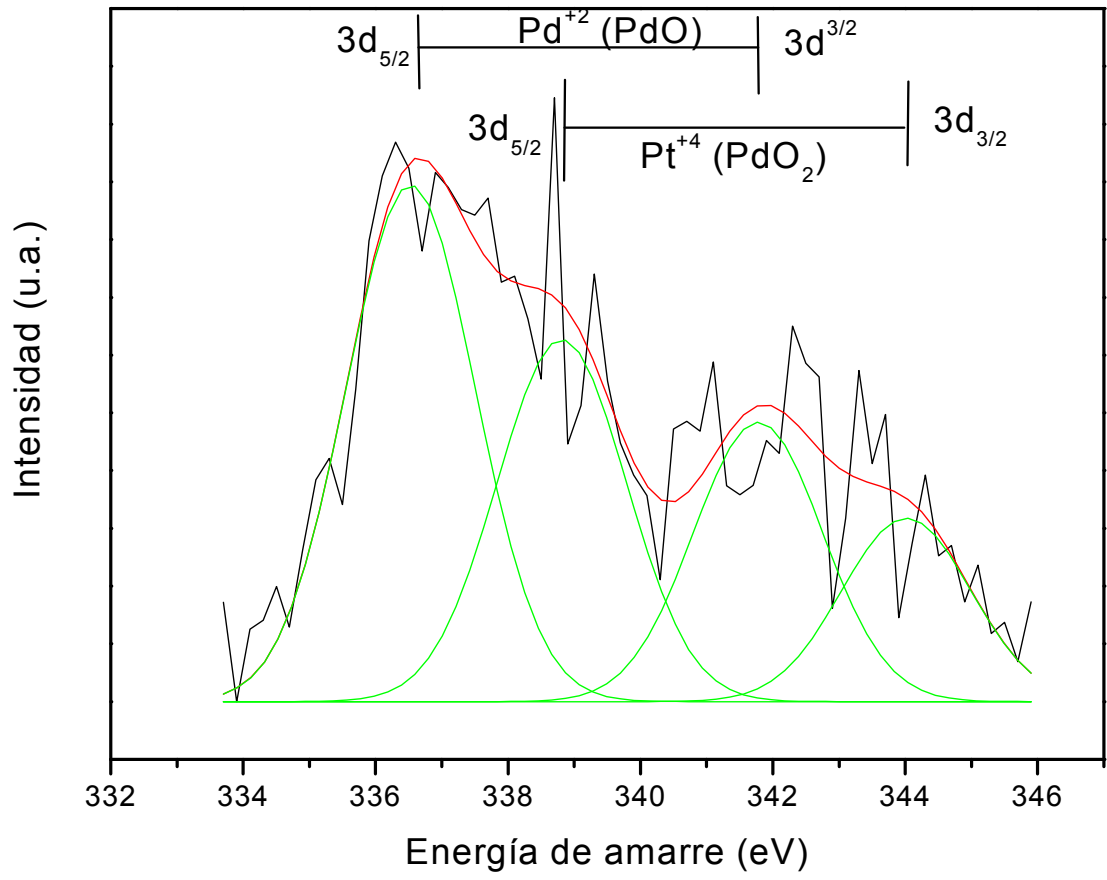


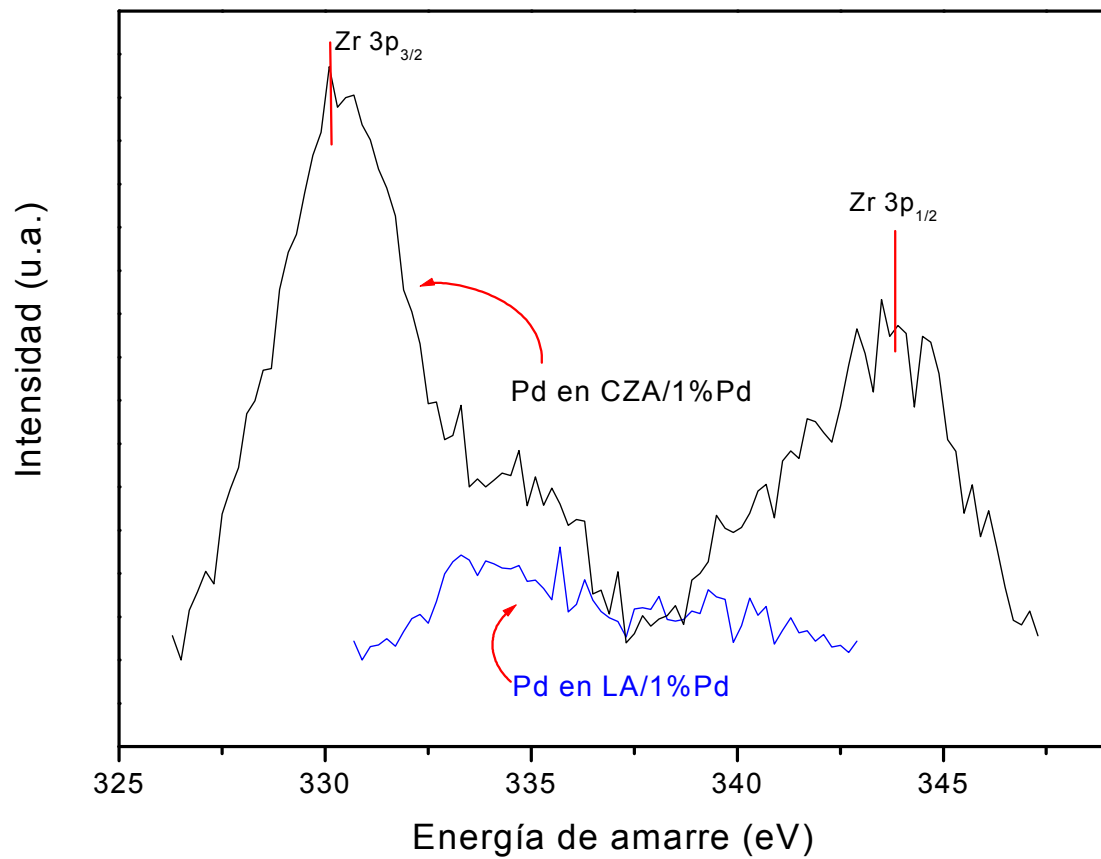














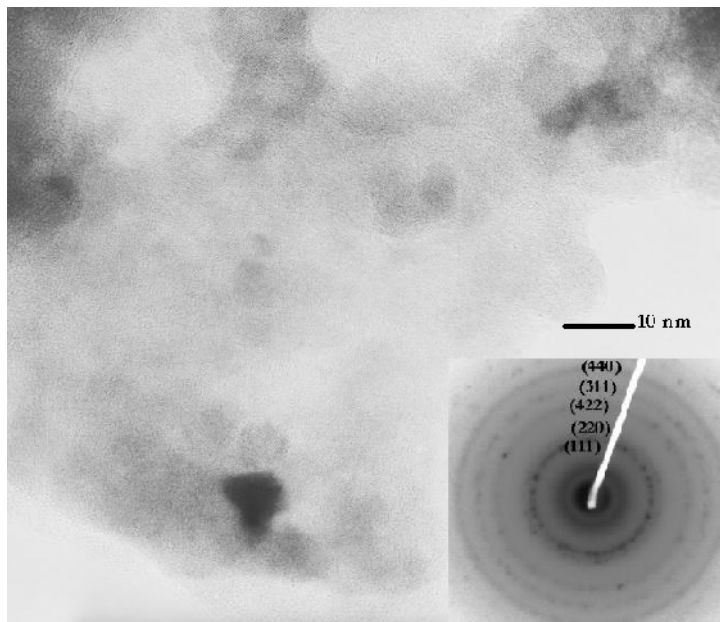
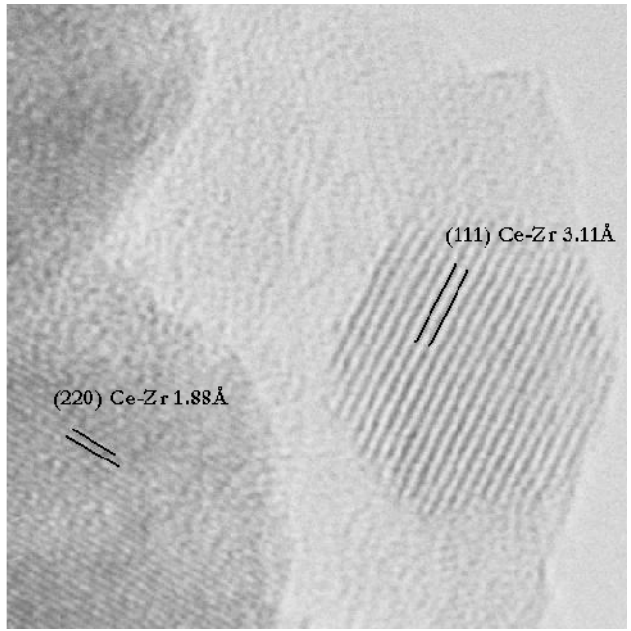
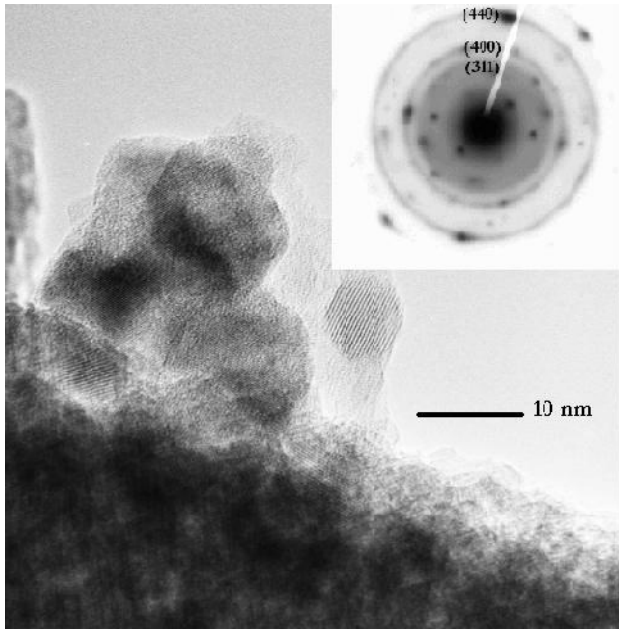
Se ha visto que el sinterizado del Pd procede más fácilmente en el Pd metálico, mas de cierta forma la temperatura de descomposición térmica del PdO aumenta con el decremento de la electronegatividad de los promotores, o dicho de otra manera, con promotores básicos como el Zr, La, Ce, etc., se ayuda a que aumente la densidad electrónica alrededor del Pd, punto muy importante para evitar que el Pd se reduzca. Lo anterior puede ser explicado como sigue: De acuerdo a la ecuación de la descomposición térmica del PdO, este se reduce a Pd metálico más  $O_2$  y al suceder esto dos electrones tienen que regresar al Pd, fenómeno que se hace más difícil conforme la densidad electrónica alrededor de éste aumenta [71]. En resumen, los promotores básicos ayudan a evitar la aglomeración del metal noble.

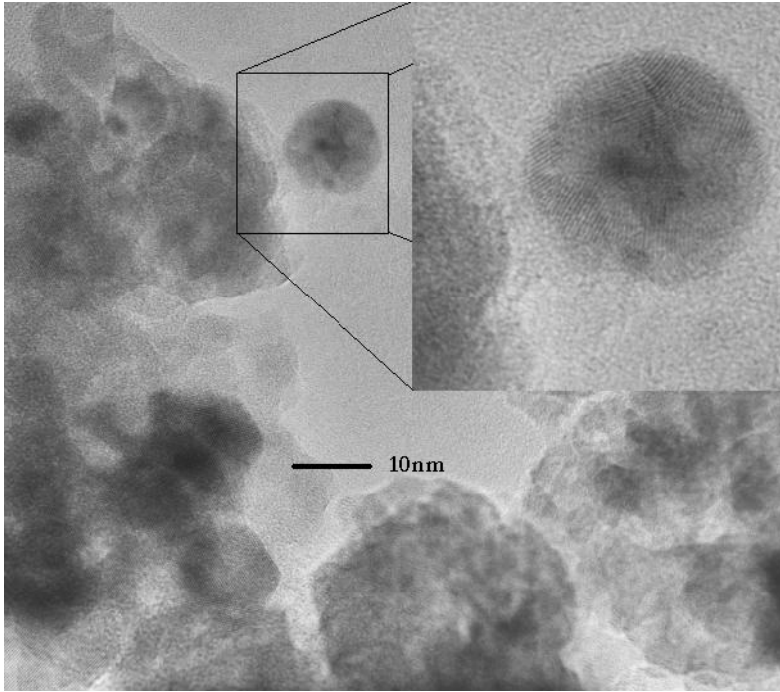
#### **IV.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Las micrografías de TEM que se obtuvieron son de campo oscuro pero en el momento del tratamiento de las imágenes, la digitalización las hizo ver como si fueran imágenes de campo claro. Los patrones de difracción presentes en las fotografías sólo revelaron dos tipos de fases: la de la alúmina y la de la mezcla sólida Ce-Zr, esto corroborado con las cartas de la base de datos: tarjeta 80-0955 ( $Al_2O_3$ ) y tarjeta 28-0271 (Ce-Zr). Las reflexiones bien definidas en los patrones de difracción son la (311), (400) y (440) para Alúmina y la (111), (220), (422), (311) y (440) para Ce-Zr; existen otras reflexiones más, pero se encuentran muy difusas y se hace relativamente imposible medirlas. La mayoría de los espectros de alúmina son amplios, sugiriendo que están pobremente cristalizados o que los cristales son de tamaño muy pequeño [25], a excepción de los difractogramas de la mezcla sólida Ce-Zr que muestran anillos un poco más definidos, muestra de la alta cristalinidad de la mezcla.

Los tamaños de partícula están relativamente en concordancia con aquellos obtenidos por DRX y UV-Vis (Tabla 5), que van de los 5 a los 10 nm aprox. Las muestras revelan ser policristalinas sin una orientación preferencial.

Las muestras que contienen Pd son las que difractaron para la muestra sólida Ce-Zr (figura 29, 31). En la sección anterior (XPS) se discutió sobre como los promotores básicos como el Ce, Zr y La promueven una mayor aglomeración de electrones alrededor de Pd; a esto se



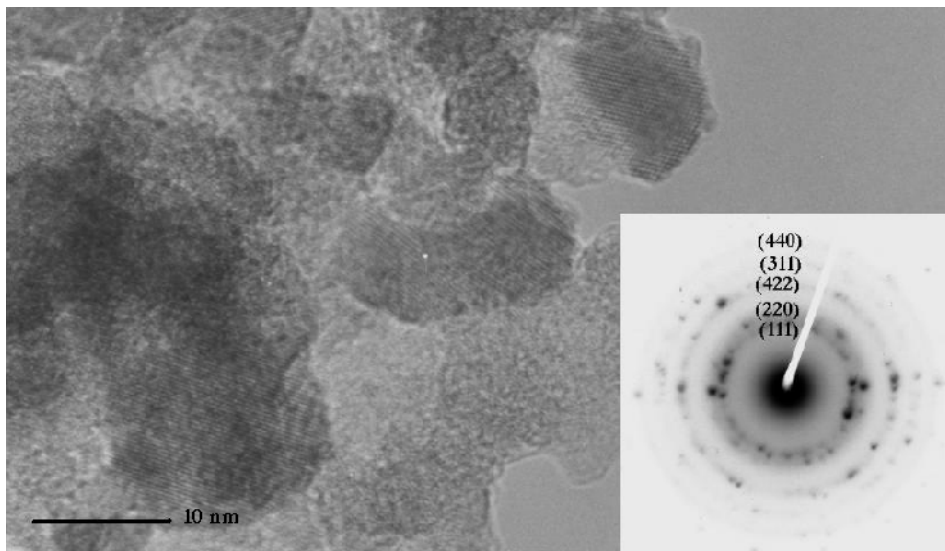


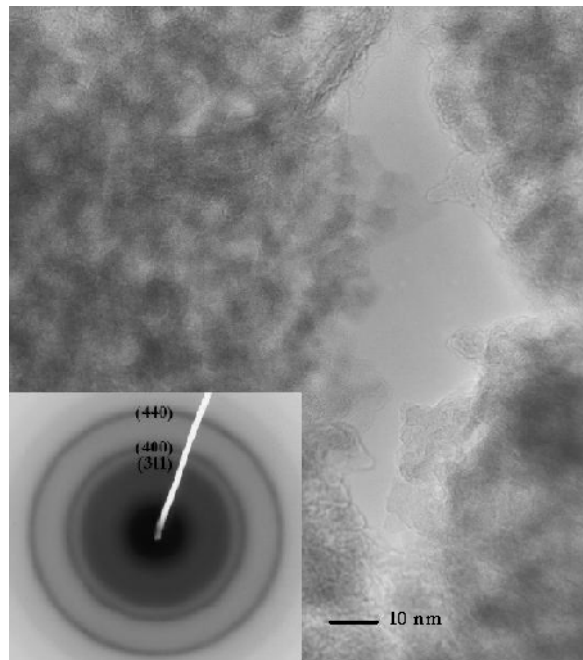
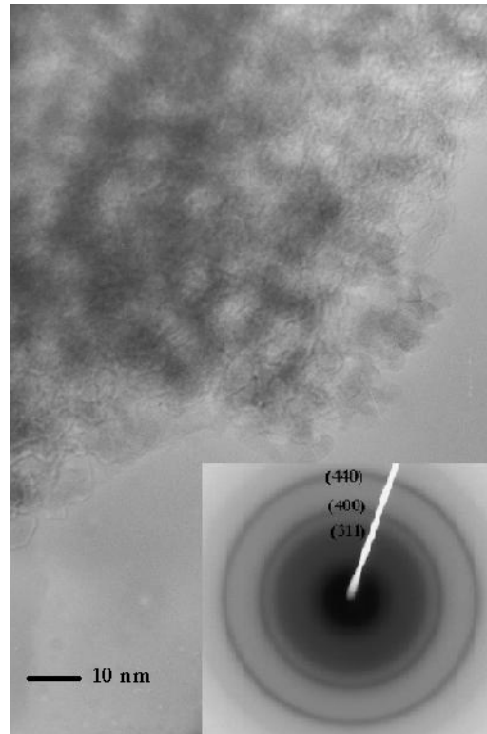
Óxido de cerio-circonio JCPDS-ICDD 28-0271

$2\theta$	Int.	H	k	l	d Å
28.87	100	1	1	1	3.08
33.471	35	2	0	0	2.674
48.049	60	2	2	0	1.89
57.012	50	3	1	1	1.612
77.697	20	3	3	1	1.227

Óxido de aluminio JCPDS-ICDD 80-0955

$2\theta$	Int.	H	k	l	d Å
31.994	342	2	2	0	2.79
37.708	999	3	1	1	2.38
45.877	431	4	0	0	1.976
60.834	213	5	1	1	1.52
66.895	523	4	4	0	1.39



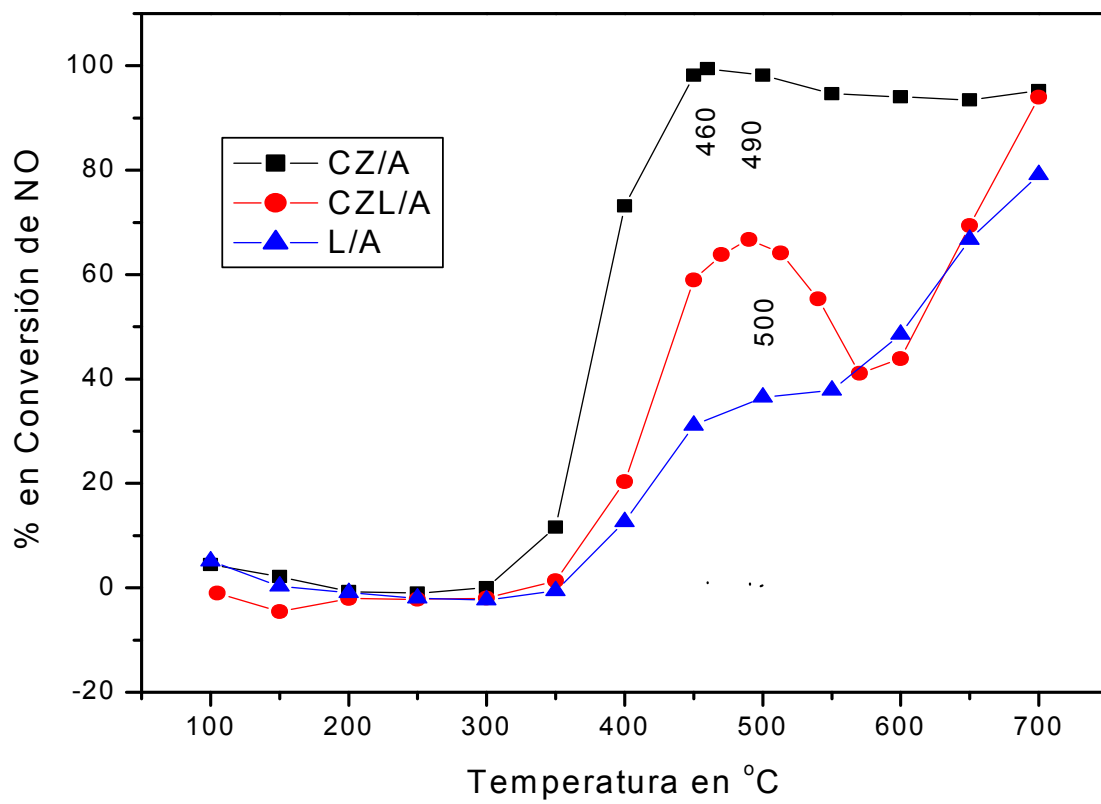


En la figura 31 podemos ver la imagen del catalizador CZ/A Pd1% y corroborar el tamaño aproximado de los cristales, que ronda el intervalo de los 8-10 nm y su difracción para la mezcla solida Ce-Zr, en esta los planos cristalinos son perceptibles, mas su poca resolución no posibilito la medición de las distancias interplanares en alguno de los cristales perceptibles. En las imágenes del catalizador soportado en la mezcla de óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 32 y 33) se hizo muy difícil la localización de algún dominio cristalino, pues no fue posible localizar algún cristal con sus planos que se pudiera apreciar a simple vista, esto tal vez como muestra de la poca cristalinidad aportada por la lantana a la mezcla de óxidos. Se alcanzan a ver muy leves aglomerados, mas no presentan gran contraste que haga posible ver más allá de la simple sombra oscura. De igual manera para estos catalizadores no se logró la localización de las partículas de Pd o Pt, dejándonos en la posición de asegurar que este tipo de soportes permite una gran dispersión de estos metales o que la baja concentración en ellos no lo haya permitido.

#### **IV.7 Actividad Catalítica en la reducción de NO con CO.**

La prueba más concluyente a la hora de comprobar si nuestros materiales son o no útiles para el objetivo que estamos buscando o proponiendo, es la medición de la actividad catalítica y la selectividad del catalizador. En base a esta evaluación y a pruebas un poco más especializadas, es que incluso podemos proponer el mecanismo de la reacción dada; podemos calcular la selectividad hacia cierto producto deseado e incluso los subproductos de la misma. En una situación ideal todo el NO y CO que introduzcamos a nuestro sistema de reacción se convertiría a  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , mas sabemos que en la realidad pueden existir intermediarios de la reacción como el  $\text{N}_2\text{O}$ , los isocianatos  $-\text{NCO}$  o el acido isociánico cuando se usa  $\text{H}_2$  como gas reductor  $-\text{HNCO}$ . Las energías de disociación de las moléculas NO, CO y  $\text{O}_2$  son: 630, 1076 y 498 KJ/mol respectivamente [72].

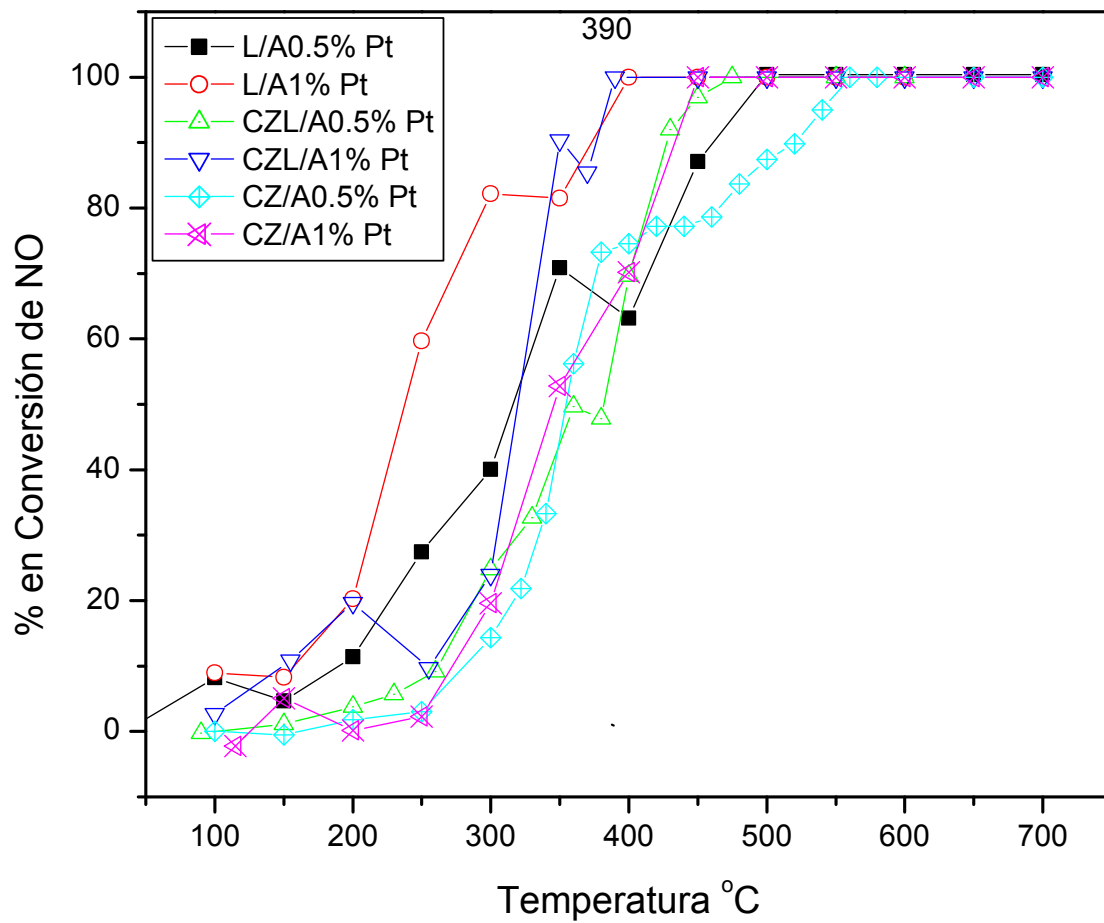
En la figura 34 se muestra la actividad catalítica de los soportes tratados en atmósfera reductora y probados en la reacción de reducción de NO con CO. Los tres soportes estudiados presentan altas actividades catalíticas aunque unos más que otros. El soporte  $(\text{Ce-Zr})_{30}\text{Al}_{70}$  es el que presenta el más alto desempeño en la reacción estudiada, seguido por  $(\text{Ce-Zr})_{30}\text{La}_{10}\text{Al}_{60}$  y por último  $\text{La}_{25}\text{Al}_{75}$  (anteriormente se mostraron los subíndices como porcentos en peso). En



CZL/A, posiblemente se debe a la incorporación de la lantana y con ello, introducción de los iones  $\text{La}^{+3}$ , que dan pie a la formación de defectos estructurales que mejoran la movilidad del oxígeno lo cual es benéfico en la activación y conversión de los  $\text{NO}_x$  [38]. Esto aunado a las características del Ce y el Zr como son la aportación de gran cantidad de vacancias de oxígeno y con ello una gran capacidad de almacenamiento de éste. El soporte CZ/A muestra una selectividad en ascenso muy constante desde baja temperatura, mientras que los soportes que contienen La presentan un comportamiento un poco diferente, ambos de pronto dan una mejoría a cierta temperatura, para la producción de  $\text{N}_2$  como efecto de la incorporación de La; es evidente que existe un efecto de sinergia entre los componentes de la mezcla de óxidos, ya que la muestra CZL/A es la mas selectiva a  $\text{N}_2$ .

La figura 35 presenta la grafica de actividad catalítica para los catalizadores que contienen como metal noble al Pt y que se les dió un tratamiento previo en atmósfera de  $\text{H}_2$ . En general todos presentan un comportamiento regular, con la salvedad de que muestran una especie de pequeño salto cuando ya se están acercando a la máxima conversión, lo que comúnmente se le conoce como doble energía de activación para la reacción. El catalizador que presenta la más alta actividad es el CZL/A1%Pt y el L/A1%Pt, ambos con actividad de 100% de conversión a la temperatura de  $390^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$  respectivamente, el segundo produce una curva de ascenso suave, mientras que el primero presenta una más aguda. Estos resultados concuerdan con los de otros trabajos en los que el La presenta muy buenas características en la reducción del NO. Esto no salva del todo las expectativas planteadas alrededor de la incorporación del La pues al analizar los resultados de selectividad se puede ver que los catalizadores más activos no son precisamente los más selectivos al producto deseado (fig. 39). De la misma manera notamos que la selectividad a  $\text{N}_2$  también aumenta con la carga de metal noble para cualquiera de los catalizadores, aunque es notorio el efecto del soporte en la misma. El catalizador que presenta la más alta selectividad es el CZ/A1%Pt (mismo que no fue el más activo), este le saca una ventaja de  $50^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$  al CZL/A1%Pt y L/A1%Pt respectivamente comparándolos al 100% de selectividad; comportamiento muy similar para los catalizadores con menos carga del metal noble (0.5% Pt).

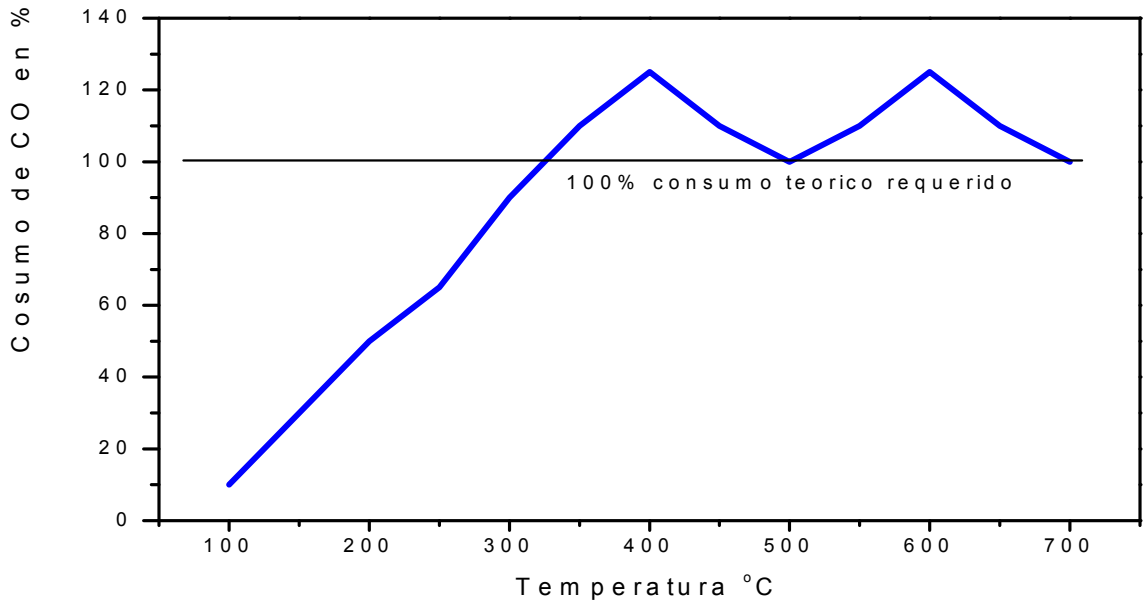




de isocianatos  $\text{-NCO}$ , además este consumo se obtuvo por arriba del estequiométrico a temperaturas bajas (catalizador CZA/0.5%Pt). Aproximadamente en  $600^\circ\text{C}$  estas especies se desorbían y la señal se volvía a hacer comparable con el consumo teórico. En los catalizadores CZ/A con 0.5% y 1% de metal noble, se realizó un análisis de lo señalado con anterioridad; el catalizador con 0.5% de Pt presentó una curva de consumo con dos máximos, el primero en  $\sim 400^\circ\text{C}$  y el segundo en  $600^\circ\text{C}$  (ver fig. 36) y para el catalizador con 1% de carga del metal también se obtuvo un consumo por arriba del teórico sólo que con un solo máximo a altas temperaturas. Lo anterior nos hace suponer que el CO tiene una fuerte interacción con el soporte y que al ocupar los espacios disponibles en éste con una mayor carga de metal noble es de suponerse que los CO ligados al soporte disminuirán, por tanto los  $\text{-NCO}$  también.

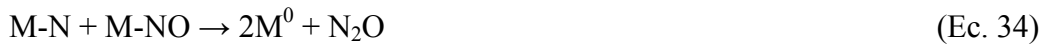
**Tabla 8.** Actividad de CZL/A0.5% Pd reducido en  $\text{H}_2$  (datos de cromatografía de gases)

T, $^\circ\text{C}$	Área bajo la curva		
	N2	NO	CO
by pass	769	16453	36478
110	636	16139	35615
150	681	15645	35383
200	1200	13490	33419
230	1876	9924	28934
260	3743	2478	18803
280	4793	0	13636
350	7797	0	12691
400	9404	0	13263
450	10597	0	13682
500	11390	0	14783
550	12175	0	16518
600	12240	0	16926



lineal y que a la hora de la adsorción de NO que también se enlaza linealmente, este desplaza a las moléculas de CO que están enlazadas en forma de puente, pues son las de menor energía de enlace, luego la molécula de NO se disocia e inmediatamente después de ello se desorbe una molécula de N<sub>2</sub>, ello debido a la alta movilidad del N en la superficie y al alto enlace intramolecular del N<sub>2</sub> [74].

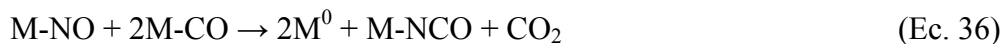
Cuando hay mucho N adsorbido la posibilidad de encontrar intermediarios de la reacción como el NO que se ha reducido a N<sub>2</sub>O es muy alta y la forma en que se da se representa en la ecuación 34. Su reducción total se propone de acuerdo a la ecuación 35 de la siguiente manera:

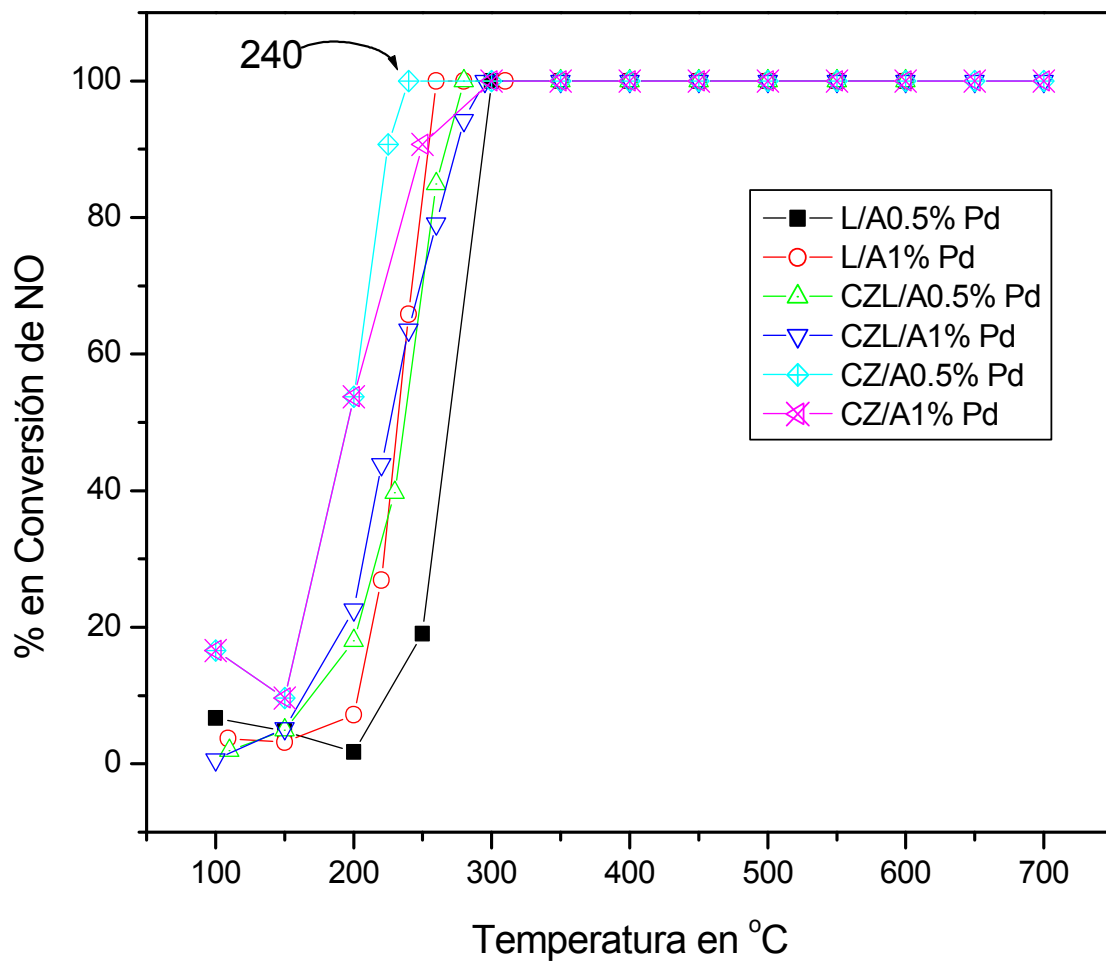


M= Metal de transición.

Existe un umbral de temperatura para el cual no se puede ver la aparición de N<sub>2</sub>O (400°C), pero el que no se vea, no quiere decir que no se forme, si no que su reacción con NO es tan rápida como para poder registrarse y se reacción se propone en la ecuación 35.

Para la formación de isocianatos propuestos anteriormente, el fuerte enlace de CO con el soporte juega un papel muy importante en su formación. Solymosi postula que después de la formación de éste sobre la superficie del metal, estos grupos migran al material del soporte y residen ahí [75]. Su formación puede ocurrir como lo propone Brow [76] de la manera descrita en la ecuación 36 y su disociación por temperatura descrita en la ecuación 37.



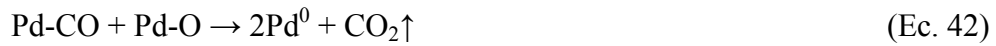


un poco) a excepción de los catalizadores soportados en la mezcla de óxidos L/A. Para explicar este comportamiento atípico, nos referimos a trabajos previos en los que se estudia este tipo de reacción sobre partículas de Pd en alúmina, que nos dicen que la reacción se lleva a cabo de mejor manera sobre cristales con facetas de Pd (111) por sobre las de Pd(110) o Pd(100). En resumen esta información nos dice que la actividad es mejor sobre partículas de gran tamaño (120 nm) que sobre partículas pequeñas (<3 nm)[77-78], aunque Rainer postula lo contrario [79]; Hammer sostiene que como potenciales sitios de adsorción en la reacción existen los siguientes: Los sitios en la superficie de Pd (111) como los más activos para disociar al NO y formación de N<sub>2</sub>, mientras que los de Pd (100) y Pd en los escalones son los más reactivos para la formación de CO<sub>2</sub> [80]. Con esto podemos plantear que los catalizadores soportados sobre los soportes CZ/A y CZL/A presentan una alta dispersión del metal pues al incrementar la carga de éste, la actividad disminuyó (sólo un poco), por tanto nos queda asegurar que tales soportes tienden a dispersar y evitar la aglomeración de las partículas que no es bueno en este metal y para esta reacción. La selectividad también se ve influida por estos aspectos de la siguiente manera: Las caras del cristal que fueron menos activas son las que tienden a formar más N<sub>2</sub> que las que mostraron mejor rendimiento. Lo que vemos en las gráficas de selectividad de los catalizadores de Pd (Fig. 40) es que si comparamos el desempeño del catalizador L/A1%Pd que resultó ser uno de los medianamente activos, resultó ser el más selectivo al producto deseado en la reacción, aunque el catalizador con menos carga porcentual de metal resultó más activo. Si hacemos una comparación para los 6 catalizadores nos daremos cuenta que muestran un comportamiento distinto, por un lado el catalizador soportado sobre LA aumenta su actividad y selectividad conforme aumentamos la carga de metal noble, mientras que los catalizadores soportados en CZ/A y CZL/A muestran una disminución en la actividad y selectividad conforme aumenta la carga de metal, tal vez como resultado del efecto dispersante que los promotores básicos del soporte tienen sobre el metal noble Pd.

En estos catalizadores como en los de Pt, también se vió a ciertas temperaturas de reacción un alto consumo por arriba del valor estequiométrico de CO, lo que nos da pie a suponer que hay una formación de isocianatos –NCO como intermediarios de la reacción y que estos se forman con las moléculas de CO que se encuentran unidas al soporte pues mantienen un alto enlace con éste. Después de llegar al 100% de consumo en la reacción de NO el consumo de

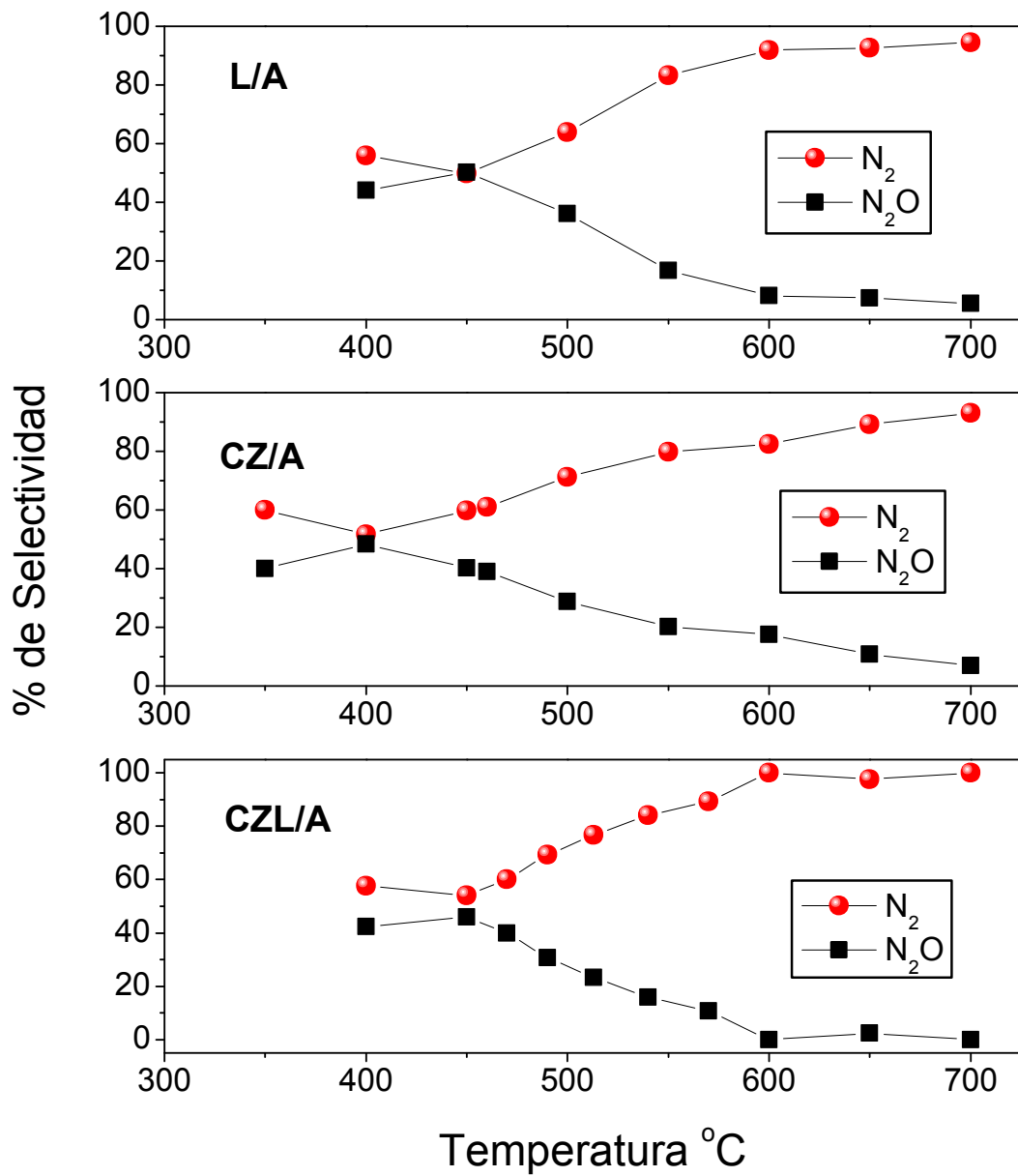
CO sigue aumentando, fenómeno que disminuye con el aumento de la temperatura hasta desaparecer en aproximadamente 600°C.

De acuerdo a los datos tratados sobre el consumo de los reactivos al probar nuestros catalizadores en la actividad catalítica es que planteamos el siguiente mecanismo de reacción:

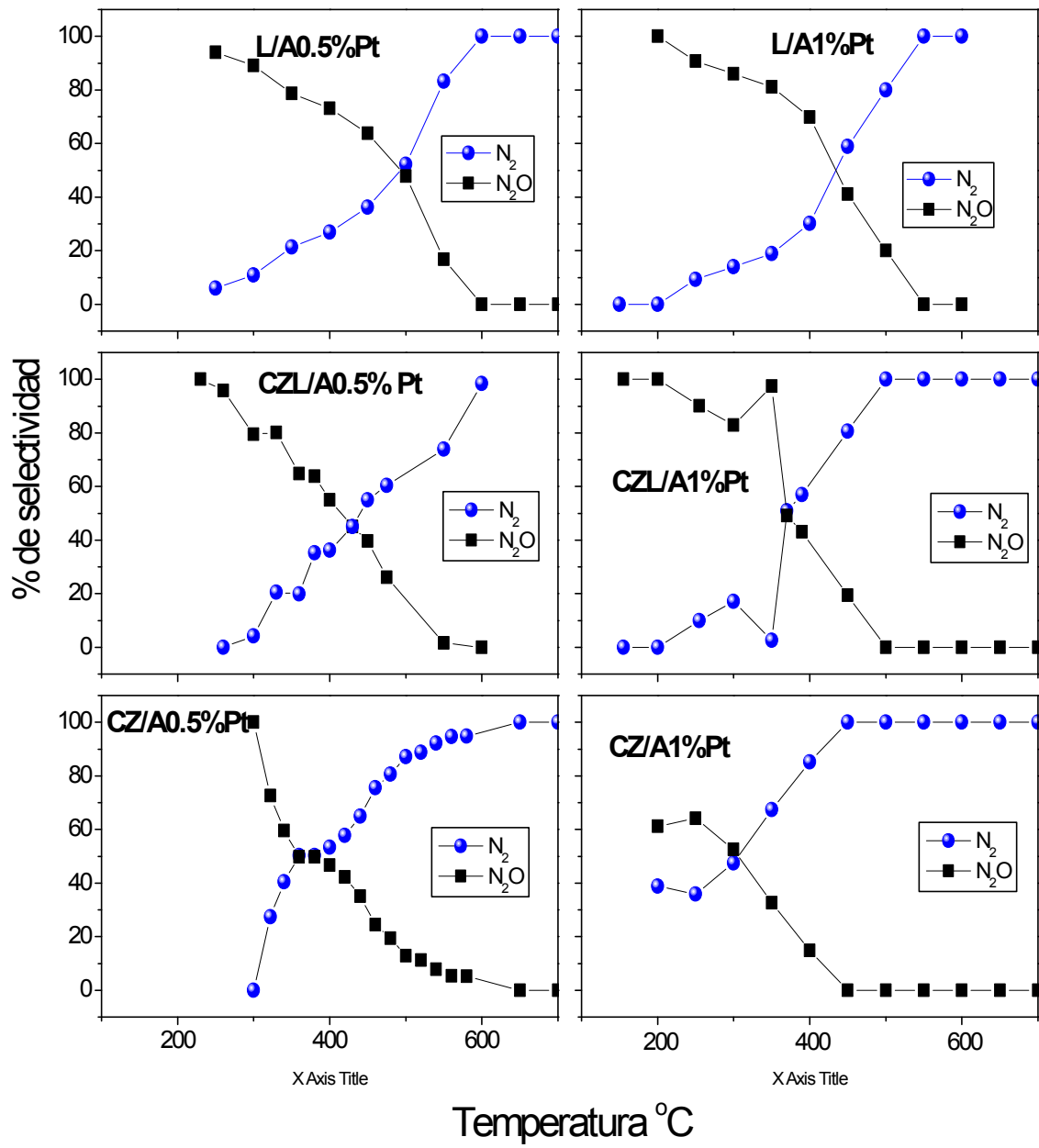


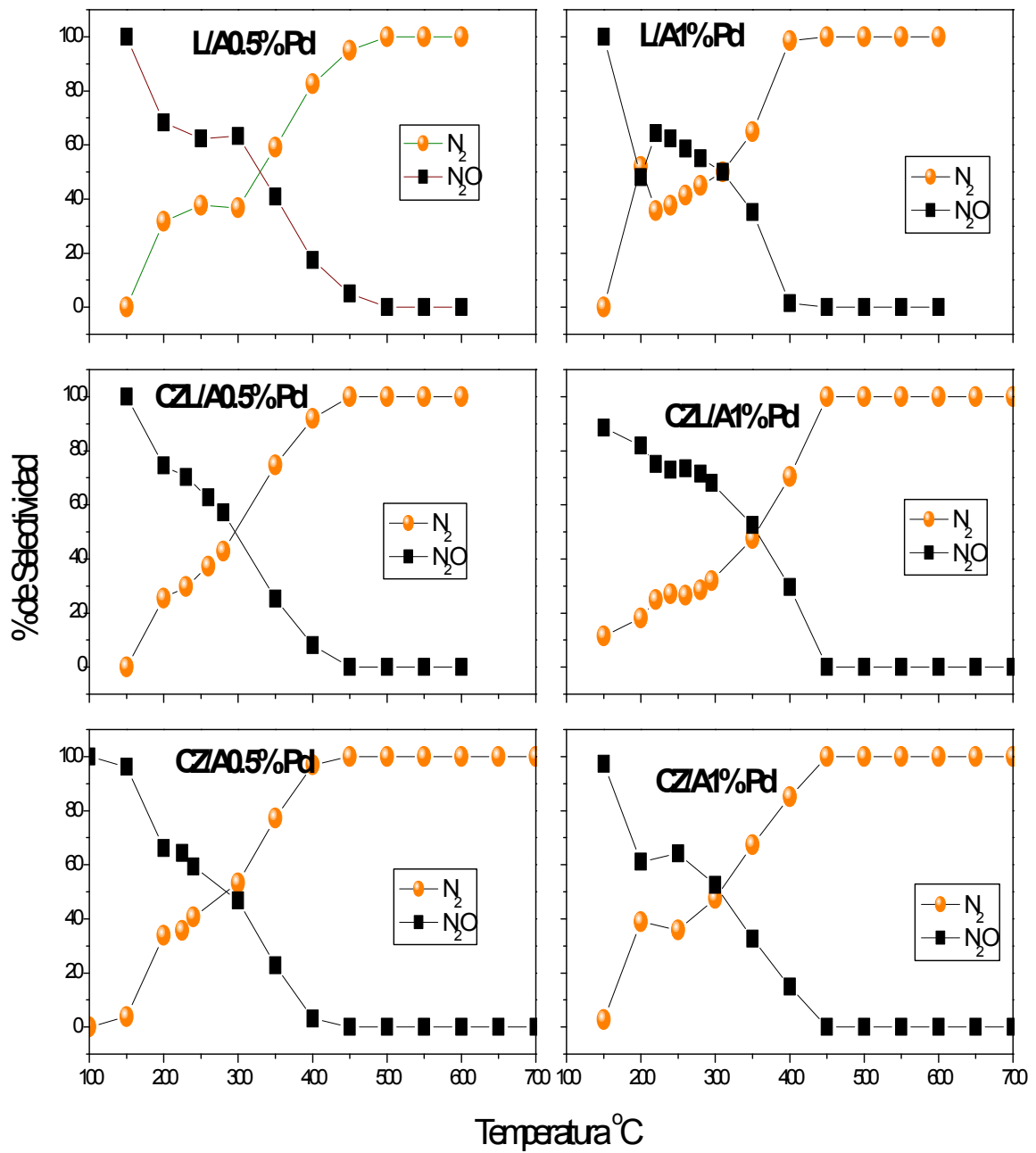
La adsorción de NO y CO se lleva a cabo al mismo tiempo, o dicho de otra manera, NO adsorbido compite favorablemente con el CO sobre los mismos sitios conforme se aumenta la temperatura de reacción.

## Selectividad de los soportes

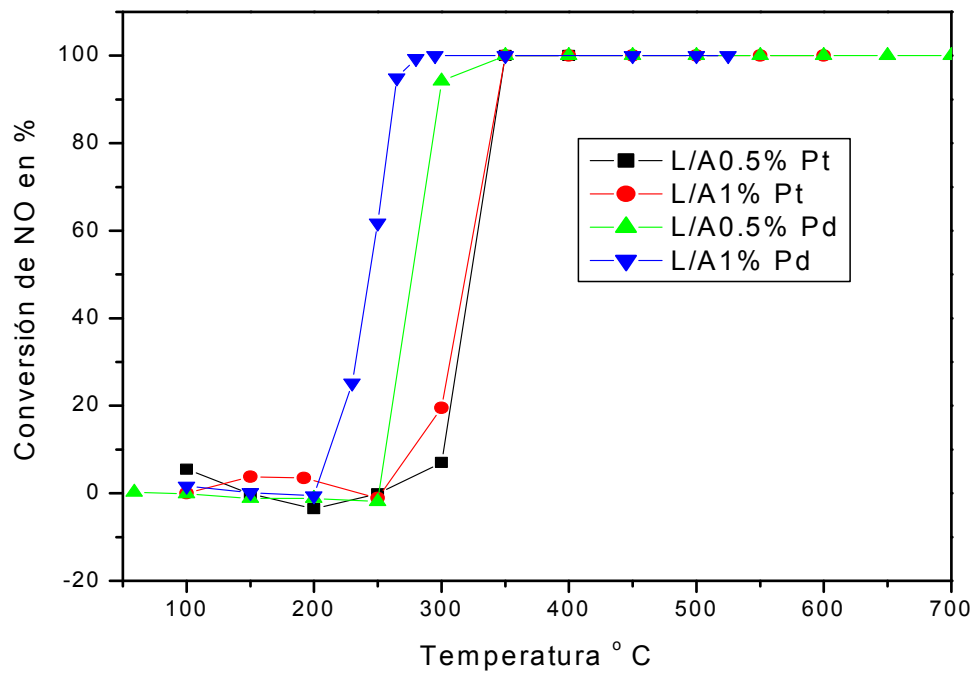




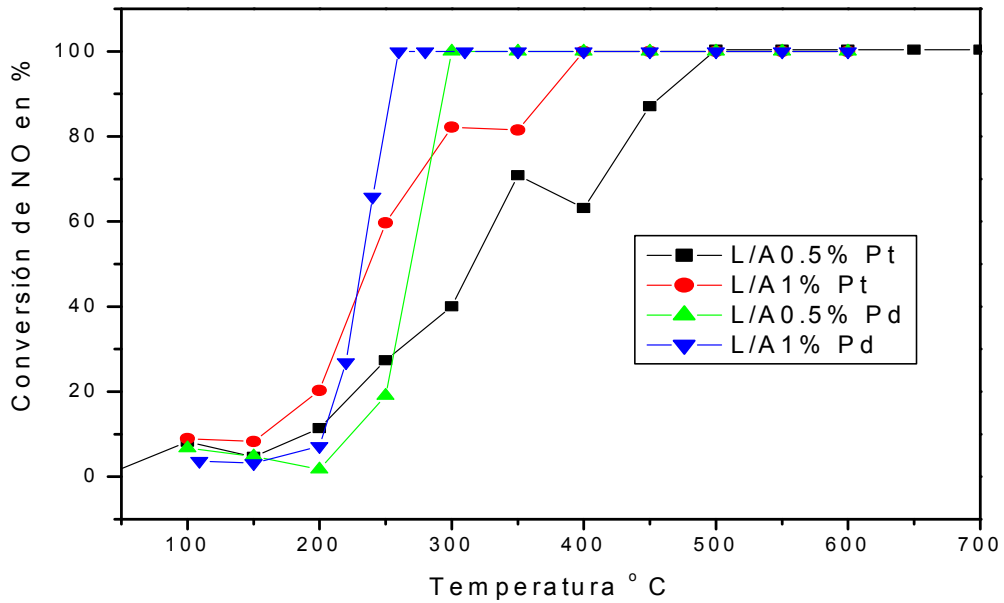




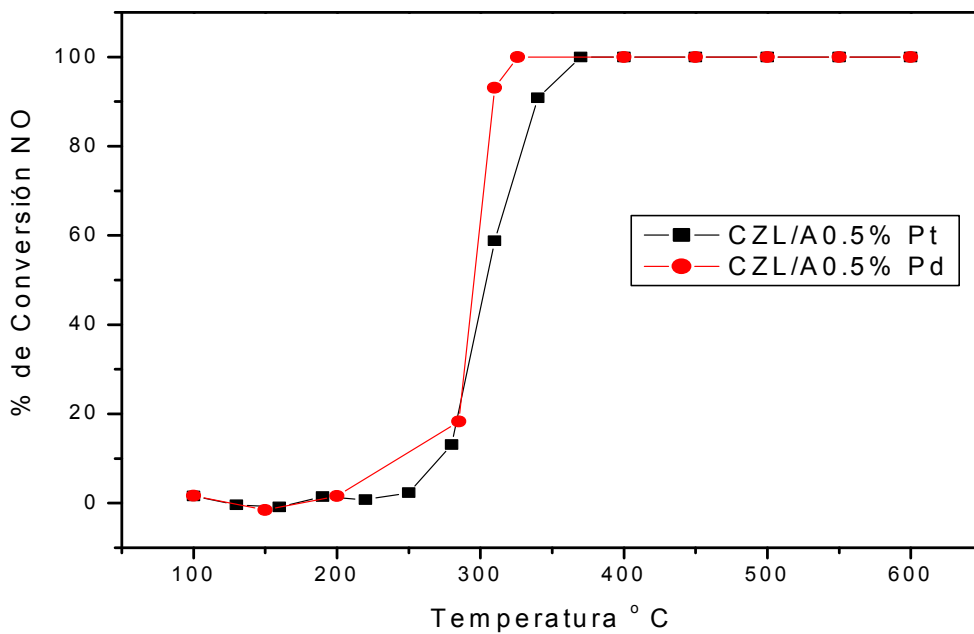
Catalizadores Oxidados en Aire



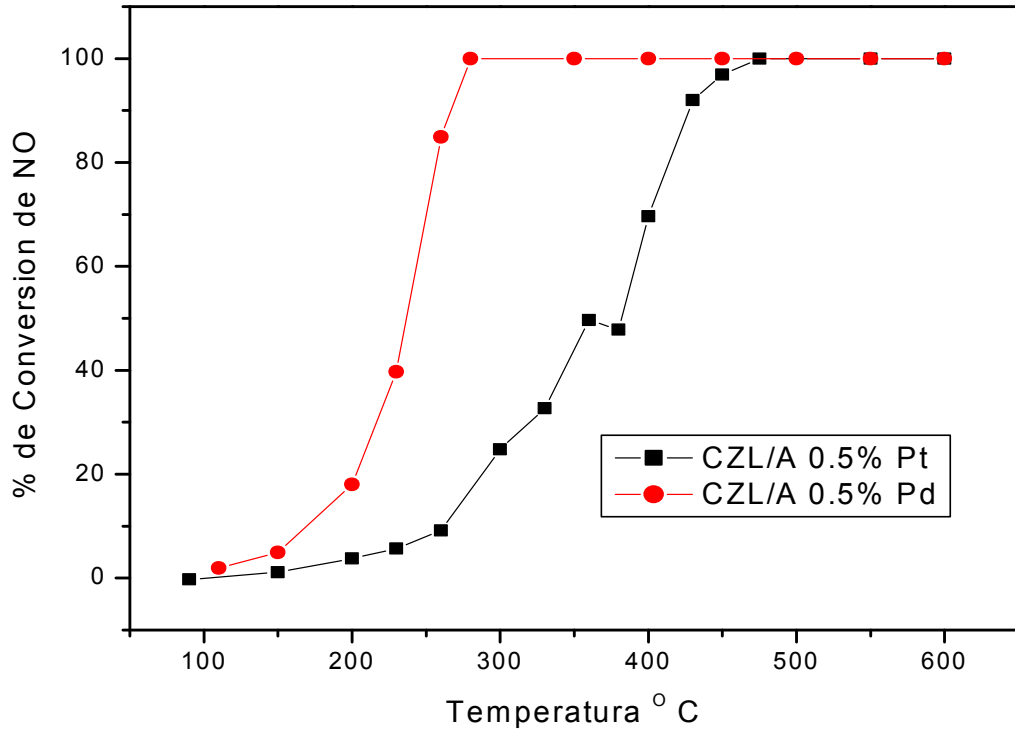
Catalizadores Reducidos en H<sub>2</sub>



Oxidados en aire



Reducidos en H<sub>2</sub>



## V. CONCLUSIONES

Los doce sistemas catalíticos que se desarrollaron en este trabajo de tesis a base de Pt y Pd soportados sobre los óxidos mixtos de Ce-Zr-La en alúmina, presentaron un importante desempeño catalítico en la reducción de NO con CO en un rango de temperatura de 100°C a los 700°C.

El método sol-gel como método de preparación de los soportes dió buenos resultados, pues permitió la interacción íntima de los componentes de la mezcla de óxidos con la Alúmina. Permitted el desarrollo de estructuras policristalinas de bajo tamaño de partícula, térmicamente estables y con áreas superficiales medianamente altas que van de los 86 m<sup>2</sup>/g la más baja a 179 m<sup>2</sup>/g la mas alta.

La composición de los soportes juega un papel preponderante en el desempeño de los catalizadores, Ce y Zr hacen los catalizadores más activos, mientras que la adición de La los hace más selectivos a N<sub>2</sub>.

En los análisis de DRX no fue posible la detección de partículas de Pd o Pt, indicio de que se encuentran muy dispersas o que debido a las bajas concentraciones no es posible su detección. La mezcla sólida Ce-Zr es la que prevalece, lo que nos indica que el La se encuentra muy bien disuelto en la red de Ce-Zr lo que imposibilita el que sea detectado. El tamaño de partícula promedio en la mezcla sólida fue de alrededor de 8-10 nm.

El proceso de intercambio iónico fue efectivo para la dispersión de los metales nobles que los intercambian en la forma de cloruros de Pd o Pt, según sea el caso y los tratamientos térmicos que los dejan en la forma de óxidos.

La introducción de promotores básicos como los empleados como soporte en este trabajo ayudan a evitar la aglomeración de la fase activa, permitiendo una dispersión mayor del metal sobre éstos.

Los tratamientos previos dados al catalizador afectan de manera directa el tamaño de las partículas de PdO o Pd<sup>0</sup>, según sea el caso y con ellos su desempeño catalítico.

El catalizador que dió mejores resultados en la reducción de NO con CO fue el CZ/A0.5%Pd con un 50% de conversión a la temperatura de 195°C y una conversión de 100% a una temperatura de 200°C, aunque no fue el más selectivo en la reacción, pues este lugar lo ocupó el catalizador L/A1%Pd que mostró la más alta selectividad a N<sub>2</sub>, evidenciando las características que se había mencionado aporta el La al soporte.

El efecto sinérgico de los componentes del catalizador se ve evidenciado en los resultados de actividad catalítica, lo que revela la importancia de las interacciones metal-soporte.

## VI. BIBLIOGRAFIA

[1] Información ambiental, Contaminación

<http://www.semarnat.gob.mx/temas/cambioclimatico/Paginas/cambioclimatico.aspx>

[2].- G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson. Catalysis by Gold. B & JO Enterprises. Vol 6. 289 p.

[3].- Loughurst J. W. S., Raper, D. W., Lee, D. S., Heath, B. A., King H. J. Acid deposition: a select review 1852.1990 : 1. Emissions, transport, deposition, effects on freshwater systems and forests. Fuel 1993; 72: 1261-1280.

[4] H. R., Farrauto R. Automobile exhaust catalysts. Applied Catalysis A: General 221: 443-457, 2001.

[5] J. E. Méndez M., D. M. Finol, V. J. Ferrer V., R. Solano C. y J. L. Sanchez A. Propiedades Redox de un catalizador de tres vías impregnado con solución de Nitrato de Paladio. CIENCIA 13(4), 486 - 497, 2005.

[6] Lindner, D., E.S. Lox, R. Van Yperen, K. Ostgathe y T. Kreuze. 1996. "Reduction of exhaust gas emissions by using Pd-based Three-Way Catalysts". Soc. Automot. Eng. Tech. Pap. Ser. paper No. 960802.

[7] A. Trovarelli, in: G.J. Hutchings (Ed.), Catalytic Science Series, Imperial College Press, UK, 2002.

[8] H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa y Y. Fujitani. 1986. "Effect of lanthanum on the NO reduction over palladium catalysts". Appl. Catal. 22(2): 325-335 p.

[9] M. Skoglundh, H. Johansson, L. Löwendahl, K. Jansson, L. Dahl, B. Hirschauer. Cobalt-promoted palladium as a three-way catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 7 ( 1996) 299-319.

[10] Thayer, A.M. 1992. "Catalysts suppliers face changing industry". Chem. Eng. News 27.



- [11] D. Ciuparu, A. Bensalem, L. Pfefferle. Pd-Ce Interactions and adsorption properties of palladium: CO and NO TPD studies over Pd-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 241-255.
- [12] S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell. A comparison between Pt and Pd in NO<sub>x</sub> Storage Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 145-160.
- [13] A. Lindholm, N. W. Currier, J. Dawody, A. Hidayat, J. Li, A. Yezerets, L. Olsson. The influence of the preparation procedure on storage and regeneration behavior of Pt and Ba based NO<sub>x</sub> storage and reduction catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 240-248.
- [14] C.M.L. Scholz, B.H.W. Maes, M.H.J.M. de Croon, J.C. Shouten. Influence of reducing agent (CO, H<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) and of H<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> reduction on a Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 1-7.
- [15] M. Haruta. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* 36 (1997) 153-166.
- [16] Editores: J. Anderson, M. Fernandez Garcia. Supported metals in catalysis. Imperial College Press. *Catalytic Science Series-Vol. 5*. Pag. 61
- [17] S. Kikuyama, I. Matsukuma, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi. "A role of components in Pt-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sorbent for removal of NO and NO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 23-30.
- [18] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani. Use of CeO<sub>2</sub> oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.
- [19] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda. Determination of dispersion of precious metals on CeO<sub>2</sub>-Containing supports. *Applied Catalysis A: General* 293 (2005) 91-96.
- [20] C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi. Dioxygen Adsorption on Well-Outgassed and Partially Reduced Cerium Oxide Studied by FT-IR. *J. Am. Chem. Soc.* (1989), 111, 7683-7687.

- [21] Ch. Bozo, N. Guilhuane, J-M Herrmann. Role of the Ceria-Zirconia support in the reactivity of Platinum and Palladium catalysts for Methane Total Oxidation under Lean Conditions. *Journal of Catalysis* 203, 393-406 (2001).
- [22] S. Damyanova, J.M.C. Bueno. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 135-150.
- [23] S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura. Affinity order among noble metals and CeO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 115-120.
- [24] S. Imamura, H. Yamada, K. Utani. Combustion activity of Ag/CeO<sub>2</sub> composite catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 192 (2000) 221-226.
- [25] G. Pérez, S. Fuentes, V. Petranovskii, A. Simakov. PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> Catalysts: effect of the sol-gel support composition. *Catalysis Letters*, Vol. 110, Nos. 1-2, August 2006.
- [26] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J. A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria. New Pd/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalysts prepared by microemulsion Part. 1 Characterization and catalytic behavior for CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 39-50.
- [27] A. Hadi, I.I. Yaacob. Synthesis of PdO/CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts for automotive exhaust emissions control. *Catalysis Today*, 96 (2004) 165-170.
- [28] H. Muraki, G. Zhang. Design of advanced automotive exhaust catalysts. *Catalysis Today*, 63 (2000) 337-345.
- [29] M. Ozawa, K. Matuda, S. Suzuki. Microstructure and oxygen properties of catalytic alumina-supported CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 (2000) 56-59.
- [30] P. Fornasiero, G. Balducci, J. Kaspar, S. Meriani, R. Di Monte, M. Graziani. Metal-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions as innovative catalysts for automotive catalytic converters. *Catalysis Today* 29, (1996) 47-52.

- [31] J. R. Sohn, S. H. Lee, J. S. Lim. New solid superacid catalysts prepared by doping  $\text{ZrO}_2$  with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acids catalysis. *Catalysis Today*, 116 (2006) 143-150.
- [32] S. Kikuyama, I. Matsukuma, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi. A role of components in  $\text{Pt-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  as a sorbent for removal of NO and  $\text{NO}_2$ . *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002) 23-30.
- [33] H. Tiznado, S. Fuentes, F. Zaera. Infrared Study of CO Adsorbed on  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Effect of Zirconia Added by Impregnation. *Langmuir* **2004**, 20, 10490-10497.
- [34] R. Bouarab, O. Cherifi, A. Auroux. Effect of the basicity by  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition on the catalytic properties of  $\text{Co}(\text{O})/\text{SiO}_2$  in  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  reaction. *Thermochimica Acta* 434 (2005) 69-73.
- [35] O.V. Mokhnachuk, S. O. Soloviev, A. Yu. Kapran. Effect of rare-earth element oxides ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) on the structural and physico-chemical characteristics of  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. *Catalysis Today*, 119 (2007) 145-151.
- [36] H. Arai, M. Machida. Thermal stabilization of catalyst support and their application to high-temperature catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General*, 138 (1996) 161-176.
- [37] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, P. Rumori, G. Gubitosa, M. Graziani.  $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  as advanced materials for three-way catalysts Part 1. Catalyst Characterization, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 157-167.
- [38] X. Zhang, E. Long, Y. Li, J. Guo, L. Zhang, M. Gong, M. Wang, Y. Chen.  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxide and its supported palladium catalyst for the treatment of exhaust of natural gas engine vehicles. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(2009)139-144.
- [39] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V. H. Lara, S. Fuentes.  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  Catalysts prepared by sol-gel: Characterization and catalytic activity in the NO reduction by  $\text{H}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 34 (2001) 97-111.

- [40] A. Barrera, M. Viniegra, S. Fuentes, G. Diaz. The role of the loading on the catalytic properties of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the NO reduction with H<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 279-288.
- [41] S. Fuentes, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja, A. Boronin, M. H. Farias, G. diaz, A. G. Cortez, A. Barrera. Structural and Catalytic properties of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 55 (2000) 301-309.
- [42] S. Fuentes, G. Diaz. *Catalizadores. La piedra filosofal del siglo XX*. 8-12 p.
- [43] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari. Fundamentals in the preparación of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77 (2003) 299-314.
- [44] Brinker, C. J. y G. W. Scherrer. 1990. *Sol-gel Science. The physics and chemistry of Sol-gel processing*. Academic press. San Diego. 2-6 p.
- [45] Alain C. Pierre 1998. *Introduction to Sol-gel Processing*. Kluwer Academic Publisher. Boston. 369 p.
- [46] Editado por: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Preparation of solid catalysts*. Wiley-VCH. Pag. 315-319.
- [47] Andrew Putnis. *Introduction to mineral sciences*. BAS Printers Ltd 1992. 49 p.
- [48] C. D. Wagner, W. M. Riggs, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, (1979).
- [49] D. A. Skoog, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, (2000).
- [50] Ana Maria Venezia. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. *Catalysis Today*, 77 (2003) 359-370.
- [51] Sing, K.S.W. 1998. Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76-77: 3-11p.

- [52] Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierrotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure Applied Chem.* 57: 603-619 p.
- [53]. A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Fisica*, S **53** (5) 18–22 Septiembre 2007.
- [54] Masuda, K., M. Kawai, K. Kuno, N. Kachi y F. Mikuzami. 1991. “Preparation and catalytic effects of CeO<sub>x</sub>-MO<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Ba, La, Zr, and Pr) by an improved sol-gel method for automotive catalysts”. En: G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange y B. Delmon (eds.). “Preparation of Catalysts V”. Elsevier, Amsterdam, 229 p.
- [55]. A. Morikawa, K. Kikuta, A. Suda, H. Shinjo. Enhancement of oxygen storage capacity by reductive treatment of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 542–549.
- [56]. S. -J. Huang, A. B. Walters, M. A. Vannice. TPD, TPR and DRIFTS studies of adsorption and reduction of NO on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26 (2000) 101-118.
- [57]. A. Morikawa, T. Suzuki, T. Kanazawa, K. Kikuta, A. Suda, H. Shinjo. A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a diffusion barrier. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 210–221.
- [58] Adachi, G. y T. Masui. Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials. Imperial college, London, 51-83 p, 2002.
- [59] Kapoor, M. P., A. Raj y Y. Matura. Methanol decomposition over palladium supported mesoporous CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *Microporous and mesoporous materials*. 44-45: 565-572. 2001.
- [60]. J. Fan, D. Weng, X. Wu, X. Wu, R. Ran. Modification of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by coprecipitated/impregnated Sr: Effect on the microstructure and oxygen storage capacity. *Journal of Catalysis*, 258 (2008) 177–186.

- [61]. A. I. Kozlov, Do Heui Kim, A. Yezerets, P. Andersen, H. H. Kung, M. C. Kung. Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the Reducibility and Structure of Supported Ceria–Zirconia Mixed Oxide. *Journal of Catalysis*, **209** 417–426 (2002).
- [62]. P. P. Silva, F. A. Silva, H. P. Souza, A. G. Lobo, L. V. Mattos, F. B. Noronha, C. E. Hori. Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts – effect of preparation methods. *Catalysis Today*, **101** (2005) 31–37.
- [63] G. Postole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji, A. Auroux. Knoevenagel condensation reaction over acid–base bifunctional nanocrystalline Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions. *Journal of Catalysis*, **269** (2010) 110–121.
- [64]. A. Agostiano. “Synthesis and Characterization of CdS Nanoclusters in a Quaternary Microemulsion: the Role of the Cosurfactant”. *J. Phys. Chem. B*. 2000, **104**, 8391-8397.
- [65]. D. Sousa Brandão, R. Machado Galvão, M. de Graca, M. C. de Rocha, P. Bargiela, E. A. Sales. Pt y Pd catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with rare earth oxides in the hydrogenation of tetralin, in the presence of thiophene. *Catalysis Today*, **133–135** (2008) 324–330.
- [66]. H.H. Patterson, J.C. Tewlksbuty, M.Martin, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2297-2301.
- [67]. M.V. Rama Rao, T. Shripathi. Photoelectron spectroscopic study of X-ray induced reduction of CeO<sub>2</sub>. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, **87** (1997) 121-126.
- [68] J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera. Study of CeO<sub>2</sub> XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO<sub>2</sub>. *Applied surface Science*, **161** (2000) 301-315.
- [69] S. Damyanova, L. Petrov, M.A. Centeno, P. Grange. Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> carriers. *Applied Catalysis A: General*, **224** (2002) 271–284.
- [70] V. Narayana Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, M.-M. Pohl, U. Bentrup, A. Martin. Marked influence of support on the catalytic performance of PdSb acetoxylation catalysts: Effects of Pd particle size, valence states, and acidity characteristics. *Journal of Catalysis*, **246** (2007) 399–412.

- [71] T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano. Effect of basic metal additives on NO<sub>x</sub> reduction property of Pd-based three-way catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 287–292.
- [72] D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001.
- [73] S. Derrouiche, D. Bianchi. Modifications of the elementary steps involved in the O<sub>2</sub>-oxidation of the adsorbed CO species over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by co-adsorbed NO species. *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 172–183.
- [74] A. Eichler and J. Hafner. NO Reduction by CO on the Pt(100) Surface A Density Functional Theory Study. *Journal of Catalysis* **204**, 118–128 (2001).
- [75] F. Solymosi, J. Raskó. An infrared spectroscopic study of the formation of isocyanate species on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of catalysis*, 49(1997)240-243.
- [76] M. F. Brown, R. D. Gonzalez. An infrared study of the interaction between adsorbed CO and adsorbed NO on supported Ru and supported Pt. *Journal of catalysis*, 44(1976)477-487.
- [77] . Vesecky, S. M., Chen, P., Xu, X., and Goodman, D. W. Evidence for structure sensitivity in the high pressure CO+NO reaction over Pd(111) and Pd(100). *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1539 (1995).
- [78] J. H. Holles, R. J. Davis, T. M. Murray, J. M. Howey. Effects of Pd Particle Size and Ceria Loading on NO Reduction with CO. *Journal of Catalysis* **195**, 193–206 (2000).
- [79] . Rainer, D. R., Vesecky, S. M., Koranne, M., Oh, W. S., and Goodman, D. W. The CO+NO Reaction over Pd: A Combined Study Using Single-Crystal, Planar-Model-Supported, and High-Surface-Area Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Journal of Catalysis*, **167** 234 (1997).
- [80] B. Hammer. The NO+CO Reaction Catalyzed by Flat, Stepped, and Edged Pd Surfaces. *Journal of Catalysis* **199**, 171–176 (2001).

28-0271

Wavelength= 1.54056

i

Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>2 $\theta$  Int h k l

Cerium Zirconium Oxide

28.870 100 1 1 1

33.471 35 2 0 0

48.049 60 2 2 0

57.012 50 3 1 1

59.853 12 2 2 2

70.357 10 4 0 0

77.697 20 3 3 1

80.108 14 4 2 0

89.711 18 4 2 2

96.858 16 5 1 1

109.094 6 4 4 0

116.836 16 5 3 1

119.544 8 6 0 0

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.: 5.90

Ref: Smith, McCarthy, Penn State University, University Park,  
Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1975)

Sys.: Cubic

S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)

a: 5.349(2) b: c: A: C:

 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.939 Dm: SS/FCM: F<sub>13</sub> = 41(0.024, 13)

Color: Yellow

Prepared by co-crystallization then thermal decomposition of Ce+Zr  
nitrates followed by 48 hours at 1400 C heating. Air quenched.Composition near the limit of Zr O<sub>2</sub> solid solution in Ce O<sub>2</sub> for this  
firing temperature. Composition ( Ce<sub>0.95</sub> Zr<sub>0.05</sub> ) O<sub>2</sub> gives a=5.40.Ref: Passerini, Gazz. Chim. Ital., 60, 766 (1930). Ca F<sub>2</sub> type. PSC:  
cF12. Mwt: 159.89. Volume[CD]: 153.04.



80-0955

Wavelength= 1.54056

C

 $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3330322 $\theta$  Int. h k l

Aluminum Oxide

19.432 1 1 1 1

31.994 342 2 2 0

37.708 999\* 3 1 1

39.452 53 2 2 2

Rad.: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

45.877 431 4 0 0

50.264 13 3 3 1

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 1.74

57.023 94 4 2 2

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

60.834 213 5 1 1

Ref: Deyu, I. et al. Acta Crystallogr., Sec. A: Found.

66.895 523 4 4 0

Crystallogr., 46, C61 (1990)

70.400 1 5 3 1

71.551 1 4 4 2

Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}m$  (227)

76.083 30 6 2 0

a: 7.9056(4) b: c: A: C:

79.423 65 5 3 3

80.528 1 6 2 2

 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 1 mp:

84.915 38 4 4 4

Ref: Ibid.

88.185 2 7 1 1

Dx: 3.655

Dm:

Peak height intensity. Al<sub>2</sub> Mg O<sub>4</sub> type. PSC: cF53.33. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 1087.58. Volume[CD]: 494.09.



65-6984 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 211.09

Volume[CD]: 136.59

Dx: 10.265 Dm:

Sys: Cubic

Lattice: Face-centered

S.G.:  $Fm\bar{3}m$  (225)

Cell Parameters:

a 5.150 b c

$\alpha$   $\beta$   $\gamma$

SS/FOM: F14=999(,0001, 14)

I/|cor: 18.03

Rad: CuK $\alpha$ 1

Lambda: 1.54060

Filter:

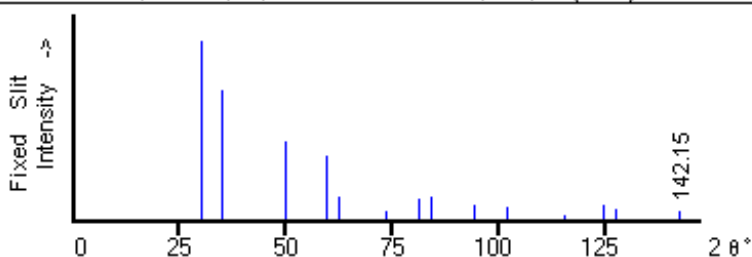
d-sp: calculated

Pt O

Platinum Oxide

Ref: Calculated from NIST using POWD-12++

Ref: Kumar J., Saxena, R., J. Less-Common Met., 147, 59 (1989)



$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l
30.029	999 *	1	1	1	73.493	53	4	0	0	115.57	29	4	4	0
34.812	717	2	0	0	81.379	114	3	3	1	124.46	86	5	3	1
50.054	441	2	2	0	83.963	130	4	2	0	127.64	65	4	4	2
59.480	355	3	1	1	94.232	90	4	2	2	142.15	49	6	2	0
62.413	131	2	2	2	102.00	77	5	1	1					

65-5281

Wavelength= 1.54056

C

PdO	2 $\theta$	Int	h	k	l
Palladium Oxide	27.317	999*	1	1	1
	31.646	885	2	0	0
	45.363	553	2	2	0
	53.765	344	3	1	1
	56.364	163	2	2	2
	66.095	66	4	0	0
	72.920	113	3	3	1
	75.135	159	4	2	0
	83.809	104	4	2	2
	90.211	72	5	1	1
	100.926	30	4	4	0
	107.522	71	5	3	1
	109.769	63	4	4	2
	119.139	45	6	2	0
	126.759	29	5	3	3
	129.466	42	6	2	2
	141.658	13	4	4	4

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: Int.: Calculated I/ICor.: 9.96

Ref: Calculated from NIST using POWD-12++

Ref: Kumar J., Saxena, R., J. Less-Common Met., 147, 59 (1989)

Sys.: Cubic

S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)

a: 5.65(5) b: c: A: C:

 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.508

Dm:

Peak height intensity. Ultrathin films prepared by vacuum deposition of Pd on carbon or alumina supports at substrate temperature of 350-400 C and pressure of 0.00001 Torr. Na Cl type. PSC: cF8. Mwt: 122.40. Volume[CD]: 180.36.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4