



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Instituto de Física

**“Nanoestructuras 1-D de CeO₂ dopado con Ni²⁺:
síntesis y caracterización fisicoquímica”**

Tesis

Que para optar por el grado de:

Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta

M. en C. Araceli Romero Núñez

Tutor principal

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

Instituto de Física

Comité Tutor

Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre
Instituto de Física

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Septiembre 2016

*Con todo mi amor
a Cris Núñez, por tu temple,
a Manuel Romero, por tu ejemplo.*

*A Di y Manu, fuerza y ternura de mi corazón.
A Favio y a Estef "Hombro con hombro".*

A Fernando, mi más hermoso sueño

*A mi gran Familia, toda,
por las fiestas y las sobremesas.*

*A mis amigos, todos,
porque lleguemos a los treinta y treinta...
y más allá.*

ἀεὶ ὁ θεὸς ὁ μέγας γεωμετρεῖ τὸ σύμπαν

(Aei ho theòs ho mégas geōmetreî tò sýmpan)

Siempre el gran dios aplica la geometría a todo.

Platón

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, máxima casa de estudios, que me concedió el privilegio de formarme dentro de su haber.

Al CONACyT por el apoyo económico brindado vía el Programa Nacional de Posgrados de Calidad, beca No. 304567. A los Proyectos CONACyT-176509 y PAPIIT- IN-107512, en cuyo marco se realizó este trabajo.

Al Instituto de Física de la UNAM, donde fue desarrollado el presente trabajo, así como a los miembros de los distintos departamentos y servicios.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y a su equipo administrativo.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, quien dirigió esta tesis, por haberme confiado el desarrollo de este trabajo así como por el compromiso mostrado al seguimiento del mismo y a mi formación científica y personal.

A los integrantes del comité tutor Dr. Jesús A. Arenas Alatorre del IFUNAM y Dr. Heriberto Pfeiffer Perea del IIM UNAM por su apoyo y valiosas aportaciones a lo largo de la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado: doctores José Guadalupe Pérez Ramírez del IFUNAM, Margarita Viniestra Ramírez de UAM-I, Raúl Pérez Hernández del ININ y Roberto Ysacc Sato Berrú del CCADET, por la revisión y discusión del trabajo de tesis.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés por su asesoría integral en el desarrollo de todo este proyecto. Además por su apoyo y compañía.

Al Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM y a las personas que contribuyeron al manejo y análisis de las técnicas de microscopía: Dra. Margarita Rivera, Dr. Jesús A. Arenas Alatorre, Fis. Roberto Hernández Reyes, Dr. Orlando Hernández, Dra. Jaqueline Cañetas, Dr. Carlos Magaña y Arq. Diego A. Quiterio Vargas.

Al Sr. Antonio Morales Espino y al M. en C. Manuel Aguilar por su apoyo en difracción de Rayos-X.

A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas por su asesoría con el uso de la técnica de espectroscopía Raman.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del CCADET, en particular a los doctores José Manuel Saninger Blesa y Roberto Ysacc Sato Berrú por su apoyo para experimentos de Raman en atmósfera controlada.

Al Dr. Hugo Tizado Vásquez del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por su colaboración para la caracterización por XPS.

Al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por su asesoría en el área de microscopía analítica.

A los miembros del Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales del IFUNAM con quienes tuve el gusto de compartir este trayecto: M. en C Sergio Sabinas, M. en C. Daniel González Araiza y Dr. Orlando Hernández. Finalmente, al Sr. Pedro Huidobro Galán por su apoyo en el manejo de equipo del laboratorio.

Abreviaturas

Debido a su uso común, se utilizarán las siguientes abreviaturas por sus siglas en inglés.

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CVC	Vacancia de compensación de carga
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
GC	Cromatografía de gases
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía de Rayos-X
FCC	Cúbico centrado en las caras
FFT	Transformada rápida de Fourier
HAADF	Campo oscuro anular a ángulo grande
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
HVD	Dopante de mayor estado de oxidación
HTS	Desplazamiento a alta temperatura
LVD	Dopante de menor estado de oxidación
LTS	Desplazamiento a baja temperatura
MvK	Mars-van Krevelen
OSC	Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
PROX	Oxidación Preferencial de CO en presencia de H ₂
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SVD	Dopante de igual estado de oxidación
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TPR	Reducción a Temperatura Programada
TWC	Catalizador de tres vías
WGS	Reacción de desplazamiento del gas de agua
XRD	Difracción de Rayos-X
XPS	Espectroscopía de fotoemisión de Rayos-X

Índice

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3

Capítulo 1. Antecedentes y objetivos

Parte I. Antecedentes

1.1 Estructura y usos del CeO ₂	5
1.2 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	6
1.3 Dopaje: estructuras tipo M _x Ce _(1-x) O _(2-δ)	8
1.4 CeO ₂ dopado con Ni	9
1.5 Morfología y exposición de superficies reactivas	11
1.6 Síntesis hidrotermal de estructuras anisotrópicas del CeO ₂	14
1.7 Catálisis heterogénea y catalizadores soportados	16
1.8 Oxidación catalítica de CO	16
1.9 Obtención y purificación de Hidrógeno vía WGS	17
1.10 Oxidación preferencial de CO en presencia de H ₂	18

Parte II. Objetivos e hipótesis

1.11 Objetivo general	20
1.12 Objetivos particulares	20
1.13 Hipótesis	20

Capítulo 2. Método Experimental

Parte I. Síntesis de los sistemas 1D-CeO₂ y 1D-CeNi-X

2.1 Obtención por el método hidrotermal	21
---	----

Parte II. Caracterización estructural y fisicoquímica

2.2	Difracción de Rayos-X (XRD) y refinamiento por el método de Rietveld	24
2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
2.4	Microscopía electrónica de transmisión (SEM)	26
2.5	Adsorción física de Nitrógeno.....	26
2.6	Espectroscopía Raman.....	27
2.7	Espectroscopía de fotoemisión de Rayos-X (XPS)	27
2.8	Reducción a temperatura programada (TPR).....	28
2.9	Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	29

Parte III. Catalizadores soportados de Cu

2.10	Obtención por el método de adsorción electrostática	30
------	---	----

Parte IV. Propiedades catalíticas

2.11	Oxidación catalítica de CO	32
2.12	Oxidación preferencial de CO en presencia de H ₂ (PROX)	33
2.13	Reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS)	34

Capítulo 3. Resultados y discusión

Parte I. Síntesis

3.1.	Obtención de CeO ₂ 1D por el método hidrotermal	37
3.2.	Obtención de nanobarras de CeO ₂ dopadas con Ni	41

Parte II. Caracterización estructural y fisicoquímica

3.3	Morfología y tamaño	47
3.4	Tipo de superficies expuestas.....	49
3.5	Composición y distribución de elementos.....	52
3.6	Fases y estructura cristalina	56
3.7	Deficiencia de oxígeno por espectroscopía Raman.....	60
3.8	Efecto de la temperatura por espectroscopía Raman.....	64
3.9	Espectroscopía de fotoemisión de Rayos-X.....	66
3.10	Propiedades de reducción	71
3.11	Capacidad de almacenamiento de oxígeno.....	74

Parte III. Catalizadores soportados de Cu

3.12	Identificación de fases por XRD	76
3.13	Análisis químico y área superficial.....	77
3.14	Morfología y tamaño	78
3.15	Propiedades de reducción	80

Parte IV. Propiedades catalíticas

3.16	Oxidación catalítica de CO	83
3.17	Reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS)	88
3.18	Oxidación preferencial de CO en presencia de H ₂ (PROX)	91

Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas

Parte I. Conclusiones	97
Parte II. Perspectivas	99

<u>Referencias</u>	101
---------------------------------	-----

Anexo

Índice de anexos.....	109
Publicaciones.....	114
Trabajos presentados en congresos internacionales	114
Trabajos presentados en congresos nacionales	115

Resumen

Los materiales a base de dióxido de cerio (CeO_2) son utilizados en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, particularmente en catálisis heterogénea donde sus propiedades dependerán tanto de su morfología como de su composición química. El objetivo de este trabajo es implementar ambas características en la estructura del CeO_2 . Una serie de nanobarras de CeO_2 dopado con distintas cantidades de níquel se sintetizaron por primera vez y fueron caracterizadas sistemáticamente utilizando diversas técnicas de análisis fisicoquímico (XRD, Rietveld, SEM, EDS, HRTEM, espectroscopías Raman y XPS, H_2 -TPR y OSC). Se encontró que los sistemas propuestos poseen morfología unidimensional tipo nanobarra y que parte del Ni adicionado se encuentra dentro la estructura principal del CeO_2 formando una solución sólida, ambas situaciones contribuyen a mejorar la facilidad de formación de vacancias de oxígeno del material.

El desempeño catalítico de los materiales fue probado en tres diferentes reacciones que involucran la oxidación de monóxido de carbono. La primera fue la oxidación catalítica de CO, donde se obtuvo un incremento en la actividad catalítica de los materiales respecto a fases con morfologías no unidimensionales. La segunda prueba fue la reacción de desplazamiento del gas de agua donde se halló que la adición de níquel dentro de la red del CeO_2 incrementa la selectividad disminuyendo la ruta no deseada de producción metano. Finalmente, se estudió la oxidación selectiva de CO en presencia de H_2 donde se encontró que la adición de cobre al sistema mejora la actividad alcanzando temperaturas de conversión entre 75°C y 200°C que son atractivas para su aplicación en sistemas reales de purificación.

La mejora en las propiedades catalíticas se atribuye a un efecto sinérgico entre la morfología unidimensional y el dopado con Ni. Implementados de manera simultánea, la exposición preferencial de superficies reactivas y el dopaje con Ni proveen una estructura única tal que los sistemas estudiados exhiben propiedades químicas no observadas en sistemas con morfologías no unidimensionales o sin dopar.

Abstract

CeO₂ based materials are used in many fields of science and technology, particularly in heterogeneous catalysis. Composition and morphology are important defining catalytic properties of a material. The aim of this work is to simultaneously apply these concepts in the case of CeO₂ structure. Novel Ni-doped CeO₂ nanorods with different Ni contents were synthesized by hydrothermal method and characterized systematically using various physicochemical analysis techniques such XRD, Rietveld analysis, SEM, EDS, HRTEM, Raman and XPS spectroscopies, H₂-TPR and OSC. All materials exhibit (110) and (001) facets mostly and show the formation of the Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} solid solution. Both conditions are related to the presence and formation of oxygen vacancies.

The catalytic performance of the materials was tested in three different reactions involving the oxidation of carbon monoxide. The first was the catalytic oxidation of CO, where the catalytic activity of the materials shows an improvement when compared to non 1D morphologies. In the water gas shift reaction it was found that the addition of nickel within the CeO₂ network increases the selectivity by reducing unwanted methane production route. Finally, selective oxidation of CO in the presence of H₂ (PROX) was studied, in addition to the 1D-CeNiX series, the influence of the addition of Cu was investigated in these structures. Copper addition improves activity reaching conversion temperatures between 75°C-200°C that is an attractive interval for use in real purification systems.

The improvement in catalytic properties is attributed to a synergistic process between one-dimensional morphology and Ni-doping. Tuned together, preferential exposure of reactive surfaces and doping with Ni provide a unique structure such that the synthesized systems exhibit chemical properties not observed in undoped systems or non 1D morphologies.

Introducción

El dióxido de cerio (CeO_2) también llamado ceria, es considerado uno de los compuestos de tierras raras más importantes debido a su uso en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, particularmente en catálisis heterogénea. Su versatilidad de aplicaciones es atribuida al alto rendimiento del par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que, al ser reversible, provee al material la capacidad de intercambiar oxígeno reticular dependiendo de la demanda superficial del mismo. Esta propiedad es conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y está vinculada a la reducibilidad de CeO_2 y a su desempeño en reacciones de oxidación. Es por ello que el diseño de estrategias para mejorar la OSC es un punto clave en el desarrollo de procesos catalíticos de interés actual. Dos estrategias importantes han sido estudiadas e implementadas para este fin: el uso de morfologías unidimensionales y el dopaje con iones de distinta carga y tamaño.

La morfología de un material influye en su estructura electrónica y reactividad química ya que determina su orientación cristalográfica y el tipo de planos que exhibe en superficie. De acuerdo a cálculos de DFT, los planos de menor índice del CeO_2 siguen el siguiente orden de reactividad $(111) < (110) < (100)$. Como consecuencia, la exposición preferencial de superficies de mayor reactividad logra mejorar propiedades químicas como la OSC. Morfologías unidimensionales (1D) como nanotubos, nanoalambres y nanobarras cumplen con esta característica exhibiendo planos de las familias $\{110\}$ y $\{001\}$ cuando crecen de manera anisotrópica sobre las direcciones $[110]$ ó $[211]$. Diversos grupos de investigación han demostrado mejoras en el desempeño catalítico de materiales 1D de dióxido de cerio durante la última década.

Por otro lado, la composición de los materiales también se encuentra fuertemente ligada a sus propiedades químicas y estructura electrónica. CeO_2 ha sido dopado con una amplia variedad de cationes de metales de transición, dentro de los cuáles los dopantes con menor estado de oxidación (LVD) son especialmente interesantes. Al incorporarse un LVD dentro de la estructura de la ceria, se crean espontáneamente vacancias de oxígeno de compensación de carga (CVC); de esta forma se distorsiona la red rompiendo enlaces metal-oxígeno y se crean oxígenos de coordinaciones bajas que son fácilmente removibles. En particular, el sistema $\text{Ni}:\text{CeO}_2$ ha suscitado un gran interés debido a su alta actividad y estabilidad y bajo costo para aplicaciones catalíticas.

Dicho sistema ha sido descrito como una alternativa prometedora al uso de metales nobles en la oxidación catalítica de CO, en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) y oxidación de metano.

Aunque la morfología 1D y el dopaje del CeO₂ se han estudiado ampliamente por separado, sólo un reducido número de materiales que combinan ambas modificaciones se han sintetizado hasta el momento. Los sistemas 1D de ceria dopada con Cu, Gd, La y Zr han sido obtenidos y reportan mejorías respecto de los sistemas 1D sin dopar. Estudios de DFT realizados por Nolan modelan la energía de formación de vacancias sobre superficies (111) y (110) de CeO₂ dopado con Ni; siendo la superficie (110) dopada con Ni la más proclive a la formación de vacancias activas, especialmente en reacciones de oxidación. En la base de esta evidencia, el presente trabajo presenta el estudio de las propiedades del dióxido de cerio al implementar de manera simultánea morfologías unidimensionales y dopado con níquel a fin de potencializar las características positivas encontradas en ambas condiciones estructurales.

La tesis se encuentra dividida en la siguiente forma: en el Capítulo 1 se presentan los antecedentes relacionados con el CeO₂ y los materiales a trabajar así como aplicaciones en el área de catálisis heterogénea. Posteriormente se presenta el objetivo general del trabajo seguido de los objetivos particulares y de la hipótesis. En el Capítulo 2 se presenta el método experimental donde se detallan los protocolos de síntesis, caracterización y estudio de propiedades catalíticas. Los resultados y su discusión se encuentran en el Capítulo 3. Finalmente, las conclusiones y perspectivas del trabajo se presentan en el capítulo 4. En una sección anexa se encuentra la relación de publicaciones y trabajos presentados en congresos que se originaron con esta tesis.

Capítulo 1

Antecedentes y objetivos

En la Parte I de este capítulo se presentan los antecedentes del trabajo organizados como generalidades del CeO_2 (estructura, usos, propiedades, dopaje y morfología), estrategias de síntesis y aplicaciones en el área de catálisis heterogénea para reacciones que involucran la oxidación de CO. En la Parte II se presenta el objetivo general seguido de los objetivos particulares y finalmente la hipótesis.

Parte I. Antecedentes

1.1 Estructura y usos del CeO_2

El dióxido de cerio posee una estructura tipo fluorita con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ que consiste en un arreglo cúbico centrado en las caras (FCC) de los cationes de cerio con una ocupación total de los huecos tetraédricos por parte de los aniones de oxígeno, Figura 1.1. Cada uno de los cationes cerio está coordinado por 8 aniones de oxígeno; mientras que éstos últimos se coordinan con cuatro cationes.

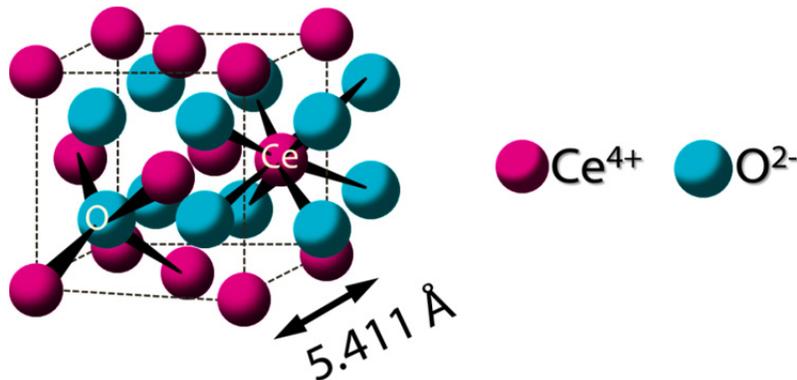


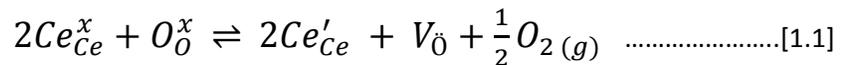
Figura 1.1. Esquema de la celda unitaria del CeO_2 con estructura tipo fluorita; se visualizan los números de coordinación del Ce y del O, ocho y cuatro, respectivamente.

La configuración electrónica del cerio es $[Xe]4f^25d^06s^2$ por lo que es capaz de exhibir los estados de oxidación Ce^{4+} y Ce^{3+} . Existen óxidos estables para ambos estados de oxidación, CeO_2 y Ce_2O_3 , además de óxidos con estados de oxidación intermedios, CeO_{2-x} , conocidos como óxidos no estequiométricos. En este caso, para valores $1.714 < x < 2$, la red conserva la estructura tipo fluorita con cambios de volumen debidos a las diferencias en los radios iónicos del Ce^{4+} (0.97 Å) y el Ce^{3+} (1.14 Å).

El CeO_2 ha sido utilizado como agente pulidor, esmalte, refractario, bloqueador de radiación UV, sensor de oxígeno y electrolito en celdas de combustible de óxido sólido ^{1,2}. Una de las aplicaciones más notables del CeO_2 es en el campo de catálisis heterogénea ya sea como promotor, catalizador o como soporte de catalizadores; se utiliza como componente en catalizadores de tres vías (TWC) para la eliminación de gases tóxicos en escapes de automóviles, en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), en reformados de alcoholes y la reacción de oxidación selectiva del CO ¹⁻⁴. La gran utilidad del dióxido de cerio es atribuida a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), propiedad que se describe a continuación.

1.2 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La capacidad de almacenamiento de oxígeno del CeO_2 se define como la reacción reversible entre el par Ce^{3+}/Ce^{4+} que permite al material funcionar como reservorio de oxígeno dependiendo de la demanda superficial de éste último. Durante el proceso de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} se efectúa la remoción de oxígeno de la estructura formando así una vacancia de oxígeno, Ecuación [1.1],



La reacción se encuentra representada con la notación de Kröger-Vink que describe la carga eléctrica y la posición en la red de cada especie formada. Los subíndices indican el sitio que ocupa la especie generada, los superíndices representan la carga final del sitio respecto de su carga inicial y son representadas como (') negativa y (•) positiva. Según la notación de Kröger-Vink, se observa que por cada oxígeno removido de la red, O_O^x , se reducen dos iones Ce^{4+} , Ce_{Ce}^x , formando dos iones Ce^{3+} , Ce'_{Ce} , y una vacancia de oxígeno, $V_{\ddot{O}}$. Debido a la reversibilidad de la Reacción [1.1], el CeO_2 es capaz de funcionar como un reservorio de oxígeno dependiendo de la naturaleza del

medio, es decir, en condiciones reductoras es capaz de liberar oxígeno de la red mientras que en condiciones oxidantes almacenará oxígeno del medio.

La formación de V_{O} constituye un defecto intrínseco de la estructura del CeO_2 , en la Reacción [1.1] se observa que los dos electrones provenientes del anión removido serán localizados en dos cationes Ce^{4+} para reducirlos a Ce^{3+} ⁵. Mediante esta reacción se obtienen compuestos no estequiométricos, CeO_{2-x} , que pueden representarse como $[\text{Ce}^{4+}_{1-2y} \text{Ce}^{3+}_{2y}][\text{O}_{2-y}(\text{V}_{\text{O}})_y]$ donde el cerio presenta ambos estados de oxidación y la estructura del material posee vacancias de oxígeno, Figura 1.2

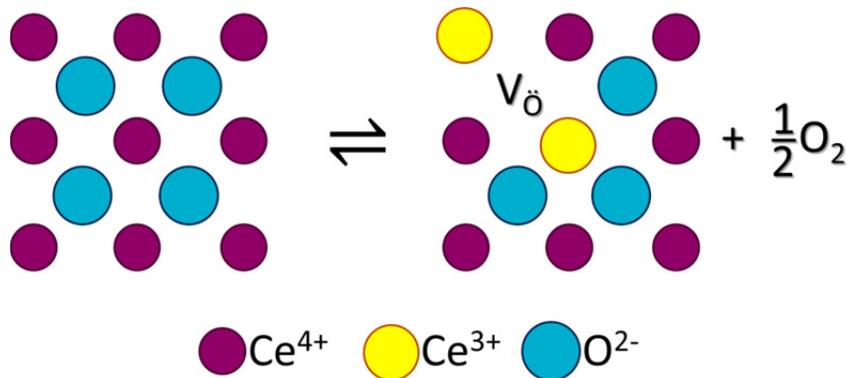


Figura 1.2 Formación de vacancias de oxígeno. La reducción de Ce^{4+} implica aumentar la fracción de iones Ce^{3+} para mantener la carga eléctrica del compuesto.

Si bien en la Figura 1.2 se encuentra representada la reducción de los iones Ce^{4+} adyacentes al oxígeno removido, estudios computacionales recientes describen que al menos uno de los Ce^{3+} generados se localiza en sitios lejanos a la posición de la vacancia de oxígeno^{6,7}. Los cationes Ce^{3+} resultantes pueden adoptar varias configuraciones exhibiendo coordinaciones diversas que mejoran la difusión de oxígeno.

Se han estudiado diversas modificaciones a la estructura del material con el objetivo de optimizar la OSC y por ende algunas propiedades catalíticas del material. El dopaje con cationes y la exposición preferencial de superficies reactivas representan las dos grandes vertientes para alcanzar este objetivo ya que han demostrado ser factores que influyen de manera positiva en el comportamiento del material^{3,8,9}. A continuación se describen de forma detallada estas dos características.

1.3 Dopaje: estructuras tipo $M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$

La estructura tipo fluorita del CeO_2 es suficientemente abierta como para tolerar altos niveles de defectos, es así como distintos tipos de cationes pueden ser incorporados dentro de la misma ^{10,11}. Una estructura cristalina donde dos o más átomos ocupan de manera aleatoria sitios que normalmente están ocupados por un solo tipo de átomo se conoce como solución sólida, se toma como soluto al átomo en menor concentración ¹². Los solutos, también llamados impurezas o dopantes, pueden entrar en la estructura de manera sustitucional o intersticial, su función es modificar la estructura del material formando nuevos enlaces que faciliten la disposición de átomos de interés. En el área de catálisis se ha encontrado que dichas impurezas proveen estabilidad mecánica y térmica, aumentan la conversión y mejoran la selectividad inhibiendo reacciones no deseadas. Los dopantes pueden clasificarse en iones de menor estado de oxidación (LVD), iones del mismo estado de oxidación (SVD) y iones con mayor estado de oxidación (HVD). La evidencia experimental y computacional ha demostrado que el dopaje de la ceria con iones divalentes, LVD, disminuye su energía de reducción ¹³⁻¹⁷. En general, la energía de formación de una vacancia de oxígeno cerca de un dopante LVD es mucho menor que para el óxido sin dopar ¹⁸. La magnitud de la reducción está en función del grado de distorsión que sufra la estructura principal ¹⁹. Las mejoras más significativas se obtienen en sistemas donde el dopante genera una gran distorsión en la celda insertándose con distinta coordinación que el catión original ⁶. Con la finalidad de mejorar la OSC, Kehoe *et al.* proponen considerar los siguientes tres aspectos para el uso de dopantes LVD ¹⁴:

- a) El radio iónico del dopante debe ser suficientemente pequeño como para adoptar posiciones alternativas en la red.
- b) La coordinación del dopante con respecto de su óxido binario debe ser menor que aquella dentro de la estructura principal para propiciar enlaces del oxígeno de baja coordinación.
- c) En el caso de metales de transición, considerar el desdoblamiento del campo cristalino como fuerza motriz para adoptar otra coordinación.

Tomando esto en cuenta, se espera que dopantes como el Ni^{2+} generen mejoras significativas. En este proyecto se utilizará Ni^{2+} como impureza LVD, los aspectos estructurales del sistema CeO_2 dopado con Ni se describen a continuación.

1.4 CeO₂ dopado con Ni

El sistema níquel-ceria ha resultado ser altamente activo en reacciones catalíticas como la reacción de desplazamiento del gas de gua, reformados de alcoholes y oxidaciones en general. Los catalizadores a base de níquel poseen actividades comparables a las de catalizadores de metales nobles²⁰⁻²³; sin embargo, la selectividad hacia reacciones deseadas suele ser dependiente de la dispersión de Ni en el soporte. En el caso del sistema Ni:CeO₂, las interacciones fuertes Ni-O-Ce previenen la formación de productos no deseados en reacciones como WGS o CO-PROX²⁴. El uso de la solución sólida Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} en la que el Ni se incorpora dentro de la red del CeO₂ favorece dichas interacciones fuertes.

Las estructuras de los óxidos NiO y CeO₂ se muestran en la Figura 1.3. Aunque ambas estructuras son cúbicas y pertenecen al mismo grupo espacial, $Fm\bar{3}m$, se observan diferencias notables entre ellas. Los estados de oxidación del Ce y del Ni son 4+ y 2+ respectivamente; la coordinación del Ni es de seis oxígenos, mientras que el Ce se encuentra coordinado a ocho oxígenos. También se aprecia que el parámetro de red del NiO es menor que el del CeO₂.

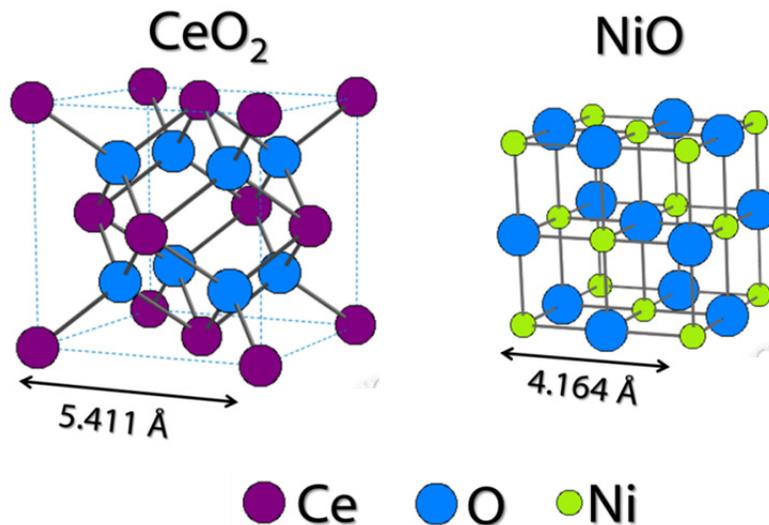


Figura 1.3. Esquema de las celdas unitarias del CeO₂ y del NiO, ambas con grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

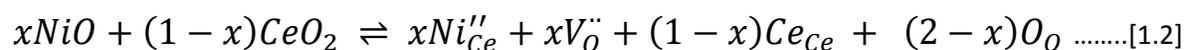
Para favorecer la formación de soluciones sólidas, las reglas empíricas de Hume-Rothery indican que los cationes de las dos estructuras deben poseer parámetros estructurales similares como

radio iónico, estructura cristalina, electronegatividad y estado de oxidación, dichos datos se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Parámetros estructurales de los óxidos CeO₂ y NiO.

Óxido	Estructura	Parámetro de red (Å)	Estado de oxidación del metal	Número de coordinación	Radio iónico (Å)	Electronegatividad
CeO ₂	CaF ₂ , Fm $\bar{3}$ m	5.4110	4+	8	0.97	1.12
			3+	8	1.14	
NiO	NaCl, Fm $\bar{3}$ m	4.1944	2+	6	0.69	1.91

Debido a las diferencias en números de coordinación, estados de oxidación, electronegatividad y radios iónicos, se prevé que el sistema Ni:CeO₂ no alcance la solubilidad total. Sin embargo, se ha reportado la formación de soluciones sólidas del tipo Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} con valores nominales de x hasta 0.25 manteniendo la estructura tipo fluorita de la ceria²⁵⁻²⁷. La solubilidad del Ni dentro de la estructura de la ceria depende del método de preparación y de los tratamientos posteriores a la síntesis²⁸. El mecanismo más probable de inserción del Ni²⁺, al igual que para dopantes LVD, es por sustitución. En el caso de dopantes con estado de oxidación 2+, por cada ión insertado se generará una vacancia de oxígeno de compensación de carga, CVC, Reacción [1.2].



Se observa que al adicionar x mol de NiO, x sitios de Ce estarán ocupados por Ni²⁺ y el resto por Ce; de forma similar se formarán x mol de vacancias de oxígeno en sitios de oxígeno². De esta manera se forma la solución sólida deficiente de oxígeno del tipo Ni_xCe_{1-x}O_{2-0.5x} en la que se considera que todo el Ce se encuentra en estado de oxidación 4+; sin embargo, también puede obtenerse el compuesto no estequiométrico del tipo Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} donde δ=(0.5-x)-y; estructuralmente se espera que al incorporar Ni²⁺, el parámetro de red del CeO₂ disminuya debido al menor radio iónico del dopante respecto de los iones Ce⁴⁺ y Ce³⁺, Tabla 1.1. Como se mencionó antes, la solubilidad del Ni dentro del CeO₂ es variable; la reversibilidad de la reacción [1.2] revela que la solución sólida Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} es capaz de segregar NiO. Así, el sistema dióxido de cerio dopado con níquel, CeO₂:Ni, ha sido descrito en diversos trabajos como NiO en interacción con la solución sólida Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ}^{20,21,23,25,27,29-31}.

Una vez obtenida la solución sólida, la formación de una vacancia de oxígeno adicional, también llamada vacancia activa, se facilita ^{5,15}. La formación de vacancias activas es el paso clave en la activación del material y son especialmente útiles en reacciones de oxidación ⁶. Se ha demostrado que la presencia de Ni dentro de la red mejora la OSC de la ceria en $200\mu\text{mol}[\text{O}] \text{g}^{-1}$ respecto de muestras con la misma carga de Ni localizado fuera de la estructura ^{32,33}.

Debido a sus características, la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ es considerada una alternativa al uso de metales nobles para la oxidación de CO ^{20,34,35}, así como otros usos prometedores como reformado húmedo oxidativo (OSR) para la generación de gas de síntesis debido a su estabilidad y baja formación de depósitos de carbono ³⁰; asimismo en reacciones de hidrogenación y oxidación ^{31,32} y otros reformados ²⁵.

Desde el punto de vista termodinámico, estudios de DFT realizados por Chafi et al. ³⁶, corroboran que la inserción de Ni en el bulto de la ceria es viable. Adicionalmente, dicho estudio predice que la inserción en la superficie (110) es mucho más favorable que en la superficie (111). Este trabajo coincide con los estudios DFT+U realizados por Nolan ¹⁵, que prevén la adopción de un entorno cuadrado plano para el Ni cerca de la superficie (110) de la ceria; así, a fin de mantener esta configuración, las vacancias activas de oxígeno se pueden crear fácilmente mediante la eliminación de oxígeno coordinado con dos iones de Ce. Ambos resultados indican que, además de la composición, el tipo de superficie expuesta representa otro importante aspecto que determina las propiedades del sistema.

La morfología del CeO_2 ha sido modificada de maneras diversas con el fin de mejorar su OSC y propiedades de reducción, a continuación se presenta una descripción más amplia de estas modificaciones.

1.5 Morfología y exposición de superficies reactivas

Los materiales cristalinos poseen un ordenamiento interno que se manifiesta con la exhibición de formas regulares ya sea en la escala nanométrica, micrométrica o macrométrica. La forma que adopta el cristal es conocida como morfología; dependerá de la minimización de su energía total y es el resultado de la manera en que se llevó a cabo el crecimiento del cristal.

Los planos de menor índice del dióxido de cerio, como en toda típica estructura cúbica centrada en las caras, son el (111), (110) y (100). La estabilidad de las superficies que exhiben estos planos, basada en cálculos de funcionales de la densidad, sigue la secuencia $(111) > (110) > (100)$ ^{15,37}. Por lo tanto, la reactividad seguirá el orden opuesto, Figura 1.4.

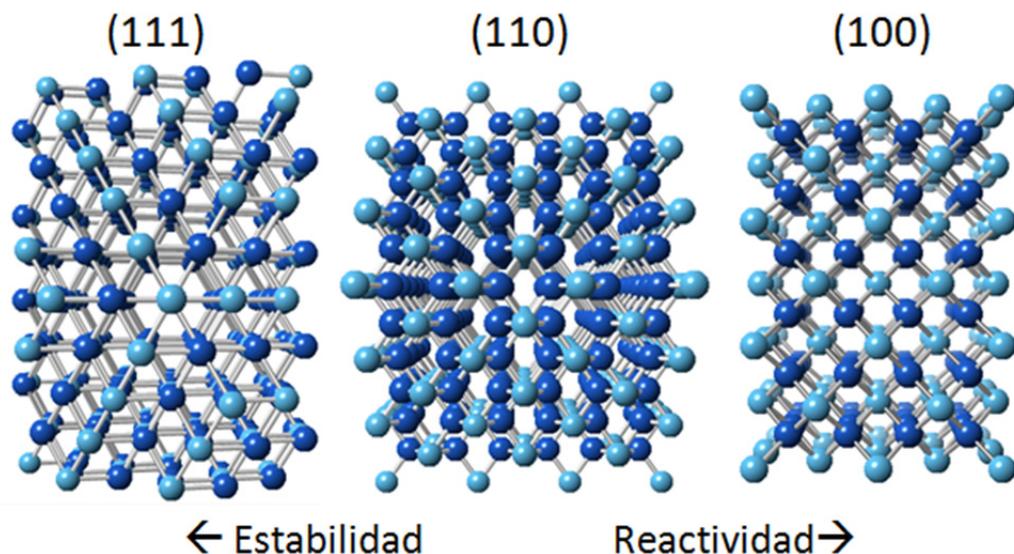


Figura 1.4. Tendencia de la estabilidad y reactividad de las tres superficies de menor índice en el CeO_2 .

Con el fin de minimizar la energía superficial, la mayoría de los cristales CeO_2 crecerán rodeados por superficies pertenecientes a las familias de planos de mayor estabilidad. De esta manera, el cristal se organiza formando octaedros simples o truncados que exponen mayoritariamente superficies con planos de la familia {111}. El tipo de planos que exhiba en la superficie afectará fuertemente propiedades químicas del material. Si las caras con alta energía superficial, aquellas con mayor reactividad, se generan y estabilizan, entonces le darán a la estructura mayor cantidad de sitios activos para efectuar reacciones catalíticas. En sistemas cúbicos, como el caso del CeO_2 , las formas unidimensionales, 1D, tales como nanobarras, nanoalambres y nanotubos exhiben preferentemente las caras (110) y (100)³⁸. Además, debido a su estabilidad, la energía requerida para formar una vacancia de oxígeno en superficies (111) es mayor que en el caso de superficies (110) y (100)³⁷.

Geoméricamente hablando, una forma unidimensional se refiere a cuerpos que poseen dimensiones equivalentes en todas las direcciones excepto una. Las nanoestructuras 1D suelen clasificarse de acuerdo a su forma y relación de aspecto³⁹. Figura 1.5.

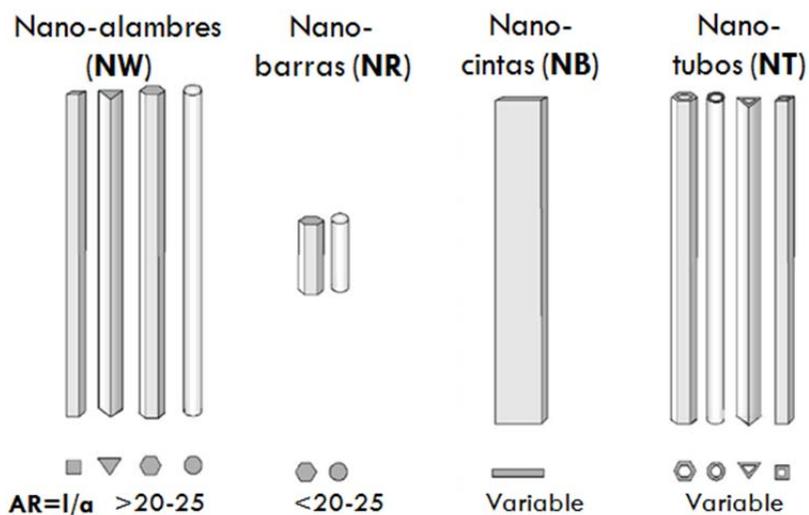


Figura 1.5. Tipos de nanoestructuras 1D, se muestra la relación de aspecto (AR)=longitud/ancho que permite diferenciar entre nanobarras y nano-alambres (adaptado de Fahlman, 2007³⁹).

Experimentalmente, se ha demostrado que las nanoestructuras 1D de dióxido de cerio presentan mayor reactividad y OSC que las nanopartículas convencionales aun teniendo menor área superficial que éstas últimas⁴⁰. Generalmente se considera que tamaños menores de partícula poseen mejores propiedades catalíticas al exhibir mayor cantidad de facetas, bordes y esquinas que son considerados sitios activos; sin embargo se ha observado que la exposición de superficies reactivas es el parámetro dominante para la mejora de propiedades catalíticas. Aunado a esto, la energía de formación de vacancias de oxígeno es preferencial en el plano (110), por lo que la exposición de superficies de la familia {110} es deseable para mejorar tanto la OSC como la reactividad hacia reacciones dependientes de oxígeno⁴¹.

La dificultad en la obtención de nanomateriales unidimensionales de dióxido de cerio radica en el hecho de que su estructura cristalina es isotrópica, es decir que sus propiedades no varían al cambiar la dirección de detección. Siendo una estructura cúbica, el CeO₂ no posee una fuerza motora intrínseca que pueda dirigir un crecimiento anisotrópico. Para forzar al sistema a un

crecimiento en una sola dirección es necesario activar de manera preferente una cara del cristal durante el crecimiento.

El método hidrotermal es utilizado para la obtención de materiales con morfologías controladas, con este tipo de síntesis es posible lograr un crecimiento preferencial en una sola dirección con la aplicación de altas presiones y altas temperaturas. La preparación de CeO₂ 1D vía síntesis hidrotermal ha sido reportada en numerosos trabajos^{40,42-46}. Se describe a continuación.

1.6 Síntesis hidrotermal de estructuras anisotrópicas del CeO₂

El método hidrotermal se refiere a la realización de reacciones heterogéneas en medio acuoso en condiciones por encima de 100°C y 1 bar. Con esta técnica se logra una mejor disolución de los componentes de un sistema y se hacen reaccionar especies que son muy poco solubles en condiciones habituales. Los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. La síntesis más común para la obtención de CeO₂ 1D es la obtención directa utilizando altas concentraciones de NaOH como mineralizador y una fuente de cerio (III), generalmente nitrato o cloruro⁴⁷.

Utilizando las condiciones mencionadas se favorece la nucleación y el crecimiento del precursor anisotrópico Ce(OH)₃; éste se forma de manera inmediata al mezclar la sal de cerio con la solución de NaOH y durante el tratamiento hidrotermal se promueve el proceso de crecimiento y oxidación parcial. Dos mecanismos de crecimiento son aceptados para la formación de nanoestructuras 1D de compuestos anisotrópicos. El primero es el acoplamiento orientado que consiste en el autoensamblaje de partículas adyacentes que comparten una orientación cristalográfica y en su posterior unión en las intercaras planares⁴⁸. El segundo mecanismo de crecimiento es la maduración de Ostwald, también conocido como disolución-recristalización, que implica el crecimiento de partículas grandes a expensa de partículas más pequeñas que han sido disueltas previamente⁴⁹. Ambos mecanismos han sido estudiados utilizando diversas condiciones de reacción^{8,46,50}. Du *et al.* y Ji *et al.* proponen que el crecimiento para la obtención de nanobarras de CeO₂ se lleva a cabo en dos etapas: acoplamiento orientado seguido por un proceso de disolución-recristalización^{51,52}, Figura 1.6.

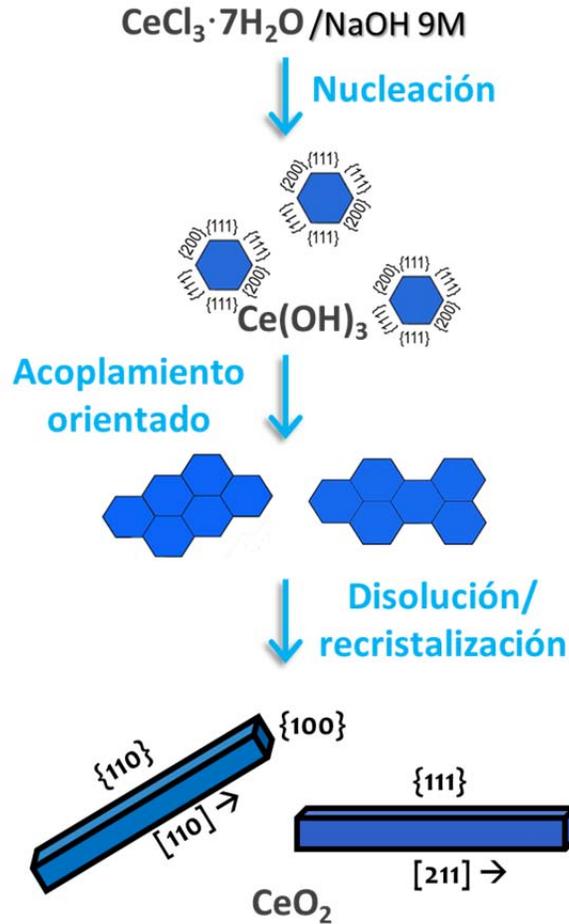


Figura 1.6 Diagrama de formación de nanobarras de CeO_2 . Se representa la nucleación y el crecimiento en dos pasos: acoplamiento orientado seguido por un proceso de disolución-recristalización.

La síntesis de nanocristales con morfología controlada es uno de los temas más importantes en el campo de los materiales avanzados debido a la dependencia de sus propiedades con la forma y el tamaño. Para el diseño de materiales con propiedades modificadas es fundamental la comprensión de las propiedades a mejorar y su relación con los procesos clave en las reacciones catalíticas a realizar.

A continuación se presentan de manera breve conceptos relacionados con el área de catálisis heterogénea así como el estado actual de las tres reacciones a evaluar en este trabajo: Oxidación catalítica de CO, WGS y CO-PROX.

1.7 Catálisis heterogénea y catalizadores soportados

En catálisis heterogénea una reacción en fase líquida o gaseosa se lleva a cabo en la superficie de un sólido que funciona como catalizador; éste provee un mecanismo de reacción alternativo que resulta cinéticamente más eficiente que el proceso llevado a cabo sin catalizador. Los procesos catalíticos representan una parte considerable de las reacciones llevadas a cabo por la industria química; es por ello que se encuentran en un continuo proceso de desarrollo y adecuación. El diseño de un catalizador óptimo debe tomar en cuenta numerosas variables y representa un punto de convergencia entre diversos campos de la ciencia.

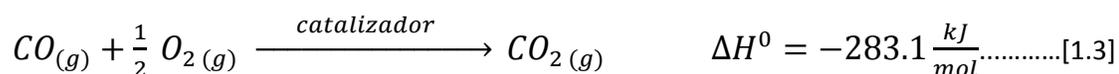
Químicamente hablando, las tres características principales de todo catalizador son su actividad, selectividad y estabilidad. El enfoque al mejoramiento de alguna de estas propiedades en particular depende del estado actual de la reacción a efectuar, además se debe tomar en cuenta la factibilidad de producción y el costo.

En catálisis, un sitio activo se refiere al lugar físico donde ocurre la reacción. El sitio activo se encuentra en la llamada fase activa que será el material, compuesto o fase cristalográfica, que presente la actividad catalítica. La fase activa puede encontrarse dispersa en un soporte, en este caso el sistema es llamado catalizador soportado. El CeO_2 es un material utilizado tanto como fase activa y como soporte para otros catalizadores, en general, de naturaleza metálica.

En un catalizador soportado la naturaleza del metal y del soporte influyen directamente las propiedades catalíticas. Las propiedades electrónicas del metal son perturbadas mediante interacciones con el soporte, controlando el tamaño de partícula, o aumentando la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la movilidad de oxígeno del soporte.

1.8 Oxidación catalítica de CO

La oxidación catalítica de CO con O_2 ha sido intensamente investigada en catálisis heterogénea debido a su simplicidad además de sus aplicaciones en el área ambiental, Reacción [1.3].



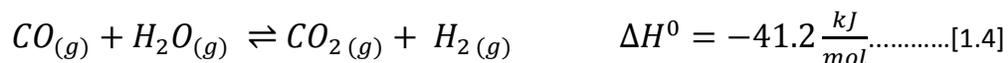
Ya que el producto único es CO₂, que es gaseoso y casi no se adsorbe en las superficies metálicas esta reacción se ha convertido en una base para el estudio de desempeños catalíticos.

La oxidación catalítica de CO con O₂ a baja temperatura tiene aplicaciones como el control de la calidad del aire en interiores, tratamiento de gases de escape en automóviles y la eliminación de CO como impureza de hidrógeno para su uso en celdas de combustible. En vista de las aplicaciones anteriores, la oxidación de CO desde la temperatura ambiente hasta 200°C es de gran importancia.

Tradicionalmente, esta reacción ha utilizado metales nobles, Au, Pd y Pt, soportados sobre materiales tanto reducibles, CeO₂, Fe₂O₃ y MnO, como no reducibles, Al₂O₃ y SiO₂. Debido al aumento del precio de los metales nobles y a notables progresos en la síntesis de óxidos, los metales de transición soportados en óxidos se han vuelto una alternativa considerable. El papel de los soportes de proporcionar una interacción adecuada con el metal es crucial, por lo que los sistemas que proveen interacciones fuertes metal-soporte son de gran interés. Entre ellos, el sistema Ce-O-Ni ha mostrado excelentes actividades catalíticas para la oxidación de CO^{20,21}.

1.9 Obtención y purificación de Hidrógeno vía WGS

La reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) es una reacción exotérmica y reversible entre el monóxido de carbono y el agua en fase vapor para producir hidrógeno y dióxido de carbono, Reacción [1.4].



Es una reacción controlada por el equilibrio, especialmente a temperaturas altas. La constante de equilibrio es función de la temperatura; su valor es de aproximadamente 1 a 800°C y sube exponencialmente al disminuir la temperatura; sin embargo, la reacción está limitada cinéticamente por debajo de 250 °C⁵³.

La reacción WGS se utiliza ampliamente en la industria química para la producción hidrógeno a gran escala; generalmente, la producción de H₂ se encuentra integrada a procesos para la obtención de amoníaco y metanol vía la hidratación de fracciones petroleras. Actualmente, un mayor énfasis se coloca en la producción de H₂ a pequeña escala para aplicaciones móviles en

celdas de combustible. Las tecnologías “on-board” para generación de H₂, como reformados de hidrocarburos, reformados autotérmicos y oxidaciones parciales, producen cantidades significativas de CO que debe ser minimizado antes de alcanzar la celda de combustible. En celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) es necesario disminuir la cantidad de CO a menos de 10ppm. Las rutas de oxidación más ventajosas para lograr la purificación del hidrógeno son el uso de dos sistemas WGS previos a un sistema de oxidación preferencial de CO (PROX), Figura 1.7.

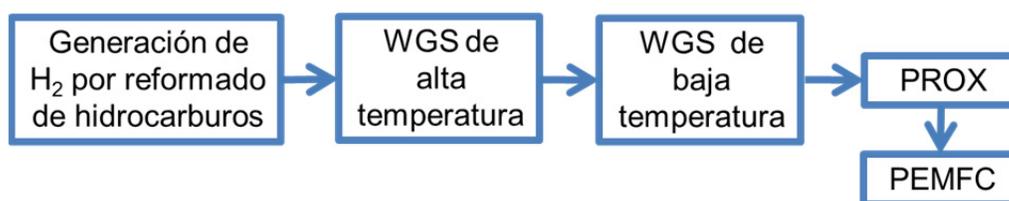
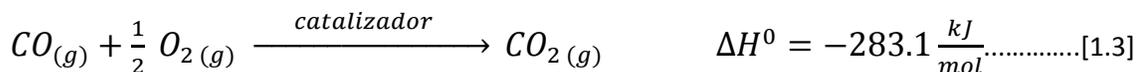


Figura 1.7. Esquema de purificación de hidrógeno obtenido por reformado de hidrocarburos para su uso en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico.

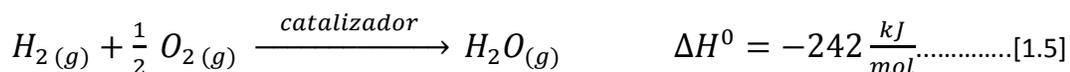
La reacción WGS de alta temperatura (HTS) se lleva a cabo en el intervalo de 350°C-550°C, dependiendo de la alimentación. En esta etapa se reduce el contenido de CO de aproximadamente 13%-10% hasta alrededor de 4%. En la segunda etapa, WGS de baja temperatura (LTS), se trabaja en el intervalo 200°C-340°C y la concentración de CO logra reducirse hasta valores entre 1% y 0.2%. En general, suelen observarse bajas conversiones de CO por debajo de 350°C, por ello se requiere el desarrollo de catalizadores de baja temperatura más activos. En este sentido, el uso de nanopartículas de metales y catalizadores soportados es determinante. Las interacciones metal-soporte han demostrado ser más importantes que el tamaño, área superficial y estructura cristalina del bulto para fines de aumentar la actividad catalítica⁵⁴. La producción de hidrógeno para su uso en PEMFC requiere una etapa de purificación final, comúnmente se lleva a cabo mediante la reacción PROX. Se describe a continuación.

1.10 Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂

Para aplicaciones móviles, desde el punto de vista práctico y económico, la oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno, CO-PROX o PROX, es considerada la mejor alternativa para disminuir la concentración de CO resultante después del reformado y de la reacción de desplazamiento del gas de agua. Reacción [1.3].

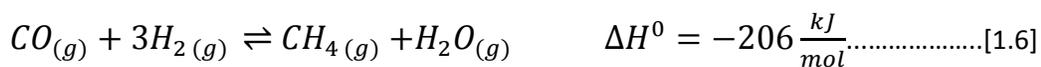


El aspecto más significativo de esta reacción es la capacidad de reaccionar con una pequeña cantidad de CO en presencia de grandes cantidades de H₂. La corriente de gas producto de un sistema de reformado-WGS típicamente contiene 10% CO₂, 25% H₂O, ~1% CO y 30% H₂⁵³. Por ello, es altamente probable que se lleven a cabo reacciones alternas no deseadas. La principal reacción no deseada es la oxidación de hidrógeno, Reacción [1.5].



Ésta involucra un consumo de oxígeno que compite con la reacción [1.3] al tiempo que consume el producto final deseado, H₂. La clave para la aplicación de esta reacción es desarrollar un catalizador altamente activo y selectivo que funcione bien en un intervalo amplio de temperaturas (por ejemplo 80-180° C) y que sea resistente a la corriente de CO₂ y vapor de agua⁵⁵. Fases activas del grupo del platino (Pt, Ru, Ir, Pd) y metales de transición del grupo de acuñación (Cu, Au, Ag) han mostrado buenos desempeños a distintas temperaturas. En términos de costo, se prefiere el uso de óxidos de metales de transición como CuO, NiO y Co₃O₄ que también poseen características atractivas para la reacción PROX^{56,57}.

El uso de soportes dopados con distintos metales puede mejorar el comportamiento catalítico al proveer superficies más aptas para la dispersión de la fase activa^{34,58}. En este sentido, el sistema dopado Ni:CeO₂ ha mostrado disminución de la temperatura de intermediarios clave para la conversión de CO^{34,56}. Sin embargo, el uso del Ni puede favorecer reacciones no deseadas como la metanación de CO, que consume H₂. Reacción [1.6].



Con lo que disminuye la selectividad del sistema. Este efecto es suprimido con la adición *a posteriori* de promotores como el Cu sobre los soportes Ni:CeO₂⁵⁶.

Parte II. Objetivos e hipótesis

Objetivo general

Implementar de manera simultánea la exposición de superficies reactivas, propia de la morfología unidimensional, con la incorporación de Ni a la estructura del CeO₂.

Objetivos particulares

1. Obtener estructuras 1D de CeO₂ dopado con níquel extrapolando las condiciones estandarizadas de la síntesis de CeO₂ 1D por método hidrotermal.
2. Corroborar la formación de la solución sólida Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} con morfología 1D.
3. Establecer la relación de la estructura de los materiales obtenidos con sus propiedades físico-químicas.
4. Evaluar el comportamiento catalítico de los materiales en las reacciones de oxidación de CO, desplazamiento del gas de agua (WGS) y reacción PROX.
5. Utilizar los materiales sintetizados como soporte de Cu para evaluar su influencia en las propiedades catalíticas para la reacción PROX.
6. Determinar la relación entre la estructura y el comportamiento catalítico de los materiales.

Hipótesis

Si se logra la obtención de CeO₂ unidimensional dopado con Ni, mejorarán las propiedades fisicoquímicas relacionadas al área de catálisis, en particular en reacciones dependientes de oxígeno. Asimismo se obtendrán catalizadores soportados con mejores propiedades.

Capítulo 2

Método experimental

A continuación se describen los protocolos, equipos y sustancias utilizadas para la síntesis y caracterización fisicoquímica de las estructuras 1D-CeNiX estudiadas. El capítulo está organizado de la siguiente manera: Parte I-Síntesis de los sistemas 1D-CeO₂ y 1D-CeNiX, Parte II-Characterización estructural y fisicoquímica, Parte III-Catalizadores soportados de Cu y Parte IV-Propiedades Catalíticas.

Parte I. Síntesis de los sistemas 1D-CeO₂ y 1D-CeNiX

2.1 Obtención por el método hidrotermal

La obtención de nanoestructuras unidimensionales de CeO₂ y CeO₂ dopado con níquel, 1D-CeNiX, se realizó por método hidrotermal. Debido a la aplicación de altas presiones y temperaturas así como a la utilización de mineralizadores o templete, la síntesis hidrotermal hace posible el crecimiento de una gran variedad de estructuras, incluyendo las anisotrópicas. La obtención de morfologías 1D del CeO₂ por éste método ha sido reportada en numerosos trabajos ^{40,42-46}, la síntesis más común es la obtención directa utilizando NaOH como mineralizador y una fuente de cerio III, generalmente un nitrato o cloruro. En términos generales el proceso de síntesis consta de tres fases: i) precipitación del precursor anisotrópico, ii) tratamiento hidrotermal y iii) separación del producto, Figura 2.1.



Figura 2.1 Proceso de síntesis de materiales 1D de CeO₂ y M-CeO₂ por método hidrotermal y parámetros de importancia en cada paso.

En este trabajo se estudiaron la influencia del precursor y las condiciones hidrotermales para la obtención de materiales 1D-CeO₂ sin dopar. Posteriormente, las condiciones estandarizadas se extrapolaron para la obtención del sistema dopado con Ni. A continuación se describen las características de los reactivos de partida, Tabla 2.1, y el método de síntesis.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la síntesis hidrotermal

NiCl ₂ (Aldrich, 98%)	CeCl ₃ (Aldrich, 99.99%)
NaOH (Fluka, 98%)	Agua desionizada

Método general de síntesis de sistemas unidimensionales de CeO₂ y CeO₂ dopado con Ni:

i) Precipitación

El primer paso consta del proceso de precipitación de un precursor metaestable: Ce(OH)₃ para el sistema sin dopar, o bien Ni_xCe_{1-x}(OH)_{3-x} para el sistema dopado. Se mezclan cantidades adecuadas de CeCl₃ (Aldrich, 99.99%), y en su caso NiCl₂ (Aldrich, 98%), en 50mL de agua desionizada; la concentración total de cationes es de 0.15 M para un volumen de 115mL. Esta solución se adiciona gota a gota durante 7min a una solución 9M de NaOH precalentada a 70°C. El precipitado se agita durante 1h a la misma temperatura, para ello se utiliza una parrilla de agitación magnética y una barra de agitación de 25mm de largo. La velocidad de agitación se estableció a 380rpm.

ii) Tratamiento hidrotermal

La suspensión formada se transfiere a un reactor de acero inoxidable con vaso de teflón de pared ancha y volumen interior de 130mL. El vaso se coloca dentro de un horno eléctrico BINDER precalentado durante 1h a 140°C. El tratamiento hidrotermal se lleva a cabo a 140°C bajo presión autógena durante 24h.

iii) Separación

En la fase de separación el reactor se enfría bajo el chorro de agua corriente. El precipitado obtenido se decanta y se lava con 700mL de agua desionizada, en porciones de 100mL centrifugando cada vez, hasta alcanzar pH neutro. El producto se filtra y seca a 70°C durante 12h. Finalmente el producto es calcinado durante 2.5h a 400°C en un horno de tubo bajo una corriente de aire de 30mL/min.

Se sintetizaron muestras del tipo $Ni_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ con distintos porcentajes atómicos de dopaje: 0, 3, 7, 9 y 25. Cada muestra se nombró de acuerdo al porcentaje nominal de dopaje como sigue: **1D-CeO₂**, **1D-CeNi3**, **1D-CeNi7**, **1D-CeNi9** y **1D-CeNi25**. El porcentaje atómico de dopaje se calculó de la siguiente manera:

$$at.\% = \left(\frac{Ni}{Ni + Ce} \right) \cdot 100$$

Adicionalmente, se prepararon dos tipos de muestras de referencia:

- 1) NiO preparado de manera hidrotermal con el mismo procedimiento detallado arriba; fue nombrado NiO-HT.
- 2) NiO en 1D-CeO₂ preparado mezclando la muestra anterior con la ceria 1D sin dopar utilizando cantidades adecuadas para compararse directamente con la serie principal; este tipo de muestras se denominaron MM-1D-Y% aludiendo a que se trata de una mezcla mecánica y especificando el porcentaje en peso de Ni, Y.

Parte II. Caracterización estructural y fisicoquímica

2.2 Difracción de Rayos-X y refinamiento por el método de Rietveld

Se empleó la técnica de difracción de Rayos-X (XRD) por el método de polvos para identificar y analizar las fases cristalinas. Se utilizó un equipo Bruker D8 Advance con configuración Bragg-Brentano, θ - θ , equipado con ánodo de cobre, detector múltiple de celdas de silicio LinxEye y filtro de níquel en el haz difractado. El equipo operó a un potencial de 40kV y 30mA. Los patrones de difracción se midieron entre 10° y 130° en 2θ , con un tamaño de paso de 0.039° . El ángulo máximo de captura del detector es de 4° con resolución espacial de $75\mu\text{m}$. La ventana activa del detector es de 3.43° y su área activa máxima es de $14\text{nm} \times 16\text{nm}$.

Con los patrones de difracción obtenidos se realizó el refinamiento por el método de Rietveld para cuantificación de fases, determinación de parámetros de red y tamaño de cristalito. Se utilizó el programa Bruker AXS TOPAS versión 4.2 (2009) para efectuar dicho análisis. El método de Rietveld para analizar estructuras cristalinas consiste en un ajuste, por mínimos cuadrados, de los datos experimentales de difracción con un modelo de difracción calculado. La siguiente información sobre la cristalografía las fases es requerida para efectuar el refinamiento, Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Información cristalográfica de las fases refinadas

Fase (PDF)	Grupo espacial	Celda unitaria	Posiciones atómicas				Referencias
CeO ₂ (34-0394)	No.225 <i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cúbica <i>a</i> = 4.11 Å	4a x=0 y= 0 z=0 Ce+4	4b x=0.5 y=0.5 z=0.5 Ce+3	8c x=0.25 y=0.25 z=0.25 O-2	32f x=0.35 y=x z =x O-2	59
NiO (47-1049)	No.225 <i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cúbica <i>a</i> = 4.1762 Å	4b x=0.5 y=0.5 z=0.5 Ni+2	4a x=0 y= 0 z=0 O-2			60

Asimismo, se requirieron los siguientes factores instrumentales para realizar el refinamiento: FWHM, apertura de las rendijas y radio del goniómetro.

Utilizando esta información se codificó un archivo con extensión *.inp para proseguir entonces con el siguiente método de refinamiento:

- i) Acercamiento global rápido: ajuste de factores escala, el desplazamiento que presenta el difractograma experimental con respecto de las señales reportadas en literatura y el fondo.
- ii) Modelo final: Partiendo del análisis anterior se realiza un modelo más detallado donde se refinan: parámetros de red, tamaño de cristal, factores térmicos isotrópicos y finalmente, posiciones atómicas dentro de las estructuras.

Los factores de temperatura isotérmicos y las posiciones atómicas fueron variados de acuerdo a la literatura⁵⁹.

2.3 Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener información sobre la morfología y el tamaño de las estructuras 1D. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 7800 equipado con cañón de emisión de campo y detector de EDS X-Max[®] SDD X-ray. Las imágenes fueron capturadas utilizando un voltaje de aceleración de 10kV a 10000X, 35000X y 70000X aumentos en varias zonas por muestra. Una vez obtenidas las imágenes se procedió a hacer un conteo estadístico de longitudes y diámetros de las estructuras 1D promediando los valores de 50 nanobarras por muestra.

Se realizaron espectros y mapeos por espectroscopía de dispersión de energía de Rayos-X (EDS) utilizando un voltaje de 20kV, distancia de trabajo de 10mm, amplificación de 25000X y tiempo de colección de 3min. Para ello se utilizó el programa AZTEC[®].

Para la preparación de muestras, una pequeña cantidad del sólido se dispersa sobre una tira de carbón que a su vez es colocada sobre un porta-muestras de aluminio; el excedente se retira cuidadosamente utilizando aire comprimido.

2.4 Microscopía electrónica de transmisión

Los materiales fueron analizados utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se utilizó un equipo JEOL JEM 2010 FEG cuya resolución punto a punto es 0.19nm y el voltaje de operación de 200kV. Está equipado con un detector de dispersión de energía de Rayos-X (EDS) X-ray Detector.

Se realizaron análisis de alta resolución (HRTEM) para determinar el tipo de superficies expuestas. Las imágenes HRTEM se analizaron con el programa *Digital Micrograph* con el cuál se obtuvieron las transformadas rápidas de Fourier (FFT). El inverso de las distancias interplanares fue medido con la herramienta *histograma* del mismo programa; mientras que para la medición de los ángulos entre los puntos de difracción se utilizó el programa MB Ruler. La dispersión elemental en los materiales se estudió realizando mapeos EDS con adquisición de imagen en campo oscuro anular a ángulo grande (HAADF), también conocida como Contraste Z.

Para la preparación de las muestras, una pequeña cantidad del sólido se suspende en etanol dispersando durante 20s en ultrasonido. Una gota de esta dispersión se deposita sobre una rejilla comercial LACEY (300 mesh) con ayuda de un tubo capilar. La rejilla se seca bajo la luz de una lámpara.

2.5 Adsorción física de nitrógeno

La determinación de área específica BET se llevó a cabo por adsorción física de nitrógeno. Se utilizó un equipo Quantacrome Autosorb-1MP, equipado con baño de nitrógeno líquido, celdas de vidrio de baja porosidad y desgasificadores de muestras. El programa *AS1WIN Autosorb-1* versión 1.5 fue utilizado para operar el equipo y para realizar los cálculos de área BET.

Una masa conocida de la muestra, alrededor de 0.050g, es colocada en la celda para el proceso de desgasificación que se lleva a cabo a 130°C, durante 4 horas y con una presión de 760mmHg. Una vez desgasificado, el sistema se enfría y se mide la masa después de la desgasificación. Finalmente, el sistema se coloca en el baño de nitrógeno líquido para la adsorción el proceso de adsorción utilizando nitrógeno como adsorbato.

2.6 Espectroscopía Raman

La naturaleza del enlace M-O se analizó por espectroscopía Raman. Se utilizó un espectrómetro con microscopio confocal *Thermo Scientific DRX Raman Microscope* multi-longitud de onda cuya resolución es de 2cm^{-1} . Se utilizó una longitud de onda de 532cm^{-1} . La muestra en polvo se coloca en un portaobjetos de vidrio para su análisis. Primero se enfoca con ayuda del microscopio óptico y posteriormente se realiza la toma del espectro Raman por duplicado. Todos los espectros se tomaron bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.

Adicionalmente, se realizó un experimento en atmósfera y temperatura controladas para evaluar la respuesta Raman de los materiales en comparación con las condiciones ambientales. Para ello se utilizó un equipo Raman dispersivo *Thermo Scientific Nicolet Almega XR*, con longitud de onda de 532nm y resolución de $\sim 6\text{cm}^{-1}$. La muestra en pastilla se coloca dentro de una celda Linkam THMS600 con ventana de vidrio (0.17mm) que permite el control *in situ* de la temperatura. El protocolo inicia con un tratamiento previo a 300°C utilizando un flujo de He de $30\text{mL}/\text{min}$ durante 15min . Posteriormente se reduce la temperatura para iniciar la colección de espectros Raman por duplicado en intervalos de temperatura, hasta 300°C con el mismo flujo de He.

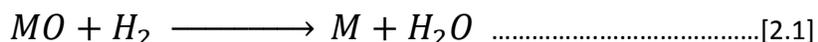
2.7 Espectroscopía de fotoemisión de Rayos-X (XPS)

Esta técnica es sensible a la naturaleza de la superficie de los materiales. La profundidad del análisis de la técnica XPS (entre 8 y 10nm) permite la determinación de la composición cercana a la superficie de los materiales. El análisis se realizó utilizando un espectrómetro SPECS integrado con un analizador semiesférico Phoibos 150 WA y una fuente de Rayos X con radiación monocromática AlK_α ($h\nu = 1486.58\text{eV}$). La muestra en pastilla se fija en un sustrato de Carbón adherido al portamuestras y se coloca en la cámara de tratamiento. Se realiza un tratamiento previo *in-situ* en dicha cámara utilizando una temperatura de 450°C y una presión de $2 \cdot 10^{-9}$ Torr, para después trasladar la muestra a la cámara de análisis con un ángulo de 60° con respecto a la fuente de rayos X. Se analizaron los intervalos de energía correspondientes a los niveles electrónicos C_{1s} , Ce_{3d} , Ni_{2p} y O_{1s} . El programa *Casa XPS* Versión 2.3. 16 PR 1.6 fue utilizado para realizar el ajuste de los espectros y la cuantificación de las señales. El corrimiento en energía de los espectros fue

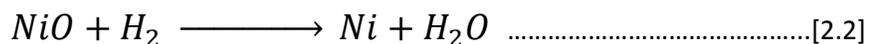
corregido tomando como referencia la señal del C 1s, cuya posición estándar está reportada en 284.6eV.

2.8 Reducción a temperatura programada (TPR)

Las propiedades de reducción de los materiales se estudiaron por TPR. El protocolo consiste en el análisis de la reacción heterogénea de reducción del sólido en un flujo de hidrógeno, Reacción [2.1].



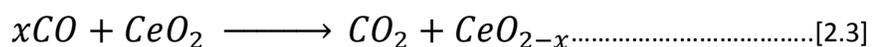
El consumo de hidrógeno se monitorea en función de la temperatura. Se utilizó un equipo multitareas RIG-100 equipado con detector de conductividad térmica (TCD). El protocolo general consiste en colocar 0.050g de muestra en un reactor vertical con cama de cuarzo. Se realiza un tratamiento previo con la finalidad de limpiar la superficie del sólido; las condiciones del tratamientos son: flujo de aire de 30mL/min, rampa de temperatura de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 300°C y duración de 1h. Posteriormente, se realiza una purga con un flujo de nitrógeno de 30mL/min a la misma temperatura durante 15min y se procede a enfriar el reactor. Finalmente se obtienen los perfiles de reducción; para ello se utiliza una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 650°C en un flujo de hidrógeno de composición 5 vol.%/balance N₂ de 30mL/min. Una trampa de SiO₂ fue dispuesta a la salida del reactor, antes del TCD, con el fin de atrapar el agua producida por la reacción. Para el análisis cuantitativo se realizó una calibración de la señal del TCD. Para ello se llevó a cabo el protocolo de TPR descrito arriba utilizando una cantidad conocida de NiO, el análisis se considera la estequiometría de la siguiente reacción asumiendo la reducción total del NiO Reacción [2.2].



El NiO utilizado se sintetizó con el mismo protocolo presentado en la sección 2.1 de éste capítulo, asimismo se presenta una imagen de SEM en la sección de anexos al final de esta tesis.

2.9 Determinación de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) por secuencias de pulsos de CO

La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los materiales 1D se determinó utilizando el procedimiento descrito por Mai y colaboradores ⁴⁶ aplicando pulsos de CO a 400°C bajo un ambiente anaerobio de acuerdo con la siguiente reacción, [2.3].



La reacción se lleva a cabo en un reactor vertical con cama de cuarzo y es monitoreada por espectrometría de masas utilizando un equipo *HIDEN HPR-20* a una presión de $3.5 \cdot 10^{-6}$ Pa. En este procedimiento se utilizan 0.020g del material. Se realiza un tratamiento previo *in situ* a 300°C, durante 1h, bajo un flujo de 30mL/min de oxígeno 20 vol.% en helio y con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Posterior al tratamiento, el sistema se purga con argón durante 10min a la misma temperatura. El sistema se lleva a la temperatura de 400°C donde se efectuará el estudio. Pulsos de 1mL de CO 5 vol.% en Ar son inyectados en intervalos de 5min hasta alcanzar la saturación del sistema que en este caso se alcanzó alrededor de los 20 pulsos.

Para llevar a cabo la cuantificación del CO₂ producido, se realizó una calibración de la señal que se obtuvo del espectrómetro de masas. Se inyectaron pulsos de 1mL de CO₂ 50 vol.% en Helio. Con la ecuación del gas ideal se determinó el factor de calibración [mol/área integrada]. En este trabajo se estableció el cálculo de la OSC a veinte pulsos. El protocolo se llevó a cabo por duplicado y los resultados se promediaron para obtener el valor final. Con este procedimiento, el oxígeno almacenado dentro del material es liberado para la formación de CO₂.

Parte III. Catalizadores de CuO soportados en 1D-CeNiX

2.10 Obtención por el método de adsorción electrostática

Los materiales 1D sintetizados fueron utilizados como soportes para catalizadores de cobre. La síntesis de los mismos se llevó a cabo por el método de impregnación húmeda por intercambio iónico; con éste método se supone la impregnación de una monocapa de iones del metal debido a interacciones de éstos con la superficie cargada del soporte ⁶¹. Para ello se utilizó una disolución de NH_4OH 0.1M con pH alrededor de 9, esto asegura que el pH de la dispersión sea mayor al del punto isoeléctrico del soporte y a la vez suficientemente alto para que el ión $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ se encuentre estable en la solución ⁶², Figura 2.2.

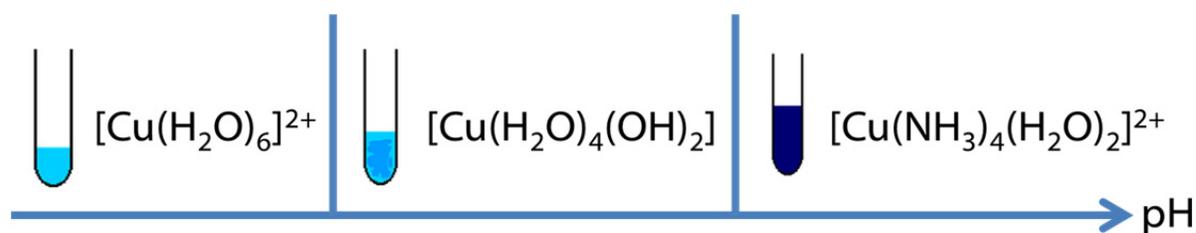


Figura 2.2. Esquema de especies de cobre existentes en función del pH a medida que aumenta la cantidad de hidróxido de amonio.

En cada ensayo se suspenden 0.10g de soporte en 50mL de solución NH_4OH 0.1M y se mantiene durante 20 minutos en agitación. Por otro lado, se disuelven 0.005g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 30mL de disolución NH_4OH 0.1M y se mantiene en agitación durante 15 minutos. La disolución de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ se vierte a la dispersión del soporte y se mantiene en agitación durante 3h. Posteriormente el producto sólido se separa por decantación, se lava y filtra con solución NH_4OH 0.05M y con agua, se centrifuga y finalmente se filtra al vacío. El producto es una pasta de color verdoso que se somete a secado a 70°C durante 12h. Con el fin de obtener el catalizador soportado se realiza un proceso de calcinación a 250°C durante 1 h y a 400°C durante 3h a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

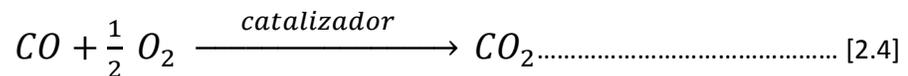
Para nombrar cada muestra, se conservó la nomenclatura anterior en la que se define el porcentaje de dopaje con Ni y se adicionó el sufijo CuO para indicar un catalizador soportado del tipo CuO/1D-CeNiX. Las muestras preparadas son: CuO/1D-CeO₂, CuO/1D-CeNi₃ y CuO/1D-CeNi₇. Ésta serie de catalizadores soportados fue analizada utilizando las técnicas XRD, HR-TEM, SEM-EDS y H₂-TPR utilizando los protocolos antes descritos.

Parte IV. Evaluación de propiedades catalíticas

Se evaluó el desempeño catalítico de la serie de materiales propuestos, 1D-CeNiX, y de los catalizadores soportados CuO/1D-CeNiX. La oxidación catalítica de monóxido de carbono y la reacción de desplazamiento de gas de agua se utilizaron para evaluar el desempeño de la serie 1D-CeNiX. La oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ fue utilizada para evaluar catalizadores seleccionados de ambas series. El método general consiste en colocar una masa conocida del material a evaluar en un reactor vertical con cama de cuarzo. Para llevar a cabo la reacción, el material se expone al flujo de reactivos en fase gas. El flujo producido por la reacción se monitorea por cromatografía de gases. Se puede evaluar la actividad en función de la temperatura o en función del tiempo.

2.11 Oxidación catalítica de CO

La serie de materiales 1D-CeNiX se utilizó para catalizar la reacción de oxidación de CO:



La actividad se expresa en función del consumo de CO basándose en el contenido inicial alimentado al reactor:

$$\text{Conversión de CO (\%)} = \left(\frac{[CO]_{inicial} - [CO]_{final}}{[CO]_{inicial}} \right) \cdot (100) \dots\dots\dots [2.5]$$

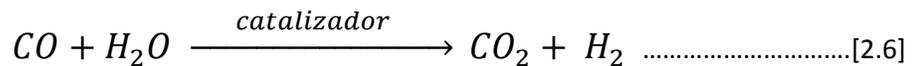
En todos los casos se utilizaron 0.050g del catalizador. La muestra se somete a un tratamiento previo *in-situ* con la finalidad de homogeneizar la superficie. Las condiciones del tratamiento son: gas 20% O₂ en N₂ a un flujo de a 30mL/min, temperatura 300°C durante 1h a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Posterior al tratamiento, el sistema fue purgado con He durante 15 minutos a 300°C y enfriado hasta temperatura ambiente. En este punto el sistema es alimentado con la siguiente mezcla de gases: 1% CO, 1% O₂ balance He. La actividad se determina cada 25°C hasta alcanzar el 100% de conversión o la temperatura de calcinación.

Adicionalmente, se llevaron a cabo pruebas de estabilidad de catalizadores seleccionados. En este caso, la actividad se evalúa en función del tiempo de reacción manteniendo una temperatura constante. Se utilizaron 0.025g de catalizador y se realizó el tratamiento previo detallado arriba así como la purga con He. Posteriormente, se ajustó la temperatura hasta alcanzar una conversión entre 60% y 80% y se llevó a cabo la reacción durante 24h utilizando las mismas concentraciones de alimentación de gases que en el experimento anterior.

El sistema fue monitoreado por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo GOW-MAC GC Series 580 equipado con TCD. Se utilizó una columna empacada SUPELCO 1-2390-V 60/80 Carboxen 1000 isotérmica, a una temperatura de trabajo de 70°C. Los conteos iniciales de concentración de los reactivos, *by pass*, se midieron a temperatura ambiente.

2.12 Reacción de desplazamiento del gas de agua

Catalizadores seleccionados de la serie de materiales 1D-CeNiX fueron evaluados en la reacción de desplazamiento del gas de agua:



La actividad se definió en términos del consumo de CO de acuerdo con la Ecuación [2.6]. Adicionalmente, tomando en cuenta la posibilidad de que se lleve a cabo la reacción de metanación, Ecuación [2.7]:



Por lo que se determinó la producción de CH₄ respecto de la cantidad de productos con carbón, definido como sigue:

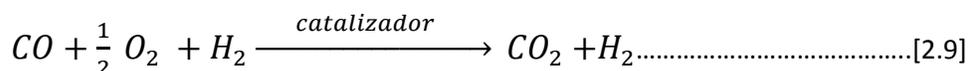
$$\text{Producción de } CH_4 \text{ (\%)} = \left(\frac{[CH_4]_{final}}{[CO_2]_{final} + [CH_4]_{final}} \right) \cdot (100) \dots\dots\dots[2.8]$$

En todos los casos se utilizó 0.150g del catalizador. Previo a la reacción se realizó un tratamiento de reducción *in situ* a una temperatura de 400°C durante 1h, utilizando 10% H₂ balance N₂ a un flujo de 60mL/min con una tasa de calentamiento de 10°C/min. Posterior al tratamiento, el sistema fue purgado con un flujo de 60mL/min de helio durante 30 minutos a la misma temperatura. A continuación el sistema fue enfriado hasta una temperatura de 100°C para ser alimentado por la siguiente mezcla de reactivos: 5% CO, 30% H₂O balance He. El H₂O es administrado al flujo de gases utilizando una bomba HPLC (Jasco PU-2080 Plus), vaporizando a 120°C y homogenizado con el flujo de gases antes de entrar al reactor.

El sistema fue monitoreado por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent 7890B equipado con detector de conductividad térmica y columna capilar HP Plot Q con rampa de temperatura iniciando en 180°C durante 3 minutos y subiendo a una tasa de 20°C/min hasta 220°C. Los conteos iniciales de concentración, *by pass*, se midieron a 100°C, temperatura a la cual no se observa actividad para la reacción en cuestión.

2.13 Oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno

Se evaluaron catalizadores seleccionados de las series 1D-CeNiX y CuO/1D-CeNi-X en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX), Reacción [2.9].



La actividad se definió en términos del consumo de CO de acuerdo con la Ecuación [2.5], mientras que la selectividad hacia la formación de CO₂ fue establecida como sigue, Ecuación [2.10].

$$Selectividad (\%) = \left(\frac{\frac{1}{2}([CO]_{inicial} - [CO]_{final})}{[O_2]_{inicial} - [O_2]_{final}} \right) \cdot (100) \dots \dots \dots [2.10]$$

En todos los casos se utilizaron 0.050g del catalizador. Cada muestra fue sometida a un tratamiento previo *in-situ* con la finalidad de acondicionar la superficie con las siguientes condiciones: 300°C durante 1h a una tasa de calentamiento de 10°C/min y flujo de 20 vol.% de O₂ en N₂ a 30mL/min, purga con He durante 15 minutos a 300°C con flujo de 30mL/min y finalmente

enfriado hasta temperatura ambiente. Para llevar a cabo la reacción, el sistema fue alimentado con la siguiente mezcla de gases: 1 % CO, 1 % O₂, 30 % H₂, balance He con un flujo total de 120mL/min. La actividad fue determinada cada 50°C hasta alcanzar el 100% de conversión o la temperatura del tratamiento térmico. El sistema fue monitoreado por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo GOW-MAC GC Series 580 equipado con TCD. Se utilizó una columna empacada SUPELCO 1-2390-V 60/80 Carboxen 1000 isotérmica, a una temperatura de trabajo de 140°C. Los conteos iniciales de concentración, *by pass*, se midieron a temperatura ambiente.



Capítulo 3

Resultados y Discusión

En la Parte I de este capítulo se presenta la síntesis de la serie de materiales propuestos 1D-CeNiX. En la Parte II se presentan y discuten los resultados de su caracterización fisicoquímica poniendo énfasis en determinar su morfología y la formación de la solución sólida níquel-ceria. La obtención de catalizadores soportados a partir de dichos materiales así como algunas de sus propiedades se discute en la Parte III. Finalmente, en la Parte IV se evalúan las propiedades catalíticas de la serie original y la serie de catalizadores soportados en reacciones que involucran la oxidación de CO.

Parte I. Síntesis

La síntesis hidrotérmal de estructuras con morfología unidimensional (1D) del CeO₂ ha sido estudiada con anterioridad por diversos grupos de investigación^{8,42,47}. En este trabajo se realizaron pruebas de obtención de nanoestructuras 1D con base en protocolos encontrados en la literatura y se determinó ajustar el de Mai y colaboradores para sintetizar nanobarras de CeO₂ sin el uso de tensoactivos⁴⁶. Posteriormente, dicho procedimiento fue extrapolado para la obtención de estructuras dopadas con Ni. A continuación se presentan los resultados de las pruebas preliminares y de la estandarización del protocolo final de síntesis.

3.1 Pruebas de obtención de CeO₂ 1D por el método hidrotérmal

En general, la síntesis hidrotérmal consta de un proceso de precipitación seguido de un tratamiento hidrotérmal a altas presiones y temperaturas y finaliza con un proceso de separación, secado y calcinación del producto. La morfología que adopte un material cristalino está determinada tanto por su estructura cristalina como por las condiciones y el proceso de crecimiento. En el caso de materiales isotrópicos como el CeO₂, la obtención de morfologías 1D se induce con la producción de precursores anisotrópicos cuya morfología será mantenida por el producto al final del proceso de síntesis. En este trabajo se probaron diferentes sales de cerio y mineralizadores basándose en condiciones experimentales estudiadas por diversos grupos de

investigación. Como resultado de las pruebas más representativas se obtuvieron nanocintas, nanotubos y nanobarras de CeO_2 , Figura 3.1.

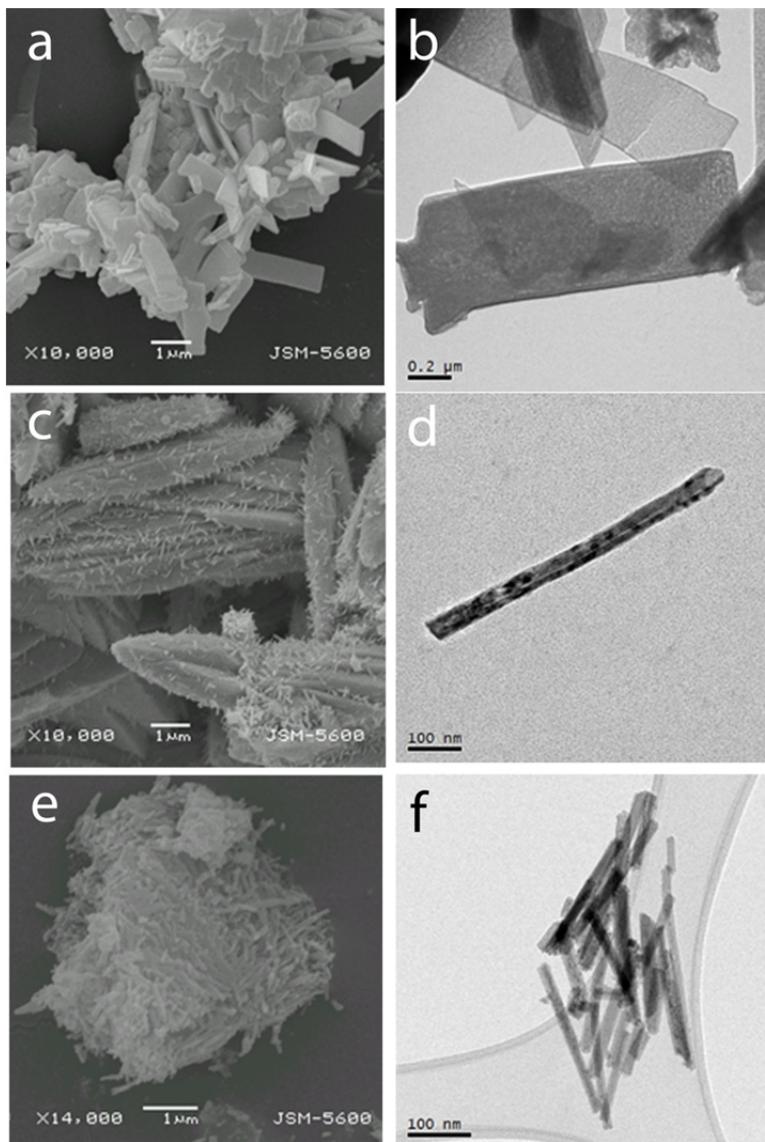


Figura 3.1 Imágenes típicas de SEM y TEM de las morfologías obtenidas al variar el tipo de precursor anisotrópico en la síntesis hidrotérmal de CeO_2 1D: (a-b) nanocintas, (c-d) nanotubos y (e-f) nanobarras.

La obtención de estos tres tipos de morfologías está adscrita al uso de distintos precursores anisotrópicos. Las condiciones utilizadas en cada ensayo se detallan a continuación, Figura 3.2.

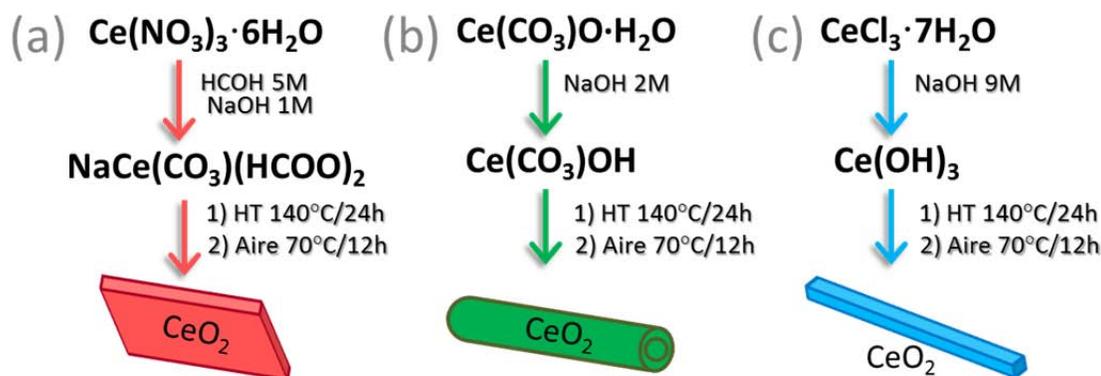


Figura 3.2 Esquema de la obtención de estructuras 1D del CeO_2 : (a) nanocintas, (b) nanotubos y (c) nanobarras. Una sal de cerio interactúa con el mineralizador para formar el precursor anisotrópico que dará lugar a distintos tipos de morfología.

Los precursores anisotrópicos son sólidos que se forman en la etapa de precipitación; en el caso de las nanocintas y nanobarras, la precipitación del precursor correspondiente se observó inmediatamente al mezclar los reactivos. Durante el tratamiento hidrotérmal se favorece el crecimiento del precursor cuya morfología dependerá de su estructura cristalina y de las interacciones soluto-disolvente entre sus caras y el mineralizador utilizado. Posteriormente, la exposición al aire propicia la transformación topotáctica de la red cristalina del precursor para formar CeO_2 con estructura tipo fluorita. La red final está relacionada con la del material original por una o varias relaciones cristalográficas equivalentes por lo que la morfología del precursor será mantenida por el producto⁶³. Así, las formas obtenidas, que no se esperan de la estructura isotrópica del CeO_2 , tienen su origen en la fuerte anisotropía involucrada tanto en las condiciones de síntesis como en la estructura cristalina del precursor anisotrópico. El área superficial, determinada por el método de BET, fue de $42\text{m}^2/\text{g}$, $25\text{m}^2/\text{g}$ y $58.57\text{m}^2/\text{g}$ para las nanocintas, nanotubos y nanobarras, respectivamente.

De acuerdo con los reactivos utilizados, y con base en los trabajos encontrados en la literatura, los precursores formados para obtener nanocintas, nanotubos y nanobarras de CeO_2 fueron: $\text{NaCeCO}_3(\text{HCOO})_2$ con estructura tetraédrica, $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{OH}$ con estructura ortorrómbica y $\text{Ce}(\text{OH})_3$ con estructura hexagonal, respectivamente^{46,64-68}. Los trabajos de Rao *et al.* sobre la obtención de distintas nanoestructuras del CeO_2 identifican la formación de $\text{NaCe}(\text{CO}_3)(\text{HCOO})_2$ a partir de formaldehído e hidróxido de sodio tal como se muestra en la Figura 3.2 (a)^{66,68}; sin embargo, modificaciones ligeras en el pH y el tipo de base utilizada dan lugar a la formación de otras formas

como nanoalambres y nanobarras. Por lo que esta síntesis muestra desventajas en cuestión de reproducibilidad, adaptación para el uso de otros contra iones y obtención de mayor cantidad de producto. La obtención de nanotubos a partir de un precursor $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ fue caracterizada por Chen *et al.*, Ji *et al.* y Cui *et al.* obteniendo resultados similares^{64,65,67}. El proceso de formación de los nanotubos se lleva a cabo vía el crecimiento laminar de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ sobre la superficie del precursor carbonatado $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{OH}$. El punto de usar $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ como sal de inicio se basa en su cinética lenta para la reacción de interfaz soluto-disolvente con la solución acuosa de NaOH ⁶⁹. En la imagen SEM de baja amplificación, Figura 3.1 (c), se observa que la densidad de tubos en la superficie es baja y la mayor parte del material permanece en el bulto de la partícula inicial con longitudes del orden de $10\ \mu\text{m}$. Este hecho limita tanto la morfología y el área superficial del producto final al estar éstos en función de la sal de inicio. Finalmente, la obtención de nanobarras se lleva a cabo vía una transformación topotáctica del $\text{Ce}(\text{OH})_3$ Figura 3.2 (c), como Zhou *et al.* y Ji *et al.* apuntan^{52,70}. Utilizando un exceso de NaOH se asegura la precipitación del hidróxido de cerio III con estructura hexagonal. Adicionalmente, el exceso de OH^- activa el crecimiento 1D de la estructura al exhibir distintas energías de interacción con las diferentes caras de crecimiento y también favorece la oxidación parcial de Ce^{3+} a Ce^{4+} incluso desde la etapa del tratamiento hidrotermal⁶⁷. El protocolo de síntesis de las nanobarras es más simple en comparación con las demás morfologías presentadas y muestra una buena reproducibilidad. Aunado a estos beneficios, se decidió trabajar con nanobarras debido al interés en obtener materiales 1D que exhiban preferencialmente superficies reactivas de las familias $\{110\}$ y $\{100\}$ ⁴⁰. Únicamente las nanobarras de CeO_2 serán objeto de este trabajo, Figura 3.3.

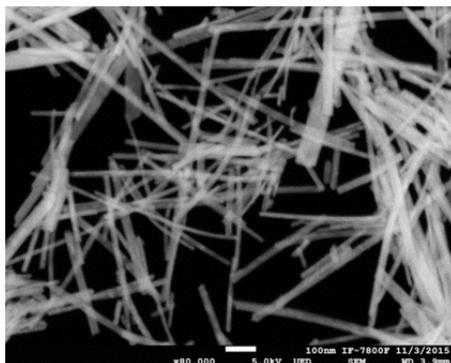
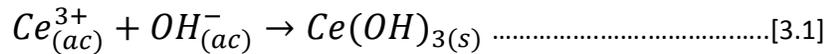


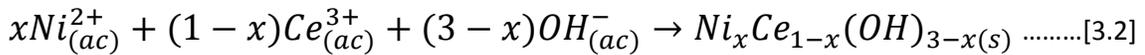
Figura 3.3 Imagen SEM de nanobarras de CeO_2 obtenidas por el método hidrotermal utilizando $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y NaOH 9M como sal precursora y mineralizador, respectivamente.

3.2 Obtención de nanobarras de CeO₂ dopado con Ni

La comprensión del crecimiento de las nanobarras de CeO₂ sin dopar nos ayudará a entender el sistema CeO₂ dopado con Ni. Una vez obtenidas éstas, se realizaron pruebas para estandarizar la síntesis de nanobarras dopadas con níquel. Como se mencionó en la sección anterior correspondiente a la síntesis de nanobarras de CeO₂, se obtiene el precursor anisotrópico Ce(OH)₃ durante el proceso de precipitación debido al exceso de NaOH y a la baja constante de solubilidad ($K_s = 7 \cdot 10^{-21}$, 25°C) del primero^{52,71}, Reacción 3.1.



En línea con esto, para la síntesis del sistema dopado con Ni se decidió adicionar el dopante durante el proceso de precipitación con el objetivo de intercalarse en la estructura del precursor anisotrópico. Se espera que éste sea un hidróxido mixto de níquel y cerio del tipo Ni_xCe_{1-x}(OH)_{3-x} que conserve la estructura cristalina del Ce(OH)₃, Reacción [3.2].



La oxidación de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ se completará en el proceso de secado y calcinado, Reacción [3.3].



La estructura cristalina del Ce(OH)₃ es hexagonal con grupo espacial P6₃/m donde el Ce posee un número de coordinación de diez; mientras que la estructura del Ni(OH)₂ es trigonal con grupo espacial P $\bar{3}$ m1 donde el Ni posee una coordinación de seis, Figura 3.4. Se observa que el Ni²⁺ es suficientemente pequeño como para insertarse en la red y adoptar posiciones alternativas. Sin embargo las diferencias en sus números de coordinación, estados de oxidación y electronegatividad prevén que el sistema no alcance solubilidades altas (sección 1.3).

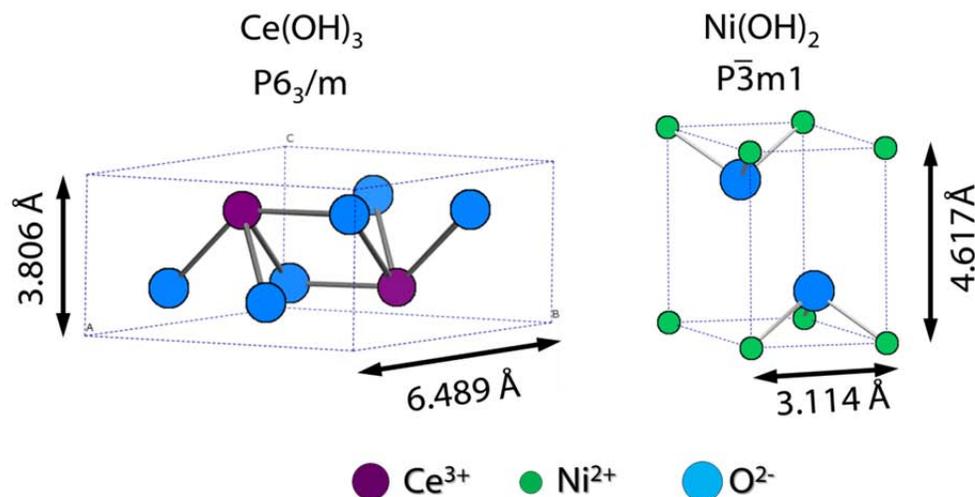


Figura 3.4 Esquema de la celda unidad de los hidróxidos de cerio III y níquel II, Ce(OH)_3 y Ni(OH)_2 .

La formación del hidróxido mixto, que posteriormente dará lugar a la solución sólida níquel-ceria, dependerá de las condiciones de síntesis; éstas pueden o no favorecer la inserción del Ni en sitios de Ce o intersticios de su red. En este caso se busca conservar el crecimiento anisotrópico de la estructura además de lograr la formación del hidróxido mixto. Dada su naturaleza cristalina, el Ce(OH)_3 cuyas dimensiones de la celda unidad son $a=b>c$ es propenso a formar prismas con crecimiento 1D; mientras que el Ni(OH)_2 con celda unidad $a=b<c$ tenderá a formar estructuras planas⁶³. Así, se requiere obtener una mezcla homogénea de los cationes Ce^{3+} y Ni^{2+} en solución acuosa para que la precipitación del hidróxido mixto sea homogénea. Para ello, uno de los principales factores que fueron ajustados en el protocolo de síntesis fue el control sobre la etapa de precipitación.

Como se mencionó anteriormente, en un sistema típico de síntesis hidrotermal la formación de nanopartículas se inicia con la nucleación de la solución de precursor seguida por el crecimiento de los núcleos resultantes⁵². El proceso de precipitación de una fase líquida incluye tres etapas: reacción química, nucleación y crecimiento de cristales. Estos tres pasos suelen suceder muy rápidamente, por lo tanto, la etapa de mezclado tiene una gran influencia en el producto. Haciendo variaciones en las composiciones y condiciones de síntesis, se puede manipular tanto la forma de los núcleos como su dirección de crecimiento con el fin de obtener nanopartículas con morfología deseada. Debido a ello, en este trabajo se estudiaron dos variables que han sido identificadas como clave en el control de la nucleación y crecimiento del cristal.

Primeramente se estudió el efecto de la temperatura de la solución de NaOH 9M para precipitar la disolución los de los iones Ce^{4+} y Ni^{2+} . La adición gota a gota permite la obtención de un precursor homogéneo en cuanto a tamaño ⁷¹. Sin embargo, la temperatura de precipitación parece afectar la formación del precursor $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}(\text{OH})_{3-x}$ que dará lugar, después de su oxidación, a la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Una integración no homogénea de los iones favorece la formación de fases separadas CeO_2 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Para fines de control del proceso de precipitación se estableció un protocolo de adición gota a gota a una temperatura constante manteniendo fijos el pH y la concentración de cationes. Los resultados se monitorearon por XRD, Figura 3.5.

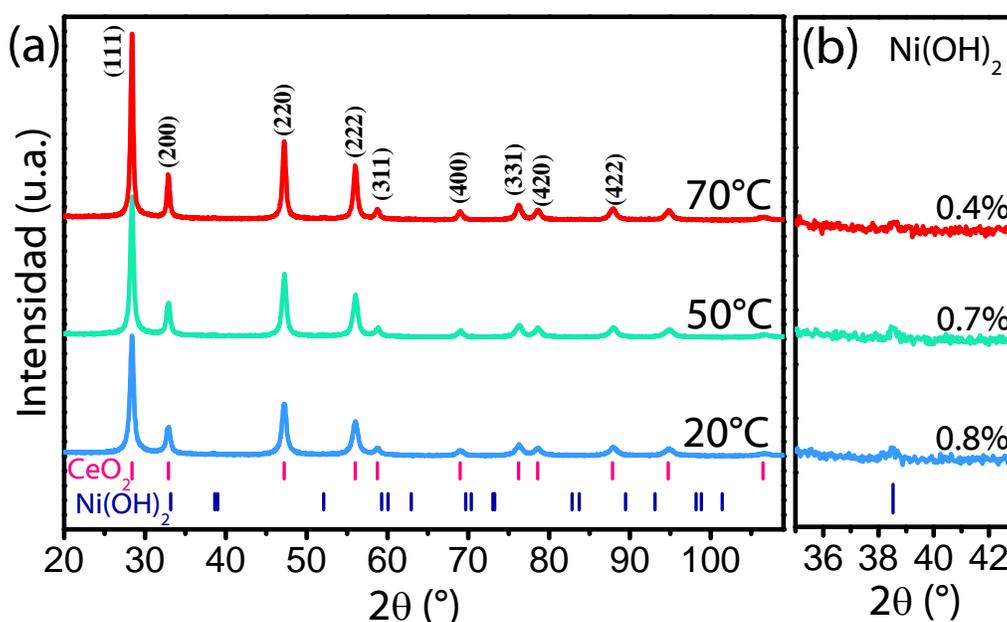


Figura 3.5 (a) Difractogramas de muestras obtenidas al variar la temperatura de precipitación, la indexación corresponde a la fase cúbica del CeO_2 (b) intervalo de la señal (101) del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y porcentajes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenidos por el método de Rietveld, el porcentaje nominal es 1.3%.

En la figura anterior se identifica la existencia de las fases CeO_2 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$. El análisis de contenido de fases, realizado por refinamiento Rietveld, indica que al incrementar la temperatura de precipitación se obtiene una menor cantidad de la fase secundaria $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Durante el ensayo a 70°C se obtuvieron variaciones de temperatura de 2°C , mientras que para los ensayos a 50°C y 20°C la variación registrada fue del orden de decenas de grados centígrados. Mantener constante la temperatura de precipitación permite la obtención de un precursor homogéneo. Por lo tanto, la temperatura de precipitación se fijó a 70°C , donde se obtuvo el menor porcentaje de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

La oxidación del Ce^{3+} comienza durante el proceso de precipitación, continúa durante el tratamiento hidrotermal y el proceso de secado a 70°C y finaliza con la calcinación a 400°C . Esto fue reconocido gracias al color tanto del medio de reacción como del producto, que dependen del estado de oxidación del Ce y del Ni. La disolución de los cloruros de Ni y de Ce se llevó a cabo por separado, Figura 3.6 (a) y (b). Posteriormente ambas disoluciones se mezclaron con agitador magnético durante 10 min a 380rpm y posteriormente 5min con ultrasonido, Figura 3.6 (c). Durante la precipitación, la solución coloidal obtenida presentó una ligera tonalidad verde dependiendo de la concentración de los iones Ni^{2+} , Figura 3.6 (d). La suspensión formada se mantuvo en agitación magnética durante 1h a la misma temperatura, y a medida que pasó el tiempo la coloración se tornó más oscura presentando un tono gris-violeta. Al final de esta etapa la coloración era morada con tonos grises que corresponde a una mezcla de estados de oxidación del cerio, Ce^{3+} y Ce^{4+} , Figura 3.6 (e). Esto indica que el hidróxido precursor es sensible al aire y logra oxidarse parcialmente en esta etapa. Posterior al tratamiento hidrotermal, el producto obtenido presentó tonalidades amarillas, Figura 3.6 (f).

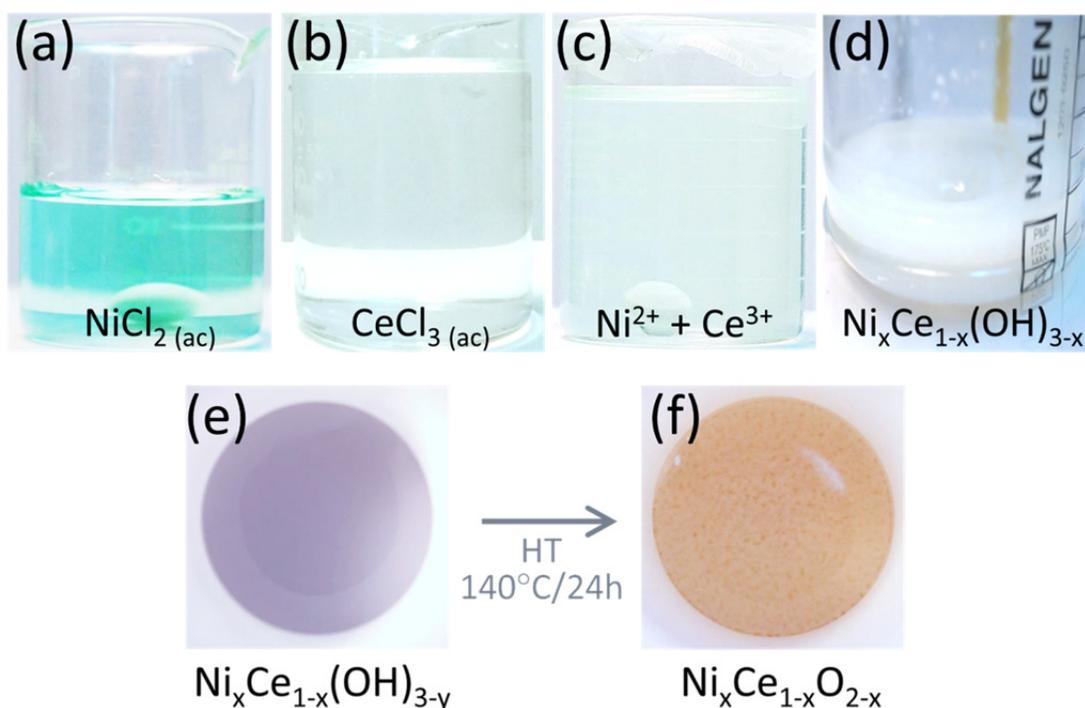


Figura 3.6 Coloraciones observadas durante el proceso de síntesis hidrotermal de la muestra 1D-CeNi3. (a) disolución de NiCl_2 , (b) disolución de CeCl_3 , (c) mezcla de cloruros de Ce y Ni, (d) solución coloidal del precursor anisotrópico, y mezcla de reacción (e) antes y (f) después del tratamiento hidrotermal.

De acuerdo con la literatura el color violeta es característico de hidratos intermedios de valencia mixta $Ce^{3+} - Ce^{4+}$, mientras que el color amarillo corresponde al estado más oxidado, Ce^{4+} ^{52,72}.

Posteriormente se realizaron pruebas variando la temperatura del tratamiento hidrotermal. Se utilizó un intervalo entre 100°C y 160°C. Por debajo de 120°C se obtuvo una mezcla de nanobarras con nanopartículas. A 140°C se obtuvieron mayoritariamente nanobarras y a 160°C se aprecia la formación de nanocubos, Figura 3.7.

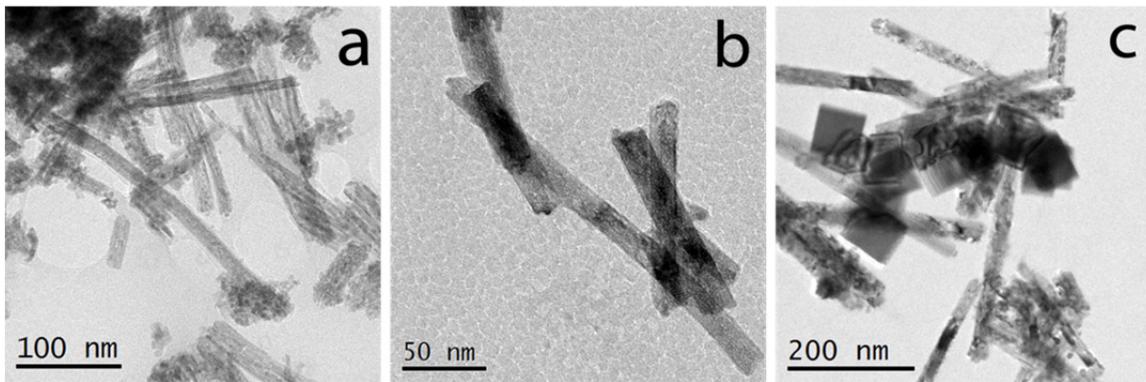


Figura 3.7 Morfologías obtenidas al variar la temperatura del tratamiento hidrotermal (a) 120°C, (b) 140°C y (c) 160°C.

Cualitativamente, estos resultados coinciden con los reportados en la literatura que indican la formación de nanopartículas, nanobarras y nanocubos de CeO_2 en función de la temperatura del tratamiento hidrotermal ^{46,73}. Sin embargo, la síntesis del material dopado requirió una temperatura mayor para alcanzar la formación homogénea o casi homogénea de nanobarras. Este hecho puede estar ligado al volumen del medio de reacción y a la concentración de precursores, parámetros que fueron ajustados a fin de obtener mayor cantidad de producto. Así, se estableció como temperatura estándar de síntesis, 140°C.

Las condiciones finales de síntesis se establecieron como sigue:

- i) Uso de cloruro de cerio III y cloruro de níquel II como precursores en una concentración total de cationes de 0.15M, hidróxido de sodio 9M como mineralizador, en 115 mL de volumen total.

- ii) Adición gota a gota (con duración de 7 min) de la mezcla de cloruros a la disolución del mineralizador estabilizado a 70°C en agitación a 380 rpm.
- iii) Tratamiento hidrotermal a 140°C durante 24h.
- iv) Lavado con siete porciones de 100mL de agua desionizada centrifugando 3min a 3000rpm entre cada lavado.
- v) Secado a 70°C durante 12h.
- vi) Calcinación a 400°C en flujo de aire de 30mL/min durante 2.5h.

Siguiendo el protocolo anterior se obtuvo una serie nanobarras de CeO₂ dopado con distintas cantidades de Ni. Los productos se etiquetaron de acuerdo a su porcentaje nominal de dopaje con Ni como 1D-CeNiX con valores de X de 3, 7, 9 y 25:

$$X = \left(\frac{Ni}{Ni + Ce} \right) \cdot 100$$

Además se consideran parte de esta serie a las nanobarras de CeO₂ sin dopar, 1D-CeO₂, y a una muestra de NiO sintetizado siguiendo el mismo protocolo, NiO-HT, Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Nomenclatura utilizada para la muestras estudiadas en función del dopaje con Ni

Muestra	1D-CeO ₂	1D-CeNi3	1D-CeNi7	1D-CeNi9	1D-CeNi25	NiO-HT
Ni. at (%)	0	3	7	9	25	100

Esta nomenclatura será utilizada a través de todo el documento. La caracterización estructural y fisicoquímica de la serie 1D-CeNiX se muestra en detalle a continuación.

Parte II. Caracterización estructural y fisicoquímica

En esta sección se presenta la caracterización estructural de la serie sintetizada 1D-CeNiX utilizando distintas técnicas de análisis estructural y fisicoquímico.

3.3 Morfología y tamaño

La morfología de las muestras sintetizadas se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM), en la Figura 3.8 se presentan imágenes típicas de SEM para cada muestra. Se observan estructuras alargadas en una dirección cuyas proporciones cambian en función del contenido nominal de Ni. Dichas estructuras que pueden aproximarse a un prisma rectangular con facetas homogéneas y son descritas como estructuras unidimensionales (1D) tipo nanobarra. Geométricamente, una forma 1D se refiere a cuerpos con dimensiones equivalentes en todas sus direcciones excepto una, en este caso la base de la nanobarra (anchura) es de menor magnitud que su longitud. Estructuras cuya relación de aspecto (Longitud/Ancho) es menor a 25 son consideradas nanobarras ³⁹, en este caso todas las muestras caen dentro de esta clasificación presentando relaciones de aspecto entre 4 y 20, Tabla 3.2. Conforme aumenta el dopaje con Ni las nanobarras presentan longitudes menores y anchos mayores, presentando así una disminución en su relación de aspecto. Esto indica que, no obstante al uso de condiciones de síntesis que favorecen el crecimiento longitudinal de la estructura 1D, la presencia de iones Ni²⁺ activa el crecimiento transversal de la estructura.

Tabla 3.2 Análisis del tamaño de las nanobarras de CeO₂ dopadas con Ni

Muestra	Relación de aspecto	Ancho promedio (nm)	Longitud promedio (nm)
1D-CeO ₂	19.4	21	402
1D-CeNi3	17	22	363
1D-CeNi7	14	24	323
1D-CeNi9	13.3	26	334
1D-CeNi25	4	42	158

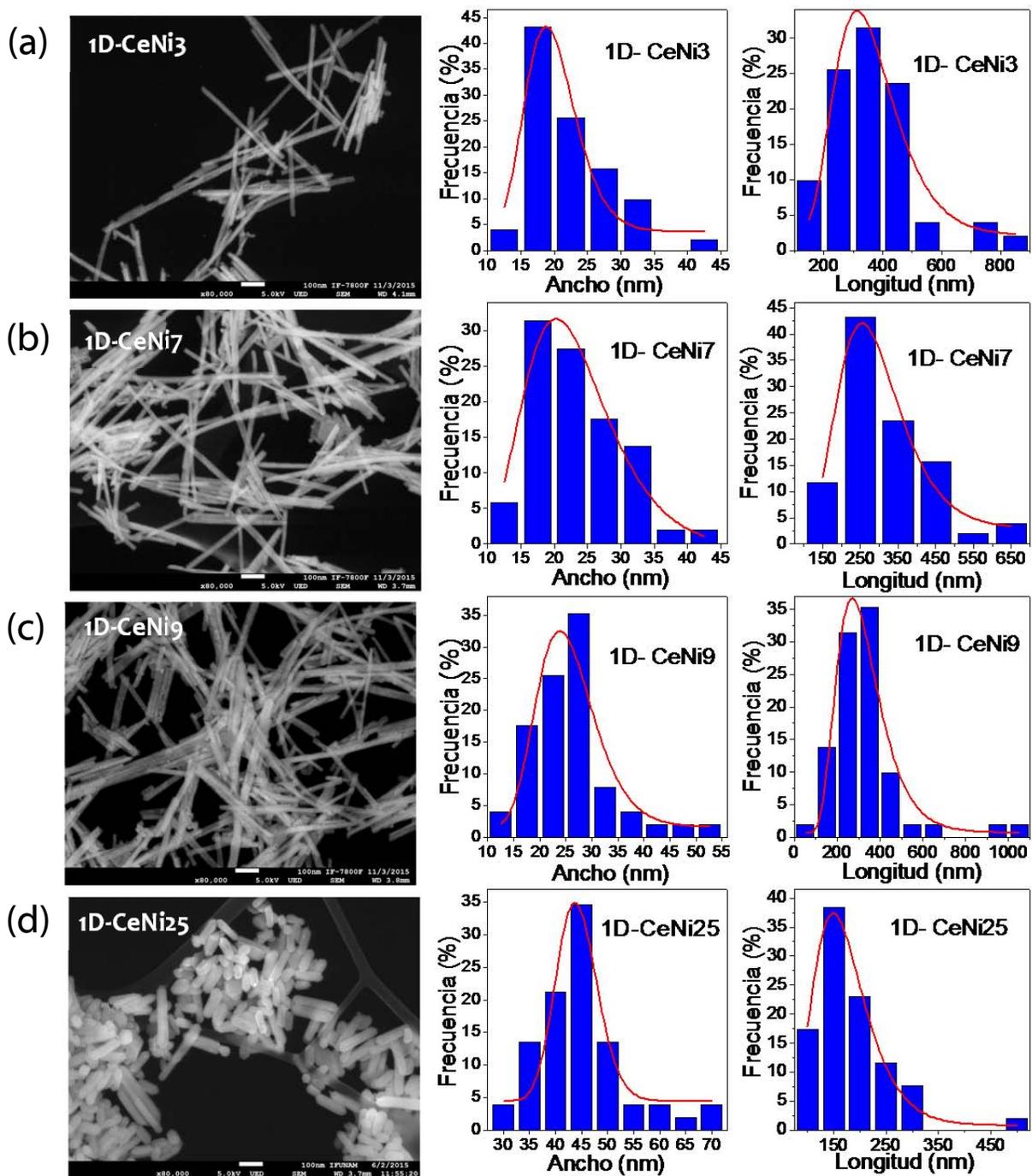


Figura 3.8 Micrografías típicas, histogramas de ancho y longitud de las muestras (a) 1D-CeNi₃, (b) 1D-CeNi₇, (c) 1D-CeNi₉ y (d) 1D-CeNi₂₅ con una estadística de 50 barras por muestra. Escala 100nm y ampliación de 80x en todos los casos.

Para todas las muestras se encontró una amplia distribución de tamaños, con variaciones tanto de ancho como de longitud, Figura 3.8. Este hecho es común en estructuras sintetizadas por vía hidrotermal debido a los amplios periodos de síntesis que se requieren para el crecimiento de las mismas ⁷⁴, en este trabajo el periodo de tratamiento hidrotermal fue de 24h para todos los ensayos.

Como se analizó en la sección anterior, el crecimiento de la estructura y su morfología final están influenciados por las condiciones de síntesis. En este caso, la única variación en las condiciones de síntesis de la serie 1D-CeNiX fue la adición de NiCl₂ al sistema. Ya que la concentración total de cationes [Ni²⁺+Ce³⁺] se mantuvo constante, a medida que se aumenta el contenido de Ni disminuye ligeramente el contenido de Ce. Tomando esto en cuenta, se observa claramente que el uso de CeCl₃·7H₂O dirige el crecimiento en una dirección mientras que el uso de NiCl₂ promueve el crecimiento transversal.

A mayores ampliaciones se logra observar un pequeño porcentaje de estructuras con diferente tamaño y forma que serán analizadas más adelante en la sección 3.5. El interés en reproducir nanoestructuras 1D está dirigido a la obtención de superficies reactivas. A continuación, se determinará el tipo de superficies expuestas de las nanobarras obtenidas.

3.4 Tipo de superficies expuestas

Utilizando la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se analizó la estructura cristalina de las nanobarras con el objetivo de determinar su dirección de crecimiento y el tipo de superficies expuestas. La transformada rápida de Fourier (FFT) de las imágenes HRTEM fue indexada realizando el análisis de distancias y ángulos. Se encontró que las distancias interplanares y los ángulos entre puntos de difracción corresponden con la estructura cúbica de la ceria; se identificaron las distancias interplanares características de las familias de planos {111}, {220} y {200}: 0.31nm, 0.19nm y 0.27nm, respectivamente. Asimismo, se corroboraron los valores de los ángulos formados entre dichas familias de planos: $\angle\{111\}\{200\}= 54.7^\circ$, $\angle\{111\}\{022\}= 35.3^\circ$, $\angle\{022\}\{200\}= 90^\circ$ y $\angle\{202\}\{022\}= 60^\circ$. De acuerdo con esta indexación, se lograron determinar dos distintas direcciones de crecimiento: [110] y [211], Figura 3.9.

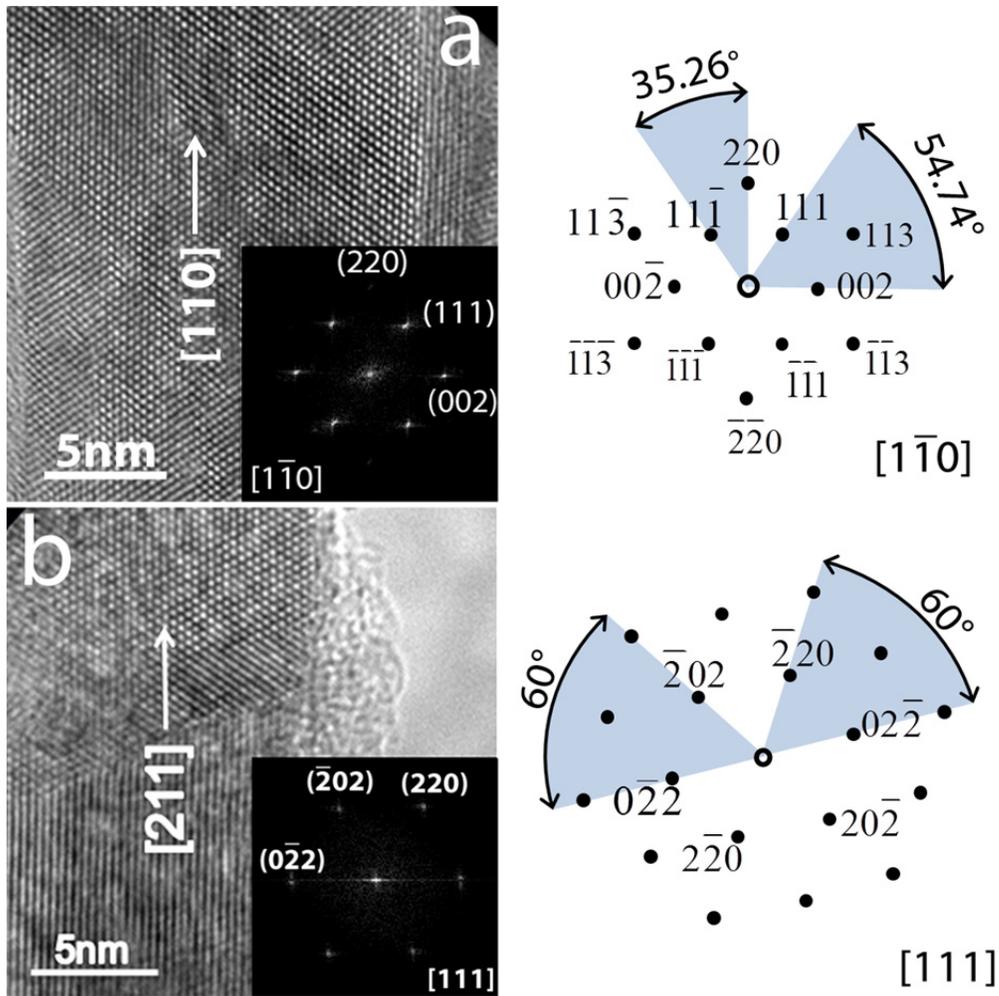


Figura 3.9 Imágenes de HRTEM, sus correspondientes FFT indexadas y esquema de la FFT general para la muestra 1D-CeNi3 en las direcciones de crecimiento (a) [110] y (b) [211].

Los ejes de zona coinciden directamente con el tipo de superficie expuesta. Si se aproxima la forma de la nanobarra a un prisma rectangular, para la dirección de crecimiento [110] se tiene la exposición de planos de la familia {110} en las caras superior, inferior y bases del mismo; las caras laterales exhiben planos de la familia {001}. Mientras que en la dirección de crecimiento [211] se exhiben planos de las familias: {110} en las laterales, {211} en las tapas y {111} en caras superior e inferior de la nanobarra, Figura 3.10.

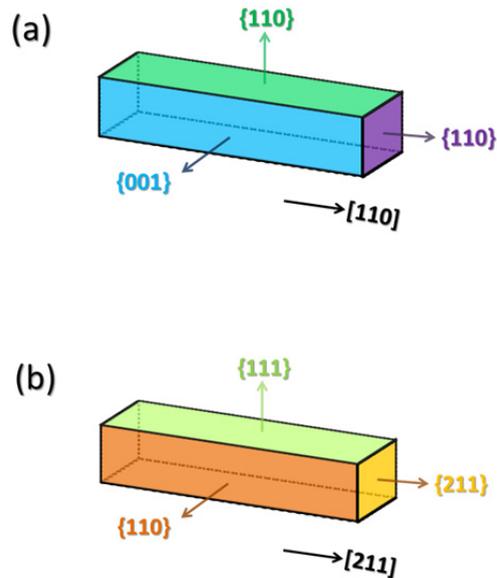


Figura 3.10 Esquema de un prisma rectangular donde se indican los índices de las caras para las direcciones de crecimiento (a) $[110]$ y (b) $[211]$.

Únicamente las muestras dopadas exhiben ambas direcciones de crecimiento. La incidencia de la dirección $[110]$ es mayoritaria, por lo que se mantiene la exposición preferencial de planos reactivos de las familias $\{110\}$ y $\{100\}$. Además de las condiciones de presión y temperatura, la fuerza motriz que da lugar al crecimiento anisotrópico tiene que ver con las energías de interacción entre las diferentes superficies del precursor anisotrópico con el mineralizador⁸. El crecimiento vía acoplamiento orientado, que consiste en el autoensamblaje de partículas adyacentes que comparten una orientación cristalográfica, permite crecer a las nanobarras sobre direcciones $[110]$ ó $[211]$ dependiendo de la cara por donde se unan. Debido al cambio en la composición del precursor anisotrópico con la adición de Ni, dichas interacciones se modifican y se logra la obtención de barras con crecimiento sobre la dirección $[211]$ además del crecimiento preferencial sobre la dirección $[110]$. También se aprecia la formación de fronteras de grano entre partículas que no lograron acoplarse totalmente y como resultado se obtienen nanobarras policristalinas.

Además de la obtención de superficies reactivas, se espera que la composición de las nanobarras sea homogénea. A continuación se realiza un análisis de la composición elemental utilizando la técnica de espectroscopía por dispersión de energía de Rayos-X (EDS) acoplada a microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

3.5 Composición y distribución de elementos

La composición de las muestras se determinó por SEM-EDS, Tabla 3.3. El espectro correspondiente a cada muestra fue medido a bajas ampliaciones, entre 10 X y 25 X, asegurando así áreas de análisis por arriba de los $10 \mu\text{m}^2$. Los resultados muestran que el contenido total de Ni en cada muestra es muy cercano al contenido nominal, esto indica que no ocurrieron pérdidas del elemento durante el proceso de síntesis, separación y calcinado de los materiales.

Tabla 3.3 Análisis del contenido de níquel de la serie 1D-CeNiX

Muestra	Contenido nominal de Ni (wt.%)	Contenido de Ni por EDS (wt.%)
1D-CeO ₂	0.00	-----
1D-CeNi3	1.04	1.0 (3)
1D-CeNi7	2.48	2.4 (3)
1D-CeNi9	3.23	3.0 (3)
1D-CeNi25	9.93	9.8 (4)

() Incertidumbre

A fin de analizar la distribución general del Ni en las muestras, se realizaron mapeos elementales en ampliaciones bajas, Figura 3.11. Los resultados revelan que tanto el níquel como el cerio se encuentran distribuidos de manera uniforme a lo largo del material.

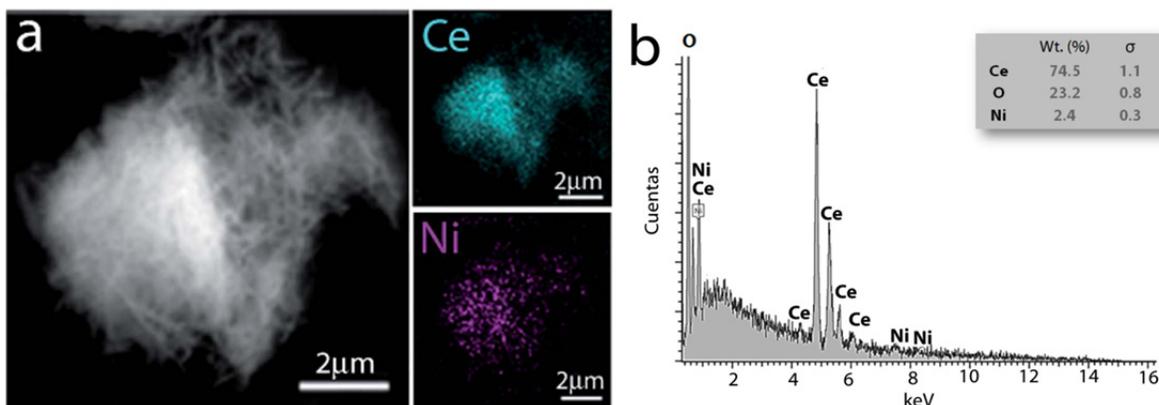


Figura 3.11. (a) Imagen típica de SEM y sus mapeos elementales de Ce y Ni; escala $2\mu\text{m}$ y ampliación de 25X. (b) Espectro típico EDS, el recuadro muestra el porcentaje en peso de los elementos encontrados y su desviación estándar.

Como se mencionó anteriormente, adicional a las nanobarras se encontró un pequeño porcentaje de otras estructuras con diferente tamaño y forma cuya composición se analizó por TEM-EDS, Figura 3.12.

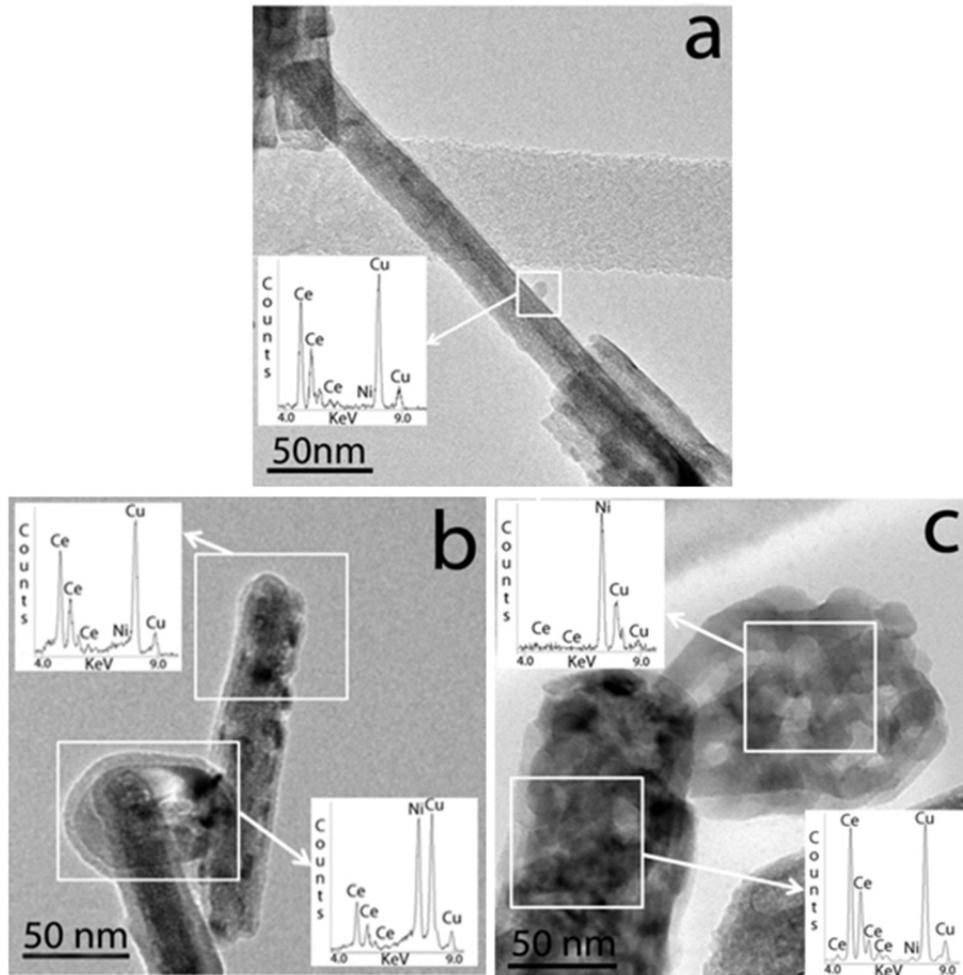


Figura 3.12. Análisis elemental de las distintas morfologías encontradas en las muestras tipo 1D-CeNiX. (a) Nanopartículas de Ce y O. (b) Barra de Ni, Ce y O (superior) y partícula semi hexagonal de Ni y O (inferior). (c) Partícula semi hexagonal de Ni y O (superior) y barra de Ni, Ce y O (inferior).

En la muestra 1D-CeNi3 se encontraron nanopartículas de alrededor de 5nm que poseen una composición a base de Ce y O, la presencia de Ni no es concluyente, Figura 3.10 (a). En muestras 1D-CeNi7, 1D-CeNi9 y 1D-CeNi25, adicional a las nanobarras, se hallaron partículas policristalinas de tamaños entre 50nm y 100nm cuya composición está dominada por Ni y O, Figura 3.10 (b y c). Para realizar un análisis de distribución y corroborar estas observaciones, se realizaron mapeos elementales con la técnica de imagen de campo oscuro anular a ángulo grande (HAADF), Figura 3.13.

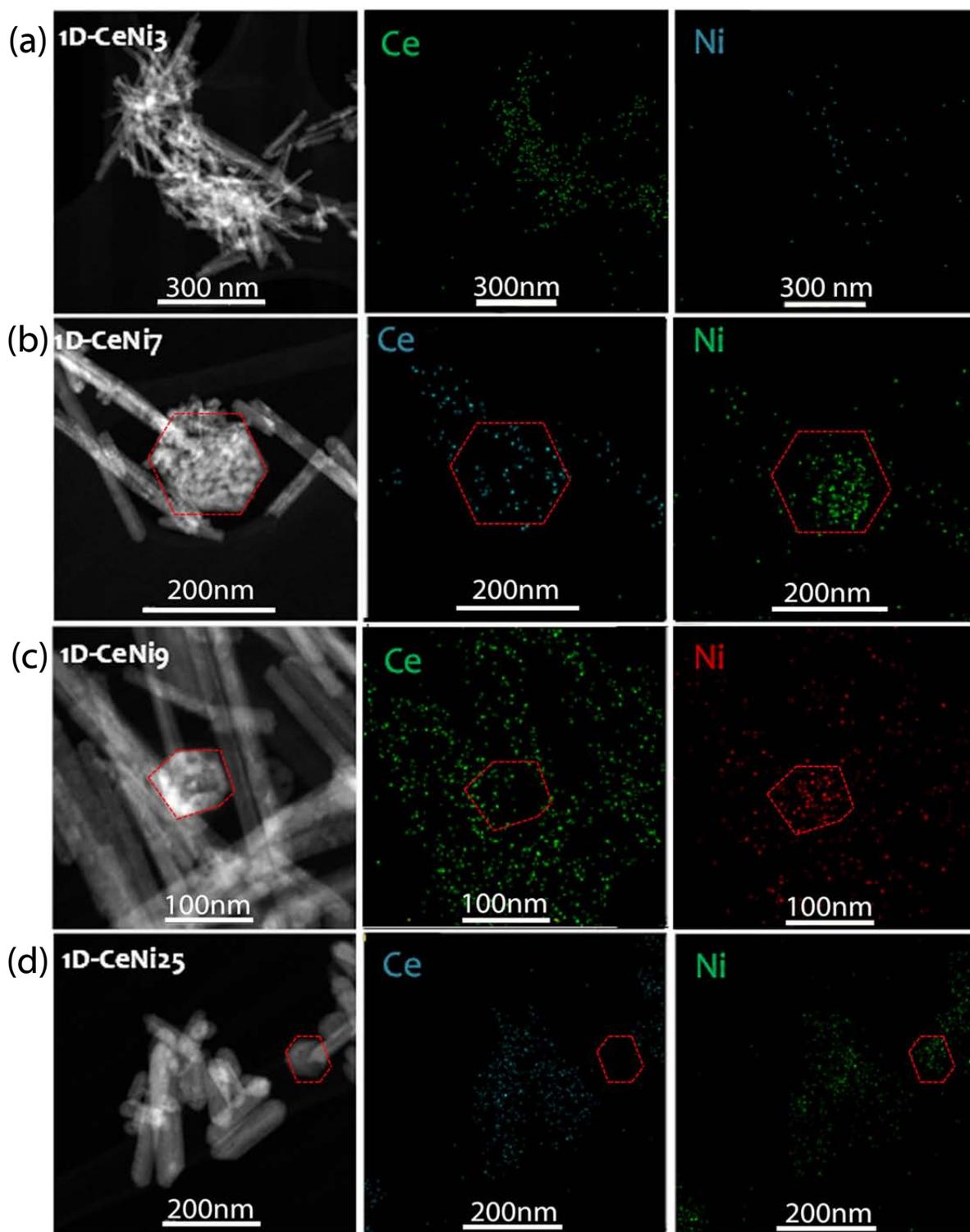


Figura 3.13 Imágenes HAADF con sus correspondientes mapeos elementales de Ce y Ni para las muestras (a) 1D-CeNi₃, (b) 1D-CeNi₇, (c) 1D-CeNi₉ y (d) 1D-CeNi₂₅. Las zonas resaltadas denotan estructuras semi hexagonales compuestas principalmente de níquel.

La muestra 1D-CeNi3 presenta nanobarras principalmente, los mapeos elementales sobre un cúmulo de nanobarras de esta muestra revelan una distribución homogénea de Ni, Figura 3.11 (a). Al aumentar la cantidad de níquel, muestras 1D-CeNi7, 1D-CeNi9 y 1D-CeNi25, se observan estructuras semi hexagonales cuyo mapeo elemental confirma su constitución a base de níquel.

Dado el método de síntesis, la existencia de nanopartículas más pequeñas que el ancho de las nanobarras, Figura 3.10 (a), sugiere el crecimiento del material por un mecanismo clásico de disolución-recristalización en el que formas grandes crecen a expensa de la redisolución de partículas más pequeñas. Aunado al análisis de crecimiento sobre las direcciones [211] y [110] se puede concluir que el crecimiento de las nanobarras pudo comenzar vía un acoplamiento orientado y continuar con un segundo paso de disolución-recristalización; así, el crecimiento es consistente con las observaciones realizados por Du *et al.* y Ji *et al.* quienes proponen que la obtención de nanobarras de CeO₂ se lleva a cabo en dos etapas de crecimiento^{51,52}.

En resumen, el uso de las técnicas microscópicas aquí mostradas permitió determinar la obtención de estructuras con una morfología heterogénea dominada por estructuras 1D tipo nanobarra. Éstas están compuestas principalmente de Ce, O y Ni y exponen principalmente superficies correspondientes a los planos de las familias {110} y {001}. Adicionalmente, en las muestras dopadas con 7, 9 y 25 Ni at.% se encontró una pequeña fracción de estructuras policristalinas con forma de semi hexagonal cuya composición está dominada por Ni y O. Se espera que la fase principal de las nanobarras esté constituida por la solución sólida níquel-ceria, Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ}. Sin embargo, debido a la baja solubilidad del níquel en la estructura de la ceria también es posible encontrar NiO libre y en algunos casos CeO₂. El contenido de fases se analizará a continuación utilizando la técnica de difracción de Rayos-X.

3.6 Fases y estructura cristalina

Se realizaron estudios de difracción de Rayos-X con la finalidad de confirmar la presencia de fases CeO_2 , NiO y $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ en la serie de materiales sintetizados, Figura 3.14 (a). Se encontró que los difractogramas de todas las muestras presentan las señales características de la estructura cúbica del dióxido de cerio (JCPDS-34-0394), con lo que se confirma la formación de la fase CeO_2 tipo fluorita. Algunas diferencias notables se observan en los patrones de difracción de la serie 1D-CeNiX en función del contenido de Ni. En la Figura 3.14 (b) se aprecia el corrimiento de la señal correspondiente a planos (111) hacia ángulos mayores conforme aumenta el dopaje. Este comportamiento indica una disminución del parámetro de red que puede deberse a la sustitución de cationes de cerio por cationes Ni^{2+} cuyo tamaño es menor al de los primeros. En la misma figura se observa que la anchura de las señales se mantiene relativamente constante, a excepción de la muestra 1D-CeNi25, indicando que el tamaño aparente de cristalito no cambia significativamente hasta un dopaje de 9at.%.

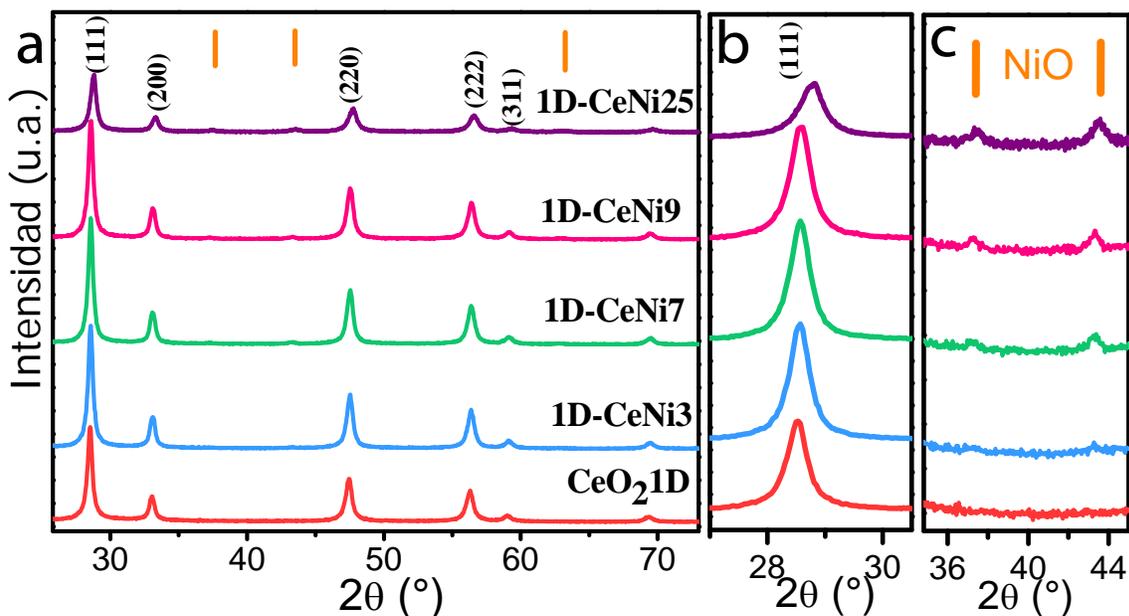


Figura 3.14. Difracción de rayos X de la serie de muestras 1D-CeNiX (a) Patrones indexados de acuerdo con la ficha JCPDS-34-0394 de la estructura tipo fluorita del CeO_2 , donde (|) indica las señales de difracción de la fase cúbica NiO . (b) Zona del máximo de difracción (111) del CeO_2 y (c) zona de los máximos de difracción (111) y (200) de la fase secundaria NiO .

Finalmente, en la Figura 3.14 (c), para las muestras dopadas con Ni se identifican señales incipientes reconocibles como la fase cúbica del óxido de níquel (JCPDS-01-1266); la baja intensidad de estas señales indica que esta fase secundaria se encuentra en porcentajes bajos o altamente dispersa sobre la fase principal.

Con el fin de obtener información cuantitativa sobre los cambios observados en XRD, se llevó a cabo el refinamiento Rietveld del patrón de difracción completo para cada una de las muestras. Se analizaron el tamaño de cristalito, el parámetro de red y el porcentaje de fases CeO_2 y NiO. El parámetro de confianza utilizado para determinar la calidad del ajuste es el perfil ponderado del factor R, R_{wp} , que indica las discrepancias entre el patrón experimental y el patrón calculado, Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados del refinamiento Rietveld de la serie 1D-CeNiX

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de red a (Å)	Porcentaje de NiO (%)	Contenido nominal de NiO (wt.%)	R_{wp}
1D-CeO ₂	13.5 (2)	5.4145 (3)	No aplica	No aplica	9.29
1D-CeNi3	19.3 (1)	5.4130 (2)	No determinado*	1.32	9.99
1D-CeNi7	19.7 (2)	5.4123 (2)	1.39	3.16	8.96
1D-CeNi9	18.6 (3)	5.4117 (2)	1.48	4.11	8.61
1D-CeNi25	16.0 (1)	5.4109 (3)	9.94	12.63	8.46

* El porcentaje de NiO en esta muestra es muy bajo y no se logró determinar.

() incertidumbre

Los valores de R_{wp} fueron minimizados considerando las incertidumbres asociadas a los parámetros refinados, por ello se considera que los refinamientos son confiables. Para todas las muestras se obtuvieron valores R_{wp} similares, entre 8.4 y 10, lo cual era esperado dada la naturaleza similar de la serie analizada.

El tamaño aparente de cristalito de la muestra sin dopar 1D-CeO₂ es de 13.5Å, menor al de las muestras de la serie 1D-CeNiX restantes cuyo valor se encuentra entre 16Å y 19Å. No se observa una tendencia clara en función del dopaje con Ni. Debe tenerse en cuenta que este es un tamaño promedio, por lo tanto sirve como parámetro de comparación entre muestras pero no puede relacionarse de manera directa con las dimensiones físicas de las estructuras 1D sintetizadas

(ancho o longitud). En todo caso, el tamaño aparente de cristalito corresponde al tamaño promedio de los cristalitos que forman la nanobarra policristalina aunque no se descarta la formación de nanobarras monocristalinas (sección 3.4).

En cuanto al parámetro de red, los resultados del refinamiento corroboran la contracción de la celda conforme aumenta el dopaje con Ni, Figura 3.15.

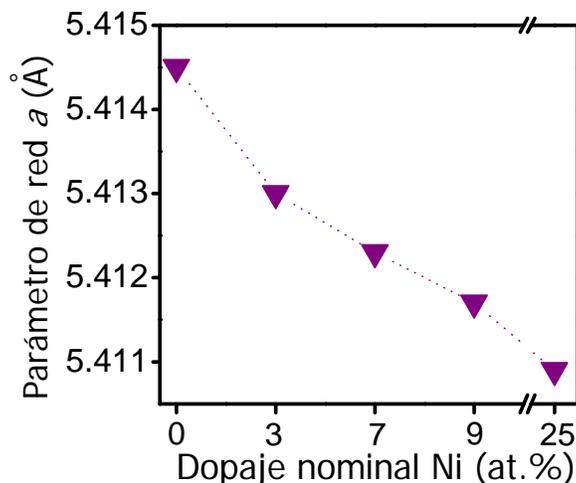


Figura 3.15 Disminución del parámetro de red a , de la estructura tipo fluorita de la serie 1D-CeNiX en función del dopaje nominal de níquel.

Como se mencionó anteriormente, este comportamiento está relacionado con la formación de una solución sólida sustitucional del tipo $Ni_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ donde iones Ce^{4+} (0.97Å) son reemplazados por iones Ni^{2+} (0.69Å) de menor carga y tamaño^{10,17,75,76}, Reacción 3.4.



La reacción, representada con la notación de Kröger-Vink, indica que la adición de x mol de Ni^{2+} genera x mol de vacancias de oxígeno de compensación de carga, $V_{\dot{O}}$. Esta contracción se verá atenuada por la ligera expansión de red que se origina entre la vacancia de oxígeno y sus primeros vecinos debido a la carga electrostática (Sección 1.3). Al final, se considera que el valor del parámetro de red de la solución sólida será ligeramente menor al parámetro de red de la ceria sin

dopar^{27,35}. Este hecho es consistente con los resultados obtenidos en el presente estudio cuyas diferencias son del orden de centésimas de Angstrom.

El análisis del contenido de fases se llevó a cabo para las muestras 1D-CeNi7, 1D-CeNi9 y 1D-CeNi25 en las cuales se detectó la fase secundaria NiO en suficiente concentración como para ser determinada. En la Tabla 3.4 se muestra el porcentaje de NiO obtenido con el refinamiento, así mismo se muestra la referencia del contenido nominal de NiO el cual fue calculado suponiendo que el total de Ni adicionado a cada muestra se encuentra formando la fase secundaria NiO. Así, los valores indican que sólo una fracción del Ni forma parte de la fase NiO por lo que es posible que el Ni restante se encuentre incorporado en la estructura de la ceria^{20,27}. Para la muestra con menor dopaje, 1D-CeNi3, no se observan las señales de difracción del NiO suficientemente intensas como para ser cuantificables. En este caso, aunque la disminución del parámetro de red indica la posible formación de la solución sólida sustitucional, debe considerarse que el dopante podría encontrarse altamente disperso en la superficie de la fase principal tal que no sea identificable por ésta técnica.

Para corroborar la incorporación de una parte del Ni dentro de la estructura principal se utilizaron las espectroscopías Raman y XPS.

3.7 Deficiencia de oxígeno por espectroscopía Raman

La estructura tipo fluorita del CeO_2 posee un modo activo Raman referente a la vibración simétrica de la unidad $[\text{Ce-O}_8]$, por ello se utilizó esta técnica para complementar el análisis estructural de la serie 1D-CeNiX. Los espectros obtenidos se normalizaron con el fin de establecer comparaciones claras entre sí, se muestran en la Figura 3.16. De manera cualitativa, se observa que tanto los espectros de las muestras dopadas como el de la muestra sin dopar exhiben las señales características de la estructura fluorita. La señal principal, F_{2g} , domina el espectro y corresponde al estiramiento simétrico de la unidad vibracional $[\text{Ce-O}_8]$. Asimismo, se observan los modos vibracionales de segundo orden 2TA y D que corresponden al modo transversal acústico y al modo de inducción por defecto Frenkel, respectivamente^{34,77}, Figura 3.16 (a).

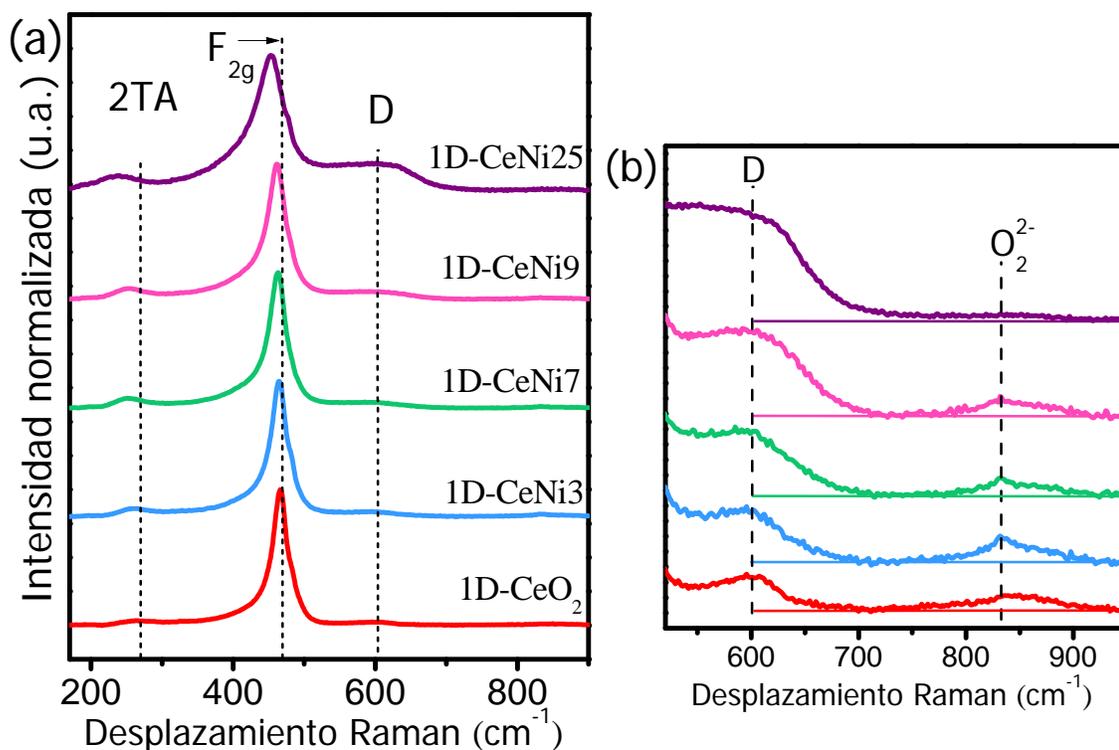


Figura 3.16. Espectros Raman normalizados de la serie 1D-CeNiX (a) Región $180\text{-}900\text{cm}^{-1}$ donde se observan los modos 2TA, F_{2g} y D de la estructura tipo fluorita y (b) acercamiento en la región entre 520cm^{-1} y 950cm^{-1} donde se aprecia el ensanchamiento de la señal D al aumentar el dopaje y se observa la señal adscrita a la adsorción de especies O_2^{2-} .

Al igual que con la técnica XRD, se logran apreciar diferencias en los espectros Raman de la serie 1D-CeNiX en función del dopaje con Ni. Las señales F_{2g} y 2TA presentan un corrimiento hacia frecuencias más bajas al aumentar el dopaje. Este cambio en la señal F_{2g} es característico de la formación de vacancias de oxígeno efecto del dopaje con un catión de menor carga⁷⁷⁻⁷⁹. Así mismo, los cambios en la señal 2TA están asociados a la formación general de defectos en la estructura. En la Figura 3.13 (b) se observa un aumento en el ancho y la intensidad de la señal D conforme aumenta el dopaje con Ni, esta señal está asociado directamente al contenido de vacancias de oxígeno⁷⁷⁻⁷⁹. Finalmente, en la misma figura se identifica una cuarta señal alrededor de 830 cm^{-1} que no presenta desplazamiento alguno y que suele adscribirse a iones peróxido O_2^{2-} adsorbidos en defectos superficiales aislados²¹. El análisis cuantitativo de los espectros Raman se llevó a cabo con el fin de analizar con mejor detalle estos aspectos.

Los trabajos de Lee *et al.* y Shi *et al.* señalan que el corrimiento de la señal F_{2g} es proporcional a la deficiencia de oxígeno, δ , en un compuesto tipo $\text{CeO}_{2-\delta}$ de acuerdo con la siguiente fórmula^{79,80}:

$$\delta = 2.66 \left(\frac{\Delta\omega}{\omega} \right) \dots\dots\dots [3.5]$$

Donde ω se refiere a la frecuencia de la señal F_{2g} y $\Delta\omega$ es la diferencia entre ésta y su referencia. Para el presente análisis se utilizó como referencia la señal F_{2g} de la muestra sin dopar y se extrapoló el uso de la ecuación anterior en la fórmula general de la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. La constante utilizada, 2.66, engloba el parámetro de Grüneisen asociado a la diferencia de volumen de la celda debido a la presión hidrostática y al módulo de bulto^{77,81}. El análisis de la señal F_{2g} , ancho a la altura media y deficiencia de oxígeno, δ , así como las intensidades relativas de las señales 2TA, D y O_2^{2-} se muestran en la Tabla 3.5.

El tamaño de cristalito determinado por XRD-Rietveld para las muestras estudiadas es del mismo orden, $\sim 16\text{nm}$, por lo tanto se estima que el efecto del tamaño en los espectros Raman sea mínimo. Este hecho se confirma al analizar las señales F_{2g} que no exhiben diferencias significativas en sus valores de ancho a la altura media ni en la forma de la señal, excepto por la muestra con mayor contenido de Ni, 1D-CeNi25, cuyo ancho a la altura media es considerablemente mayor.

Tabla 3.5 Análisis de espectros Raman de la serie 1D-CeNiX

Muestra	F_{2g} (cm^{-1})	Ancho a media altura, F_{2g} (cm^{-1})	Deficiencia de oxígeno, δ	Intensidad relativa a la señal F_{2g}		
				2TA	D	O_2^{2-}
1D-CeO ₂	466.56	26	No aplica	0.031	0.014	0.009
1D-CeNi3	464.66	29	0.011	0.069	0.016	0.013
1D-CeNi7	463.24	29	0.017	0.074	0.018	0.010
1D-CeNi9	460.80	31	0.028	0.073	0.025	0.014
1D-CeNi25	452.98	84	0.079	0.104	0.094	0.007

Esta diferencia puede estar relacionada con la contribución de la fase NiO cuyo modo Raman suele aparecer entre 480 cm^{-1} y 524 cm^{-1} y podría encontrarse embebido en la señal F_{2g} ^{79,82}.

En el resto de las muestras no logra observarse con claridad la contribución de la fase secundaria NiO, por ello se considera que la concentración de NiO es baja. Esta consideración está respaldada por los resultados del análisis cuantitativo de fases efectuado en la sección anterior.

Por otro lado, la deficiencia de oxígeno δ calculada con la Ecuación [3.5] corrobora el aumento en la cantidad de vacancias de oxígeno como función del dopaje con Ni. Si el valor de δ se utiliza para describir las fases tipo $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, donde X representa el valor nominal del dopaje con Ni, se puede construir la curva de la deficiencia de oxígeno en función del dopaje nominal, se muestra en la Figura 3.17.

La diferencia entre las curvas nominal y experimental está relacionada con el hecho de que sólo una fracción del Ni introducido en cada muestra se encuentra formando una solución sólida con la ceria. Al aumentar el contenido nominal de Ni, se incrementa la cantidad de Ni^{2+} dentro de la estructura principal y con ello el número de vacancias de oxígeno; sin embargo, como el valor experimental está por debajo del nominal, se hace evidente la formación de NiO.

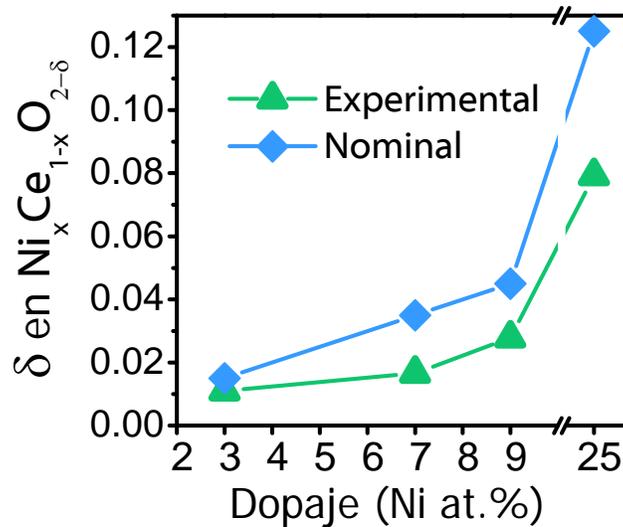


Figura 3.17 Deficiencia de oxígeno, δ en $Ni_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$, en función del dopaje. La curva experimental está referida al corrimiento de la señal F_{2g} de acuerdo a la Ecuación [3.1]. La curva nominal se ajustó conforme a los valores nominales de dopaje, $x=(Ni/Ni+Ce)$, de cada muestra.

De igual manera, la intensidad relativa de las señales D y 2TA, asociadas a la formación de defectos, muestran un aumento en función del dopaje. En particular, la intensidad relativa de la señal D está asociada a la cantidad de vacancias de oxígeno por lo que su comportamiento corrobora el aumento en la cantidad de vacancias de oxígeno al dopar con Ni^{20,32}.

El análisis de los espectros Raman está en concordancia con los resultados del refinamiento Rietveld ya que ambos apuntan hacia la formación de la solución sólida $Ni_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ con una fracción del Ni adicionado mientras que el resto forma la fase NiO en las muestras 1D-CeNi7, 1D-CeNi9 y 1D-CeNi25.

Finalmente, la señal en 830cm^{-1} que está adscrita a la formación de defectos por adsorción de oxígeno molecular no muestra ninguna tendencia en función del dopaje con Ni. La cantidad de oxígeno adsorbido sigue el siguiente orden $1D-CeO_2 < 1D-CeNi7 < 1D-CeNi3 < 1D-CeNi9 < 1D-CeNi25$. La adsorción de este tipo de especies depende altamente de las condiciones de la superficie, por lo que este aspecto se estudiará a continuación.

3.8 Efecto de la temperatura por espectroscopía Raman

El siguiente experimento se realizó con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura en la estructura de las muestras 1D-CeNiX. Para ello se realizó un tratamiento térmico de la muestra 1D-CeNi3 con un flujo de He. Se incrementó la temperatura hasta 300°C y luego se inició el enfriamiento hasta temperatura ambiente. El proceso fue monitoreado por espectroscopía Raman cada cierto intervalo de temperatura. Los espectros correspondientes al calentamiento y al enfriamiento se muestran a continuación, Figura 3.18.

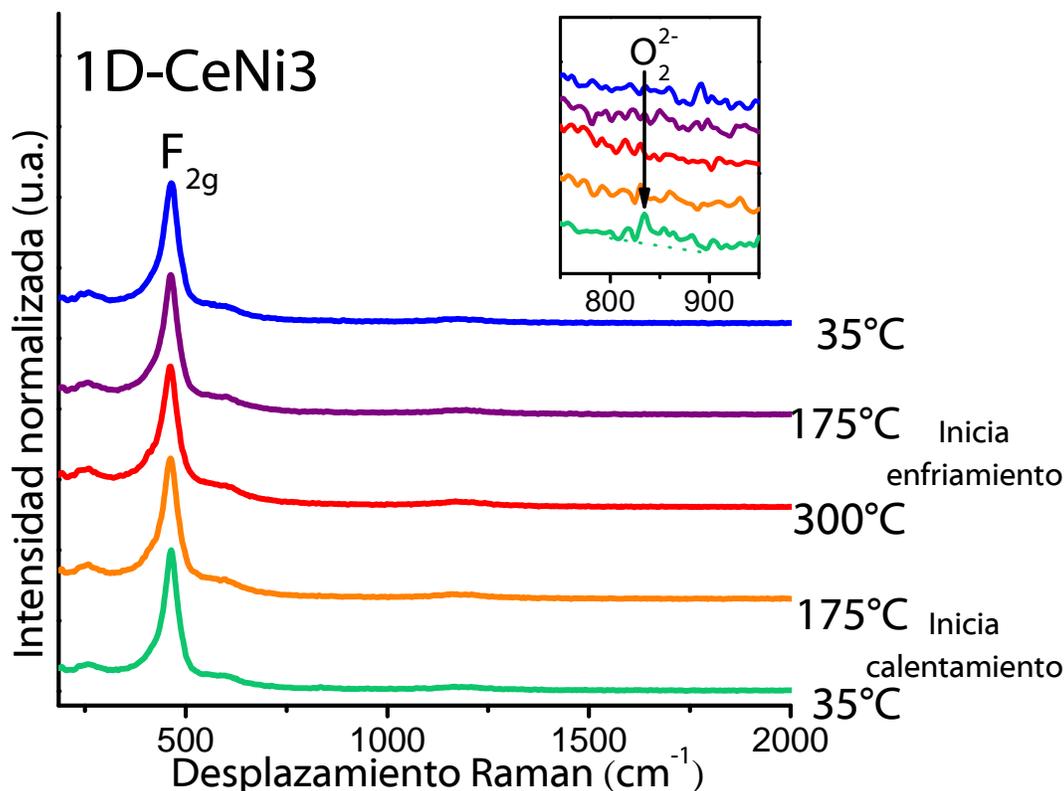


Figura 3.18 Espectros Raman de la muestra 1D-CeNi3 en función de la temperatura. El recuadro muestra el acercamiento a la región alrededor de 830cm^{-1} correspondiente a especies adsorbidas.

Cambios muy sutiles se aprecian producto del tratamiento térmico efectuado. La señal principal F_{2g} permanece casi constante en términos de desplazamiento. Se aprecian ligeros cambios en la intensidad relativa de las señales D y 2TA. En el recuadro de la figura anterior se observa que la

señal alrededor de 830cm^{-1} desaparece durante el calentamiento. Esta señal está asociada a las vibraciones de especies adsorbidas O_2^{2-} . A la temperatura inicial se aprecia la existencia de dichas especies adsorbidas, al incrementar la temperatura a $175\text{ }^\circ\text{C}$ la intensidad de las señales se atenúa y desaparece por completo a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Durante el enfriamiento, no se observan lo que indica la desorción de las especies por el aumento de temperatura y el flujo del gas inerte.

El análisis cuantitativo de las señales F_{2g} y 2TA se muestra en la Tabla 3.6. Se observa que la señal F_{2g} a $25\text{ }^\circ\text{C}$ se desplaza ligeramente debido al calentamiento y regresa a su posición original al enfriarse la muestra. También se aprecia un ensanchamiento de la misma que varía al incrementar la temperatura pero regresa a un valor cercano al original con el enfriamiento. La intensidad relativa de la señal 2TA se modifica de manera similar.

Tabla 3.6 Parámetros Raman de los espectros en función de la temperatura

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	F_{2g}	Ancho a media altura, F_{2g} (cm^{-1})	Intensidad relativa I_{2TA}/F_{2g}
25	464.32	39.14	0.048
175	462.39	42.70	0.070
300	462.39	44.23	0.076
175	462.39	42.13	0.064
35	464.32	39.84	0.057

El comportamiento observado indica que la estructura de la muestra no tendrá cambios significativos cuando se aumenta la temperatura hasta 300°C . Además corrobora que la limpieza de la superficie a dicha temperatura es efectiva para remover especies adsorbidas. Tratamientos similares serán utilizados de manera estándar en técnicas presentadas más adelante. Por otro lado, la posición en que aparece la señal F_{2g} al final del tratamiento, 464.32 cm^{-1} , es cercana a aquella resultante de experimentos a temperatura y presión ambiente, 464.66 cm^{-1} , presentada en la sección anterior. Esto indica que las especies adsorbidas en estas condiciones no modifican la estructura de manera significativa y que la lectura del espectro en condiciones ambiente es confiable.

3.9 Espectroscopía de fotoemisión de Rayos-X

La espectroscopía de fotoemisión de Rayos-X (XPS) se utilizó para analizar la superficie de muestras seleccionadas. Se determinó la contribución de Ce^{3+} y Ce^{4+} , el tipo de especies Ni y la relación de oxígeno molecular adsorbido para tres muestras seleccionadas. Para ello se analizaron los intervalos de energía correspondientes a los niveles electrónicos Ce_{3d} , Ni_{2p} y O_{1s} , respectivamente. Los espectros XPS de alta resolución de las muestras 1D- CeO_2 , 1D-CeNi3 y 1D-CeNi7 en la zona del Ce_{3d} se muestran en la Figura 3.19.

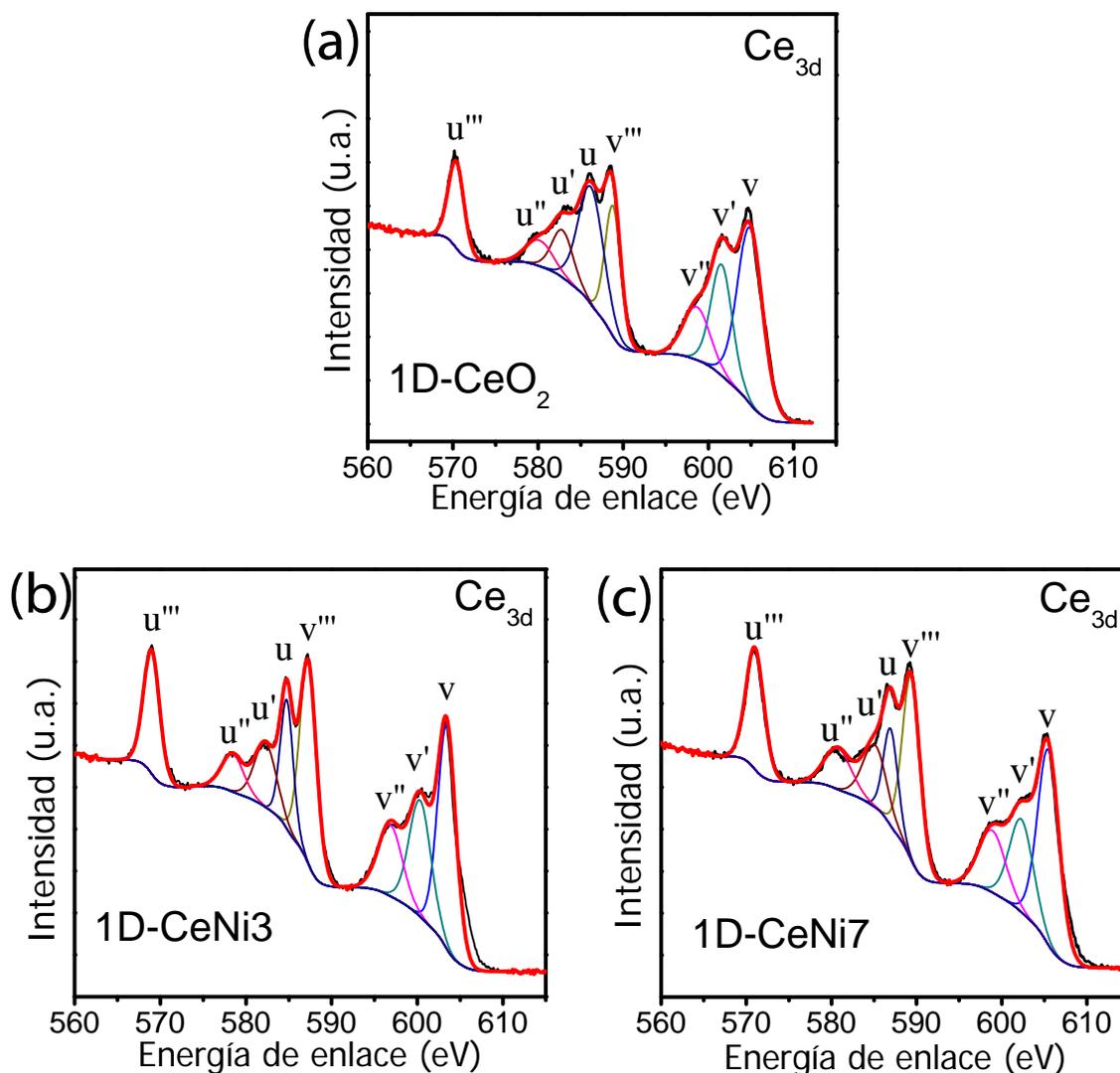


Figura 3.19. Espectros XPS de alta resolución en el intervalo de energía del Ce_{3d} y su deconvolución para las muestras (a) 1D- CeO_2 , (b) 1D-CeNi3 y (c) 1D-CeNi7.

Para analizar la contribución del Ce^{3+} en las muestras se llevó a cabo un ajuste del espectro considerando la estructura electrónica del material y la naturaleza de la fotoemisión correspondiente a Ce_{3d} . El espectro XPS de la ceria es complejo dada la hibridación entre los niveles 4f del cerio con los estados 2p del oxígeno. El nivel Ce_{3d} posee dos subniveles de fotoemisión debido al desdoblamiento espín-órbita, $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, separados por una energía de 18.6eV⁷⁸. Ambos subniveles presentan cuatro componentes: v, v', v'', v''' para el $Ce_{3d_{5/2}}$ y u, u', u'', u''' para el $Ce_{3d_{3/2}}$. Los ocho componentes se encuentran etiquetados de acuerdo con la terminología de Burroughs *et al.*⁸³. Los componentes u' y v' representan el estado electrónico $3d^{10}4f^1$ que corresponde al Ce^{3+} ; por lo que, el contenido de Ce^{3+} en relación a la concentración total de Ce se calcula mediante la siguiente relación de áreas^{20,21,83,84}:

$$Ce^{3+}(\%) = \frac{A_{u'} + A_{v'}}{\sum(A_{u\ total} + A_{v\ total})} \cdot 100 \dots\dots\dots[3.6]$$

Donde A representa el área del componente o familia de componentes. Los parámetros tomados en cuenta para el ajuste final de los ocho componentes incluyen la diferencia de energía del desdoblamiento (18.6eV), la relación 1:1 entre la anchura a altura media (FWHM) de cada par de señales del doblete Ce_{3d} , por ejemplo $FWHM(u) = FWHM(v)$. Y finalmente, la relación de intensidades entre dos señales del doblete Ce_{3d} de acuerdo con la multiplicidad de los niveles correspondientes que es de 6:4 para cada par v:u⁸⁵. El porcentaje relativo del ión Ce^{3+} en las muestras se presenta en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Porcentaje de Ce^{3+} y especies encontradas en la región Ni 2p_{3/2} de los espectros XPS

Muestra	% Ce^{3+}	Especies de Ni 2p _{3/2}	Energía de enlace (eV) y (proporción)	Relación de intensidades O/O'
1D-CeO ₂	13.7	-----	-----	0.17
1D-CeNi3	17.3	Ni ^{δ+}	853.00 (43.8 %)	0.25
		Ni ²⁺	856.33 (37.0%)	
1D-CeNi7	19.5	Satélite Ni ²⁺	860.48 (19.2 %)	0.20
		Ni ²⁺	853.81 (65.4 %)	
		Satélite Ni ²⁺	860.08 (34.6 %)	

El porcentaje de Ce^{3+} en la muestra sin dopar es de 13.7%, se encuentra ligeramente arriba de la fracción encontrada en morfologías no 1D del mismo material, alrededor de 8%⁸⁶, corroborando así que la exposición de superficies reactivas, en las que se favorece la formación de vacancias, mejora la reducibilidad del material. Respecto de las muestras dopadas, se observa un aumento en el porcentaje de Ce^{3+} al incrementar el contenido de Ni indicando que la reducción de la ceria es promovida con la adición de níquel. Este fenómeno se estudiará con mayor detalle utilizando la técnica de reducción a temperatura programada.

Los espectros XPS de alta resolución de las muestras 1D-CeNi3 y 1D-CeNi7 en la zona del Ni_{2p} se muestran en la Figura 3.20, las energías de enlace de las señales así como sus proporciones se resumen en la Tabla 3.7. La señal más intensa alrededor de 854 eV es característica del Ni^{2+} en ambiente de oxígenos que junto con el satélite a 861.0 eV son considerados la huella digital de este ión. Estos valores se cumplen en el caso de la muestra 1D-CeNi7. Sin embargo para la muestra 1D-CeNi3 se aprecia un ligero corrimiento de la señal principal hacia energías de enlace menores así como un ensanchamiento general de la señal que permitió realizar el ajuste en tres señales, Tabla 3.7.

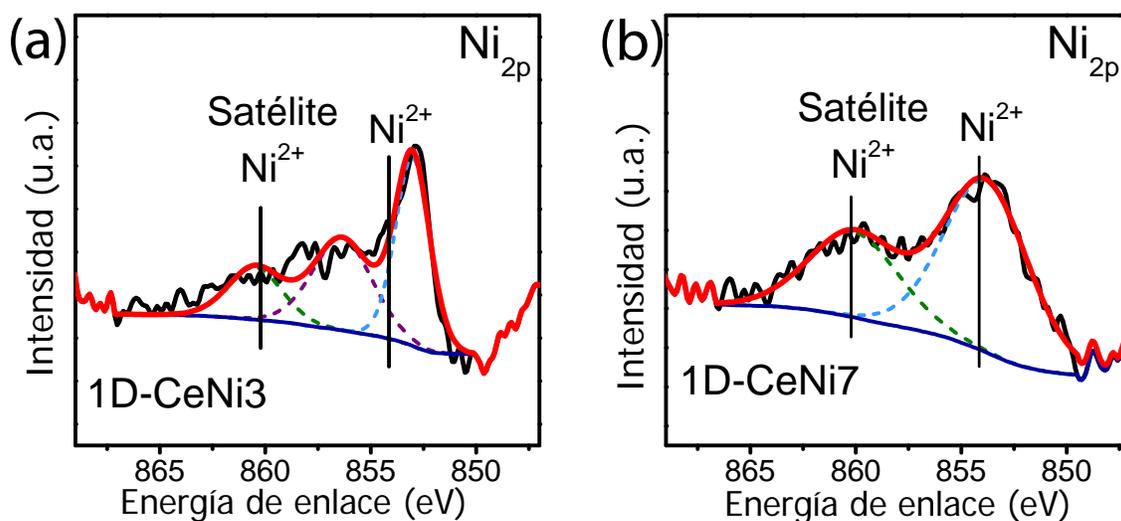


Figura 3.20 Espectros XPS de alta resolución en el intervalo de energía del Ni_{2p} y su deconvolución para las muestras (a) 1D-CeNi3 y (b) 1D-CeNi7.

Este comportamiento indica que el estado de oxidación del Ni está claramente influenciado por la estructura del CeO_2 . En general, la energía de enlace aumenta al crecer el estado de oxidación por lo que la existencia de varias señales un espectro amplio de energías de enlace apunta a la formación de especies $\text{Ni}^{\delta+}$, donde $\delta < 2$, en distintas esferas de coordinación tal como lo predicen cálculos de DFT para el sistema $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ^{15,85}.

Debido a que esta técnica es sensible a la superficie de los materiales, es significativo que la muestra 1D-CeNi3, formada mayoritariamente por la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ exhiba un espectro Ni_{2p} con ambientes locales no determinados, mientras que la muestra 1D-CeNi7 formada aparentemente por NiO en la superficie de la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ presente un perfil Ni_{2p} propio del NiO.

Finalmente, los espectros XPS de alta resolución en la zona del O_{1s} de las muestras seleccionadas se muestran en la Figura 3.21.

La señal de mayor intensidad, O, está adscrita al oxígeno de la red en tanto que la señal secundaria, O', se asigna a especies O_2 adsorbidas en superficie²¹. La relación de intensidades $I_{O'}/I_O$ sigue el orden $1\text{D-CeO}_2 < 1\text{D-CeNi7} < 1\text{D-CeNi3}$, Tabla 3.7, cuyo comportamiento empata con el de la banda 831cm^{-1} en espectroscopía Raman corroborando así el comportamiento de adsorción. El oxígeno molecular puede ser adsorbido en distintos sitios, uno de ellos son las vacancias de oxígeno por lo que se espera que la adsorción siga el orden de dopaje. Sin embargo, para las muestras con dopaje mayor a 3 at.% debe considerarse la interacción de la fase principal con la fase NiO.

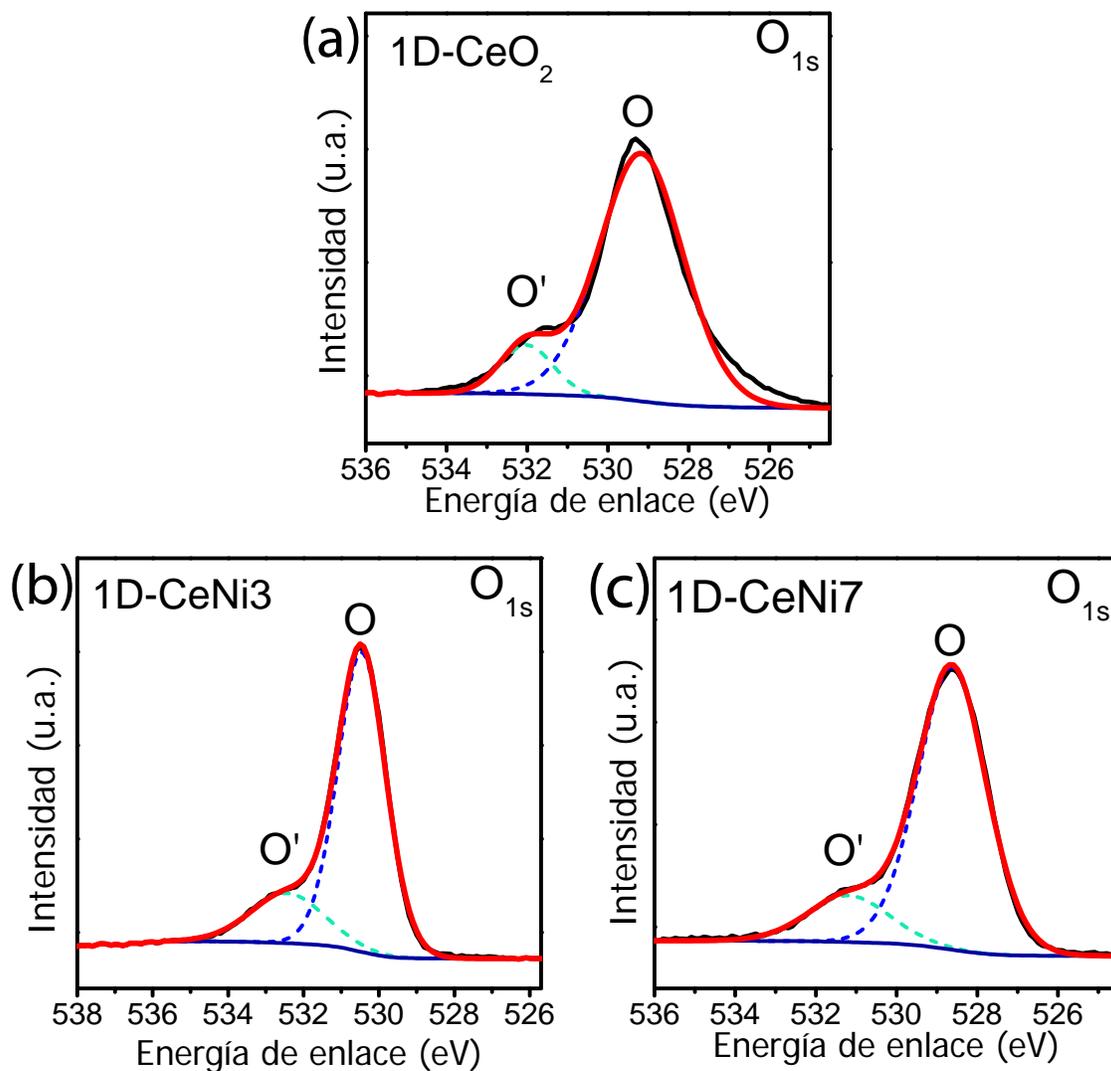


Figura 3.21 Espectros XPS de alta resolución en el intervalo de energía del O_{1s} y su deconvolución para las muestras (a) 1D-CeO₂, (b) 1D-CeNi₃ y (c) 1D-CeNi₇.

La distribución de las especies Ni en el sistema Ni:CeO₂ es la característica más importante en lo que se refiere a propiedades químicas del mismo. Mediante el análisis con las técnicas XRD-Rietveld, espectroscopía Raman y espectroscopía XPS se ha determinado la existencia de Ni²⁺ insertado en la red de fluorita formando una solución sólida. También se corroboró la existencia de la fase secundaria NiO en las muestras 1D-CeNi₇, 1D-CeNi₉ y 1D-CeNi₂₅.

3.10 Propiedades de reducción

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de la serie de materiales 1D-CeNiX y de una muestra de referencia, NiO-HT, se muestran en la Figura 3.22.

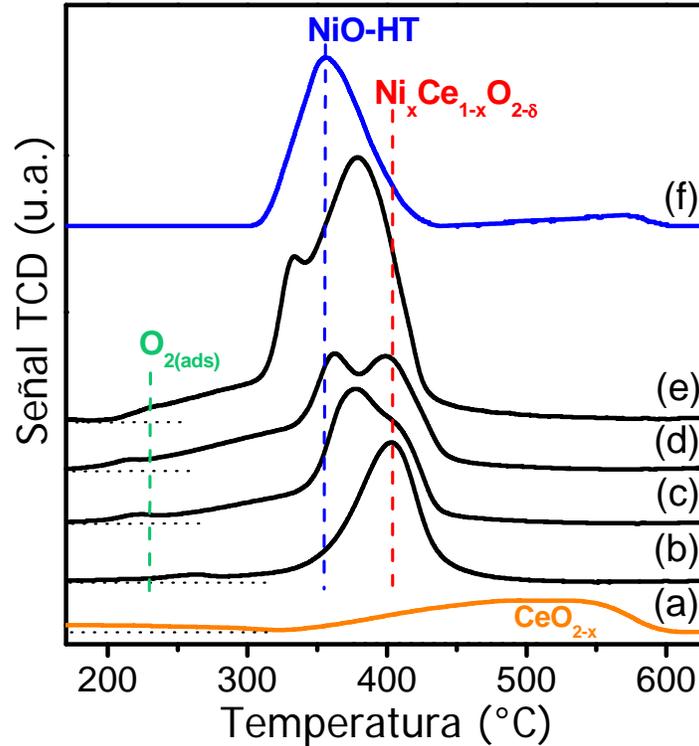
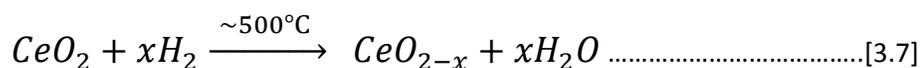


Figura 3.22. Perfiles de reducción a temperatura programada de la serie 1D-CeNiX: (a) 1D-CeO₂, (b) 1D-CeNi3, (c) 1D-CeNi7, (d) 1D-CeNi9, (e) 1D-CeNi25; así como el de la muestra de referencia (f) NiO-HT. La señal del detector de conductividad térmica (TCD) es directamente proporcional al consumo de H₂.

Como característica general, los perfiles de reducción de las muestras dopadas presentan un consumo de hidrógeno por debajo de 450°C cuya forma y temperatura varía en función de la composición del material. Por su parte, el perfil de reducción de la muestra sin dopar se compone de un consumo ancho centrado en 500°C. Todos los miembros de la serie 1D-CeNiX incluyendo a la muestra sin dopar exhiben un ligero consumo a temperaturas bajas. Finalmente, el perfil de reducción de la muestra NiO-HT está caracterizada por un consumo amplio centrado en 350°C.

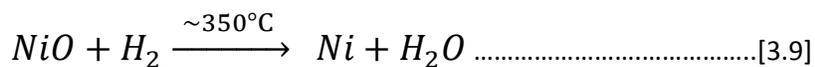
Puede notarse fácilmente que los perfiles TPR de las muestras dopadas se asemejan más al perfil del NiO-HT que al perfil de la muestra sin dopar. Debido a cuestiones termodinámicas (potenciales de reducción), la reducción total de óxidos de metales de transición es factible a temperaturas relativamente bajas mientras que para otros óxidos, entre ellos el CeO₂, el tratamiento a bajas temperaturas únicamente resulta en la reducción del oxígeno superficial:



Por esta razón la facilidad de reducción de un material dependerá, primeramente, de su composición. En el caso de los sistemas dopados, la reducción superficial de la solución sólida se llevará a cabo presumiblemente a 400°C donde aparece el máximo de la muestra 1D-CeNi3 cuyos análisis de XRD y XPS indican se trata de la solución sólida Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ}:



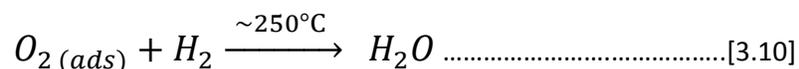
En el caso de las muestras con contenidos mayores de Ni, los estudios de XRD indicaron que están formadas por la mezcla de fases NiO y Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ}; por lo tanto, sus perfiles TPR englobarán la reducción superficial de la solución sólida así como la reducción de la fase secundaria NiO. Dado que el análisis de microscopía electrónica en conjunto con el análisis estructural de estos sistemas indicaron que pueden ser descritos como la fase NiO soportada sobre la solución sólida Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} sus perfiles TPR dependerán también de la interacción entre fases. Entre mayor sea la fuerza de interacción metal-soporte, mayor será la temperatura de reducción^{27,33,54,87}. La muestra NiO-HT se sintetizó siguiendo el mismo protocolo que la serie 1D-CeNiX, por lo que se toma como referencia de la reducción de NiO sin interacción con un soporte:



Adicional a la reducción superficial del soporte, Reacción [3.7], los perfiles de las muestras 1D-CeNi7, 1D-CeNi9 y 1D-CeNi25 presentan una segunda señal a 370°C, 355°C y 340°C respectivamente. A medida que aumenta el dopaje con Ni, se aprecian mayores consumos en esta zona, aspecto que concuerda con el aumento del porcentaje de NiO definido en el análisis de

Rietveld. El decremento en la temperatura de reducción indica menor fuerza de interacción entre el NiO y la fase principal.

Finalmente, la reducción de especies fácilmente reducibles que se encuentran adsorbidas en la superficie, como aquellas identificadas por espectroscopía Raman y XPS para la serie 1D-CeNiX, abarca los consumos observados a temperaturas menores a 300°C^{20,21,23,30-32}.



En resumen, los perfiles TPR indican, de manera cualitativa, que la adición de Ni al sistema promueve la capacidad de reducción del CeO₂ disminuyendo su temperatura de reducción superficial y que existen diferentes grados de interacción entre el NiO y el soporte Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ}.

La integración de las señales de reducción y el uso de un estándar permite realizar el análisis cuantitativo del consumo total de hidrógeno, Tabla 3.8. Se observa que el consumo experimental de H₂ es superior al requerido para la reducción del total del NiO contenido en cada muestra. De acuerdo con la estequiometría de la Reacción 3.9, la relación molar H₂/NiO para la reducción total de NiO es de uno. Por lo que el comportamiento observado indica que con el hidrógeno restante se lleva a cabo la reducción superficial de la fase principal. Así mismo la reducción superficial, sin incluir reducción de Ni, supera la correspondiente al 1D-CeO₂ en porcentajes entre 15 y 27.

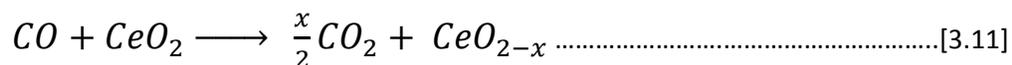
Tabla 3.8 Análisis cuantitativo del consumo de H₂ de muestras 1D-CeNiX.

Muestra	Consumo experimental de H ₂ (mmol)	Contenido de NiO* (mmol)	Relación molar H ₂ /NiO	% Reducción superficial
1D-CeNi3	0.0447	0.0089	5.02	15
1D-CeNi7	0.0589	0.0211	2.79	22
1D-CeNi9	0.0669	0.0275	2.43	27
1D-CeNi25	0.1212	0.0827	1.47	24

*Correspondiente al porcentaje de Ni detectado por EDS.

3.11 Capacidad de almacenamiento de oxígeno

La medición de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de la serie de materiales propuestos se realizó en un ambiente anaeróbico llevando a cabo la siguiente reacción:



Donde el oxígeno utilizado para oxidar al CO proviene de la matriz del material a evaluar. Los resultados de la medición de OSC en la serie 1D-CeNiX se muestran a continuación, Figura 3.23.

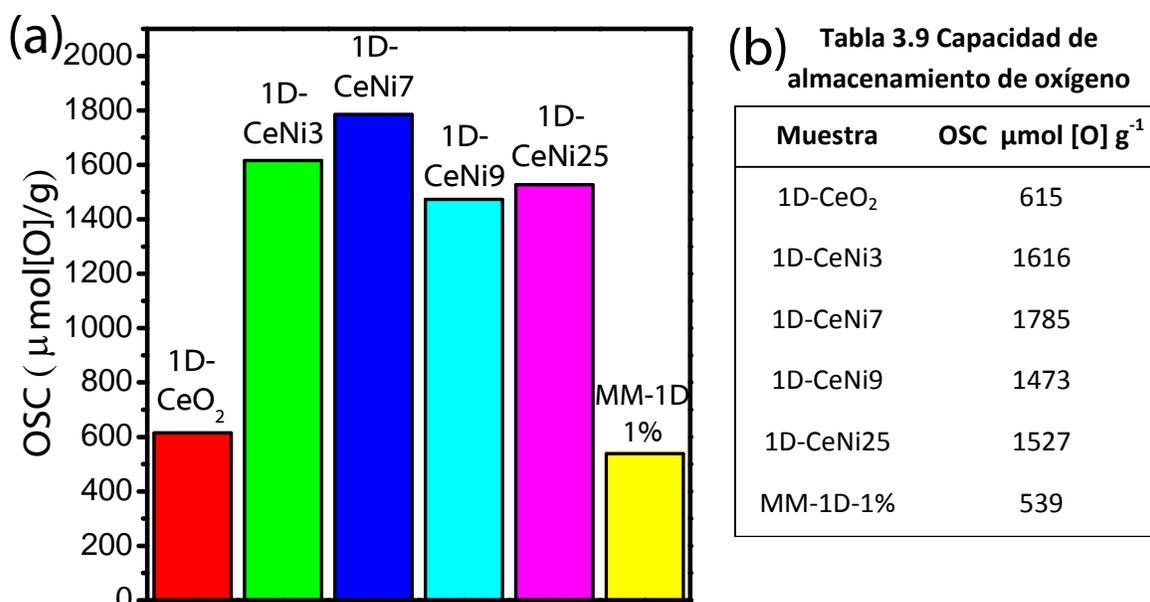


Figura 3.23 (a) Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) a 400°C de la serie de muestras 1D-CeNiX y de una muestra de referencia MM-1D-1%. (b) Tabla 3.9 se muestran los valores obtenidos.

La OSC de la muestra 1D-CeO₂ es de 615 μmol [O] g⁻¹ y se encuentra ligeramente arriba del valor reportado por Mai y colaboradores para nanobarras del mismo sistema, 554μmol [O] g⁻¹,⁴⁶. Las nanobarras 1D-CeNiX poseen valores de OSC que superan en más del doble al de la muestra sin dopar 1D-CeO₂. Finalmente, el valor de OSC para la muestra de referencia MM-1D-1% es el menor de todos. Esta referencia está conformada por la mezcla mecánica de NiO-HT con el material sin dopar 1D-CeO₂ y su contenido total de Ni es comparable con el de la muestra 1D-CeNi₃. Por lo tanto, las seis muestras analizadas poseen una morfología 1D que permite la exhibición de

superficies reactivas de las familias {110} y {001}, pero únicamente las muestras 1D-CeNi3 a 25 poseen Ni incorporado dentro de la estructura principal CeO₂ de manera sustitucional.

La tendencia de OSC observada permite identificar dos efectos. El primero es el efecto del dopaje con Ni. Al comparar los valores de las muestras 1D-CeNi3 a 1D-CeNi25 con el correspondiente a la referencia MM-1D-1%, se reconoce la gran importancia que juega el Ni incorporado a la ceria. Desde el punto de vista termodinámico, la energía de formación de una vacancia de oxígeno (ΔE_v) para un óxido dopado con una impureza de menor estado de oxidación (LVD) disminuye, esto ha sido corroborado por diversos estudios computacionales. En particular, los resultados obtenidos por Nolan indican que la ΔE_v del CeO₂ disminuye al ser dopado con Ni; lo que es más, la disminución depende del tipo de superficie expuesta. Nolan indica valores de ΔE_v de 2.6eV y 1.99eV para las superficies (111) y (110) del CeO₂ sin dopar, mientras que los valores bajan a 1.45eV y 1.30eV en el CeO₂ dopado con Ni para las mismas superficies^{15,41}. Así, la relación de la estructura de los materiales utilizados se relaciona directamente con su OSC, en términos generales, el dopaje con Ni permite obtener valores de OSC tres veces mayores en comparación con muestras de la misma composición que no presentan dopaje.

El segundo efecto observado es la influencia de la fase secundaria NiO. El comportamiento de la OSC para las muestras 1D-CeNi3 a 1D-CeNi25 está ligado a la contribución de la segunda fase NiO. Al principio, el NiO bien dispersado proporciona sitios activos adicionales para la reacción, como se observa para las muestras 1D-CeNi3 y 1D-CeNi7. Poco después, un exceso de NiO causa la formación de agregados más grandes con una menor dispersión y movilidad de oxígeno, como parece indicar el decremento en OSC de las muestras 1D-CeNi9 y 1D-CeNi25.

Adicionalmente, los materiales 1D-CeNiX presentan valores excepcionalmente altos de OSC en comparación con sistemas dopados no unidimensionales cuyo valor ronda los 500 $\mu\text{mol}[\text{O}] \text{g}^{-1}$ ¹⁷.

Los resultados aquí obtenidos en conjunto con la predicción computacional realizada por Nolan indican que un efecto de promoción mutua entre la morfología 1D y el dopaje con Ni contribuyen de forma sinérgica para obtener una mayor OSC.

Parte III. Catalizadores de Cu soportados

Las nanobarras de CeO_2 dopado con Ni pueden proveer superficies aptas para la dispersión de otras fases activas, por ello fueron utilizadas como soporte de catalizadores a base de cobre. Se seleccionaron tres muestras: 1D- CeO_2 , 1D-CeNi3 y 1D-CeNi7. El método de adsorción electrostática descrito en la sección 2.10 fue utilizado para su obtención con lo que, posterior a la calcinación en aire, se obtuvo la fase CuO dispersa en el soporte 1D-CeNi-X. Las muestras soportadas se nombraron: CuO/1D- CeO_2 , CuO/1D-CeNi3 y CuO/1D-CeNi7. A continuación se muestran los resultados de su caracterización estructural.

3.12 Identificación de fases por XRD

Como era esperado, se identificaron las señales de difracción correspondientes a la fase cúbica del CeO_2 en los tres catalizadores soportados; así mismo, se identificó la fase cúbica del NiO en la muestra Cu/1D-CeNi7, Figura 3.24.

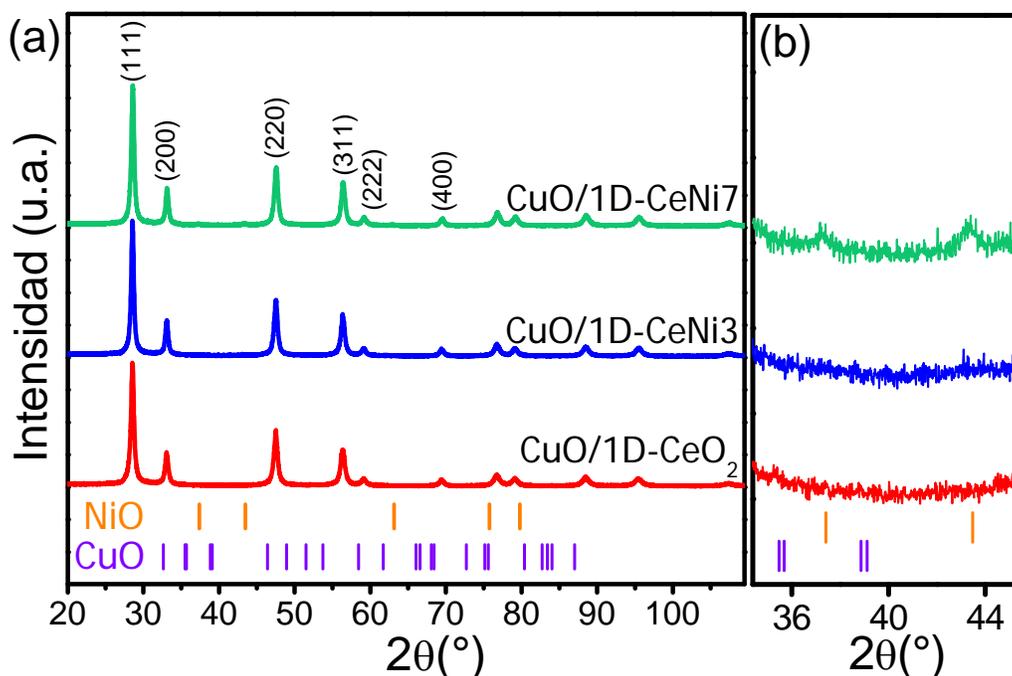


Figura 3.24. (a) Patrones de difracción de Rayos-X de los catalizadores soportados CuO/1D-CeNiX, la indexación corresponde a la fase cúbica del CeO_2 . (b) Intervalo entre 35° y 45° en 2θ donde se muestran las zonas de difracción del NiO y del CuO.

Sin embargo, no se logran identificar señales correspondientes a la fase monoclinica de CuO por lo que se sugiere que este material se encuentre altamente disperso en la superficie de los soportes, o bien, que haya formado una fase amorfa tal que no sea identificable con ésta técnica. Para conocer el contenido de Cu y corroborar que forme parte de cada muestra se utilizó la técnica de SEM-EDS.

3.13 Análisis químico y área superficial

Para determinar el contenido de cobre en los catalizadores soportados se utilizó la técnica SEM-EDS, Tabla 3.10. El contenido nominal de la fase activa adicionada, Cu, se fijó en 3 % en peso para las tres muestras soportadas. Se encontró que la muestra Cu/1D-CeO₂ alcanzó el valor nominal mientras que las muestras CuO/1D-CeNi3 y CuO/1D-CeNi7, aquellas cuyo soporte se compone de ceria dopada con Ni, presentaron una pérdida del 0.5 % del metal alcanzando un contenido de Cu de 2.5 % en peso. Este comportamiento sugiere que la presencia de Ni en el soporte interfiere con la adsorción del complejo [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ utilizado como fuente de cobre. La técnica de adsorción electrostática requiere mantener un valor elevado de pH para asegurar la formación de grupos -(OH)⁻ en la superficie del soporte. El pH utilizado se encuentra arriba de los puntos isoeléctricos reportados para la el CeO₂ y el NiO, que son de 6.7-8.6 y 9.9-11.3 respectivamente⁸⁸. Así, dado que se utilizó un exceso de NH₄OH, la formación del complejo [Ni(NH₃)₆]²⁺ es viable. Dicho catión podría disminuir la oferta de sitios -(OH)⁻ en la superficie del soporte dando lugar a la pérdida de cobre observada.

Tabla 3.10 Contenido de Cu y área específica S_{BET} de los catalizadores soportados

Muestra	Cu wt.%	S _{BET} cat. soportados (m ² /g)	S _{BET} soporte (m ² /g)	Diferencia S _{BET} (%)
CuO/1D-CeO ₂	3.0 (6)	49	50	2
CuO/1D-CeNi3	2.5 (4)	52	51	2
CuO/1D-CeNi7	2.5 (5)	45	54	16

() Incertidumbre

El área superficial se determinó por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), los valores tanto para los catalizadores soportados CuO/1D-CeNi-X como para sus respectivos soportes se muestran en la tabla anterior. Los soportes 1D-CeO₂, y 1D-CeNi₃ no muestran cambios significativos de área específica luego del proceso de impregnación del cobre. En cuanto a la muestra CuO/1D-CeNi₇, exhibe un valor 16 % menor al observado antes del proceso de adsorción electrostática. Este comportamiento puede ser adscrito a las condiciones de impregnación, se debe tener en cuenta que el soporte 1D-CeNi₇ posee 1.39% de la fase NiO. Ya que durante el tratamiento con un exceso de NH₄OH se generan superficies con distintas cargas, es posible que se existan interacciones que dirijan la aglomeración de las estructuras entre sí. También podría existir un proceso de sinterización durante la calcinación a 400 °C a que se someten las muestras. La influencia que tiene el uso de soportes dopados con Ni en la incorporación de cobre por adsorción electrostática se analizará también con las técnicas TEM y H₂-TPR.

3.14 Morfología y tamaño

Imágenes típicas de TEM de los catalizadores soportados se muestra a continuación, Figura 3.25. Se aprecia que la forma de las estructuras no se modifica significativamente con el proceso de impregnación del cobre, las tres muestras mantienen la morfología 1D tipo nanobarra del soporte. La fase activa, CuO, no es identificable con esta técnica debido, principalmente, al bajo contraste entre Ce y Cu, este efecto ha sido reportado en numerosos trabajos^{58,89-91}. Una alta dispersión de CuO sobre el soporte, esperada debido al método de preparación, contribuye con este fenómeno.

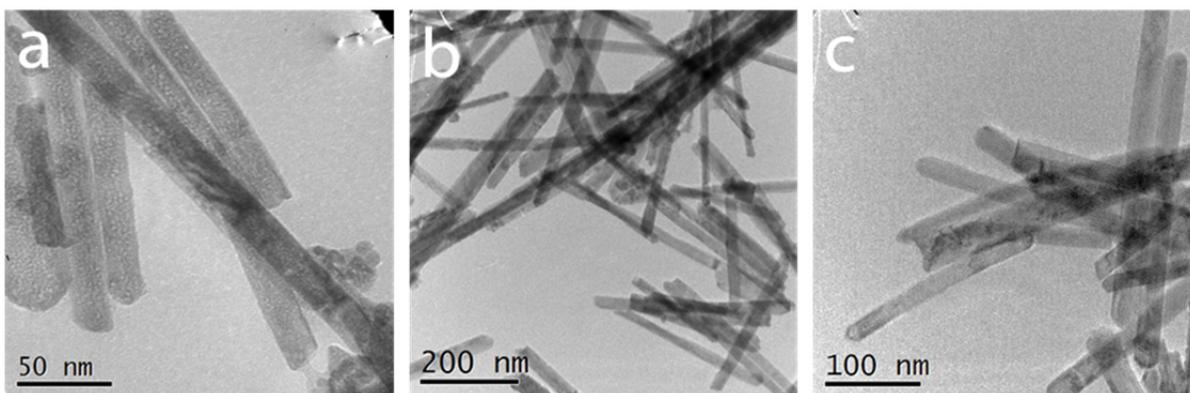


Figura 3.25. Imágenes de TEM de los catalizadores soportados (a) CuO/1D-CeO₂, (b) CuO/1D-CeNi₃ y (c) CuO/1D-CeNi₇.

Sin embargo, en las tres muestras se logra apreciar un porcentaje de nanopartículas con tamaños entre 7 nm y 18 nm. El análisis de las transformadas rápidas de Fourier de dichas nanopartículas revela que corresponden a la fase cúbica del CeO_2 , Figura 3.26. La incidencia de estas nanopartículas en las tres muestras revela que las condiciones de impregnación fueron demasiado agresivas resultando en la erosión parcial de algunas las nanobarras.

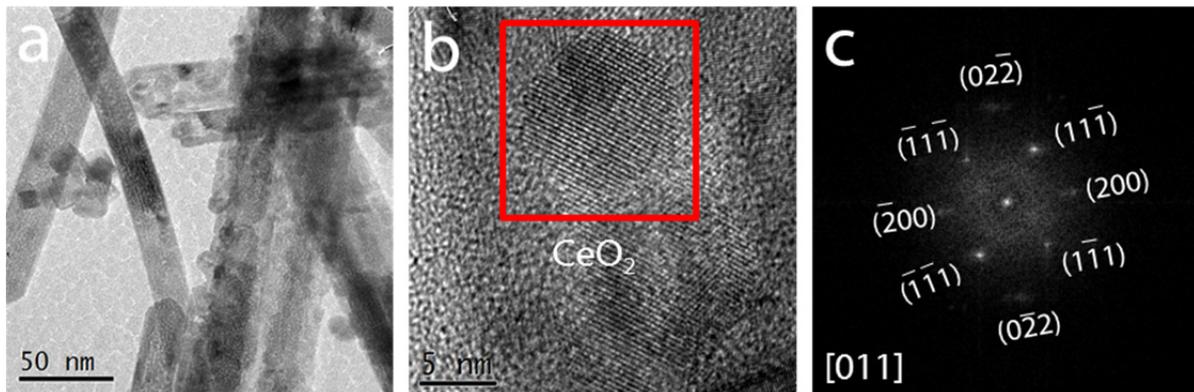


Figura 3.26 (a) Imagen TEM de la muestra $\text{CuO}/1\text{D-CeNi7}$ donde se aprecian nanopartículas de $\sim 10\text{nm}$ y (b) HR-TEM de una partícula identificada como CeO_2 de acuerdo con su respectiva (c) transformada rápida de Fourier.

En la Tabla 3.11 se muestra el análisis del tamaño de los catalizadores soportados así como de sus correspondientes soportes. No se observan cambios significativos en el ancho promedio de las nanobarras para ninguna de las tres muestras. Con respecto a la longitud, únicamente el catalizador $\text{CuO}/1\text{D-CeO}_2$ presenta una disminución del 43 % en longitud. Por otro lado, las muestras con soportes dopados $\text{CuO}/1\text{D-CeNi3}$ y $\text{CuO}/1\text{D-CeNi7}$ exhiben aumentos del 8 % y 10 % después de la adición del cobre; es posible que éstos valores se encuentren asociados a la incertidumbre del muestreo inherente de la técnica TEM.

Tabla 3.11 Análisis del tamaño de los catalizadores CuO/1D-CeNi-X en relación con sus soportes

Muestra	Ancho promedio * (nm)	Longitud promedio* (nm)	Relación de aspecto*
CuO/1D-CeO ₂	23 [22]	229 [402]	8.8 [19.4]
CuO/1D-CeNi3	24 [23]	391 [363]	16.0 [17.0]
CuO/1D-CeNi7	27 [25]	365 [332]	13.0 [14.0]

*Los valores entre corchetes corresponden a los de los soportes 1D-CeNiX antes de la impregnación.

Por otro lado, la disminución de longitud observada en la muestra 1D-CeO₂, es posible vía un proceso de desfragmentación de la nanobarra en el que se generan las nanopartículas observadas por TEM. La relación de aspecto (longitud/anchura) marca una clara disminución en la longitud que está en línea con este proceso de erosión o desfragmentación propuesto para las tres muestras luego del tratamiento de adsorción electrostática. Este proceso erosivo es menor en el caso de los soportes dopados.

3.15 Propiedades de reducción

Los perfiles de H₂-TPR de los catalizadores soportados Cu/1D-CeNiX se caracterizan por consumos de hidrógeno por debajo de 400°C, Figura 3.25. Dos zonas de reducción se identifican claramente. La primera aparece entre 100°C y 300°C; las tres muestras analizadas exhiben un perfil de reducción multimodal en este intervalo. La segunda zona se encuentra ente 300°C y 400°C; únicamente se observan consumos de hidrógeno en las muestras con soportes dopados con Ni por lo que se adscribe a la reducción especies que contengan este elemento. Adicional a los perfiles de reducción de los catalizadores soportados, en la Figura 3.27 también se pueden observar los perfiles de sus respectivos soportes. Se aprecia que la adición de cobre a estos soportes promueve la reducción del sistema a menores temperaturas.

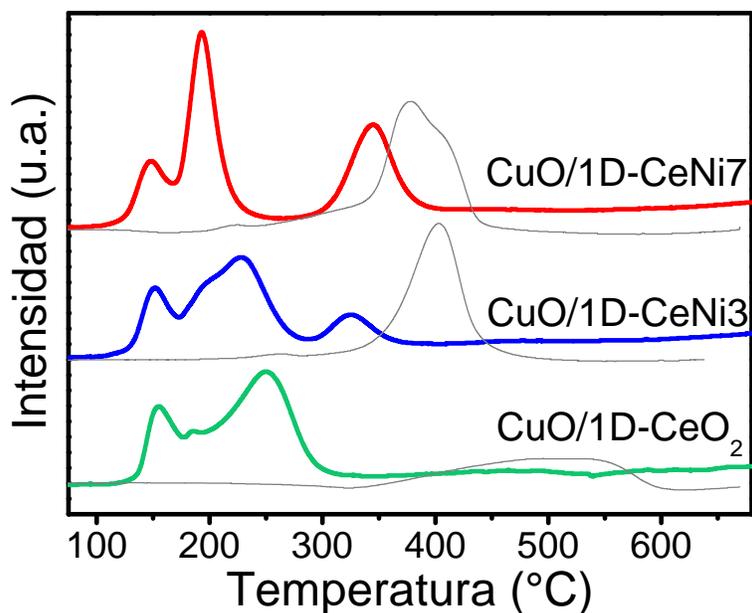


Figura 3.27 Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados CuO/1D-CeNiX (color) así como de sus respectivos soportes (líneas grises).

La forma ancha de la señal a baja temperatura puede explicarse en términos de dispersión de las especies de Cu. Su envolvente está formada por varias contribuciones, cada una de las cuales está adscrita a la reducción de especies en mayor o menor interacción con el soporte, Figura 3.28.

Es ampliamente aceptado que las contribuciones a menores temperaturas se deben a especies de cobre que poseen menor fuerza de interacción con el soporte; por ejemplo, pequeñas partículas de CuO altamente dispersas. Mientras que los consumos a temperaturas mayores se adscriben a la reducción de especies en interacción fuerte con el soporte, como iones Cu^{2+} incorporados en la red del soporte^{58,92}. En los perfiles TPR se aprecia que las tres muestras exhiben la señal alrededor de 155°C adscrita a la reducción de CuO altamente disperso. Sin embargo, únicamente los catalizadores CuO/1D-CeO₂ y CuO/1D-CeNi3 muestran consumos a temperaturas entre 230°C y 250°C asociadas a especies Cu^{2+} en interacción fuerte con el soporte.

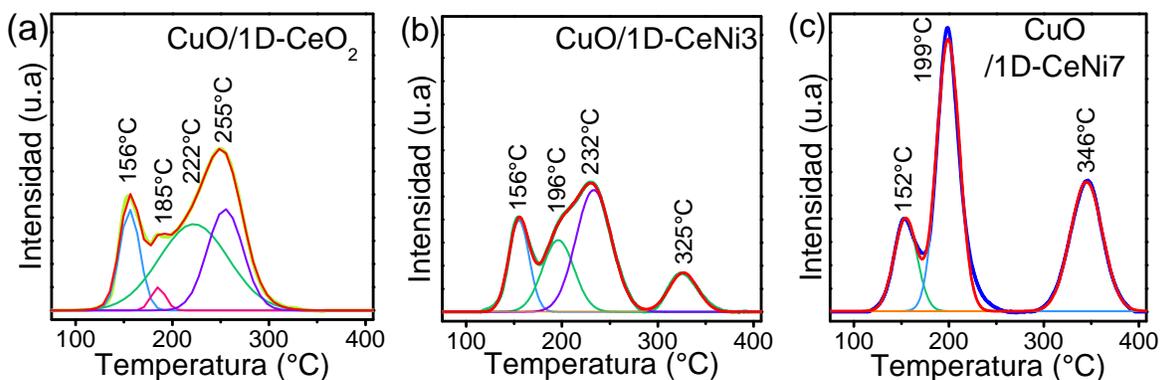


Figura 3.28. Deconvolución de los perfiles TPR de los catalizadores soportados (a) $\text{CuO}/1\text{D-CeO}_2$, (b) $\text{CuO}/1\text{D-CeNi}_3$ y (c) $\text{CuO}/1\text{D-CeNi}_7$.

En términos cuantitativos, considerando el contenido total de Cu y Ni asociado a cada muestra, se observa que el mayor efecto de promoción de la reducibilidad del soporte se obtuvo para la muestra 1D-CeO_2 por lo que en este caso, el efecto de la adición de Cu a los soportes dopados con Ni es contraproducente, Tabla 3.12.

Tabla 3.12 Análisis cuantitativo del consumo de H_2 en la zona de reducción de especies con Cu

Muestra	Consumo total de H_2	Contenido total de CuO y NiO* (mmol)	Relación molar $\text{H}_2 / (\text{CuO} + \text{NiO})$
$\text{CuO}/1\text{D-CeO}_2$	0.0592	0.0236	2.51
$\text{CuO}/1\text{D-CeNi}_3$	0.0487	0.0285	1.71
$\text{CuO}/1\text{D-CeNi}_7$	0.0690	0.0408	1.69

* Basado en el contenido de Cu y Ni determinado por EDS.

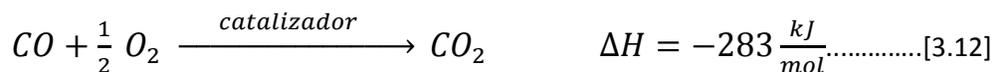
Este efecto negativo podría ser consecuencia del reacomodo del soporte debido a la desfragmentación de las nanobarras mencionada anteriormente. Sin embargo, se requiere una caracterización estructural de mayor profundidad en términos de dispersión de ambos metales para determinar las causas de este comportamiento.

Parte IV. Propiedades catalíticas

La oxidación catalítica de monóxido de carbono es una prueba catalítica utilizada ampliamente en la caracterización de catalizadores heterogéneos, por ello se utilizó como prueba inicial para evaluar la actividad catalítica de la serie propuesta 1D-CeNiX. Por otro lado, las soluciones sólidas $Ni_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ y los sistemas soportados CuO/CeO₂ han sido utilizados exitosamente en las reacciones de desplazamiento del gas de agua (WGS) y en la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ (PROX), respectivamente. Materiales de la serie 1D-CeNiX fueron probados en la reacción WGS, mientras que en la reacción PROX se probaron catalizadores seleccionados de ambas series 1D-CeNiX y CuO/1D-CeNiX.

3.16 Oxidación catalítica de monóxido de carbono

La oxidación de CO fue utilizada para evaluar el desempeño catalítico de la serie 1D-CeNiX, Reacción [3.12].



La Figura 3.29 muestra la conversión de monóxido de carbono en función de la temperatura para la serie de materiales 1D-CeNiX. Los resultados indican claramente que la presencia de Ni, como dopante y como fase secundaria NiO, mejora la conversión de CO. Este resultado está relacionado con la morfología 1D que permite la exhibición de superficies reactivas de las familias {110} y {001} además de la incorporación de Ni en la estructura de la ceria que promueve la formación de vacancias de oxígeno extrínsecas. Desde el punto de vista químico, al crearse la vacancia de oxígeno en el material dopado éste aumenta su capacidad de aceptar electrones, convirtiéndose así en un ácido de Lewis. De esta manera, una base como el CO se une más fuertemente a la superficie tipo $Ni_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ que a la superficie sin dopar. Desde el punto de vista termodinámico, la energía de formación de una vacancia de oxígeno (ΔE_v) se favorece en las superficies (111) y (110) del CeO₂ dopado con Ni^{15,41}.

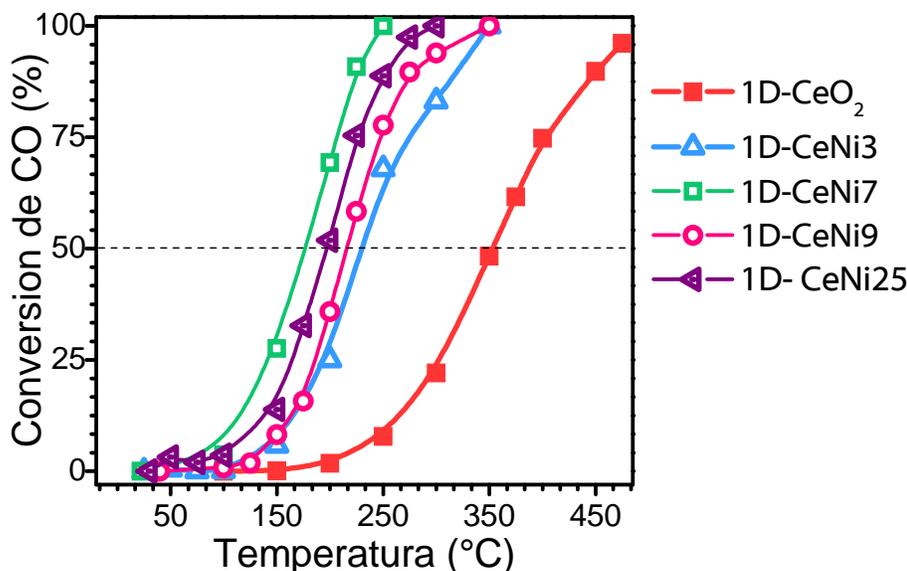
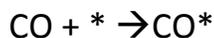


Figura 3.29 Oxidación catalítica de CO utilizando la serie de muestras 1D-CeNiX. Los catalizadores fueron pre-calcinados in situ a 300°C. Gas de alimentación 1%CO, 1%O₂ balance He, masa de catalizador 0.05g.

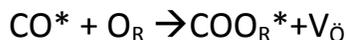
La mayoría de las reacciones de oxidación catalizadas por óxidos y óxidos dopados se llevan a cabo mediante un mecanismo tipo Mars-van Krevelen (MvK)¹⁰. El valor de ΔE_v es una medida indirecta de la capacidad del óxido de trabajar como un oxidante en una oxidación catalítica llevada a cabo vía este tipo de mecanismo. El reactivo se oxida con los átomos de oxígeno provenientes del retículo del óxido, no con el oxígeno de la fase gaseosa. Cuando los productos de oxidación se desorben, las vacancias generadas se restauran con el oxígeno en fase gas introducido en el flujo de alimentación, dichos pasos se presentan en el mecanismo [3.13].

Mecanismo MvK [3.13]:

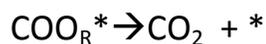
1. Adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie del catalizador



2. Reacción del CO adsorbido con el oxígeno reticular y producción del intermediario



3. Desorción de CO₂, producción de una vacancia de oxígeno y liberación de un sitio de adsorción



4. Simultáneamente, el oxígeno en fase gaseosa restaura las vacancias de oxígeno de la red



Donde * representa los sitios de adsorción en la superficie, CO* es el CO adsorbido. O_R y V_O se refieren al oxígeno de la red y las vacancias de oxígeno de la ceria, respectivamente.

De acuerdo con el mecanismo MvK, cuanto más fácil sea producir una vacancia, mejor oxidante será la superficie. Experimentalmente, la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) se relaciona con la facilidad de producción de vacancias de oxígeno. Precisamente, el material con mayor OSC de la serie 1D-CeNiX presenta la mejor actividad para la oxidación de CO. Sin embargo, la actividad depende de la dispersión de Ni dentro y fuera de la estructura principal, Ni²⁺ y NiO respectivamente. El dopante debe facilitar la formación de la vacancia de oxígeno, en el MvM significaría la oxidación con oxígeno del retículo. Sin embargo, este efecto está regido por un denominado *principio de moderación* que es un fenómeno observado en distintos sistemas dopados cuyas propiedades progresan a medida que se aumenta el dopaje, alcanzan un máximo y posteriormente disminuyen⁹³.

Con la finalidad de analizar el efecto de la distribución del Ni dentro y fuera de la red del CeO₂ se realizó una comparación entre la muestra que mostró la mejor actividad catalítica, 1D-CeNi7, y una muestra de naturaleza similar que no presenta indicios de formar una solución sólida. La muestra de referencia MM-1D-2.4% es una mezcla mecánica de NiO preparado por vía hidrotermal con el soporte 1D-CeO₂ sin dopar que posee la misma cantidad de Ni que 1D-CeNi7. Además de analizar la actividad para esta reacción, también se realizó la evaluación de la estabilidad de los catalizadores siguiendo el porcentaje de conversión de CO en función del tiempo de reacción durante 24h; ambas pruebas se presentan a continuación, Figura 3.30.

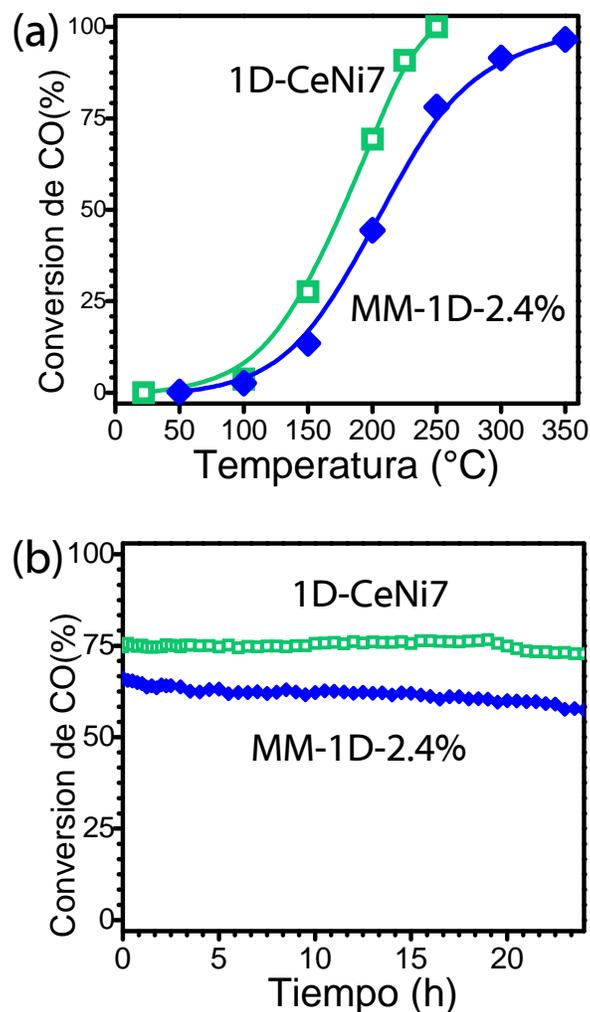


Figura 3.30 Desempeño catalítico para la oxidación de CO de la muestra 1D-CeNi7 y MM-1D-2.4%. (a) Conversión de CO en función de la temperatura; gas de alimentación 1%CO, 1%O₂ balance He, 0.05g de catalizador. (b) Desactivación de la reacción de oxidación de CO a una temperatura de 240°C; gas de alimentación 2.5%CO, 2.5%O₂ balance He. Masa de catalizador 0.025g.

Como era esperado, la muestra dopada 1D-CeNi7 presenta una mejor actividad que la mezcla mecánica. Esto está en línea con la explicación anterior basada en la facilidad de crear y reponer vacancias de oxígeno que es mayor en sistemas dopados. También se aprecia que la conversión de CO se mantiene casi constante en la muestra 1D-CeNi7 durante 20 horas, mientras que para la mezcla mecánica la actividad presenta una caída ligera y constante. Por lo tanto, además de mejorar la oxidación de CO vía un mecanismo MVK, el dopaje con Ni provee estabilidad térmica a la muestra.

Los sistemas propuestos fueron diseñados para mejorar el desempeño catalítico vía el dopaje y la exposición de superficies reactivas. Las temperaturas para un 50% de conversión de CO, T_{50} , de diferentes sistemas reportados de CeO_2 dopado con Ni que no poseen morfologías 1D varían entre 290°C y 450°C^{54,94}. Mientras que las muestras de la serie sintetizada, con cargas similares de Ni y en idénticas condiciones de trabajo, presentan T_{50} menores, Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Desempeño catalítico para la oxidación de CO en sistemas níquel-ceria

Catalizador	Ni wt.%	S_{BET} (m^2/g)	CO:O ₂	Superficies expuestas	T_{50} (°C)	Ref.
1D-CeNi3	1.04	51	“	{110} {001}	229	Este trabajo
1D-CeNi7	2.48	54	“	{110} {001}	175	Este trabajo
(a) Ni5-CeO₂	2.12	58	1:1	{111}	410	Y. Park ⁵⁴
(b) 5NiO/CeO₂	2.12	220 *	2:1	{111}	290	Yakimova ⁹⁴

La actividad de un catalizador se favorece a mayores áreas específicas S_{BET} y también a mayores proporciones de O₂. A pesar de esto, los catalizadores 1D-CeNiX muestran T_{50} inferiores para la oxidación de CO en comparación con las muestras con morfologías no unidimensionales. Estos resultados corroboran que el uso de la morfología 1D permite utilizar cargas menores de Ni preservando sus efectos positivos en las propiedades catalíticas.

3.17 Reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS)

La evaluación del desempeño catalítico para la reacción WGS se llevó a cabo para materiales seleccionados de la serie 1D-CeNiX, Reacción [3.14].



Previo a la reacción, los materiales fueron reducidos *in situ* a una temperatura de 400°C, durante 1h, bajo una corriente de H₂ al 10%, /N₂; por lo tanto, la fase activa será Ni metálico. En la Figura 3.29 se presenta la actividad en términos del porcentaje de conversión del CO para la serie de muestras 1D-CeNiX y para la muestra de referencia MM-1D-1%.

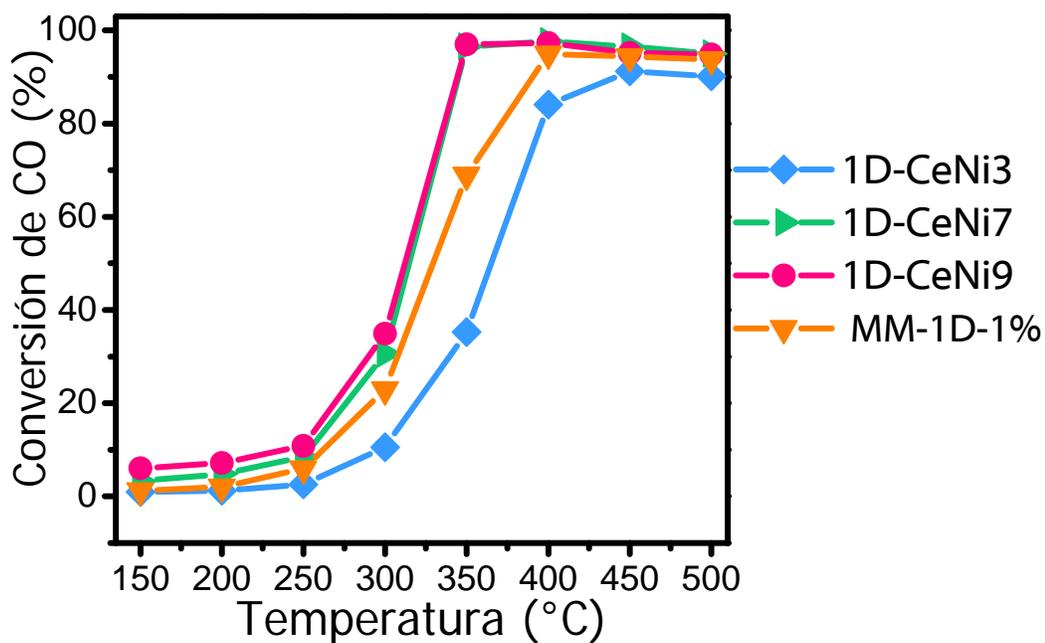


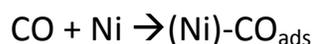
Figura 3.31 Desempeño catalítico para la reacción WGS de la serie de muestras 1D-CeNiX y la referencia MM-1D-1% cuyo contenido de Ni es 1wt.%.

En cuanto a las muestras 1D-CeNiX, se observa que la actividad aumenta en función del contenido de Ni, específicamente en función del contenido de la fase secundaria NiO que para las muestras 1D-CeNi7 y 1D-CeNi9 posee valores de 1.39% y 1.48% respectivamente. De acuerdo al análisis estructural, la muestra 1D-CeNi3 podría tener un mínimo porcentaje de la fase NiO altamente dispersa y en interacción fuerte con las nanobarras dopadas Ni_xCe_{1-x}O_{2.8}.

1D-CeNi7 y 1D-CeNi9 el NiO se encuentra soportado y en interacción más débil sobre las nanobarras dopadas $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (sección 3.10 propiedades de reducción). Así, la actividad para la reacción WGS mejora al aumentar la cantidad de Ni expuesto en superficie. Esto es consistente con trabajos reportados en la literatura donde se indica que el paso limitante de la reacción es la adsorción de CO en la superficie del metal^{95,96} y sugiere que el efecto observado en este trabajo es atribuido únicamente al contenido de fase metálica en superficie. En este esquema la adsorción y disociación del agua se lleva a cabo sobre el soporte, mientras que en el catalizador metálico se adsorben moléculas de CO, Mecanismo [3.14].

Mecanismo [3.14]:

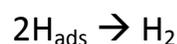
1. Adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie del metal



2. Adsorción y disociación de agua en la superficie del soporte



3. Reacción en superficie



Por otro lado, en este experimento también se comparan muestras con la misma cantidad total de Ni pero ubicado en diferente posición: mayoritariamente afuera de la estructura de la ceria (muestra MM-1D-1%) o mayoritariamente dentro de ella (muestra 1D-CeNi3); ambas muestras poseen 1.0% en peso de Ni. En la figura anterior se aprecia claramente que el Ni fuera de red posee mayor actividad que el Ni dentro de la red, lo cual es también consistente con el esquema anterior de reacción.

Se debe considerar que los catalizadores a base de Ni son muy eficientes para la producción de metano a partir de la hidrogenación de CO, por lo que la conversión de CO en los sistemas presentes podría desviarse hacia dicha reacción, Reacción [3.15].



En este contexto, se evaluó la producción de CH₄ en función de la producción total de compuestos a base de carbono (CO₂ y CH₄), ecuación [3.16]. En la Figura 3.32 se observa la producción de metano, que puede considerarse como una tendencia de selectividad.

$$Producción\ de\ CH_4\ (\%) = \left(\frac{[CH_4]_{final}}{[CO_2]_{final} + [CH_4]_{final}} \right) \cdot (100) \dots\dots\dots [3.16]$$

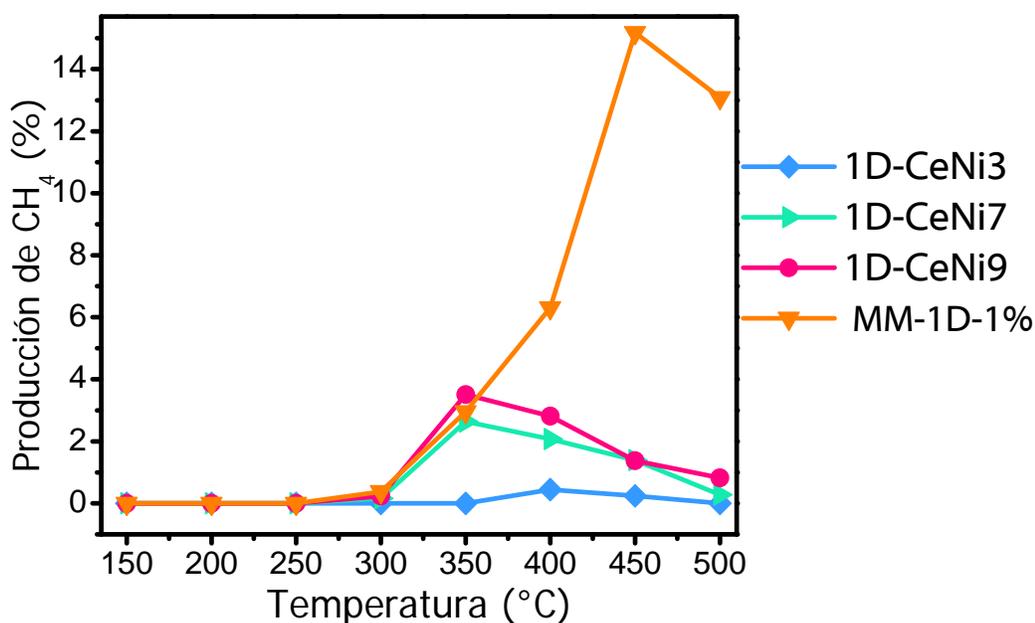


Figura 3.32 Selectividad de la reacción WGS evaluada en función del rendimiento de metano para la serie de catalizadores propuestos.

Las curvas indican que la alta conversión de CO observada en la muestra de referencia MM-1D-1% posee una importante contribución proveniente de la reacción [3.15] de metanación de CO para temperaturas por arriba de los 350°C. Mientras que para la muestra 1D-CeNi3 la incidencia de esta ruta no deseada es mucho menor. Por lo tanto, el uso de soportes dopados mejora la selectividad de la reacción. Este efecto es adscrito una vez más a la sinergia generada por la implementación simultánea de estructuras 1D y dopaje con Ni en la estructura de la ceria.

3.18 Reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX)

El proceso de oxidación preferencial (PROX) es uno de los métodos más eficaces para la eliminación de CO en trazas de la corriente de reformado. Esta reacción convierte el CO de una mezcla de gases rica en H₂ con un mínimo consumo de H₂, Reacción [3.17].



Tomando en cuenta la estequiometría de esta reacción, una selectividad de 100% se obtendrá cuando la conversión de CO sea dos veces mayor que la de O₂. Las conversiones de CO y O₂ así como la selectividad para la muestra 1D-CeO₂ se presentan a continuación, Figura 3.33.

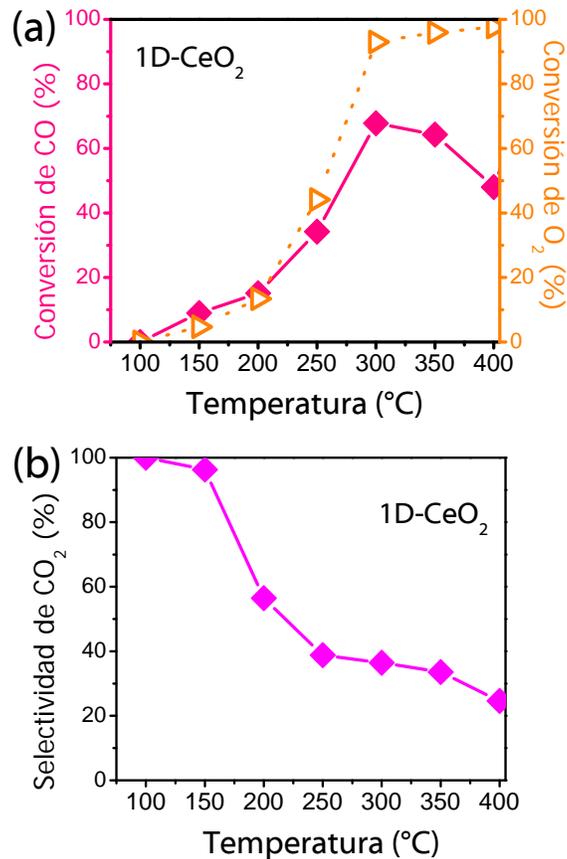


Figura 3.33 Desempeño catalítico para la reacción PROX de la muestra 1D-CeO₂. (a) Conversiones de CO y O₂ y (b) selectividad hacia la formación de CO₂.

A temperaturas de hasta 150°C la conversión de CO es baja, pero se mantiene por arriba de la conversión de O₂, de esta manera se obtienen valores de selectividad elevados, arriba de 95%. Sin embargo, a partir de 200°C la selectividad cae con el aumento de temperatura. A fin de comparar este desempeño con el de las muestras dopadas, se llevó a cabo la reacción PROX usando los catalizadores 1D-CeNi3 y 1D-CeNi7, sus respectivas curvas de conversión de CO y O₂ y selectividades se presentan a continuación, Figura 3.34.

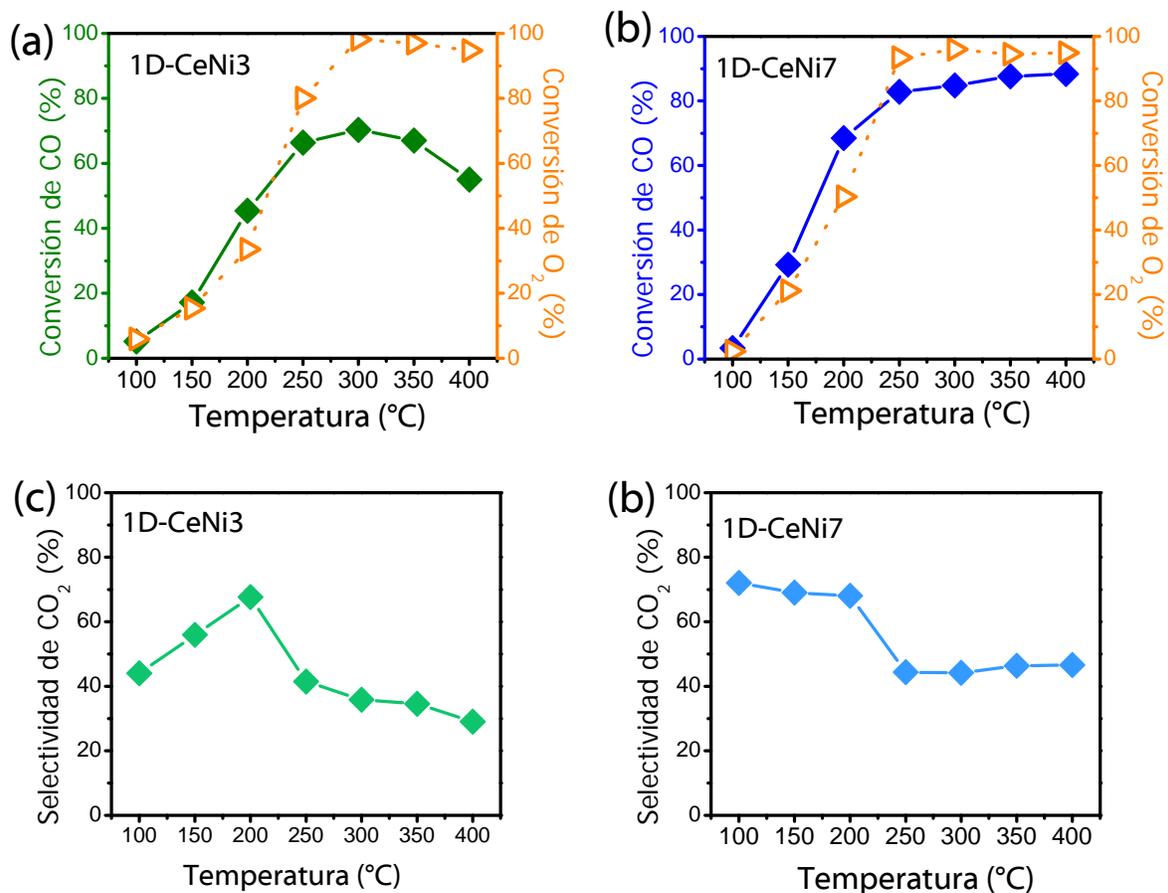


Figura 3.34 Desempeño catalítico para la reacción PROX de las muestras (a, c) 1D-NiO3 y (b, d) 1D-NiO7. En la parte superior se muestran las conversiones de CO y O₂, en la parte inferior se muestra la selectividad hacia la formación de CO₂.

El catalizador 1D-CeNi3 muestra un comportamiento similar al 1D-CeO₂, la conversión de CO alcanza un máximo de 70% a 300°C donde comienza a bajar a medida que aumenta la temperatura; la selectividad alcanza un máximo de 70% a 200°C para después disminuir. Por su parte, el catalizador 1D-CeNi7 mantiene una selectividad de 70% hasta 200°C mientras aumenta la

conversión de CO en función de la temperatura. A partir de 250°C la selectividad sufre una única caída y luego se mantiene alrededor de 45% con conversiones de CO alrededor de 85%.

Los decrementos en la selectividad son debidos principalmente a la oxidación de H₂, Reacción [3.17].



Esto se corrobora al observar altas conversiones de O₂ en comparación con las de CO, sobre todo para las muestras 1D-CeO₂ y 1D-CeNi3. Se aprecia que la eficiencia del catalizador en términos de conversión de CO aumenta en función del contenido de níquel, 1D-CeO₂ < 1D-CeNi3 < 1D-CeNi7. Es bien aceptado que la reacción PROX se lleva a cabo vía un mecanismo MvK, lo cual permite explicar la reducción de las temperaturas de conversión con la adición de Ni en el caso de las muestras 1D-CeNi3 y 1D-CeNi7. Sin embargo, las selectividades se mantienen por debajo de 50% indicando consumo de H₂. Adicionalmente, se observa la producción de metano a partir de 300°C y 250°C para los catalizadores 1D-CeNi3 y 1D-CeNi7, respectivamente, Reacción [3.18].



Con lo que el consumo de H₂ aumenta, disminuyendo así su concentración en el flujo. La producción de metano está relacionada con la existencia de la fase NiO que es mayor en la muestra 1D-CeNi7. Se espera que este efecto no deseado sea suprimido con la adición del promotor a base de Cu en los catalizadores CuO/1D-CeNiX que se presentarán a continuación. El uso de soportes que provean superficies más aptas para la dispersión de la fase activa es la base del diseño de catalizadores más eficientes.

Las conversiones de CO y O₂ y la selectividad para la reacción PROX de dos catalizadores soportados CuO/1D-CeNiX se muestra en la Figura 3.35. Para ambos catalizadores, la evolución de la conversión de CO en función de la temperatura muestra primero un aumento hasta alrededor de 85% donde se mantiene aparentemente constante como consecuencia de la prevalencia de la reacción de oxidación de CO. Posteriormente, la conversión de CO comienza a decaer indicando que se lleva a cabo la oxidación no deseada de H₂. El perfil de selectividad de CO₂ muestra un

máximo de 78% a 100 °C para el catalizador CuO/1D-CeNi3, mientras que se mantiene constante a 73% entre 75°C - 125°C para el catalizador CuO/1D-CeNi7.

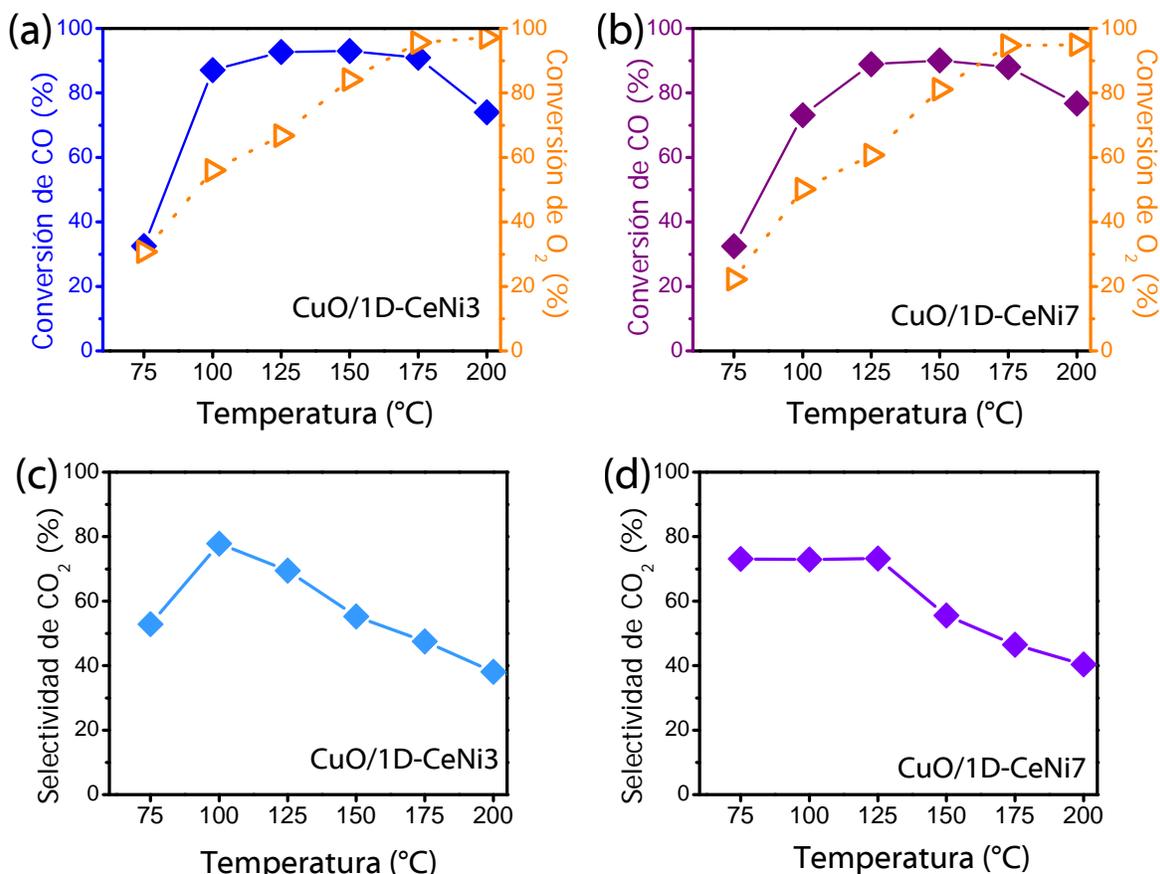


Figura 3.35 Desempeño catalítico para la reacción PROX de los catalizadores soportados (a, c) CuO/1D-NiO3 y (b, d) CuO/1D-NiO7. En la parte superior se muestran las conversiones de CO y O₂, en la parte inferior se muestra la selectividad de CO₂. La carga de Cu es de 2.5 wt.% en ambos.

Comparando el desempeño de la reacción PROX entre ambas series se logra observar el efecto de la adición de cobre en la serie de materiales 1D-CeNiX. Al aumentar la cantidad de níquel en superficie los sitios activos para la reacción también aumentan, como resultado se observa una drástica disminución de la temperatura de conversión de un intervalo entre 100°C - 400°C hasta otro de 75°C - 200°C. Al trabajar a menor temperatura, se logra disminuir el efecto de la oxidación de H₂ y no se observa formación de metano. Estas características se pueden adscribir a la interacción entre especies de cobre finamente dispersas con las superficies del soporte [NiO/1D-

$Ni_xCe_{1-x}O_2$] que favorece la formación de vacancias de oxígeno como se detalló en la Parte II de este capítulo.

Desde un punto de vista aplicado, el intervalo de trabajo hace atractivo al catalizador CuO/1D-CeNi3 para su uso en sistemas de purificación PROX precedentes a celdas de combustible. La unidad de operación PROX está situada entre el reactor WGS de baja temperatura (~ 200 °C) y la celda de combustible PEMFC (~ 80 °C); por lo que, para un uso eficiente de la energía el catalizador PROX debe trabajar entre dichas temperaturas. La evaluación de la estabilidad del catalizador en función del tiempo será un punto clave para su aplicación en sistemas reales. Así mismo debe mejorarse la conversión de CO hasta que alcance valores iguales o mayores a 99.9%; el porcentaje máximo de conversión actual deja un 0.07% de CO en el efluente, que implica 700ppm de CO.

Adicionalmente, un catalizador de WGS o PROX adecuado para aplicaciones prácticas en un procesador de combustible integrado a una celda de combustible debe soportar ciclos de encendido-apagado. Por lo tanto los catalizadores deben ser suficientemente estables a este respecto. Por lo tanto, este aspecto también debe ser optimizado sobre todo en aquellos catalizadores que mostraron los mejores desempeños: 1D-CeNi7 y CuO/1D-CeNi3.

En resumen, los catalizadores sintetizados mostraron propiedades catalíticas atractivas para las tres reacciones de prueba, esto fue resultado de la implementación simultánea de la morfología 1D y el dopaje con Ni. La adición de Ni como dopante mejora sustancialmente reacciones de oxidación que se llevan a cabo vía un mecanismo MvK como la oxidación de CO y la PROX. El uso de soportes dopados mejora la estabilidad del catalizador. El uso de aditivos a base de Cu logra reducir la temperatura para la reacción PROX haciéndolo aplicable a sistemas reales de purificación de hidrógeno.



Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

Parte I. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron por vez primera nanobarras de CeO_2 dopado con Ni utilizando el método hidrotermal. La formación de un precursor anisotrópico adecuado es la clave de la obtención de la morfología 1D y de la inserción del Ni dentro de la estructura principal. La adición progresiva del dopante, Ni, ocasionó la generación de la fase secundaria NiO así como la promoción del crecimiento transversal de la nanobarra.

Los sistemas sintetizados poseen una morfología unidimensional que permite la exhibición de superficies reactivas de las familias $\{110\}$ y $\{001\}$ mejorando así la facilidad de formación de vacancias de oxígeno. De manera simultánea, la incorporación de Ni dentro de la estructura principal forma la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ originando defectos tales como vacancias de oxígeno extrínsecas y contracción de la red. Así, dichos materiales pueden describirse como NiO disperso sobre nanobarras de la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ con diferentes grados de interacción entre las fases que determinan sus propiedades fisicoquímicas.

Los materiales sintetizados muestran excelentes valores de capacidad de almacenamiento de oxígeno efecto del dopaje con Ni y de la exposición de superficies reactivas. La aplicación simultánea de estas dos características provee mejoras no observadas en sistemas con morfologías no unidimensionales o sin dopar. El uso de la morfología 1D potenció el efecto del dopaje con Ni permitiendo utilizar menores cargas del mismo.

La actividad en reacciones catalíticas de prueba mejoró para oxidaciones llevadas a cabo vía un mecanismo Mars van Krevelen, como la oxidación de CO y la oxidación preferencial de CO en presencia de H_2 . Además, el dopaje con Ni mejora la selectividad en la reacción de desplazamiento del gas de agua suprimiendo la formación de metano.

Considerando un mayor alcance en la aplicación de las estructuras obtenidas, éstas se utilizaron como soporte de catalizadores a base de cobre que fueron obtenidos vía impregnación por adsorción electrostática. La adición de cobre al sistema permite alcanzar temperaturas de conversión en la reacción PROX atractivas para su aplicación en sistemas reales de purificación.

La mejora en las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados se atribuye a un fuerte efecto sinérgico entre la morfología 1D y el dopaje con Ni que provee la exposición de vacancias de oxígeno de compensación de carga sobre superficies reactivas (110) y (001), así como a la coexistencia de una fase segregada NiO.

Parte II. Perspectivas

El método de preparación de los sistemas 1D-CeNiX se centra no sólo en la formación de la morfología 1D sino también en la obtención de la solución sólida; por lo tanto, los parámetros de síntesis requieren ser estudiados más a fondo para controlar la segregación de NiO y las dimensiones de las nanobarras. La modificación del tipo de precursor de Ni será el parámetro crítico para abordar este tema.

Los resultados obtenidos en la reacción modelo PROX abren la posibilidad del uso de los sistemas sintetizados en aplicaciones de purificación reales. La corriente de gas producto de un sistema de reformado-WGS típicamente contiene 10%CO₂, 25%H₂O, ~1%CO y 50%H₂. Un catalizador altamente activo y selectivo debe funcionar bien en un intervalo amplio de temperaturas y ser resistente a la presencia de CO₂ y vapor de agua en la corriente gaseosa. Por ende, debe probarse la actividad de los sistemas sintetizados en estas condiciones y realizar pruebas de estabilidad. Así mismo, estudiar con mayor detalle la interacción del Cu en la superficie de los soportes.



Referencias

- (1) Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ Related Materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1996, **38**, 439–520.
- (2) Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Trovarelli, A., Ed.; Imperial College Press: London, **2002**.
- (3) Sun, C.; Li, H.; Chen, L. Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Energy Environ. Sci.* 2012, **5**, 8475.
- (4) Mayernick, A. D.; Janik, M. J. Methane Activation and Oxygen Vacancy Formation over CeO₂ and Zr, Pd Substituted CeO₂ Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, 14955–14964.
- (5) Skorodumova, N. V.; Simak, S. I.; Lundqvist, B. I.; Abrikosov, I. A.; Johansson, B. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria. *Phys. Rev. Lett.* 2002, **89**, 166601.
- (6) Paier, J.; Penschke, C.; Sauer, J. Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment. *Chem. Rev.* 2013, **113**, 3949–3985.
- (7) Jerratsch, J. F.; Shao, X.; Nilius, N.; Freund, H. J.; Popa, C.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Burow, A. M.; Sauer, J. Electron Localization in Defective Ceria Films: A Study with Scanning-Tunneling Microscopy and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 2011, **106**, 1–4.
- (8) Lin, K.-S.; Chowdhury, S. Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 2010, **11**, 3226–3251.
- (9) Wu, L.; Wiesmann, H.; Moodenbaugh, a.; Klie, R.; Zhu, Y.; Welch, D.; Suenaga, M. Oxidation State and Lattice Expansion of CeO_{2-x} Nanoparticles as a Function of Particle Size. *Phys. Rev. B* 2004, **69**, 125415.
- (10) McFarland, E. W.; Metiu, H. Catalysis by Doped Oxides. *Chem. Rev.* 2013, **113**, 4391–4427.
- (11) Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A. Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria. *Solid State Ionics* 2000, **129**, 63–94.
- (12) Tilley, R. J. D. *Defects in Solids*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- (13) Balducci, G.; Saiful Islam, M.; Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. Reduction Process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ Mixed Oxides: A Computer Simulation Study. *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3781–3785.

- (14) Kehoe, A. B.; Scanlon, D. O.; Watson, G. W. Role of Lattice Distortions in the Oxygen Storage Capacity of Divalently Doped CeO₂. *Chem. Mater.* 2011, **23**, 4464–4468.
- (15) Nolan, M. Enhanced Oxygen Vacancy Formation in Ceria (111) and (110) Surfaces Doped with Divalent Cations. *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 9160–9168.
- (16) Shan, W.; Luo, M.; Ying, P.; Shen, W.; Li, C. Reduction Property and Catalytic Activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ Mixed Oxide Catalysts for CH₄ Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2003, **246**, 1–9.
- (17) Lamonier, C.; Ponchel, A.; D'Huysser, A.; Jalowiecki-Duhamel, L. Studies of the Cerium-Metal-oxygen-hydrogen System (metal=Cu, Ni). *Catal. Today* 1999, **50**, 247–259.
- (18) Hu, Z.; Metiu, H. Effect of Dopants on the Energy of Oxygen-Vacancy Formation at the Surface of Ceria : Local or Global? *J. Phys. Chem. C* 2011, **115**, 17898–17909.
- (19) Zhao, F.; Liu, Z.; Xu, W.; Yao, S.; Kubacka, A.; Johnston-Peck, A. C.; Senanayake, S. D.; Zhang, A.-Q.; Stach, E. a.; Fernández-García, M.; et al. Water-Gas Shift Reaction on Ni-W-Ce Catalysts: Catalytic Activity and Structural Characterization. *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 2528–2538.
- (20) Mahammadunnisa, S.; Manoj Kumar Reddy, P.; Lingaiah, N.; Subrahmanyam, C. NiO/Ce_{1-x}Ni_xO_{2-δ} as an Alternative to Noble Metal Catalysts for CO Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* 2013, **3**, 730–736.
- (21) Tang, C.; Li, J.; Yao, X.; Sun, J.; Cao, Y.; Zhang, L.; Gao, F.; Deng, Y.; Dong, L. Mesoporous NiO-CeO₂ Catalysts for CO Oxidation: Nickel Content Effect and Mechanism Aspect. *Appl. Catal. A Gen.* 2015, **494**, 77–86.
- (22) Zhang, J.; Guo, J.; Liu, W.; Wang, S.; Xie, A.; Liu, X.; Wang, J.; Yang, Y. Facile Preparation of Mⁿ⁺-Doped (M=Cu, Co, Ni, Mn) Hierarchically Mesoporous CeO₂ Nanoparticles with Enhanced Catalytic Activity for CO Oxidation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, **2015**, 969–976.
- (23) Liu, X.; Zuo, Y.; Li, L.; Huang, X.; Li, G. Heterostructure NiO/Ce_{1-x}Ni_xO₂: Synthesis and Synergistic Effect of Simultaneous Surface Modification and Internal Doping for Superior Catalytic Performance. *RSC Adv.* 2014, **4**, 6397–6406.
- (24) Malwadkar, S.; Bera, P.; Hegde, M. S.; Satyanarayana, C. V. V. Preferential Oxidation of CO on Ni/CeO₂ Catalysts in the Presence of Excess H₂ and CO₂. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2012, **107**, 405–419.
- (25) Xu, S.; Yan, X.; Wang, X. Catalytic Performances of NiO-CeO₂ for the Reforming of Methane with CO₂ and O₂. *Fuel* 2006, **85**, 2243–2247.

- (26) Deraz, N. M. M. Effect of NiO Content on Structural, Surface and Catalytic Characteristics of Nano-Crystalline NiO/CeO₂ System. *Ceram. Int.* 2012, **38**, 747–753.
- (27) Barrio, L.; Kubacka, A.; Zhou, G.; Estrella, M.; Martínez-Arias, A.; Hanson, J. C.; Fernández-García, M.; Rodríguez, J. A. Unusual Physical and Chemical Properties of Ni in Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y} Oxides : Structural Characterization and Catalytic Activity for the Water Gas Shift Reaction. *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 12689–12697.
- (28) Romero-Núñez, A.; Díaz, G. High Oxygen Storage Capacity and Enhanced Catalytic Performance of NiO/Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} Nanorods: Synergy between Ni-Doping and 1D Morphology. *RSC Adv.* 2015, **5**, 54571–54579.
- (29) Shan, W. Reduction Property and Catalytic Activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ Mixed Oxide Catalysts for CH₄ Oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* 2003, **246**, 1–9.
- (30) Pino, L.; Vita, A.; Cipitì, F.; Laganà, M.; Recupero, V. Catalytic Performance of Ce_{1-x}Ni_xO₂ Catalysts for Propane Oxidative Steam Reforming. *Catal. Letters* 2007, **122**, 121–130.
- (31) Solsona, B.; Concepción, P.; Hernández, S.; Demicol, B.; López Nieto, J. M. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over NiO–CeO₂ Mixed Oxides Catalysts. *Catal. Today* 2012, **180**, 51–58.
- (32) Wang, J.; Shen, M.; Wang, J.; Yang, M.; Wang, W.; Ma, J.; Jia, L. Effects of Ni-Doping of Ceria-Based Materials on their Micro-Structures and Dynamic Oxygen Storage and Release Behaviors. *Catal. Letters* 2010, **140**, 38–48.
- (33) Xu, J.; Xue, B.; Liu, Y.-M.; Li, Y.-X.; Cao, Y.; Fan, K.-N. Mesostructured Ni-Doped Ceria as an Efficient Catalyst for Styrene Synthesis by Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Appl. Catal. A Gen.* 2011, **405**, 142–148.
- (34) Guoxing, C.; Qiaoling, L. I.; Yucai, W. E. I.; Weiping, F.; Yiquan, Y. Low Temperature CO Oxidation on Ni-promoted CuO-CeO₂ Catalysts. *Chinese J. Catal.* 2013, **34**, 322–329.
- (35) Sun, S.; Zhao, X.; Lu, H.; Zhang, Z.; Wei, J.; Yang, Y. Unusual Properties of Nanostructured Ce_{1-x}Co_xO_{2-y}, Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y} and Ce_{1-(x+y)}Co_xNi_yO_{2-z}: Structural Studies and Catalytic Activity. *Cryst. Eng. Comm.* 2013, **15**, 1370–1376.
- (36) Chafi, Z.; Keghouche, N.; Minot, C. DFT Study of Ni–CeO₂ Interaction: Adsorption and Insertion. *Surf. Sci.* 2007, **601**, 2323–2329.
- (37) Zhang, D.; Du, X.; Shi, L.; Gao, R. Shape-Controlled Synthesis and Catalytic Application of Ceria Nanomaterials. *Dalton Trans.* 2012, **41**, 455–14475.

- (38)Na, T. A.; Jimmy, L. I. U.; Wenjie, S. Tuning the Shape of Ceria Nanomaterials for Catalytic Applications. *Chinese J. Catal.* 2013, **34**, 838–850.
- (39)Fahlman, B. D. *Materials Chemistry*; Springer, Ed.; Netherlands, **2007**.
- (40)Zhou, K.; Wang, X.; Sun, X.; Peng, Q.; Li, Y. Enhanced Catalytic Activity of Ceria Nanorods from Well-Defined Reactive Crystal Planes. *J. Catal.* 2005, **229**, 206–212.
- (41)Nolan, M.; Parker, S. C.; Watson, G. W. The Electronic Structure of Oxygen Vacancy Defects at the Low Index Surfaces of Ceria. *Surf. Sci.* 2005, **595**, 223–232.
- (42)Zhou, K.; Li, Y. Catalysis Based on Nanocrystals with Well-Defined Facets. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2012, **51**, 602–613.
- (43)Tang, B.; Zhuo, L.; Ge, J.; Wang, G.; Shi, Z.; Niu, J. A Surfactant-Free Route to Single-Crystalline CeO₂ Nanowires. *Chem. Commun. (Camb)*. 2005, **2005**, 3565–3567.
- (44)Tang, Z.-R.; Zhang, Y.; Xu, Y.-J. A Facile and High-Yield Approach to Synthesize One-Dimensional CeO₂ Nanotubes with Well-Shaped Hollow Interior as a Photocatalyst for Degradation of Toxic Pollutants. *RSC Adv.* 2011, **1**, 1772.
- (45)Zhang, D.; Fu, H.; Shi, L.; Pan, C.; Li, Q.; Chu, Y.; Yu, W. Synthesis of CeO₂ Nanorods via Ultrasonication Assisted by Polyethylene Glycol. *Inorg. Chem.* 2007, **46**, 2446–2451.
- (46)Mai, H.-X. X.; Sun, L.-D. D.; Zhang, Y.-W. W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H.-P. P.; Liu, H.-C. C.; Yan, C.-H. H. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 24380–24385.
- (47)Chowdhury, S.; Lin, K.-S. Synthesis and Characterization of 1D Ceria Nanomaterials for CO Oxidation and Steam Reforming of Methanol. *J. Nanomater.* 2011, **2011**, 1–16.
- (48)Zhang, J.; Huang, F.; Lin, Z. Progress of Nanocrystalline Growth Kinetics Based on Oriented Attachment. *Nanoscale* 2010, **2**, 18–34.
- (49)Voorhees, P. W. The Theory of Ostwald Ripening. *J. Stat. Phys.* 1985, **38**, 231–252.
- (50)Taniguchi, T.; Katsumata, K.; Omata, S.; Okada, K.; Matsushita, N. Tuning Growth Modes of Ceria-Based Nanocubes by a Hydrothermal Method. *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 3754–3760.
- (51)Du, N.; Zhang, H.; Chen, B.; Ma, X.; Yang, D. Ligand-Free Self-Assembly of Ceria Nanocrystals into Nanorods by Oriented Attachment at Low Temperature. *J. Phys. Chem. C* 2007, **111**, 12677–12680.

- (52) Ji, Z.; Wang, X.; Zhang, H.; Lin, S.; Meng, H.; Sun, B.; George, S.; Xia, T.; Nel, A. E.; Zink, J. I. Designed Synthesis of CeO₂ Nanorods and Nanowires for Studying Toxicological Effects of High Aspect Ratio Nanomaterials. *ACS Nano* 2012, **6**, 5366–5380.
- (53) Liu, K.; Song, C.; Subramani, V. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*; Liu, K.; Song, C.; Subramani, V., Eds.; Wiley, AIChE, **2009**.
- (54) Park, Y.; Kim, S. K.; Pradhan, D.; Sohn, Y. Surface Treatment Effects on CO Oxidation Reactions over Co, Cu, and Ni-Doped and codoped CeO₂ Catalysts. *Chem. Eng. J.* 2014, **250**, 25–34.
- (55) Liu, K.; Wang, A.; Zhang, T. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts. *ACS Catal.* 2012, **2**, 1165–1178.
- (56) Chagas, C. A.; de Souza, E. F.; Manfro, R. L.; Landi, S. M.; Souza, M. M. V. M.; Schmal, M. Copper as Promoter of the NiO–CeO₂ Catalyst in the Preferential CO Oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, **182**, 257–265.
- (57) Gómez-Cuaspud, J. A.; Schmal, M. Nanostructured Metal Oxides Obtained by Means Polymerization-Combustion at Low Temperature for CO Selective Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, **38**, 7458–7468.
- (58) Gamarra, D.; Cámara, A. L.; Monte, M.; Rasmussen, S. B.; Chinchilla, L. E.; Hungría, A. B.; Munuera, G.; Gyorffy, N.; Schay, Z.; Corberán, V. C.; et al. Preferential Oxidation of CO in Excess H₂ over CuO/CeO₂ Catalysts: Characterization and Performance as a Function of the Exposed Face Present in the CeO₂ Support. *Appl. Catal. B Environ.* 2013, **130-131**, 224–238.
- (59) Yashima, M.; Kobayashi, S.; Yasui, T. Crystal Structure and the Structural Disorder of Ceria from 40 to 1497°C. *Solid State Ionics* 2006, **177**, 211–215.
- (60) Downs, R. T.; Bartelevs, K. L.; G, V. G.; Boisen, M. B. Interactive Software for Calculating and Displaying X-Ray or Neutron Powder Diffractometer Patterns of Crystalline Materials. *Am. Mineral.* 1993, **78**, 1104–1107.
- (61) Pinna, F. Supported Metal Catalysts Preparation. *Catal. Today* 1998, **41**, 129–137.
- (62) Baeza, A. Química Analítica, *Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas*; 2a ed.; UNAM: México, D.F., **2010**.
- (63) Sunagawa, I. Factors Determining the Morphology of Polyhedral Crystals. En *Crystals: Growth, Morphology, & Perfection*; Cambridge University Press: New York, 2007; pp. 60–68.

- (64) Meher, S. K.; Rao, G. R. Tuning, via Counter Anions, the Morphology and Catalytic Activity of CeO₂ Prepared under Mild Conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 2012, **373**, 46–56.
- (65) Cui, M. Y.; He, J. X.; Lu, N. P.; Zheng, Y. Y.; Dong, W. J.; Tang, W. H.; Chen, B. Y.; Li, C. R. Morphology and Size Control of Cerium Carbonate Hydroxide and Ceria Micro/nanostructures by Hydrothermal Technology. *Mater. Chem. Phys.* 2010, **121**, 314–319.
- (66) Rao, R.; Zhang, Q.; Liu, H.; Yang, M.; Ling, Q.; Zhang, A. Formaldehyde-Assisted Hydrothermal Synthesis of One-Dimensional CeO₂ and Their Morphology-Dependent Properties. *Cryst. Eng. Comm.* 2012, **14**, 5929.
- (67) Chen, G.; Xu, C.; Song, X.; Zhao, W.; Ding, Y.; Sun, S. Interface Reaction Route to Two Different Kinds of CeO₂ Nanotubes. *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 723–728.
- (68) Rao, R.; Yang, M.; Ling, Q.; Zhang, Q.; Liu, H.; Zhang, A.; Chen, W. Microporous and Mesoporous Materials Mesoporous CeO₂ Nanobelts Synthesized by a Facile Hydrothermal Route via Controlling Cationic Type and Concentration of Alkali. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, **169**, 81–87.
- (69) Chen, G.; Sun, S.; Sun, X.; Fan, W.; You, T. Formation of CeO₂ Nanotubes from Ce(OH)CO₃ Nanorods through Kirkendall Diffusion. *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 1334–1338.
- (70) Zhou, X.; Shen, Y.; Zheng, Y.; Jin, H. Mechanism and Microstructure of Nickel-Ceria Composite Coatings Prepared by Pulse Current Deposition under the Ultrasonic Field. *J. Rare Earths* 2011, **29**, 883–887.
- (71) Huebner, W.; Anderson, H. U. Processing of Nanometer-Scale CeO₂ Particles. *Chem. Mater.* 2003, **11**, 378–382.
- (72) Terribile, D.; Trovarelli, A.; Llorca, J.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G. The Synthesis and Characterization of Mesoporous High-Surface Area Ceria Prepared Using a Hybrid Organic/Inorganic Route. *J. Catal.* 1998, **178**, 299–308.
- (73) Pan, C.; Zhang, D.; Shi, L.; Fang, J. Template-Free Synthesis, Controlled Conversion, and CO Oxidation Properties of CeO₂ Nanorods, Nanotubes, Nanowires, and Nanocubes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, **2008**, 2429–2436.
- (74) Wang, Z.; Xin, Y.; Zhang, Z.; Li, Q.; Zhang, Y.; Zhou, L. Synthesis of Fe-Doped CeO₂ Nanorods by a Widely Applicable Coprecipitation Route. *Chem. Eng. J.* 2011, **178**, 436–442.

- (75)Liu, Y.-M.; Wang, L.-C.; Chen, M.; Xu, J.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. Highly Selective Ce–Ni–O Catalysts for Efficient Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Catal. Letters* 2009, **130**, 350–354.
- (76)Ponchel, A.; D’huysser, A.; Lamonier, C.; Jalowiecki-duhamel, L. CeNi_xO_y and CeAl_zNi_xO_y Solids Studied by Electron Microscopy, XRD, XPS and Depth Sputtering Techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, **2**, 303–312.
- (77)McBride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. Raman and X-Ray Studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, Where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *J. Appl. Phys.* 1994, **76**, 2435.
- (78)Lee, Y.; He, G.; Akey, A. J.; Si, R.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Herman, I. P. Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle CeO_(2-δ) and Au-CeO_(2-δ) during CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 12952–12955.
- (79)Shi, W.; Li, Y.; Hou, J.; Lv, H.; Zhao, X.; Fang, P.; Zheng, F.; Wang, S. Densely Populated Mesopores in Microcuboid CeO₂ Crystal Leads to a Significant Enhancement of Catalytic Activity. *J. Mater. Chem. A* 2013, **1**, 728–734.
- (80)Bishop, S. R.; Duncan, K. L.; Wachsman, E. D. Defect Equilibria and Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Undoped and Gadolinium-Doped Cerium Oxide. *Electrochim. Acta* 2009, **54**, 1436–1443.
- (81)Wu, Z.; Li, M.; Howe, J.; Meyer, H. M.; Overbury, S. H. Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O₂ Adsorption. *Langmuir* 2010, **26**, 16595–16606.
- (82)Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard, A. F.; Thornton, G. Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra of Some Binary and Mixed Oxides of Lanthanum and Cerium. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1976, 1686.
- (83)Qi, W.; Xie, K.; Liu, M.; Wu, G.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Wu, Y. Single-Phase Nickel-Doped Ceria Cathode with in Situ Grown Nickel Nanocatalyst for Direct High-Temperature Carbon Dioxide Electrolysis. *RSC Adv.* 2014, **4**, 40494–40504.
- (84)Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis, An Introduction*; 2nd Edition; WILEY-VCH: Federal Republic of Germany, **2000**.
- (85)Poggio, E.; Alessandro, O. D.; Sambeth, J.; Baronetti, G.; Mariño, F. Ce–Mn Mixed Oxides as Supports of Copper-and Nickel-Based Catalysts for Water–Gas Shift Reaction. *Fuel Process. Technol.* 2014, **119**, 67–73.

- (86)Kugai, J.; Subramani, V.; Song, C.; Engelhard, M. H.; Chin, Y. H. Effects of Nanocrystalline CeO₂ Supports on the Properties and Performance of Ni-Rh Bimetallic Catalyst for Oxidative Steam Reforming of Ethanol. *J. Catal.* 2006, **238**, 430–440.
- (87)Hernández, N.; Moreno, R.; Sánchez-Herencia, A. J.; Fierro, J. L. G. Surface Behavior of Nickel Powders in Aqueous Suspensions. *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 4470–4474.
- (88)Gawade, P.; Mirkelamoglu, B.; Ozkan, U. S. The Role of Support Morphology and Impregnation Medium on the Water Gas Shift Activity of Ceria-Supported Copper Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 18173–18181.
- (89)Yao, S. Y.; Xu, W. Q.; Johnston-Peck, a. C.; Zhao, F. Z.; Liu, Z. Y.; Luo, S.; Senanayake, S. D.; Martínez-Arias, a.; Liu, W. J.; Rodriguez, J. a. Morphological Effects of the Nanostructured Ceria Support on the Activity and Stability of CuO/CeO₂ Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, **16**, 17183.
- (90)González Araiza, D. D. *Tesis: Producción de H₂ por Reformación Húmeda de Etanol Utilizando Catalizadores Ni-CeO₂*, Universidad de Guadalajara, IF-UNAM Ciudad Universitaria, **2013**.
- (91)Caputo, T.; Lisi, L.; Pirone, R.; Russo, G. On the Role of Redox Properties of CuO/CeO₂ Catalysts in the Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Gases. *Appl. Catal. A Gen.* 2008, **348**, 42–53.
- (92)Metiu, H.; Chre, S.; Hu, Z.; Li, B.; Sun, X. Chemistry of Lewis Acid–Base Pairs on Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 10439–10450.
- (93)Yakimova, M. S.; Ivanov, V. K.; Polezhaeva, O. S.; Trushin, A. A.; Lermontov, A. S.; Tretyakov, Y. D. Oxidation of CO on Nanocrystalline Ceria Promoted by Transition Metal Oxides. *Chemistry (Easton)*. 2009, **427**, 186–189.
- (94)Royer, S.; Duprez, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *Chem. Cat. Chem.* 2011, **3**, 24–65.
- (95)Arbeláez, O.; Reina, T. R.; Ivanova, S.; Bustamante, F.; Villa, A. L.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. Mono and Bimetallic Cu-Ni Structured Catalysts for the Water Gas Shift Reaction. *Appl. Catal. A Gen.* 2015, **497**, 1–9.

Anexo

En esta sección se presentan gráficos asociados a las diferentes técnicas empleadas para el análisis estructural y fisicoquímico de los materiales propuestos.

Anexo	Página
A.1 Isotermas de adsorción física de N ₂ de las muestras 1D-CeNiX.	110
A.2. Rietveld de las muestras 1D-CeNiX.	111
A.3. Muestra de referencia NiO HT.	112
A.5. Isotermas de adsorción física de N ₂ de la serie de catalizadores soportados CuO/1D- CeNiX.	113
A.6. Publicaciones	114
A.7. Trabajos presentados en congresos internacionales	114
A.8 Trabajos presentados en congresos nacionales	115

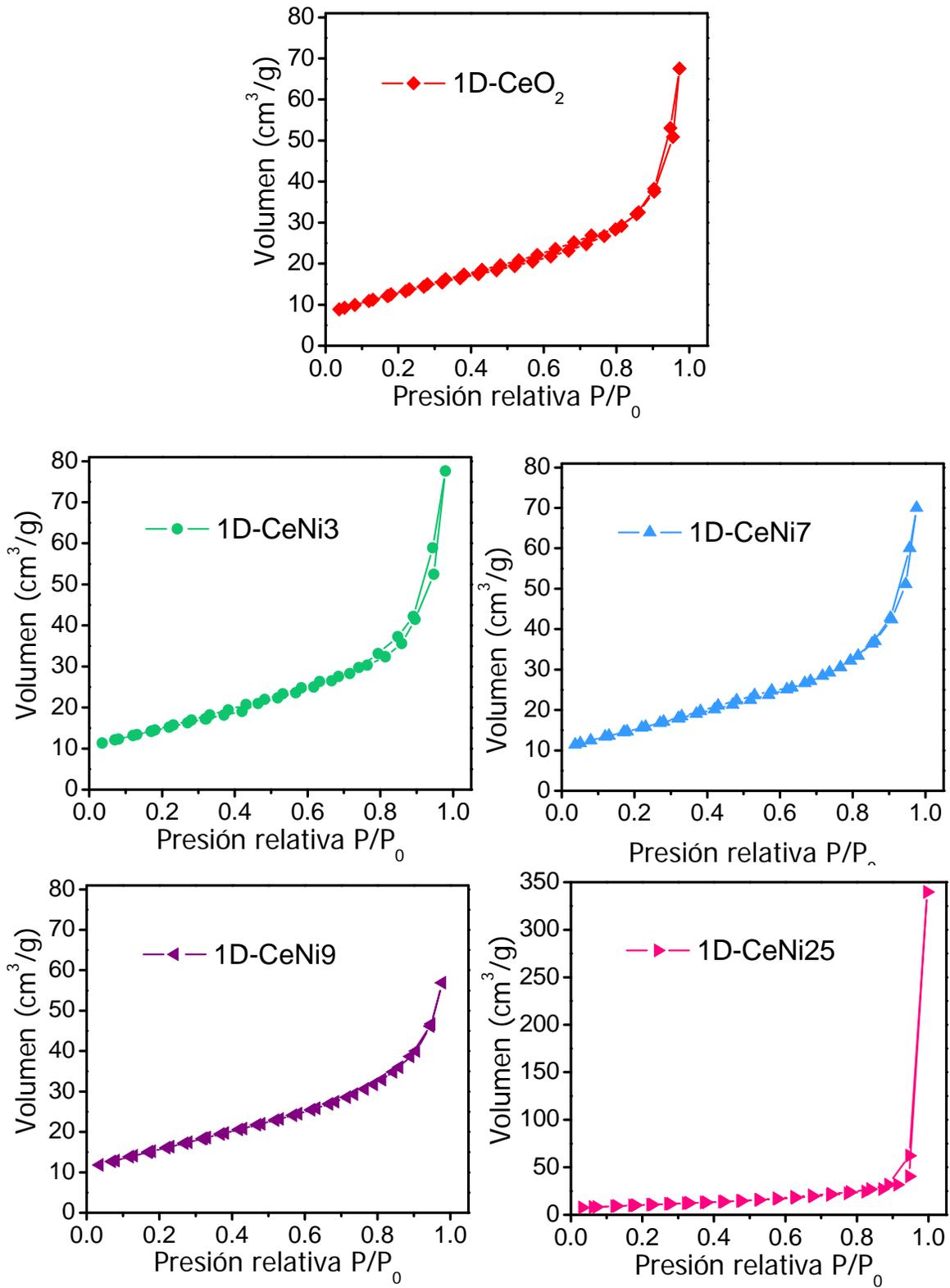
A.1. Isotermas de adsorción física de N_2 

Figura A.1. Isotermas de adsorción física de N_2 de las muestras 1D-CeNiX.

A.2. Refinamiento Rietveld

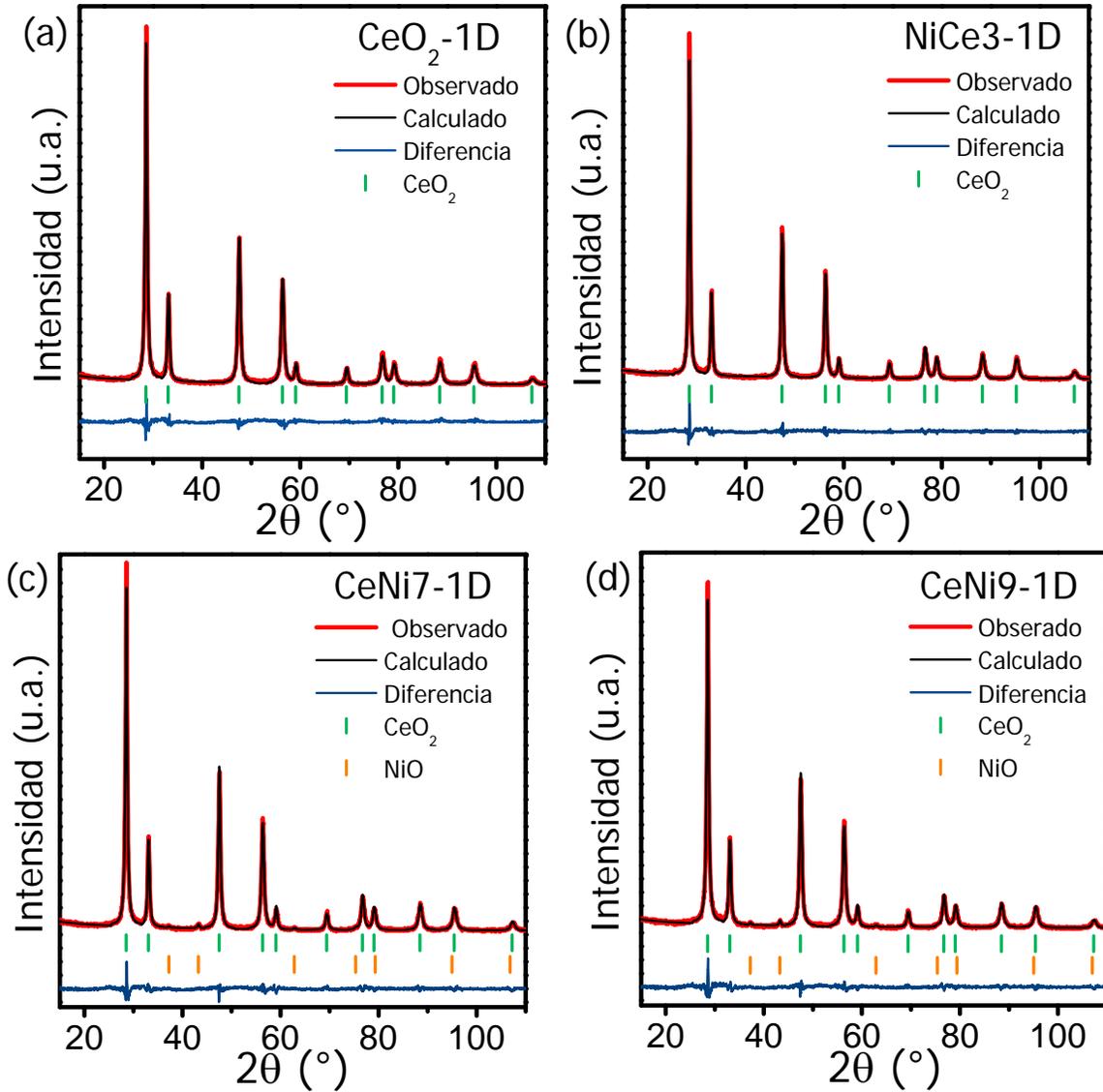


Figura A.2. Gráficas del refinamiento Rietveld de las muestras 1D-CeNiX.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2}$$

Donde:

$y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i

$y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el punto i

W_i es el peso asignado.

A.3 Muestra NiO-HT

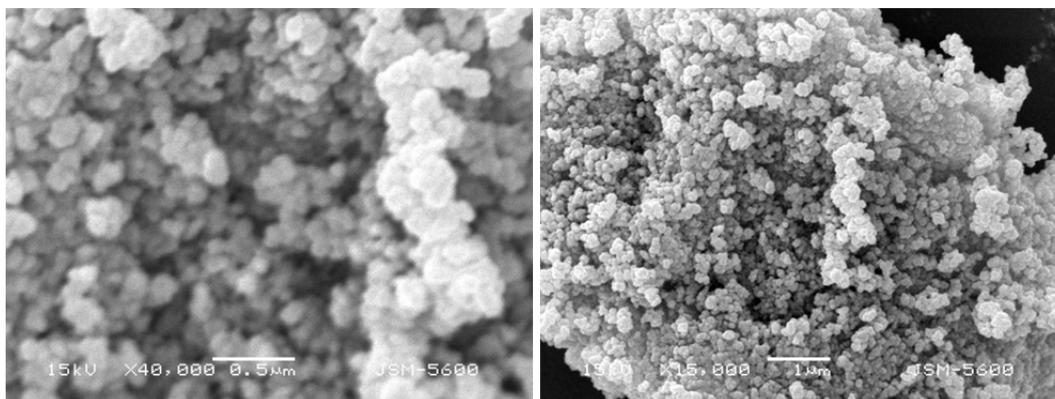


Figura A.3. Imágenes SEM de la muestra de referencia NiO-HT.

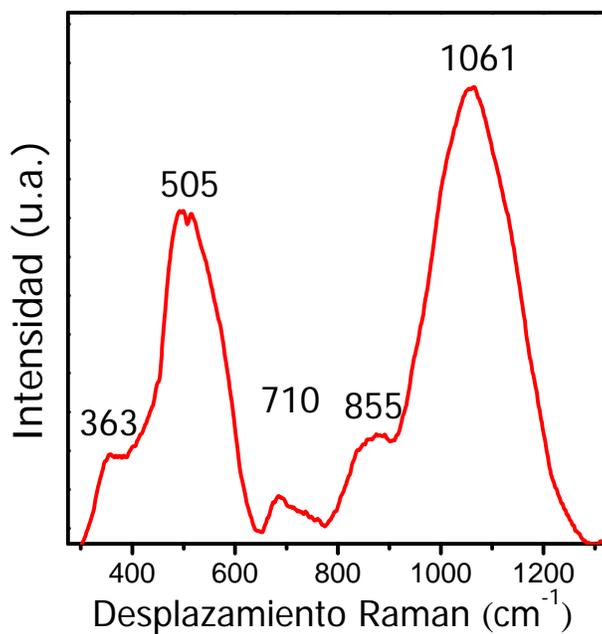


Figura A.4. Espectro Raman de la muestra de referencia NiO-HT

A.4. Catalizadores soportados Cu/1D-CeNiX

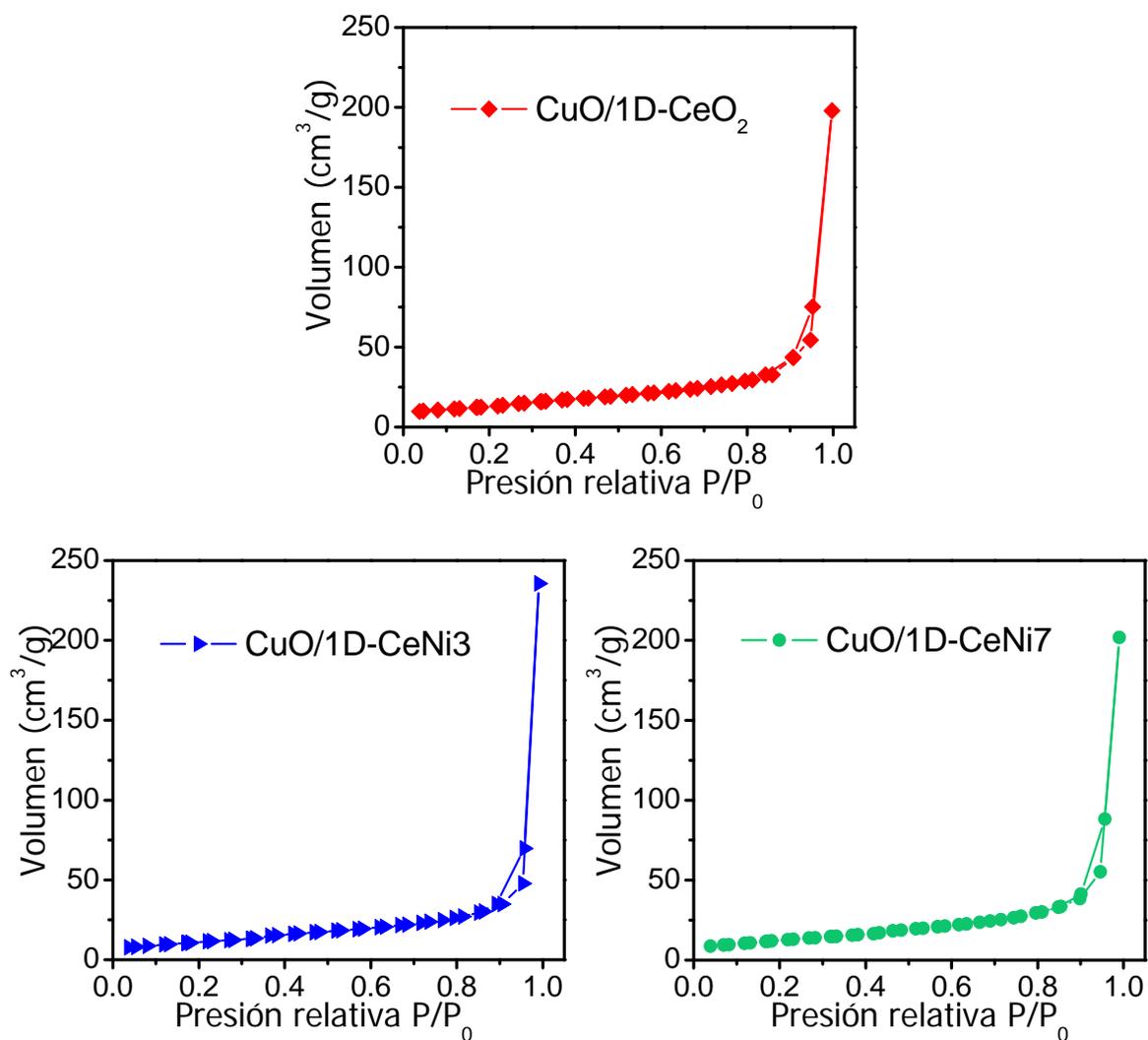


Figura A.5. Isothermas de adsorción física de N₂ de la serie de catalizadores soportados CuO/1D-CeNiX.

A.5 Publicaciones

1. Romero-Núñez, A.; Díaz, G. *High Oxygen Storage Capacity and Enhanced Catalytic Performance of NiO/Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} Nanorods: Synergy between Ni-Doping and 1D Morphology*. *RSC Adv.* **2015**, 5, 54571–54579. Factor de impacto 3.8.
2. Romero-Núñez, A.; Díaz, G.; Gómez-Cortés, A. *Influence of the Ni distribution on the Ni-CeO₂ one dimensional system for the water gas shift reaction*. (En preparación).

A.6 Trabajos presentados en congresos internacionales

1. 2013 Materials Research Society Fall Meeting and Exhibit, Boston, USA, Diciembre 2013. *Hydrothermal-synthesis and characterization of Ni_xCe_(1-x)O_{2-y} one-dimensional nanostructures*.
2. 18th International Microscopy Congress, Praga, República Checa, Septiembre 2014. *SEM, HRTEM and HAADF analysis of nickel-doped ceria nanorods obtained by hydrothermal method*.
3. 24th Biennial North American Catalysis Society Meeting, Pittsburgh, USA, Junio 2015. *Hydrothermal synthesis of Ni-doped ceria nanorods with enhanced OSC and catalytic performance*.
4. 24° International Materials Research Congress, Cancún, México, Agosto 2015. *Synergy between Ni-doping and 1D-morphology in Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} nanorods: enhanced OSC and catalytic properties*.
5. 16th International Congress of Catalysis, Beijing, Peoples Republic of China, Junio 2016. *Synergy between Ni-doping and 1D-morphology in Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ}: structural characterization and activity for WGS reaction*.
6. 25° International Materials Research Congress, Cancún, México, Agosto 2016. *Influence of the Ni distribution on the Ni-CeO₂ one dimensional system for the water gas shift reaction*.

A.7. Trabajos presentados en congresos nacionales

1. 5° Congreso de Alumnos de Posgrado de la UNAM, C.U., México, Marzo 2015.
Control simultáneo de composición y morfología en catalizadores heterogéneos a base de CeO₂.
2. Congreso Anual del Instituto de Física, Ciudad Universitaria, México, Abril 2015.
Catalizadores unidimensionales de CeO₂ dopado con níquel: control de composición y morfología.