

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA: I. Q. MIRNA BERENICE RODRÍGUEZ RUÍZ

TUTOR: Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2018



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Cedeño Caero Luis
Secretario:	Dra. Gutiérrez Alejandre Aída
1er. Vocal:	Dr. Arenas Alatorre Jesús Ángel
2do. Vocal:	Dra. Solís Casados Dora Alicia
3er. Vocal:	Dr. Zanella Specia Rodolfo

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) en Ciudad Universitaria, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

SUSTENTANTE:

I. Q. Mirna Berenice Rodríguez Ruíz

Agradecimientos

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia, un agradecimiento especial por su generosa asesoría, apoyo, respeto y confianza durante la realización de este proyecto de investigación.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) y a los Laboratorios Universitarios:

- Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA), por brindar la infraestructura para la síntesis y evaluación catalítica de los materiales y su caracterización mediante la técnica de Adsorción Física de N₂ y TPR.
- Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE), por la caracterización de los materiales mediante las técnicas de Espectroscopia UV-visible y Espectroscopia de dispersión Raman.

A la M. en C. Viridiana Maturano Rojas del LUNA del ICAT de la UNAM, por la caracterización de los materiales mediante la técnica de Adsorción Física de N₂, y por su capacitación y apoyo en el uso de los equipos del laboratorio. Al Dr. Alberto Sandoval García del ICAT de la UNAM, por su capacitación y apoyo en el uso del equipo de reacción en fase gas para las pruebas catalíticas.

A la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez del LUCE del ICAT de la UNAM, por la capacitación y apoyo en la caracterización de los materiales por Espectroscopia UV-visible y Espectroscopia de dispersión Raman.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, por el análisis de los materiales mediante Difracción de Rayos X.

Al Q. Rafael Iván Puente Lee del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la UNAM, por el análisis elemental de los materiales mediante EDS.

Al Arq. Diego Quiterio Vargas y al Fís. Roberto Hernández Reyes del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física (IF) de la UNAM, por la preparación de las muestras y su análisis por HRTEM y STEM, respectivamente.

Al M. en C. Javier Tadeo León del Laboratorio de Espectroscopia Atómica del Instituto de Geología de la UNAM por el análisis de los materiales mediante ICP-OES.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, a la Dra. Dora Alicia Solís Casados, al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y al Dr. Luis Cedeño Caero por sus valiosos comentarios y observaciones al presente trabajo.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el financiamiento otorgado a esta investigación a través del proyecto **DGAPA-PAPIIT IN-105416**.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado a esta investigación a través del proyecto **No. 1216 Atención a Problemas Nacionales 2015, "Nanocatalizadores para el control de contaminación en ambientes cerrados"** y por la beca otorgada durante mis estudios de maestría (**CVU: 774421**).

Siglas

BET	Brunauer-Emmet-Teller	
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	
BF	Bright-Field (Campo Claro)	
BRPS	Banda de Resonancia Plasmónica Superficial	
CDMX	Ciudad de México	
СТАВ	Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (Bromuro de	
	hexadeciltrimetilamonio)	
DF	Dark-Field (Campo Oscuro)	
DPF	Diesel Particulate Filter (Filtro de Partículas Diésel)	
DPU	Depósito-Precipitación con Urea	
EDS	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopía por	
	Dispersión de Energía de Rayos X)	
EPOC	Enfermedad Pulmonar Obstructiva Crónica	
FCC	Face Centered Cubic (Cúbica Centrada en las Caras)	
FID	Flame Ionization Detector (Detector de Ionización de Llama)	
GIF	Gatan Imaging Filter (Filtro de Imágenes Gatan)	

Ι

- HAADF High-Angle Annular Dark-Field (Detector Anular de Campo Oscuro de Alto Ángulo)
- **HRTEM** High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)
 - IARC International Agency for Research on Cancer (Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer)
 - ICAT Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología
 - **ICDD** International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Datos de Difracción)
 - **ICP** Inductively Coupled Plasma (Plasma Acoplado Inductivamente)
 - IF Instituto de Física
 - IIM Instituto de Investigaciones en Materiales
- **IUPAC** International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
- LUCE Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica
- LUNA Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental
- **OA** Oriented Attachment (Agregación Orientada)
- **OES** Optical Emission Spectrometry (Espectrometría de Emisión Óptica)
- **OMS** Organización Mundial de la Salud
- **OR** Ostwald Ripening (Maduración de Ostwald)
- **OSC** Oxygen Storage Capacity (Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno)
- PAH Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (Hidrocarburo Aromático Policíclico)
- **PM** Particulate Matter (Material Particulado)
- **SEDEMA** Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México
 - **SEM** Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
 - **STEM** Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión)

TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de Conductividad	
	Térmica)	
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de	
	Transmisión)	
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura	
	Programada)	
TWC	Three Way Catalyst (Catalizador de Tres Vías)	
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México	
VOC	Volatile Organic Compound (Compuesto Orgánico Volátil)	
WGS	Water Gas Shift (Desplazamiento del Gas de Agua)	
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)	
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México	

_

Símbolos

a	Parámetro de celda [Å]	
d	Diámetro promedio de nanopartícula metálica [nm]	
D	Tamaño promedio de cristal [nm]	
$\mathbf{d}_{\mathbf{p}}$	Diámetro promedio de poro [nm]	
λ	Longitud de onda [nm]	
NO _x	Óxidos de nitrógeno, incluye NO y NO2	
NP	Nanopartícula	
Ov	Vacancia de oxígeno	
PM _{0.1}	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a	
	0.1 μm	
PM _{2.5}	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a	
	2.5 μm	
PM ₁₀	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a	
	10 μm	
ppm	Partes por millón	
σ	Desviación estándar	

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

- **S**_{BET} Superficie específica determinada por el método BET [m²/g]
- SO_x Óxidos de azufre, incluye SO_2 y SO_3
- T_{50%} Temperatura de conversión del 50 % de hollín [°C]
- **V**_p Volumen de poro [cm³/g]
- % m/m Concentración másica (porcentaje masa/masa)
- % v/v Concentración volumétrica (porcentaje volumen/volumen)

Contenido

Siglas	I
Símbolos	V
Resumen	XI
1 Introducción	1
2 Antecedentes	5
2.1 Hollín: Generalidades	5
2.1.1 Material particulado	5
2.1.2 Fuentes de emisión de material particulado	6
2.1.3 Composición del hollín	8
2.1.4 Proceso de formación de hollín	8
2.2 Combustión de hollín	11
2.2.1 Combustión	11
2.2.2 Combustión de hollín sin catalizador	

CONTENIDO

2.2.2.1 Mecanismo de reacción sin catalizador13
2.2.3 Combustión de hollín en presencia de un catalizador14
2.2.3.1 Mecanismo de reacción en presencia de un catalizador 15
2.3 Catalizadores para la combustión de hollín19
2.3.1 Catalizadores para la combustión de hollín19
2.3.2 Catalizadores basados en CeO ₂ 20
2.3.2.1 Propiedades catalíticas del CeO220
2.3.2.2 Modificación de CeO ₂ con La ³⁺ 21
$2.3.2.3\ CeO_2\ nanoestructurado23$
2.3.3 Métodos de síntesis de CeO $_2$ y óxidos modificados26
2.3.3.1 Método de precipitación simple26
2.3.3.2 Método mecanoquímico27
2.3.3.3 Método hidrotermal 27
2.3.4 Catalizadores de oro y cobre soportados en CeO ₂ 28
2.3.4.1 Catalizadores de oro28
2.3.4.2 Catalizadores bimetálicos de Au-Cu
2.3.4.3 Método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU)
2.4 Nanopartículas bimetálicas de Au-Cu soportadas en CeO ₂ y Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂₋₈ 32
3 Hipótesis35
4 Objetivos
4.1 Objetivo general
4.2 Objetivos particulares
5 Desarrollo experimental39
5.1 Síntesis de soportes
5.1.1 Método de precipitación simple 41
5.1.2 Método mecanoquímico 41

CONTENIDO

5.1.3 Método hidrotermal 41
5.2 Síntesis de catalizadores42
5.3 Activación de los catalizadores44
5.4 Evaluación de la actividad catalítica44
5.4.1 Tipo de contacto45
5.4.2 Reacción de oxidación de hollín a temperatura programada45
5.5 Caracterización de los soportes y catalizadores46
5.5.1 Difracción de Rayos X (XRD)46
5.5.2 Adsorción física de N $_2$
5.5.3 Espectroscopía de dispersión Raman55
5.5.4 Espectroscopía UV-visible57
5.5.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)59
5.5.6 Microscopia Electrónica59
5.5.6.1 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)
acoplada a un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)59
5.5.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
(HRTEM) y Microscopia Electrónica de Barrido por Transmisión (STEM- HAADE) 60
6 Resultados y análisis de resultados
6 1 Caracterización de los soportes
6 1 1 Análisis elemental (FDS)
6 1 2 Difracción de Ravos X (XRD)
6 1 2 Espectroscopia Raman
6 1 4 Espectroscopia IIV-visible 68
6 1 5 Adsorción física de Na
6 2 Caracterización de los catalizadores
3 - curacterization action to cutanization to minimum minimum matrix 3

CONTENIDO

6.2.1 Análisis elemental (EDS)75
6.2.2 Microscopía Electrónica (HRTEM) y (STEM-HAADF)77
6.2.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)80
6.2.4 Espectroscopia UV-visible83
6.3 Evaluación de la actividad catalítica88
6.4 Discusión de resultados96
6.4.1 Modificación estructural de CeO₂ con La³+96
6.4.2 Método de preparación de los soportes97
6.4.3 Discusión general de resultados100
Conclusiones 101
Referencias 102
Nerer energy
Anexos
Anexos 113 Anexo A. Cálculos para la síntesis de catalizadores por el método DPU114 Anexo B. Efecto sinérgico Au-Cu en la reacción de oxidación de hollín. Influencia de la atmósfera gaseosa en la activación117 Anexo C. Datos selectos de ICP-OES Anexo D. Termogramas de los catalizadores monometálicos Au/CeO ₂ -h y
Anexos 113 Anexo A. Cálculos para la síntesis de catalizadores por el método DPU114 Anexo B. Efecto sinérgico Au-Cu en la reacción de oxidación de hollín. Influencia de la atmósfera gaseosa en la activación. 117 Anexo C. Datos selectos de ICP-OES 118 Anexo D. Termogramas de los catalizadores monometálicos Au/CeO ₂ -h y Cu/CeO ₂ -h
Anexos 113 Anexo A. Cálculos para la síntesis de catalizadores por el método DPU114 Anexo B. Efecto sinérgico Au-Cu en la reacción de oxidación de hollín. Influencia de la atmósfera gaseosa en la activación
Anexos113Anexo A. Cálculos para la síntesis de catalizadores por el método DPU
Anexos 113 Anexo A. Cálculos para la síntesis de catalizadores por el método DPU

Resumen

Este trabajo versa sobre la síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de nanopartículas bimetálicas de Au-Cu, depositadas en óxidos metálicos (CeO₂ y Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈), con el objetivo principal de definir al sistema catalítico que presente la menor temperatura de combustión de hollín.

Los óxidos metálicos utilizados como soporte fueron sintetizados por tres métodos: precipitación simple, mecanosíntesis e hidrotermal. El depósito de las nanopartículas bimetálicas se llevó a cabo de manera secuencial, mediante el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU). Los soportes fueron caracterizados mediante las técnicas siguientes: Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (análisis elemental EDS), Espectroscopia de dispersión Raman, Espectroscopia UV-visible, Adsorción física de N_2 y Difracción de Rayos X (XRD). Después del depósito de las nanopartículas, los materiales fueron caracterizados por EDS, Espectroscopia UV-visible con tratamiento térmico *in situ*, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión (STEM-HAADF). La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en la reacción de oxidación de hollín a temperatura programada, en presencia de aire y NO_x.

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

Los resultados indicaron que la modificación del CeO₂ con La³⁺ provocó cambios en las propiedades fisicoquímicas de los óxidos, como: el incremento de la superficie específica, la disminución del tamaño promedio de cristal y modificaciones en el parámetro de red, acompañadas de la formación de defectos en la estructura cristalina. La formación de defectos estructurales incrementó la capacidad de intercambio y almacenamiento de oxígeno en los óxidos (OSC) y les proporcionó mayor estabilidad térmica. Los catalizadores soportados en óxidos modificados con lantano mostraron una mejor actividad catalítica que los soportados en óxidos sin lantano, obteniéndose con ellos temperaturas de combustión del 50 % de hollín ($T_{50\%}$) más bajas.

Por otro lado, los métodos de preparación propuestos permitieron analizar el efecto de la morfología y las propiedades texturales de los óxidos metálicos sobre su desempeño catalítico. Se observó que la morfología presentada por los cristales tiene un mayor efecto sobre las propiedades *redox* de los óxidos de cerio, que la magnitud de su superficie específica. Los catalizadores soportados en materiales preparados por el método hidrotermal, con morfología definida (nanobarras y nanocubos), presentaron un mejor desempeño catalítico que los catalizadores soportados en materiales preparados por materiales preparados por mecanosíntesis y precipitación simple, al obtenerse con ellos valores menores de T_{50%}.

Todos los catalizadores sintetizados disminuyeron en más de 150 °C la T_{50%} de la reacción de oxidación de hollín sin presencia de un catalizador. El catalizador con mejores características catalíticas fue Au-Cu/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈-*h*, al presentar la T_{50%} más baja (T_{50%} = 334 °C), disminuyendo en 215 °C la T_{50%} del proceso sin presencia de catalizador.

1 Introducción

En las últimas décadas, el tema de la contaminación del aire, también llamada contaminación atmosférica, ha tomado mayor relevancia en la agenda de gobiernos y organizaciones internacionales debido a sus graves efectos en el medio ambiente y la salud. Según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), nueve de cada diez personas en el mundo respiran aire con altos niveles de contaminantes, y de acuerdo con estimaciones, siete millones de personas mueren cada año a causa de la contaminación del aire ambiental y doméstico [1].

El deterioro de la calidad del aire es un problema que afecta a muchas ciudades alrededor del mundo. Está estrechamente ligado con la alta demanda de servicios, transportes y energía; por lo tanto, actividades diarias como la agricultura, la industria, el transporte público y privado, la producción de energía eléctrica, e incluso cocinar y fumar, generan contaminantes atmosféricos [2, 3].

La contaminación del aire se asocia en primera instancia con el aire presente en espacios exteriores. Sin embargo, la calidad del aire en interiores ha cobrado importancia en todo el mundo, ya que diversos estudios [4, 5] indican que en espacios cerrados puede haber concentraciones más altas de contaminantes atmosféricos dañinos que en el exterior; los cuales, pueden ser generados dentro de

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

los espacios o pueden migrar desde una fuente externa [6, 7]. En zonas rurales, la mayor fuente de contaminación del aire interior es la utilización de carbón como combustible; en cambio, en los grandes centros urbanos, la mala calidad del aire interior se debe, en buena medida, a la infiltración y acumulación de contaminantes externos.

Los principales contaminantes en el aire de espacios cerrados son: el monóxido de carbono (CO), los compuestos orgánicos volátiles (VOC), los óxidos de nitrógeno y azufre (NO_x y SO_x, respectivamente), el radón, el material particulado (PM) y el humo ambiental de tabaco [2]. También son de gran importancia otros contaminantes como virus, moho y bacterias [2, 8]. La exposición a estos contaminantes se asocia con diversos daños a la salud, cuya gravedad depende de la concentración del contaminante, del nivel de exposición y las características de la población expuesta [8, 9].

El material particulado (PM) es un contaminante de sumo interés por su tamaño y su compleja composición. Dependiendo de la fuente generadora, puede contener sustancias altamente tóxicas que ingresan fácilmente al sistema respiratorio y se depositan en diversas regiones y tejidos de este. Las consecuencias de esta intrusión incluyen: el agravamiento de enfermedades cardiovasculares como infartos, cardiopatías, arritmias y arterioesclerosis; y la aparición de enfermedades pulmonares, como la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), infecciones respiratorias, el desarrollo y exacerbación del asma, inflamación pulmonar e hiperactividad de las vías respiratorias. En un informe emitido en octubre de 2013 por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el cáncer (IARC), se anunció que existe evidencia suficiente para establecer una relación causal entre la exposición al material particulado y el cáncer en los humanos, catalogándolo como carcinógeno del grupo 1 [10].

El ritmo de vida actual ocasiona que la mayoría de la población permanezca gran parte del día en espacios cerrados como: el hogar, las oficinas, las escuelas, los espacios de entretenimiento y el transporte público. De acuerdo con los datos presentados por Oh *et al.* [11], en Estados Unidos la gente pasa alrededor de 21 horas

1 INTRODUCCIÓN

del día en espacios cerrados y 1.3 horas en transporte; tendencia que se observa también en Corea del sur y Alemania. En nuestro país no se cuenta con una estadística similar; no obstante, según datos de la Encuesta Origen-Destino 2017, en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), la gente usa en promedio una hora para llegar al trabajo y una hora en regresar a su hogar [12]; por lo que se infiere que la distribución de estos tiempos en las grandes ciudades se comporta de manera similar.

Publicaciones recientes concluyen que en escuelas, oficinas y sistemas de transporte público, existe una acumulación importante de material particulado y otros contaminantes [5, 7, 11, 13]. En lo que respecta a la CDMX, de acuerdo con un estudio realizado en 2002 [14], en el que se analizó la exposición de los usuarios del transporte público (incluido el metro) a PM_{2.5}, CO y benceno, los niveles de PM_{2.5} medidos en un viaje variaron entre 12 y 137 μ g/m³, excediendo la concentración máxima de PM_{2.5} recomendada por la OMS (25 μ g/m³ en 24 horas [15]). Tomando en cuenta que el Metro de la CDMX tiene una gran afluencia de pasajeros (4.9 millones de pasajeros en un día laborable [16]), la mala calidad del aire interior representa un problema de salud importante.

Con base en lo anterior, resulta indispensable implementar estrategias de mejoramiento de la calidad del aire de interiores. Una alternativa, es la utilización de filtros limpiadores del aire dentro de los espacios cerrados con poca ventilación. La constante acumulación de partículas exige una regeneración continua de los filtros, la cual se lleva a cabo mediante la combustión del material capturado a altas temperaturas (alrededor de 600 °C [17]). Este proceso a menudo daña a los filtros. Por ello, es necesario diseñar sistemas que, mediante un recubrimiento catalítico con materiales activos en la reacción de oxidación del material particulado, faciliten la regeneración del filtro a bajas temperaturas.

Los catalizadores más usados en reacciones de oxidación de material particulado son los metales nobles soportados, como Pt, Ru e Ir [18-21], los óxidos tipo perovskita [22-24], los óxidos metálicos de Cu, Mg, Zn, Co, V, y Mn [25-31], y los materiales basados en óxido de cerio [30, 32, 33]. En la literatura ha sido

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

ampliamente reportado que los catalizadores basados en nanopartículas de oro presentan una buena actividad en reacciones de oxidación de CO a temperatura ambiente o inferior, superando la actividad de otros metales nobles [34-36], lo que los hace buenos candidatos para la degradación de material particulado a bajas temperaturas. Además, investigaciones recientes [37, 38] indican que materiales basados en nanopartículas de oro presentan buena actividad en la reacción de combustión de material particulado; no obstante, su desempeño catalítico depende fuertemente del tamaño de partícula y del material en el que se depositan. La estabilidad térmica de las nanopartículas de Au es baja, es decir, que a alta temperatura las nanopartículas tienden a sinterizar [37-39]; dos estrategias interesantes de estabilización térmica son la modificación de la interacción soporte-NP y la formación de nanopartículas bimetálicas.

De manera que, en el presente trabajo, como parte del proyecto CONACyT "Nanocatalizadores para el control de contaminación en ambientes cerrados", se sintetizaron catalizadores bimetálicos basados en oro y soportados en óxidos de cerio, buscando disminuir la temperatura de combustión del material particulado (hollín), a fin de definir un sistema de interés para estudios futuros. En el capítulo 2 se presentan los antecedentes y fundamentos teóricos del proyecto de investigación; en los capítulos 3 y 4 se presentan las hipótesis y los objetivos, respectivamente; en el capítulo 5 se describe la metodología experimental de la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores; en el capítulo 6 se muestran los resultados de la caracterización y la evaluación catalítica de los catalizadores, acompañados de su análisis correspondiente; finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo.

2 Antecedentes

2.1 Hollín: Generalidades

2.1.1 Material particulado

Se conoce como material particulado a la mezcla de partículas sólidas y líquidas que se encuentran suspendidas en el aire; el polvo, el hollín y el humo son ejemplos de estas partículas. Su composición, tamaño y forma es diversa y depende directamente de su fuente de emisión y mecanismo de formación [40]. Las partículas suspendidas son contaminantes atmosféricos con un alto impacto en la salud y en el medio ambiente; se sabe que contribuyen al calentamiento global, al deshielo de los glaciares y al aumento de la prevalencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares en la población [15, 41].

Las partículas suspendidas pueden ser clasificadas conforme a varios criterios, siendo los más comunes su origen y tamaño. Conforme a su origen, las partículas pueden ser primarias, que se emiten directamente a la atmósfera; o secundarias, que se forman en la atmósfera como resultado de reacciones químicas entre contaminantes primarios (como los SO_x, NO_x, VOC y el amoniaco) con algunos elementos presentes en la atmósfera [40]. En cuanto a su tamaño, se utiliza el diámetro aerodinámico como criterio de clasificación. El tamaño de las partículas

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

suspendidas en el aire varía entre 0.005 μ m y 100 μ m [42]; sin embargo, la atención se ha centrado en las partículas con diámetros aerodinámicos menores a 10 μ m porque poseen el tamaño adecuado para ser inhaladas por el sistema respiratorio (figura 2.1) [15, 43]. Según su tamaño, las partículas de esta fracción inhalable se agrupan en tres categorías: PM₁₀ o partículas gruesas (diámetro aerodinámico menor o igual 10 μ m), PM_{2.5} o partículas finas (diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 μ m) y PM_{0.1} o partículas ultrafinas (diámetro de difusión de partícula menor o igual a 0.1 μ m) [43, 44].



Figura 2.1 Tamaño comparativo de las partículas PM₁₀ y PM_{2.5}. Adaptado de [44].

En México, la concentración de partículas suspendidas está regulada por medio de la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014: Salud ambiental, valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire ambiente y criterios para su evaluación; la cual establece los valores límite permisibles de la concentración de partículas suspendidas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire (tabla 2.1).

2.1.2 Fuentes de emisión de material particulado

El material particulado se genera en fuentes naturales, como resultado de procesos geológicos e incendios forestales; y en fuentes antropogénicas, como resultado de las actividades humanas. Estas últimas se subdividen en fuentes

móviles (v. g. los vehículos automotrices) y fuentes fijas o estacionarias (v. g. las instalaciones industriales) [2, 17, 41].

Contaminante	Exposición	Valor límite Indicador con el que se evalúa
Partículas PM ₁₀	Aguda (24 horas)	75 μg/m³ Máximo
	Crónica (Anual)	40 μg/m³ Promedio anual
Partículas PM _{2.5}	Aguda (24 horas)	45 μg/m³ Máximo
	Crónica (Anual)	12 μg/m³ Promedio anual

 $\label{eq:2.1} Tabla \ 2.1 \ Valores \ limite \ permisibles \ de \ la \ concentración \ de \ partículas \ suspendidas \ PM_{10} \ y \ PM_{2.5} \ en \ el \ aire \ ambiente, \ establecidos \ en \ la \ NOM-025-SSA1-2014 \ [9].$

Según datos de la SEDEMA [45], en la CDMX, la contribución de emisiones contaminantes de partículas por sector, está distribuida de la manera siguiente:

PM10: Transporte 32 %, Industria 12 % Residencial, comercios y servicios 5 %, Otros 51 %.

PM_{2.5}: Transporte 33 %, Industria 17 %, Residencial, comercios y servicios 8 %, Otros 42 %.

Los vehículos que utilizan diésel como combustible generan el 8 % de las PM₁₀ y el 11 % de las PM_{2.5}. La industria química y la fabricación de productos a base de minerales no metálicos (*v. g.* cemento, concretos y cal) son los mayores emisores de partículas en el sector industrial, aportando el 7 % de las PM₁₀ y el 10 % de las PM_{2.5}. El paso vehicular sobre las avenidas ocasiona la dispersión del material particulado depositado en ellas, esto contribuye con el 30 % de las PM₁₀ y el 13 % de las PM_{2.5} suspendidas.

De manera que, una gran parte de las partículas suspendidas en la CDMX corresponde a hollín que proviene de la combustión, en condiciones deficientes de oxígeno, de combustibles fósiles, carbón, madera, aceites y diversos materiales que contienen carbono, en actividades industriales y de transporte.

2.1.3 Composición del hollín

La composición de las partículas de hollín depende directamente de la fuente de emisión. Por ejemplo, las partículas que provienen de vehículos que utilizan gasolina como combustible, están formadas por carbón orgánico (26-88 %), carbón elemental y pequeñas trazas de metales y sulfatos; las partículas que provienen de vehículos que utilizan diésel como combustible, están compuestas por carbón elemental (70-80 %), hidrocarburos pesados (13-23 %) y sulfatos [40]. De acuerdo con los resultados presentados por Gómez-Perales [14], las PM_{2.5} emitidas por el transporte público terrestre en la CDMX están compuestas por carbón elemental (11 %), carbón orgánico (37 %), sulfato de amonio (21 %), nitrato de amonio (4 %), material geológico (13 %) y elementos no cristalinos (3 %).

El carbón orgánico se refiere al carbono presente en los compuestos orgánicos. El carbón elemental, también conocido como carbono negro, corresponde a las partículas formadas únicamente por átomos de carbono. Los sulfatos se originan por la oxidación del SO₂ (el más común es el sulfato de amonio (NH₄)₂SO₄). Los nitratos más comunes (NH₄NO₃) se forman por la neutralización de vapores de HNO₃ con NH₃. Las trazas metálicas pueden corresponder a elementos como Pb, Ni, Zn, Fe, Cd, As. Algunos compuestos orgánicos están presentes en muy bajas concentraciones pero son de gran importancia por sus efectos nocivos en la salud; estos compuestos son: los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y los VOC (hidrocarburos alifáticos, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos) [40, 46, 47].

2.1.4 Proceso de formación de hollín

En los motores diésel, la formación del hollín se lleva a cabo a temperaturas de entre 700 °C y 2500 °C, y a una presión comprendida entre 50 y 100 atm [47]. Aunque no existe un consenso en el mecanismo de formación de hollín, diversas fuentes consideran seis procesos principales: pirólisis, nucleación, crecimiento superficial, coalescencia, agregación y oxidación (figura 2.2) [47, 48].

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica, en el que cambia la estructura molecular de los componentes orgánicos en el combustible, en condiciones deficientes de oxígeno y a alta temperatura. En este proceso se da paso

a la formación de los precursores (o bloques de construcción) de las partículas de hollín. La pirólisis depende fuertemente de la concentración de oxígeno, la temperatura y la presión. Los productos principales de este proceso son: hidrocarburos insaturados (principalmente etino o acetileno), poliacetilenos y PAH.



Figura 2.2 Proceso de formación de hollín. Adaptado de [49].

La nucleación se lleva a cabo cuando los productos en fase gaseosa de la pirólisis comienzan a formar partículas pequeñas, denominadas núcleos (1-2 nm). Posteriormente, se da paso al proceso de crecimiento superficial, en el que los precursores se agregan a la superficie de los núcleos hasta alcanzar un tamaño de 10-30 nm. Simultáneamente al proceso de crecimiento superficial se lleva a cabo el proceso de coalescencia, el cual implica la colisión y unión de núcleos para formar partículas de mayor tamaño. Las partículas formadas en estos dos procesos se conocen como partículas primarias de hollín y tienen una forma semiesférica (figura 2.3) [50].

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN



Figura 2.3 Micrografía TEM de una muestra de hollín real [51].

Las partículas primarias de hollín se unen formando largas cadenas ramificadas durante el proceso de agregación (también conocido como aglomeración). Los agregados de partículas resultantes tienen un tamaño de entre 100 nm y 10 μ m, y pueden contener hasta 200 partículas primarias, que permanecen unidas conservando su identidad y forma original [41, 47, 49, 52].

El proceso de oxidación implica la conversión del carbón y los componentes orgánicos de las partículas de hollín, en productos de combustión como CO, CO_2 y H₂O. Tiene lugar en la superficie de las partículas de hollín y sucede en todas las etapas de formación, desde la pirólisis hasta la agregación. La eficiencia de la oxidación depende de la temperatura y el tiempo que las partículas permanecen en el medio oxidante. Una parte de las partículas de hollín no es completamente oxidada antes de formar parte de los gases de escape. En el escape, la temperatura es inferior y limita la oxidación de las partículas, favoreciendo procesos de adsorción y condensación de sustancias mezcladas con el vapor de agua (como los sulfatos y nitratos) y VOC, en la superficie de las partículas [41, 47, 53].

Las partículas de hollín frescas contienen una mayor cantidad de VOC que el hollín envejecido (entre el 10 y el 90 % del total de la masa) [54]. Algunos estudios indican que el hollín colectado de un motor diésel contiene grandes cantidades de hidrocarburos adsorbidos (cerca del 25 %) mientras que el hollín modelo, como el desarrollado por Degussa, *Printex U*, solamente contiene el 6 % [55].

Con el objetivo de disminuir la emisión de partículas durante el proceso de combustión de diésel, se han implementado diversas técnicas de control del material particulado (técnicas precombustión y poscombustión), que contemplan la modificación de los combustibles con aditivos oxigenados, cambios en los parámetros de operación de la maquinaria (presión y tiempo de inyección), y la implementación de filtros de los gases de escape (DPF), en los que la regeneración del filtro se lleva a cabo mediante la combustión catalítica del hollín atrapado [47].

2.2 Combustión de hollín

2.2.1 Combustión

Se conoce como combustión a la reacción química oxidativa, de carácter exotérmico, entre un material combustible y un comburente (como el oxígeno). Para que la combustión comience es necesario que el material combustible alcance la energía de activación necesaria, lo que se logra a la temperatura de ignición.

Si el combustible es carbón y el comburente es aire, durante el proceso de combustión en presencia de aire en exceso, la energía química del carbón se convierte en energía térmica y el producto principal es CO_2 (y H_2O si hay presencia de hidrocarburos en el carbón), (reacción 2.1). Cuando la cantidad de O_2 se reduce, se libera menos energía térmica y aparecen nuevos productos gaseosos como el CO; entonces se dice que la combustión es incompleta (reacción 2.2). El monóxido de carbono también puede reaccionar con oxígeno para formar CO_2 (reacción 2.3).

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$
 (Reacción 2.1)

 $C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \to CO_{(g)}$ (Reacción 2.2)

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \to CO_{2(g)}$$
 (Reacción 2.3)

La energía de activación para la reacción entre el carbón y oxígeno ha sido reportada en la literatura y su valor se encuentra entre 3-80 kcal/mol. En el caso del hollín modelo *Printex U*, la energía de activación ha sido reportada con un valor de

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

40 kcal/mol [55]. Se sabe que en la combustión de hollín, la temperatura de ignición decrece cuando el contenido de oxígeno se incrementa [50, 56]. A cierta temperatura, la energía térmica liberada por la reacción llega a ser tan alta que la velocidad de combustión aumenta de manera incontrolada; cuando esto sucede, la temperatura de la zona de reacción aumenta muy rápidamente y como resultado el hollín se inflama [50]. De modo que la rapidez de combustión y la integridad de la reacción dependen de manera importante de la concentración de comburente y la temperatura.

2.2.2 Combustión de hollín sin catalizador

La reacción de combustión de hollín es una reacción heterogénea (S-G) en donde los reactivos se encuentran en distintas fases: la partícula de hollín en fase sólida y las moléculas de comburente (principalmente O_2) en fase gaseosa. La reacción se lleva a cabo en la interfase sólido-gas.

Según los estudios cinéticos realizados por Ahlström y Odenbrand [50], la reacción entre el oxígeno y el carbón de las partículas de hollín, puede ser descrita como una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, en la cual se consideran tres etapas de reacción: la adsorción de reactivos en la superficie, en la que se lleva a cabo la formación de compuestos intermediarios inestables y muy activos; la reacción superficial, en donde los compuestos intermediarios reaccionan con el oxígeno para formar productos estables; y finalmente, la desorción de los productos. Estudios posteriores del proceso de combustión de hollín concuerdan con lo propuesto por Ahlström y Odenbrand; de forma que, la opinión general considera que se lleva a cabo la formación de un complejo de superficie intermediario, entre el carbón y el oxígeno, antes de que los productos gaseosos CO y CO₂ sean formados [50].

Las partículas de hollín están constituidas por un núcleo carbonoso y moléculas adsorbidas en su superficie (compuestos orgánicos y materia inorgánica). La adsorción de las moléculas de oxígeno se lleva a cabo en los sitios activos de la superficie de la partícula de hollín. Los sitios activos en el hollín pueden ser los defectos y bordes de la materia orgánica o la materia inorgánica adsorbida (que incluso puede tener actividad catalítica) [57]. Se sabe que en la reacción de oxidación de hollín no solo participa el oxígeno gaseoso como agente oxidante: los grupos hidroxilo OH-, los NO_x y el H₂O también tienen participación en las reacciones de combustión [58]. Se ha reportado que los complejos superficiales de oxígeno no sólo se forman en presencia de oxígeno gaseoso, sino que también se forman en presencia de los otros agentes oxidantes [59].

2.2.2.1 Mecanismo de reacción sin catalizador

Haynes y colaboradores [60], propusieron un mecanismo de reacción en el que participan complejos superficiales de oxígeno mediante el modelo clásico de *turnover* o de rotación. A continuación se presentan los principales pasos de este mecanismo:

$$-C + O_{2(g)} \rightarrow -C(O_2)^{\#}$$
 (Reacción 2.4)

$$-C(O_2)^{\#} + O_{2(g)} \rightarrow -C(O) + \underline{CO_2}, CO_{(g)}$$
 (Reacción 2.5)

$$-C(0_2)^{\#} \rightarrow -C(0) + C0_2, \underline{C0}_{(g)}$$
 (Reacción 2.6)

$$-C(0) \rightarrow -C + CO_2, CO_{(g)}$$
 (Reacción 2.7)

Donde –C representa a los sitios de carbón activo, y – $C(O_2)^*$ y –C(O) representan a los complejos metaestable y estable en la superficie del carbón, respectivamente. Las especies gaseosas subrayadas son los productos predominantes.

En este mecanismo el paso inicial es la adsorción *no disociativa* de una molécula de oxígeno en un sitio de carbón activo (reacción 2.4), lo cual conduce a la formación de un complejo superficial de oxígeno metaestable; la rapidez de reacción se incrementa cuando la temperatura y la presión parcial de oxígeno aumentan. En la segunda reacción (reacción 2.5), el complejo metaestable es estabilizado en presencia de O_2 gaseoso. Alternativamente, los complejos metaestables que permanecen en la superficie después de la exposición a O_2 gaseoso, pueden reordenarse o isomerizarse en formas termodinámicamente más estables con posible liberación de CO y CO₂ (reacción 2.6). La última reacción (reacción 2.7) representa la desorción endotérmica de los complejos estables, en la que se renuevan sitios de carbón activo cuando un átomo de carbono superficial se consume en la formación de CO o CO₂, de manera que se permite acceder a capas inferiores de átomos. La cantidad de intermediarios superficiales depende fuertemente del tipo de partícula de hollín (*i. e.* de su composición), de la temperatura de la partícula durante la exposición al oxígeno y del tiempo que el carbono estuvo expuesto al oxígeno.

Posteriormente, este mecanismo se modificó asumiendo la existencia de dos tipos de sitios activos en el carbón: los sitios del tipo A (reacción 2.4a), que son muy reactivos en términos de adsorción de oxígeno y se saturan rápidamente en las primeras etapas de la reacción a temperaturas bajas (debajo de 300 °C); y los sitios del tipo B (reacción 2.4b), que están involucrados en los siguientes pasos del mecanismo de reacción a temperaturas por arriba de los 300 °C [59, 60].

$$-C + O_{2(g)} \rightarrow -C(O_2)^{\#}$$
 Complete del tipo A (Reacción 2.4a)

$$-C + O_{2(g)} \rightarrow -C(0) + CO_{(g)}$$
 Complete del tipo B (Reacción 2.4b)

Existen otros mecanismos que consideran las posibles reacciones entre varios sitios activos de carbón, las moléculas de oxígeno gaseoso y los complejos superficiales; y toman en cuenta las diversas etapas de migración de los complejos estables en la superficie y su desorción en forma de CO y CO₂. Uno de estos mecanismos es el propuesto por Campbell y Mitchell [61], en el que se incluyen 11 pasos.

2.2.3 Combustión de hollín en presencia de un catalizador

La catálisis es pieza clave en las transformaciones químicas; la mayoría de las síntesis industriales, y casi todas las reacciones biológicas, requieren la presencia de un catalizador. Hoy en día, la catálisis es la herramienta tecnológica más importante en la protección del medio ambiente [62].

Un catalizador modifica la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química, sin alterar su equilibrio termodinámico, por medio de una ruta de reacción alterna que requiere una menor energía de activación. En reacciones con más de un producto posible, un catalizador puede brindar selectividad hacia los productos deseados.

Pueden distinguirse dos tipos principales de procesos catalíticos: homogéneos y heterogéneos. En los procesos de catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos están en la misma fase. En los procesos de catálisis heterogénea, el catalizador y los reactivos se encuentran en distintas fases; por lo regular, los catalizadores son sólidos y los reactivos se encuentran en fase líquida y/o gaseosa. En las reacciones catalíticas heterogéneas, se ven involucrados los fenómenos superficiales de adsorción y desorción; en donde uno o más reactivos se adsorben químicamente en la superficie del catalizador (adsorción química o quimisorción), se lleva a cabo la reacción superficial y finalmente los productos son desorbidos.

La reacción de oxidación de hollín en presencia de un catalizador es un proceso catalítico heterogéneo sólido-sólido-gas (S-S-G); en el que la partícula de hollín se encuentra en fase sólida, al igual que el catalizador, y los reactivos oxidantes se encuentran en fase gaseosa ($v. g. O_2$ y NO₂).

2.2.3.1 Mecanismo de reacción en presencia de un catalizador

El mecanismo detrás de la reacción de oxidación catalítica de hollín es difícil de estudiar debido a la complejidad de los procesos involucrados; no obstante, el fenómeno catalítico en la oxidación de hollín puede ser analizado de forma simplificada según el contacto hollín-catalizador [33, 49].

El contacto directo, como su nombre lo indica, involucra un contacto físico directo entre la partícula de hollín y el catalizador. Dada la cercanía de los dos sólidos, el catalizador puede actuar como un donador de especies de *oxígeno activo* que reaccionan con el hollín. Este mecanismo *redox* se conoce como Mars-Van Krevelen y requiere que los metales presentes en el catalizador puedan oscilar entre dos estados de oxidación. En una primera etapa, los átomos de carbono de la superficie de la partícula de hollín (–C) reaccionan con los átomos de oxígeno de los óxidos metálicos de la superficie del catalizador (–MO), de manera que el catalizador se reduce (–M) (reacciones 2.8 y 2.9). En la segunda etapa el metal reducido reacciona con oxígeno molecular y vuelve a su estado de oxidación original (reacción 2.10).

Primera etapa

$$-C + 2(-M0) \rightarrow CO_{2(g)} + 2(-M)$$
 (Reacción 2.8)
 $-C + (-M0) \rightarrow CO_{(g)} + (-M)$ (Reacción 2.9)

Segunda etapa

$$2(-M) + O_{2(g)} \rightarrow 2(-M0)$$
 (Reacción 2.10)

En el contacto indirecto, el catalizador actúa sin tener un contacto físico cercano con el catalizador, por medio de especies móviles reactivas (más reactivas que el O_2). Estas especies pueden ser NO_2 y O_{ads} . En catalizadores con contacto indirecto existen dos principales mecanismos: el mecanismo en fase gaseosa asistido por NO_x y el mecanismo *spillover*. En el mecanismo en fase gaseosa asistido por NO_x se propone al NO_2 gaseoso como una especie móvil reactiva que, mediante el ciclo de oxidación $NO:NO_2$, acelera la combustión de hollín. El mecanismo *spillover* considera que algunos catalizadores pueden disociar al oxígeno y las especies reactivas resultantes migran sobre la superficie catalítica hasta la partícula de hollín (figura 2.4).



Figura 2.4 Mecanismo spillover en la reacción de oxidación catalítica de hollín [49].

2 ANTECEDENTES

El tipo de contacto entre el catalizador y el hollín controla los mecanismos que estarán involucrados en la reacción. Por ejemplo, Mul y colaboradores reportaron que en presencia de V_2O_5 y MoO₃, se lleva a cabo un mecanismo *redox* y *spillover* de manera simultánea cuando el contacto entre el catalizador y el hollín es cercano (*tight contact*); mientras que, en contacto lejano (*loose contact*), sólo ocurre el mecanismo *spillover* [63].

Shangguan *et al.* [56] proponen un mecanismo de reacción catalítica *spillover*, muy similar al propuesto por Moulijn y Kapteijn [64]. En este mecanismo, el oxígeno gaseoso es adsorbido *disociativamente* en la superficie del catalizador (reacción 2.11); la especie formada (O_{ads}) migra y ataca el sitio reactivo libre del carbón (–C) para producir el complejo intermediario C*[O] (reacción 2.12); este intermediario reacciona con oxígeno adsorbido O_{ads} (reacción 2.13) o con oxígeno gaseoso (O_2) (reacción 2.14) y se produce CO_2 , dejando sitios reactivos libres renovados.

$$0_{2(g)} \leftrightarrow 20_{ads}$$
 (Reacción 2.11)

$$-C + 0_{ads} \rightarrow C^*[0]$$
 (Reacción 2.12)

$$C^*[0] + O_{ads} \rightarrow -C + CO_{2(g)}$$
 (Reacción 2.13)

$$C^*[0] + \frac{1}{2}O_{2(g)} \to -C + CO_{2(g)}$$
 (Reacción 2.14)

Si existen óxidos de nitrógeno en la atmósfera gaseosa de la reacción, esta puede llevarse a cabo por un mecanismo asistido por NO_x simultáneamente al de *spillover* [65]. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la velocidad de reacción de oxidación de hollín en presencia de NO_x y O_2 es mayor que en las reacciones por separado entre hollín y O_2 , y hollín y NO_x ; de manera que la presencia de NO_x favorece la oxidación de hollín.

En el mecanismo asistido por NO_x, la molécula de NO en fase gaseosa se adsorbe *no disociativamente* en la superficie del catalizador, formando la especie

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

 NO_{ads} (reacción 2.15); posteriormente ataca al sitio reactivo libre del carbón (–C), dando paso a la formación de un complejo superficial C*[N, O] (reacción 2.16). También es posible la reacción de la especie NO_{ads} con un complejo superficial previamente formado, produciendo un par de complejos superficiales de nitrógeno C*[N] (reacción 2.17), que pueden dar lugar a la formación de nitrógeno gaseoso (reacción 2.18). Al unir las reacciones 2.17 y 2.18 se obtiene la reacción 2.19; sin embargo, debe considerarse que, según observaciones experimentales, no se produce de manera equivalente CO_2 y N_2 , como lo indica esta reacción.

$$\begin{split} \text{NO}_{(\text{g})} &\to \text{NO}_{\text{ads}} & (\text{Reacción 2.15}) \\ -\text{C} + \text{NO}_{\text{ads}} &\to \text{C}^*[\text{N}, 0] & (\text{Reacción 2.16}) \\ 2(-\text{C}) + \text{C}^*[\text{N}, 0] + \text{NO}_{\text{ads}} &\to \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{C}^*[\text{N}] & (\text{Reacción 2.17}) \\ 2\text{C}^*[\text{N}] &\to \text{N}_{2(\text{g})} + 2(-\text{C}) & (\text{Reacción 2.18}) \\ \end{array}$$

$$C^*[N,0] + NO_{ads} \rightarrow CO_{2(g)} + N_{2(g)}$$
(Reacción 2.19)

Existen otras reacciones que involucran a la molécula de NO, sin necesidad de una previa adsorción, (reacciones 2.20 y 2.21), y a la molécula de NO₂ (reacciones 2.22 y 2.23). En el caso del NO₂, la molécula se forma (reacción 2.22) y se adsorbe en la superficie del catalizador (reacción 2.23) para dar lugar a especies oxidantes activas que forman parte de los pasos del mecanismo previamente descrito.

$$NO_{(g)} + C^{*}[N,0] + 2(-C) \rightarrow CO_{2(g)} + 2C^{*}[N]$$
 (Reacción 2.20)

$$NO_{(g)} + C^{*}[N] \rightarrow N_{2(g)} + C^{*}[0]$$
 (Reacción 2.21)

$$NO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)}$$
(Reacción 2.22)

 $NO_{2(g)} \rightarrow NO_{ads} + O_{ads}$ (Reacción 2.23)

2.3 Catalizadores para la combustión de hollín

2.3.1 Catalizadores para la combustión de hollín

A partir de la década de los ochenta, la combustión catalítica de hollín ha sido objeto de muchos trabajos de investigación. En la actualidad existe una amplia gama de catalizadores para la reacción de oxidación de hollín; una gran parte de ellos son catalizadores soportados.

En los catalizadores soportados, la fase activa, es decir, el componente con propiedades catalíticas (un metal puro, una aleación metálica, un óxido metálico o un sulfuro), se encuentra disperso en un material que actúa como soporte. Los soportes pueden ser inertes o poseer actividad catalítica en la reacción de interés. Las principales cualidades de un soporte son: contar con buena resistencia mecánica, estabilidad térmica y tener una alta superficie específica para que la fase activa pueda tener buena dispersión.

Hacia el año 2000, los sistemas desarrollados tenían una fase activa compuesta por Cu/K/M(Cl) (M: V, Mo y Nb) y presentaban buena actividad a bajas temperaturas [49, 66, 67]. La buena actividad de estos materiales fue relacionada con la movilidad y volatilidad del cloruro presente en el cobre activo del catalizador; no obstante, esa evaporación representaba una limitación, pues para evitar la evaporación total de los compuestos del catalizador, este debía mantenerse por debajo de los 350 °C.

En otras investigaciones se evaluó la actividad de diversos óxidos: CuO, Ag₂O, Cr₂O₃, Co₃O₄, MgO, PbO, MoO₃, Fe₂O₃, CaO y V₂O₅; y de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como K₂CO₃, Na₂CO₃ [63, 68, 69]. En el caso del PbO, aunque presentó actividad en la reacción, representó un riesgo a la salud por su alta toxicidad [68]. Los resultados de estas investigaciones establecieron una relación entre la actividad y el tipo de contacto, presentándose poca actividad en contacto lejano y mayor actividad en contacto cercano. De modo que, los catalizadores con mayor potencial en la oxidación de hollín eran aquellos que podían actuar tanto en contacto cercano como en contacto lejano, es decir, que eran capaces de promover mecanismos *redox* y *spillover*.

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN ORO Y SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

Por ello, y ante la creciente necesidad de desarrollar sistemas catalíticos para la oxidación de hollín (la mayoría relacionados con el desarrollo de filtros de partículas en motores diésel DPF), la formulación de los catalizadores comenzó a diversificarse en aras de disminuir el efecto del contacto lejano en la actividad.

Debora Fino y colaboradores [33], propusieron una clasificación de los catalizadores activos en la combustión de hollín en tres categorías: los catalizadores basados en óxido de cerio; los catalizadores del tipo perovskita, espinela, hidrotalcita y delafosita; y los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos.

2.3.2 Catalizadores basados en CeO₂

2.3.2.1 Propiedades catalíticas del CeO₂

El óxido de cerio (IV) CeO₂, también conocido como *ceria*, es un material ampliamente utilizado en catálisis y procesos industriales, en productos de protección solar [70] y, en tiempos recientes, se ha estudiado para aplicaciones en medicina y biología [71]. En catálisis, ha sido estudiado en reacciones como la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) [72], la oxidación de CO e hidrocarburos [73, 74] y en fotocatálisis [75].

La mayor aplicación comercial del CeO₂ es la reducción de emisiones contaminantes en motores de combustión interna, como parte de los catalizadores de tres vías (TWC). Su éxito en esta aplicación tiene relación con sus notables propiedades *redox*, es decir, con su capacidad de alternar rápida y continuamente entre dos estados de oxidación (Ce⁴⁺ y Ce³⁺); dando lugar al ciclo CeO₂ \leftrightarrow CeO_{2-x} (figura 2.5). Debido a este comportamiento, se dice que el óxido de cerio tiene una capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) [76]. Tal capacidad de almacenamiento y donación de *oxígeno activo* desde la red cristalina (a la fase gaseosa o al carbón sólido), en un amplio rango de temperaturas, hace que el óxido de cerio sea muy estudiado en reacciones de oxidación de CO y VOC, en la reducción de NO_x, y en la combustión catalítica de hollín. De acuerdo con algunas investigaciones, si la temperatura es lo suficientemente alta (por encima de 300 °C), el óxido de cerio es capaz de catalizar la oxidación de NO a NO₂ [51].


Figura 2.5 Mecanismo *redox-spillover* en la reacción de oxidación catalítica de hollín con CeO₂. Adaptado de [76].

Uno de los mayores avances en el TWC, fue la modificación del óxido de cerio con Zr⁴⁺. La sustitución de algunos cationes Ce⁴⁺ por Zr⁴⁺ favorece la formación de defectos en la red debido a que el radio iónico del Zr⁴⁺ es demasiado pequeño comparado con el de Ce⁴⁺; la distorsión en la red cristalina se incrementa con el contenido de Zr⁴⁺ [76]. En el CeO₂, el almacenamiento de oxígeno está limitado a la superficie; en cambio, en los óxidos Ce-Zr hay participación del oxígeno del bulto y de la superficie [75, 76].

El óxido de cerio y sus óxidos mixtos, como los óxidos Ce-Zr, también son ampliamente utilizados como soportes no inertes. Se sabe que los metales soportados (v. g. Ru, Ir, Pd y Pt) en CeO₂ mejoran su OSC, participando a través de un ciclo *redox* metal/óxido metálico.

De acuerdo con los resultados de Bueno-López y colaboradores [51], los catalizadores basados en CeO₂ presentan una mejor actividad en la reacción de oxidación de hollín que otros óxidos puros como TiO₂, ZrO₂, MnO₂ y MnO (que no pueden realizar un ciclo *redox* de almacenamiento de oxígeno); catalizadores de metales de transición, como cobalto y cobre; y catalizadores del tipo espinela (CoAl₂O₄) y perovskita (SrTiO₃).

2.3.2.2 Modificación de CeO2 con La3+

El óxido de cerio cristaliza en una estructura cúbica, del tipo fluorita, con una celda unitaria cúbica centrada en las caras (FCC); en donde cada catión de cerio está

coordinado con 8 aniones de oxígeno, colocados en las esquinas de un cubo, y cada anión está coordinado con cuatro cationes, formando un tetraedro (figura 2.6) [75]. La modificación de la red cristalina con diversos cationes, como el Zr⁴⁺ (mencionado en la sección anterior), tiene beneficios importantes en las características catalíticas del material: el incremento en la OSC, el aumento de la estabilidad térmica, y cambios en las propiedades texturales (superficie específica, el volumen total de poro y el diámetro de poro).



Figura 2.6 Estructura cristalina del CeO₂. Adaptado de [77].

En la modificación de CeO₂ se han utilizado elementos tetravalentes, como los del grupo IVb (Ti, Zr y Hf) y los del grupo IVa (C, Si, Ge, Sn, y Pb); los primeros muestran una mayor dispersión en la red de CeO₂, mientras que los segundos permanecen preferencialmente segregados en la superficie. Asimismo, se ha reportado la formación de óxidos mixtos de CeO₂ con iones divalentes de la familia de los alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr), mostrando mejorar la conductividad eléctrica del material; por esta razón, son utilizados en la composición de celdas de combustible de óxido sólido [75].

También se han realizado estudios de la modificación de óxido de cerio con elementos trivalentes, especialmente del grupo de los lantanoides (M₂O₃, M: La, Pr, Nd e Yb). En estos materiales, los cationes M³⁺ sustituyen cationes Ce⁴⁺, y como consecuencia, se forman vacancias de oxígeno en la red para conservar el balance de cargas. Para estos cationes se ha propuesto un modelo de vacancias aniónicas (de oxígeno), en el que, gracias a los espacios vacíos en la red cristalina, se promueve la difusión de oxígeno en los materiales (*i. e.* movilidad de especies activas de oxígeno) [75, 78]. La formación de vacancias de oxígeno y el concomitante incremento en la OSC, hace a los cationes de este grupo atractivos para la mejora de las propiedades *redox* del CeO₂.

Respecto a la estabilidad térmica, la modificación de CeO₂ con iones del grupo de los lantanoides trae consigo una mayor resistencia a la desactivación y a la sinterización a altas temperaturas, como lo reporta Bueno-López en sus investigaciones con La y Pr en reacciones de oxidación de hollín [51].

En la modificación del óxido de cerio, la composición óptima es diferente para cada catión, pues su tamaño y propiedades *redox* son diferentes. Diversos estudios señalan que La³⁺ forma soluciones sólidas estables con CeO₂, que en concentraciones entre 5-10 % m/m, mejoran la estabilidad térmica del CeO₂ y su OSC [51, 79].

2.3.2.3 CeO₂ nanoestructurado

La disminución del tamaño de partícula a la escala nanométrica está acompañada de diversos cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales, en comparación con las presentadas por los materiales másicos; tal es el caso del incremento de la relación superficie/volumen (fracción de átomos en la superficie con respecto al total de átomos). También se pueden observar efectos cuánticos dependientes del tamaño, como los efectos de confinamiento, cuando los electrones se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio.

Para que un material sea considerado nanomaterial debe poseer al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica, esto es, por debajo de 100 nm. Los nanomateriales 0-D tienen todas sus dimensiones en la escala nano (v. g. clusters metálicos), los materiales 1-D tienen dos dimensiones y una no (v. g. las nanobarras con longitud mayor a 100 nm), los materiales 2-D tienen una dimensión en escala nanométrica y dos no (v. g. Las nanopelículas), y los materiales 3-D son materiales másicos constituidos por unidades de ensamblaje en escala nanométrica (nanobloques).

23

La reactividad química de los nanomateriales de ceria está fuertemente influenciada por su morfología, es decir, las superficies cristalinas expuestas [73, 80-84]. La morfología del cristal es el resultado de un delicado equilibrio entre procesos cinéticos y termodinámicos, que se establecen durante el proceso de crecimiento de las partículas. Bajo control termodinámico, se forman las superficies más estables (i. e. de baja energía de superficie), mientras que, la formación de las superficies de mayor energía ocurre a través del control cinético de la nucleación y la rapidez de crecimiento del cristal. El CeO₂ comúnmente cristaliza formando nanopoliedros con superficies cristalinas de baja energía (111), seguidas por superficies (110) y (100) (figura 2.7); dando lugar a octaedros u octaedros truncados, con superficies (111) y (100) como facetas principales (v. q. cuboctaedros). La rapidez de crecimiento del cristal, en las diferentes direcciones, puede modificarse cambiando su anisotropía de superficie; esta modificación se logra por medio de aditivos o cambios en las condiciones experimentales [84]. Para el óxido de cerio, las morfologías más sintetizadas y estudiadas son tres: nanocubos, nanobarras y nanopoliedros.

Un importante parámetro en la reactividad superficial es la densidad de átomos en superficie. En un cristal con estructura FCC (figura 2.7), el plano (110) es el más *abierto*, mientras que el plano (111) exhibe el empaquetamiento más *cerrado* [85]. Algunos estudios señalan que los nanomateriales de óxido de cerio con planos (100) y (110) bien definidos (nanocubos y nanobarras), son usualmente más activos en las reacciones de oxidación que las nanopartículas policristalinas (nanopoliedros), que muestran mayoritariamente planos (111); dicho de otra manera, la OSC ocurre con mayor facilidad en superficies (100) y (110), que en superficies que exponen planos más estables y con un empaquetamiento más cerrado (111). Asimismo, en nanocubos y nanobarras, el almacenamiento de oxígeno tiene lugar en la superficie y en el bulto, mientras que en los nanopoliedros solamente actúa la superficie [33, 72, 86].

Otras investigaciones sugieren que, en los catalizadores soportados, la morfología de los nanocristales de CeO₂ influye en la forma, tamaño e interacción de

las nanopartículas metálicas con el CeO_2 ; y con ello afecta el rendimiento del catalizador en diversas reacciones [72, 80, 84].



Figura 2.7 Superficies (100), (110) y (111) del CeO₂. Adaptado de [84].

Por otro lado, algunos estudios indican que, además de los planos cristalinos expuestos, un factor determinante en la actividad de los materiales basados en CeO₂ es la cantidad y naturaleza de las vacancias de oxígeno presentes en la red cristalina. De acuerdo con Esch *et al.* [87], las vacancias de oxígeno en CeO₂ (111) permanecen inmóviles a temperatura ambiente pero cuando se le da un tratamiento térmico al material, se forman agrupaciones de vacancias que podrían favorecer el anclaje de nanopartículas metálicas. De manera que, tanto la morfología como la cantidad de vacancias aniónicas juegan un papel determinante en la actividad catalítica de los materiales de CeO₂.

Bajo estas premisas muchas investigaciones han estado orientadas hacia el desarrollo de métodos de síntesis que permitan tener control sobre el tamaño y la morfología de los cristales de óxido de cerio.

2.3.3 Métodos de síntesis de CeO2 y óxidos modificados

El método de preparación de CeO₂ determina sus propiedades, tales como: la superficie específica, el tamaño de cristal, la morfología del cristal y su OSC. Existen diversos métodos de preparación de nanocristales de CeO₂: pirólisis, descomposición térmica [79], métodos de precipitación y formación asistida por plantillas directoras de estructura [75, 88], métodos hidrotermales [86], métodos electroquímicos, métodos sol-gel [89], métodos de combustión en solución, y combustión de microondas [90. 91], métodos mecanoquímicos [92], entre otros.

2.3.3.1 Método de precipitación simple

En este método el precursor de cerio (usualmente nitrato de cerio) se encuentra disuelto en agua. Tras la adición de un agente precipitante se da lugar a la formación de Ce(OH)₃, que precipita debido a su baja solubilidad (reacción 2.24). Posteriormente el precipitado es filtrado y secado, llevándose a cabo la formación de CeO₂ (reacción 2.25) [93].

$$Ce(NO_3)_{3(ac)} + 3 \operatorname{NaOH}_{(ac)} \rightarrow Ce(OH)_{3(s)} + 3 \operatorname{NaNO}_{3(ac)}$$
(Reacción 2.24)

$$4 \text{ Ce(OH)}_{3(s)} + 0_{2(g)} \rightarrow 4 \text{ CeO}_{2(s)} + 6 \text{ H}_2 0_{(v)}$$
 (Reacción 2.25)

Comúnmente se utiliza NaOH, urea o NH₄OH como agente precipitante. La velocidad de la precipitación depende de la concentración del agente precipitante; en concentraciones bajas se obtienen nanocristales pequeños con alta superficie específica. A menudo se utilizan tensoactivos (v.~g. CTAB) para evitar la precipitación abrupta de los cristales y promover un tamaño y forma similar entre ellos [75, 94]. Este método es uno de los más usados en la producción comercial del CeO₂; es un proceso simple, de bajo costo y de fácil escalamiento.

2.3.3.2 Método mecanoquímico

La mecanoquímica es una rama de la química, que se ocupa de los cambios químicos y fisicoquímicos en las sustancias, debidos a la influencia de la energía mecánica [95]. Los procesos mecanoquímicos utilizan energía mecánica para activar las reacciones químicas y los cambios estructurales. Sus principales ventajas son: simplicidad experimental, bajo costo, fácil escalamiento, y que se consideran procesos de bajo impacto ambiental. Sin embargo, sin la presencia de sustancias directoras de estructura, se tiene un bajo control de forma y tamaño de partícula en los productos [96].

En el método mecanoquímico (también llamado mecanosíntesis), los reactivos se encuentran en estado sólido; mediante la molienda enérgica y continua se logra la activación mecánica de los reactivos (*i. e.* un incremento en la capacidad de reacción). En la molienda se llevan a cabo procesos de deformación plástica, fractura y fricción, que conllevan a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio (defectos estructurales, enlaces rotos y otras formas de exceso de energía). Con estos cambios energéticos se logra la activación de los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido. La formación del producto final puede ocurrir gradualmente (dependiente de cada colisión) [95, 97].

En la síntesis mecanoquímica de CeO_2 , utilizando $Ce(NO_3)_3$ e NaOH como reactivos, se lleva a cabo la reacción 2.26. La formación simultánea de NaNO₃ y CeO₂ permite que las partículas de CeO₂ no se aglomeren ni continúen creciendo, ya que el NaNO₃ actúa como una especie de recubrimiento o barrera física [98].

 $4 \operatorname{Ce}(\operatorname{NO}_3)_3 \cdot 6\operatorname{H}_2\operatorname{O}_{(s)} + 12 \operatorname{NaOH}_{(s)} + \operatorname{O}_{2(g)} \to 12 \operatorname{NaNO}_{3(s)} + 30 \operatorname{H}_2\operatorname{O}_{(v)} + 4 \operatorname{CeO}_{2(s)} \qquad (\text{Reacción 2.26})$

2.3.3.3 Método hidrotermal

En el método de síntesis hidrotermal de CeO₂, una sal precursora de cerio es disuelta en agua; se añade un agente precipitante (como NaOH o urea) y la suspensión formada es colocada en un recipiente cerrado. Por lo regular, en los procesos hidrotermales, la temperatura y la presión son mayores a 100 °C y 1 bar, respectivamente.

La síntesis de CeO₂ hidrotermal sigue dos etapas: la formación inicial de pequeños núcleos de CeO₂ y la subsecuente maduración de los núcleos en el proceso hidrotermal. La nucleación implica la precipitación de Ce(OH)₃, su posterior oxidación y deshidratación rápida, para dar lugar a la formación de núcleos de CeO₂. En el proceso hidrotermal, suceden dos mecanismos de crecimiento de los cristales de CeO₂: el mecanismo *oriented attachment* (OA) y el proceso de maduración de Ostwald (*Ostwald ripening* (OR)), siendo el primero el proceso dominante [99].

El mecanismo OA se basa en la unión, de dos o más nanocristales, guiada por una orientación cristalográfica común. En este mecanismo los cristales primarios (o bloques de construcción) se ven forzados a colisionar y rotar para formar cristales secundarios más grandes, compartiendo la misma orientación cristalográfica. Luego de la colisión ocurre un proceso de recristalización para eliminar la interfase del choque. El proceso OR implica el crecimiento de las partículas más grandes a expensas de las más pequeñas, esto es, que las partículas pequeñas se disuelven y se depositan en las partículas más grandes [100, 101].

Las variables controlables en la síntesis hidrotermal son: los reactivos utilizados y su concentración, el pH, la temperatura, la presión y el tiempo de reacción. Dependiendo de estas variables, el óxido de cerio tendrá ciertas características morfológicas.

2.3.4 Catalizadores de oro y cobre soportados en CeO2

2.3.4.1 Catalizadores de oro

El oro es un metal noble con un excelente desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas [34]. Este comportamiento catalítico lo perfila como buen candidato para la reacción de oxidación de hollín a bajas temperaturas.

La actividad catalítica del oro depende fuertemente del tamaño de sus partículas. En forma másica no presenta actividad catalítica; en cambio, las nanopartículas pequeñas (2-3 nm), en donde la relación superficie/volumen se incrementa y existen más sitios de baja coordinación disponibles (como las esquinas, bordes y defectos superficiales), presentan muy buena actividad catalítica [35]. La interacción soporte-NP tiene una gran importancia en la estabilidad de las nanopartículas de oro; el soporte proporciona una especie de anclaje para evitar su sinterización (*i. e.* la agregación de partículas). En el caso del CeO₂, los defectos estructurales permiten que las nanopartículas sean atraídas por la carga negativa de las vacancias de oxígeno.

El catalizador Au/CeO₂ ha sido estudiado en varias reacciones, como la reacción WGS, la oxidación de CO, de hidrocarburos y de hollín, entre otras [102-104]. En este catalizador, la interacción de la primera capa de átomos de oro con el soporte es más fuerte que la interacción Au-Au, lo cual le otorga una pequeña carga parcial Au^{δ_+}; mientras que, en la capa subsecuente, la interacción Au-Au es más fuerte [84]. Este efecto mejora la actividad catalítica del oro, ya que los sitios de la interfase Au-soporte han sido señalados como los responsables de la actividad en la reacción de oxidación de CO. Se sabe que las nanopartículas de Au adsorben moléculas de CO en sus sitios de baja coordinación; no obstante, no pueden adsorber fuertemente moléculas de O₂ y generar especies de oxígeno activo. Por lo tanto, el soporte (CeO₂) se encarga de la activación del oxígeno molecular (figura 2.8) [104, 105].



Figura 2.8 Mecanismo simplificado de la reacción de oxidación de CO en presencia del catalizador Au/CeO₂[106].

La estabilidad de los catalizadores de nanopartículas de oro es baja. En temperaturas altas las nanopartículas de oro tienden a sinterizarse y su actividad decae [36, 107, 108]. Adicionalmente, la formación de carbonatos adsorbidos en los sitios activos del catalizador, e incluso el cambio de oxidación del oro, pueden desactivar los catalizadores de Au [36, 109].

2.3.4.2 Catalizadores bimetálicos de Au-Cu

Las estrategias de estabilización de nanopartículas pueden ser dividas en dos categorías: físicas y químicas. En el enfoque físico, las nanopartículas son separadas una de la otra por medio de una barrera física, de modo que no pueden tener contacto directo. Las herramientas más empleadas son: la estabilización por fuerzas electrostáticas, la estabilización estérica y la encapsulación en esferas porosas (estructuras *core-shell* y *yolk-shell*). En el enfoque químico se busca modificar la relación soporte-NP y/o formar materiales híbridos o aleaciones, especialmente nanopartículas bimetálicas [103].

Durante la formación de nanopartículas bimetálicas, los metales pueden combinarse y generar una aleación; en este caso, la nueva superficie catalítica cuenta con diferentes características físicas y químicas a las mostradas por los metales aislados, e incluso, gracias a su interacción, pueden presentar un efecto sinérgico. También puede ocurrir que uno de los metales quede cubierto por una capa fina del otro, dando lugar a estructuras del tipo *core-shell*. Asimismo, también es posible que las nanopartículas se depositen de forma independiente, como fases separadas.

La formación de partículas bimetálicas de oro puede brindar estabilidad térmica a la NP y la capacidad de generar especies de oxígeno activo (que el oro no posee por si solo) si se utiliza un segundo metal capaz de disociar O₂ [36]. Dentro de los elementos que pueden ser adecuados para formar nanopartículas bimetálicas con oro, destacan: Pt, Ag, Ir, Ru y Cu [36, 110].

El cobre, es un elemento atractivo por su bajo costo; forma nanopartículas bimetálicas estables con el oro, con una interacción sinérgica en la oxidación de CO; y brinda resistencia al sinterizado causado por tratamientos térmicos a alta temperatura [36]. En la literatura se ha reportado que el cobre, además de adsorber moléculas de CO, puede facilitar la activación de O_2 mediante un ciclo *redox* Mars-Van Krevelen, que involucra especies CuO_x [109, 111-113]. Asimismo, diversas investigaciones indican que posee una buena actividad en la reacción de reducción de NO_x y en la oxidación de hollín (figura 2.9) [25, 114, 115].



Figura 2.9 Mecanismo simplificado de la reacción de oxidación de hollín asistida por NO_x, en presencia del catalizador CuO/CeO₂. Adaptado de [115].

2.3.4.3 Método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU)

La estructura de las nanopartículas bimetálicas depende fuertemente del método de preparación y del tratamiento térmico de activación. Existen diversos métodos de preparación de catalizadores, entre los que destacan el método de impregnación y el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU). El primero tiene la ventaja de ser sencillo experimentalmente; no obstante, las partículas generadas tienen un diámetro mayor a 10 nm. Con el método DPU secuencial es posible formar nanopartículas bimetálicas estables, más pequeñas y mejor dispersas (~3 nm); además, permite tener un mayor control de la cantidad de metal depositada [35, 36].

El método DPU es una modificación de los métodos de precipitación en disolución. Consiste en la conversión de un precursor metálico, altamente soluble, en otra sustancia con solubilidad menor (usualmente un hidróxido); que precipita específicamente en la superficie del soporte y no en la solución. Este proceso se logra cambiando el pH de la disolución con ayuda de un agente precipitante. La urea, es un agente precipitante que permite la adición de iones OH- a la solución, de forma gradual y homogénea, gracias a que su hidrólisis depende de la temperatura (T >60 °C) (reacción 2.27) [35].

 $CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$ (Reacción 2.27)

2.4 Nanopartículas bimetálicas de Au-Cu soportadas en CeO₂ y Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2-δ}

Como se vio en la sección 2.2, las especies de *oxígeno activo* son fundamentales en el mecanismo de reacción de la oxidación de hollín; de modo que, en el desarrollo de catalizadores que reduzcan la temperatura de combustión de hollín, una estrategia es incrementar la presencia de especies de oxígeno activo.

En la sección 2.3, se mencionó que, dentro de los catalizadores más empleados en la oxidación de hollín, se encuentran los materiales basados en óxido de cerio, debido a sus excelentes propiedades *redox*, es decir, su capacidad de almacenamiento y donación de especies de *oxígeno activo* desde la red cristalina (OSC). Esta capacidad puede incrementarse por medio de la modificación del CeO₂ con un catión (formación de soluciones sólidas) y depositando nanopartículas metálicas en su superficie. La modificación del CeO₂ con cationes trivalentes, especialmente con lantano, trae consigo la formación de vacancias de oxígeno y un incremento en la estabilidad térmica del material. Las vacancias de oxígeno en la superficie del soporte pueden brindar una especie de anclaje a las nanopartículas metálicas, evitando su sinterización; y pueden funcionar como sitios de adsorción del oxígeno gaseoso en la reacción. El depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del soporte, específicamente de Au-Cu, además de incrementar su OSC y de generar especies de *oxígeno activo* (en el caso del cobre), puede mejorar la selectividad del material hacia la formación de CO₂.

Por otro lado, la morfología de los cristales de $CeO_2 y$ de las soluciones sólidas de CeO_2 , influye en su comportamiento catalítico y en la interacción óxido de cerio-NP metálica. Los cristales con una mayor cantidad de superficies (110) y (100), como los nanocubos y las nanobarras, presentan una mayor OSC que aquellos cristales con superficies (111) y (100), como los nanopoliedros. La morfología depende directamente del método de preparación. El método hidrotermal permite tener control de la morfología del cristal pero tiene una mayor dificultad experimental y de escalamiento. Tanto el método mecanoquímico como el método de precipitación simple tienen una menor dificultad experimental y un fácil

2 ANTECEDENTES

escalamiento; no obstante, aunque permiten obtener óxidos de cerio de alta superficie específica, el control de la morfología es mucho menor.

Por tales razones, en esta investigación se planteó la síntesis de catalizadores bimetálicos de Au-Cu; soportados en CeO₂ y en óxido de cerio modificado con lantano (Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈), con el propósito de analizar el efecto del método de preparación de los óxidos de cerio y de la modificación estructural del CeO₂ con La³⁺, en las propiedades fisicoquímicas y en el desempeño catalítico de los catalizadores.

3 Hipótesis

- Las nanopartículas bimetálicas de Au-Cu presentarán una buena actividad catalítica en la reacción de oxidación de hollín, debido a las excelentes propiedades catalíticas en reacciones de oxidación que ambos metales presentan individualmente. Gracias a la alta compatibilidad de los dos metales será posible formar una fase mixta o aleación que presente un efecto sinérgico en la actividad catalítica.
- Los materiales cuyo soporte sea óxido de cerio modificado con lantano tendrán un mejor desempeño catalítico. La inserción de cationes La³⁺ en la red cristalina del CeO₂, generará vacancias de oxígeno, que mejorarán las propiedades *redox* (intercambio y almacenamiento de oxígeno) del soporte e incrementarán la interacción soporte-NP bimetálica, disminuyendo la sinterización y la desactivación del catalizador.
- Los catalizadores cuyo soporte sea preparado por el método hidrotermal, presentarán una mejor actividad catalítica que los preparados por el método de precipitación simple y el método mecanoquímico, debido al control de la morfología que ofrece este método.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Analizar el efecto del método de preparación del CeO₂ y de su modificación con lantano en las propiedades fisicoquímicas y en la actividad catalítica de catalizadores bimetálicos soportados de Au-Cu; a fin de definir un sistema catalítico de interés para estudios posteriores.

4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los soportes CeO₂ y Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2-δ} por medio de tres métodos de preparación: precipitación simple, mecanoquímico e hidrotermal.
- Depositar nanopartículas bimetálicas de Au-Cu en los soportes por medio del método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU).
- Caracterizar los soportes sintetizados mediante las técnicas: Espectroscopia por Dispersión de Energía de rayos X (análisis elemental EDS), Adsorción física de N₂, Espectroscopia de dispersión Raman, Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopia UV-visible.

- Caracterizar los catalizadores sintetizados mediante las técnicas: EDS, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión (STEM-HAADF) y Espectroscopia UV visible.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de hollín a temperatura programada, en presencia de aire y NO_x.
- Analizar el efecto del método de preparación y la composición del soporte en la actividad catalítica.

5 Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales para la síntesis de los soportes CeO_2 y $Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2-\delta}$, el depósito de nanopartículas bimetálicas de Au-Cu en los soportes, la caracterización de los soportes y los catalizadores, y su evaluación catalítica en la reacción de oxidación de hollín. En la figura 5.1 se presenta un resumen de las actividades experimentales realizadas.



Figura 5.1 Resumen de las actividades experimentales desarrolladas.

5.1 Síntesis de soportes

La síntesis de los soportes se llevó a cabo por tres métodos de preparación: precipitación simple, mecanosíntesis e hidrotermal. En los tres casos, el precursor de cerio fue nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99 %, Sigma-Aldrich); y en los óxidos modificados, el precursor de lantano fue nitrato de lantano hexahidratado (La(NO₃)₃· $6H_2O$, 99.99 %, Sigma-Aldrich). Como agente precipitante se utilizó hidróxido de sodio (NaOH, >97 %, Sigma-Aldrich).

La composición nominal de los soportes con lantano fue 90.5 % de CeO₂ y 9.5 % de La₂O₃ (% m/m), cumpliéndose la relación molar entre cerio y lantano de 9:1 (Ce:La). En estos materiales se consideró que la adición de lantano da lugar a la formación de una solución sólida Ce-La del tipo Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}, en donde M = La³⁺ y x = 0.1. La nomenclatura utilizada para la identificación de los métodos de preparación y de los soportes sintetizados se muestra en las tablas 5.1 y 5.2, respectivamente.

Tabla 5.1 Símbolos de identificación de los métodos de preparación de los soportes.

Símbolo	Método de preparación
- <i>p</i>	Precipitación simple
<i>-m</i>	Mecanosíntesis
-h	Hidrotermal

Tabla 5.2 Abreviaturas utilizadas para la identificación de los soportes sintetizados.

Material	Abreviatura
CeO ₂ -p	Ce-p
CeO ₂ -m	Ce-m
CeO_2 -h	Ce-h
Ce0.9La0.1O2-8-p	CeLa-p
$Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2-\delta}-m$	CeLa-m
$\mathrm{Ce}_{0.9}\mathrm{La}_{0.1}\mathrm{O}_{2-\delta}$ -h	CeLa-h

La síntesis de los óxidos metálicos se llevó a cabo en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA), del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM.

5.1.1 Método de precipitación simple

La síntesis por el método de precipitación simple (adaptada de [94]), se llevó a cabo por medio de la siguiente metodología: 10 mmol de Ce(NO₃)₃·6H₂O fueron disueltos en 200 mL de H₂O desionizada y 50 mmol de NaOH fueron disueltos en 300 mL de H₂O desionizada. La disolución de Ce(NO₃)₃ fue añadida gota a gota a la disolución de NaOH, en agitación constante y a la temperatura ambiente. La suspensión obtenida se dejó en agitación durante 2 horas. Posteriormente, el precipitado fue separado por centrifugación a 10500 rpm, durante 5 minutos. El sólido obtenido fue lavado tres veces con 150 mL de H₂O desionizada y secado al vacío a 80 °C durante 2 horas. El sólido seco fue calcinado (con aire estático) a 550 °C durante 4 horas, con una rapidez de calentamiento de 5 °C/min. En el caso del óxido Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈, se disolvieron simultáneamente ambos precursores, luego la disolución fue añadida gota a gota a la disolución de NaOH y el resto del procedimiento fue el mismo que en el CeO₂.

5.1.2 Método mecanoquímico

La síntesis mecanoquímica de los óxidos metálicos (adaptada de [98]), se realizó utilizando un mortero de ágata. Los reactivos fueron previamente molidos para garantizar un mejor contacto entre las partículas al momento de mezclarlos. Aproximadamente 5 mmol de Ce(NO₃)₃·6H₂O y 15 mmol de NaOH se mezclaron brevemente con una espátula y se molieron durante una hora. Tras el tiempo de molienda, el sólido obtenido se lavó tres veces con 75 mL de H₂O desionizada y se secó al vacío a 80 °C durante 2 horas. El sólido seco fue calcinado (con aire estático) a 550 °C durante 4 horas, con una rapidez de calentamiento de 5 °C/min. En el caso del óxido Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈, antes de entrar en contacto con el NaOH, ambos precursores fueron mezclados con una espátula y posteriormente molidos; el resto del procedimiento fue el mismo que para el CeO₂.

5.1.3 Método hidrotermal

La síntesis hidrotermal (adaptada de [25, 116]), comenzó disolviendo 10 mmol de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en 10 mL de H_2O desionizada, y 1.2 mol de pellets de NaOH en 70 mL de H_2O desionizada. La disolución de $Ce(NO_3)_3$ se añadió gota a gota a la disolución de NaOH, en agitación constante y a la temperatura ambiente. La suspensión formada permaneció en agitación durante una hora. Tras el tiempo de agitación, la suspensión fue transferida a un autoclave de 250 mL y se añadieron 70 mL de H₂O desionizada. Se mantuvo a 150 °C por 24 horas. El precipitado obtenido fue separado por centrifugación a 10500 rpm durante 5 minutos, lavado tres veces con 150 mL de H₂O desionizada y secado al vacío a 80 °C durante 2 horas. Finalmente, el sólido seco fue calcinado (con aire estático) a 550 °C durante 4 horas, con una rapidez de calentamiento de 5 °C/min. En el caso del óxido Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈, se disolvieron simultáneamente ambos precursores, posteriormente la disolución fue añadida gota a gota a la disolución de NaOH y el resto del procedimiento fue el mismo que para el CeO₂.

5.2 Síntesis de catalizadores

Las nanopartículas bimetálicas de Au-Cu fueron sintetizadas mediante el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU). En todos los catalizadores, la relación molar Au:Cu fue 1:1 y la composición másica de los catalizadores se fijó en 3 % para las nanopartículas bimetálicas. En la tabla 5.3 se muestra la composición nominal de los catalizadores.

Componente	% m/m
Soporte	97.00
Au	2.27
Cu	0.73

Tabla 5.3 Composición másica nominal de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu.

Las nanopartículas fueron depositadas secuencialmente, iniciando con el depósito de cobre y posteriormente el de oro. Primero se sintetizó un catalizador monometálico de cobre con la carga metálica de 0.73 % m/m, y el material obtenido se utilizó como soporte para el depósito de oro (carga metálica de Au: 2.27 % m/m). Los reactivos utilizados en la síntesis fueron los siguientes:

- Nitrato cúprico: Cu(NO₃)₂ ·2.5H₂O (99 %, Reasol)
- Ácido cloroaúrico: HAuCl₄ ·3H₂O (99.9 %, Aldrich)
- Urea: CO(NH₂)₂ (98 %, Sigma-Aldrich)

Previo al inicio de la síntesis, el soporte fue secado a 80 °C durante 24 horas, con el objetivo de eliminar al agua y otras especies adsorbidas en la superficie. Como primer paso, se preparó una disolución del precursor metálico con concentración 0.42 x 10⁻³ M utilizando la cantidad de precursor necesaria para obtener la carga metálica deseada (ver anexo A). Esta disolución fue colocada en un reactor de doble pared forrado con papel aluminio (con el objetivo de mantener al sistema en ausencia de luz, ya que el precursor de oro es un material fotosensible). Posteriormente, se adicionó la cantidad de urea necesaria para mantener una relación molar 1:100 de Mⁿ⁺:urea (donde Mⁿ⁺ es el catión metálico). Finalmente se agregó el soporte. La suspensión formada permaneció a 80 °C en agitación constante (16 horas para el oro y 4 horas para el cobre). Concluido el tiempo de síntesis, el sólido suspendido fue separado por centrifugación a 10500 rpm durante 5 minutos. Seguidamente, el sólido se disgregó en H₂O desionizada (100 mL/gramo de soporte utilizado) y se colocó en el reactor nuevamente a 50 °C durante 10 minutos; este proceso de lavado se llevó a cabo cuatro veces con el objetivo de eliminar los residuos de la síntesis. El sólido obtenido fue secado al vacío a 80 °C durante 2 horas y almacenado en un desecador al vacío en ausencia de luz.

La nomenclatura utilizada para la identificación de los catalizadores sintetizados se muestra en la tabla 5.4. El depósito de las nanopartículas bimetálicas de Au-Cu en los soportes se llevó a cabo en el LUNA del ICAT de la UNAM.

Material	Abreviatura
Au-Cu/CeO ₂ -p	AuCu/Ce-p
Au-Cu/CeO ₂ -m	AuCu/Ce-m
Au-Cu/CeO ₂ -h	AuCu/Ce-h
Au-Cu/Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂₋₈ -p	AuCu/CeLa-p
Au-Cu/Ce0.9La0.1O2-8-m	AuCu/CeLa-m
Au-Cu/Ce _{0.9} La _{0.1} O _{2-δ} -h	AuCu/CeLa-h

Tabla 5.4 Abreviaturas utilizadas para la identificación de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu.

5.3 Activación de los catalizadores

La activación de los catalizadores se efectuó por medio de un tratamiento térmico en un sistema de reacción en fase gas. En el caso del oro, el proceso de activación tiene la finalidad de reducir al catión Au³⁺ a Au^o; mientras que, en el cobre, tiene como objetivo formar un óxido metálico (CuO). Debido a que la forma activa de los metales es un metal reducido y un óxido metálico, se utilizó aire como atmósfera gaseosa. Aunque el aire es una mezcla gaseosa oxidante, la descomposición del precursor de oro con oxígeno da lugar a la formación de Au₂O₃; el cual, es un compuesto inestable que se descompone y forma Au^o (ver anexo B).

El procedimiento de la activación de los catalizadores se describe a continuación: en un reactor tubular de cuarzo, dotado de un plato poroso, se colocaron 55 mg de catalizador. A través del reactor se hizo fluir aire, a una relación (masa de la muestra/flujo de gas) de 1 g/(1 cm³/min). La rapidez de calentamiento fue de 2 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta 300 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo isotérmicamente durante 2 horas. Finalmente, el material fue recuperado y utilizado en la preparación de la mezcla hollín-catalizador para la evaluación catalítica.

La activación de los catalizadores se llevó a cabo en el LUNA del ICAT de la UNAM. El tratamiento térmico de activación se llevó a cabo en un equipo *in situ* Research RIG-150.

5.4 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en la reacción de oxidación de hollín a temperatura programada en presencia de NO_x . Se utilizó un sistema de reacción en fase gas; en el que, el gas fluye a través de un reactor tubular de cuarzo, dotado de un plato poroso, y cubierto por una chaqueta térmica.

Se empleó carbono negro *Printex U* (Evonik-Degussa GmbH) como hollín modelo. Este material es ampliamente utilizado en los estudios de oxidación catalítica de hollín gracias a que tiene una composición mucho mejor definida que las partículas de hollín real [69] y su temperatura de oxidación al 50 % es muy similar a la de diversas muestras de hollín colectadas [51]. Es un material con una superficie específica de 92 m²/g y un tamaño de partícula de 25 nm.

5.4.1 Tipo de contacto

La actividad de los catalizadores en la reacción de hollín está relacionada con el tipo de contacto de la superficie del catalizador con las partículas de hollín. Existen cuatro niveles de contacto a nivel laboratorio [117]: *highly tight contact, tight contact, loose contact y highly loose contact*. El *highly tight contact* o contacto muy cercano, se logra mezclando al catalizador con el hollín por medio de un molino de bolas. El *tight contact* o contacto cercano, se obtiene mezclando al catalizador y al hollín con un mortero. El *loose contact* o contacto lejano, se lleva a cabo mezclando al catalizador con el hollín con ayuda de una espátula. Finalmente, el *highly loose contact* o contacto muy lejano, se obtiene al sacudir los dos polvos directamente en el reactor.

De acuerdo con Van Setten y colaboradores [66], los experimentos realizados con un *loose contact* son más realistas que los llevados a cabo mediante *tight contact*, en el sentido de que se acercan más al tipo de depósito que tiene el hollín en el sustrato catalítico. No obstante, en el desarrollo y formulación inicial de materiales catalíticos cabe la utilización de *tight contact*. En este proyecto se trabajó con *tight contact* en todas reacciones de oxidación de hollín.

5.4.2 Reacción de oxidación de hollín a temperatura programada

Para la preparación de la mezcla hollín-catalizador, 50 mg de catalizador activado y 10 mg de hollín fueron molidos en un mortero de ágata durante 10 minutos. Al término de este lapso, la mezcla hollín-catalizador fue colocada en el reactor, sobre un lecho de lana de cuarzo (~12 mm) que sirvió como intermediario entre la mezcla hollín-catalizador y el plato poroso del reactor.

La corriente gaseosa a la entrada del reactor correspondió a una mezcla volumétrica 1:1 de aire y NO-N₂ (11.8 % O₂ y 500 ppm de NO en balance de N₂). El flujo de gas fue 100 cm³/min (50 cm³/min de aire y 50 cm³/min de la mezcla gaseosa de NO-N₂). La temperatura se incrementó linealmente con el tiempo a razón de 2 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta 550 °C. El efluente del reactor se

analizó en un cromatógrafo de gases y en un detector de NO_x . Las inyecciones al cromatógrafo de gases se llevaron a cabo cada 5 minutos.

La evaluación catalítica se realizó en el LUNA del ICAT de la UNAM. La reacción de oxidación de hollín se llevó a cabo en un equipo *in situ* Research RIG-150; el análisis del efluente se realizó mediante un cromatógrafo de gases Agilent Technlogies 6890N (detección de CO y CO_2) y un detector de NO_x Thermo Scientific Modelo 42i-HL.

5.5 Caracterización de los soportes y catalizadores

La caracterización de los soportes se llevó a cabo mediante las técnicas de EDS, Adsorción física de N₂, Espectroscopía de dispersión Raman, XRD y Espectroscopia UV-visible. La caracterización de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu se realizó por medio de las técnicas de EDS, TPR, HRTEM, STEM-HAADF y Espectroscopia UV-visible.

En las tablas 5.5 y 5.6, se muestra un pequeño resumen de la información que proporciona cada una de las técnicas de caracterización con relación a este trabajo. Adicionalmente, en esta sección se presenta una breve descripción de los principios de estas técnicas, los equipos utilizados y las condiciones en las que se realizaron los experimentos.

5.5.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de XRD es usada en la caracterización de materiales cristalinos, es decir, de materiales con un arreglo regular de átomos. Es útil en la identificación de fases cristalinas, por medio de los parámetros de red, y en la obtención de un indicador del tamaño de cristal [85].

Los cristales están formados por la repetición periódica de unidades mínimas conocidas como celdas unitarias. La celda unitaria está descrita en términos de sus parámetros de red, que son: la longitud de sus lados (a, b y c) en la dirección de los tres ejes espaciales y los ángulos (α , β y γ) que forman entre sí.

		Estado del
Técnica	Información que proporciona	material
EDS	Composición másica de los materiales CeLa	Calcinado
Adsorción física de N2	Propiedades texturales (superficie específica y distribución de tamaño de poro)	Calcinado
Espectroscopia Raman	Información estructural y modos vibracionales en los óxidos metálicos.	Calcinado
XRD	Estructura cristalina de los óxidos metálicos, parámetros de red, y estimación del tamaño de cristal	Calcinado
Espectroscopia UV-visible	Identificación de las bandas de absorción de los óxidos metálicos	Calcinado

Tabla 5.5 Técnicas empleadas en la caracterización de los soportes.

Tabla 5.6 Técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores.

Técnica	Información de proporciona	Estado del material
EDS	Composición másica (carga metálica de Au y Cu)	Sin tratamiento térmico
TPR	Temperatura característica de los eventos de reducción de las especies oxidadas	Sin tratamiento térmico
HRTEM	Morfología y estructura de los materiales	Con tratamiento térmico
STEM-HAADF	Tamaño promedio de las NP bimetálicas	Con tratamiento térmico
Espectroscopia UV-visible	Identificación de la BRPS del oro	Tratamiento térmico <i>in situ</i>

Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal (formando un ángulo θ entre este y la superficie), una porción de este es difundida por los átomos de la superficie; la porción no dispersada llega a la segunda capa de átomos, en donde, nuevamente una fracción es difundida y el resto pasa a la tercera capa; y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión, producida por los centros con separaciones regulares del cristal, es la difracción del haz (figura 5.2) [118].



Figura 5.2 Difracción de Rayos X producida por un cristal [118].

Cuando los rayos X son difractados por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos X, ya que las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. En 1912, W.L Bragg estudió la difracción de rayos X en cristales y determinó que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz, a un ángulo, están dadas por la ecuación 5.1, en donde los rayos X son reflejados por un cristal solamente si el ángulo de incidencia cumple con la ecuación 5.1a. En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$
 (Ecuación 5.1)
 $\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$ (Ecuación 5.1a)

Donde:

d_{hkl}: Distancia interplanar del plano con índices de Miller (hkl) [Å].

θ: Ángulo de incidencia del haz [rad].

n: Número entero, generalmente es 1.

 λ : Longitud de onda de la radiación incidente [Å]. En la mayoría de los equipos λ = 1.5406 Å, que corresponde a la radiación Cu-Kα.

Las reflexiones cristalinas se identifican por medio de tres números: h, k y l, conocidos como índices de Miller. Los índices de Miller forman un sistema de notación en cristalografía para las direcciones y planos en las redes cristalinas; se obtienen a partir del recíproco de las coordenadas de intersección del plano de reflexión con los ejes x, y, z. En una red cúbica, estos índices coinciden con las intersecciones inversas a lo largo de los vectores reticulares. Por lo tanto, hkl denota un plano que intercepta los tres vectores reticulares en los puntos a/h, b/k y c/l (o un múltiplo de ellos). Si uno de los índices es cero, los planos son paralelos a ese eje. Los planos basales de una estructura cúbica cristalina son tres: (100), (110) y (111) (figura 5.3).



Figura 5.3 Planos cristalográficos correspondientes a los índices de Miller (100), (110) y (111). Adaptado de [85].

En una estructura cúbica, como la presentada por el óxido de cerio, la magnitud del espacio entre los planos cristalinos está representada por la ecuación 5.3; la cual, puede ser expresada en términos del parámetro de red a (ecuación 5.3a).

$\frac{1}{d_{hkl}^{2}} = \frac{h^{2} + k^{2} + l^{2}}{a^{2}}$	(Ecuación 5.3)
$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	(Ecuación 5.3a)

Donde:

a: Parámetro de celda [Å]; a = b = c, en una estructura cúbica.

d_{hkl}: Distancia interplanar del plano con índices de Miller (hkl) [Å].

El ancho (o mejor dicho, la forma) de los picos de difracción, provee información sobre las dimensiones de los planos reflectantes. Las líneas de difracción de cristales *perfectos* son muy estrechas. En cristales de tamaño menor a 100 nm, el ensanchamiento de los picos ocurre debido a la interferencia destructiva incompleta en las direcciones de dispersión, donde los rayos X están desfasados. La ecuación de Scherrer (ecuación 5.4) relaciona el tamaño del cristal con el ancho del pico de difracción [85].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$
(Ecuación 5.4)

Donde:

D: Tamaño promedio de cristal [nm].

k: Factor adimensional de la forma del cristal. En estructuras cúbicas como el CeO₂ tiene un valor de 0.941 [99].

λ: Longitud de onda de la radiación incidente [nm]. En la mayoría de los equipos λ = 1.5406 Å = 0.15406 nm, que corresponde a la radiación Cu-Kα.

β: Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra [rad]

θ: Ángulo de incidencia del haz [rad]

Cada material tiene un patrón de difracción característico; la posición de las señales y la relación de intensidades siempre se cumplen. Los datos experimentales de intensidad y distancia interplanar se comparan con los reportados en una base de datos, como la del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).

La caracterización de las muestras por difracción de Rayos X se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, con un difractómetro Bruker D8, con radiación Cu-K α de longitud de onda λ = 1.5406 Å, en un intervalo de 10° a 100° en la escala de 2 θ , con tamaño de paso de 0.02° y una rapidez de barrido de 1°/min.

5.5.2 Adsorción física de N₂

La adsorción física de N₂ es una técnica que permite conocer las propiedades texturales de un material (v.~g. la superficie específica). Su fundamento es la adsorción de moléculas de N₂ en la superficie de una muestra, a –195.8 °C (que corresponde a la temperatura de ebullición normal del N₂ líquido), en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. La cantidad de moléculas adsorbidas se puede calcular gracias al cambio de la presión del gas cuando entra en contacto con el sólido.

Según las presiones utilizadas, puede obtenerse una serie de valores de los moles de gas adsorbidos; que al expresarse de forma gráfica, constituyen lo que se conoce como isoterma de adsorción. En las isotermas de adsorción, el eje de las abscisas corresponde al cociente de la presión del gas y la presión de equilibrio (P/P_0) , y el eje de las ordenadas corresponde al volumen de gas adsorbido (corregido a 0 °C y 1 atm) por gramo de adsorbente. IUPAC clasifica a las isotermas de adsorción en seis tipos (figura 5.4) [119].

Las isotermas del tipo I son características de la adsorción química (quimisorción) y representan la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas. Estas isotermas de adsorción son presentadas por materiales microporosos con superficies específicas relativamente pequeñas.



Figura 5.4 Clasificación IUPAC de las isotermas de adsorción. Adaptado de [119].

Las isotermas del tipo II son típicas de la adsorción física (fisisorción) y representan la formación de una monocapa de moléculas, sobre la cual se adsorben más moléculas formando multicapas. Estas isotermas se presentan en materiales adsorbentes no porosos.

Las isotermas del tipo III son características de materiales en los que la interacción adsorbato-adsorbente es débil. No se identifica la formación de una monocapa, es decir, que las moléculas se adsorben formando agregados moleculares alrededor de sitios favorables en la superficie. Estas isotermas se presentan en materiales adsorbentes no porosos. Las isotermas del tipo IV son las más comunes y corresponden a la adsorción física en materiales mesoporosos. En algunos materiales se presenta un efecto de histéresis, esto es, que el gas desorbido sale de los poros a presiones de equilibrio más bajas que a las que entró, debido a las fuerzas capilares que deben ser abatidas (condensación capilar); como resultado de este efecto se observa una disparidad en las ramas de adsorción y desorción de la isoterma.

Las isotermas del tipo V corresponden a materiales con una interacción adsorbato-adsorbente débil en valores de P/P_0 bajos, por lo que no se identifica la formación de una monocapa. A valores altos de P/P_0 , la agregación molecular es seguida del llenado de poros por condensación capilar.

Las isotermas del tipo VI son representativas de la adsorción capa por capa en una superficie no porosa altamente uniforme.

Las isotermas del tipo II y IV, al igual que las III y V, se diferencian entre sí por el fenómeno de condensación capilar, el cual es acompañado por un ciclo de histéresis. Los ciclos de histéresis se agrupan en cinco categorías de acuerdo con la clasificación IUPAC (figura 5.5) [119].



Figura 5.5 Clasificación IUPAC de los ciclos de histéresis. Adaptado de [119].

53

Las isotermas con ciclo de histéresis H1 presentan un ciclo angosto, con las ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí, orientadas verticalmente. Este tipo de histéresis se asocia con materiales que presentan poros cilíndricos uniformes, abiertos en los dos extremos, y poros en forma de tintero con cuello corto y estrecho. La distribución de poros en estos materiales es estrecha.

Las isotermas con ciclo de histéresis H2 presentan un ciclo ancho con una meseta pronunciada; relacionado con estructuras de poros complejas, en las que los efectos de red son importantes. Su forma se atribuye al bloqueo/percolación en poros tubulares anchos con reducciones o a la evaporación inducida por cavitación. En distribuciones de poro muy estrechas (H2(a)), la meseta es amplia y la desorción tiene una pendiente más pronunciada que en distribuciones de poro más amplias (H2 (b)).

Las isotermas con ciclo de histéresis H3 tienen dos características distintivas: la rama de adsorción se asemeja a una isoterma del tipo II y el límite inferior de la rama de desorción normalmente se encuentra en la P/P_0 inducida por la cavitación. Este tipo de ciclo de histéresis, se asocia a agregados no rígidos de partículas similares a placas. Además, se presenta en materiales macroporosos en los que los poros no están completamente llenos con condensado.

En las isotermas con ciclo de histéresis H4, la rama de adsorción se asemeja a los tipos de isotermas I y II. La adsorción más pronunciada en valores de P/P_0 bajos se asocia con el llenado de microporos o geometrías capilares en forma de hendidura.

Las isotermas con ciclo de histéresis H5 son inusuales y se asocian a ciertas estructuras de poro que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

La característica común entre los tipos de histéresis H3, H4 y H5 es la reducción brusca de la rama de desorción. En el caso de N_2 , este fenómeno se ubica en valores de P/P₀ de 0.4-0.5.

El método BET (Brunauer-Emmet-Teller) es utilizado en la determinación de la superficie específica (S_{BET}); considera la formación de multicapas de moléculas adsorbidas sobre una superficie homogénea, en donde las interacciones laterales entre ellas son despreciables. El método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) es un método empleado para la determinación de la distribución del tamaño de poro; se basa en la ecuación de Kelvin y en el fenómeno de condensación capilar.

La caracterización de los soportes por adsorción física de N₂ se llevó a cabo en el LUNA del ICAT de la UNAM, en un equipo Quantachrome Autosorb. El procedimiento de la adsorción física de N₂ inició con la desgasificación de la muestra en condiciones de vacío, posteriormente se llevó a cabo la adsorción de N₂ a la temperatura del punto de ebullición del N₂ (-195.8 °C) y presiones relativas (P/P₀) menores a uno.

5.5.3 Espectroscopía de dispersión Raman

La espectroscopia de dispersión Raman provee información acerca de los óxidos metálicos, su cristalinidad y la distribución espacial de las fases en una muestra. En 1928, C. V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente; y que, adicionalmente, los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión.

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original de incidencia. La radiación incidente causa la excitación de una molécula llevándola hasta un *estado virtual*, posteriormente se lleva a cabo la reemisión de un fotón de energía. Si el fotón emitido tiene la misma frecuencia (*i. e.* energía) que el haz incidente, se dice que se trata de dispersión elástica o dispersión Rayleigh. Si el fotón emitido tiene una frecuencia diferente a la del haz incidente, se dice que se trata de dispersión inelástica o dispersión Raman [118]. Los espectros Raman se basan en la dispersión inelástica de fotones. Dentro de la dispersión inelástica existen dos tipos: Stokes y Anti-Stokes (figura 5.6).

Stokes. El fotón emitido tiene frecuencia más baja (menor energía) que el incidente. Cuando la molécula excitada a un estado virtual *j* decae al primer nivel vibracional, una pequeña cantidad de energía hv_v es tomada del fotón. Por lo tanto, la luz dispersada tiene una intensidad con frecuencia (v_{ex} - v_v).

• Anti-Stokes. El fotón emitido tiene frecuencia más alta (mayor energía) que el incidente. Si la colisión del fotón lleva a una molécula vibracionalmente excitada a un estado de energía $hv_{ex} + hv_v$, la molécula puede decaer al estado base transfiriendo una cantidad neta de energía hv_v al fotón, el cual deja la muestra con una frecuencia superior ($v_{ex} + v_v$).



Figura 5.6 Dispersión inelástica Stokes y Anti-Stokes. Adaptado de [118].

La diferencia en la energía del fotón incidente y del fotón dispersado es conocida como desplazamiento Raman (*Raman shift*), y es equivalente a la energía requerida por la molécula para vibrar o rotar. En una muestra pueden observarse varias señales y cada una está asociada con diferentes movimientos vibracionales y rotacionales de las moléculas en la muestra [120, 121].

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática, visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre a 90°. En los espectros Raman, el eje de las ordenadas corresponde a la intensidad, y el eje de las abscisas es el desplazamiento Raman expresado en número de onda (cm⁻¹) [118].

La caracterización de las muestras por Espectroscopia Raman se llevó a cabo en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT de la UNAM; en un Microscopio Confocal Raman acoplado a un equipo AFM Alpha 300AR-WITec, con un láser de longitud de onda $\lambda = 532$ nm y una potencia de 14.4 mW. La calibración del equipo se hizo con silicio.

5.5.4 Espectroscopía UV-visible

En la espectroscopia UV-visible, se hace incidir sobre la muestra un haz de radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas en la región ultravioleta-visible (UV: 190-380 nm, visible: 380-800 nm [122]). La radiación puede interactuar de varias formas con la muestra: puede ser dispersada elástica e inelásticamente, reflejada, absorbida y reemitida en forma de fluorescencia y/o fosforescencia, y transmitida [120]. La fracción de fotones absorbidos proporciona información sobre los diferentes niveles de energía en las moléculas en los catalizadores.

En una muestra sólida, la medición de la absorbancia (fracción de la radiación incidente absorbida) por medio de la transmitancia (fracción transmitida) no es posible, ya que en las muestras sólidas existe una alta dispersión del haz; por lo tanto, la absorbancia UV-visible en sólidos se mide mediante la reflexión difusa [120]. La reflexión difusa tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo fino con múltiples superficies planas orientadas en forma aleatoria, de manera que la radiación se refleja en todas direcciones. En la reflexión especular, el ángulo de reflexión es idéntico al ángulo de incidencia de la radiación [118].

La representación gráfica de la reflectancia (fracción de la radiación incidente reflejada) contra la longitud de onda, proporciona un espectro. En los espectros de reflectancia difusa UV-visible, usualmente se representa a la reflectancia en términos del modelo Kubelka-Munk (ecuación 5.5) [118].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$
 (Ecuación 5.5)

Donde:

F(R): Intensidad de la reflectancia relativa para un polvo.

R: Cociente de la intensidad reflejada por la muestra y la intensidad de un patrón no absorbente.

k: Coeficiente de absorción molar del analito

57

s: Coeficiente de dispersión.

La espectroscopia UV-visible estudia las transiciones electrónicas entre orbitales moleculares o bandas, tales como: transiciones entre orbitales moleculares en las moléculas o iones, transferencia de carga del ligando al metal y del metal al ligando, y transiciones entre orbitales o niveles localizados en el mismo átomo metálico [120].

En nanopartículas metálicas (2-50 nm), la radiación induce la oscilación colectiva deslocalizada de los electrones de conducción (plasmón). En determinadas frecuencias de radiación incidente, se produce un acoplamiento con la frecuencia de oscilación de los electrones, de manera que se absorbe energía; a este fenómeno se le llama resonancia del plasmón de superficie. Algunas nanopartículas metálicas presentan una banda de absorción característica que es conocida como banda de resonancia plasmónica superficial (BRPS).

El procedimiento experimental se describe a continuación. En el caso de los soportes, las muestras sólidas fueron colocadas en el portamuestras del accesorio de reflectancia difusa y posteriormente se colectó el espectro. En los experimentos de tratamiento térmico *in situ*, la muestras sólidas (aproximadamente 40 mg) fueron empaquetadas en el portamuestras de la cámara de reacción, posteriormente se inició el tratamiento térmico a 300 °C durante una hora, con una rapidez de calentamiento de 2 °C/min y un flujo de 40 cm³/min de aire. Durante el tratamiento térmico, los espectros fueron colectados cada 5 minutos. Los espectros obtenidos durante el tratamiento *in situ* de los catalizadores fueron utilizados para la identificación de la BRPS del oro. En cuanto a los soportes, los espectros fueron analizados para la observación de las bandas de absorción asociadas a procesos de transferencia de carga.

La caracterización de los materiales por Espectroscopia UV-visible se llevó a cabo en el LUCE del ICAT de la UNAM; en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Visible-NIR de la marca Agilent Technologies, equipado con un accesorio de reflectancia difusa Praying Mantis y una cámara de reacción de alta temperatura de la marca Harrick. Se utilizó politetrafluoretileno (Teflón) como referencia.
5.5.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada forma parte de un conjunto de técnicas de análisis térmico, en las que se estudia la relación entre una propiedad de la muestra y su temperatura. La reducción a temperatura programada provee información acerca de la temperatura característica a la que se llevan a cabo los eventos de reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra.

Esta técnica consiste en hacer fluir un gas reductor (comúnmente H₂ diluido en un gas inerte) con un incremento programado de la temperatura. Los perfiles de reducción o termogramas de reducción, representan el consumo de hidrógeno (agente reductor) en función de la temperatura. La reducción depende de la composición y estructura del óxido reducible, y puede ser identificada por uno o más picos de reducción a diferentes temperaturas. Los óxidos con diferentes estados de oxidación exhiben diferentes picos de reducción, los cuales representan estados intermedios de oxidación (reducción en pasos) [122]. La reacción 5.1, representa el proceso global de reducción de los óxidos metálicos.

 $MO_n + nH_2 \rightarrow M + nH_2O$ (Reacción 5.1)

Los experimentos de reducción a temperatura programada se llevaron a cabo en el LUNA del ICAT de la UNAM; en un equipo *in situ* Research RIG-150, equipado con una celda de conductividad térmica TCD. Se utilizaron 50 mg de muestra. El flujo de gases fue de 100 cm³/min (10 % H₂, en balance de Ar) y el intervalo de temperatura de análisis fue desde la temperatura ambiente hasta 600 °C, con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

5.5.6 Microscopia Electrónica

5.5.6.1 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) acoplada a un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) (también conocida como EDX, EDXS, XEDS, EDAX o EDXMA), es una técnica de análisis elemental que se realiza en microscopios electrónicos (TEM o SEM) adecuadamente equipados. Es una técnica no destructiva que permite el análisis de elementos con número atómico mayor o igual a 5, con una sensibilidad aproximada de 1000 ppm.

En esta técnica, un haz de electrones de alta energía (conocido como radiación ionizante) se hace incidir sobre la muestra. Existen múltiples interacciones posibles del haz con la muestra, una de ellas es la expulsión de electrones de las capas atómicas internas. Cuando un electrón es expulsado, inmediatamente otro electrón de una capa más externa ocupa su lugar; esta transición está acompaña de la emisión de electrones Auger o de rayos X; en ambos casos, la energía de emisión es característica, tanto de la transición de la que se produce como del elemento del que proviene. A los rayos X emitidos en este proceso se les conoce como rayos X característicos, y su recuento y asignación se lleva a cabo con un detector acoplado al microscopio electrónico. Un espectro típico representa el conteo de los rayos X en función de la energía de los rayos X [123].

El análisis químico elemental EDS de las muestras se llevó a cabo en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la UNAM, en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900-LV con un aditamento de microanálisis EDS Marca Oxford, Modelo ISIS. Se analizaron diferentes zonas de cada muestra (aproximadamente 20 zonas por muestra) para obtener un promedio de la composición másica del material en cuestión.

5.5.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y Microscopia Electrónica de Barrido por Transmisión (STEM-HAADF)

En la microscopia electrónica de transmisión, un haz de electrones es acelerado entre 60 y 400 keV, y se hace incidir sobre la muestra (~100 nm de espesor). Los electrones transmitidos y difractados son recombinados por la lente objetiva para formar un patrón de difracción y una imagen. Lentes intermedias son utilizadas para proyectar la imagen o el patrón de difracción sobre una pantalla fluorescente. Las imágenes de campo claro (BF) se forman con los electrones que atravesaron la muestra sin interacción (haz transmitido), mientras que las imágenes de campo oscuro (DF) se producen a partir de un haz difractado [123, 124].

En la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), se utilizan los electrones transmitidos y difractados en la formación de la imagen final. Se obtienen imágenes que proporcionan información de la estructura y ordenamiento de la muestra a nivel atómico, con una resolución ~0.2 nm [123] y una aceleración del haz de electrones mayor a 120 keV.

En la microscopia electrónica de barrido por transmisión (STEM), el haz de electrones realiza un barrido de la superficie, como en la microscopía electrónica de barrido (SEM), solo que en lugar de detectarse los electrones secundarios se captan los electrones transmitidos y difractados. Dependiendo del ángulo de dispersión y del tipo de detector de los electrones las imágenes STEM pueden llamarse BF-STEM, DF-STEM o HAADF-STEM [124]. Los electrones colectados en el detector HAADF muestran un contraste debido al número atómico (Z), en el que las regiones con un número atómico más alto aparecen más brillantes en la imagen [123].

La caracterización de los materiales, por ambas técnicas, se llevó a cabo en el Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física (IF) de la UNAM, en un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL modelo JEM2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Imaging Filter) y una unidad HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field).

Las imágenes obtenidas de STEM-HAADF fueron analizadas con el software de medición de tamaño de partículas *Particle2*, con el objetivo de obtener la distribución de tamaño de partícula y el diámetro promedio de las partículas bimetálicas. El tamaño promedio de las nanopartículas bimetálicas fue determinado con las ecuaciones 5.6 y 5.7.

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_{i}}{n}$$
(Ecuación 5.6)
$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (d_{i} - \bar{d})^{2}}{n-1}\right]^{1/2}$$
(Ecuación 5.7)

Donde:

- d: Diámetro promedio de las nanopartículas [nm].
- d_i: Diámetro de la nanopartícula i [nm].
- n: Número total de nanopartículas [nm].
- σ: Desviación estándar [nm].

6 Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los soportes y los catalizadores, de la evaluación catalítica de los catalizadores y su análisis correspondiente.

6.1 Caracterización de los soportes

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los soportes CeO₂ y Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈, preparados por los métodos: precipitación simple, mecanoquímico e hidrotermal. Estos materiales se caracterizaron por medio de las técnicas siguientes: EDS, XRD, Espectroscopía Raman, Espectroscopia UV-visible y Adsorción física de N₂.

6.1.1 Análisis elemental (EDS)

Los resultados del análisis elemental de los óxidos metálicos sintetizados, se muestran en las tablas 6.1 y 6.2. La composición nominal de los soportes fue 90.5 % de CeO₂ y 9.5 % de La₂O₃ (% m/m), en donde se cumple la relación molar entre cerio y lantano de 9:1 (Ce:La). Como se observa, tanto la composición másica experimental de los soportes sintetizados (tabla 6.1), como la relación molar Ce:La (tabla 6.2), son muy similares a los valores de la composición nominal, lo cual indica que los tres métodos son viables para la síntesis de óxidos de cerio modificados.

Material	CeO ₂ (% m/m)	La ₂ O ₃ (% m/m)
Ce-p	100.0	0.0
Ce-m	100.0	0.0
Ce-h	100.0	0.0
CeLa-p	90.4	9.6
CeLa-m	90.7	9.3
CeLa-h	90.3	9.7

Tabla 6.1 Composición másica experimental de los soportes sintetizados.

Tabla 6.2 Relación molar experimental (Ce:La).

Material	Ce(mol)	La (mol)
CeLa-p	89.9	10.1
CeLa-m	90.2	9.8
CeLa-h	89.8	10.2

6.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Mediante la técnica de XRD es posible determinar las fases cristalinas de un material. Los difractogramas de rayos X de los óxidos de cerio (figura 6.1) muestran el perfil característico del CeO₂ de acuerdo con la ficha 03-065-5923 (C) de la base de datos del ICDD (estructura cúbica centrada en las caras (FCC), a = b = c = 5.4037 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$). En ellos, se nota un cambio en la intensidad y anchura de los picos de las muestras, lo que indica un tamaño de cristal diferente para cada una.

En la figura 6.2 se muestran los difractogramas de los materiales CeLa; en los que se observan las señales características del CeO₂ y ninguna señal correspondiente a La₂O₃. En comparación con los difractogramas de los óxidos de cerio puros, hay una ligera variación en la posición de los picos a ángulos más bajos (notoria en los materiales CeLa-*p* y CeLa-*h*, en el intervalo 50 a 80° en la escala 2 θ); lo cual podría indicar la sustitución isomórfica de cationes Ce⁴⁺ por cationes La³⁺, es decir, que el

La³⁺ se ha integrado a la estructura cristalina del CeO₂, provocando cambios en los parámetros de red (tabla 6.3). Asimismo, en estos materiales también se aprecia una variación en el ancho e intensidad de los picos, lo que indica un tamaño de cristal diferente en cada muestra.



Figura 6.1 Difractogramas de rayos X de los óxidos de cerio sintetizados.

Con relación al tamaño del cristal, los tres métodos de preparación permiten la formación de cristales de tamaño <20 nm (tabla 6.3). Los materiales preparados por precipitación y mecanosíntesis tienen cristales de tamaño menor respecto a los materiales preparados por el método hidrotermal. Este resultado está relacionado con el mecanismo de formación de los cristales durante la preparación: la baja concentración de aniones OH⁻ en el método de precipitación simple y la barrera física que otorga el NaNO₃ en el método mecanoquímico; permiten la formación de cristales muy pequeños. En la tabla 6.3 se observa que el tamaño de cristal disminuye al añadir La³⁺ a la red cristalina; lo cual, de acuerdo con Katta *et al.* [125], se debe a que el proceso de formación de óxidos mixtos retarda el crecimiento del cristal gracias a la aparición de fases termodinámicamente más estables.



Figura 6.2 Difractogramas de rayos X de los óxidos de cerio modificados con lantano.

Material	a (Å)	D (nm)
Ce-p	5.410	11
Ce-m	5.404	12
Ce-h	5.406	15
CeLa-p	5.418	7
CeLa-m	5.392	9
CeLa-h	5.418	11

Tabla 6.3 Parámetro de red (a) y tamaño de cristal (D) de los soportes sintetizados.

En cuanto al parámetro de red, los materiales CeO_2 presentan valores similares al valor reportado en la base de datos del ICCD (a = 5.4037 Å). Los pequeños incrementos en el parámetro de red posiblemente sean debidos a la existencia de cationes Ce^{3+} en la red (radio iónico: $Ce^{3+} = 1.14$ Å y $Ce^{4+} = 0.97$ Å [126]). En el caso de los óxidos modificados, la adición del catión La^{3+} (radio iónico de $La^{3+} = 1.16$ Å [126]) a la red del CeO₂, trae consigo un incremento en el parámetro de red (como en el óxido CeLa-*p* y CeLa-*h*); en el material CeLa-*m* no se percibe este efecto, probablemente a causa de una menor dispersión del catión La^{3+} en la red, dando lugar a pequeños cristales de La_2O_3 no identificables en los difractogramas.

6.1.3 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman correspondientes a los materiales CeO₂ (figura 6.3) muestran una banda principal localizada en ~461 cm⁻¹. Esta banda corresponde al estiramiento simétrico Ce-O₈ en una estructura tipo fluorita (ver estructura cristalina del CeO₂ en la figura 2.6) [127]. Los espectros Raman en las estructuras tipo fluorita están dominados por las vibraciones del oxígeno y son sensibles a la simetría cristalina [79]; la banda de baja intensidad observada en ~590 cm⁻¹ está relacionada con la existencia de vacancias de oxígeno en la red (O_v) [126].



Figura 6.3 Espectros Raman de los óxidos de cerio sintetizados.

Los espectros Raman correspondientes a los materiales CeLa-p y CeLa-h (figura 6.4) no presentan la banda típica del La₂O₃ (~407 cm⁻¹ [79]); sin embargo, en el material CeLa-m, se observa un pequeño hombro localizado ~415 cm⁻¹, que puede indicar la existencia de cristales pequeños de La₂O₃. Este resultado, concuerda con lo discutido en XRD respecto al valor del parámetro de celda del material CeLa-m.



Figura 6.4 Espectros Raman de los óxidos de cerio modificados con lantano.

En los tres materiales CeLa se presenta un corrimiento del valor característico de la banda principal del CeO₂ (~461 cm⁻¹) a un valor más bajo (~454 cm⁻¹); lo que sugiere que el catión La³⁺ forma parte de la red cristalina del CeO₂. La presencia de una banda en ~600 cm⁻¹ corresponde a la formación de vacancias de oxígeno O_v y a las deformaciones en la estructura por la inserción de cationes La³⁺ [125]; como se aprecia, esta banda es más notoria en los materiales con lantano que en los óxidos puros, lo que indicaría una mayor presencia de defectos en la red cristalina.

6.1.4 Espectroscopia UV-visible

La espectroscopia UV-visible se utilizó en la caracterización de los óxidos metálicos, para obtener información sobre los diferentes estados de oxidación de los iones metálicos [125]. La actividad de las nanopartículas en el espectro visible se puede atribuir tanto a la estructura electrónica de la ceria como a la presencia de defectos, principalmente vacancias de oxígeno debidas a su bivalencia [128].

Como se observa en los espectros de absorción del CeO₂ (figura 6.5), todos los materiales presentan un borde de absorción en la región de transición del ultravioleta al visible ~400 nm, razón por la que presentan un color amarillo. La presencia de estas bandas se debe a transiciones entre la banda de conducción y la banda de valencia de los materiales (transiciones interbanda). En los materiales

Ce-p, Ce-m y Ce-h, el máximo de esta banda se encuentra en ~365 nm, ~356 nm y ~308 nm, respectivamente.



Figura 6.5 Espectros UV-visible de los óxidos de cerio sintetizados.

En los espectros de absorción (figuras 6.6, 6.7 y 6.8) se pueden identificar tres bandas de absorción principales: la banda que oscila en ~220 nm, que corresponde a la transferencia de carga Ce³⁺ \leftarrow O²⁻; la banda localizada en ~260 nm, que puede ser causada por la transferencia de carga Ce⁴⁺ \leftarrow O²⁻; y la banda localizada a longitudes de onda mayores, que corresponde a las transiciones interbanda [31, 125, 129].



Figura 6.6 Espectros UV-visible de los óxidos preparados por el método de precipitación simple.



Figura 6.7 Espectros UV-visible de los óxidos preparados por el método hidrotermal.



Figura 6.8 Espectros UV-visible de los óxidos preparados por el método mecanoquímico.

En los materiales CeLa-*p* y CeLa-*h* (figuras 6.6 y 6.7), se nota un desplazamiento del borde de absorción a longitudes de onda menores; que puede ser atribuido a la presencia de cationes La³⁺ en la red cristalina, cuyo efecto es el incremento del número de defectos y de cationes Ce³⁺ en la superficie [31]. En estos materiales, la banda característica de la transferencia de carga Ce³⁺ \leftarrow O²⁻ está un poco más definida, lo cual concuerda con la mayor intensidad de la banda de O_v observada en los espectros Raman. En el caso del material CeLa-*m* (figura 6.8), no aprecia un desplazamiento del borde de absorción.

6.1.5 Adsorción física de N₂

Por medio de la técnica de adsorción física de N_2 se obtuvieron datos experimentales de dos propiedades texturales de los óxidos metálicos sintetizados: la superficie específica (S_{BET}) y el diámetro promedio de poro (d_p), cuyos valores se encuentran en la tabla 6.4.

Material	S_{BET} (m ² /g)	d _p (nm)
Ce-p	50	3.4
Ce-m	34	3.4
Ce-h	41	—
CeLa-p	83	3.4
CeLa-m	52	6.6
CeLa-h	66	_

Tabla 6.4 Propiedades texturales de los soportes sintetizados.

De acuerdo con los resultados de la tabla 6.4, el material Ce-*p* cuenta con la mayor superficie específica de los tres óxidos de cerio puros (S_{BET} = 50 m²/g). En la figura 6.9, se muestra la distribución de tamaño de poro de desorción de los óxidos de cerio sintetizados.



Figura 6.9 Distribución de tamaño de poro de desorción de los óxidos de cerio sintetizados.

Los materiales Ce-*p* y Ce-*m* muestran una distribución monomodal estrecha que oscila entre 2 y 6 nm, centrada en ~3.5 nm; en estos materiales, el diámetro de poro promedio se encuentra en el intervalo de materiales mesoporosos (2-50 nm). Estos resultados, junto con el tamaño de cristal obtenido por XRD (tabla 6.3), sugieren que ambos materiales están conformados por agregados o aglomeraciones de partículas primarias (cristales), con una estructura de poros compleja [130]. En el caso del óxido Ce-*h*, su distribución de tamaño de poro indica la existencia de poros muy pequeños (~2.5 nm) y poros mayores a 50 nm (macroporos); según el tamaño de cristal de este material (~15 nm), los resultados de la distribución de tamaño de poro pueden estar relacionados con microporos presentes en los cristales y grandes espacios entre los mismos, respectivamente.

En los materiales con lantano, se observa un incremento de la superficie específica con todos los métodos de preparación, el cual es acorde con la disminución del tamaño de cristal discutida en XRD. En el caso del óxido CeLa-*p*, se observa un incremento del 66 % en la superficie específica, en el óxido CeLa-*h* del 62 % y en el óxido CeLa-*m* del 55 %. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el aumento de la superficie específica, tras la modificación del CeO₂ con La³⁺, es atribuido a la alta estabilidad térmica de los óxidos modificados durante la calcinación. El incremento en la estabilidad térmica de los materiales, está relacionado con la segregación del catión La³⁺ en la superficie, haciendo difícil la aglomeración o sinterización de los cristales cuando la temperatura se incrementa [130]. La adición de lantano tiene un efecto positivo en la superficie específica, ya que su incremento puede favorecer: la dispersión de las NP metálicas y la actividad del catalizador al brindar una mayor zona de contacto entre la partícula de hollín y este.

En los óxidos modificados con lantano, al igual que en los óxidos puros, el método de preparación se relaciona con las propiedades texturales obtenidas. El óxido modificado con lantano con la mayor superficie específica fue el material obtenido por precipitación ($S_{BET} = 83 \text{ m}^2/\text{g}$). En cuanto al diámetro de poro, los materiales CeLa-*p* y CeLa-*m* muestran un diámetro de poro en el intervalo correspondiente a materiales mesoporosos.

En la figura 6.10 se muestra la distribución de tamaño de poro de los materiales modificados con lantano. El óxido CeLa-p tiene una distribución monomodal estrecha que oscila entre 2 y 6 nm, centrada en ~3.5 nm. El óxido CeLa-m posee una distribución monomodal menos estrecha que oscila entre 3 y 12 nm, centrada en ~6.5 nm. Al igual que en los materiales CeO₂, estas distribuciones de tamaño de poro pueden relacionarse con la existencia de espacios entre los cristales a causa de su aglomeración. El óxido CeLa-h posee una distribución de tamaño de poro heterogénea, con poros pequeños y macroporos (al igual que el material Ce-h), lo cual puede deberse a la presencia de microporos en los cristales y a los grandes espacios entre los mismos, respectivamente.



Figura 6.10 Distribución de tamaño de poro de desorción de los óxidos de cerio modificados con lantano.

Las isotermas de adsorción correspondientes a los óxidos Ce-*p* y CeLa-*p* se muestran en la figura 6.11. De acuerdo con la clasificación IUPAC, se trata de isotermas del tipo IV, características de materiales mesoporosos. Las isotermas presentan un ciclo de histéresis H2, el cual está dado por estructuras de poro complejas, muy comunes en sólidos constituidos por agregados o aglomerados de partículas esferoidales de un tamaño y forma no uniforme [131]. En estas isotermas, la pendiente de la rama de desorción está relacionada con el bloqueo u obstrucción de poros durante la desorción.



Figura 6.11 Isotermas de adsorción de N2 de los óxidos de cerio preparados por precipitación simple.

En la figura 6.12 se muestran las isotermas de adsorción correspondientes a los materiales Ce-*m* y CeLa-*m*. De acuerdo con la clasificación IUPAC, se trata de isotermas del tipo IV que presentan diferentes tipos de histéresis: La isoterma de adsorción del material Ce-*m* presenta un ciclo de histéresis tipo H3, asociado a poros o agregados no rígidos de partículas similares a placas (hendiduras); y la isoterma del material CeLa-*m* presenta un ciclo de histéresis H2, atribuido a estructuras de poro complejas o agregados de partículas (como en los materiales preparados por precipitación simple). Se observa que el principal efecto de la adición de lantano, en el método mecanoquímico, se manifiesta en la forma y distribución de tamaño de poros, ya que mientras en el material Ce-*m* se observa una distribución estrecha, en el material CeLa-*m* la distribución es más ancha.



Figura 6.12 Isotermas de adsorción de N2 de los óxidos de cerio preparados por mecanosíntesis.

En la figura 6.13 se muestran las isotermas de adsorción de los materiales sintetizados por el método hidrotermal. De acuerdo con la clasificación IUPAC, ambas isotermas son del tipo IV, con un muy pequeño ciclo de histéresis H3 asociado con poros o agregados no rígidos de partículas similares a placas (hendiduras). Estos resultados tienen concordancia con lo observado en la distribución de tamaño de poro para estos materiales.



Figura 6.13 Isotermas de adsorción de N_2 de los óxidos de cerio preparados por el método hidrotermal.

Cabe señalar que en todas las isotermas de adsorción se observa un incremento en el volumen adsorbido en los óxidos con lantano, asociado al aumento de la superficie específica.

6.2 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores AuCu/Ce y AuCu/CeLa se llevó a cabo mediante las técnicas siguientes: EDS, HRTEM, STEM-HAADF, TPR y Espectroscopia UV-visible.

6.2.1 Análisis elemental (EDS)

Los resultados del análisis elemental por EDS de los catalizadores AuCu/Ce y AuCu/CeLa se muestran en la tabla 6.5. La composición nominal de estos fue: 97 % soporte y 3 % nanopartículas bimetálicas (2.27 % Au + 0.73 % Cu), con una relación molar 1:1 de Au:Cu.

Material	Soporte (% m/m)	Au (% m/m)	Cu (% m/m)	Razón molar Au/Cu
AuCu/Ce-p	96.6	2.2	1.2	0.6
AuCu/Ce-m	96.3	2.4	1.3	0.6
AuCu/Ce-h	97.6	1.3	1.1	0.4
AuCu/CeLa-p	96.8	2.1	1.1	0.6
AuCu/CeLa-m	97.4	1.8	0.8	0.7
AuCu/CeLa-h	97.5	1.8	0.7	0.8

Tabla 6.5 Composición másica experimental de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu.

Se observa que en la mayoría de los materiales (a excepción de los catalizadores soportados en CeLa-*m* y CeLa-*h*), existe una mayor cantidad de Cu (valores de entre 1.1 y 1.3 % m/m) que la establecida en la composición nominal (0.73 %). Como consecuencia de ello, la razón molar Au/Cu es muy lejana a 1. En el caso del oro, algunos materiales presentan una cantidad cercana a la composición nominal (2.27 %); sin embargo, la desviación estándar (0.6-0.8 % m/m) indica valores muy heterogéneos en las regiones analizadas (tabla 6.6).

Material	σ Au (% m/m)	σCu (% m/m)
AuCu/Ce-p	0.6	0.2
AuCu/Ce-m	0.8	0.4
AuCu/Ce-h	0.6	0.4
AuCu/CeLa-p	0.7	0.2
AuCu/CeLa-m	0.5	0.1
AuCu/CeLa-h	0.5	0.2

Tabla 6.6 Desviación estándar de los datos del análisis elemental EDS.

En lo que respecta a los catalizadores AuCu/CeLa-*m* y AuCu/CeLa-*h*, la carga metálica de Cu es similar a la composición nominal; no obstante, el contenido de Au

es bajo, lo que puede ser debido a una baja dispersión o a que durante la preparación se depositó una cantidad menor de oro. En estos catalizadores, la desviación estándar del oro y del cobre tiene un valor menor al presentado por los materiales antes mencionados. En los catalizadores soportados en óxidos CeLa, los valores de desviación estándar son más bajos que en los catalizadores soportados en CeO₂, especialmente los catalizadores AuCu/CeLa-*m* y AuCu/CeLa-*h*; asimismo, en estos materiales la razón molar es más cercana a 1, es decir, que la cantidad de moles de Au y Cu tiene mayor similitud.

Adicionalmente al análisis elemental EDS, se llevó a cabo el análisis elemental de algunas muestras mediante ICP-OES, cuyos resultados se encuentran en el anexo C. Al comparar los resultados de este análisis con los obtenidos en EDS, se concluye que las diferencias entre la carga metálica nominal y la carga metálica experimental EDS pueden ser atribuidas a la distribución poco homogénea de las nanopartículas bimetálicas. En cuanto a la baja cantidad de oro, esta sería consecuencia del depósito de una menor cantidad al momento de la preparación.

6.2.2 Microscopía Electrónica (HRTEM) y (STEM-HAADF)

Para la observación de los catalizadores por STEM-HAADF y HRTEM, los materiales fueron sometidos previamente a un tratamiento térmico de activación con el objetivo de generar la fase activa del catalizador. En las figuras 6.14, 6.15 y 6.16, se muestran las micrografías STEM-HAADF y HRTEM, y los histogramas correspondientes a la distribución de tamaño de NP bimetálica de los materiales sintetizados. El tamaño promedio de NP bimetálica (\bar{d}), se determinó mediante el análisis de las micrografías STEM-HAADF, en las que las nanopartículas son observables gracias al contraste por su número atómico. Los resultados de tamaño promedio de NP bimetálica (\bar{d}) y la desviación estándar (σ) de los datos analizados se reportan en la tabla 6.7.

Los catalizadores soportados en materiales preparados por el método hidrotermal (-h) (figura 6.14), presentan un menor tamaño promedio de NP y una distribución de tamaño de NP más estrecha (i. e. una menor desviación estándar) que los catalizadores soportados en materiales preparados por mecanosíntesis (-m)

y precipitación simple (-*p*). Esta tendencia puede tener relación con el hecho de que estos materiales presentan un mayor tamaño de cristal que permite la mejor distribución de las partículas.

Material	đ (nm)	σ (nm)
AuCu/Ce-p	3.0	0.8
AuCu/Ce-m	3.0	1.0
AuCu/Ce-h	2.0	0.6
AuCu/CeLa-p	3.3	0.7
AuCu/CeLa-m	3.2	1.1
AuCu/CeLa-h	2.4	0.6

Tabla 6.7 Tamaño promedio de NP bimetálica (\overline{d}) y desviación estándar (σ), de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu.



Figura 6.14 Micrografías STEM-HAADF (A), HRTEM (B) e histogramas de distribución de tamaño de nanopartícula (C), correspondientes a los catalizadores AuCu/Ce-*h* (arriba) y AuCu/CeLa-*h* (abajo).

En las micrografías HRTEM (figura 6.14 (B)), se puede observar que los catalizadores -h presentan una mezcla de cristales con forma definida (nanocubos y nanobarras) y cristales de forma diversa. En el caso del material Ce-h, se aprecian nanobarras mejor definidas que en el material CeLa-h, lo que puede ser consecuencia de la inclusión de La³⁺ a la red cristalina.

Los catalizadores -*m* (figura 6.15), presentan una distribución de tamaño de NP más amplia y valores de desviación estándar más altos (~1 nm), que los materiales -*h* y -*p*. En los histogramas correspondientes a estos materiales, existen nanopartículas mayores a 6 nm. En las imágenes HRTEM (figura 6.15 (B)), se observa que los cristales de Ce-*m* o de CeLa-*m* tienen un tamaño y forma diversos.



Figura 6.15 Micrografías STEM-HAADF (A), HRTEM (B) e histogramas de distribución de tamaño de nanopartícula (C), correspondientes a los catalizadores AuCu/Ce-*m* (arriba) y AuCu/CeLa-*m* (abajo).

Los catalizadores -p, presentan una distribución de tamaño de NP similar a la presentada por los materiales -m. En las micrografías HRTEM y STEM-HAADF (figura 6.16), puede observarse que estos materiales, y los sintetizados por

mecanosíntesis, están formados por la agregación de pequeños cristales de forma y tamaño distinto; lo cual, coincide con las observaciones hechas en adsorción física de N₂. Esta morfología ocasiona que la distribución de las nanopartículas sea poco homogénea, es decir, una menor dispersión. Estos resultados apoyan lo observado en el análisis elemental.



Figura 6.16 Micrografías STEM-HAADF (A), HRTEM (B) e histogramas de distribución de tamaño de nanopartícula (C), correspondientes a los catalizadores AuCu/Ce-*p* (arriba) y AuCu/CeLa-*p* (abajo).

6.2.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Mediante la técnica TPR, se analizó la reducción de las especies metálicas oxidadas en los catalizadores. En la figura 6.17 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores soportados en CeO₂. Los tres catalizadores muestran dos eventos principales de reducción, localizados en temperaturas comprendidas entre 150 °C y 225 °C. De acuerdo con lo observado en los catalizadores monometálicos Au/CeO₂ y Cu/CeO₂ (ver anexo D), estos eventos corresponden al traslape de los picos de reducción de Au³⁺ \rightarrow Au^o, Cu²⁺ \rightarrow Cu¹⁺ \rightarrow Cu^o y la reducción de complejos Au-Cu. Adicionalmente, en los termogramas de reducción de la figura 6.17 se observa que a

altas temperaturas, entre 550 y 570 °C, aparece una señal poco intensa y pobremente definida que podría asociarse a la reducción del cerio: $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$.



Figura 6.17 Termogramas de reducción de los catalizadores bimetálicos AuCu/Ce.

Respecto a los dos picos de reducción, asociados a la reducción de Au³⁺, Cu²⁺, y los complejos de Au-Cu, existen diferencias en su intensidad y en el intervalo de reducción que comprenden. En el catalizador AuCu/Ce-*p*, el primer pico (~181 °C) tiene una menor intensidad que el subsecuente (~198 °C); mientras que en los catalizadores AuCu/Ce-*m* y AuCu/Ce-*h*, el primer pico tiene una mayor intensidad (193 °C y 186°C, respectivamente), lo cual podría indicar una mayor cantidad de especies reducibles a menor temperatura en estos dos materiales.

En cuanto a la reducción del CeO₂, es generalmente aceptado que existen dos eventos de reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ [79, 132]. El primer evento ~425-525 °C es atribuido a la reducción de las capas superficiales de Ce⁴⁺ (reducción superficial). El segundo pico ~800 °C, se origina por la reducción del Ce⁴⁺ de las capas internas (reducción del bulto). Sin embargo, se sabe que la reducción del CeO₂ depende fuertemente del tamaño de cristal, y de la presencia de cationes dopantes en la red cristalina y nanopartículas metálicas en la superficie. En lo que respecta al tamaño de cristal, la reducción de los cristales más pequeños podría comenzar a temperaturas bajas ~225 °C, alcanzando un alto grado de reducción

(termodinámicamente favorecido), cuya limitante sería la cinética del proceso y el crecimiento del cristal (sinterizado) [76]. Sobre la reducción del Ce⁴⁺ en los materiales con lantano, se sabe que La³⁺ es un catión no reducible [51] y que su inserción en la red de CeO₂ disminuye la temperatura a la que inicia la reducción del Ce⁴⁺ en la superficie y en el bulto, debido a que las modificaciones estructurales en la red cristalina mejoran la difusión de iones O²⁻ durante el proceso [135]. En lo que corresponde a las nanopartículas metálicas, se ha reportado que la presencia de un pequeño porcentaje de metales nobles (como el oro) en la superficie de CeO₂ y óxidos modificados de CeO₂, cambia de manera importante su comportamiento *redox* y promueve la reducción de las capas superficiales a temperaturas más bajas [132-134]. De manera que, el tamaño de cristal, la modificación estructural con cationes La³⁺ y la presencia NP metálicas en la superficie, podrían ocasionar que la reducción de las capas superficiales de los óxidos de cerio comience a temperaturas bajas, incluso a la par que la reducción de las NP bimetálicas.

Los perfiles de reducción correspondientes a los catalizadores soportados en los óxidos CeLa se muestran en la figura 6.18. En el material -*p* se observan tres eventos de reducción, dos de ellos a bajas temperaturas (~175 y ~191 °C) y uno a ~569 °C. En los materiales -*m* y -*h*, se observan dos picos de reducción a bajas temperaturas, entre 170 °C y 210 °C. En todos los materiales de la figura 6.18, los eventos a bajas temperaturas son asociados, principalmente, a la reducción del Au³⁺, Cu²⁺ y los complejos Au-Cu. En los catalizadores -*p* y -*m*, el primer pico tiene menor intensidad (~175 °C y ~178 °C, respectivamente), mientras que en el catalizador -*h*, el primer pico tiene una mayor intensidad (~189 °C), lo que indica que en este catalizador existen más especies reducibles a menores temperaturas.

El material AuCu/CeLa-*p* muestra claramente un pico de reducción a ~569 °C, a diferencia del perfil de reducción del material AuCu/CeLa-*h*, en el que aparece un posible evento de reducción poco intenso y pobremente definido a ~564 °C. Estas señales podrían asociarse con la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺.

En la tabla 6.8 se reporta la temperatura de inicio y término de los eventos de reducción a baja temperatura de los catalizadores bimetálicos. El intervalo de

reducción en los catalizadores soportados en óxidos con lantano es menor que en los soportados en CeO₂; asimismo, las temperaturas de término de reducción son menores en estos catalizadores.



Figura 6.18 Termogramas de reducción de los catalizadores bimetálicos AuCu/CeLa.

Tabla 6.8 Intervalos de temperatura de los eventos de reducción a baja temperatura, de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu.

Material	Tinicio (°C)	Ttérmino (°C)	Ttérmino-Tinicio (°C)
AuCu/Ce-p	159	227	68
AuCu/Ce-m	165	220	55
AuCu/Ce-h	157	224	67
AuCu/CeLa-p	159	217	58
AuCu/CeLa-m	160	212	52
AuCu/CeLa-h	160	220	60

6.2.4 Espectroscopia UV-visible

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico *in situ* con aire a 300 °C (condiciones de la activación), con el objetivo de observar el proceso de

formación de la banda de resonancia plasmónica superficial (BRPS) del Au; la cual, es el resultado de la oscilación colectiva de los electrones libres de la banda de conducción, inducida por la radiación electromagnética incidente. Según lo observado en el catalizador monometálico Au/CeO₂, la BRPS se encuentra localizada en ~550 nm; mientras que, en el catalizador Cu/CeO₂, no se observa su aparición debido a que el Cu permanece como óxido (ver anexo E).

En las figuras 6.19 y 6.20 se muestran los espectros UV-visible de los catalizadores bimetálicos soportados en Ce-*p* y CeLa-*p*. Como se observó en la caracterización de los soportes, los materiales preparados por precipitación presentan un borde de absorción en la región visible. La temperatura de inicio de formación de la BRPS en los catalizadores AuCu/Ce-*p* y AuCu/CeLa-*p* es 238 °C y 251 °C, respectivamente; en el material con lantano, la intensidad de la banda es menor. La localización de la BRPS en los dos materiales es distinta, en el caso del material con lantano se lleva a cabo a una longitud de onda mayor (~566 nm) que en el soportado en óxido de cerio (~559 nm).

En los catalizadores -*m* (figuras 6.21 y 6.22), la BRPS aparece a 240 °C y a 278 °C, respectivamente. La intensidad de la banda en el material con lantano es menor. La BRPS en el material AuCu/CeLa-*m* se localiza a una menor longitud de onda (556 nm) que en el caso de material AuCu/Ce-*m* (559 nm).

En los materiales soportados en Ce-*h* y CeLa-*h* (figuras 6.23 y 6.24), la aparición de la BRPS se lleva a cabo en 248 °C y 277 °C, respectivamente. La BRPS se encuentra localizada a una mayor longitud de onda en el material AuCu/CeLa-*h* (560 nm) que en el AuCu/Ce-*h* (556 nm).

Se observó que cada material presentó una diferente posición de la BRPS. Se sabe que la posición de esta banda depende del campo dieléctrico generado por el soporte [136]; y, como se discutió en la caracterización UV-visible de los soportes, estos tienen diferentes propiedades ópticas.

En todos los experimentos, la reducción de Au³⁺ \rightarrow Au^o en presencia de aire se llevó a cabo a temperaturas mayores que en atmósfera de H₂ (analizado en TPR).



Figura 6.19 Espectros UV-visible del catalizador AuCu/Ce-p durante el tratamiento térmico *in situ* en aire.



Figura 6.20 Espectros UV-visible del catalizador AuCu/CeLa-p durante el tratamiento térmico in situ en aire.



Figura 6.21 Espectros UV-visible del catalizador AuCu/Ce-m durante el tratamiento térmico in situ en aire.



Figura 6.22 Espectros UV-visible del catalizador AuCu/CeLa-*m* durante el tratamiento térmico *in situ* en aire.



Figura 6.23 Espectros UV-visible del catalizador AuCu/Ce-h durante el tratamiento térmico in situ en aire.



Figura 6.24 Espectros UV-visible del catalizador AuCu/CeLa-h durante el tratamiento térmico in situ en aire.

La aparición de la BRPS, en todos los materiales, comenzó a temperaturas superiores a 240 °C. En el caso de los materiales AuCu/CeLa-*m* y AuCu/CeLa-*h*, se observa su aparición a casi 280 °C. La baja intensidad de la BRPS y su alta temperatura de aparición podrían indicar que existe una interacción entre especies Au° y CuO_x [36]; que conlleva a una mayor estabilidad térmica (*i. e.* una mayor resistencia al sinterizado) y una mejor dispersión de las nanopartículas bimetálicas en estos materiales.

6.3 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos fue evaluada por medio de la reacción de oxidación de hollín a temperatura programada, en presencia de aire y NO_x. En esta reacción, las propiedades del hollín (cantidad de oxígeno, tamaño y forma de las partículas, estructura grafítica, superficie específica, etc.) cambian durante la combustión, y por lo tanto, los parámetros cinéticos (rapidez de reacción, energía de activación y factor preexponencial) dependen del grado de conversión de hollín. Debido a esto, los parámetros cinéticos (que son la mejor manera de comparar el desempeño de los catalizadores), son válidos para condiciones de reacción muy particulares. Esta desventaja ha ocasionado que en los experimentos de oxidación de hollín a temperatura programada se adopten otros parámetros como criterios de comparación que, aunque también son válidos para condiciones de reacción muy particulares, son determinados más fácilmente. Uno de estos criterios es el parámetro $T_{50\%}$, que representa la temperatura a la que el 50 % del hollín es convertido [51].

En la tabla 6.9 se muestra la $T_{50\%}$ correspondiente a los catalizadores y al hollín sin catalizador. En la figura 6.25, se muestra una gráfica comparativa del valor de $T_{50\%}$ de todos los materiales. Se observa que el mejor desempeño catalítico lo tuvo el material AuCu/CeLa-*h*, disminuyendo en 215 °C la $T_{50\%}$ del proceso de combustión de hollín sin presencia de catalizador. El catalizador AuCu/CeO₂-*p*, tuvo el desempeño catalítico más bajo, al disminuir la $T_{50\%}$ en 151 °C. La brecha entre los dos materiales es de 64 °C. Respecto al efecto sinérgico del Au y Cu, en el anexo B se

encuentran los resultados relativos a una serie de catalizadores monometálicos en comparación con un catalizador bimetálico soportado en CeO₂.

Catalizador	T _{50%} (°C)
AuCu/Ce-p	398
AuCu/Ce-m	377
AuCu/Ce-h	352
AuCu/CeLa-p	373
AuCu/CeLa-m	369
AuCu/CeLa-h	334
Hollín (sin catalizador)	549

Tabla 6.9 $T_{\rm 50\%}$ de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu.



Figura 6.25 T_{50%} de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu.

En las figuras 6.26 y 6.27, se muestran las curvas de conversión de hollín en función de la temperatura de los catalizadores. En la serie de catalizadores soportados en CeO₂ (figura 6.26) el catalizador *-h* tiene la menor $T_{50\%}$ (352 °C) mientras que el catalizador *-p* tiene la mayor (398 °C). En los catalizadores soportados en óxidos CeLa (figura 6.27) la tendencia es la misma, el catalizador *-h* tiene la menor $T_{50\%}$ (334 °C) mientras que el catalizador *-p* tiene la mayor (373 °C).



Figura 6.26 Conversión de hollín en función de la temperatura, de los catalizadores bimetálicos AuCu/Ce.



Figura 6.27 Conversión de hollín en función de la temperatura, de los catalizadores bimetálicos AuCu/CeLa.

En los materiales *m*, la disminución de la $T_{50\%}$ al añadir lantano fue de 8 °C; a diferencia de los catalizadores -*p* y -*h*, en donde la adición de lantano provocó una disminución en la $T_{50\%}$ de 25 y 18 °C, respectivamente. La disminución en la $T_{50\%}$ de los catalizadores CeLa, respecto a los catalizadores Ce correspondientes a cada método de preparación, indica que en estos materiales existe una mayor capacidad almacenadora de oxígeno (OSC), debida a los defectos estructurales que ocasiona la adición de La³⁺.

En la figura 6.28, se muestra la formación de CO_2 y CO, y la concentración de NO_x, en función de la temperatura, durante la combustión de hollín sin catalizador. Se observa que la formación de CO y CO_2 se lleva a cabo en una proporción aproximada de 50-50, cuyo máximo corresponde a 562 °C. En el intervalo de temperatura en donde se aprecia la mayor producción de CO y CO_2 , la concentración de NO₂ disminuye ligeramente, debido a que la molécula de NO₂ actúa como agente oxidante en el mecanismo de reacción (ver mecanismo de reacción en la sección 2.2.3).



Figura 6.28 Formación de CO (gris) y CO₂ (negro) y concentración de NO (rojo) y NO₂ (azul), en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín sin catalizador.

En las figuras 6.29-6.34 se muestra la formación de CO₂ en la reacción de oxidación de hollín en presencia de los catalizadores. Todos los catalizadores fueron selectivos completamente hacia la formación de CO₂, por lo que no se reporta el perfil de formación de CO. También se muestra la concentración de NO y NO₂ en función de la temperatura.

En los catalizadores -*p* (figuras 6.29 y 6.30), se observa la disminución en la concentración de NO (rojo) y un incremento en la producción de NO₂ (azul), a partir de ~180 °C (con un primer máximo en ~315 °C en ambos). Durante el intervalo de mayor producción de CO₂ se observa una disminución en la concentración de NO₂ debido a su utilización en la reacción. El intervalo de combustión en el catalizador con lantano (~240 °C) fue menor que en el material de CeO₂ puro (~265 °C).



Figura 6.29 Formación de CO₂ (negro) y concentración de NO (rojo) y NO₂ (azul), en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín en presencia del catalizador AuCu/Ce-*p*.



Figura 6.30 Formación de CO₂ (negro) y concentración de NO (rojo) y NO₂ (azul), en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín en presencia del catalizador AuCu/CeLa-*p*.

En los catalizadores -*m* (figuras 6.31 y 6.32), la concentración de NO (rojo) disminuye y la concentración de NO₂ (azul) se incrementa (con un primer máximo ~315 °C en ambos casos) a partir de ~180 °C. Al igual que en los catalizadores -*p*, durante el intervalo de temperatura de mayor producción de CO₂, la concentración de NO₂ decrece. El intervalo de combustión para el catalizador con lantano fue de ~232 °C, mientras que para el catalizador de CO₂ fue de ~253 °C.



Figura 6.31 Formación de CO₂ (negro) y concentración de NO (rojo) y NO₂ (azul), en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín en presencia del catalizador AuCu/Ce-*m*.



Figura 6.32 Formación de CO₂ (negro) y concentración de NO (rojo) y NO₂ (azul), en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín en presencia del catalizador AuCu/CeLa-*m*.

En los catalizadores -*h* (figuras 6.33 y 6.34), al igual que en los catalizadores anteriores, la concentración de NO (rojo) comienza a disminuir y la concentración de NO₂ (azul) comienza a incrementarse a partir de ~180 °C; no obstante, el primer máximo de producción de NO₂ se alcanza a temperaturas menores (260-285 °C, aproximadamente). El intervalo de combustión del catalizador con lantano fue de ~195 °C y para el catalizador de CeO₂ fue de ~220 °C. Se observa que, al final de la combustión, el catalizador con lantano permite la formación de una mayor cantidad de NO₂ que todos los catalizadores anteriores.



Figura 6.33 Formación de CO₂ (negro) y concentración de NO (rojo) y NO₂ (azul), en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín en presencia del catalizador AuCu/Ce-*h*.



Figura 6.34 Formación de CO₂ (negro) y concentración de NO (rojo) y NO₂ (azul), en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín en presencia del catalizador AuCu/CeLa-*h*.
En todos los catalizadores se observa un segundo máximo en la producción de NO₂ (azul), posterior a la combustión de hollín. Después de este máximo, la producción de NO₂ comienza a disminuir con la temperatura, debido a las limitaciones termodinámicas del equilibrio NO/NO₂.

En las figuras 6.35 y 6.36, se muestra la proporción de NO₂, respecto a la cantidad total de NO_x (NO + NO₂), en función de la temperatura. En la prueba sin catalizador, el porcentaje de NO₂ permanece casi constante al incrementar la temperatura; a diferencia de los perfiles mostrados por los catalizadores, en donde sí es notoria la conversión de NO a NO₂. Los catalizadores con mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de NO fueron los soportados en materiales *-h* (AuCu/Ce-*h*: 51 %, AuCu/CeLa-*h*: 64 %); en estos catalizadores el primer pico de producción de NO₂ tiene menor intensidad, lo cual es un indicador de que durante la reacción de combustión de hollín se consume una mayor cantidad de NO₂.



Figura 6.35 Producción de NO₂ en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de NO en presencia de los catalizadores bimetálicos AuCu/Ce.

En la figura 6.36 puede apreciarse que con los catalizadores CeLa se logra una mayor producción de NO₂ a menores temperaturas que sus contrapartes de CeO₂, lo cual sería consecuencia del incremento de su OSC y la difusión de especies de oxígeno activo en la superficie, como consecuencia de la adición de La³⁺.



Figura 6.36 Producción de NO₂ en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de NO en presencia de los catalizadores bimetálicos AuCu/CeLa.

6.4 Discusión de resultados

6.4.1 Modificación estructural de CeO₂ con La³⁺

La modificación de CeO₂ con La³⁺ trajo consigo cambios en las propiedades texturales, en la forma y tamaño de los cristales, y en sus propiedades ópticas y catalíticas. En XRD se observó una ligera variación en la posición de las señales, lo que podría indicar que los cationes La³⁺ sustituyeron cationes Ce⁴⁺ en la red cristalina, ocasionando un incremento en el parámetro de celda; asimismo, se observó una disminución en el tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Scherrer. Los espectros Raman de los materiales CeLa mostraron un corrimiento de la banda característica del CeO₂ hacia valores más bajos, y el incremento en la intensidad de la banda localizada en ~600 cm⁻¹ asociada a la existencia de defectos estructurales (*i. e.* vacancias de oxígeno O_v). En los espectros UV-visible, se presentó un aumento en la intensidad de la banda de absorción asociada a la transferencia de carga Ce³⁺ \leftarrow O²⁻, como consecuencia de una mayor cantidad de cationes Ce³⁺ promotores de defectos en la red. En adsorción física de N₂ se observó un incremento en la superficie específica.

En cuanto al depósito de nanopartículas bimetálicas de Au-Cu, los materiales CeLa permitieron una mayor dispersión metálica, posiblemente a causa de una mejor interacción soporte-NP como resultado del aumento de defectos estructurales que actúan como zonas de anclaje. Esto concuerda con los resultados de TPR, en donde se observó que los eventos de reducción de Au³⁺, Cu²⁺ y los complejos Au-Cu ocurrieron en un intervalo de temperatura menor. Los espectros UV visible obtenidos durante el tratamiento térmico *in situ* de los catalizadores AuCu/CeLa, mostraron que la formación de la BRPS ocurría a mayores temperaturas y que su intensidad era menor que en los catalizadores soportados en CeO₂; lo cual, podría indicar una mayor estabilización térmica durante la activación.

En la reacción de oxidación de hollín en presencia de NO_x, los catalizadores AuCu/CeLa tuvieron un mejor desempeño que sus correspondientes catalizadores AuCu/Ce. En ellos se observó una menor $T_{50\%}$ y un menor intervalo de temperaturas de combustión. Además, en estos materiales, el valor máximo del cociente NO₂/NO_x ocurrió a temperaturas menores, lo cual indica una mayor actividad en la oxidación de NO. La buena actividad catalítica de estos materiales, tanto en la reacción de oxidación de hollín como en la oxidación de NO, se debe en gran medida al incremento de la OSC y de la movilidad de especies de oxígeno activo en la superficie, a consecuencia de los defectos en la estructura cristalina.

La síntesis de soluciones sólidas Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈ permitió observar el efecto de la deformación de la estructura cristalina del CeO₂ en aras de la formación de vacancias aniónicas. En los tres pares de catalizadores se observó el efecto positivo de la modificación con lantano sobre la OSC, manifestado en un incremento en la oxidación de NO a bajas temperaturas, acompañado de una mayor actividad en la oxidación de hollín. De igual forma, los materiales con lantano mostraron una mayor resistencia al sinterizado de las NP bimetálicas y una mejor dispersión de las mismas.

6.4.2 Método de preparación de los soportes

Los tres métodos de preparación propuestos, permitieron la síntesis de CeO₂ y de soluciones sólidas Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2- δ}. La morfología y las propiedades texturales de los materiales fueron diferentes con cada método de preparación. En las micrografías HRTEM se observó que con los métodos de precipitación simple y mecanosíntesis se obtuvieron cristales pequeños de forma y tamaño diversos,

agrupados entre sí formando estructuras mesoporosas; en cambio, en el método hidrotermal se obtuvo una mezcla de cristales con morfología regular (nanocubos y nanobarras) y cristales de forma irregular, de un mayor tamaño promedio que los preparados por precipitación y mecanosíntesis. En cuanto a la superficie específica, los materiales Ce y CeLa mostraron la siguiente tendencia -p > -h > -m; mientras que la tendencia en el tamaño promedio de cristal fue -h > -m > -p. La baja superficie específica obtenida en los materiales -m, en comparación con los materiales -p y -h, indica que, a pesar del pequeño tamaño promedio de cristal, la aglomeración de los cristales pudo ocasionar la disminución de la superficie expuesta.

Respecto a la formación de soluciones sólidas Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2-δ}, los resultados obtenidos en la caracterización por espectroscopia Raman y XRD coinciden en que, en los materiales preparados por los tres métodos propuestos, el La³⁺ forma parte de la red cristalina del CeO₂, es decir, que los cationes La³⁺ sustituyen a cationes Ce⁴⁺. Sin embargo, con el método mecanoquímico se dio lugar a la formación de cristales pequeños de La₂O₃ segregados, lo que sería un indicador de baja dispersión de La³⁺ en la red.

La oxidación de hollín es una reacción en la que la superficie específica del catalizador juega un papel crucial debido a las interacciones sólido-gas. Se ha reportado que, en condiciones de contacto cercano, los materiales con mayor superficie específica tienen un mejor desempeño en la reacción de oxidación de hollín [79]. No obstante, los resultados obtenidos de actividad catalítica sugieren que la superficie específica no es el único factor que afecta la actividad de los catalizadores (aún en contacto cercano), y que la morfología y la movilidad de especies de oxígeno activo, tienen un mayor efecto en su desempeño catalítico.

Los catalizadores -*p* (con la mayor S_{BET} y el menor tamaño de cristal) tuvieron el desempeño catalítico más bajo en la reacción de oxidación de hollín y NO, obteniendo la $T_{50\%}$ más alta de sus respectivas series. En estos catalizadores, la aglomeración de los cristales probablemente dio lugar a un proceso de sinterización durante la reacción, que inhibió la actividad catalítica, tanto de la superficie del soporte como de las NP (ver anexo F). En los catalizadores -*p*, la adición de La³⁺ a la red cristalina tuvo el mayor efecto, disminuyendo la $T_{50\%}$ en 25 °C; lo cual, estaría relacionado con la resistencia al sinterizado que brinda la incorporación del lantano.

Los catalizadores soportados en óxidos con morfología definida (nanobarras y nanocubos), preparados por el método hidrotermal, mostraron la mayor actividad catalítica, presentando la $T_{50\%}$ más baja y la mayor producción de NO₂ de sus respectivas series. Estos catalizadores permitieron la mejor dispersión de las NP (menor tamaño promedio de NP bimetálica), presentaron una mayor resistencia al sinterizado y una notable OSC a bajas temperaturas, manifestada en la alta actividad en la oxidación de NO.

Los catalizadores *-m*, mostraron una actividad catalítica intermedia en las series de catalizadores AuCu/Ce y AuCu/CeLa. Estos materiales presentaron la menor superficie específica de sus respectivas series; no obstante, exhibieron un mejor desempeño catalítico que los catalizadores *-p*, posiblemente a causa de una menor sinterización de los cristales durante la reacción catalítica. En estos catalizadores se observó el menor efecto en la actividad catalítica tras la adición de lantano, con una disminución de la $T_{50\%}$ de sólo 8 °C; lo que podría ser consecuencia de la baja dispersión de los cationes La³⁺en la red cristalina. En comparación con el método de precipitación simple, el método mecanoquímico representa una alternativa interesante en la síntesis de óxidos de cerio con buena actividad en la oxidación de hollín (ver anexo F), ya que es un método considerado de bajo impacto ambiental y de menor dificultad experimental. Es probable que en la preparación de óxidos modificados con una menor cantidad de lantano, se logre una mejor dispersión de los cationes La³⁺ en la red, y con ello un mayor efecto positivo en el desempeño catalítico de los óxidos CeLa preparados por mecanosíntesis.

Con los métodos de preparación se exploró el efecto de la morfología y de las propiedades texturales de los cristales de CeO₂ y Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈. Los resultados indicaron que, en la reacción de oxidación de hollín, la morfología tiene un mayor efecto sobre las propiedades *redox* (*i. e.* en la OSC) de los óxidos de cerio, que la magnitud de su superficie específica.

6.4.3 Discusión general de resultados

Los tres métodos de preparación estudiados permitieron la síntesis de nanocristales de CeO₂ y soluciones sólidas de Ce_{0.1}La_{0.9}O₂₋₈. Todos los catalizadores sintetizados presentaron actividad catalítica en la reacción de oxidación de NO y disminuyeron en más de 150 °C la $T_{50\%}$ de la reacción de oxidación de hollín sin presencia de un catalizador. Con todos los materiales se obtuvo una selectividad del 100 % hacia la formación de CO₂ durante la oxidación de hollín, lo cual representa una ventaja sobre otros materiales (ver anexo G). La adición de lantano al soporte, en todos los métodos de preparación, tuvo un efecto positivo en la actividad catalítica y estabilidad térmica de los materiales.

El catalizador Au-Cu/Ce_{0.1}La_{0.9}O₂₋₈-*h* presentó el mejor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de hollín ($T_{50\%} = 334$ °C) y en la oxidación de NO ((NO_2/NO_x) = 64 %). En este catalizador se manifestaron los efectos positivos, en la actividad catalítica, de la modificación del CeO₂ con La³⁺ y del control de la morfología de los cristales por medio del método hidrotermal.

Conclusiones

La modificación del óxido de cerio con lantano provocó cambios en las propiedades fisicoquímicas de los óxidos, como: el incremento de la superficie específica, la disminución del tamaño promedio de cristal y modificaciones en el parámetro de red, acompañadas de la formación de defectos en la estructura cristalina. En la reacción de oxidación de hollín, los catalizadores soportados en Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈, mostraron una mayor actividad catalítica que los catalizadores soportados en CeO₂, lo que puede ser atribuido al incremento en la capacidad de intercambio y almacenamiento de oxígeno (OSC) como consecuencia del aumento de defectos estructurales.

Los métodos de preparación de los soportes permitieron analizar el efecto de la morfología y las propiedades texturales de los óxidos de cerio, en el desempeño catalítico de los catalizadores. La morfología presentada por los cristales tuvo un mayor efecto sobre las propiedades *redox* de los óxidos de cerio, que la magnitud de su superficie específica. Los materiales soportados en óxidos preparados por el método hidrotermal (que permite un mejor control de la morfología) presentaron mayor actividad catalítica que los catalizadores soportados en los óxidos preparados por el método mecanoquímico y de precipitación simple.

Con base en los resultados obtenidos en la caracterización y evaluación catalítica de los materiales Au-Cu/CeO₂ y Au-Cu/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈, se concluye que el sistema catalítico con las características más atractivas en la reacción de oxidación de hollín a bajas temperaturas, es el catalizador Au-Cu/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂₋₈-*h*, ya que presentó la $T_{50\%}$ más baja en la combustión de hollín (334 °C), disminuyendo en 215 °C la $T_{50\%}$ del hollín respecto al proceso sin la presencia de catalizador. En este catalizador, la modificación del CeO₂ con La³⁺ y el control de la morfología de los cristales por medio del método hidrotermal, manifestaron un efecto positivo en la actividad catalítica.

Referencias

- [1] Organización Mundial de la Salud OMS. (2018). Nueve de cada diez personas en el mundo respiran aire contaminado [Comunicado de prensa]. Recuperado el 8 de mayo de 2018, a partir de http://www.who.int/es/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-peopleworldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action.
- [2] Poulopoulos, S. G., & Inglezakis, V. J. (2016). Chapter 2. Atmospheric environment. En *Environment and development: Basic principles, human activities and environmental implications* (pp. 45-136). Elsevier.
- [3] Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México SEDEMA. (2016). Calidad del aire en la Ciudad de México-Informe 2016. Ciudad de México.
- [4] Agencia Europea del Medio Ambiente. (2018). Señales 2013: Calidad del aire en lugares cerrados. Recuperado el 8 de mayo de 2018, a partir de https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2013/articulos/calidad-del-aire-en-lugares-cerrados.
- [5] Goyal, R., & Khare, M. (2009). Indoor-outdoor concentrations of RSPM in classroom of a naturally ventilated school building near an urban traffic roadway. *Atmospheric Environment*, 43, 6026-6038.
- [6] Chen, C., & Zhao, B. (2011). Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. *Atmospheric Environment*, 45, 275-288.
- [7] A Zwozdziak, A., Sówka, I., Krupinska, B., Zwozdziak, J., & Nych, A. (2013). Infiltration or indoor sources as determinants of the elemental composition of particulate matter inside a school in Wroclaw, Poland? *Building and Environment*, 66, 173-180.
- [8] Organización Mundial de la Salud OMS. (2018). Contaminación del aire de interiores y salud. Recuperado el 7 de mayo de 2018, a partir de http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health.

- [9] Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, Salud Ambiental, Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación, Secretaría de Salud. Distrito Federal, México, 20 de agosto de 2014.
- [10] International Agency for Research on Cancer IARC. (2013). IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths [Comunicado de prensa]. Recuperado el 20 de abril de 2018, a partir de https://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf
- [11] Oh, T., Kim, M., Lim, J., Kang, O., Shetty, K. V., Yoo, C., ... Kim, J. T. (2012). A real-time monitoring and assessment method for calculation of total amounts of indoor air pollutants emitted in subway stations. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62(5), 517-526.
- [12] Instituto Nacional de Estadística y Geografía INEGI. (2017). Encuesta Origen-Destino en hogares de la zona metropolitana del Valle de México. México.
- [13] Sangiorgi, G., Ferrero, L., Ferrini, B. S., Porto, C. Lo, Perrone, M. G., Zangrando, R., ... Bolzacchini, E. (2013). Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices. *Atmospheric Environment*, 65, 205-214.
- [14] Gómez-Perales, J. E., Colvile, R. N., Nieuwenhuijsen, M. J., Fernández-Bremauntz, A., Gutiérrez-Avedoy, V. J., Páramo-Figueroa, V. H., ... Ortiz-Segovia, E. (2004). Commuters' exposure to PM_{2.5}, CO, and benzene in public transport in the metropolitan area of Mexico City. Atmospheric Environment, 38, 1219-1229.
- [15] Organización Mundial de la Salud OMS. (2006). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.
- [16] Sistema de Transporte Colectivo Metro. (2017). Diagnóstico sobre el servicio y las instalaciones del sistema de transporte colectivo 2013-2018. México.
- [17] Courcot, D., Laversin, H., Ledoux, F., Cazier, F., Matta, J., Cousin, R., & Aboukaïs, A. (2009). Composition and textural properties of soot and study of their oxidative elimination by catalytic process. *International Journal of Environment and Pollution*, 39(3-4), 253-263.
- [18] Zhu, R., Yan, Q., He, J., Cao, G., & Ouyang, F. (2017). Simultaneous removal of soot and NO_x with Ru-Ir/TiO₂ catalyst under oxygen-rich condition. *Applied Catalysis A: General*, 541, 42-49.
- [19] Matarrese, R., Castoldi, L., Lietti, L., & Forzatti, P. (2009). Simultaneous removal of NO_x and soot over Pt-Ba/Al₂O₃ and Pt-K/Al₂O₃ DPNR catalysts. *Topics in Catalysis*, 52, 2041-2046.
- [20] Shuang, L., Xiaodong, W., Duan, W., & Rui, R. (2012). NO_x-assisted soot oxidation on Pt-Mg/Al₂O₃ catalysts: Magnesium precursor, Pt particle size, and Pt-Mg interaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2271-2279.
- [21] Nascimento, L. F., Martins, R. F., & Serra, O. A. (2014). Catalytic combustion of soot over Ru-doped mixed oxides catalysts. *Journal of Rare Earths*, 32(7), 610-620.
- [22] Shao, W., Wang, Z., Zhang, X., Wang, L., Ma, Z., Li, Q., & Zhang, Z. (2016). Promotion effects of cesium on perovskite oxides for catalytic soot combustion. *Catalysis Letters*, 146(8), 1397-1407.
- [23] López-Suárez, F. E., Parres-Esclapez, S., Bueno-López, A., Illán-Gómez, M. J., Ura, B., & Trawczynski, J. (2009). Role of surface and lattice copper species in copper-containing (Mg/Sr)TiO₃ perovskite catalysts for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(1-2), 82-89.

104

- [24] Liu, J., Zhao, Z., Xu, C., Duan, A., & Jiang, G. (2008). The structures, adsorption characteristics of La-Rb-Cu-O perovskite-like complex oxides, and their catalytic performances for the simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 5930-5941.
- [25] Andana, T., Piumetti, M., Bensaid, S., Veyre, L., Thieuleux, C., Russo, N., ... Pirone, R. (2017). CuO nanoparticles supported by ceria for NO_x-assisted soot oxidation: Insight into catalytic activity and sintering. *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, 41-58.
- [26] Corro, G., Cebada, S., Bañuelos, F., Fierro, J. L. G., Pal, U., & Guilleminot, E. (2016). Low cost Cu/ZnO as low temperature (150 °C) catalyst for diesel particulate matter oxidation. *Topics in Catalysis*, 59(10-12), 1090-1094.
- [27] Liu, J., Zhao, Z., Xu, C., Duan, A., Zhu, L., & Wang, X. (2005). Diesel soot oxidation over supported vanadium oxide and K-promoted vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(1-2), 36-46.
- [28] Wasalathanthri, N. D., SantaMaria, T. M., Kriz, D. A., Dissanayake, S. L., Kuo, C. H., Biswas, S., & Suib, S. L. (2017). Mesoporous manganese oxides for NO₂ assisted catalytic soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201(2), 543-551.
- [29] Aneggi, E., Llorca, J., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2009). Soot combustion over silver-supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), 489-498.
- [30] Liu, S., Wu, X., Weng, D., & Ran, R. (2015). Ceria-based catalysts for soot oxidation: A review. *Journal of Rare Earths*, 33(6), 567-590.
- [31] Mukherjee, D., Rao, B. G., & Reddy, B. M. (2016). CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 105-115.
- [32] Piumetti, M., Andana, T., Bensaid, S., Fino, D., Russo, N., & Pirone, R. (2017). Ceria-based nanomaterials as catalysts for CO oxidation and soot combustion: Effect of Zr-Pr doping and structural properties on the catalytic activity. *American Institute of Chemical Engineers*, 63(1), 216-225.
- [33] Fino, D., Bensaid, S., Piumetti, M., & Russo, N. (2016). A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis A: General*, 509, 75-96.
- [34] Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., & Yamada, N. (1987). Novel gold catalyts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chemistry Letters*, 16(2), 405-408.
- [35] Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., & Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7634-7642.
- [36] Sandoval, A., Louis, C., & Zanella, R. (2013). Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation with urea. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 363-377.
- [37] Wei, Y., Zhao, Z., Jin, B., Yu, X., Jiao, J., Li, K., & Liu, J. (2015). Synthesis of AuPt alloy nanoparticles supported on 3D ordered macroporous oxide with enhanced catalytic performance for soot combustion. *Catalysis Today*, 251, 103-113.
- [38] Russo, N., Fino, D., Saracco, G., & Specchia, V. (2008). Promotion effect of Au on perovskite catalysts for the regeneration of diesel particulate filters. *Catalysis Today*, 137, 306-311.

- [39] Corro, G., Pal, U., Ayala, E., Vidal, E., & Guilleminot, E. (2013). Effect of Ag, Cu, and Au incorporation on the Diesel soot oxidation behavior of SiO₂: Role of Metallic Ag. *Topics in Catalysis*, 56, 467-472.
- [40] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT, & Instituto Nacional de Ecología. (2011). Qué son, cómo son y cómo se originan las partículas. En *Guía metodológica para la estimación de emisiones PM*_{2.5}(pp. 13-32).
- [41] Al-Wakeel, H., Abdul Karim, Z. A., Al-Kayiem, H. H., & Mat Jamlus, M. (2012). Soot reduction strategy: A review. *Journal of Applied Sciences*, 12(23), 2238-2345.
- [42] Zuk, M., Tzintzun, M. G., & Rojas, L. (2007). *Tercer almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en nueve ciudades mexicanas*. México: SEMARNAT-Instituto Nacional de Ecología.
- [43] Englert, N. (2004). Fine particles and human health: A review of epidemiological studies. *Toxicology Letters*, 149, 235-242.
- [44] United States Environmental Protection Agency US EPA. (s/f). Particulate Matter (PM) Basics. Recuperado el 20 de abril de 2018, a partir de https://www.epa.gov/pmpollution/particulate-matter-pm-basics#PM
- [45] Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México SEDEMA. (2018). Principales generadores de emisiones en la CDMX-Partículas. Recuperado el 9 de mayo de 2018, a partir de http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZKBhnmWkYg==%27
- [46] Vallero, D. (2014). 3. The Science of Air Pollution. En *Fundamentals of Air Pollution* (5th ed., pp. 43-81). USA: Academic Press-Elsevier.
- [47] Mohankumar, S., & Senthilkumar, P. (2017). Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80(May), 1227-1238.
- [48] Uchisawa, J., Obuchi, A., & Nanba, T. (2014). Chapter 2. Soot Oxidation in particulate filter regeneration. En *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis. From laboratory to industry* (pp. 25-50). Singapore: Imperial College Press.
- [49] Setten, B. A. A. L. van, Makkee, M., & Moulijn, J. A., (2001). Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catalysis Reviews*, 43(4), 489-564.
- [50] Ahlström, F. A., & Odenbrand, C. U. I. (1989). Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. *Carbon*, 27(3), 475-483.
- [51] Bueno-López, A. (2014). Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 1-11.
- [52] Liu, J., Zhao, Z., & Xu, C. (2012). Chapter 2. The formation and chemical properties of soot. En *Soot: Sources, formation and health effects* (pp. 65-78). Nova Science Publishers, Inc.
- [53] Mansurov, Z. A. (2005). Soot Formation in Combustion Processes (Review). *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 41(6), 727-744.
- [54] Otto, K., Sieg, M. H., Zinbo, M., & Bartsiewicz, L. (1980). The Oxidation of Soot Deposits from Diesel Engines. *SAE Technical Paper*, 800336, 277.
- [55] Neeft, J. P. A., Nijhuis, T. X., Smakman, E., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1997). Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel*, 76(12), 1129-1136.

- [56] Shangguan, W. F., Teraoka, Y., & Kagawa, S. (1997). Kinetics of soot-O₂, soot-NO and soot-O₂-NO reactions over spinel-type CuFe₂O₄ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 12, 237-247.
- [57] Senneca, O. (2017). Oxidation of carbon: What we know and what we still need to know. *Energy Procedia*, 120, 62-74.
- [58] Frenklach, M., Liu, Z., Singh, R. I., Galimova, G. R., Azyazov, V. N., & Mebel, A. M. (2018). Detailed, sterically-resolved modeling of soot oxidation: Role of O atoms, interplay with particle nanostructure, and emergence of inner particle burning. *Combustion and Flame*, 188, 284-306.
- [59] Haynes, B. S. (2001). A turnover model for carbon reactivity I. Development. *Combustion and Flame*, 126, 1421-1432.
- [60] Lear, A. E., Brown, T. C., & Haynes, B. S. (1991). Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1), 1191-1197.
- [61] Campbell, P. A., & Mitchell, R. E. (2008). The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon-oxygen reaction. *Combustion and Flame*, 154, 47-66.
- [62] Hagen, J. (2006). *Industrial catalysis: A practical approach* (2nd ed.). Weinheim, Alemania: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [63] Mul, G., Kapteijn, F., Doornkamp, C., & Moulijn, J. A. (1998). Transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation: A study with ¹⁸O₂. *Journal of Catalysis*, 179, 258-266.
- [64] Moulijn, J. A., & Kapteijn, F. (1995). Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules. *Carbon*, 33(8), 1155-1165.
- [65] Stanmore, B. R., Tschamber, V., & Brilhac, J. (2008). Review: Oxidation of carbon by NO_x , with particular reference to NO_2 and N_2O . *Fuel*, 87(2), 131-146.
- [66] Setten, B. A. A. L. van, Schouten, J. M., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2000). Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 253-257.
- [67] Ciambelli, P., D'amore, M., Palma, V., & Vaccaro, S. (1996). Catalytic combustion of carbon particulate at high values of the carbon/catalyst mass ratio. *Symposium (International) on Combustion*, 26(1), 1789-1796.
- [68] Uner, D., Demirkol, M. K., & Dernaika, B. (2005). A novel catalyst for diesel soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 334-345.
- [69] Neeft, J. P. A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1998). Catalytic oxidation of carbon black I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles. *Fuel*, 77(3), 111-119.
- [70] Yabe, S., & Sato, T. (2003). Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *Journal of Solid State Chemistry*, 171, 7-11.
- [71] Yang, Y., Mao, Z., Huang, W., Liu, L., Li, J., Li, J., & Wu, Q. (2016). Redox enzyme-mimicking activities of CeO₂ nanostructures: Intrinsic influence of exposed facets. *Scientifics Reports*, 6:35344, 1-7.
- [72] Ren, Z., Peng, F., Li, J., Liang, X., & Chen, B. (2017). Morphology-dependent properties of Cu/CeO₂ catalysts for the Water-Gas Shift reaction. *Catalysts*, 7, 1-12.

- [73] Tan, H., Wang, J., Yu, S., & Zhou, K. (2015). Support morphology-dependent catalytic activity of Pd/CeO₂ for formaldehyde oxidation. *Environmental Science and Technology*, 24, 8675-8682.
- [74] Li, J., Zhang, Z., Gao, W., Zhang, S., & Qu, Y. (2016). Pressure regulations on the surface properties of CeO₂ nanorods and their catalytic activity for CO oxidation and nitrile hydrolysis reactions. *Applied Materials & Interfaces*, 8, 22988-22996.
- [75] Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., & Fornasiero, P. (2016). Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chemical Reviews*, 116, 5987-6041.
- [76] Aneggi, E., Boaro, M., Leitenburg, C. De, Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2006). Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1096-1102.
- [77] Walton, R. I. (2011). Solvothermal synthesis of cerium oxides. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 57, 93-108.
- [78] Liu, X., Zhou, K., Wang, L., Wang, B., & Li, Y. (2009). Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. *Journal of American Chemical Society*, 131, 3140-3141.
- [79] Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2005). Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺ doped CeO₂. *Journal of Catalysis*, 230, 237-248.
- [80] Araiza, D. G., Gómez-cortés, A., & Díaz, G. (2017). Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production. *Catalysis Today*, 282, 185-194.
- [81] Li, C., Sun, Y., Djerdj, I., Voepel, P., Sack, C., Weller, T., ... Over, H. (2017). Shape-controlled CeO₂ nanoparticles: Stability and activity in the catalyzed HCl oxidation reaction. ASC Catalysis, 7, 6453-6463.
- [82] Ma, Z., Zhao, S., Pei, X., Xiong, X., & Hu, B. (2017). New insights into the support morphology-dependent ammonia synthesis activity of Ru/CeO₂ catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 7, 191-199.
- [83] Zhang, M., Li, J., Li, H., Li, Y., & Shen, W. (2009). Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles. *Catalysis Today*, 148, 179-183.
- [84] Trovarelli, A., & Llorca, J. (2017). Ceria catalysts at nanoscale: How do crystal shapes shape catalysis? *ASC Catalysis*, 7, 4716-4735.
- [85] Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Weinheim, Alemania: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [86] Mai, H., Sun, L., Zhang, Y., Si, R., Feng, W., & Zhang, H. (2005). Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 24380-24385.
- [87] Esch, F., Fabris, S., Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., ... Rosei, R. (2005). Electron localization determines defect formation on ceria substrates. *Science*, 309(5735), 752-755.
- [88] Bumajdad, A., Eastoe, J., & Mathew, A. (2009). Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147-148, 56-66.

REFERENCIAS

- [89] Darroudi, M., Hakimi, M., Sarani, M., Kazemi, R., Khorsand, A., & Gholami, L. (2013). Facile synthesis, characterization, and evaluation of neurotoxicity effect of cerium oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 39, 6917-6921.
- [90] Tamizhdurai, P., Sakthinathan, S., Chen, S., Shanthi, K., Sivasanker, S., & Sangeetha, P. (2017). Environmentally friendly synthesis of CeO₂ nanoparticles for the catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and selective detection of nitrite. *Scientific Reports*, 7:46372, 1-13.
- [91] S González-Cortés, S. L., & Imbert, F. E. (2013). Review: Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 452, 117-131.
- [92] Gopalan, S., & Singhal, S. C. (2000). Mechanochemical synthesis of nano-sized CeO₂. *Scripta Materialia*, 42, 993-996.
- [93] Zhou, X. D., Huebner, W., & Anderson, H. U. (2003). Processing of nanometer-scale CeO₂ particles. *Chemistry of Materials*, 15(2), 378-382.
- [94] Yuejuan, W., Jingmeng, M., Mengfei, L., Ping, F., & Mai, H. (2007). Preparation of high-surface area nano-CeO₂ by template-assisted precipitation method. *Journal of Rare Earths*, 25, 58-62.
- [95] Baláz, P. (2008). *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [96] Bensebaa, F. (2013). Chapter 3. Dry production methods. En *Nanoparticles technologies*. *From lab to market* (pp. 147-184). Elsevier.
- [97] Wieczorek-Ciurowa, K. (2013). 12. Mechanochemical synthesis of metallic-ceramic composite powders. En *Ceramic Nanocomposites* (pp. 399-430). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [98] Yu, X., Li, F., Ye, X., & Xin, X. (2000). Synthesis of Cerium (IV) oxide ultrafine particles by solid-state reactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(4), 964-966.
- [99] Lin, M., Fu, Z. Y., Tan, H. R., Pei, J., Tan, Y., Ng, S. C., & Teo, E. (2012). Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanocrystals: Ostwald Ripening or Oriented Attachment? *Crystal Growth & Design*, 12, 3296-3303.
- [100] He, W., Wen, K., & Niu, Y. (2018). *Nanocrystals from Oriented-Attachment for energy applications*. Springer US.
- [101] Taniguchi, T., Katsumata, K., Omata, S., Okada, K., & Matsushita, N. (2011). Tuning growth modes of ceria-based nanocubes by a hydrothermal method. *Crystal Growth & Design*, 11, 3754-3760.
- [102] Meilin, J. I. A., Haifeng, B. A. I., Yuenain, S., & Yanfeng, L. I. (2008). Preparation of Au/CeO₂ catalyst and its catalytic performance for HCHO oxidation. *Journal of Rare Earths*, 26(4), 528-531.
- [103] Evangelista, V., Acosta, B., Miridonov, S., Smolentseva, E., Fuentes, S., & Simakov, A. (2015). Highly active Au-CeO₂@ZrO₂ yolk-shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 167, 518-528.
- [104] Huang, X., Sun, H., Wang, L., Liu, Y., Fan, K., & Cao, Y. (2009). Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 224-232.

- [105] Wu, Y. Y., Mashayekhi, N. A., & Kung, H. H. (2013). Au-metal oxide support interface as catalytic active sites. *Catalysis Science & Technology*, 3, 2881-2891.
- [106] Centeno, M. A., Reina, T. R., Ivanova, S., Laguna, O. H., & Odriozola, J. A. (2016). Au/CeO₂ catalysts: Structure and CO oxidation activity. *Catalysts*, 6, 158.
- [107] Zanella, R., & Louis, C. (2005). Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catalysis Today*, 107-108, 768-777.
- [108] Bokhimi, X., Zanella, R., & Morales, A. (2009). Au/Rutile catalysts: Gold crystallites transformation in time at room temperature. *The Open Inorganic Chemistry Journal*, 3, 65-73.
- [109] Li, X., See, S., Fang, S., Teo, J., Foo, Y. L., Borgna, A., ... Zhong, Z. (2012). Activation and deactivation of Au–Cu/SBA-15 catalyst for preferential oxidation of CO in H₂-rich gas. ASC Catalysis, 2, 360-369.
- [110] Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A., & Zanella, R. (2011). Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281(1), 40-49.
- [111] Jia, A., Jiang, S., Lu, J., & Luo, M. (2010). Study of catalytic activity at the CuO-CeO₂ interface for CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(3), 21605-21610.
- [112] Davó-Quiñonero, A., Navlani-García, M., Lozano-Castelló, D., Bueno-López, A., & Anderson, J. A. (2016). Role of hydroxyl groups in the preferential oxidation of CO over copper oxide-cerium oxide catalysts. ASC Catalysis, 6, 1723-1731.
- [113] Liang, Q., Wu, X., Weng, D., & Xu, H. (2008). Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation. *Catalysis Today*, 139(3), 113-118.
- [114] López-Suárez, F. E., Bueno-López, A., & Illán-Gómez., M. J. (2008). Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(3-4), 651-658.
- [115] Wang, Y., Wang, J., Chen, H., Yao, M., & Li, Y. (2015). Preparation and NO_x-assisted soot oxidation activity of a CuO-CeO₂ mixed oxide catalyst. *Chemical Engineering Science*, 135, 294-300.
- [116] Andana, T., Piumetti, M., Bensaid, S., Russo, N., & Fino, D. (2016). Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 125-137.
- [117] Emil, E., Bassou, B., Guilhaume, N., Farrusseng, D., Desmartin-chomel, A., Lombaert, K., ... Mirodatos, C. (2008). High-throughput approach to the catalytic combustion of diesel soot. *Catalysis Today*, 137, 103-109.
- [118] Skoog, D. A., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6th ed.). CENGAGE Learning.
- [119] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V, Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [120] Sels, B., & Van de Voorde, M. (2017). *Nanotechnology in catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection*. Wenheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

110

REFERENCIAS

- [121] Ebnesajjad, S., & Ebnesajjad, C. (2014). Chapter 4. Surface and material characterization techniques. En *Surface Treatment of materials for adhesive bonding* (2nd ed., pp. 39-75). William Andrew-Elsevier.
- [122] Schmal, M. (2016). *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. Springer.
- [123] Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). Transmission Electron Microscopy. Springer.
- [124] Herzing, A. A., & Kiely, C. J. (2011). Chapter 3. Imaging and microanalysis of supported metal catalyts in the analytical electron microscope. En *Supported metals in catalysis* (2nd ed., pp. 81-120). Imperial College Press.
- [125] Katta, L., Sudarsanam, P., Thrimurthulu, G., & Reddy, B. M. (2010). Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1-2), 101-108.
- [126] Bueno-López, A., Makkee, M., Moulijn, J. A., & Krishna, K. (2007). Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation. I. Characterisation and catalytic activity with O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 189-200.
- [127] Agarwal, S., Zhu, X., Hensen, E. J. M., Mojet, B. L., & Lefferts, L. (2015). Surface-dependence of defect chemistry of nanostructured ceria. *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 12423-12433.
- [128] Calvache-Muñoz, J., Prado, F. A., & Rodríguez-Páez, J. E. (2017). Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A*, 529, 146-159.
- [129] Reddy, B. M., Bharali, P., Thrimurthulu, G., Saikia, P., Katta, L., & Park, S.-E. (2008). Catalytic efficiency of ceria-zirconia and ceria-hafnia nanocomposite oxides for soot oxidation. *Catalysis Letters*, 123, 327-333.
- [130] Hernández, W. Y., Laguna, O. H., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. (2011). Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(3), 3014-3020.
- [131] Kurajica, S., Minga, I., Guliš, M., T, V. M., & T, I. S. I. (2016). High surface area ceria nanoparticles via hydrothermal synthesis experiment design. *Journal of Nanomaterials*, 2016:72749, 1-8.
- [132] Trovarelli, A. (1996). Catalytic Properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*, 38(4), 439-520.
- [133] Fu, Q., Weber, A., & Flytzani-stephanopoulos, M. (2001). Nanostructured Au-CeO₂ catalysts for low-temperature Water-Gas Shift. *Catalysis Letters*, 77(1-3), 87-95.
- [134] Zhang, R., Lu, K., Zong, L., Tong, S., Wang, X., & Feng, G. (2017). Gold supported on ceria nanotubes for CO oxidation. *Applied Surface Science*, 416, 183-190.
- [135] Rangaswamy, A., Sudarsanam, P., & Reddy, B. M. (2015). Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. *Journal of Rare Earths*, 33(11), 1162-1169.
- [136] Centeno, M. Á., Portales, C., Carrizosa, I., & Odriozola, A. (2005). Gold supported CeO₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation: influence of the ceria phase. *Catalysis Letters*, 102(August), 1-9.
- [137] Su, Y., & Wang, W. (2013). Surface plasmon resonance of Au-Cu bimetallic nanoparticles predicted by a quasi-chemical model. *Nanoscale Research Letters*, 8, 1-6.

111

- [138] Zhang, Y., Chen, C., Lin, X., Li, D., Chen, X., Zhan, Y., & Zheng, Q. (2014). CuO/ZrO₂ catalysts for Water-Gas Shift reaction: Nature of catalytically active copper species. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 3746-3754.
- [139] Shimokawabe, M., Asakawa, H., & Takezawa, N. (1990). Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method. *Applied Catalysis*, 59, 45-58.

Anexos

Anexo A. Cálculos para la síntesis de catalizadores por el método DPU

A continuación se describe el cálculo de la masa de las sales precursoras para el depósito de nanopartículas bimetálicas de Au-Cu en 1 g de soporte, a partir de la composición nominal.

Los reactivos utilizados en la síntesis fueron los siguientes:

- Nitrato cúprico: Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (99 %, Reasol)
 Masa molar: 232.59 [g/mol]
- Ácido cloroaúrico: HAuCl₄·3H₂O (99.9 %, Aldrich) Masa molar: 393.76 [g/mol]
- Urea: CO(NH₂)₂ (98 %, Sigma-Aldrich) Masa molar: 60.06 [g/mol]

Composición nominal:

97.000 % Soporte

2.268 % Au

0.732 % Cu

(Relación molar 1:1)

Masa molar de los cationes metálicos:

 $M_{Cu^{2+}}$ = 63.456 g/mol, $M_{Au^{3+}}$ = 196.9665 g/mol

En los cálculos se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$m_{M^{n+}} = \frac{(x_{M^{n+}})(m_{sop})}{1 - x_{M^{n+}}}$$

que proviene de:

(Ecuación A.1)

$$\mathbf{x}_{\mathbf{M}^{\mathbf{n}+}} = \frac{\mathbf{m}_{\mathbf{M}^{\mathbf{n}+}}}{\mathbf{m}_{\mathbf{M}^{\mathbf{n}+}} + \mathbf{m}_{\mathbf{sop}}}$$

$$m_{\text{prec}} = m_{M^{n+}} \left(\frac{M_{\text{prec}}}{M_{M^{n+}}} \right)$$
 (Ecuación A.2)

$$n_{M^{n+}} = \frac{m_{M^{n+}}}{M_{M^{n+}}}$$
(Ecuación A.3)

$$V_{H_2O} = \frac{\text{mol}_{\text{prec}}}{[\text{Precursor}]} = \frac{\text{mol}_{\text{prec}}}{\left[4.2\text{x}10^{-3} \ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]}$$
(Ecuación A.4)

$$m_{urea} = (n_{M^{n+}})(100)(M_{urea}) = (n_{M^{n+}})(100)\left(60.06\frac{g}{mol}\right)$$
 (Ecuación A.5)

Donde:

- Mⁿ⁺: Catión metálico, (Au³⁺ o Cu²⁺)
- x_{Mⁿ⁺}: Fracción másica del catión Mⁿ⁺
- m_{Mⁿ⁺}: Masa del catión Mⁿ⁺ [g]
- m_{sop}: Masa del soporte [g]

m_{prec}: Masa de la sal precursora del catión Mⁿ⁺ [g]

- M_{prec}: Masa molar de la sal precursora del catión Mⁿ⁺ [g/mol]
- $M_{M^{n+}}$: Masa molar del catión M^{n+} [g/mol]
- n_{Mⁿ⁺}: Cantidad de materia del catión Mⁿ⁺ [mol]
- V_{H2O}: Volumen de H2O desionizada [L]
- m_{urea}: Masa de urea [g]
- M_{urea}: Masa molar de la urea [g/mol]

Depósito de Cu²⁺

Para 1 g de soporte, 0.732 % Cu, $M_{Cu^{2+}}$ = 63.456 g/mol

$$m_{M^{n+}} = \frac{(0.00732)(1g)}{1 - 0.00732} = 0.0074 g$$

$$m_{prec} = 0.0074 \text{ g}\left(\frac{232.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{63.456 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right) = 0.0271 \text{g}$$

$$mol_{prec} = \frac{0.0271g}{232.59\frac{g}{mol}} = 1.1651x10^{-4}mol$$

$$V_{H_2O} = \frac{1.1651 \times 10^{-4} \text{mol}}{\left[4.2 \times 10^{-3} \ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]} = 0.028 \text{L}$$

$$m_{urea} = (1.1651 \times 10^{-4} \text{mol})(100) \left(60.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 0.6998 \text{ g}$$

Depósito de Au³⁺

Para **1 g de soporte**, 2.268 % Au, $M_{Au^{3+}}$ = 196.9665 g/mol

$$m_{M^{n+}} = \frac{(0.02268)(1g)}{1 - 0.02268} = 0.0232 \text{ g}$$
$$m_{prec} = 0.0232 \text{ g} \left(\frac{393.76 \frac{g}{\text{mol}}}{196.9665 \frac{g}{\text{mol}}}\right) = 0.0464 \text{ g}$$

$$mol_{prec} = \frac{0.0464g}{393.76\frac{g}{mol}} = 1.1784x10^{-4}mol$$

$$V_{H_2O} = \frac{1.1784 \text{x} 10^{-4} \text{mol}}{\left[4.2 \text{x} 10^{-3} \ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]} = 0.028 \text{L}$$

$$m_{\text{urea}} = (1.1784 \text{x} 10^{-4} \text{mol})(100) \left(60.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 0.7077 \text{ g}$$

Anexo B. Efecto sinérgico Au-Cu en la reacción de oxidación de hollín. Influencia de la atmósfera gaseosa en la activación.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, la formación de NP bimetálicas de Au-Cu tiene un efecto sinérgico en la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO; asimismo, mejora la estabilidad térmica de las NP de Au [36]. Se sabe que la fase activa de los catalizadores bimetálicos de Au y Cu, en reacciones de oxidación, está dada por las especies Au^o y CuO_x.

A fin de analizar el efecto sinérgico en los catalizadores bimetálicos se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos Au/CeO₂-h y Cu/CeO₂-h. Adicionalmente, se evaluó la actividad del catalizador bimetálico Au-Cu/CeO₂-h bajo un tratamiento de activación en H₂ y aire. En la tabla B.1 se muestran los resultados de la T_{50%} de los catalizadores evaluados.

Material	Método de preparación	Tratamiento térmico (Atmósfera/T)	T _{50%} (°C)
Au/CeO ₂ - <i>h</i> , 3 %	DPU, 16 h	H ₂ /300 °C	359
Cu/CeO ₂ - <i>h</i> , 3 %	DPU, 4 h	Aire/300 °C	367
Au-Cu/CeO ₂ - <i>h</i> , 3 %	DPU secuencial $(1^{9} Cr a^{9} Ar)$	H ₂ /300 °C	357
(2.27 % Au-0.73 % Cu) Relación molar 1:1	$(1^\circ \operatorname{Cu}, 2^\circ \operatorname{Au})$		
Au-Cu/CeO ₂ - <i>h</i> , 3 %	DPU secuencial	Aire/300 °C	352
(2.27 % Au-0.73 % Cu) Relación molar 1:1	(1º Cu, 2º Au)		00-

Tabla B.1 Resultados de T $_{50\%}$ de los catalizadores monometálicos Au/CeO $_2$ -h, Cu/CeO $_2$ -h y Au-Cu/CeO $_2$ -h.

El catalizador bimetálico Au-Cu presentó una menor $T_{50\%}$ que los catalizadores monometálicos, lo cual es interesante porque en este catalizador la composición másica de Au y Cu es inferior a la de los catalizadores monometálicos. Respecto al tratamiento térmico, se observó una menor $T_{50\%}$ en el material activado con aire.

Anexo C. Datos selectos de ICP-OES

Con el objetivo de esclarecer las causas de la alta carga de Cu y la baja carga de Au, obtenida en el análisis elemental EDS, se realizó el análisis elemental de algunas muestras mediante la técnica de ICP-OES (Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrometría de Emisión Óptica). Los resultados de estos análisis (tabla C.1) indican que la cantidad de cobre depositada en los materiales es similar a la composición nominal (0.73 %); y que las discrepancias encontradas en EDS se deben principalmente a una baja dispersión de este metal. Por otro lado, los resultados correspondientes al oro, indican el depósito de una cantidad menor a la contemplada durante la preparación; lo que puede ser a causa de la hidratación del reactivo precursor de oro (HAuCl₄·3H₂O), o por errores experimentales.

Material	Au (% m/m)	Cu (% m/m)
AuCu/Ce-p	-	0.64
AuCu/Ce-m	-	-
AuCu/Ce-h	1.84	0.75
AuCu/CeLa-p	-	0.71
AuCu/CeLa-m	1.89	0.75
AuCu/CeLa-h	1.78	-

Tabla C.1 Resultados del análisis elemental por medio de ICP-OES.

Anexo D. Termogramas de los catalizadores monometálicos Au/CeO₂-*h* y Cu/CeO₂-*h*

Con el propósito de identificar los eventos de reducción correspondientes a cada metal, se obtuvieron los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos Au/CeO₂-h y Cu/CeO₂-h (3 % m/m), y del catalizador bimetálico Au-Cu/CeO₂-h (3 % m/m), los cuales se presentan en la figura D-1.



Figura D.1 Termogramas de los catalizadores monometálicos de Au y Cu, y el catalizador bimetálico Au-Cu, soportados en CeO_2 -h.

El catalizador monometálico de oro presenta un único evento de reducción localizado en ~178 °C correspondiente al proceso Au³⁺ \rightarrow Au^o; la reducción da inicio a ~150 °C y termina a ~215 °C. En el catalizador monometálico de cobre la reducción comienza en ~160 °C y finaliza en ~270 °C; se observan dos eventos de reducción localizados en ~290 °C y ~218 °C correspondientes a los procesos Cu²⁺ \rightarrow Cu¹⁺ y Cu¹⁺ \rightarrow Cu⁰, respectivamente. En el catalizador bimetálico de Au-Cu, la reducción da inicio a ~155 °C y finaliza en ~225 °C; se aprecian dos picos localizados en ~186 °C y ~205 °C. El primero, de mayor intensidad, puede corresponder al traslape en los eventos de reducción del oro, Au³⁺ \rightarrow Au⁰, la reducción de cobre, Cu²⁺ \rightarrow Cu¹⁺, y la reducción de los complejos Au-Cu. El segundo pico puede asociarse al segundo evento de reducción del cobre, Cu¹⁺ \rightarrow Cu⁰. En este catalizador no se identifica la aparición de picos aislados correspondientes a la reducción del Au y Cu, sino que se observa un perfil de reducción en el que hay un corrimiento de la posición de los picos de reducción de los mayor de la formación de una aleación o fase mixta.

Anexo E. Espectros UV-visible de los catalizadores monometálicos Au/CeO₂-*h* y Cu/CeO₂-*h*

A manera de referencia se obtuvieron los espectros UV-visible de los catalizadores monometálicos Au/CeO₂-h y Cu/CeO₂-h.

Los espectros correspondientes al catalizador Au/CeO₂-h (figura E.1), presentan un cambio en la posición del borde de absorción en función de la temperatura, el cual es debido al cambio de color de las muestras durante el proceso de activación. A partir de 230 °C se identifica la formación de la BRPS, localizada en ~551 nm.



Figura E.1 Espectros UV-visible del catalizador Au/CeO₂-h durante el tratamiento térmico *in situ* en aire.

Los espectros correspondientes al catalizador Cu/CeO₂-*h* (figura E.2), presentan también un cambio en la posición del borde de absorción debido al cambio de color del material durante el proceso de activación; no obstante, a diferencia del catalizador de oro, no se observa la formación de una BRPS asociada a Cu^o (~570-580 nm [137]), puesto que con el tratamiento térmico se da lugar a la formación de especies CuO_x y no de Cu^o. En el espectro se observa una banda localizada en ~715 nm, la cual puede ser asociada a las transiciones *d*-*d* de iones Cu²⁺ situados en un ambiente octaédrico [138, 139].

En el caso del catalizador bimetálico Au-Cu/CeO₂-h (figura E.3), se observa la formación de la BRPS a partir de 248 °C con una menor intensidad y definición que la del catalizador monometálico de Au; su localización es aproximada a 556 nm.



Figura E.2 Espectros UV-visible del catalizador Au/CeO₂-h durante el tratamiento térmico *in situ* en aire.



Figura E.3 Espectros UV-visible del catalizador Au/CeO₂-*h* durante el tratamiento térmico *in situ* en aire.

Anexo F. Actividad catalítica del CeO₂ en la reacción de oxidación de hollín

En este apartado se muestran los resultados de la evaluación catalítica de los óxidos de cerio sintetizados, a fin de comparar su actividad con la de una muestra comercial de la marca Alfa Aesar. Los resultados de la $T_{50\%}$ y la selectividad se muestran en la tabla F.1.

Material	Método de preparación	CO ₂ /CO (%)	T _{50%} (°C)
CeO ₂	Comercial	84.8	441
CeO ₂ -m	Mecanosíntesis	96.9	411
CeO ₂ -p	Precipitación	95.8	404
CeO ₂ -h	Hidrotermal	97.6	383

Tabla F.1 T50% y selectividad de los óxidos de cerio sintetizados y el óxido de cerio comercial.



Figura F.1 $T_{50\%}$ de los óxidos de cerio sintetizados y el óxido de cerio comercial.

Todos los materiales sintetizados presentan una mayor actividad catalítica y una mayor selectividad hacia la formación de CO_2 que el material comercial. El óxido de cerio preparado por el método hidrotermal presentó la menor $T_{50\%}$ (figura F.1) y la mayor selectividad hacia CO_2 .

En la figura F.2 se muestra la $T_{50\%}$ de los óxidos de cerio en comparación con la obtenida con los catalizadores bimetálicos Au-Cu. Se observa que en el catalizador soportado en CeO₂-*p*, no hay una disminución significativa de la $T_{50\%}$, a diferencia de los materiales CeO₂-*m* y CeO₂-*h*; lo cual, podría ser consecuencia de un proceso de sinterización de los cristales de CeO₂ durante la reacción, que inhibe la actividad catalítica del soporte y de las NP bimetálicas.



Figura F.2 T $_{50\%}$ de los óxidos de cerio sintetizados, en comparación con la obtenida con los catalizadores bimetálicos de Au-Cu soportados en ellos.

Anexo G. Otros materiales activos en la reacción de oxidación de hollín

A continuación se presenta la $T_{50\%}$ y la selectividad hacia CO_2 (tabla G.1) de cinco catalizadores de cobre soportados en óxidos comerciales. En la figura G.1, se muestra la $T_{50\%}$ de estos catalizadores en comparación con la obtenida con el catalizador que presentó la mejor actividad catalítica en este trabajo de investigación.

Tabla G.1 T $_{50\%}$ y selectividad de catalizadores monometálicos de cobre 8 %, soportados en óxidos comerciales.

Material	Marca comercial del soporte	Método de preparación	Tratamiento térmico (Atmósfera/T)	CO ₂ /CO (%)	T _{50%} (°C)
Cu/CeO ₂ , 8 %	Alfa Aesar	DPU, 4h	Aire/300 °C	99.6	398
Cu/ZrO ₂ , 8 %	Degussa	DPU, 4h	Aire/300 °C	99.8	368
Cu/TiO ₂ , 8 %	Degussa	DPU, 4h	Aire/300 °C	99.8	369
Cu/SiO ₂ , 8 %	Degussa	DPU, 4h	Aire/300 °C	98.7	445
Cu/Al ₂ O ₃ , 8 %	Degussa	DPU, 4h	Aire/300 °C	99.6	441



Figura G.1 T_{50%} de los catalizadores de cobre 8 % soportados en óxidos comerciales, en comparación con la T_{50%} obtenida con el catalizador Au-Cu/Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2- δ}-h.