



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA) – (CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES)

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL SISTEMA Cu-Pd
SOPORTADO EN CeO₂ NANOESTRUCTURADO PARA LA REACCIÓN DE
OXIDACIÓN DEL CO.**

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

PRESENTA:
DIANA GRISELDA ARCOS ALVARO

TUTOR:
DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO
DEPTO. DE FÍSICA QUÍMICA, INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

Ciudad de México, 08 de Abril
2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA
Secretario: DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
1^{er.} Vocal: DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO
2^{do.} Vocal: DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO
3^{er.} Vocal: DR. ALBERTO SANDOVAL GARCÍA

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE REACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOMATERIALES,
DEPARTAMENTO DE FÍSICA QUÍMICA, INSTITUTO DE FÍSICA, UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

CIRCUITO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA S/N, CIUDAD UNIVERSITARIA,
DELEGACIÓN COYOACÁN, CIUDAD DE MÉXICO, CDMX. C.P. 04510.

TUTOR DE TESIS:

DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO

FIRMA

Ciudad de México, 2022

“Lo más bello que podemos experimentar es el misterio de las cosas, es la fuente de todo arte y ciencia verdaderos. Aquel que no conoce esa emoción, que no hace pausa para maravillarse y quedarse absorto en admiración es como si estuviera muerto, sus ojos están cerrados.”

-Albert Einstein (1870-1955).

A mis padres y hermanos.

Con especial gratitud y afecto les dedico la presente tesis.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por su excelencia educativa, por abrirme sus puertas y permitir mi desarrollo tanto académico como personal.

Al Posgrado en Ingeniería, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría, así como la formación y las condiciones necesarias para llegar hasta este momento.

Al Instituto de Física de la UNAM, por permitirme desarrollar esta investigación y realizar todos los experimentos en sus instalaciones en las difíciles circunstancias debidas al confinamiento causado por la pandemia (Covid-19).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría otorgada, con el número de apoyo 751328.

Al proyecto PAPIIT IN109521 por la beca proporcionada.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, asesora de esta tesis, por su confianza al integrarme a su grupo de investigación, por su apoyo, su guía, sus enseñanzas, su exigencia, su tiempo y dedicación, por impulsarme a llegar más lejos, por su profundo interés en mi formación científica.

A los miembros del H. Jurado, por el tiempo invertido, por la responsabilidad asumida para revisar este escrito y por sus valiosas aportaciones para el enriquecimiento de este manuscrito.

A todos los integrantes del Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales del Instituto de Física de la UNAM; en especial, al Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés por su apoyo e instrucción en el manejo de los equipos y diseño de experimentos durante el confinamiento y al Dr. Diego Daniel González Araiza, por ceder unas muestras para este trabajo, así como sus observaciones para el análisis de resultados. Al Sr. Pedro Huidobro Galán por su apoyo en la realización de los experimentos y por sus amables atenciones durante mi estancia en el laboratorio.

Al personal del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, al Arq. Diego Quiterio Vargas por la ayuda en la preparación de las muestras; al M. en C. Manuel Aguilar Franco, al Físico Roberto Hernández Reyes y al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, por el apoyo en la obtención de las imágenes por microscopías SEM y TEM.

Al personal del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas del Instituto de Física de la UNAM, al Sr. Antonio Morales Espino, por su ayuda en la caracterización por difracción de rayos X.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	
1.1. Preocupaciones ambientales: una descripción general.....	5
1.2. Monóxido de carbono (CO).....	7
1.2.1. Generalidades del monóxido de carbono.....	7
1.2.2. Monóxido de carbono como molécula prueba: Adsorción de CO sobre metales de transición.....	7
1.3. Reacción de oxidación de CO.....	12
1.4. Dióxido de cerio (CeO ₂).....	14
1.4.1. Propiedades estructurales y fisicoquímicas del CeO ₂	14
1.4.2. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).....	16
1.4.3. Reactividad de ceria nanoestructurada.....	17
1.5. Catalizadores para la oxidación de CO.....	20
1.5.1. Catalizadores soportados.....	21
1.5.2. Catalizadores bimetálicos.....	24
1.5.3. Sistema Cu-Pd/CeO ₂	25
CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	
2.1. Hipótesis.....	28

2.2. Objetivos.....	28
2.2.1. Objetivo general.....	28
2.2.2. Objetivos particulares.....	28

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Parte I. Síntesis de los materiales

3.1. Síntesis de soportes por el método hidrotermal (HT).....	30
3.2. Síntesis de catalizadores soportados.....	32

Parte II. Caracterización física del soporte y catalizadores

3.3. Adsorción física de nitrógeno.....	34
3.4. Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).....	35
3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
3.6. Difracción de rayos X (XRD).....	36

Parte III. Caracterización química de los catalizadores

3.7. Reducción a temperatura programada (TPR).....	37
3.8. Adsorción de CO y NO seguida por espectroscopía DRIFT	38
3.9. Quimisorción de N ₂ O.....	39

Parte IV. Propiedades catalíticas en la reacción de oxidación de CO

3.10. Actividad catalítica	41
----------------------------------	----

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parte I. Caracterización física del soporte y de los catalizadores

4.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM).....	43
4.1.1. Identificación y tamaño de las nanoestructuras de CeO ₂	43
4.1.2. Estructura superficial de las nanoestructuras de CeO ₂ por HRTEM.....	47
4.1.3. Catalizadores bimetálicos soportados sobre nanoestructuras de CeO ₂ por HRTEM.....	50
4.2. Área específica y composición química por EDS.....	53
4.3. Propiedades estructurales por Difracción de rayos X (XRD).....	55
<i>Parte II. Caracterización química de los catalizadores</i>	
4.4. Estudio de propiedades de reducción por H ₂ -TPR.....	59
4.5. Adsorción de CO y NO seguida por espectroscopía infrarroja (DRIFT).....	66
4.6. Quimisorción de N ₂ O.....	73
<i>Parte III. Propiedades catalíticas en la reformación seca de metano</i>	
4. 7. Actividad catalítica.....	75
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	86
REFERENCIAS.....	89
APÉNDICE. Fundamento teórico de las técnicas experimentales.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribución del suministro de energías primarias en el año 2018.....	5
Figura 1.2. Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de CO	9
Figura 1.3. Representación esquemática del enlace metal-CO. Orbitales π^* receptores en carbonilo	9
Figura 1.4. Retrodonación entre el metal y el CO. El CO contiene pares de electrones solitarios en el átomo de carbono y forma un enlace sigma con el metal. El átomo de metal a su vez dona electrones de su capa de valencia a los orbitales π del CO.....	10
Figura 1.5. a) Adsorción de CO sobre superficies metálicas de acuerdo con Blyholder. b) Rangos de posición de los picos de IR en función de la geometría de adsorción en superficies metálicas.....	11
Figura 1.6. Representación esquemática de los posibles mecanismos de oxidación del CO en la superficie del metal, del grupo del platino. a) Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, b) Mecanismo de Eley-Rideal.....	14
Figura 1.7. Esquema de la celda unitaria del CeO ₂ con estructura tipo fluorita; se visualizan los números de coordinación del Ce y del O, ocho y cuatro, respectivamente. Las esferas blancas y rojas representan iones de Ce y O, respectivamente.....	15
Figura 1.8. Representación esquemática del intercambio reversible de oxígeno reticular en la superficie de CeO ₂ (111) y su impacto en los niveles electrónicos de un óxido reducible.....	17
Figura 1.9. Modelos estructurales de los planos superficiales de CeO ₂ de bajo índice. A) CeO ₂ (111), B) CeO ₂ (110) y C) CeO ₂ (100), vista superior y vista lateral. Las esferas blancas y rojas representan iones de Ce y O, respectivamente.....	18
Figura 1.10. Modelos estructurales de las diferentes morfologías de CeO ₂ . a) Nano-poliedros, b) nano-barras y c) nano-cubos.....	20
Figura 1.11. Esquema de las posibles rutas de reacción en: i) soporte inerte y ii) soporte activo.....	21
Figura 1.12. Ilustración esquemática de la oxidación de CO mediante el mecanismo convencional MvK.....	23

Figura 1.13. Tipos de nanopartículas bimetálicas: (a) aleación, (b) heterodímeros, (c) núcleo-coraza.....	24
Figura 3.1. Sistema experimental empleado para las pruebas de actividad en la reacción de oxidación de CO.....	41
Figura 4.1. Imágenes TEM de nano-estructuras de CeO ₂ ; (a, b) nano-poliedros (ceria comercial), (c, d) nano-barras y (e, f) nano-cubos; muestras calcinadas a 600 °C.	46
Figura 4.2. a) Diagrama esquemático del mecanismo de formación de nanoestructuras de CeO ₂ (nano-poliedros, nano-barras y nano-cubos) mediante síntesis HT. b) Diagrama de fases morfológicas de CeO ₂ después de 10 h de tratamiento hidrotermal. Los límites de fase mostrados no implican transiciones bruscas a fases puras.....	47
Figura 4.3. Imágenes HRTEM y análisis FFT (insertos) de nano-estructuras de CeO ₂ ; (a, b) barras y (c, d) cubos, soportes calcinados a 600 °C.....	49
Figura 4.4. Esquema de las diferentes facetas en la superficie del CeO ₂ . Las esferas azules y rojas representan iones de Ce y O, respectivamente.....	49
Figura 4.5. Imágenes HRTEM y análisis FFT (insertos) del catalizador Cu ₉ Pd ₁ /CeB-5	52
Figura 4.6. Imágenes HRTEM y análisis FFT (insertos) del catalizador Cu ₈ Pd ₂ /CeC-5.....	53
Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados calcinados en: a) CeA, b) CeA*, c) CeB y d) CeC. Inserto de amplificación de la zona 2θ=34-46°	57
Figura 4.8. Perfiles de reducción H ₂ -TPR de los soportes de CeO ₂ calcinados.....	61
Figura 4.9. Perfiles de reducción H ₂ -TPR de catalizadores soportados en: a) CeA, b) CeA*, c) CeB y d) CeC. A* Alfa Aesar calcinado a 800 °C.....	62
Figura 4.10. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de los carbonilos: a) Cu/Ce-S, b) Pd/Ce-S y c) Cu-Pd/Ce-S.....	69
Figura 4.11. Espectros DRIFT de la adsorción de NO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de los nitrosilos : a) Cu/Ce-S, b) Pd/Ce-S y c) Cu-Pd/Ce-S.....	72
Figura 4.12. Evolución temporal de las intensidades de las señales de N ₂ O y N ₂ obtenidas por espectroscopía de masas durante la quimisorción con N ₂ O a 90 °C.....	75
Figura 4.13. Oxidación de CO. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción en catalizadores reducidos in-situ: a) Cu/Ce-S, b) Pd/Ce-S y c) Cu-Pd/Ce-S.....	77

Figura A.2.1. Esquema para la deducción de la ecuación de Bragg.....	100
Figura A.3.1. Esquema de señales producidas al interaccionar un haz de electrones con una muestra.....	101
Figura A.3.2. Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión tradicional.....	104
Figura A.4.1. Esquema de una muestra sometida a un experimento DRIFT.....	105
Figura A.5.1. Esquema del proceso de reducción a temperatura programada.....	105
Figura A.7.1. Representación a escalas similares de a) y b) Columnas empacadas de diferentes diámetros y c) Columna capilar. d) Detalles de las columnas capilares.....	108
Figura A.7.2. Detector de conductividad térmica. Izquierda, esquema mostrando el paso del gas transportador. Derecha del principio de operación, basado en un puente de Wheatstone (equilibrado cuando $R_1/R_2=R_3/R_4$).....	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. OSC experimental de CeO ₂ calcinado reportados en la literatura determinado a 400 °C.....	19
Tabla 3.1. Condiciones del proceso hidrottermal en la síntesis de los soportes.....	32
Tabla 4.1. Área específica y concentración metálica nominal y real (estimada por EDS) en los soportes y catalizadores.....	55
Tabla 4.2. Análisis cuantitativo del consumo de H ₂ en los perfiles de reducción de los catalizadores soportados (0.050g de muestra)	66
Tabla 4.3. Temperatura y TOF ^a al 50% de conversión de CO.....	78
Tabla 4.4. Resumen de resultados de la literatura especializada de catalizadores Cu, Pd y Cu-Pd en la reacción de oxidación de CO.....	85

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SIGLAS

θ	Ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red cristalina
λ	Longitud de onda de la radiación incidente
u.a	Unidades arbitrarias
V_{O}	Vacancia de oxígeno
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Calor de reacción
a	Parámetro de red
TPR	Reducción termoprogramada/Thermoprogrammed reduction
TPO	Oxidación termoprogramada/Thermoprogrammed oxydation
TOF	Velocidad intrínseca/Turn Over Frequency
BET	Modelo de Brunauer, Emmett y Teller
CeO_2	Dióxido de cerio, Ceria
CH_4	Metano
H_2O	Agua
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
NO_x	Óxidos de nitrógeno
SO_x	Óxidos de azufre
d_{hkl}	Distancia interplanar/Índices de Miller
DRIFTS	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier
EDS	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva
FC	Factor de calibración
fcc	Celda cristalina cúbica centrada en las caras

FEG	Cañón por emisión de campo
FFT	Transformada rápida de Fourier
GC	Cromatografía de gases
GHG	Gases de efecto invernadero/Greenhouse gas
GWth	Unidades gigavatios térmicos/Gigawatts-thermal
K_e	Constante de equilibrio
UV	Radiación ultravioleta
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
IEA	Agencia Internacional de Energía/ International Energy Agency
IPCC	Panel Intergubernamental de Cambio Climático/Intergovernmental Panel on Climate Change
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
OSC	Capacidad de almacenamiento de oxígeno/Oxygen storage capacity
PROX	Oxidación selectiva de CO/Preferential oxidation
RWGS	Reacción de desplazamiento gas-agua inversa/Reverse water-gas shift
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido/Scanning Electron Microscope
TCD	Detector de conductividad térmica/Thermal conductivity detector
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión/Transmission Electron Microscopy
XRD	Difracción de rayos X/X-Ray Diffraction
HAADF-STEM	High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy

RESUMEN

La oxidación del monóxido de carbono ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$) es una de las reacciones más investigadas en el campo de la catálisis heterogénea debido a su importancia en el ámbito de la protección ambiental y como reacción prueba en estudios fundamentales; el CO es una molécula sonda de uso frecuente para estudiar la estructura, los mecanismos de adsorción/desorción y de reacción en los catalizadores. Con el potencial competitivo de la adsorción y activación de oxígeno, la oxidación del CO es una excelente reacción de fácil operación y bajo costo para la evaluación de catalizadores.

El objetivo de este trabajo es comparar el comportamiento de catalizadores bimetálicos CuPd soportados en ceria (CeO_2) en la oxidación de CO poniendo énfasis en una composición rica en Cu. Asimismo, se pretende explorar el efecto del tipo de plano cristalográfico expuesto por la ceria en las propiedades catalíticas, utilizando diferentes morfologías de CeO_2 como soporte, poliedros (ceria comercial), barras y cubos.

Se utilizaron dos cargas metálicas totales, 2 y 5% en peso y una composición atómica rica en Cu en los bimetálicos. Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda. Se caracterizaron por XRD, adsorción de N_2 , HRTEM, H_2 -TPR, DRIFTS de CO y NO adsorbidos. La oxidación de CO se estudió utilizando una mezcla de gases de reacción estándar (relación molar $\text{CO}:\text{O}_2=1$). Se observaron efectos promotores de la reducción y dispersión del Cu debido a la presencia de Pd. Se puso en evidencia la presencia de sitios Cu y Pd expuestos en la superficie con una abundancia relativa diferente. Los catalizadores bimetálicos fueron más activos que los monometálicos de Cu y de entre ellos, la serie soportada en barras mostró la T_{50} más baja. Sin embargo, considerando la masa total de metal en los catalizadores, el mayor TOF lo presentó el catalizador con un contenido metálico total de 2% en peso.

Los resultados parecen indicar una combinación de mayor dispersión y un enriquecimiento de paladio en la superficie como responsables de la actividad observada en los bimetálicos.

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de contaminantes tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), así como compuestos orgánicos volátiles sin quemar, provienen principalmente de la industria y de los gases producidos por los automóviles. La producción de este tipo de gases no siempre se puede evitar; es por ello por lo que los catalizadores son una herramienta para la transformación a otras especies como H₂O, CO₂, N₂, las cuales son menos dañinas.

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro e inodoro que usualmente se genera de la quema incompleta u oxidación parcial de varios combustibles como el carbón, la gasolina y el gas natural. Se le considera uno de los contaminantes ambientales más importantes y peligrosos debido a su toxicidad, ya que se combina con la hemoglobina de la sangre impidiendo el transporte de oxígeno a las células. El CO es, por otra parte, un veneno para los catalizadores de Pt en las celdas de combustible tipo PEM.

Existen diversos procesos catalíticos para eliminarlo, como, por ejemplo, la metanación, la reacción de desplazamiento gas-agua (WGS) y la oxidación catalítica. La oxidación de CO es un proceso exotérmico con una entalpía de reacción $\Delta H^0 = -283 \frac{kJ}{mol}$ y es una reacción de interés no solo desde el punto de vista del medio ambiente, sino también como reacción prueba para el estudio de diversos materiales catalíticos.

Los catalizadores soportados para la oxidación del CO pueden agruparse en dos categorías principales: i) los constituidos por metales nobles y ii) los que incorporan metales de transición. Los catalizadores de metales nobles soportados, especialmente basados en Pt, Pd, Au y Ru (y sus mezclas, como catalizadores bimetálicos o tri metálicos), se han estudiado extensamente para la oxidación del CO. Su alto costo limita sin embargo su uso extensivo. Entre los catalizadores de metales nobles, los de Au siempre han exhibido una excelente actividad a temperaturas bajas, mientras que los catalizadores de Pd y Pt tienen actividad a temperaturas relativamente altas (por arriba de 100 °C). Normalmente, la adsorción de CO en los sitios de Pd y Pt es muy fuerte y casi exclusivamente a baja temperatura, dejando al O₂ sin sitios para la activación. A medida que aumenta la temperatura, se produce la adsorción

y activación de O_2 y aumenta la rapidez de reacción de oxidación del CO. Por lo tanto, en los catalizadores de Pd y Pt, la oxidación del CO siempre procede a través de un mecanismo competitivo tipo Langmuir-Hinshelwood con altas energías de activación aparente (E_a).

Los catalizadores de metales de transición incluyen principalmente a aquellos basados en Cu, Co y Mn y sus mezclas. Los catalizadores de Cu soportado en CeO_2 , ZnO y Al_2O_3 se han estudiado ampliamente, observándose buenas dispersiones con una fuerte interacción metal-soporte. Los catalizadores a base de cobre son reconocidos como buenos catalizadores de oxidación, incluso el sistema Cu-Ce-O ha sido reportado como más activo que el Pt en la oxidación de CO. En catalizadores a base de cobre soportado, la fase activa en la oxidación del CO es una mezcla de especies Cu^{2+}/Cu^+ .

Por otro lado, la oxidación del CO puede ser una reacción bifuncional donde el soporte tiene participación, de ahí que sus propiedades tienen una influencia significativa en la actividad de los catalizadores soportados. Para esta reacción se utilizan como soporte óxidos metálicos, como SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , CoO_x y MnO_x . Los óxidos metálicos se pueden dividir en soportes activos, que toman parte en la reacción, y soportes inertes, los que no lo hacen. Al primer grupo corresponden los óxidos reducibles como MnO_x , TiO_2 y CeO_2 . En ese sentido, el uso del óxido de cerio IV (CeO_2 , ceria) como soporte constituye una opción con mucho potencial. Una de las propiedades más apreciadas del CeO_2 en catálisis heterogénea y en particular en una variedad de reacciones catalíticas que implican la oxidación de hidrocarburos (por ejemplo, en catalizadores de tres vías, TWC) es su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés). Dadas las condiciones del ambiente gaseoso, la ceria funciona almacenando o abasteciendo de oxígeno a las reacciones que tienen lugar en su superficie. Esta propiedad está ligada a la formación de sitios vacantes de oxígeno derivada de la facilidad con la que el ión cerio transita reversiblemente de un estado oxidado Ce^{4+} a un estado reducido Ce^{3+} . La OSC depende además de parámetros tales como, el área superficial y el tamaño de cristal los cuales pueden modificarse a partir de su preparación y los tratamientos térmicos a los que sea sometido. Más aún, en los últimos años se ha puesto mucho interés en el efecto que la morfología de nanoestructuras de óxido de cerio tiene en las propiedades de un sistema catalítico dado. El control de la morfología modula la naturaleza de las interacciones metal-soporte dado que con ella se exponen planos

específicos con reactividad diferente. Estudios relacionados con la estructura y estabilidad relativa de superficies de CeO_2 indican que las superficies compactas $\{111\}$ son más estables y por lo tanto menos reactivas comparadas con las $\{110\}$ y las $\{100\}$. En superficies $\{100\}$ la generación de sitios vacantes es más fácil.

El sistema cobre/ceria (cobre en fase metálica Cu^0 u oxidada CuO) ha sido utilizado como catalizador para una gran variedad de reacciones, y en los últimos años la investigación se ha enfocado en el efecto que tiene la morfología que presenta el soporte CeO_2 en relación con las propiedades catalíticas del sistema.

Desde el punto de vista de la fase activa, la estrategia de utilizar combinaciones de metales permite modular las propiedades intrínsecas del metal de base. Las propiedades de los catalizadores bimetálicos pueden desviarse de un simple comportamiento aditivo de las propiedades de los metales constituyentes conduciendo a modificaciones importantes en la actividad, selectividad y/o estabilidad del catalizador. A pesar de que los catalizadores a base de cobre son muy utilizados, existe relativamente poca literatura del sistema Cu-Pd y mucho menos de este sistema soportado en dióxido de cerio nanoestructurado para la reacción de oxidación de CO.

La presente tesis se encuentra organizada de la siguiente forma: En el Capítulo 1 se presenta el panorama energético actual, así como problemas asociados a este, como lo es el cambio climático. En este capítulo se presentan también los antecedentes relacionados con la reacción de oxidación de monóxido de carbono (CO), el uso y propiedades del dióxido de cerio (CeO_2) y de los materiales a trabajar. Posteriormente en el Capítulo 2 se muestran los objetivos del trabajo y la hipótesis. En el Capítulo 3 se presentan los métodos experimentales en el cual se detallan los protocolos de síntesis, caracterización fisicoquímica y el estudio de propiedades catalíticas. En el Capítulo 4 se detallan los resultados y su discusión. Las conclusiones y perspectivas del trabajo se presentan en el Capítulo 5. La bibliografía utilizada se enumera en el apartado de Referencias y, finalmente, en el Apéndice se describe el fundamento teórico de las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1. Preocupaciones ambientales: una descripción general

Estimaciones de un nuevo informe de Naciones Unidas, indican que la población mundial actual de 7600 millones de personas alcanzará los 8600 millones para el año 2030. Además, llegará a 9800 millones para 2050 y a 11200 para 2100. Con esta tendencia al alza continuará a un ritmo de aproximadamente 83 millones de personas más cada año. La población y el crecimiento económico en los países en desarrollo, está exigiendo altos niveles de energía con el fin de satisfacer las necesidades de la vida moderna creciente [1-4].

En la Figura 1.1 se muestra la distribución del suministro energético total a partir de los recursos disponibles del año 2018. Se puede observar que aproximadamente el 80% del suministro energético se abasteció con base en combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), y solo alrededor del 20% del suministro energético provino de energías renovables [5,6].

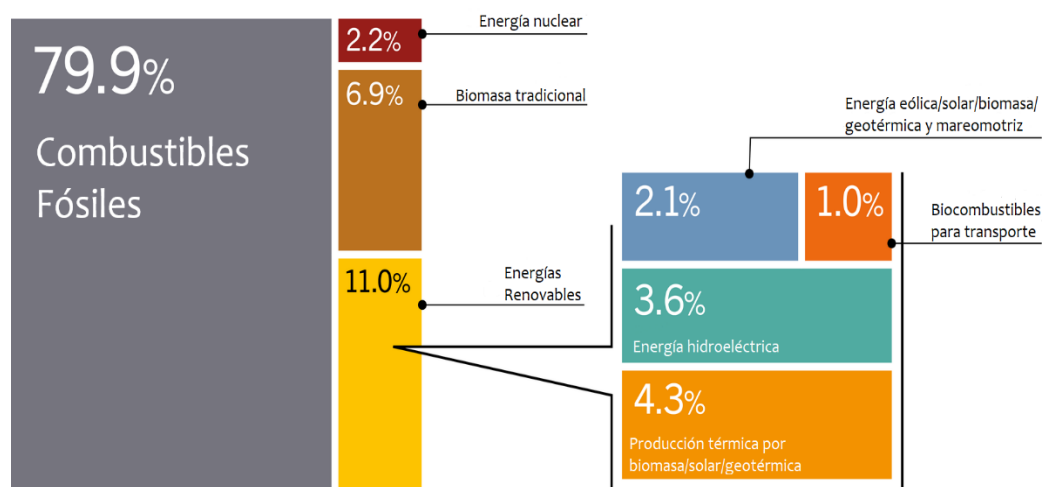


Figura 1.1. Distribución del suministro de energías primas en el año 2018. Adaptado de [5].

La trayectoria de la actividad humana en el desarrollo industrial y económico a partir del siglo XX ha dado lugar a una situación ambiental preocupante.

A saber, el calentamiento global y la acidificación de los océanos provocados por las emisiones antropogénicas de efecto invernadero (GHG, por sus siglas en inglés), la grave deforestación, destrucción persistente de los ecosistemas por la utilización descontrolada de los recursos naturales, el aire de las ciudades contaminado por los procesos industriales, motores de combustión interna y el movimiento de los vehículos con efectos nocivos para la salud, se estima que los automóviles son responsables de aproximadamente el 80% de la contaminación actual [7-9].

Los agentes contaminantes procedentes de la combustión de carburantes convencionales pueden afectar el aire, el agua, el suelo, la vida animal y vegetal. Cuando tiene lugar la combustión, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (proceso de combustión completa). Sin embargo, una incorrecta relación de la mezcla entre el aire y el combustible (que da lugar a una combustión incompleta), además de las impurezas de este, así como que las temperaturas de combustión demasiado elevadas o bajas son causas de la formación de productos secundarios, tales como el monóxido de carbono (CO), los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, hidrocarburos no quemados (HC), plomo y otros. Estas son las emisiones más importantes producidas por los motores de combustión interna [10,11].

La inhalación de estas emisiones puede provocar un aumento del asma y otras enfermedades de las vías respiratorias superiores. Organizaciones gubernamentales han desarrollado regulaciones para establecer límites máximos permitidos de emisiones por los vehículos. Entre otras, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), la Agencia de Protección Ambiental (EPA), la Agencia Europea del Medio Ambiente (EURO), la Junta de Recursos del Aire de California (CARB) y la Organización de las Naciones Unidas (ONU), a través de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y de sus diferentes organismos regionales, establecieron lineamientos para asegurar la calidad del aire. Ejemplo de esos lineamientos son el protocolo de Kioto y el acuerdo de París. En los países en desarrollo, el problema es más grave debido a la superpoblación y la urbanización descontrolada junto con el desarrollo de la industrialización [12-15].

1.2. Monóxido de carbono (CO)

1.2.1. Generalidades del monóxido de carbono

El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que se forma por la combustión incompleta de material orgánico, en presencia deficitaria de oxígeno. Es considerado uno de los mayores contaminantes de la atmósfera terrestre, y uno de los mayores problemas ambientales de América Latina.

Las principales fuentes productoras de este contaminante son los vehículos automotores que utilizan como combustible gasolina o diésel; los procesos industriales; los incendios forestales y urbanos y la incineración de materia orgánica. Los vehículos automotores y los procesos industriales son responsables de aproximadamente 80 % de las emisiones de monóxido de carbono a la atmósfera [15-18].

La molécula de CO tiene una fuerte afinidad por la hemoglobina en el torrente sanguíneo, lo que resulta en el reemplazo de la molécula de oxígeno unida a la hemoglobina y disminuye la capacidad de transporte de oxígeno de la sangre humana. Además, el CO contribuye indirectamente a la formación de ozono nocivo (O₃) en la troposfera, que también es uno de los contaminantes atmosféricos críticos [19].

Por otra parte, el CO es una molécula sonda de uso frecuente para estudiar la estructura, los mecanismos de adsorción/desorción y de reacción en los catalizadores, este tema se desarrollará con mayor detalle a continuación.

1.2.2. Monóxido de carbono como molécula prueba: Adsorción de CO sobre metales de transición

El monóxido de carbono es una de las moléculas más ampliamente estudiadas en el campo de los fenómenos interfaciales. Se ha investigado la quimisorción de CO sobre la mayoría de los metales de transición y para ello se han utilizado gran parte de las técnicas espectroscópicas existentes. En el campo de la ciencia de superficie es considerada una molécula sonda, y muchos fenómenos fundamentales se han descubierto a raíz de estudios de quimisorción de CO.

El interés de la adsorción de CO, en particular, sobre electrodos, especialmente platino, se debe al papel que desempeña el monóxido de carbono adsorbido como veneno electrocatalítico en las celdas de combustible poliméricas. El principal problema para el desarrollo de este tipo de celdas es la rápida pérdida de actividad (envenenamiento) del platino utilizado en el ánodo, debido a una adsorción fuerte de CO sobre la superficie, lo que inhabilita los sitios activos para una posterior reducción del combustible. Este hecho ha conducido a la generación de una gran cantidad de investigación experimental para encontrar un catalizador apropiado para la oxidación total de CO y eliminarlo de la corriente de hidrógeno que alimenta a la celda [20].

Otros factores que han hecho que el CO sea tan ampliamente estudiado es la sencillez de la molécula que es fácilmente identificable mediante espectroscopía infrarroja debido a la intensidad de la banda de vibración del enlace C-O, que aparece, además, en una región del espectro (entre 2000 y 2100 cm^{-1}) libre de otras bandas. Por este motivo, el CO se ha usado como molécula sonda en ciencia de superficies.

La configuración electrónica del carbono y del oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^2$ y $1s^2 2s^2 2p^4$, respectivamente. Juntos tienen un total de diez electrones de valencia (4 electrones de C y 6 del O), que se distribuyen entre los orbitales moleculares que surgen al formarse el enlace, ocupando cuatro orbitales enlazantes y uno antienlazante, Figura 1.2. La configuración electrónica, en el estado fundamental, de la molécula de CO es: $[(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2]$ y el orden de enlace encontrado es 3, tres enlaces (uno tipo sigma y dos enlaces tipo pi).

En el diagrama de orbitales moleculares (MO, por sus siglas en inglés) se muestra el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) el cual está indicado por el par de electrones. Este orbital de par solitario $5\sigma^*$, parcialmente antienlazante con respecto al enlace C-O, tiene mayor densidad electrónica sobre el átomo de carbono que sobre el de oxígeno, como se puede apreciar en la Figura 1.2. Es por ello, que a pesar de que el oxígeno es más electronegativo que el carbono, la molécula tiene un momento dipolar pequeño de 0.122 D con el extremo negativo en el carbono. La distribución de densidad electrónica en el

orbital $5\sigma^*$ tiene consecuencias en el papel que dicho orbital juega en la formación del enlace entre el CO y un metal [21, 23].

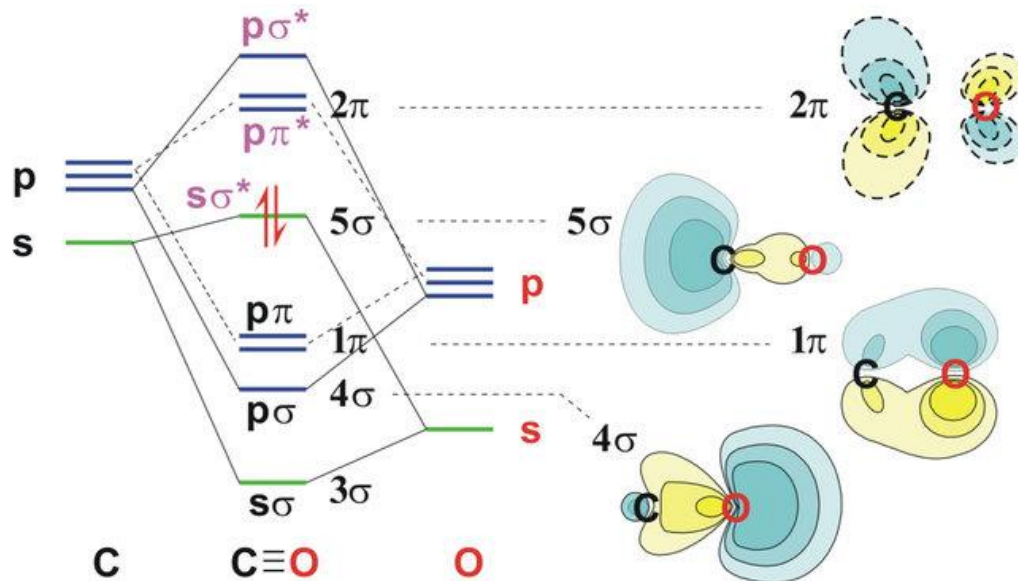


Figura 1.2. Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de CO [23].

El monóxido de carbono se adsorbe sobre todos los metales de transición [24]. El enlace metal-CO es un enlace sinérgico y ocurre según el mecanismo dador-aceptor del modelo desarrollado por Blyholder [25]. El CO cede un par de electrones de su HOMO ($5\sigma^*$) a los niveles electrónicos vacíos de la banda d del metal ($M \leftarrow C$). A su vez, el metal retrodonación de densidad electrónica desde los niveles electrónicos llenos de su banda d al LUMO, el orbital molecular desocupado de más baja energía ($2\pi^*$) del CO ($M \rightarrow C$); dado que el LUMO es fuertemente anti-enlazante y es lo suficientemente bajo en energía para actuar como un buen orbital aceptor para interactuar con orbitales d, Figura 1.3, el átomo de metal alcanza una configuración de gas inerte debido a esta donación de electrones de valencia, Figura 1.4.

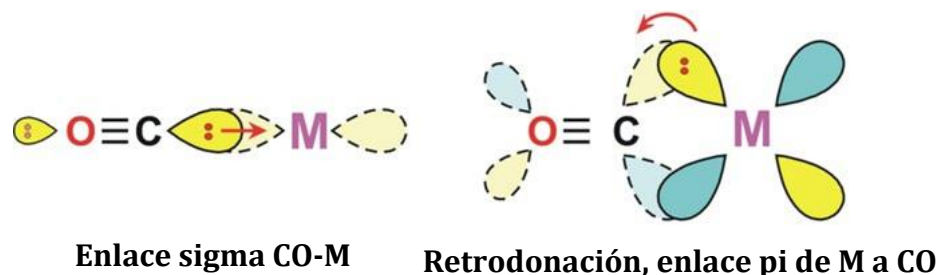
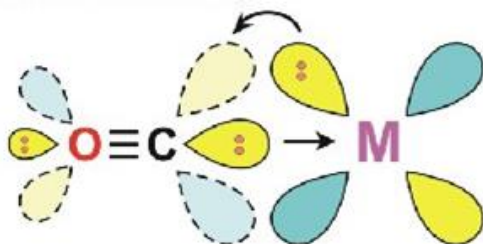


Figura 1.3. Representación esquemática del enlace metal-CO. Orbitales π^* receptores en carbonilo. Adaptado de [23].

**Orbitales π^* -aceptores
vacíos en carbonilo**



Poderoso ligando π -aceptor
Excelente ligando, por lo tanto,
para estabilizar centros
metálicos de baja valencia **ricos**
en electrones.

Figura 1.4. Retrodonación entre el metal y el CO. El CO contiene pares de electrones solitarios en el átomo de carbono y forma un enlace sigma con el metal. El átomo de metal a su vez dona electrones de su capa de valencia a los orbitales π del CO. Adaptado de [23].

El enlace M-CO se puede describir también como un híbrido de resonancia:



De manera análoga, la interacción de una molécula de CO con múltiples átomos de metal conduce a una retrodonación π más eficiente en la dirección $M \rightarrow C$ y a un debilitamiento significativo del enlace de CO, es decir, cuantos más electrones son transferidos al orbital $2\pi^*$, más electrones pueden ser donados del orbital $5\sigma^*$ del CO al metal.

Quitar electrones del orbital $5\sigma^*$ fortalece el enlace C-O, mientras que introducir electrones en el orbital $2\pi^*$ lo debilita. Por tanto, cuanto mayor retrodonación haya hacia los orbitales $2\pi^*$, el enlace M-CO se asemejará más a la forma resonante $M=C=O$. Esto implica que cuanto más fuerte sea el enlace metal-carbono, más débil será el enlace carbono-oxígeno y su longitud aumentará, llegando en algunos casos a producirse la ruptura del enlace C-O y, en consecuencia, la adsorción disociativa en C y O [26-28].

La disminución de la fortaleza del enlace C-O se puede observar experimentalmente por espectroscopía infrarroja como una disminución en la frecuencia de vibración, $\nu(\text{CO})$ de 100-150 cm^{-1} por enlace adicional metal-carbono. Estos cambios en la frecuencia $\nu(\text{CO})$ permiten identificar la presencia de ligandos de CO en diferentes modos de enlace a la superficie del metal.

Para gran parte de los metales de transición, la adsorción de CO se da fundamentalmente de cuatro formas: lineal, puenteada-2 sitios, puenteada-3 sitios y puenteada-4 sitios, la última configuración es la menos común. Para catalizadores ultra dispersos la forma gem-dicarbonilo es observada (Figura 1.5).

Estos tipos de adsorción frecuentemente estudiados por FTIR dependen de la temperatura, el grado de recubrimiento y de la superficie metálica (estructura). El aumento de enlaces π debido a la retrodonación de múltiples centros metálicos resulta en un mayor debilitamiento del enlace C-O [29-31].

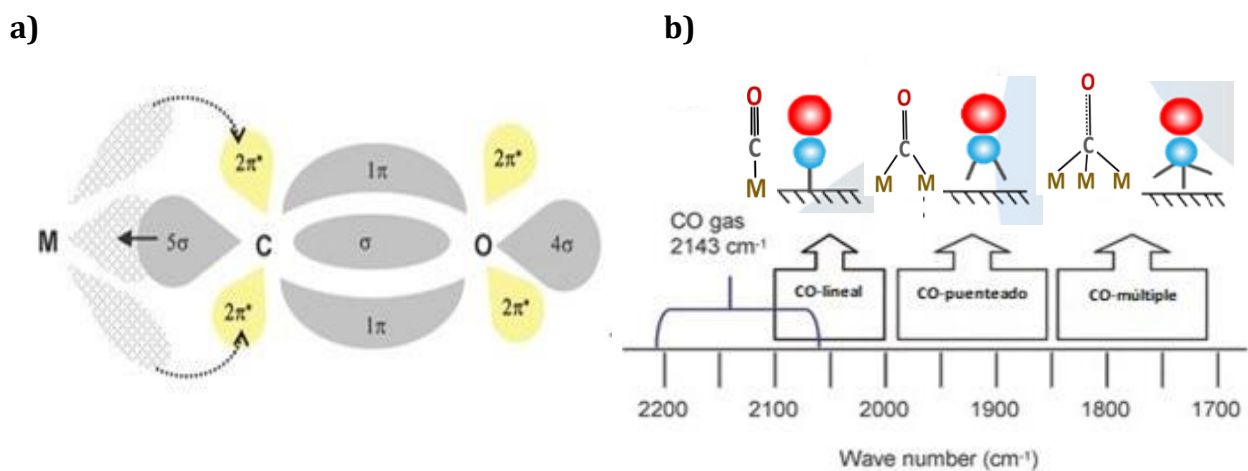


Figura 1.5. a) Adsorción de CO sobre superficies metálicas de acuerdo con Blyholder. b) Rangos de posición de los picos de IR en función de la geometría de adsorción en superficies metálicas. Adaptado de [29].

El uso del CO como molécula sonda en estudios por FTIR se basa en la sensibilidad del modo de estiramiento C-O con respecto al estado de oxidación y coordinación de los átomos donde se adsorbe [121,122]. Cuanto mayor es el estado de oxidación del catión, mayor es la frecuencia de estiramiento del CO. Esto se basa en la forma de unión del CO a sitios metálicos y catiónicos.

El CO se coordina con los cationes de alta valencia principalmente mediante fuerzas electrostáticas y/o un enlace sigma. Ambos enlaces dan como resultado un aumento de la frecuencia de estiramiento del CO. En un estado de oxidación más bajo de un catión d^n ($n > 0$),

se favorece la formación de un enlace posterior y como resultado (i) la frecuencia de estiramiento del CO disminuye, (ii) se mejora el coeficiente de extinción y (iii) los carbonilos se vuelven más estables [123]. De acuerdo con estas consideraciones, el análisis de la literatura muestra que se observan especies lineales de Pd²⁺-CO en la región de 2215-2140 cm⁻¹, carbonilos de Pd⁺-CO en el intervalo 2145-2100 cm⁻¹ y especies de Pd⁰-CO por debajo de 2100 cm⁻¹. Recientemente se ha sugerido que la banda por encima de 2200 cm⁻¹ puede deberse a carbonilos del catión Pd³⁺ [123,124].

En general, podemos mencionar tres principales razones que justifican el uso de monóxido de carbono como molécula prueba en aplicaciones de espectroscopía infrarroja [32]:

- I. El CO es una molécula fácil de estudiar debido al alto coeficiente de absorción asociado al modo de estiramiento de su enlace.
- II. La frecuencia de vibración de las moléculas adsorbidas es sensible a la forma en que la molécula está unida a la superficie (lineal o puenteada).
- III. Adsorción a bajas temperaturas.

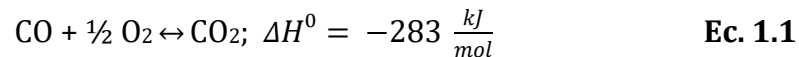
1.3. Reacción de oxidación de CO

Adicionalmente, el CO no solo es una molécula sonda para la investigación de sitios de superficie, sino que también su oxidación es utilizada como reacción modelo para reacciones de oxidación más complejas (catalíticas). Se utiliza como punto de referencia para la comprensión de la catálisis heterogénea. En electrocatálisis, presenta una base para la comprensión de la oxidación de pequeñas moléculas de combustibles orgánicos (metanol, etanol, ácido fórmico, etc.) [33].

Desde el punto de vista tecnológico, la oxidación catalítica de CO se ha estudiado ampliamente para reducir las emisiones de escape de los vehículos, incluido el CO atmosférico. El CO del motor de combustión interna se procesa mediante un convertidor catalítico de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés) en el tubo de escape de un automóvil. Sin embargo, dado que los catalizadores convencionales utilizados en los TWC requieren una alta temperatura para la reacción de oxidación del CO, no son completamente efectivos hasta que el TWC se calienta a la temperatura activa, y la mayor parte del CO de los automóviles se

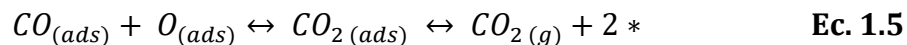
emite durante el período de arranque en frío [34-36]. Por lo tanto, se consume adicionalmente energía no deseada para aliviar esta emisión crítica. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores de oxidación de CO eficaces con actividad a baja temperatura es inevitable para mejorar la eficiencia energética y reducir la cantidad de emisión de CO.

La oxidación de CO es un proceso exotérmico:



Aunque es una reacción relativamente simple, no es posible describir un mecanismo general para la oxidación de CO, ya que este dependerá del tipo de catalizador empleado y las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la reacción. No obstante, se han propuesto estos posibles mecanismos: (i) Langmuir-Hinshelwood (L-H) [40], (ii) Eley-Rideal (E-L) [41,42], siendo el primero el más ampliamente aceptado.

Se sabe que el CO suele adsorberse sobre un solo sitio activo en forma lineal. Así, en diversos metales la reacción suele regirse por un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, a través de las siguientes etapas elementales [36-39]:



En donde * representa un sitio libre de adsorción.

El mecanismo L-H asume que el CO se adsorbe en la superficie del catalizador mientras que el O₂ sigue la ruta de adsorción disociativa para formar dos átomos de oxígeno adsorbidos (O_{ads}). Luego, el monóxido de carbono y el oxígeno adsorbidos (CO_{ads} y los O_{ads}) se combinan para dar CO₂ que se desorbe de la superficie (Fig. 1.6a). Dentro del mecanismo E – L, el O_{ads}

reacciona con el CO desde la fase gaseosa, es decir, sin adsorción, para producir CO_2 (Fig. 1.6.b).



Figura 1.6. Representación esquemática de los posibles mecanismos de oxidación del CO en la superficie del metal, del grupo del platino. a) Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, b) Mecanismo de Eley-Rideal. Adaptado de [43].

La estructura de los materiales puede influir en la conversión de CO a CO_2 cuando se tiene catalizadores bimetalicos ya que el arreglo de los metales motivará posibles cambios en la actividad catalítica al proveer diferentes sitios.

1.4. Dióxido de cerio (CeO_2)

1.4.1. Propiedades estructurales y fisicoquímicas del CeO_2

El dióxido de cerio posee una estructura tipo fluorita (término que hace referencia a la forma mineral del fluoruro de calcio, CaF_2) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ que consiste en un arreglo cúbico centrado en las caras (fcc, por sus siglas en inglés).

En la Figura 1.7 se presenta la estructura del CeO_2 , donde cada catión Ce^{4+} está rodeado por ocho aniones O^{2-} equivalentes situados en los vértices de un cubo, y cada anión O^{2-} está rodeado por un tetraedro de cuatro cationes Ce^{4+} [44,45].

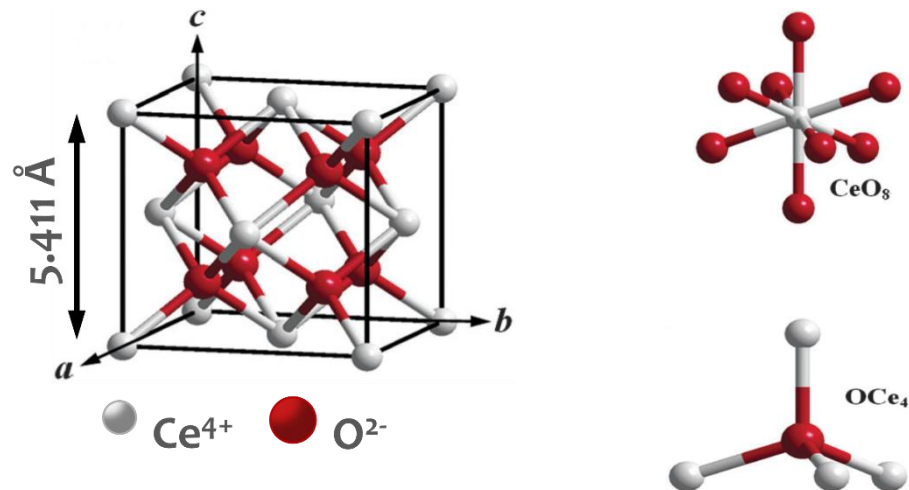


Figura 1.7. Esquema de la celda unitaria del CeO_2 con estructura tipo fluorita; se visualizan los números de coordinación del Ce y del O, ocho y cuatro, respectivamente. Las esferas blancas y rojas representan iones de Ce y O, respectivamente. Adaptado de [44].

La configuración electrónica del cerio es $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ por lo que es capaz de exhibir los estados de oxidación Ce^{4+} y Ce^{3+} . Existen óxidos estables para ambos estados de oxidación, CeO_2 y Ce_2O_3 , además de óxidos con estados de oxidación intermedios, representados como CeO_{2-x} , y como óxidos no estequiométricos. En este caso, para valores $1.714 < x < 2$, la red conserva la estructura tipo fluorita con cambios de volumen debidos a las diferencias en los radios iónicos del Ce^{4+} (0.97 Å) y el Ce^{3+} (1.14 Å).

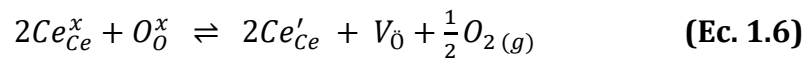
El CeO_2 ha sido utilizado como agente pulidor, esmalte, refractario, bloqueador de radiación UV, sensor de oxígeno y electrolito en celdas de combustible de óxido sólido, entre otras aplicaciones [47].

Una de las aplicaciones más notables del CeO_2 es en el campo de catálisis heterogénea ya sea como promotor, catalizador o como soporte de catalizadores; se utiliza como componente en catalizadores de tres vías (TWC) para la eliminación de gases tóxicos en escapes de automóviles, en la reacción de desplazamiento del gas-agua (WGS), en reformados de alcoholes y la reacción de oxidación selectiva del CO (PROX) [46-48].

La gran utilidad del dióxido de cerio es atribuida a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), propiedad que se describe en el siguiente apartado.

1.4.2. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La capacidad de almacenamiento de oxígeno del CeO_2 se define como la reacción reversible entre el par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que permite al material funcionar como reservorio de oxígeno dependiendo de la demanda superficial de este último. Durante el proceso de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} se efectúa la remoción de oxígeno de la estructura formando así un sitio vacante de oxígeno, ecuación (1.6).



La reacción se encuentra representada con la notación de Kröger-Vink que describe la carga eléctrica y la posición en la red de cada especie formada. Según la notación de Kröger-Vink, se observa que, por cada oxígeno removido de la red, O_{O}^x , se reducen dos iones Ce^{4+} , Ce_{Ce}^x , formando dos iones Ce^{3+} , Ce'_{Ce} , y una vacancia de oxígeno, V_{O} . Debido a la reversibilidad de la reacción (Ec. 1.6), el CeO_2 es capaz de funcionar como un reservorio de oxígeno dependiendo de la naturaleza del medio, es decir, en condiciones reductoras es capaz de liberar oxígeno de la red mientras que en condiciones oxidantes almacenará oxígeno del medio.

La formación de V_{O} constituye un defecto intrínseco de la estructura del CeO_2 ; en la Reacción (1.6) se observa que los dos electrones provenientes del anión removido serán localizados en dos cationes Ce^{4+} para reducirlos a Ce^{3+} [49-54]. Mediante esta reacción se obtienen compuestos no-estequiométricos, CeO_{2-x} , que pueden representarse como $[\text{Ce}^{4+}_{1-2y}\text{Ce}^{3+}_{2y}][\text{O}_{2-y}(V_{\text{O}})_y]$ donde el cerio presenta ambos estados de oxidación y la estructura del material posee sitios vacantes de oxígeno.

En la Figura 1.8, se puede observar un esquema del proceso de formación de sitios vacantes de oxígeno en la ceria. Después de eliminar un átomo de oxígeno de la superficie (arriba a la izquierda), los electrones involucrados en los enlaces Ce-O migran a los dos átomos Ce^{4+} vecinos para formar dos átomos de Ce^{3+} (abajo a la izquierda). De igual forma podemos observar lo que ocurre en los niveles electrónicos del CeO_2 , un átomo de oxígeno se aleja de su posición reticular dejando atrás dos electrones, tras la formación de una V_{O} , el exceso de electrones se localiza en orbitales 4f vacíos de la superficie de dos átomos de Ce^{4+} para producir dos cationes Ce^{3+} [49,50].

Claramente, a nivel microscópico, la eliminación de un átomo de oxígeno es posible debido a la capacidad del átomo de cerio para ajustar fácil y drásticamente su configuración electrónica para adaptarse mejor a su entorno inmediato. La formación de sitios vacantes está estrechamente relacionada con el efecto cuántico de localización/deslocalización del electrón 4f del cerio. Ésta es la base de la capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido de cerio [50, 55, 56].

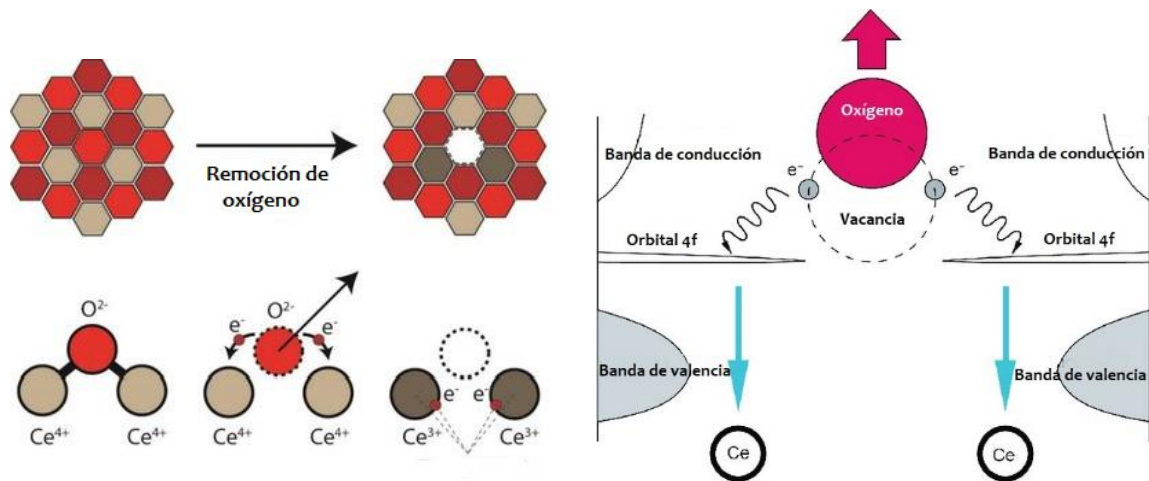


Figura 1.8. Representación esquemática del intercambio reversible de oxígeno reticular en la superficie de CeO_2 (111) y su impacto en los niveles electrónicos de un óxido reducible. Adaptado de [49,50].

1.4.3. Reactividad de ceria nanoestructurada

El tamaño y morfología de las partículas de ceria influyen significativamente en las propiedades del CeO_2 y en los catalizadores soportados. En general, ha sido reportado que las propiedades fisicoquímicas son dependientes del tamaño y de la forma específica del material [57].

Por ejemplo, se ha estudiado que la capacidad de almacenamiento de oxígeno es dependiente del tamaño de la ceria, observando un incremento en la OSC cuando el tamaño del CeO_2 disminuye [44]. Se puede encontrar una relación entre la morfología de la nanoceria y las propiedades catalíticas, ya que las diferentes formas del cristal pueden impulsar la formación de diferentes estructuras de sitios vacantes, lo que demuestra cómo las propiedades catalíticas de la ceria se pueden mejorar significativamente adaptando la forma y el tamaño

de las partículas; estas referencias se utilizan en la presente sección para resaltar la importancia de las nanoestructuras de CeO_2 .

Generalmente, existen tres planos reticulares de bajo índice en la superficie de nanopartículas de ceria, (100), (110) y (111), donde la estabilidad en términos energéticos está dada por la tendencia: $(111) > (110) > (100)$, en tanto que la energía para formación de vacancias de oxígeno es: $(111) > (100) > (110)$ [59, 60]. En otras palabras, los planos (111) son los más estables, pero la generación de vacancias de oxígeno es más difícil, en cambio, en los planos (110) y (100) la estabilidad es baja pero las vacancias de oxígeno se forman con mayor facilidad [61], Figura 1.9.

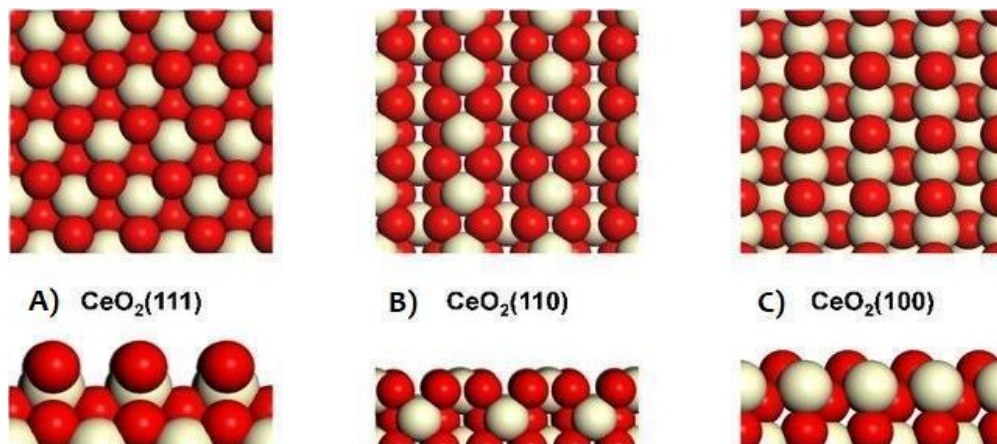


Figura 1.9. Modelos estructurales de los planos superficiales de CeO_2 de bajo índice. A) CeO_2 (111), B) CeO_2 (110) y C) CeO_2 (100), vista superior y vista lateral. Las esferas blancas y rojas representan iones de Ce y O, respectivamente. Adaptado de [50].

La morfología de los cristales es resultado del equilibrio entre los procesos cinéticos y termodinámicos que se establecen durante el proceso de crecimiento de los cristales. Bajo el control termodinámico, se formarán superficies más estables que a menudo les da a las nanopartículas una forma específica, por ejemplo, poliedros de ceria exponen preferentemente los planos superficiales $\{111\}$ y $\{100\}$, las barras de ceria exponen preferentemente los planos superficiales $\{100\}$ y $\{110\}$, y los cubos de ceria exponen planos superficiales $\{100\}$ [59].

Se han realizado diversos estudios respecto a la reactividad de la ceria, en donde en lugar de cambiar la composición del soporte, se investigó cómo la estructura superficial de un óxido (CeO_2) puede afectar la catálisis de nanopartículas de oro. Las diferentes nanoestructuras de CeO_2 pueden afectar el tamaño, la morfología y las estructuras de interfase de los catalizadores de Au a través de la interacción metal-soporte [62, 63].

La reacción de oxidación de CO en los catalizadores a base de ceria se ha estudiado extensamente tanto experimental como teóricamente. Se demostró que las barras y cubos de ceria, que exponen planos cristalinos reactivos de $\{110\}$ y $\{100\}$, respectivamente, tienen un OSC mucho más alto que los poliedros de ceria dominados por facetas $\{111\}$ [63-67].

De acuerdo con Madier y colaboradores [58] es posible calcular la OSC normalizada teórica ($\mu\text{mol O}/\text{m}^2$) de los tres planos de bajo índice del CeO_2 , cuyos valores se indican a continuación: $\text{OSC}_{\text{Teórica}}(100) = 5.7$, $\text{OSC}_{\text{Teórica}}(110) = 4.0$ y $\text{OSC}_{\text{Teórica}}(111) = 6.6$. Si el CeO_2 exhibe más de uno de estos planos el valor teórico se promedia [64].

Otros autores han informado valores de la OSC obtenidos de forma experimental. Al compararlos con los valores teóricos se observa que el valor de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) es también dependiente de la estructura de la ceria, siendo la morfología de barras la que presenta el valor más alto comparado con los cubos y poliedros, que presentan un valor muy similar entre ellas [64].

Tabla 2.1. OSC experimental de CeO_2 calcinado reportados en la literatura determinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ [64].

	nanopoliedros	nanobarras	nanocubos
Planos expuestos	$\{111\} + \{100\}$	$\{110\} + \{100\}$	$\{100\}$
OSC ($\mu\text{mol O g}^{-1}$)	318	554	353
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	62.8	60.8	33.2
OSC/ S_{BET} ($\mu\text{mol O m}^{-2}$)	5.1	9.1	10.6
Teórica OSC ($\mu\text{mol O m}^{-2}$)	6.2 ^a	4.9 ^a	5.7

^a Promedio (equidistribución de los dos planos) [58].

En la Tabla 2.1 se presentan valores experimentales para la OSC [64] y se comparan con valores teóricos obtenidos por Madier y colaboradores [58]. La OSC experimental de los

nanopoliedros de CeO_2 fue de $5,1 \mu\text{mol O m}^{-2}$, un poco más pequeño que el valor calculado de $6,2 \mu\text{mol O m}^{-2}$, lo que indica que el almacenamiento de oxígeno en esta muestra está restringido a la superficie. Sin embargo, para las nanobarras y nanocubos de ceria, los valores experimentales de OSC fueron casi dos veces más altos que los calculados, esto se atribuyó a la participación no sólo de la superficie sino también del bulto en el almacenamiento de oxígeno para estas dos muestras. Concluyendo que las estructuras de superficie dominadas por los planos $\{100\}$ / $\{110\}$ son mucho más reactivas para la oxidación de CO y hacen que la migración de oxígeno reticular asociada desde el bulto a la superficie sea mucho más fácil que la dominada por los planos $\{111\}$.

Estas nano formas de ceria también han mostrado un comportamiento catalítico dependiente de la estructura de la superficie, esta dependencia se explica en gran medida con base en el trabajo teórico [64, 67], que sugiere que la energía de formación de vacantes de oxígeno es sensible a la superficie, siguiendo la secuencia $\{110\} < \{100\} < \{111\}$.

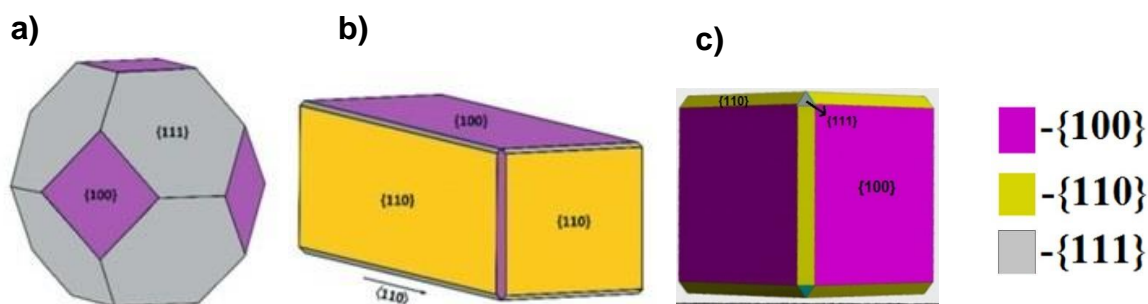


Figura 1.10. Modelos estructurales de las diferentes morfologías de CeO_2 . a) Nano-poliedros, b) nano-barras y c) nano-cubos. Adaptado de [68].

1.5. Catalizadores para la oxidación de CO

Los catalizadores utilizados para la oxidación de CO son catalizadores soportados, es decir, materiales constituidos por una *fase activa* (por lo general un metal) depositada en un material *soporte* (por lo general un óxido).

Las interacciones fase activa-soporte, las cuales están regidas por la superficie química del soporte para una fase activa dada, son responsables de la dispersión y del estado químico de

la última [69]; de forma análoga estas interacciones pueden influir en la estructura electrónica del metal, lo expuesto anteriormente en conjunto, se verá reflejado en la actividad catalítica ya que entonces la interacción metal-soporte fuerte cambia o disminuye la capacidad de quimisorción del metal soportado.

1.5.1. Catalizadores soportados

A veces, el propio soporte puede contribuir a la actividad catalítica y, en tales casos, la interfase entre el soporte y la partícula de catalizador se vuelve de vital importancia. Si el soporte contribuye a la actividad catalítica, se denomina activo. En la literatura especializada se ha reportado un detallado cálculo DFT de la oxidación del CO en nanopartículas de Au dispersadas sobre un soporte inactivo, sugiriendo que la reacción ocurre en la superficie del Au; y en el caso de un soporte activo, las reacciones involucradas en la oxidación de CO ocurren en la interfase entre las partículas y el soporte, a través del oxígeno de la red del soporte de óxido metálico (Fig. 1.11).

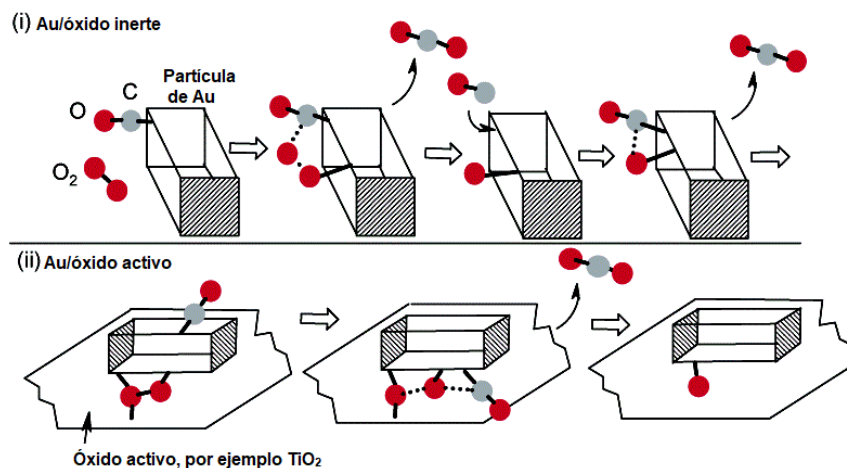


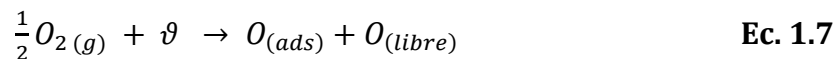
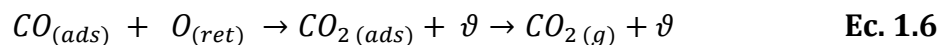
Figura 1.11. Esquema de las posibles rutas de reacción en: i) soporte inerte y ii) soporte activo. Adaptado de [43].

La oxidación directa del CO es catalizada por algunos materiales óxido capaces de liberar un átomo de O reticular para formar CO₂. De manera análoga a las superficies de metales de transición oxidadas, el mecanismo de este proceso es del tipo Mars-van Krevelen (MvK) [37].

En este sentido, la ceria (CeO_2) es ampliamente utilizada y juega un papel muy importante como soporte activo en muchas aplicaciones de la catálisis heterogénea, en especial en la descripción de la reacción de oxidación de CO, debido a sus excelentes propiedades redox y capacidad de almacenamiento de oxígeno.

El mecanismo convencional MvK, usando ceria se puede resumir en tres etapas claves [37, 70, 71], Figura 1.12:

- i) Una molécula de CO adsorbida reacciona con un oxígeno superficial de la red de la ceria para formar CO_2 , dejando una vacante de oxígeno en la superficie (Ec. 1.6).
- ii) El O_2 en fase gaseosa se adsorbe en el sitio vacante de oxígeno, (Ec. 1.7).
- iii) Una segunda molécula de CO reacciona con el O_2 adsorbido, formando CO_2 y regenerando la superficie (Ec. 1.8).



En donde:

$\text{CO}_{(g)}$ y $\text{O}_{2(g)}$ = Son los reactivos en fase gas, monóxido de carbono y oxígeno respectivamente.

$\text{O}_{(ret)}$ = Oxígeno reticular superficial de la ceria.

$\text{CO}_{2(ads)}$ = Dióxido de carbono adsorbido.

ϑ = Sitio vacante de oxígeno

$\text{O}_{(ads)}$ = Oxígeno adsorbido para rellenar la vacancia de oxígeno

$\text{O}_{(libre)}$ = Oxígeno libre, resultado de la disociación.

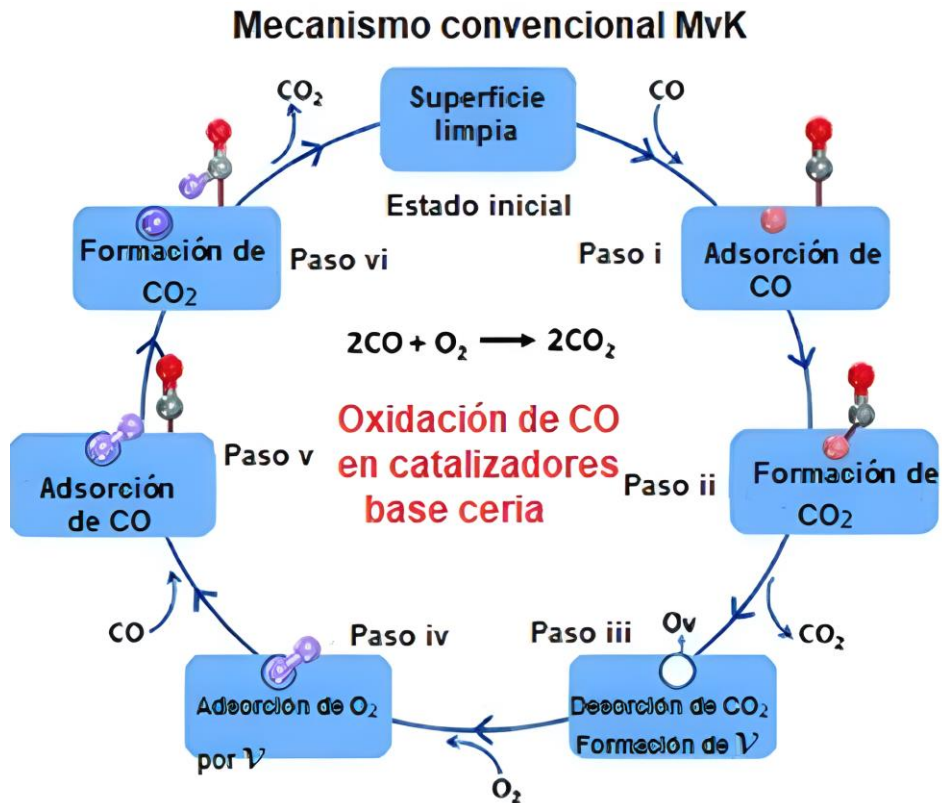


Figura 1.12. Ilustración esquemática de la oxidación de CO mediante el mecanismo convencional MvK. Adaptado de [70].

Los catalizadores para la oxidación del CO se pueden agrupar en dos categorías principales: catalizadores de metales no-nobles y catalizadores de metales nobles soportados.

Los catalizadores de metales no-nobles incluyen principalmente catalizadores a base de cobre, cobalto y manganeso y sus mezclas [72]. Aunque los catalizadores de metales no-nobles son baratos, tienen algunas desventajas que no se pueden ignorar. Su actividad todavía no es alta en general. Normalmente son sensibles al H₂O [72].

Los catalizadores de metales nobles soportados, especialmente los basados en Pt, Pd, Au y Ru (y sus mezclas, como los catalizadores bimetálicos o trimetálicos), se han estudiado extensamente para la oxidación del CO.

1.5.2. Catalizadores bimetálicos

A partir de los años 60's el uso de los catalizadores bimetálicos ha tenido gran importancia en diferentes procesos industriales, el estudio de estos sistemas ha acaparado gran atención fundamentalmente desde un punto de vista de aplicación ambiental.

Los catalizadores particularmente interesantes los constituyen los sistemas bimetálicos, los cuales pueden potenciar la actividad y estabilidad catalítica en comparación con los sistemas monometálicos.

La interacción entre los dos metales es un factor importante en la actividad de los catalizadores, dado que se puede presentar efectos electrónicos, efectos de soporte y/o efectos geométricos lo cual produce un cambio en la reactividad de las partículas, modifican la selectividad y especialmente la actividad catalítica.

En general las nanopartículas compuestas por dos metales en comparación con las nanopartículas monometálicas, presentan diferente estructura electrónica lo cual se ve reflejado en las propiedades ópticas, térmicas y catalíticas.

La formación de partículas bimetálicas se relaciona con los procesos termodinámicos de nucleación y crecimiento de nanopartículas [73, 74]. Dependiendo de las condiciones experimentales, soporte y sobre todo de los metales involucrados, se pueden formar diferentes tipos de partícula, como se presentan en la Figura 1.7.

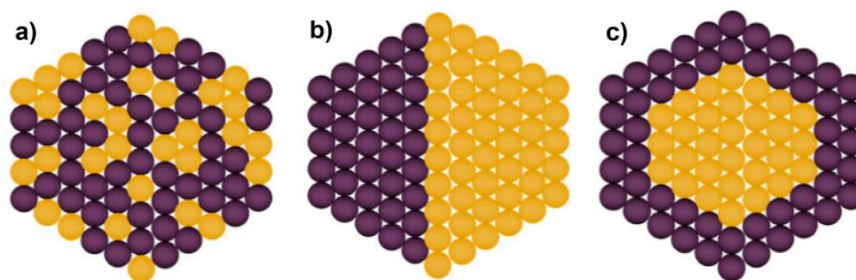


Figura 1.13. Tipos de nanopartículas bimetálicas: (a) aleación, (b) heterodímeros, (c) núcleo-coraza. Adaptado de [74].

- a) Nano-aleación: En donde se encuentran intercalados de forma aleatoria u ordenada los dos metales en una mezcla.
- b) Heterodímeros o fases segregadas: Nanopartículas de sub-cúmulos que comparten una interfase mixta.
- c) Núcleo-coraza (*core-shell*): En donde una o varias capas de átomos de un metal cubre el núcleo compuesto por átomos del otro metal.

Las estructuras de solución sólida se producen cuando un metal se disuelve en un metal diferente en estado sólido. Las estructuras de solución sólida se pueden dividir a su vez en sustitucionales e intersticiales. Las estructuras de sustitución se forman cuando el tamaño de los dos átomos de metal es similar, lo que permite que los átomos de metal de un material reemplacen a los átomos de metal del segundo material en el retículo normal [73, 74].

El grado de segregación o mezclado en catalizadores bimetalicos A-B/ soporte depende de las fuerzas relativas entre las interacciones metal-metal y metal-soporte. Si los enlaces A-B son los más fuertes (en comparación con los enlaces A-A y B-B) con la misma fuerza de los enlaces de soporte A y soporte B, estos factores favorecen la mezcla; de lo contrario, se prefiere la segregación. En este marco, la modificación de estos patrones de mezcla bimetalicas A-B se puede lograr cambiando el procedimiento de síntesis, pero también utilizando soportes de diferente naturaleza [75].

1.5.3. Sistema Cu-Pd/CeO₂

Los metales de transición con bandas “d” parcialmente completas muestran la mayor actividad, donde la probabilidad de disociación no es tan baja y la energía de adsorción no tan alta.

El cobre es un metal de transición que presenta interesantes propiedades fisicoquímicas [76]. Una de ellas es el carácter polivalente del metal, permitiendo diferentes especies de cobre: Cu⁰, Cu¹⁺ y Cu²⁺. En catálisis, esto es notable ya que el material podría promover y sufrir diversas reacciones debido a la amplia gama de estados de oxidación accesibles del cobre, lo que permite la reactividad de moléculas adsorbidas a través de diferentes vías [77]. En otras

palabras, dependiendo de la reacción, las especies de cobre oxidadas o reducidas se convierten en esa fase activa en los catalizadores soportados.

El sistema Cu/CeO₂ (cobre en fase metálica Cu⁰ u oxidada, CuO) ha sido utilizado como catalizador en una gran variedad de reacciones, en donde una parte de estos se han enfocado en conocer el efecto que tiene la morfología del soporte en las propiedades catalíticas del sistema. En diversos trabajos se ha mostrado que el cobre interactúa de manera directa con los planos superficiales que expone la ceria lo que repercute en las propiedades catalíticas de los materiales. Los planos superficiales de la ceria se pueden controlar modificando su morfología, como ya se ha mencionado anteriormente [78].

Por ejemplo, se ha reportado que para el sistema cobre/ceria la oxidación de CO depende de los planos superficiales que expone la ceria dando mejores resultados cuando la morfología es de barras que cuando se encuentra como cubos u octaedros [79]. Por otra parte, también se ha encontrado en la literatura que el sistema Cu/CeO₂ posee mejores propiedades catalíticas cuando la ceria tiene forma de poliedros, comparada con barras y cubos en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS) [80]. En la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂, se ha reportado una mejor selectividad y actividad en la ceria en forma de cubos comparada con las barras [81]. Por último, también se han realizado estudios en la reacción de reducción de NO por medio de CO, y se ha observado un mejor comportamiento catalítico en los catalizadores de cobre soportados en barras de CeO₂ respecto a los poliedros o cubos [82].

Los catalizadores a base de metales nobles son muy efectivos para la oxidación de CO, entre ellos los de Pd [56, 57], sin embargo, debido a su alto costo y relativa poca abundancia, los catalizadores a base de Cu se convierten en una opción atractiva [83-85].

En este sentido, la combinación de Cu y Pd en catalizadores manteniendo altos contenidos de cobre, se convierte en una alternativa que puede sustituir a los catalizadores a base de metales nobles; lo anterior debido no solo a la presencia de Pd en bajas cantidades, sino también a la sinergia entre ambos metales, que se vería reflejada en un mejoramiento en las

propiedades catalíticas. Desde el punto de vista de la fase activa, la aproximación de utilizar combinaciones de metales permite modular las propiedades intrínsecas del metal de base.

Las propiedades de los catalizadores bimetalicos pueden desviarse de un simple comportamiento aditivo de las propiedades de los metales constituyentes conduciendo a modificaciones importantes en la actividad, selectividad y/o estabilidad del catalizador.

A pesar de que los catalizadores a base de cobre son muy utilizados, aún no existe literatura del sistema Cu-Pd soportado en óxido de cerio nanoestructurado para la reacción de oxidación de CO.

CAPITULO II

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

Las propiedades fisicoquímicas del sistema Cu/CeO₂ se modifican por la adición de un segundo metal y también por las propiedades específicas de la superficie expuesta de la ceria estructurada utilizada como soporte.

En este marco, el desempeño catalítico mejorará en los catalizadores bimetalicos con respecto al catalizador monometálico debido, por una parte, a la generación de efectos sinérgicos provocados por la interacción entre los dos metales, y por otra, por la interacción de estas partículas bimetalicas con superficies más reactivas de la ceria provista por una morfología específica, planos (111), (110) y (100).

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo General

Determinar en catalizadores Cu/CeO₂, el efecto de la adición de Pd y el tipo de plano expuesto por el soporte, utilizando la reacción de oxidación de monóxido de carbono como reacción prueba.

2.2.2. Objetivos Particulares

- I. Sintetizar por el método hidrotérmal CeO₂ nanoestructurada, con morfologías bien definidas de barras y cubos.
- II. Sintetizar catalizadores Cu/CeO₂, Pd/CeO₂, y Cu-Pd/CeO₂ mediante impregnación y co-impregnación húmeda, manteniendo en el bimetalico una composición rica en

cobre y utilizando como soporte las diferentes cerias nanoestructuradas sintetizadas (barras y cubos), así como ceria comercial (con morfología tendiente a poliedros) que será utilizada como referencia.

- III. Caracterizar los soportes y catalizadores utilizando técnicas físicas y químicas para conocer sus propiedades estructurales, morfológicas y Redox.

- IV. Evaluar el comportamiento catalítico de los sistemas Cu/CeO₂, Pd/CeO₂ y Cu-Pd/CeO₂ en la reacción de oxidación de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$), con el fin de conocer el efecto tanto de la adición de Pd como de la morfología de la ceria en las propiedades catalíticas.

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los protocolos, equipos y sustancias utilizadas para la síntesis, caracterización fisicoquímica y estudio de las propiedades catalíticas de los materiales.

Parte I. Síntesis de los materiales

3.1. Síntesis de soportes por el método Hidrotermal (HT)

En la síntesis hidrotermal, las reacciones químicas de las sustancias tienen lugar en una solución acuosa sellada y calentada a elevadas temperaturas ($T > 25$ °C) y presiones ($P > 100$ kPa) para formar materiales cristalinos directamente de la solución [86].

Se propone la siguiente definición para síntesis hidrotermal: “cualquier reacción química heterogénea en presencia de un disolvente acuoso en un sistema cerrado a una temperatura superior a la del ambiente y presión mayor a 1 atm” [87]. Si la síntesis tiene lugar en una solución no acuosa con disolventes orgánicos a temperatura relativamente alta, se denomina síntesis solvotérmica.

En sistemas hidrotermales y solvotermales, se utiliza un recipiente sellado (reactor o autoclave) o autoclave de alta presión en condiciones subcríticas o supercríticas del disolvente. La presión desarrollada en una autoclave está relacionada con el volumen de llenado (por lo general, el volumen máximo de llenado es el 70% de la capacidad de la autoclave para garantizar la seguridad del proceso).

En la mayoría de los casos, los reactores son autoclaves metálicas como acero inoxidable o aleaciones de alta resistencia. Los insertos de teflón se utilizan comúnmente en autoclaves hasta 200 °C y condiciones de síntesis de 20 MPa porque son inertes tanto para medios ácidos como alcalinos en comparación con los insertos de vidrio y cuarzo. En el caso de usos de teflón a $T > 200$ °C, el teflón puede deslizarse y esto puede causar problemas no deseados. En tales casos, se utilizan otros materiales alternativos como autoclaves de aleación de alta

resistencia con tubos hechos de platino, oro o plata para proteger el cuerpo de la autoclave de los solventes o ingredientes corrosivos. En la actualidad, el método hidrotermal convencional, así como sus variantes han surgido como una opción de síntesis versátil para la preparación de materiales cerámicos multifuncionales incluyendo cerámicos electrónicos, biocerámicos, catalizadores, soportes de catalizadores, membranas y cerámicos con propiedades ópticas, entre otros [86, 88].

La principal ventaja de la síntesis hidrotermal sobre el proceso cerámico convencional de reacción en estado sólido son las temperaturas más bajas de reacción. De hecho, además de la preparación de la fase precursora, los materiales puros y bien cristalizados se pueden sintetizar directamente mediante reacciones hidrotermales, evitando así tratamientos térmicos adicionales (es decir, cristalización hidrotermal). Esta característica ofrece la posibilidad de obtener materiales submicrométricos e incluso nanométricos o nanoestructurados [87, 89].

Además, la cristalización hidrotermal también muestra algunas ventajas sobre otros procesos no convencionales de química blanda, como sol-gel y coprecipitación. Por ejemplo, en la cristalización hidrotermal los tiempos de reacción son más cortos con un buen control de la cristalización, tamaño de los cristales, pureza e incluso morfología de los productos [90].

Los parámetros fisicoquímicos que afectan a este tipo de síntesis son entre otros el orden de adición de los reactivos, el tiempo y temperatura de agitación de esta, la concentración de los reactivos, la estequiometría, la cantidad y el tipo de disolvente utilizado y el pH, además de las condiciones ambientales del laboratorio.

Protocolo experimental

Para la síntesis de la ceria nanoestructurada por vía hidrotermal se utilizó como precursor de cerio al $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, No. Cat. 238538) y como agente precipitante al NaOH (Macron, No. Cat. 7708-10). En una síntesis típica, una disolución de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ se mezcla con una disolución de NaOH. Las disoluciones se preparan utilizando agua desionizada y el mezclado se lleva a cabo bajo agitación constante y a temperatura ambiente, hasta observar la presencia de un precipitado blanquecino. Posteriormente la mezcla se

traspasa a un recipiente de teflón, para introducirlo a un reactor Parr durante 24 horas bajo presión autógena a 120 y 160 °C para la síntesis de barras y cubos, respectivamente. Al término del tratamiento hidrotérmal, la muestra se lava con agua desionizada en repetidas ocasiones hasta obtener un pH neutro. Las fases se separan en una centrífuga y el precipitado se seca en aire a 70 °C durante 12 horas para posteriormente calcinarlo dentro de una mufla con atmósfera de aire estático a 600 °C por 4 horas.

En la Tabla 3.1 se indican los parámetros modificados en la síntesis para la obtención de las diferentes morfologías. Los materiales serán identificados como Ce-S, donde S está relacionada con la morfología de la ceria, B para barras y C para cubos.

Tabla 3.1. Condiciones del proceso hidrotérmal en la síntesis de los soportes.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Agente Precursor (Ce ³⁺)	Agente Precipitante (OH ¹⁻)
Ce-B	120	24	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O [Ce ³⁺]=0.2M	NaOH [OH ¹⁻]=9M
Ce-C	160			

B=Barras, C=Cubos

3.2. Síntesis de catalizadores soportados

La fase catalítica activa de un catalizador se puede incorporar al soporte por varios métodos, uno de ellos es el de impregnación. Impregnar significa poner en contacto una disolución del precursor del metal que será la fase activa con el soporte elegido para llenar los poros de este. Si el volumen de la disolución de impregnación es igual o menor al volumen de los poros del soporte, la técnica se conoce como "impregnación seca" o "impregnación por mojado incipiente". En cambio, si el volumen de la solución está en exceso de la requerida para llenar los poros del soporte, la técnica se conoce como "impregnación húmeda". Una eliminación del disolvente sin control podría dar una distribución amplia de tamaño de partícula de la fase activa. La ventaja de la impregnación seca es que la concentración del componente activo incorporado en el catalizador puede ser fácilmente controlado.

Sin embargo, el material resultante puede no ser tan uniforme como el preparado por impregnación húmeda; por ejemplo, puede haber regiones del catalizador con poros más grandes en las que no habrá concentraciones altas de material catalíticamente activo que en otros [91].

Protocolo experimental

La incorporación de la fase activa del catalizador se realizó utilizando métodos tradicionales como el de impregnación húmeda. Se prepararon dos series de catalizadores; la primera utilizando una ceria comercial, considerada con estructura de poliedros, como soporte de referencia, previamente calcinada a 600 y 800 °C (A*), y la segunda serie, usando la ceria estructurada sintetizada por vía hidrotermal.

Se utilizaron como precursores metálicos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich No. Cat 467855) y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Cat. No. 76070). El contenido metálico total fue de 2 y 5 % en peso en ceria comercial y 5% en peso en la ceria estructurada. Este sistema de estudio combina un metal de bajo costo, Cu, con un metal noble, Pd, en baja proporción. En cada soporte se prepararon catalizadores monometálicos Cu/CeO₂ y Pd/CeO₂, así como un bimetálico de composición atómica rica en Cu. Los catalizadores fueron secados a 70 °C hasta evaporación del disolvente. El polvo obtenido fue calcinado en un horno de tubo a 400°C (10°C/min) por 4 horas en flujo de aire (30 mL/min).

Los catalizadores se identifican como M/CeS-Z, donde M= Cu, Pd o CuPd, S= A de Alfa, B de barras, C de cubos, y Z= % en peso de metal total. En los bimetálicos, la composición atómica, siempre rica en Cu, se incluye en la etiqueta, CuXPdY/CeS-Z. Se utilizaron resultados previos del grupo para establecer la composición bimetálica. La composición atómica nominal en Cu fue entre 80-90%. Por ejemplo, para el catalizador bimetálico denominado Cu9Pd1/CeA-5, la nomenclatura se refiere a que hay 9 átomos de cobre por cada átomo de paladio tomando en cuenta el % atómico resultante del análisis EDS en el catalizador; la letra A en el soporte (CeA) hace referencia a la ceria Alfa Aesar y por último, la última cifra en la etiqueta, en este caso 5, hace referencia al % en peso total del contenido metálico. En la Tabla 4.1 del Capítulo de Resultados se presentan los valores de % atómico nominal y el determinado por EDS.

Parte II. Caracterización física del soporte y catalizadores

Se utilizó la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para estudiar la estructura cristalina de las muestras; la adsorción física de N₂ para determinar el área específica por el método BET y la estructura porosa por el método BJH; la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) para conocer la composición química real de los catalizadores preparados, la reducción termo-programada (H₂-TPR, por sus siglas en inglés) para conocer la propiedades de reducción tanto del soporte como de los catalizadores, la microscopia electrónica en sus modalidades SEM y TEM, para determinar la morfología y la microestructura.

3.3. Adsorción física de nitrógeno

El cálculo del área específica puede hacerse con base en el modelo BET (Brunauer- Emmett-Teller), el cual describe la adsorción física de un gas sobre la superficie del sólido (en este caso un gas inerte N₂). La información acerca del área superficial en un sólido poroso está íntimamente relacionada con la dispersión de la fase activa.

Protocolo experimental

Se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción utilizando un equipo Quantachrome Instruments, modelo Autosorb-1MP, equipado con baño de nitrógeno líquido, celdas de vidrio de baja porosidad y desgasificadores de muestras. El programa AS1WIN Autosorb-1 versión 1.5 fue utilizado para operar el equipo y para realizar los cálculos de área BET, obteniéndose los valores de área específica, volumen y diámetro medio de poro.

Una masa conocida de la muestra, aproximadamente 0.050 g, se deposita en la celda de vidrio para el proceso de desgasificación que se lleva a cabo a 200 °C durante 4 horas, al alto vacío. Posterior al proceso de desgasificado, el sistema se enfría hasta temperatura ambiente y se procede a medir la masa de la muestra después de la desgasificación. Como último paso, el sistema se coloca en el baño de N₂ líquido para el proceso de adsorción de N₂ gas.

3.4. Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

El detector de Energía Dispersiva EDS, acoplado al microscopio SEM permite coleccionar Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis de composición química e imágenes de distribución de elementos presentes en la muestra.

El análisis químico elemental fue realizado a todos los catalizadores, mono y bimetálicos, con el propósito de conocer el contenido real de Pd y Cu que fue incorporado en cada muestra. En la sección de resultados se mostrarán las cargas nominales y las reales obtenidas del análisis de las diferentes muestras.

Protocolo experimental

El análisis elemental EDS de los materiales se efectuó utilizando un sistema de microanálisis ThermoNoran que está acoplado a microscopios electrónicos de barrido JEOL, modelo JSM5600LV y JMS7800F.

Las muestras se depositaron sobre una cinta de carbón amorfo que está colocada sobre un porta-muestras de aluminio el cuál es introducido al microscopio para su posterior análisis.

3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización utilizada para determinar propiedades, tanto de la fase activa (tamaño y distribución promedio de partícula) como de los soportes (dimensiones y morfología).

La Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) revela la estructura de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc.

Protocolo experimental

Se utilizó un equipo JEOL JEM 2010 FEG cuya resolución punto a punto es 0.19 nm y voltaje de operación de 200kV. Está equipado con un detector de fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDS) y un detector anular para contraste Z (HAADF).

Cada muestra fue preparada en rejillas de Cu recubiertas de carbón amorfo (PK/100. Spi malla 300 tipo Lacey), en las que se incorpora la muestra a caracterizar por el método de preparación en seco.

Este método consiste básicamente en moler cuidadosamente una pequeña cantidad del sólido a caracterizar en un mortero de ágata, una vez realizado este proceso se deposita una pequeña cantidad del material en la base superior del émbolo de una jeringa hipodérmica de vidrio (5 mL). Después se introduce el émbolo en el cuerpo de la jeringa, procurando no tocar la zona superior de ésta, dejando un pequeño espacio, se obstruye la abertura superior y se tira del émbolo de forma rápida, retirándolo del cuerpo de la jeringa; a continuación, se posiciona el cuerpo de la jeringa sobre la rejilla, en la cual se depositará la muestra, se elimina el exceso de muestra con aire comprimido seco.

3.6. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales catalíticos. Consiste en incidir un haz de rayos X sobre la muestra en cuestión; la red de átomos en éste funciona como una serie de barreras y aberturas que difractan el haz que lo atraviesa. Con los patrones de difracción es posible determinar propiedades como la cristalinidad, composición de las fases cristalinas y dimensión de la celda unitaria.

Protocolo experimental

Se empleó la técnica de difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) por el método de polvos para identificar y analizar las fases cristalinas presentes en la muestra. Se utilizó un equipo Brucker AXS D8 con configuración Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ , equipado con un ánodo de cobre que permite obtener radiación $\text{CuK}\alpha$, y filtro de níquel en el haz difractado.

Los patrones de difracción se midieron entre 20° y 110° en 2θ , con un tamaño de paso de 0.021° y tiempo de adquisición de 133 s por punto.

Parte III. Caracterización química de los catalizadores

3.7. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) es un método importante para comprender fenómenos ligados a la interacción metal-soporte, la influencia de procedimientos de pretratamiento en la reducibilidad de la fase activa del catalizador y en sistemas multicomponentes, la influencia de una o más fases en la reducibilidad de un sistema específico, entre otros.

La reducción es un paso crítico, ya que, si no es realizado correctamente, la fase activa puede sinterizarse o muchas veces no alcanzar el grado óptimo de reducción necesario para la aplicación del material.

En términos generales, un catalizador en forma de óxido (aunque no exclusivamente) es sometido a un incremento programado de temperatura en presencia de una mezcla gaseosa conteniendo a un reductor (usualmente se utiliza hidrógeno diluido en un gas inerte).

La velocidad de reducción es medida de manera continua a través del monitoreo de la composición de la mezcla reductora a la salida del reactor empleando un detector de conductividad térmica (TCD). La reacción que tiene lugar entre un óxido e hidrógeno para obtener el metal reducido y vapor de agua puede ser representada por la ecuación siguiente:



Donde MO es el óxido del metal y M el metal reducido.

Los eventos de reducción que tienen lugar se muestran como picos de consumo de hidrógeno durante el transcurso de la rampa de calentamiento. De esta forma, cada pico corresponde a la reducción de una especie diferente y su amplitud es proporcional a la velocidad de reacción [92].

Protocolo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo multitareas RIG-100 de ISRI. Para el estudio de reducibilidad de los materiales, se colocaron 0.050 g de muestra en el reactor de lecho fijo de cuarzo.

Las muestras fueron sometidas a un pretratamiento *in-situ* de calcinación durante una hora en un flujo de aire (30 mL/min) a 300 °C. Después se procede a enfriar la muestra en atmósfera de N₂ hasta temperatura ambiente. Se hace pasar un flujo de 30 mL/min del gas reductor (mezcla gaseosa 5% H₂/ N₂) a través del reactor y se inicia el calentamiento hasta 800 °C con una rampa de 10 °C/min.

El consumo de H₂ se determina a partir del área de un pico según la Ecuación 2.2:

$$\eta_c = F_c A_i \quad (\text{Ec. 3.2})$$

En donde:

η_c : Es la cantidad de sustancia (mol) de H₂ consumido en el proceso de reducción.

F_c : Es un factor de calibración determinado a partir de una muestra con propiedades de reducción conocidas.

A_i : Es el área bajo la curva de los picos de reducción de la muestra *i*.

3.8. Adsorción de CO y NO seguida por espectroscopía DRIFT

La naturaleza de la superficie de los catalizadores se estudió utilizando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés), usando como molécula sonda al monóxido de carbono (CO) y al óxido nítrico (NO). Del análisis de la posición de las bandas de vibración del CO y del NO adsorbidos es posible obtener información referente al tipo de especies presentes en la superficie del catalizador. Esta información nos ayudará a tener una mejor comprensión de la naturaleza de la superficie del catalizador y de la interacción metal-soporte y como esto se relaciona con el comportamiento de los materiales en sus propiedades catalíticas.

Protocolo experimental

Los experimentos de adsorción de CO seguida por DRIFTS se realizaron en un espectrómetro Nicolet iS50 FTIR, con un detector MCT/A, filtro B, resolución 4 cm^{-1} y 128 barridos, empleando una celda PIKE DifussIR, de atmósfera controlada con ventana de KBr y control de temperatura.

En el porta-muestras de la celda DRIFT se deposita el catalizador de forma que cubra completamente la superficie de este. A continuación, se realiza un pretratamiento térmico de reducción en flujo de $10\% \text{H}_2/\text{N}_2$ (30mL/min) a 300 °C por 1 hora; posteriormente se purga con He (30mL/min) por 30 minutos manteniendo la temperatura a 300 °C , para finalmente enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, 25 °C .

El experimento consistió en tomar primero el espectro del sólido a temperatura ambiente; de forma subsiguiente la adsorción de CO se realizó a partir de una mezcla gaseosa de composición $5\% \text{CO/He}$ (30 mL/min) durante 10 minutos a 25 °C . Después el sistema es purgado por 15 minutos con He (30 mL/min) al término del cual se toma el espectro respectivo. Los espectros fueron procesados mediante el software OMNIC 9.2, y en todos los casos se restó el espectro correspondiente al sólido antes de la adsorción de CO.

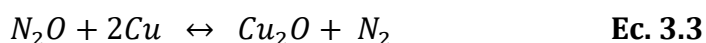
De forma análoga a este protocolo, se realiza la adsorción de NO, utilizando para ello una mezcla gaseosa de composición $2\% \text{NO/He}$ (30 mL/min).

3.9. Quimisorción de N_2O

La adsorción química, también conocida como quimisorción, en materiales sólidos se produce a través del intercambio de electrones entre la superficie del adsorbente y el adsorbato para crear un enlace covalente o iónico. Ejemplos de ello, es la quimisorción de CO sobre metales, puede formar dos tipos de enlace en función de la presión y del metal; por otro lado, el H_2 es quimisorbido sobre metales de forma disociativa, en el cual el enlace H-H se rompe, permitiendo que cada átomo de hidrógeno interactúe independientemente con el sustrato. Por lo tanto, la adsorción química puede no ser completamente reversible y podría requerir mucha energía. A medida que las moléculas del adsorbato se adsorben en la superficie del adsorbente a través de enlaces de valencia forman una monocapa. La energía de quimisorción entre las moléculas de gas y los adsorbentes puede variar significativamente

dependiendo de la fuerza de unión entre el adsorbente y las especies adsorbidas. En términos de cinética de adsorción, las tasas de adsorción generalmente involucran barreras de energía de activación [93-95].

El óxido nitroso se puede utilizar para estimar la dispersión del cobre metálico en los catalizadores ya que el N_2O en un intervalo de temperatura de 20 a 120 °C oxida los átomos de Cu de la superficie de forma selectiva mediante la reacción:



A partir del consumo de N_2O o la evolución de N_2 se puede calcular la dispersión de cobre directamente a partir de la estequiometría de la Ec (2.3).

La dispersión total del metal en los catalizadores fue estimada por medio de la quimisorción de N_2O , el cual ya ha sido reportado en la literatura [96]. Esta metodología se utilizó en el catalizador que presentó los mejores resultados de actividad catalítica.

El experimento fue realizado en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. En un típico procedimiento, una muestra de 0.200 g fue reducida *in-situ* en flujo de hidrógeno, 5% H_2 /He (30 mL/min) a 300 °C por 1 hora; después el sistema es purgado y enfriado hasta 90 °C en flujo de Helio (30 mL/min). Posteriormente, cuando la temperatura se estabiliza, se procede a inyectar pulsos de 1 mL de 5% N_2O /He, utilizando como gas acarreador Helio, hasta que la adsorción del N_2O es cero.

La evolución del consumo de N_2O fue monitoreado con un espectrómetro de masas (HIDEN HPR20 QMS) siguiendo la masa 44 (N_2O).

En este caso, dado que es un catalizador bimetálico, la determinación de la dispersión fue calculada considerando la proporción atómica Cu: Pd. Es decir, para la muestra Cu₇₉Pd₂₁/CeA*-2 (Cu: Pd=0.79:0.21), una molécula de N_2O oxida a dos átomos de Cu ($2Cu + N_2O \leftrightarrow Cu_2O + N_2$) y donde una molécula de N_2O solo oxida a un átomo de Pd ($Pd + N_2O \leftrightarrow PdO + N_2$); entonces la proporción de 0.79 es multiplicada por 2 (estequiometría del Cu) sumado a 0.21 multiplicado por 1 (estequiometría del Pd), de esta forma es normalizado el contenido metálico en la superficie [96].

Parte IV. Propiedades catalíticas en la reacción de oxidación de CO

3.10. Actividad catalítica

El método general consiste en colocar una masa conocida del material a evaluar en un reactor vertical con cama de cuarzo. Para llevar a cabo la reacción, el material se expone al flujo de reactivos en fase gas. La composición del flujo de entrada y salida del reactor se determina por cromatografía de gases. Se puede evaluar la actividad en función de la temperatura y/o en función del tiempo. En este caso el reactor de lecho fijo de cuarzo fue acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 6850, equipado con una columna empacada Carboxen 1000 (condiciones de columna: 150 °C) y un detector de conductividad térmica (TCD).

El desempeño catalítico se estudió en función de la temperatura de reacción con el fin de establecer para cada catalizador la curva de encendido respectiva y comparar la temperatura a la que se obtiene el 50% de conversión del CO. Los ensayos de actividad catalítica se llevarán a cabo en un sistema de reacción de flujo continuo trabajando a presión atmosférica (RIG-100), que consta de tres secciones principales: la alimentación de gases, el reactor donde tiene lugar la reacción y en línea, el análisis de reactivos y productos por cromatografía de gases (Fig. 3.1).

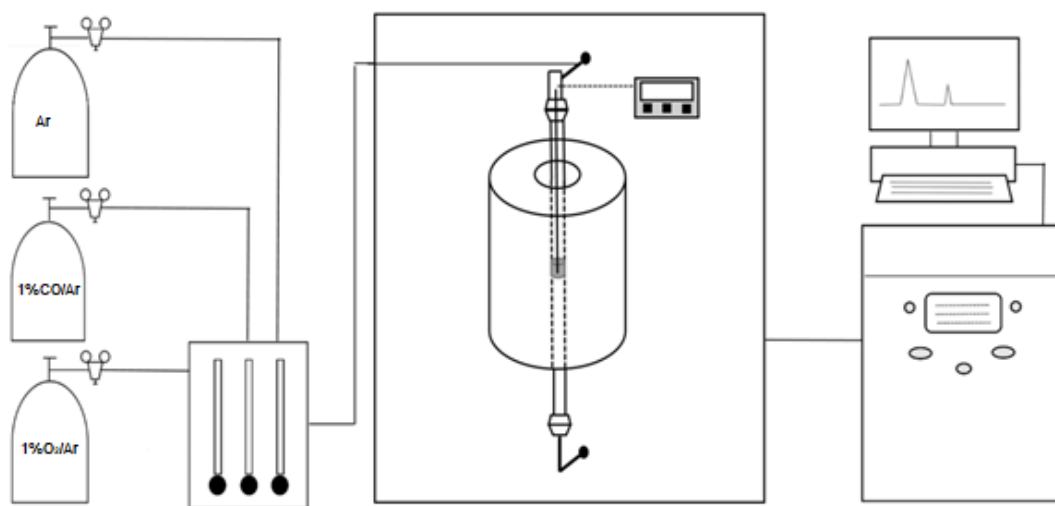


Figura 3.1. Sistema experimental empleado para las pruebas de actividad en la reacción de oxidación de CO.

Protocolo experimental

La reacción de oxidación de CO se estudió en un sistema dinámico usando 0.050 g de catalizador. Los gases de reacción utilizados fueron 1%CO/Ar y 1%O₂/Ar con un flujo de 30 mL/min para cada gas. Previo a la evaluación catalítica, el catalizador fue reducido *in-situ* con un flujo 30 mL/min de 5%H₂/Ar a 300 °C por 40 minutos (10 °C/min). Posteriormente el reactor se enfría hasta temperatura ambiente en flujo de Argón, se verifica que los flujos de los gases reactivos a utilizar sean los correctos, y se realizan tres inyecciones que servirán como dato de referencia para la concentración inicial de estos gases. La reacción fue monitoreada en el intervalo 25-300 °C, con incrementos de 25 °C, realizando tres inyecciones a cada temperatura, después de estabilización de la temperatura del reactor.

La ecuación utilizada para la determinación del porcentaje de conversión de los reactivos es la siguiente:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{[A]_0 - [A]_{Tr}}{[A]_0} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.4}$$

En donde:

$[A]_0$ → Concentración inicial de los reactivos (by pass).

$[A]_{Tr}$ → Concentración de los reactivos a la temperatura de reacción.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parte I. Caracterización física del soporte y de los catalizadores

4.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM)

4.1.1. Identificación y tamaño de las nanoestructuras de CeO₂

La morfología de la ceria preparada por vía hidrotermal fue examinada a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 4.1 presenta imágenes TEM representativas de los dos soportes de CeO₂ sintetizados (barras y cubos), calcinados a 600 °C. Se puede observar con claridad las diferencias entre el tamaño y forma de cada partícula identificada en las muestras.

En las Figuras 4.1.a y 4.1.b, se presentan micrografías de baja amplificación de la muestra Ce-A*, referente a la ceria comercial Alfa Aesar, en la cual se pueden observar aglomeraciones de partículas irregulares, exhibiendo en su gran mayoría una morfología redondeada con un tamaño promedio de 10 nm y valores que oscilan entre los 5 y 25 nm, por lo que se sugiere que esta muestra presenta una morfología tendiente a poliedros.

En el caso del soporte calcinado Ce-B (sintetizado a 120 °C), en las imágenes TEM, Figuras 4.1.c y 4.1.d, se identifican estructuras unidimensionales (1-D) que confirman la obtención de la morfología de barras, con dimensiones promedio de 125 nm de largo, 17 nm de ancho y una relación de aspecto (largo/ancho) de 7. No se observó otro tipo de estructuras, por lo que se infiere que la homogeneidad es buena.

Por otra parte, las imágenes de la muestra calcinada Ce-C (sintetizada a 160 °C), Figuras 4.1.e y 4.1.f, presentan estructuras de forma cuadrada, con buena homogeneidad y con una longitud promedio de arista de 50 nm. La imagen por microscopía electrónica confirma la obtención de nano-cubos.

Las dimensiones promedio de las diferentes nanoestructuras de la ceria fueron obtenidas a través de la medición de múltiples micrografías.

Además de la temperatura de reacción, las condiciones del medio de síntesis de las muestras (concentración del agente precipitante y tiempo de reacción) tienen un efecto en la morfología de las nanoestructuras.

Con medios alcalinos moderados se obtienen nanoestructuras de poliedros, mientras que con medios fuertemente alcalinos se obtienen barras y cubos.

En el diagrama de la Figura 4.2.a, se muestra el posible mecanismo de formación de las estructuras obtenidas por vía hidrotermal [97]. Todo el proceso hidrotermal se rige por el mecanismo de disolución/recristalización. Los núcleos anisotrópicos de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ se forman tan pronto como los iones Ce^{3+} se mezclan con la disolución de NaOH.

A bajas concentraciones de OH^- ($[\text{NaOH}] < 1\text{M}$) y temperatura de 100°C , la velocidad de disolución/recristalización es lenta y podría existir un potencial químico inadecuadamente alto para impulsar el crecimiento anisotrópico de núcleos $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Al aumentar la temperatura y concentración de OH^- ($[\text{NaOH}] > 6\text{M}$), se promueve la velocidad de disolución/recristalización, impulsando la obtención de nanobarras, y a medida que la temperatura hidrotermal se eleva a partir de 160°C , se producen los nanocubos de CeO_2 [97].

En la literatura se han realizado diferentes estudios de los factores que influyen en la síntesis hidrotermal; L. Torrente y colaboradores [98] propusieron un diagrama de fases de las diferentes morfologías que pueden obtenerse en función de la temperatura de reacción y la concentración de NaOH, Figura 4.2.b.

En el estudio mencionado, para determinar el diagrama de fase morfológico se utilizaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas (entre 70°C y 180°C) y un intervalo de concentraciones de NaOH (de 1 a 15 M) durante 10 h de tratamiento hidrotermal.

Los límites de fase se estimaron teniendo en cuenta la concentración relativa de diferentes nanoestructuras en condiciones dadas, pero no implicaron una transición brusca a una fase pura, es decir a una fase totalmente homogénea de una sola nanoestructura definida. A bajas temperaturas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), no se observa formación de ceria nanoestructurada cuando la concentración del agente precipitante es inferior a 10 M. En estas condiciones, se observa ceria nano-particulada con dimensiones $> 5\text{ nm}$ [98].

Los resultados obtenidos por Torrente indican que uno de los factores que influyen en la nucleación y el crecimiento cristalino del CeO_2 y, en consecuencia, en los cambios en el tamaño y forma de las partículas de ceria es la temperatura del tratamiento hidrotermal. A $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtienen nano-poliedros, a 120°C se obtienen nano-barras y a partir de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtienen nano-cubos de CeO_2 .

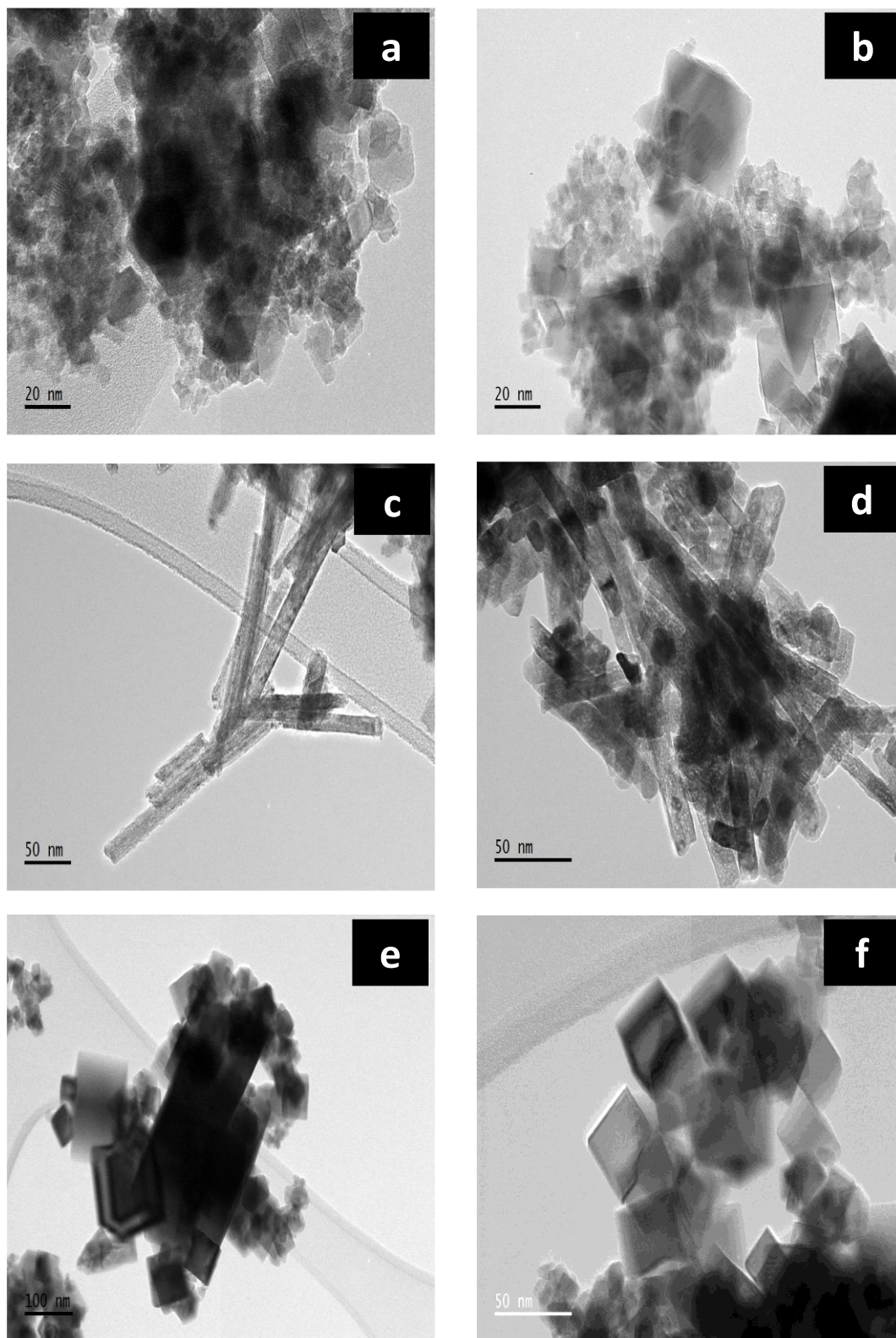


Figura 4.1. Imágenes TEM de nanoestructuras de CeO₂; (a, b) nano-poliedros (ceria comercial), (c, d) nano-barras y (e, f) nano-cubos; muestras calcinadas a 600 °C.

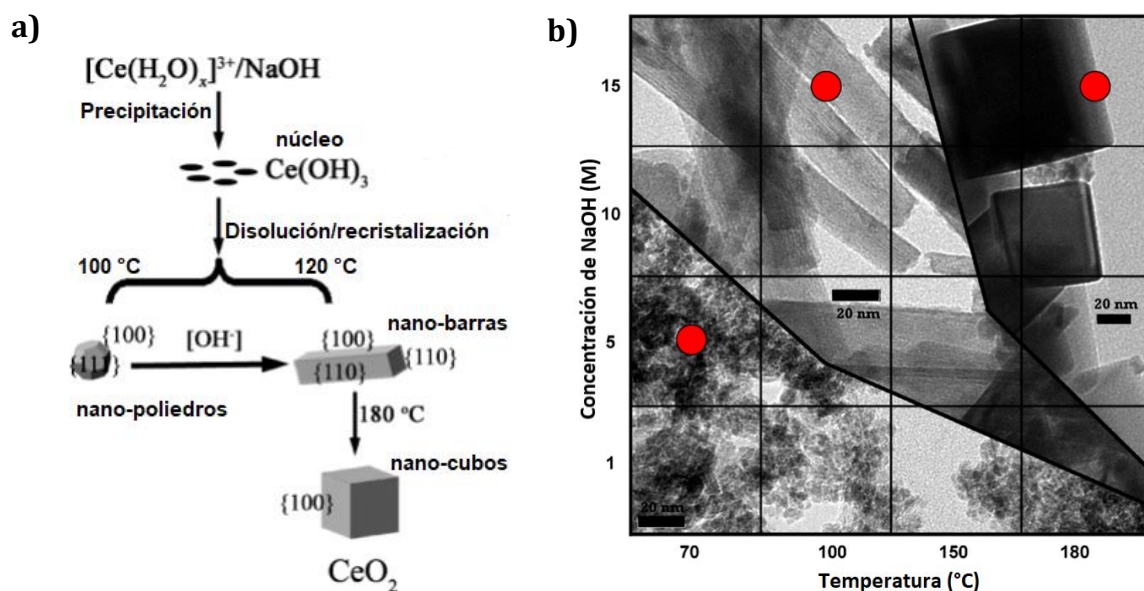


Figura 4.2. a) Diagrama esquemático del mecanismo de formación de nanoestructuras de CeO_2 (nano-poliedros, nano-barras y nano-cubos) mediante síntesis HT. Adaptado de [97]; **b)** Diagrama de fases morfológicas de CeO_2 después de 10 h de tratamiento hidrotérmal. Los límites de fase mostrados no implican transiciones bruscas a fases puras. Adaptado de [98].

4.1.2. Estructura superficial de las nanoestructuras de CeO_2 por HRTEM

Los soportes de CeO_2 sintetizados por vía hidrotérmal y posteriormente calcinados, se estudiaron por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés).

La determinación de los planos cristalinos expuestos por cada estructura es muy importante para poder correlacionar las propiedades de los materiales con esta característica. Esto se logró mediante un análisis de la transformada rápida de Fourier (FFT), indicado en los insertos en las imágenes HRTEM presentadas en la Figura 4.3. En todos los casos se confirmó la presencia de la fase CeO_2 tipo fluorita (JCPDS 00-34-0394).

En las Figuras 4.3.a y 4.3.b, se observa una nano-barra que presenta resolución de red. A partir del análisis de la transformada rápida de Fourier (FFT), inserto en las imágenes, se pudieron identificar los planos cristalinos $\{200\}$, $\{111\}$ y $\{220\}$ con una distancia entre planos de 0.28, 0.32 y 0.19 nm respectivamente. Estos resultados están en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [99-101]; las nano-barras de ceria exponen predominantemente

planos $\{110\}$ y $\{100\}$ y crecen preferencialmente en la dirección $[110]$. La presencia de planos $\{111\}$ pudiera estar relacionada con una reestructuración del plano $\{110\}$, [102].

Por otra parte, en las Figuras 4.3.c y 4.3.d, se muestra imágenes de los nano-cubos de ceria que presentan resolución de red. De forma análoga, se realizó el análisis de la FFT, la superficie de los cubos de la muestra Ce-C se encuentra dominada principalmente por planos $\{100\}$, y por facetas truncadas en los bordes y esquinas, asociados a los planos $\{110\}$ y $\{111\}$, respectivamente. Estos resultados también ya han sido reportados en la literatura [103, 104], y en los cuáles se pudo demostrar que la contribución de las facetas $\{110\}$ y $\{111\}$ a la superficie total es muy pequeña, estimada en menos del 10% para nano-cubos de un tamaño promedio de 50 nm [104, 105].

En la Figura 4.3.d, se muestra una amplificación del borde del cubo, que como se mencionó anteriormente se asocia al plano $\{110\}$, es interesante resaltar que se pudo observar que estos bordes presentan un sub-facetamiento irregular característico, exhibiendo planos $\{111\}$ en forma de zigzag. Las facetas observadas aquí son consistentes con otros estudios de nanopartículas de ceria donde se observaron este tipo de terminaciones a lo largo de los bordes de nano-cubos [104, 106-109].

El origen de este tipo de facetas proviene de un equilibrio entre la energía superficial de la superficie de ceria que sigue la tendencia $\{100\} > \{110\} > \{111\}$ y el calor de reducción de la superficie que sigue la tendencia $\{111\} > \{100\} > \{110\}$. Como la superficie $\{111\}$ es la más estable, cualquier superficie que experimente facetado favorecerá su aparición seguida por la $\{110\}$. Sin embargo, solo la superficie $\{110\}$ es la que sufre facetamiento debido a la facilidad de eliminar el oxígeno de su capa más externa [106, 110].

La Figura 4.4 presenta esquemas de diferentes facetas, todas mostrando la relación entre el espaciado interplanar y la superficie [106].

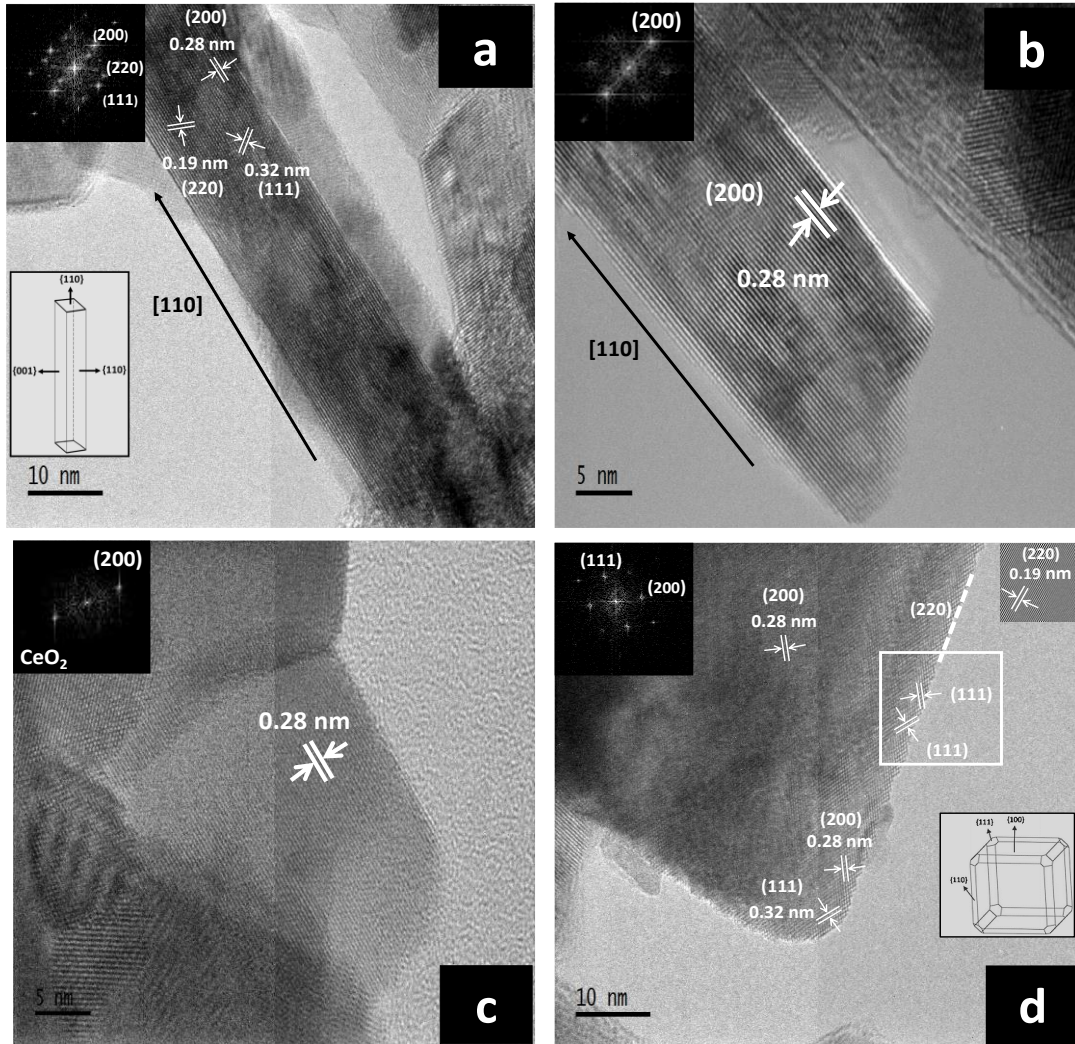


Figura 4.3. Imágenes HRTEM y análisis FFT (insertos) de nano-estructuras de CeO_2 ; (a, b) barras y (c, d) cubos, soportes calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

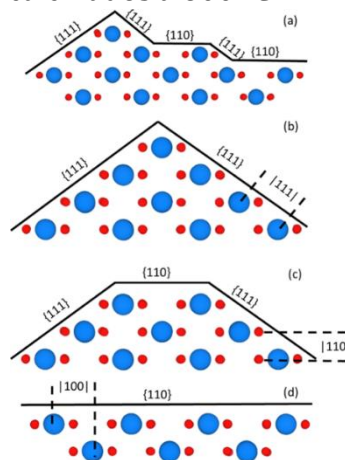


Figura 4.4. Esquema de las diferentes facetas en la superficie del CeO_2 . Las esferas azules y rojas representan iones de Ce y O, respectivamente. Adaptado de [106].

4.1.3. Catalizadores bimetalicos soportados sobre nanoestructuras de CeO₂ por HRTEM

Como se ha descrito en el capítulo I, el empleo de morfologías definidas de CeO₂ en catalizadores metálicos soportados ha recibido mucha atención en la última década; varios ejemplos del uso de catalizadores Cu/CeO₂ y Pd/CeO₂ sobre ceria nanoestructurada son encontrados en la literatura para una amplia gama de reacciones catalíticas.

Las diferentes nanoestructuras (barras, cubos y poliedros) son usadas como soporte para el sistema bimetalico Cu-Pd, para dilucidar el efecto de los planos específicos de ceria expuestos (provenientes de las diferentes morfologías) sobre:

- I. Las propiedades fisicoquímicas
- II. La naturaleza de la superficie (tipo de sitios de adsorción) para el sistema Cu-Pd.
- III. Las propiedades catalíticas de los materiales probados en la reacción de oxidación de CO.

La investigación de sistemas bimetalicos soportados en ceria nanoestructurada, es escasa, y el potencial de este tipo de catalizadores es extenso. Esta es una de las motivaciones para la realización de este trabajo. A continuación, se describen los resultados obtenidos.

Los catalizadores bimetalicos fueron estudiados por medio de microscopía electrónica de alta resolución y el respectivo análisis de la FFT. En todos los casos, se puede observar que los catalizadores conservan la morfología del soporte de la ceria correspondiente (después de pasar por el proceso de impregnación y calcinación): nano-barras para el caso de la muestra Cu₉Pd₁/CeB-5 y nano-cubos para la Cu₈Pd₂/CeC-5.

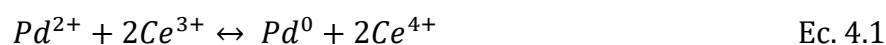
Para el catalizador Cu₉Pd₁/CeB-5, soportado en nano-barras, se pudo identificar el plano {111} del soporte interactuando con una estructura que podría asociarse con un plano {111}, 0.25 nm, del CuO (JCPDS 00-45-0937), sin embargo, dada la intensidad relativamente baja de esta reflexión en la ficha JCPDS, no se descarta totalmente que pueda tratarse de la ceria. También se pudo identificar otra estructura con una distancia interplanar de 0.195 nm, la

cual se asocia al plano {200} del paladio metálico (JCPDS 00-46-1043), las partículas metálicas observadas tuvieron un tamaño promedio de 4 nm, Figura 4.5.

Por otro lado, en el catalizador soportado en nano-cubos, Cu₈Pd₂/CeC-5, se puede apreciar que en algunas nanoestructuras los bordes presentan nuevamente el conjunto de facetas delimitados por los planos {111}, en forma de zigzag. De igual forma las partículas metálicas pudieron ser observadas con mayor facilidad, con tamaño promedio de partícula de 7 nm. Para esta muestra solo se identificó, mediante la medición de la distancia interplanar, el plano {111} asociado al Pd metálico, Figura 4.6.

La dificultad para observar al cobre, en este caso la fase CuO, soportado en ceria ha sido reportada en otros estudios [85, 111]. La razón puede estar relacionada por el bajo contraste entre la fase activa y el soporte y/o con una alta dispersión de las partículas de CuO. Aunado a eso hay que tener en cuenta que el análisis HRTEM-FFT solo se puede realizar sobre una porción reducida de la muestra, por lo que los resultados podrían indicar que los diferentes planos expuestos (provenientes de cada nanoestructura de ceria) pueden influir en el tamaño y en el estado de oxidación de las especies cobre (Cu o CuO). A través de la medición de múltiples micrográficas, se evidenció que las nanopartículas metálicas soportadas en cubos presentaban en general un mayor tamaño, 7 nm en promedio, comparado con las observadas en las barras 4 nm en promedio.

El paladio metálico es observado en la superficie tanto de las barras como de los cubos, aparentemente con una mejor dispersión sobre las nano barras, aunque lo esperado era observar especies oxidadas dado que las muestras se encuentran calcinadas en flujo de aire. Por lo que, la identificación de la fase metálica podría indicar que el precursor de paladio (Pd²⁺) se reduce después de la incorporación al soporte y posteriores tratamientos térmicos, probablemente debido a su estrecha interacción con el par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ y la consiguiente transferencia de electrones de la ceria al metal, como se propone en la Ecuación 4.1:



Por otra parte, en el caso de los cubos se observa de manera más clara la terminación de los bordes en zigzag donde se asientan partículas metálicas, Figura 4.6.c.

Tinoco y col., estudiaron la actividad catalítica de nanopartículas de oro depositadas en nanocubos de ceria con planos $\{110\}$ en los bordes transformados en nano facetas $\{111\}$ en zigzag [107]. Según los autores, las nanopartículas de Au en las ubicaciones de los valles de la superficie en zigzag tocan simultáneamente al menos dos facetas $\{111\}$, aumentando así el área de contacto con el soporte de ceria y, a su vez, la actividad catalítica. Esta transformación de la estructura de la superficie juega una influencia clave en el comportamiento de la ceria como soporte de los catalizadores de metales nobles. Se ha mostrado recientemente, que este tipo de bordes en zigzag se constituyen como sitios donde partículas de Au se estabilizan [112].

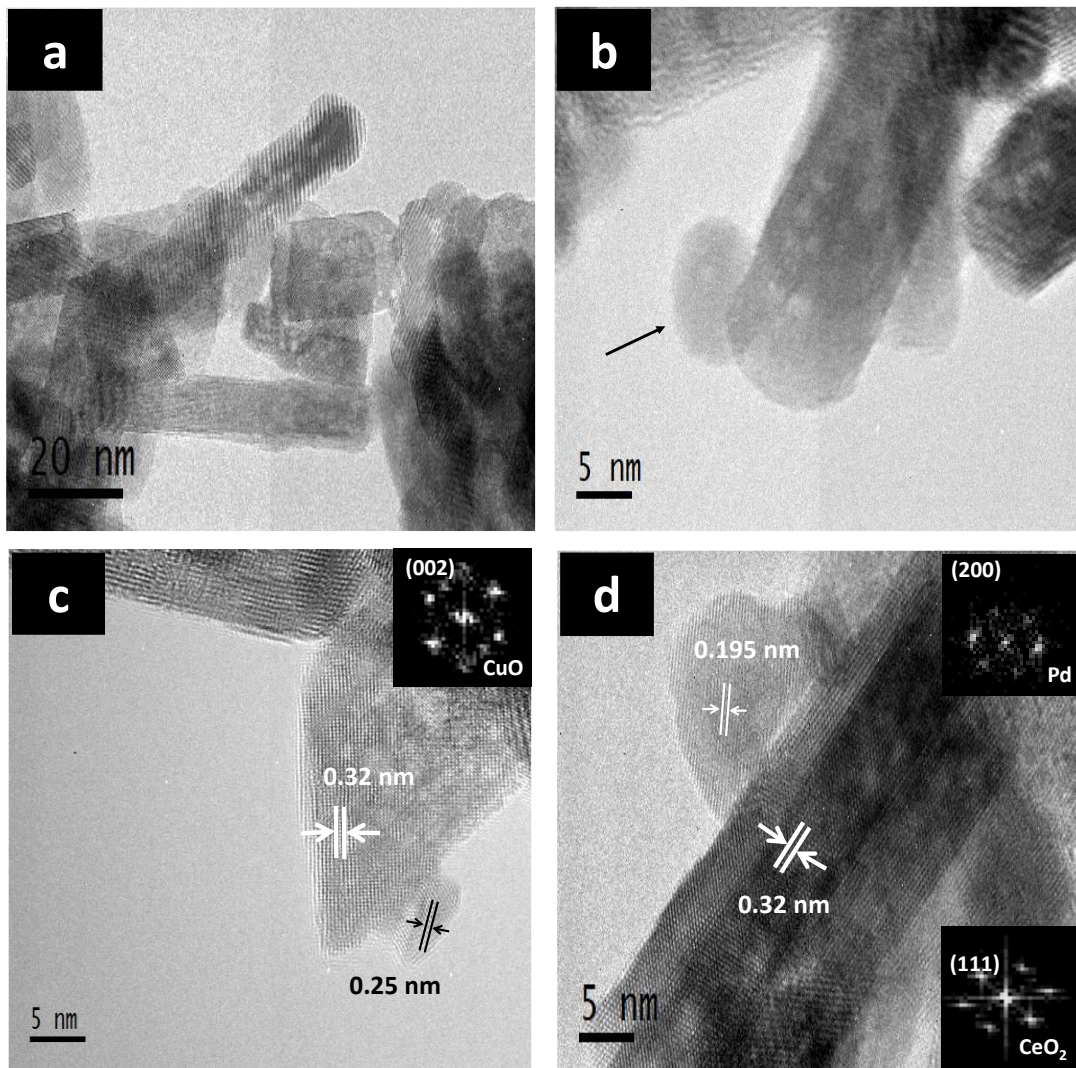


Figura 4.5. Imágenes HRTEM y análisis FFT (insertos) del catalizador Cu₉Pd₁/CeB-5.

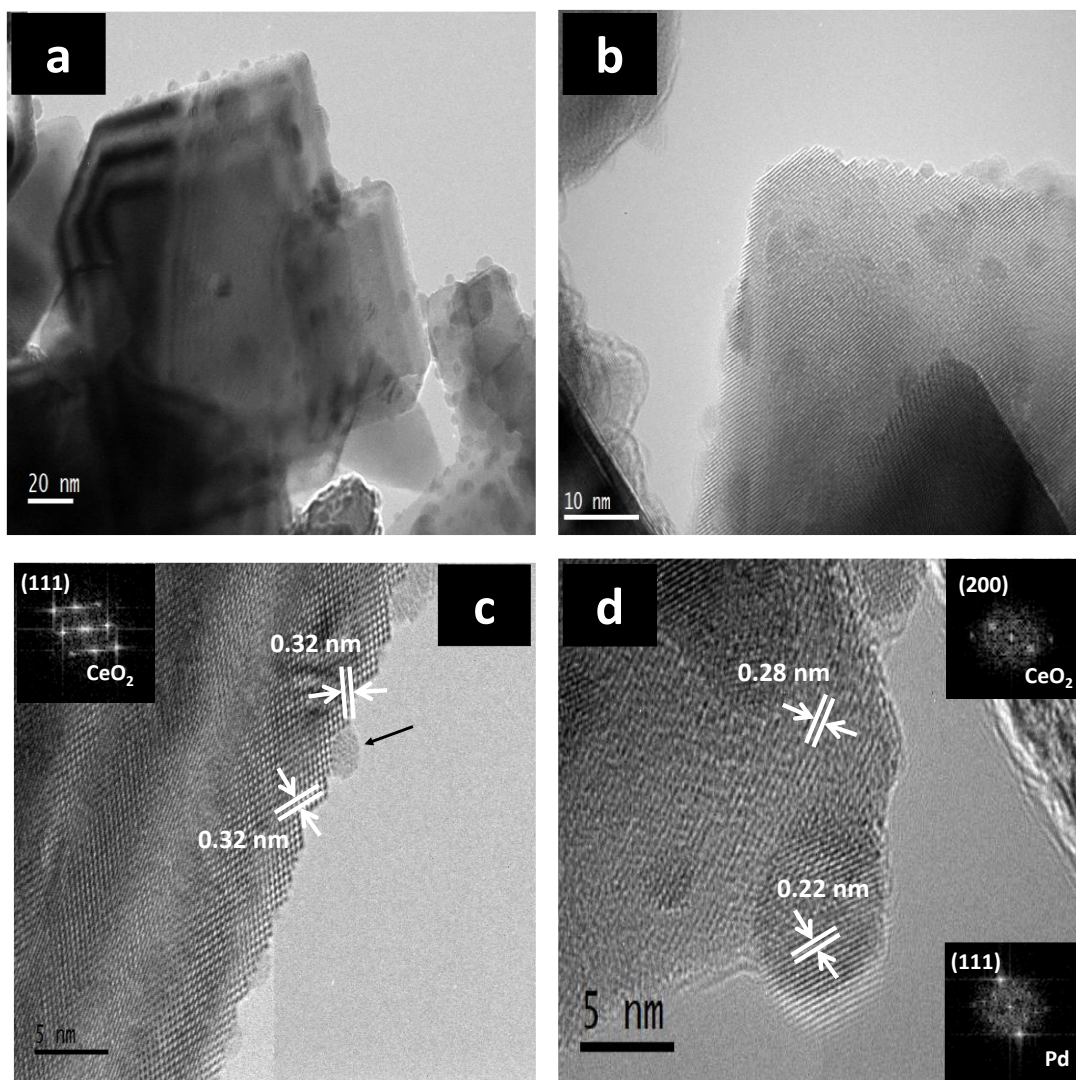


Figura 4.6. Imágenes HRTEM y análisis FFT (insertos) del catalizador Cu₈Pd₂/CeC-5.

4.2. Área específica y composición química por EDS.

El área específica (S_{BET}) fue determinada por adsorción física de N₂, obteniendo valores alrededor de 35, 63, 70 y 10 m²/g respectivamente para CeA*, CeA, CeB y CeC. que indican soportes poco porosos.

Por otro lado, los valores de área específica de los catalizadores fueron de alrededor de 35, 55, 64 y 10 m²/g, respectivamente para los catalizadores de las series CeA*-2, CeA-5, CeB-5 y CeC-5. Se observa entonces que las muestras soportadas en cubos presentan un área específica mucho menor (alrededor de hasta 6 veces) que aquella expuesta por las otras

morfologías. La ligera disminución en los valores del área BET que presentan algunos de los catalizadores con respecto al soporte después de la incorporación de los metales, posiblemente se debe al colapso de los poros o al bloqueo de éstos con las nanopartículas metálicas formadas.

Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados de XRD, expuestos más adelante, mostrando la correlación que hay entre el área superficial de los diferentes soportes de los catalizadores y la dispersión de las partículas de fase activa; una mayor área expuesta del soporte puede facilitar la dispersión de la fase activa, e incrementar la actividad.

Para los catalizadores soportados, el análisis químico por espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS) se utilizó para estimar la cantidad de cobre y paladio en cada uno de los soportes. Para ello, en cada muestra se realizaron análisis en diferentes zonas del material, obteniendo un promedio del contenido metálico.

Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla 4.1, donde se presentan los valores de las composiciones tanto nominales (teóricas) como experimentales.

El contenido de metal total en los catalizadores monometálicos y en los bimetálicos (Cu+Pd) fue muy cercano al porcentaje teórico establecido, 5 y 2 % en peso. La concentración atómica en los catalizadores bimetálicos también mostró valores en el intervalo preestablecido de una composición rica en cobre.

En la muestra Cu₉Pd₁/CeA-5 la desviación en los valores de % atómico de Pd y Cu es mayor, una posible razón es que la muestra presente mayor heterogeneidad. Las diferentes relaciones atómicas Cu/Pd nos permitirán estudiar la influencia de la composición en las propiedades de interés.

Tabla 4.1. Área específica y concentración metálica nominal y real (estimada por EDS) en los soportes y catalizadores.

Soporte/Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	Contenido metálico (% peso) EDS		Cu:Pd (% atómico)	
		Cu	Pd	Nominal	Experimental
CeA	63	-	-	-	-
CeC	10	-	-	-	-
CeB	70	-	-	-	-
CeA*	35	-	-	-	-
Cu/CeA-5	53	4.6	-	-	-
Cu9Pd1/CeA-5	57	4.3	0.8	87:13	90:10
Pd/CeA-5	56	-	4.6	-	-
Cu/CeC-5	10	4.7	-	-	-
Cu8Pd2/CeC-5	9	4.2	1.4	87:13	83:17
Pd/CeC-5	11	-	3.7	-	-
Cu/CeB-5	68	5.12	-	-	-
Cu9Pd1/CeB-5	57	4.1	1.1	87:13	86:14
Pd/CeB-5	68	-	5.1	-	-
Cu/CeA*-2	36	1.7	-	-	-
Cu8Pd2/CeA*-2	35	1.2	0.5	80:20	79:21
Pd/CeA*-2	37	-	2.1	-	-

4.3. Propiedades estructurales por Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización estructural de los materiales fue realizada a través de la difracción de rayos X de polvos. Los patrones de difracción de los catalizadores soportados calcinados en las diferentes nanoestructuras, poliedros (ceria comercial Alfa Aesar), barras y cubos, son presentados en la Figura 4.7. Recordando que los catalizadores monometálicos se identifican como M/CeS-Z, donde M= Cu o Pd, S= A de Alfa, B de barras, C de cubos, y Z= % en peso de metal total. En los bimetálicos, la composición atómica, siempre rica en Cu, se incluye en la etiqueta.

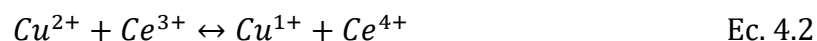
En todos los casos se observan señales características del óxido de cerio (CeO₂) de celda cúbica centrada en las caras (FCC) y estructura tipo fluorita (cerianita, grupo F_{m-3m}) con base en la ficha JCPDS 00-34-0394; la fase CeO₂ se observa antes y después de la adición de los metales en la superficie del soporte y subsecuente tratamiento térmico (calcinación). No se

observan picos de difracción asociados a posibles compuestos remanentes de la síntesis HT, como puede ser el hidróxido de cerio ($\text{Ce}(\text{OH})_3$).

En la Figura 4.7. (a y b), se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores al 5 y 2 % en peso de carga metálica, respectivamente; soportados en ceria Alfa, que como se ha mencionado anteriormente, tiene una tendencia a presentar una morfología de poliedros.

En los patrones de difracción de los catalizadores preparados al 5 % en peso de carga metálica (Cu, Pd o ambos), Figura 4.7.a, se puede observar que la muestra Cu/CeA-5 presenta tres picos de difracción de baja intensidad en el intervalo de $2\theta = 34 - 46^\circ$, la amplificación de esta zona se muestra en el inserto en el lado superior derecho de la figura. Los dos picos con mayor intensidad corresponden a la fase monoclinica CuO (JCPDS 00-45-0937), cuyos índices de Miller son (002) y (111), y un incipiente pico alrededor de los 43° , se asocia a la fase de Cu_2O cúbica (JCPDS 01-077-0199), índices de Miller (200).

La posibilidad de observar señales asociadas al CuO (Cu^{2+}), era una situación esperada, dado que, como se ha comentado anteriormente, las muestras se calcinaron en atmósfera de aire a 400°C . En cambio, las señales correspondientes a Cu_2O (Cu^{1+}), no es frecuente de observar en materiales calcinados, una posible explicación a la aparición de esta fase podría ser debido a una fuerte interacción entre el CeO_2 y las especies de cobre. El par redox de ceria ($\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$) podría estar interactuando activamente con el par redox de cobre ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{1+}$) dando lugar a la aparición de algunas especies de cobre parcialmente reducidas (Cu_2O); el proceso se explica en la ecuación (4.2).



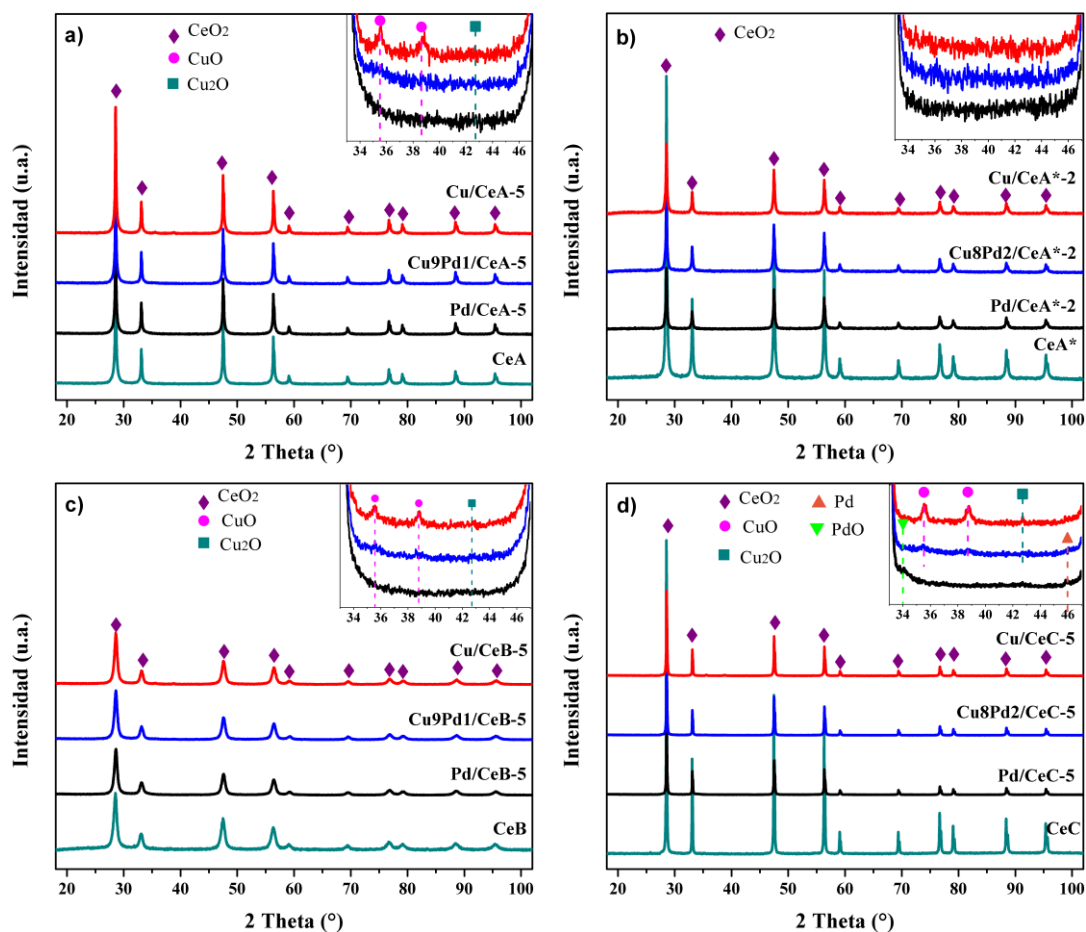


Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados calcinados en: a) CeA, b) CeA*, c) CeB y d) CeC. Inserto de ampliación de la zona $2\theta=34-46^\circ$.

Para este sistema, CeA-5, tanto en el catalizador monometálico de Pd como en el bimetálico, no se observaron señales asociadas a este metal, lo que podría sugerir una buena dispersión, mayor que las especies cobre. Cabe destacar que la muestra bimetálica presenta incipientes picos, casi indetectables, asociados al CuO, en comparación de su contraparte monometálica (Cu/CeA-5), en el cuál eran muy evidentes las señales asociadas a especies cobre. Este resultado sugiere que con la adición de una pequeña cantidad de Pd al sistema Cu/CeO₂, se promueve la dispersión de las partículas de CuO, debido a una estrecha interacción de las especies Cu y Pd [113].

Por otro lado, en catalizadores preparados al 2% en peso de carga metálica, Figura 4.7.b, no se tuvo evidencia de picos de difracción de fases asociadas ni a paladio ni a cobre. Lo cual

podría indicar una mejor dispersión de la fase metálica en el soporte, aunque también debido a la baja carga metálica (2% en peso), éste se puede encontrar por debajo del límite de detección del equipo.

En la Figura 4.7.c, se presentan los patrones de difracción de los catalizadores soportados en nanoestructuras tipo barras de CeO_2 , al 5% en peso de fase metálica. De forma análoga a lo observado en el sistema soportado en ceria Alfa, en el inserto de la imagen, solo se observan picos de difracción correspondientes al CuO y al Cu_2O , tanto en el catalizador monometálico de cobre como en el bimetalico, aunque con intensidades mucho más pequeñas. Por lo que, en este sistema, también se reproduce el comportamiento de la mejora de dispersión en la muestra bimetalica.

Por último, en la Figura 4.7.d, se identificaron señales asociadas a las especies cobre (CuO y Cu_2O), en la muestra Cu/CeC-5 y en la muestra bimetalica ($\text{Cu}_8\text{Pd}_2/\text{CeC-5}$), como lo reportado en las otras morfologías, aunque cabe mencionar que la intensidad de estos picos aparenta ser mayor en esta nanoestructura (cubos). Una interesante observación respecto a este sistema es la aparición de incipientes señales vinculadas a especies de Pd, señales que no se observaron en los catalizadores soportados en ceria Alfa y en ceria barras. El primer pico se ubica aproximadamente en 34.1° asociado a la fase tetragonal PdO (101), JCPDS 00-41 1117, y el segundo ubicado alrededor de 45.9° relacionado al plano (200) de la fase cúbica Pd (JCPDS 00-46-1043). El pico de difracción más intenso de la fase PdO es el relacionado con el plano (101); éste se encuentra muy cerca del pico de difracción del plano (200) del CeO_2 , aproximadamente en 33.8° , por lo tanto, la presencia de esta fase oxidada en las muestras de Pd/CeA-5 y Pd/CeB-5 no se descarta del todo.

Por otro lado, se informa que el pico predominante (111) de la fase de Pd metálico aparece a 40.12° , sin embargo, esta fase no fue observada por XRD. El segundo pico más intenso, el correspondiente a planos (200), apenas se identifica, especialmente en el catalizador Pd/CeC . Las intensidades invertidas de estos picos de difracción se han informado en los patrones de XRD de partículas de Pd muy pequeñas (~ 2 nm) [114].

La identificación del plano (200) de paladio en las barras y el plano (111) en los cubos, con tamaño promedio de partícula de 4 y 7 nm respectivamente, en las micrografías TEM (Figuras 4.5.d y 4.6.d) corrobora la existencia de partículas de paladio metálico. Estas especies (Pd o PdO) parecen ser más significativas en la muestra con morfología de cubo, como se observó para las especies de cobre en el catalizador Cu/Ce-C (Figura 4.7.d). El mayor tamaño de partícula puede estar relacionado con el mayor tamaño de las nanoestructuras de cubos de ceria. Por lo que tomando en consideración la intensidad de los picos de difracción y los resultados obtenidos por microscopía antes mencionados, cualitativamente el tamaño de cristalito del CuO presenta la siguiente tendencia: Cu/CeC-5 >> Cu/CeB-5≈Cu/CeA-5> Cu/CeA*-2.

En el sistema bimetálico Cu-Pd, los electrones resultantes del proceso redox de la ceria ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) promueven la reducción de las especies de paladio, ecuación (4.1), pero no la reducción del cobre, esto podría deberse a que el Pd se encuentra mejor disperso sobre la superficie de la ceria, dada la baja carga de este metal en el catalizador; lo cual se encuentra en buen acuerdo con los resultados obtenidos de microscopía electrónica, donde se identificó la presencia de Pd reducido, indicando que el paladio interactúa fuertemente con la ceria.

Estos resultados nos indican que el grado de dispersión en los catalizadores soportados en cubos es menor comparado con la ceria barras y la ceria Alfa, sugiriendo una tendencia: M/CeA*-2 > M/CeA-5 > M/CeB-5 > M/CeC-5, donde M representa a la fase activa metálica (Cu, Pd ó Cu-Pd).

Parte II. Caracterización química del soporte y catalizadores

4.4. Estudio de las propiedades de reducción por H₂-TPR

Soportes

Las propiedades de reducción de los soportes (CeO₂) con diferente morfología, así como la de los catalizadores soportados fueron estudiadas mediante un proceso de reducción a temperatura programada en atmósfera de H₂.

De acuerdo con la literatura [115] el CeO_2 presenta dos picos de reducción, el primero alrededor de los 500 °C, correspondiente a la reducción de la superficie y el segundo, alrededor de los 800 °C, relacionado con la reducción del bulto. En ambos casos, el proceso involucra la reducción $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$.

Con base a lo anterior, y entendiendo al proceso catalítico como un fenómeno superficial, la Figura 4.8 presenta los perfiles de reducción solo hasta 625 °C, correspondientes a los cuatro diferentes soportes de CeO_2 : ceria alfa calcinada a 800 °C (CeA^*), ceria Alfa (CeA), barras (CeB) y cubos (CeC) calcinadas a 600°.

En la muestra CeC se observa un pico principal de consumo de hidrógeno a 488 °C, aunque también se puede observar un pequeño hombro a 513 °C. Por su parte, en las otras morfologías, CeA^* , CeA y CeB , se observa solo un consumo de hidrógeno a 498, 471 y 452 °C, respectivamente, siguiendo la tendencia: $\text{CeC} > \text{CeA}^* > \text{CeA} > \text{CeB}$. Considerando que cuanto menor es la temperatura de reducción, más fácil es que esta ocurra, la superficie de las barras de CeO_2 son más susceptibles a ser reducidas, que los cubos y poliedros de CeO_2 (ceria Alfa).

Estos resultados nos llevan a concluir que la modificación de la morfología del CeO_2 da como resultado diferencias en los perfiles de reducción. Cualitativamente el consumo de hidrógeno tiene la siguiente tendencia: $\text{CeA}^* > \text{CeB} > \text{CeA} > \text{CeC}$. Es probable que estas diferencias estén asociadas con el área superficial expuesta, ya que tanto poliedros como barras exponen una mayor área específica, sin embargo, no se descarta la influencia de los diferentes planos cristalográficos expuestos por cada nanoestructura.

Las barras, cubos y poliedros de ceria exponen predominantemente los planos cristalinos {110}, {100} y {111}, respectivamente. Según la literatura, la energía de formación de las vacantes de oxígeno sigue la tendencia: {110} < {100} < {111} [116, 117]. En este marco, la caracterización H_2 -TPR de CeO_2 indica que el comportamiento de reducción está vinculado al tipo de planos expuestos en cada morfología y a la formación de vacantes de oxígeno.

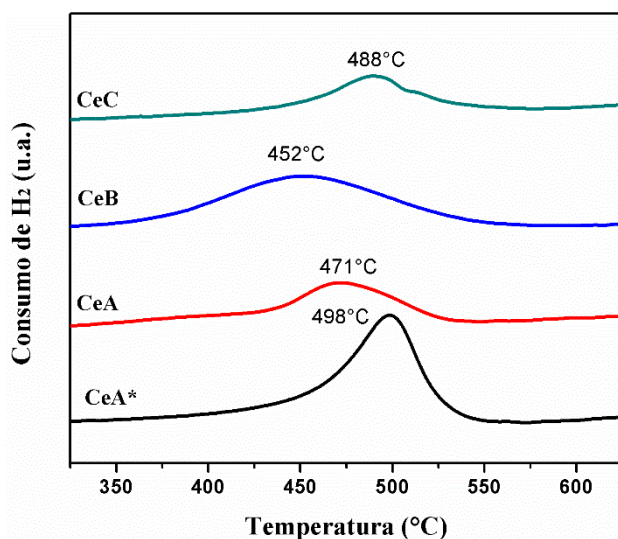


Figura 4.8. Perfiles de reducción H₂-TPR de los soportes de CeO₂ calcinados.

Catalizadores soportados

Los perfiles de reducción de los catalizadores soportados en las diferentes nanoestructuras se muestran en la Figura 4.9. Los experimentos fueron realizados después de haber calcinado *in-situ* (300 °C) a los materiales, para su posterior reducción con hidrógeno, (el mismo protocolo que en los soportes).

En la Figura 4.9. (a y b), se muestran los perfiles de reducción correspondientes a los catalizadores soportados en ceria Alfa (con tendencia a nanoestructuras de poliedros) al 5 y 2 % en peso de carga metálica, respectivamente. Se puede observar que estas dos series de catalizadores muestran una tendencia similar en sus perfiles, siendo la mayor diferencia entre ellas, la intensidad de los picos de reducción, aunque este hecho puede explicarse debido a la menor carga metálica que hay en la serie soportada en CeA*, la cuál es del 2% en peso de la fase activa (Cu-Pd). En ambas series se pueden observar, de forma cualitativa, que los catalizadores monometálicos de Cu y bimetálicos Cu-Pd presentan picos de consumo de hidrógeno por debajo de los 300 °C; para las muestras monometálicas de cobre el perfil de reducción consta de dos picos diferenciados, siendo el de mayor intensidad aquel alrededor de los 185 °C.

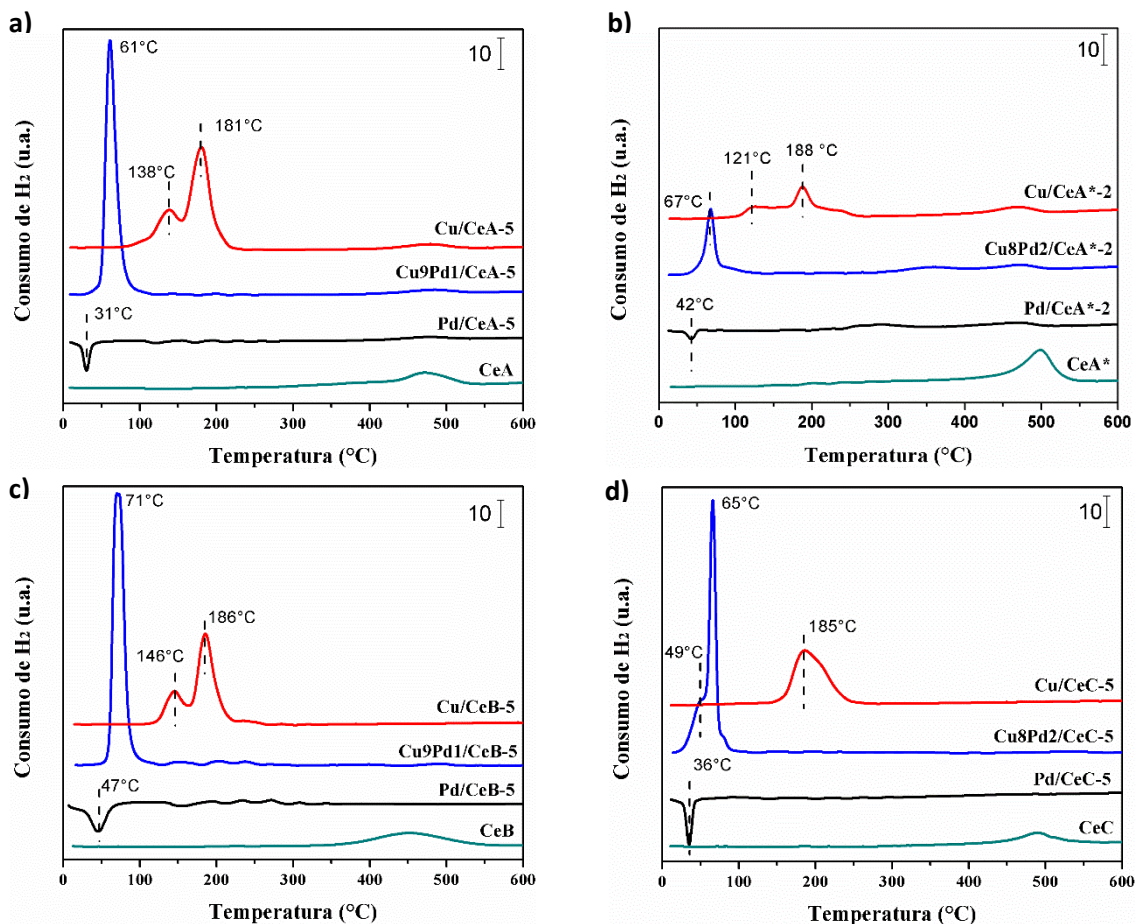


Figura 4.9. Perfiles de reducción H₂-TPR de catalizadores soportados en: a) CeA, b) CeA*, c) CeB y d) CeC. A* Alfa Aesar calcinado a 800 °C.

Según la literatura, la reducción de cobre oxidado puede describirse de acuerdo con la Ecuación (4.3), este evento se realiza a diferentes temperaturas, dependiendo del grado de interacción con el soporte y/o la dispersión de la especie CuO [118].



La reducción de especies de CuO bien dispersas que interactúan estrechamente con la superficie de CeO₂ se encuentra a bajas temperaturas, mientras que las partículas de CuO menos dispersas (es decir, tamaños más grandes) también interaccionando con la ceria, se reducen a altas temperaturas [118]. Con esto en mente, podemos asociar el pico de baja temperatura (entre 120-140 °C) a la reducción de partículas de CuO bien dispersas, mientras

que el observado a aproximadamente 185 °C se asocia a la reducción de partículas de CuO más grandes.

En los catalizadores de Pd no se observa consumo de hidrógeno, indicando reducción a temperatura sub-ambiente, pero sí se observa un pico negativo, alrededor de los 35 °C, que permite inferir la descomposición de un hidruro de Pd (PdH_x), seguido de la desorción de H₂ en el efluente que va al detector de TCD.

Se ha informado que el PdO altamente disperso se reduce con hidrógeno, Ecuación (4.4), a bajas temperaturas; el Pd metálico resultante absorbe H₂, promoviendo la formación del hidruro [119]. En este escenario, la reducción de estas especies de PdO bien dispersas ocurriría en condiciones sub-ambientales y el consumo de hidrógeno asociado no se registraría debido a las condiciones experimentales, la ecuación de reducción puede ser descrita como:



En lo que respecta a los catalizadores bimetálicos soportados en ceria alfa, se observa solo un pico agudo de reducción alrededor de los 65 °C, no hay señal del pico negativo observado en los catalizadores monometálicos de Pd, ni tampoco rastro de los picos observados en los catalizadores de cobre.

Los perfiles de reducción de la serie de catalizadores bimetálicos no son la suma de los perfiles de reducción de sus contrapartes monometálicas, lo que indica la presencia de una fuerte interacción entre las especies de cobre y paladio. Esta observación es muy importante, dado que la composición atómica en esta serie de catalizadores siempre es rica en cobre, aproximadamente 2 átomos de paladio por cada 8 átomos de Cu, para el caso de la serie soportada en CeA*, y 1 átomo de paladio por cada 9 de Cu para las morfologías restantes.

El papel que juega el paladio en el sistema bimetálico, en cantidades muy pequeñas, contribuye de forma relevante en las propiedades de reducción, presentando un efecto promotor tanto para el Cu, como para la ceria.

En la Figura 4.9.c, se muestra el termograma de la serie de catalizadores soportados en la ceria con morfología de barras. Los catalizadores presentan un perfil de reducción muy similar a los explicados anteriormente, en el sentido de que el consumo de hidrógeno se presenta por debajo de los 300 °C. La muestra monometálica de cobre presenta los dos picos característicos de reducción, a 146 y a 185 °C, que como ya se explicó, se asocian a especies cobre con diferente grado de dispersión. El pico negativo en la muestra de paladio también se observa en el catalizador Pd/CeC-5, alrededor de los 47 °C, y con respecto al bimetálico, solo se observa un pico bien definido a 71 °C, en las muestras soportadas en ceria Alfa.

En la Figura 4.9.d, se presenta los perfiles de reducción de los catalizadores soportados en nanoestructuras de cubos. En contraste con lo anteriormente observado en las otras morfologías, el Cu/CeC-5 presenta un solo pico asimétrico de reducción, alrededor de los 185 °C además de observarse una pequeña contribución a aproximadamente 210 °C; esta diferencia en el perfil podría indicar que esta muestra está compuesta por especies CuO menos dispersas.

Este resultado está en buen acuerdo, tanto con lo observado por microscopía electrónica, en el que se observan partículas de mayor tamaño, como por los resultados de difracción de rayos X, en los cuales se observan con mayor intensidad en esta serie, las señales asociadas a especies de óxido de cobre y paladio. Este resultado corrobora que en la ceria con esta morfología se tiene una dispersión menor comparada con las demás nanoestructuras. Una de las razones podría estar ligada a la menor área expuesta de este soporte sin olvidar el tipo de plano expuesto que influye en las propiedades de reducción de la ceria y por lo tanto en la interacción de las especies de CuO con los diferentes planos de la ceria. Esto explicaría las diferencias en la dispersión de la fase activa entre las diferentes muestras.

Desde un punto de vista cuantitativo, los perfiles TPR informan acerca de la cantidad de hidrógeno utilizado en el proceso de reducción de las especies en el catalizador. Los procesos de reducción para cada uno de los metales involucrados en el sistema catalítico de estudio se muestran en las ecuaciones 4.3 y 4.4, anteriormente explicados.



Considerando la reducción del $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$, la relación de consumo de hidrógeno por mol de CuO reducido es igual a 1 ($\text{H}_2/\text{CuO}=1$), del mismo modo que, para la reducción de $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0$, esta es igual a 1 ($\text{H}_2/\text{PdO} =1$).

En la Tabla 4.2. se muestran las relaciones molares H_2/MO_x para cada uno de los catalizadores soportados, tomando en cuenta la estequiometría de las correspondientes reacciones y la corrección del contenido metálico por EDS.

Para la serie de catalizadores monometálicos de Cu, se observa que solo en el caso de los catalizadores soportados en ceria Alfa, el valor de la relación de reducción se acerca al valor teórico de 1. De lo anterior se infiere la presencia de especies no reducidas de cobre en los catalizadores soportados en barras y cubos, siendo esto más evidente en esta última morfología.

Estos resultados indican que la reducibilidad de los materiales CuO-CeO_2 aumenta cuando se deposita el CuO sobre ceria Alfa (tendencia a poliedros). Los planos $\{111\}$ predominantes en los poliedros promueven las propiedades de reducción de los iones Cu en este caso, esto podría deberse a que la interacción entre los óxidos de cobre y las vacancias de oxígeno del soporte (propiedades redox del CeO_2) en el plano $\{111\}$, no es tan fuerte, facilitando de esta forma la reducibilidad de las especies cobre.

En cambio, para los catalizadores bimetálicos, en especial el que se encuentra soportado en barras, que exponen preferencialmente planos $\{110\}$, la relación molar está por arriba de la relación estequiométrica, el exceso de H_2 consumido, indica una reducción total de las especies metálicas, además de la reducción del soporte.

En general, los valores de consumo de H_2 de los catalizadores siguen la tendencia: $\text{Cu}_9\text{Pd}_1/\text{CeB-5} > \text{Cu}/\text{CeA}^*-2 > \text{Cu}/\text{CeA-5} > \text{Cu}_9\text{Pd}_1/\text{CeA-5} > \text{Cu}_8\text{Pd}_2/\text{CeA}^*-2 > \text{Cu}/\text{CeB-5} > \text{Cu}_8\text{Pd}_2/\text{CeC-5} > \text{Cu}/\text{CeC-5}$.

Tabla 4.2. Análisis cuantitativo del consumo de H₂ en los perfiles de reducción de los catalizadores soportados (0.050g de muestra).

Catalizador	Consumo de H ₂ experimental (μmol)	Consumo de H ₂ teórico (μmol) ^a	Relación de reducción de los óxidos metálicos (H ₂ /MO)
Cu/CeA*-2	12.38	13.38	0.93
Cu/CeA-5	33.37	36.19	0.92
Cu/CeB-5	30.40	40.29	0.75
Cu/CeC-5	19.68	36.98	0.53
Pd/CeA*-2	-	9.87	-
Pd/CeA-5	-	21.61	-
Pd/CeB-5	-	23.96	-
Pd/CeC-5	-	17.38	-
Cu8Pd2/CeA*-2	8.89	11.72	0.76
Cu9Pd1/CeA-5	32.70	37.59	0.87
Cu9Pd1/CeB-5	41.75	37.38	1.12
Cu8Pd2/CeC-5	26.42	38.59	0.68

^a Considerando el contenido metálico total determinado por EDS.

Podemos concluir que la técnica H₂-TPR ha puesto en evidencia los siguientes aspectos de los catalizadores:

- i) la interacción cercana entre los dos metales en los catalizadores bimetálicos, y
- ii) que la reducibilidad de la muestra varía en función del tipo de soporte, siguiendo la tendencia, M/CeB > M/CeA* > M/CeA > M/CeC (en donde M representa a la fase metálica Cu, Pd o Cu-Pd). La serie de catalizadores soportados en barras presentan las mejores propiedades de reducción, tomando en consideración la disminución de la temperatura de reducción, así como el grado de reducción de la fase activa metálica además de la del soporte. Estas características podrían estar relacionadas con el tipo de planos expuestos por el CeO₂.

4.5. Adsorción de CO y NO seguida por espectroscopía infrarroja (DRIFT)

La espectroscopia infrarroja se basa en la capacidad de absorción de radiación infrarroja por cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de los enlaces, moléculas presentes en la muestra y en particular

asociadas al fenómeno catalítico, aquellas adsorbidas sobre un sólido, donde cada sustancia está caracterizada por un espectro característico de absorción en el infrarrojo [120].

Como ya se ha explicado detalladamente en el capítulo I, la adsorción de CO como molécula sonda también permite conocer el estado de oxidación y coordinación del metal [121,122].

Hay muchas investigaciones sobre la adsorción de NO en paladio metálico. Se ha informado que en este caso se producen mononitrosilos con una geometría angular (no lineales), los cuales se observan por debajo de 1750 cm^{-1} . Este tipo de mononitrosilos no lineales se obtienen cuando el orbital molecular anti-enlazante σ resultante de la interacción del orbital molecular 5σ del NO y el orbital $d\sigma$ del centro metálico está ocupado. Sin embargo, los estudios sobre la adsorción de NO en sitios de paladio oxidado son más restringidos y las asignaciones de bandas son controvertidas. Por lo tanto, las bandas de estiramiento de nitrosilo en Pd^{2+} se informan en $1881\text{-}1813\text{ cm}^{-1}$ y de especies de $\text{Pd}^+\text{-NO}$ en $1881\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ [125-128].

Por otro lado, los catalizadores de cobre soportados se estudian extensamente debido a su buen desempeño catalítico en muchas reacciones y al bajo costo del cobre. Para obtener información sobre el estado de oxidación y coordinación de los átomos/cationes de cobre en la superficie, se aplica ampliamente la espectroscopia IR de moléculas sonda adsorbidas. Se encuentran disponibles muchos estudios dedicados a la adsorción de CO en catalizadores de cobre soportados. A pesar de esto, todavía hay varios problemas abiertos, por ejemplo, sobre la detección de cationes Cu^{2+} y la discriminación entre sitios Cu^+ y Cu^0 .

Los carbonilos de los iones Cu^{2+} son, por regla general, inestables y se detectan solo a baja temperatura o a alta presión de equilibrio de CO [129-136]. Esto sugiere que el CO está unido a los iones Cu^{2+} principalmente por fuerzas electrostáticas y, finalmente, por un enlace σ -débil. Sin embargo, las bandas reportadas por diferentes autores para las especies de $\text{Cu}^{2+}\text{-CO}$ se ubican en un amplio intervalo espectral, a saber $2236\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$. Turnes Palomino y colaboradores [137] sugirieron que los cationes Cu^{2+} no forman especies de carbonilo en absoluto. Se cree que el CO forma principalmente un enlace π con átomos de Cu^0 y los complejos resultantes son inestables (en algunos casos no se observan a temperatura

ambiente). Por lo tanto, la estabilidad térmica es un criterio importante para la discriminación entre especies de $\text{Cu}^+\text{-CO}$ y $\text{Cu}^0\text{-CO}$ dentro del rango espectral superpuesto de $2110\text{-}2080\text{ cm}^{-1}$.

El monóxido de nitrógeno también se usa a menudo para caracterizar los iones de cobre soportados [138-144]. La molécula de NO tiene un electrón más que el CO, lo que dificulta la retrodonación π . Como resultado, las especies de $\text{Cu}^+\text{-NO}$ no se estabilizan por un efecto sinérgico $\sigma\text{-}\pi$ y, por regla general, son inestables y no se observan a temperatura ambiente. A baja temperatura, estos nitrosilos se detectan en la región de $1820\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere una retrodonación- π débil [145-152]. Los cationes Cu^{2+} forman enlaces más fuertes con NO que con CO. Como resultado, las especies de $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ de superficie se forman fácilmente a temperatura ambiente y se detectan en la región espectral $1964\text{-}1845\text{ cm}^{-1}$. El NO está unido predominantemente por un enlace sigma a los cationes y cuanto mayor es la frecuencia de estiramiento del N-O, más fuerte es el enlace. El hecho de que el NO se adsorba firmemente en los sitios Cu^{2+} mientras que el CO interactúa preferentemente con los sitios Cu^+ , permite la detección selectiva de ambos tipos de cationes en las superficies.

En este contexto, el objetivo de estudiar la naturaleza de la superficie de los catalizadores usando como molécula sonda al monóxido de carbono (CO) y al óxido nítrico (NO), en la espectroscopía infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés), es dilucidar con mayor precisión las especies adsorbidas y los posibles arreglos de las estructuras metálicas (Cu y Pd) en la superficie del catalizador, así como los sitios de adsorción en el soporte (CeO_2). Del análisis de la posición de las bandas de vibración del CO es posible obtener información respecto al tipo de especies presentes en la superficie del catalizador.

En la Figura 4.10 se muestran los espectros DRIFTS de la región de los carbonilos después de la adsorción de CO a $25\text{ }^\circ\text{C}$, previamente los catalizadores fueron reducidos *in-situ* ($300\text{ }^\circ\text{C}$). En la Figura 4.10.a, los espectros de los catalizadores monometálicos de Cu, presentaron una banda ancha intensa, alrededor de los 2112 cm^{-1} , aunque también se observan pequeños hombros, lo que implica que dentro de esta banda puede haber otras componentes, que dan cuenta de especies $\text{Cu}^0\text{-CO}$ y $\text{Cu}^+\text{-CO}$ adsorbidas [85].

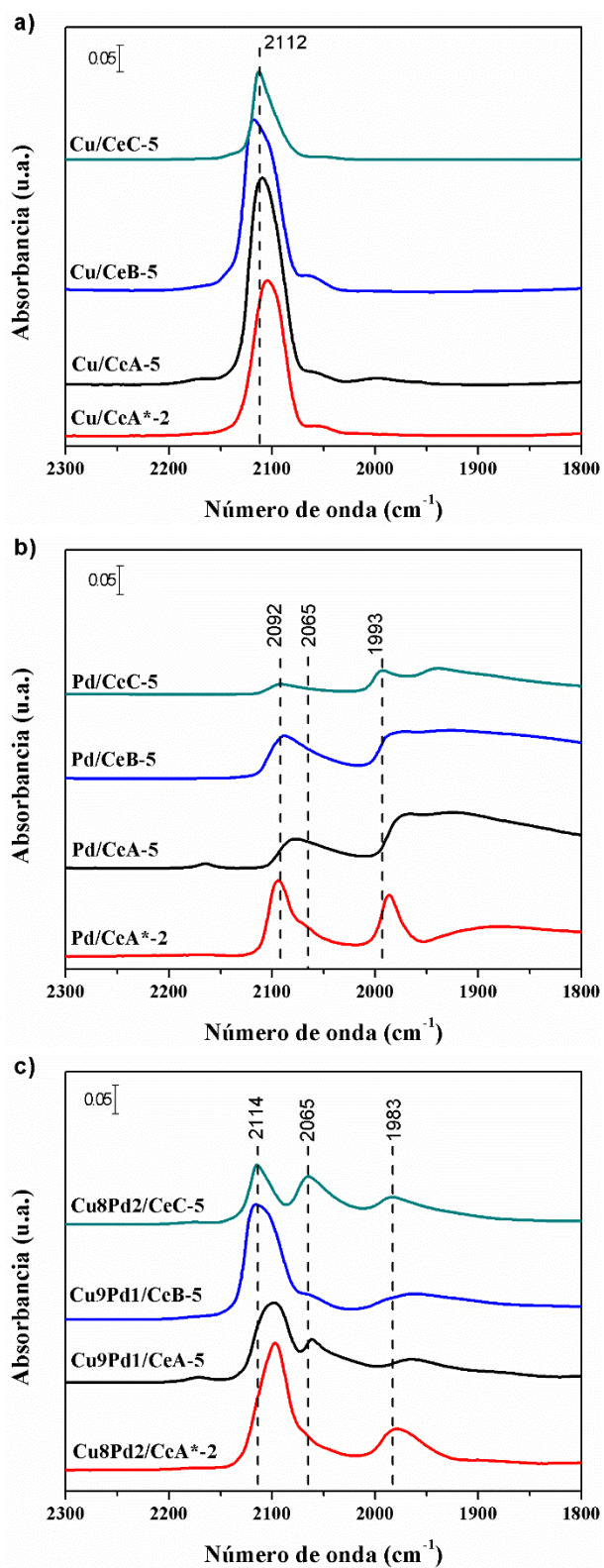


Figura 4.10. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de los carbonilos: a) Cu/Ce-S, b) Pd/Ce-S y c) Cu-Pd/Ce-S.

Por su parte, los monometálicos de Pd presentaron las bandas características de especies lineales y puenteadas de CO en sitios Pd [153] alrededor de los 2092 cm^{-1} y los 1990 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas se observan de forma más definida y con mayor intensidad en Pd/CeA*-2; por el contrario, el catalizador soportado en cubos posee la intensidad más baja en las dos bandas, respecto a las demás muestras, la tendencia observada es la siguiente: Pd/CeC-5 \ll Pd/CeA-5 $<$ Pd/CeB-5 $<$ Pd/CeA*-2, Figura 4.10.b.

En la Figura 4.10.c, se muestran los espectros correspondientes a la adsorción de CO en los catalizadores bimetálicos CuPd. Los resultados permiten inferir diferencias de los sitios de adsorción disponibles en las muestras, sin embargo, la asignación de bandas es compleja debido al posible traslape de señales provenientes de los carbonilos lineales adsorbidos en sitios Cu y Pd. Con base en lo anterior, la primera banda situada a 2114 cm^{-1} y cuya intensidad relativa sigue la tendencia CeC-5 $<$ CeA-5 \ll CeB-5 \approx CeA*-2, puede representar simultáneamente a sitios cobre y paladio. La intensidad relativa indicaría una mayor dispersión en las barras y en el catalizador al 2% en peso. El desplazamiento a números de onda menores en algunos bimetálicos sugiere una interacción cercana entre los dos metales. También se identifica en los espectros una banda situada alrededor de los 1980 cm^{-1} . La banda característica de los CO puenteados en sitios Pd se presenta a 1983 cm^{-1} que corresponde bien con la observada en los catalizadores monometálicos de Pd. Se observa, además, una banda bien definida alrededor de los 2065 cm^{-1} ; en los catalizadores CeB-5 y CeA*-2, esta banda es apenas un hombro. Se ha reportado en la literatura [154] para catalizadores PdCu/Al₂O₃ con una relación metálica equimolar en función de la temperatura de reducción, la presencia de una banda situada alrededor de 2053 cm^{-1} que podría representar la formación de una aleación CuPd.

La adsorción de NO en sitios Cu da lugar a bandas en los intervalos de 1740-1820 y 1845-1964 cm^{-1} mientras que, en Pd, se observan bandas en el intervalo 1881-1780 cm^{-1} , cuya posición está en función del estado de oxidación del metal.

Además, la adsorción de NO tiene una tendencia a poblar la superficie del catalizador con diversas especies, entre estos compuestos la mayoría corresponde a diferentes tipos de nitratos y nitritos. La asignación de cada especie es controversial debido al gran solapamiento que existe de los distintos modos de vibración [129]. En particular la banda localizada en la región 1640-1600 cm^{-1} puede ser asignada a nitrato bidentado puenteado, el cual requiere dos sitios de adsorción, mientras que la banda en el intervalo de 1590-1570 cm^{-1} puede ser atribuido a nitratos bidentado quelante [129, 155].

El NO se oxida hacia NO_2 en la fase metálica y luego, al ser el NO_2 una molécula muy reactiva, se adsorbe en forma de nitritos y nitratos sobre sitios básicos contiguos [155].

Los catalizadores monometálicos de Cu soportados en CeA-5 y CeA*-2 presentan una banda centrada a 1880 cm^{-1} bien definida que caracteriza a especies no reducidas de Cu (Cu^{2+} -NO) y cuya intensidad relativa es $\text{CeA-5} < \text{CeA}^*-2$. Esta banda prácticamente no se observa en las demás muestras, Figura 4.11.a. En los espectros se observan también las bandas correspondientes a especies nitrato/nitrato alrededor de los 1600 cm^{-1} . Esta banda tiene características diferentes en función del catalizador, es más intensa en los catalizadores CeB-5, CeA-5, y en CeC-5 no se observa.

Por su parte, una banda ancha alrededor de 1765 cm^{-1} caracteriza a los catalizadores de Pd (Pd^+ -NO). Aunque también se ha informado, como se mencionó anteriormente, que a mayores números de onda alrededor del intervalo de 1800- 1880 cm^{-1} la banda se atribuye a Pd^{2+} -NO, y bandas observadas por debajo de 1785 cm^{-1} podrían estar relacionados a mononitrosilos no lineales adsorbidos en Pd metálico. En este caso la intensidad relativa sigue la tendencia: $\text{CeC-5} > \text{CeA}^*-2 > \text{CeB-5} \approx \text{CeA-5}$, Figura 4.11.b. Como en el caso de los catalizadores de Cu, las bandas en la región de los 1600 cm^{-1} siguen la misma tendencia.

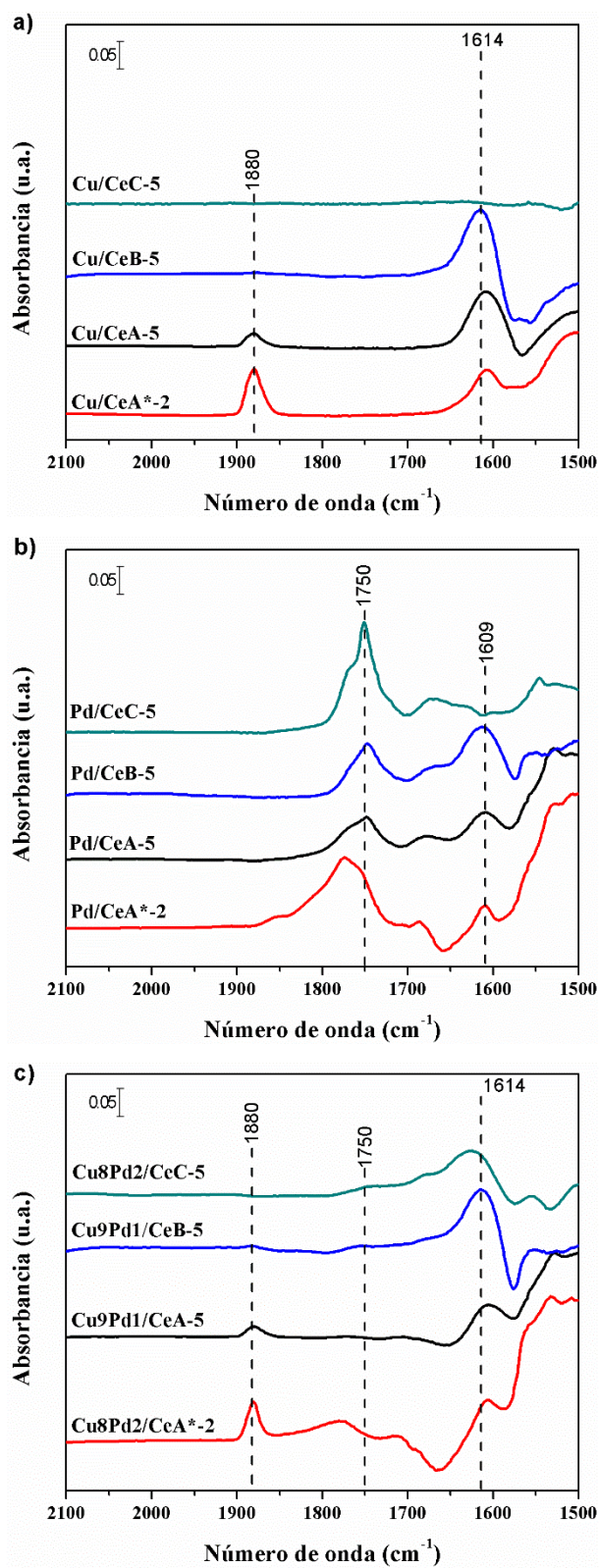


Figura 4.11. Espectros DRIFT de la adsorción de NO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de los nitrosilos : a) Cu/Ce-S, b) Pd/Ce-S y c) Cu-Pd/Ce-S.

Los espectros del NO adsorbido en los catalizadores bimetalicos se muestran en la Figura 4.11.c. Sitios Cu se identifican en las muestras CeA*-2 y CeA-5, y sitios Pd en todas las demás muestras, aunque con intensidad baja. En el catalizador CeA*-2 la banda asociada a sitios Pd sería la de intensidad relativa mayor, lo que significaría un mayor número de sitios Pd accesibles para la adsorción del NO. La misma observación puede hacerse con respecto a la accesibilidad de sitios Cu comparando a los catalizadores CeA*-2 y CeA-5. Por otro lado, en la región de los 1600 cm^{-1} , cabe destacar que la tendencia de esta banda se mantiene, a excepción del catalizador soportado en cubos, ya que en comparación con sus respectivos catalizadores monometálicos esta banda es imperceptible, evidenciando una dependencia de la morfología del soporte con la reactividad superficial (planos expuestos) y la estrecha relación Cu-Pd en los catalizadores bimetalicos.

Estos resultados permiten entender un poco más de la naturaleza de la superficie de los catalizadores; por una parte, el tipo especies adsorbidas (nitrosilos, nitratos y nitritos) que dependen de la superficie de cada catalizador, observándose que en los catalizadores monometálicos soportados en cubos no se observa la banda alrededor de los 1600 cm^{-1} . En el bimetalico esto cambia, lo que podría estar correlacionado con la presencia de la fase CuPd puesta en evidencia por la adsorción de CO. Todo lo anterior se puede relacionar con el impacto que tendrá en el desempeño catalítico, favoreciéndolo como consecuencia de estos efectos en la interacción metal-soporte y a la estrecha interacción del Cu-Pd.

4.6. Quimisorción de N_2O

Como se comentó en el capítulo III, esta metodología se aplicó a uno solo de los catalizadores, el que presentó los mejores resultados de actividad catalítica, el cuál es el catalizador bimetalico preparado al 2% en peso de carga metálica: Cu₈Pd₂/CeA*-2.

Un factor que resulta crítico en el uso de esta técnica es la selección de la temperatura a la cual reacciona el N_2O , de manera de lograr la oxidación de solamente la primera capa de CuO superficial y no la total de toda la partícula metálica. La temperatura a la que se realiza la oxidación está entre 30-90 °C. Sin embargo, en dicho rango de temperaturas puede ocurrir una oxidación total de parte del Cu (bulto), lo que puede conducir a una sobreestimación de

la dispersión del Cu. Por otro lado, valores bajos de dispersión en algunos catalizadores de Cu soportado podría deberse a la presencia de arreglos de átomos de Cu, en los cuales dichos átomos no se encuentran lo suficientemente próximos para reaccionar con el N_2O [156]. Dandekar y Vannice [136] realizaron la descomposición de N_2O a $90\text{ }^\circ\text{C}$ en catalizadores de cobre soportados, a partir de los resultados obtenidos en estas condiciones, las estimaciones de tamaño de partícula fueron coherentes con los resultados observados por XRD y microscopía electrónica de transmisión. Por este motivo, se optó por efectuar la descomposición de N_2O a $90\text{ }^\circ\text{C}$. De forma similar, se ha reportado en la literatura el uso de esta metodología para estimar la dispersión de catalizadores en base a metales nobles, como el Pt [175], además también se han realizado estudios de adsorción y desorción de N_2O en Pd [176, 177].

Cálculo de dispersión

En la Figura (4.12) se muestra la existencia de dos zonas bien diferenciadas correspondientes a la etapa de quimisorción del N_2O sobre el catalizador bimetalico y la etapa de saturación de la superficie. Durante la etapa de quimisorción, las intensidades de las señales de los fragmentos de N_2O y N_2 varían con el tiempo, mientras que en la de saturación ambas señales se mantienen constantes. En la etapa de quimisorción la señal de N_2O observada es la diferencia entre la cantidad inyectada en el pulso y la cantidad adsorbida sobre la superficie, razón por la cual la misma va aumentando a medida que se va saturando la superficie. Simultáneamente, la señal de N_2 en la etapa de quimisorción disminuye debido a que la superficie se va volviendo cada vez menos reactiva. Con la información de las señales de N_2O y de N_2 en función del tiempo (Figura 4.12), se procedió a realizar el cálculo de la dispersión. El valor de dispersión obtenido para el catalizador Cu_8Pd_2/CeA^{*-2} es de 33 %, con este dato también se realizó una estimación del tamaño de partícula, obteniendo un valor de 3.14 nm. Lo cual está en buen acuerdo con los resultados de difracción de rayos X.

Recordando los resultados obtenidos por XRD y TEM de los catalizadores bimetalicos soportados en barras y cubos, el tamaño de partícula promedio que presentan (≈ 5 y 7 nm , respectivamente) es superior comparado con el estimado del Cu_8Pd_2/CeA^{*-2} ($\approx 3\text{ nm}$). Sugiriendo una mejor dispersión de este último catalizador respecto a los demás.

Esta información puede resultar decisiva para interpretar en profundidad el comportamiento catalítico observado en la oxidación de CO.

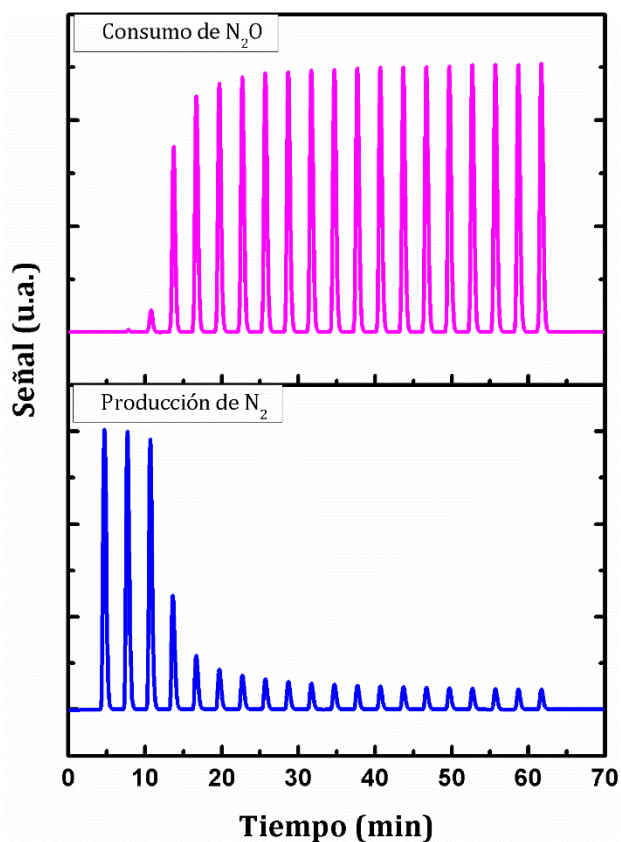


Figura 4.12. Evolución temporal de las intensidades de las señales de N₂O y N₂ obtenidas por espectrometría de masas durante la quimisorción con N₂O a 90 °C.

Parte III. Propiedades catalíticas en la reacción de oxidación de CO

4.7. Actividad catalítica

En la Figura 4.13 se muestran los resultados del comportamiento catalítico de los catalizadores estudiados (mono y bimetalicos) soportados en diferentes nanoestructuras de CeO₂, en términos de la conversión de CO; el experimento se realizó utilizando 0.050 g de muestra para cada uno de ellos. El comportamiento de los catalizadores Cu/Ce-S, Pd/Ce-S y CuPd/Ce-S, se observa, respectivamente, en la Figuras 4.13 (a), (b) y (c).

Las curvas de encendido muestran, de forma general, que los catalizadores comienzan a ser activos a una temperatura relativamente baja, alrededor de los 50 °C, e incluso algunos presentan actividad a partir de los 30 °C. El 100 % de conversión se obtiene aproximadamente a los 175 °C en la mayoría de los catalizadores.

La actividad catalítica en la oxidación de CO de los catalizadores monometálicos de Pd es superior a sus contrapartes de Cu, independientemente del soporte. El más activo de ellos es el que se encuentra soportado en la ceria con morfología de barras, que incluso presenta actividad a temperatura ambiente. La tendencia observada es: Pd/CeB-5 >> Pd/CeA-5 > Pd/CeA*-2 > Pd/CeC-5.

En el caso de los catalizadores de Cu, solo el catalizador Cu/CeC-5 se destaca por presentar la actividad catalítica más baja, incluso inferior que aquella exhibida por el catalizador Cu/CeA*-2, este último con un contenido metálico menor. La menor área superficial y baja dispersión de las especies cobre impactan negativamente en la muestra soportada en cubos.

Por su parte, en los catalizadores bimetálicos se observa que el catalizador CeB-5 muestra la mayor actividad, sobre todo a temperaturas menores a 100 °C. La OSC de este tipo de soporte (barras) exhibiendo planos {110} ha mostrado ser superior a la de poliedros y cubos, explicando su mayor actividad. En contraste, el menos activo es el catalizador soportado en CeC-5.

Por otra parte, es notorio el comportamiento similar de los catalizadores soportados en CeA-5 y CeA*-2 hasta los 100 °C, temperatura a partir de la cual el segundo es un poco menos activo. Hay que recordar que la serie CeA*-2 tiene menos de la mitad del contenido metálico del catalizador de la serie CeA-5 pero un poco más de paladio en su composición y que los experimentos se realizaron usando la misma masa de catalizador.

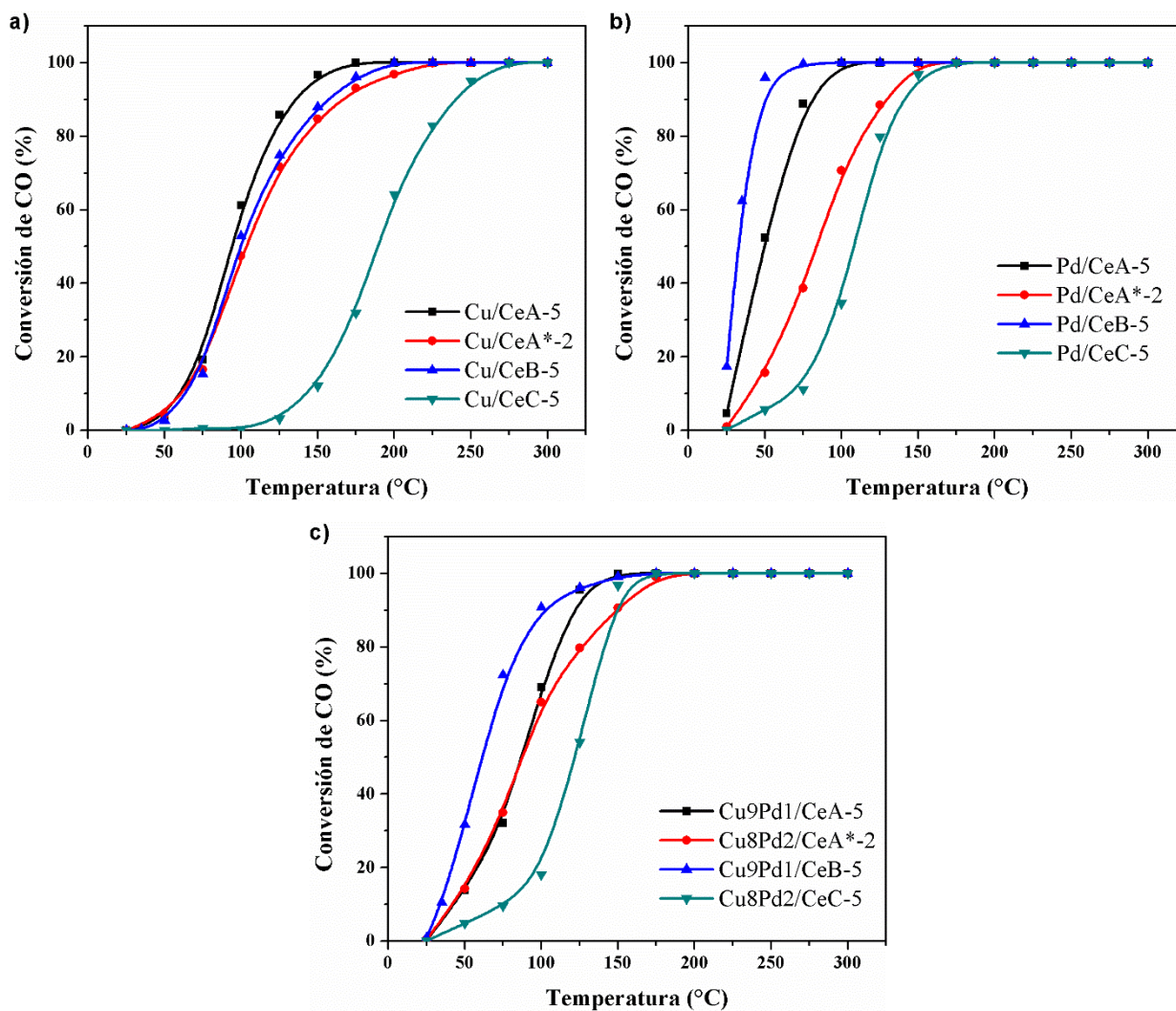


Figura 4.13. Oxidación de CO. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción en catalizadores reducidos *in-situ*: a) Cu/Ce-S, b) Pd/Ce-S y c) Cu-Pd/Ce-S.

En la Tabla 4.3 se presentan para todos los catalizadores las temperaturas necesarias para alcanzar la conversión del 50% del CO y del TOF calculado en términos de la cantidad de metal presente en la muestra, Cu, Pd y Cu-Pd, tomando en cuenta la concentración de metal total real (se consideran los resultados obtenidos por EDS) en cada uno de ellos.

$$TOF (min^{-1}) = \frac{F_{CO} * CO (\%)}{N_m} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde: F_{CO} es el flujo molar de monóxido de carbono admitido en el reactor, CO (%) corresponde a la conversión de monóxido de carbono y N_m son los moles existentes de Cu, Pd y Cu-Pd en cada catalizador.

Se observa que el bimetálico de la serie CeB-5 alcanza el 50% de conversión a 61 °C, mientras que los correspondientes a las series CeA*-2 y CeA-5 lo hacen a una temperatura alrededor de los 90 °C.

Cuando la actividad toma en cuenta el contenido de metal en el catalizador, el catalizador soportado en CeA*-2 muestra el mayor valor de TOF a esa temperatura.

Tabla 4.3. Temperatura y TOF^a al 50% de conversión de CO.

Catalizador	T ₅₀ (°C)	TOF (min ⁻¹)
Cu/CeC-5	189	18
Cu8Pd2/CeC-5	123	17
Pd/CeC-5	109	39
Cu/CeB-5	98	17
Cu9Pd1/CeB-5	61	18
Pd/CeB-5	32	28
Cu/CeA-5	93	18
Cu9Pd1/CeA-5	89	18
Pd/CeA-5	49	31
Cu/CeA*-2	102	50
Cu8Pd2/CeA*-2	87	57
Pd/CeA*-2	84	83

^a Considerando el contenido metálico total determinado por EDS. C= Cubos, B= barras y A= Alfa Aesar.

Ha sido documentado que el tamaño de las partículas metálicas es uno de los factores más importantes además del soporte para determinar su actividad. Como resultado, se ha señalado que la actividad de los catalizadores soportados depende críticamente de ambos y, con esto, se busca diseñar catalizadores con alto rendimiento, teniendo en cuenta la contribución significativa de los soportes.

Hagamos énfasis en los resultados de la adsorción de CO seguida por DRIFTS, dado que la molécula sonda utilizada en esta técnica es la misma que el reactivo para la reacción estudiada en este trabajo (oxidación de CO).

En los catalizadores monometálicos de Pd (Figura 4.10. b), la contribución en el intervalo de 2075- 2090 cm^{-1} se relaciona con carbonilos lineales sobre sitios Pd^0 de alta coordinación (implican átomos de superficie rodeados por varios átomos, típicamente terrazas), mientras que el observado alrededor de 2065 cm^{-1} corresponde a carbonilos lineales sobre sitios Pd^0 de baja coordinación (es decir, bordes). Según Binet y col. [157] y Lear y col. [158] la banda más nítida en la región 1980-1940 cm^{-1} debería asignarse al CO en partículas de Pd que exponen una cara tipo (100), mientras que la banda más ancha y fuertemente unida en la región 1930-1850 cm^{-1} debe asignarse a especies adsorbidas en partículas de Pd que exponen una cara tipo (111) [160].

En este marco, estas diferencias entre los sitios de adsorción y los diferentes arreglos de las nanopartículas de Pd, pueden explicarse con base en la interacción metal-soporte, en el que dependiendo de la morfología del CeO_2 , se tendrían diferencias en la abundancia y arreglos de sitios Pd (111) y Pd (100), lo cual tiene un efecto en la actividad catalítica. Se ha reportado en la literatura especializada que la superficie de Pd (100) es catalíticamente más activa que las superficies de Pd (110) y Pd (111) para la reacción de oxidación de CO [171-174].

El efecto de la morfología del soporte se observa de forma más evidente con marcadas diferencias en los catalizadores monometálicos de Pd, Figura 4.13.b, siendo el catalizador soportado en barras el que presenta un mejor desempeño catalítico.

Con base en lo anteriormente expuesto, se podría considerar, que las partículas de Pd en este catalizador se encuentran exponiendo preferentemente sitios asociados a Pd (100) lo que también es confirmado por la asignación de bandas del CO adsorbido en la región de los 1990 cm^{-1} . En contraste, el catalizador soportado en cubos presenta la actividad más baja, tiene una menor dispersión y una banda alrededor de los 1950 cm^{-1} que daría cuenta de la presencia de superficies Pd (111) expuestas.

En los catalizadores bimetálicos, se observó que la intensidad de la primera banda, alrededor del 2114 cm^{-1} , Figura 4.10.c., es más significativa en los catalizadores soportados en barras y en CeA*-2, lo que podría ser un indicativo de una mejor dispersión del cobre sobre en estos soportes, debido a la presencia de Pd.

La banda bien definida en la región alrededor de 2060 cm^{-1} , solo está presente en muestras bimetálicas. Esta banda, cuya posición es típica de los carbonilos terminales de cobre de valencia cero, pero cuya estabilidad corresponde a los carbonilos en Pd de valencia cero, se asigna al CO unido en posibles sitios de una aleación de Cu-Pd. El comportamiento de esta banda junto con los carbonilos puenteados, parecen estar relacionados, ya que a medida en que la banda asociada a carbonilos puenteados en sitios Pd^0 exhibe una forma más simétrica, respecto a sus contrapartes monometálicas, con un solo pico alrededor de 1980 cm^{-1} (lo que podría sugerir la presencia de átomos de paladio expuestos), la intensidad de la banda asociada a la aleación Cu-Pd aumenta, siendo más evidente en el catalizador soportado en cubos.

Este comportamiento también fue observado por Fernández-García [162], adjudicando la disminución de la banda $1970\text{-}1960\text{ cm}^{-1}$ debida a la formación de sitios puenteados Pd^0 , todo esto como consecuencia de la formación de aleaciones CuPd. El comportamiento de esta banda junto con el de los carbonilos puenteados, en los catalizadores bimetálicos, pueden estar de acuerdo con la formación de partículas de Pd-metal cuyas caras principales pueden adsorber CO en forma puenteada, pero cuyos bordes o esquinas pueden estar "decorados" por iones de cobre donde se forman carbonilos terminales, de acuerdo con las sugerencias de Furlong y col. [159, 160].

En general, las diferencias en la topología de las especies superficiales del sistema Cu-Pd parecen depender del plano de la superficie de ceria en la generación de estructuras de Cu y Pd del tipo nano aleación o heterodímeros/átomos segregados, con base en los resultados de DRIFTS.

Por otro lado, también se ha reportado la optimización de la geometría global basado en cálculos teóricos de DFT, en el cual se revela que las barreras de energía del estado de

transición de la reacción son muy sensibles a las configuraciones geométricas de las estructuras intermedias. Curiosamente, las nano aleaciones dopadas con cobre muestran un potencial de actividad catalítica similar a la de los cúmulos de paladio prístinos. Sin embargo, la mayor afinidad del oxígeno por el cobre conduce finalmente al envenenamiento del catalizador en el caso de Pd₄Cu₂ [163].

Yongseon Kim y colaboradores [164] compararon dos facetas diferentes del óxido de cerio, (100) y (111), para comprender el origen de la actividad superior de oxidación del CO en la faceta (100). Los cálculos de DFT sugirieron una estructura de superficie única de CeO₂ (100) con la formación de una estructura de Pd-O-Ce muy estable en la superficie. En combinación con el análisis espectroscópico, demostraron que los peróxidos se detectan solo en la superficie (100) y que tres tipos de peróxidos están involucrados en los mecanismos generales de reacción de oxidación del CO y que desempeñan funciones diferentes. En primer lugar, el peróxido forma una estructura de PdO₄ con Pd y permanece inerte en presencia de CO. El peróxido repelente facilita la desorción de CO₂. Por último, el peróxido reactivo se disocia en dos vacantes de oxígeno y luego reacciona con el CO. Estos resultados proporcionan nuevos conocimientos sobre el papel del peróxido en el mecanismo de reacción de oxidación del CO a baja temperatura.

En otros estudios, se examinaron los sistemas CuPd soportados en CeO₂ y Al₂O₃ para la reducción de CO [166] y NO [162], así como para la hidrogenación de dieno [165, 167], encontrando que aumentar el contenido de Cu de estos sistemas bimetálicos se reduce tanto su reducibilidad como su capacidad de quimisorción de hidrógeno, evidenciando una interacción directa entre Pd y Cu, y, por lo tanto, la formación de partículas bimetálicas [168].

En este marco, los resultados obtenidos de la actividad catalítica de los catalizadores soportados en las diferentes nanoestructuras de ceria, fueron favorables para la oxidación de CO y las diferentes cargas de metal presentan efectos en la actividad catalítica. En particular, el catalizador con 2% en peso de fase activa, que a pesar de tener menos de la mitad que los otros catalizadores, mostró un excelente desempeño catalítico, de acuerdo con los valores de la velocidad intrínseca de reacción (TOF). Una de las posibles razones a este comportamiento puede ser una mayor dispersión en esta serie de catalizadores; al tener una menor carga de

metal, esta se distribuye de mejor forma en la superficie de la ceria, además esto se corrobora en los resultados obtenidos por XRD y especialmente en los DRIFTS (adsorción de CO y NO), el cual puso en evidencia la presencia de especies Pd y Cu.

Tamaños de partícula, superiores a 6 nm, no favorecen las reacciones redox porque no todo el bulto participa en la reducción u oxidación, disminuyendo el porcentaje de reducibilidad de los catalizadores. Con tamaños de partícula pequeños la interacción es alta y se favorecen las reacciones redox con altos rendimientos

En contraste, los cubos con planos predominantes {100} fueron menos activos, lo que podría explicarse debido a las nano facetas formadas en los bordes exhibiendo planos {111}, los cuales contribuyeron a tener una baja concentración de vacantes de oxígeno, y por ende una menor movilidad de oxígeno lo que pudo repercutir de forma negativa en el desempeño catalítico. Esto está vinculado a que se ha reportado que el grado de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} alcanza su valor más alto en los bordes de las nanopartículas de ceria [104]. Por lo tanto, el número total de vacantes de oxígeno en las nanopartículas de ceria debería depender no solo del tipo de sus caras principales, sino también de las facetas menores en los bordes. Otro factor que contribuyó al detrimento de la actividad en este catalizador es el asociado a partículas metálicas de mayor tamaño, impactando en la dispersión como resultado de la menor área superficial del soporte.

En relación con el efecto de la adición de Pd al catalizador de cobre, se observaron efectos positivos, en el que el Pd promueve la reducción del Cu, indicando la presencia de una fuerte interacción entre estas especies, y recordando lo mencionado en anteriores capítulos, este hecho es de interés dado que la composición atómica desarrollada en este trabajo es siempre rica en cobre, con cantidades muy pequeñas de paladio (aproximadamente 2 átomos de paladio por cada 8 átomos de Cu, para el caso de la serie soportada en CeA^* , y 1 átomo de paladio por cada 9 de Cu para las morfologías restantes).

La formación de una aleación CuPd es más evidente en los catalizadores bimetálicos soportados en cubos, lo que en un principio podría indicar una mejora en el desempeño catalítico, sin embargo, se observó lo contrario, ya que el catalizador soportado en esta

morfología tuvo la menor actividad, de acuerdo con la Figura 4.13.c. Esto podría relacionarse con los hechos anteriormente mencionados, es decir el efecto de las nanofacetas en forma de zigzag y la baja dispersión debido a nanopartículas metálicas de mayor tamaño ($\approx 7\text{nm}$) puedan contribuir en mayor proporción en detrimento del desempeño catalítico. De igual forma las observaciones realizadas por Fernández-García y colaboradores [162], también mencionadas en esta sección, pueden ser invocadas en este caso; el Cu modifica el estado de oxidación del metal noble durante la reacción, estabilizando el Pd de valencia cero mientras que, por otro lado, reduce el número de aniones libres de ceria que de otro modo serían activos. Ambos efectos se explican por la formación de una aleación de CuPd, cuya superficie muy probablemente está enriquecida en Cu, y que es termodinámicamente más estable que los metales separados. Los dos efectos de la adición de Cu tienen resultados negativos sobre la actividad catalítica, pero el efecto neto de la adición de cobre al Pd es benéfico.

La ceria juega un papel clave en la eliminación de CO sobre los sistemas monometálicos de Pd. Mientras que el reactivo se activa sobre el componente de metal noble, la disociación de O_2 se produce en la interfase metal/ceria con la participación de las vacantes aniónicas del óxido de lantánido. En la literatura se ha reportado que, en condiciones de reacción, el Pd permanece principalmente oxidado en la superficie y se cree que las vacantes aniónicas ubicadas en las partículas CeO_2 son las más efectivas para promover los procesos de disociación requeridos en el mecanismo de reacción. La interfase componente activo-ceria también gobierna la actividad catalítica para los sistemas CuPd.

En la Tabla 4.4 se presentan resultados de catalizadores a base de Cu y bimetálicos CuPd soportados reportados en la literatura incluidos los estudiados en este trabajo, en reacciones que involucran como reactivo al CO. Hay que hacer notar que una comparación directa no es posible por las diferencias en las condiciones experimentales utilizadas, sin embargo, es posible notar ciertas tendencias.

Se puede observar que, comparando los resultados para catalizadores de Cu, en especial el de Likaki [169], donde el orden de actividad basados en la T_{50} es el siguiente: $\text{Cu/CeO}_2\text{-NR}$ (72°C) > $\text{Cu/CeO}_2\text{-NP}$ (83°C) > $\text{Cu/CeO}_2\text{-NC}$ (92°C), que en este trabajo de tesis se obtuvieron resultados con una tendencia similar: Cu/CeA-5 (93°C) > Cu/CeB-5 (98°C) >

Cu/CeA*-2 (102 °C) > Cu/CeC-5 (189 °C). Sin embargo, es de notar que los catalizadores reportados por Likaki tienen una carga metálica mayor (8.5% peso de Cu) y utilizan una cantidad de catalizador casi 10 veces mayor (0.400 g) a la utilizada en este trabajo lo que puede explicar las T_{50} menores.

Los resultados de este presente trabajo demostraron que hay un efecto del soporte en la actividad catalítica, siendo las nanobarras de CeO_2 las que presentan un mejor desempeño, debido posiblemente a una mayor generación de vacancias de oxígeno en el soporte. Más aún, la morfología unidimensional resulta ser la mejor también en el caso del TiO_2 como lo demostró el trabajo de Abdallah y col. [71].

Comparando los resultados de este trabajo con otros trabajos de la literatura, tenemos que se obtuvo un excelente desempeño catalítico, utilizando en general, una menor cantidad de masa de catalizador para estos experimentos y por ende, una menor cantidad de Pd y Cu. Además, para los catalizadores bimetálicos CuPd, aún no se ha informado del efecto de la ceria nanoestructurada utilizada como soporte.

Tabla 4.4. Resumen de resultados de la literatura especializada de catalizadores Cu, Pd y Cu-Pd en la reacción de oxidación de CO.

Referencia	Catalizador	Cantidad (g)	Reacción	Mejor nano-estructura	Características estructurales
Lykaki et al. [169]	8.5 wt. % CuO/CeO ₂	0.400	Oxidación de CO	Barras de CeO ₂	*Estabilización de especies Cu ⁺ *Mayores defectos y vacancias de oxígeno
Monte et al. [81]	1wt. % CuO/ CeO ₂	0.100	CO-PROX	Cubos CeO ₂	*Mayor estabilización de especies Cu ⁺ *Fuerte interacción Cu-CeO ₂
Liu et al. [82]	2.5 wt. % CuO/ CeO ₂	0.050	Reducción de NO por CO	Barras de CeO ₂	*Fuerte interacción CuO-CeO ₂ *Incorporación de Cu ²⁺ en la red de la ceria
Fernández-García et al. [162]	0.5wt. %Pd + 1wt%Cu/ CeO ₂	0.080	Oxidación de CO y NO	Sin nanoestructura definida (CeO ₂ +Al ₂ O ₃)	*Formación de una aleación Cu-Pd estable *La presencia Pd ⁰ y Pd ^{δ+} son esenciales.
Abdallah F. Zedan et al. [71]	5 wt. % Pd + 2 wt. %Cu/ TiO ₂	0.050	Oxidación de CO	Alambres de TiO ₂	*Aleación Cu-Pd, facilita la dispersión *Mayores defectos y vacancias de oxígeno
Este trabajo (Tesis)	2 y 5wt% Cu/CeO ₂	0.050	Oxidación de CO	Barras de CeO ₂ Poliedros de CeO ₂	*Mayor formación de vacancias de oxígeno
	2 y 5wt% Pd/CeO ₂				*Mayor número de sitios Pd (100)
	5wt.% Cu9Pd1/CeO ₂				
	2wt.% Cu8Pd2/CeO ₂				*Mayor dispersión de especies Cu y Pd

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

La síntesis hidrotermal para la obtención de nanoestructuras de CeO_2 con diferente morfología, nano-barras y nano-cubos, resultó exitosa. Estos materiales se utilizaron como soporte para preparar nano catalizadores Cu/CeO_2 , Pd/CeO_2 , y Cu-Pd/CeO_2 , con una carga metálica al 5% en peso. Adicionalmente, se prepararon otras dos series de catalizadores soportados en ceria comercial, con una tendencia a presentar la morfología de poliedros. En una de ellas, la carga metálica fue similar a las anteriores (5% peso) y la otra serie se preparó con una carga total de metal del 2%, esto con la finalidad de estudiar los efectos del contenido metálico en las propiedades del catalizador.

De manera general, tanto las propiedades fisicoquímicas como las catalíticas que exhiben los catalizadores de cobre soportados mejoran con la presencia del paladio y difieren según la morfología de la ceria.

Con base en las pruebas de caracterización por XRD y H_2 -TPR, se observa un efecto promotor del Pd en la reducción del Cu ya que esta ocurre a menor temperatura en los catalizadores bimetalicos y la ausencia de picos de difracción cuando el soporte es ceria barras o ceria Alfa sugiere una mayor dispersión de las fases metálicas.

La caracterización por DRIFTS, puso en evidencia diferencias en la naturaleza y abundancia de los sitios de adsorción presentes en los catalizadores bimetalicos. Se identificaron sitios Cu y Pd expuestos en la superficie de los catalizadores.

La mejora en la reducibilidad de todos los catalizadores bimetalicos, sugirieron la formación de aleaciones Cu-Pd, siendo la nanoestructura en forma de cubos la que exhibiera de una manera más evidente este evento, corroborándose por medio de estudios DRIFTS siguiendo la adsorción de CO.

La actividad catalítica en la oxidación de CO indica que los catalizadores bimetalicos cuya composición es rica en cobre, presentan una mayor actividad que su correspondiente monometálico de Cu lo que los hace atractivos para esta reacción. En particular el catalizador bimetalico soportado en barras mostró la mayor actividad en función de la temperatura. Por su parte, el catalizador soportado en ceria comercial con un contenido metálico total menor (2% en peso), mostró el mayor TOF.

Las especies metálicas, así como especies oxidadas de Cu y Pd ($\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{TM}+}$, $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{\text{TM}+}$) son las fases activas en la reacción.

La influencia de la morfología del soporte y en consecuencia de los planos expuestos, se observó en la actividad de catalizadores, siendo los sistemas Pd/CeO₂ y CuPd/CeO₂ los que mostraron claras diferencias de actividad en función de la morfología del soporte. En este sentido, los catalizadores más activos para la oxidación de CO fueron aquellos soportados en las nanobarras. Esto indica un efecto sinérgico entre la fase metálica y los planos (110) predominantemente expuestos. Como consecuencia de lo anterior, y debido a la interacción metal-soporte y a la interacción metal-metal se consigue una combinación de mayor dispersión y una distribución superficial de átomos de Cu y Pd que la morfología del soporte contribuye a establecer.

En conjunto estos resultados muestran potencial para desarrollar catalizadores Cu-Pd u otros sistemas bimetalicos para la oxidación de CO a baja temperatura con un alto rendimiento, al controlar cuidadosamente los planos expuestos por el soporte ceria.

Perspectivas

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, los catalizadores con una carga nominal de 2% en peso mostraron una actividad que supera a sus contrapartes preparadas con una cantidad mayor de la fase activa metálica.

Es por lo tanto de interés explorar con detalle las propiedades y la estructura de catalizadores Cu-Pd/CeO₂ en este intervalo de composición o menor y en soportes como ceria barras y cubos. Esto permitiría desarrollar catalizadores más económicos, dado el costo relativo de un metal noble, Pd, comparado con un metal como el cobre.

También es interesante considerar a las fases óxido como las fases activas y comparar las propiedades de catalizadores pre-reducidos.

Por otro lado, el estudio de la estabilidad catalítica de los catalizadores sería de gran importancia para obtener más información respecto a su comportamiento y las posibles mejoras que pudieran realizarse tanto al soporte como a la fase activa, para desarrollar catalizadores con mejores propiedades y desempeños catalíticos.

REFERENCIAS

- [1] IPCC Sixth Assessment Report, (2020).
- [2] “Centro de noticias ONU” (2020). <http://www.un.org>
- [3] I. Dincer., *Renew Sustain Energy Rev.*, (2000) 4, 2, 157-75.
- [4] “Key World Energy Statics” 2020 (IEA). <http://www.iea.org/>.
- [5] Kusch-Brandt *Urban Renewable Energy on the Upswing: A spotlight on Renewable Energy in Cities in REN21’s*, *Resources* (2019) 8, 139.
- [6] “BP Statistical Review of World Energy” (2020) 69th edition.
- [7] *Global Climate change, NASA: “The Causes of Climate Change”*
- [8] R. Mukhopadhyay, S. M. Karisiddaiah, J. Mukhopadhyay, R. Mukhopadhyay, S. M. Karisiddaiah, y J. Mukhopadhyay., *Climate Change*, Elsevier, (2018), pp. 1–13.
- [9] Dale, A., Fant, C., Strzepek, K., Lickley, M., and Solomon, S., *Earth’s Future* (2017), 5, 337-353.
- [10] Moores FC., *sustainability* (2009) 1, 43–54.
- [11] D. J. Arent, A. Wise, R. Gelman., *Energy Econ.*, (2011) 33, 4, 584-593.
- [12] IPCC *Climate Change and Land: Summary for Policymakers. AN IPCC Special Report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems* (2019), 1542.
- [13] M. den Elzen, M. Meinshausen, D. van Vuuren., *Glob. Environ. Change*, (2007) 17, 2, 260 – 280.
- [14] M. den Elzen, M. Meinshausen, D. van Vuuren., *Glob. Environ. Change* (2007) 17, 2, 260 – 280.
- [15] C. Song., *Catal. Today.*, (2006) 115, 1-4, 2–32.
- [16] Jairo T., Alba Rodríguez, and Álvaro Fajardo., *Rev. Salud pública.*, (2006) 8, 1, 108-117.
- [17] Hyung J.K., Myeung G. J., Dongjae S., and Jeong W.H., *Chem. Cat. Chem* (2019) 12, 11-26.
- [18] R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications*. Copyright 2012, Elsevier B.V.
- [19] Davies R, Buss DC, Routledge PA., *Manual de Toxicología Básica.*, Editorial Díaz de Santos., (2000) 593-595.

- [20] Stonehart, P.; Kohlmayr, G. *Electrochim. Acta* (1972) 17, 369.
- [21] Scuseria, G. E. et al., *J. Chem. Phys.* (1991) 94, 6660.
- [22] Carlo Lamberti, Adriano Zecchina, Elena Groppo and Silvia Bordiga., *Chem. Soc. Rev.* (2010), 39, 4951–5001
- [23] Manish K., Ayodhya S., and Munesh K., *Eur. J. Chem.* (2012), 3, 3, 367-394.
- [24] King, D. A., *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis.*, Elsevier: Amsterdam (1990) 3A.
- [25] Blyholder, G., *J. Phys. Chem.* (1964) 68, 2772.
- [26] Brodén, G. et al. *Surf. Sci.* (1976) 59, 593.
- [27] Sung S. S., Hoffmann R., *J. Am. Chem. Soc.* (1985) 107, 578.
- [28] Elschenbroich C., *Organometallics*, (2006) Wiley-VCH, Weinheim.
- [29] Mojet B.L, Ebbesen S.D., *Chem. Soc. Rev.* (2010) 39, 4643–55.
- [30] C. de la Cruz, N. Sheppard., *J. Mol. Struct.*, (1990) 224, 141-161.
- [31] K. I. Hadjivanov, G. N. Vayssilov., *Adv. Catal.* (2002) 47, 307-511.
- [32] P. Hollings., *Surf. Sci. Rep.* (1992) 16, 51-94.
- [33] Marc T., María K., y Gonzalo G., *An. Quím.* (2010) 106, 1, 22–29.
- [34] A. Roberts, R. Brooks, P. Shipway, *Energy Convers. Manage.* (2014) 82, 327-350.
- [35] M. Shelef, R. W. McCabe, *Catal. Today.*, (2000) 62, 35-50.
- [36] N. K. Soliman., *J. Mater. Res. Technol.*, (2019) 8, 2, 2395-2407.
- [37] D. Widmann, R.J. Behm., *J. Catal.* (2018) 357, 263–273.
- [38] Gordon Barrow. *Química General*, Reverte (1975).
- [39] Tajonar L. “Síntesis y caracterización de partículas bimetalicas Au-Pd y su evaluación catalítica en la reacción de oxidación de CO”. Tesis de Maestría, IIM, Universidad Nacional Autónoma de México (2018).
- [40] Engel T., Ertl G., *Adv Catal.* (1979) 28, 1–78.
- [41] Eley D.D., Rideal E.K., *Nature* (1946) 146, 401–402.
- [42] Stampfl C., Scheffler M., *Phys. Rev. Lett.* (1997) 78, 1500–1503.
- [43] Igor A. P., Natalia V. S., Slavko V. M., *React. Kinet. Mech. Catal.* (2015) 115, 5–32.
- [44] Congting S., and Dongfeng X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2013) 15, 14414-14419.

- [45] Schweke D., Mordehovitz Y., Halabi M., Shelly L., & Hayun S., *Adv. Mater.* (2018) 1706300.
- [46] S. Özkara-Aydınoglu, A. E. Aksoylu., *Int. J. Hydrog. Energy*, (2011) 36, 4, 2950-2959.
- [47] A. Trovarelli, "Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ Related Materials", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1996) 38, 4, 439-520.
- [48] C. Sun, H. Li, L. Chen., *Energy Environ. Sci.*, (2012) 5, 9, 8475-8505.
- [49] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson., *Phys. Rev. Lett.*, (2002) 89,16 166601.
- [50] Ya-Qiong Su, "A Quantum Chemical Study of Environmental Catalysis at the Metal-Ceria interface", *Technische Universiteit Eindhoven.*, (2019).
- [51] Song, W., "Computational studies of catalytic reactivity at the metal-reducible oxide support interface", *Technische Universiteit Eindhoven.*, (2014).
- [52] Marcal C., Gianvito V., Detre T., Javier P., Núria L., *Appl. Catal. B: Environ.* (2016) 197, 299-312.
- [53] Yang Z., Sara B., and Gustaaf Van Tendeloo., *Part. Part. Syst. Character.* (2019) 36, 1800287.
- [54] Deboshree M., Benjaram M. R., *Emission Contr. Sci. Technol.* (2020) 6, 381-389.
- [55] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer., *Chem. Rev.*, (2013) 113, 6, 3949-3985.
- [56] J.F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilus, H. J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burow, J. Sauer., *Phys. Rev. Lett.*, 106, 24, (2011) 1-4.
- [57] Younan. X., Yujie X., ByungkwonL., Sara E. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2009) 48, 60-103.
- [58] Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez., *J. Phys. Chem. B* (1999) 103, 10999-11006.
- [59] W. Huang, Y. Gao., *Catal. Sci. Technol.* (2014) 4, 3772-3784.
- [60] Zhong L., Xiangdong F., *J. Phys. Chem. B.* (2003) 107, 13563-13566.
- [61] Amanda K. P. M., Zili W., Florencia C., Steven H. Overbury., *ACS Catal.* (2014) 4, 2437-2448.
- [62] Liu Z.-P., Hu, P., Alavi A., *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 49, 14770-14779.
- [63] Meijun Li, Zili Wu, S.H. Overbury., *J. Catal.* (2013) 306, 164-176.
- [64] Hao-Xin Mai, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Rui Si Wei Feng, Hong-Peng Zhang, Hai-Chao Liu, and Chun-Hua Yan., *J. Phys. Chem. B* (2005), 109, 24380-24385.
- [65] Zili Wu, Meijun Li, David R. Mullins, and Steven H. Overbury., *ACS Catal.* (2012) 2, 2224-2234.

- [66] Zili Wu, Meijun Li, Steven H. Overbury., *J. Catal.* (2012) 285 61–73.
- [67] Zili Wu, Meijun Li, Jane Howe, Harry M., and Steven H. Overbury., *Langmuir* (2010) 26, 21, 16595–16606.
- [68] Zhao Liu, Xiaojing Li, Mohannad Mayyas, Pramod Koshy, Judy N. Hart and Charles C. Sorrell., *CrystEngComm.* (2017) 19, 4766–4776.
- [69] H. Knözinger., K. Kochloeft., *Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, (2009) 1, 2-110.
- [70] Bing Liu, Wenping Li, a Weiyu Songb and Jian Liu., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2018, 20, 16045.
- [71] Abdallah F. Z., Safa G., Amina S., Kyriaki P., *Nanomaterials* (2021) 11, 1675.
- [72] Hyung J. K., Myeong G. J., Dongjae S., Jeong W. H., *ChemCatChem* (2019) 12, 1, 11-26.
- [73] R. Fernando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* (2008) 108, 3, 845–910.
- [74] Srinoi, P., Chen, Y, T. ; Vittur V. ; Marquez M. D., Lee, T.R. *Appl. Sci.* (2018) 8, 7, 1106.
- [75] Catherine L., *Catalysts* (2016) 6, 8, 110.
- [76] George H. C., Jing Z., Erin M.H., George C. S., Richard P., *Nano Lett.* (2007) 7, 1947-1952.
- [77] Michalis K., *Appl. Catal. B Environ.* (2016) 198, 49-66.
- [78] Yuan Q., Duan H. H., Li L., Sun L. D., Zhang Y. W., Yan C. H., *J. Colloid Interface Sci.* (2009) 335, 151-167.
- [79] Gouadec G., Colomban P., *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* (2007) 53, 1-56.
- [80] Yao S. Y., Xu W. Q., Johnston-Peck A. C., Zhao F. Z., Liu Z. Y., Luo S., Senanayake S. D., Martínez-Arias A., Liu W. J., and Rodríguez J. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014) 16, 17183-17195
- [81] Monte M., Gamarra D., López Cámara A., Rasmusen S.B., Gyorffy N., Schay Z., Martínez-Arias A., Conesa J. C., *Catal. Today* (2014) 229, 104-113.
- [82] Liu L., Yao Z., Deng Y., Gao F., Liu B., Dong L., *ChemCatChem* (2011) 3, 978-989.
- [83] K. Kappis, Ch. Papadopoulos, J. Papavasiliou, J. Vakros, Y. Georgiou, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, *Catalysts* (2019) 9, 138.
- [84] Chunlei W., Zengzeng G., Xiaoyu C., Hong L., *React. Kinet. Mech. Catal.* (2020) 131, 691-706.
- [85] A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre, G. Díaz, *Catal. Today* (2008) 743, 133-135.
- [86] Suvaci E., Özel E., *Hydrothermal Synthesis., Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2020).

- [87] Byrappa K., Yoshimura M., Handbook of Hydrothermal Technology. New York: William Andrew (2001).
- [88] Ortiz-Landeros J., Gómez-Yáñez C., López-Juárez R., et al., J. Adv. Ceram. (2012) 1, 204-220.
- [89] Kaya C, He J.Y, Gu X, et al., Microporous Mesoporous Mater. (2002) 54, 37-49.
- [90] Yan C, Zou L, Xue D, et al., J. Mater. Sci. (2008) 43, 2263-2269.
- [91] R. H. Ross, "Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications". Copyright 2012, Elsevier B.V.
- [92] Viswanathan B., Kannan S., y Deka R. C., Catalysts and surfaces: characterization techniques. Alpha Science International, (2010).
- [93] Soonchul K., Maohong F., DaCosta H., Manvendra D., "Chapter 10 - CO₂ Sorption", Coal Gasification and Its Applications, (2011) 293-339.
- [94] Ahmet K. A., Z., "Catalysts", Comprehensive Energy Systems (2018) 475-523.
- [95] M. Fadonia and L. Lucarelli, "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterization of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications" (2006) 177-225.
- [96] J. R. Jensen, T. Johannessen, H. Livbjerg, Appl. Catal. A: Gen. (2004) 266, 117-122.
- [97] Hao-Xin Mai, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Rui Si, Wei Feng, Hong-Peng Zhang, Hai-Chao Liu, and Chun-Hua Yan., J. Phys. Chem. B (2005) 109, 24380-24385.
- [98] L. Torrente., Alexander G., Begoña P., Tomas G., Benjamin S., David C., Appl. Catal. B : Environ. (2013) 132- 133, 116- 122.
- [99] Y. Xi, Y. Wang, D. Yao, A. Li, J. Zhang, Y. Zhao, J. Lv, X. Ma, Chem. Cat. Chem. (2019) 11, 2607-2614.
- [100] Y. Cui, W. L. Dai., Catal. Sci. Technol. (2016) 6, 7752-7762.
- [101] M. Zabilskiy, P. Djinović, E. Tchernychova, O. P. Tkachenko, L. M. Kustov, a. Pintar, ACS Catal. (2015) 5, 5357-5365.
- [102] C. Yang, X. yu, S. Heißler, A. Nefedov,]S. Colussi, J. Llorca, a. Trovarelli, Y. Wang, C. Wöll, Angew. Chem. Int. Ed. (2017) 56, 375-379.
- [103] X. Guo, R. Zhou, Catal. Sci. Technol. (2016) 6, 3862-3871.
- [104] O.S. Bezkrvnyi, P. Kraszkievicz, M. Ptak, L. Kepinski., Catal. Commun. (2018) 117, 94-98.
- [105] Yang Z., Sara B., and Gustaaf Van Tendeloo., Part. Part. Syst. Charact. (2019) 36, 1800287.

- [106] Uli C., Cédric F., Alain D., Rachel L. N., Dean C. S., Francesco C., Joseph M., Robert C., Ben J., Marco M., Jerome M., ACS Appl. Mater. Interfaces (2019) 11, 12, 11384–11390.
- [107] Miguel Tinoco, Susana F., Miguel L., Ana B. H., Xiaowei C., Ginesa B., Jose A. P., Sebastián E. C., Hanako O., Jose J. C., ACS Catal. (2015) 5, 6, 3504–3513.
- [108] Lin Y., Wu Z., Wen, Jianguo P., Kenneth R., Marks L. D., Nano Lett. (2014) 14, 191–196.
- [109] Bugnet M., Overbury S. H., Wu Z. L.; Epicier T., Nano Lett. (2017) 17, 7652–7658.
- [110] Molinari M., Parker S. C., Sayle D. C., Islam M. S., J. Phys. Chem. C (2012) 116, 7073–7082.
- [111] Yanyong L., Takashi H., Kunio S., Satoshi H., Tatsuo T., Tomoko I., Mikio K., Appl. Catal. A: Gen. (2003) 223, 137-145.
- [112] O. S. Bezkrivnyi., P. Kraszkiewicz., W. Mista., L. Kepinski., Catal. Lett. (2021) 151 :1080–1090.
- [113] J. Kugai., J.T. Miller., E.B. Fox., C. Song., Appl. Catal. A Gen. (2016) 528, 67–73.
- [114] Metin C., Kadir K., Ilknur Efecan E., Murat K., Mehmet Z., Chemistry Select (2017) 2, 8312–8319.
- [115] Trovarelli, A. and Fornasiero, P. Catalysis by Ceria and Related Materials. Imperial College Press: (2013).
- [116] D.C. Sayle, S.A. Maicaneanu, G.W. Watson, J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 11429–11439.
- [117] M. Nolan, S.C. Parker, G.W. Watson., Surf. Sci. (2005) 595, 223–232.
- [118] D.G. Araiza, A. Gómez-Cortés, G. Díaz., Catal. Today (2017) 282, 185–194.
- [119] Z. Fu, Z. Wang, H. Wang, F. Li, W. Xue, Y. Wang., RSC Adv. (2019) 9, 11356–11364.
- [120] J. W. Niemantsverdriet., “Spectroscopy in Catalysis: An Introduction”, Wiley-VCH, Second Edition, (2000).
- [121] K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, Adv. Catal. (2002) 47, 307.
- [122] H. Knözinger, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley–VCH, Weinheim (1997) 2, 707.
- [123] P. Vijayanand., K. Chakarova., K. Hadjiivanov., P. Lukinskasza., H. Knözinger., Phys. Chem. Chem. Phys. (2003) 5, 4040–4044.
- [124] W. Aylor., L. J. Lobree., J. A. Reimer., A. T. Bell., J. Catal. (1997) 172, 453.
- [125] D. K. Paul, W. K. Smith, C. D. Marten and J. Burchett., J. Mol. Catal. A (2001) 167, 67.
- [126] J. Pearce, D. Sherwood, M. Hall and J. Lunsford, J. Phys. Chem. (1980) 84, 3215.

- [127] M. Valden, R. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimaki, A. Lahti and M. Harkonen., *J. Catal.* (1996) 161, 614.
- [128] C. Descorme, P. Gelin, M. Primet and C. Lecuyer., *Catal. Lett.* (1996) 41, 133.
- [129] K. Hadjiivanov and H. Knözinger., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2001) 3, 1132-1137.
- [130] M. Kantcheva, K. Hadjiivanov, A. Davydov and A. Budneva., *Appl. Surf. Sci.* (1992) 55, 49.
- [131] J. M. G. Amores, V. Sanchez Escribano, G. Busca and V. Lorenzelli, *J. Mater. Chem.* (1994) 41, 965.
- [132] K. Hadjiivanov and H. Knözinger., *J. Catal.* (2000) 191, 480.
- [133] G. Busca., *J. Mol. Catal.* (1987) 43, 225.
- [134] A. Davydov and A. Budneva., *React. Kinet. Catal. Lett.* (1984) 25, 121.
- [135] F. Boccuzzi, G. Ghiotti and A. Chiorino, *Surf. Sci.* (1985) 156, 933.
- [136] A. Dandekar and M. A. Vannice, *J. Catal.* (1998) 178, 621
- [137] G. Turnes Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. L. Marra and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* (2000) 104, 8641.
- [138] J. W. London and A. T. Bell, *J. Catal.* (1973) 31, 32.
- [139] A. R. Balkenende, C. J. G. Vandergrift, E. A. Meulenkaamp and J. W. Geus, *Appl. Surf. Sci.*, (1993) 68, 161.
- [140] Y. Fu, Y. Tian and P. Lin, *J. Catal.* (1991) 132, 85.
- [141] M. Waqif, M. Lakhdar, O. Saur and J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1994) 90, 2815.
- [142] T. Pieplu, F. Poignant, A. Vallet, J. Saussey and J.-C. Lavalley., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1995) 96, 619.
- [143] K. Hadjiivanov and L. Dimitrov, *Microporous Mesoporous Mater.* (1999) 27, 49.
- [144] K. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* (2000) 42, 71.
- [145] Yu. Lokhov and A. Davydov, *Kinet. Katal.* (1979) 20, 1498.
- [146] T. Tabata, H. Ohtsuka, M. Kokitsu and O. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1995) 68, 1905.
- [147] A. Aylor, S. Larsen, J. Reimer and A. T. Bell, *J. Catal.* (1995) 157, 592.
- [148] T. Beutel, B. Adelman and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B* (1996) 9, L1.

- [149] M. Iwamoto, H. Furukawa and S. Kagawa., *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam (1986) 943.
- [150] J. Valyon and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* (1993) 97, 1204.
- [151] J. Szanyi and M. T. Paffett, *J. Catal.* (1996) 164, 232.
- [152] G. Spoto, S. Bordiga, D. Scarano and A. Zecchina, *Catal. Lett.* (1992) 13, 39.
- [153] K. Föttinger, W. Emhofer, D. Lennon, G. Rupprechter, *Top. Catal.* (2017) 60, 1722.
- [154] S.A. Nikolaev, E.V. Golubina, M.I. Shilina, *Appl. Catal. B : Environ.* (2017) 208, 116.
- [155] S. Guerrero, G. Águila and P. Araya, *Catal. Commun.* (2012) 28, 183-190.
- [156] E.D. Guerreiro, O.F. Gorriiz, J.B. Rivarola, L.A. Arrúa, *Appl. Catal. A : General* 165 (1997) 259.
- [157] Binet, C., Jadi, A., Lavalley, J. C. J. *Chim. Phys.* 1989, 86, 451.
- [158] Lear, T., Marshall, R., Lopez-Sanchez, J. A., Jackson, S. D., Klapötke, T. M., Bäumer, M., Rupprechter, G., Freund, H.-J., Lennon, D. J. *Chem. Phys.* (2005) 123, 174706.
- [159] Furlong, B. K.; Hightower, J. W.; Chan, T. Y. L.; Sarkany, A.; Guzzi, L. *Appl. Catal., A* (1994) 117, 41.
- [160] Sanchez-Escribano V., Arrighi L., Riani P., Marazza R., and Busca G., *Langmuir* (2006) 22, 9214-9219.
- [161] Unterhalt H., Rupprechter G., and Freund H. J., *J. Phys. Chem. B* (2002) 106, 356-367.
- [162] Fernández-García M., Martínez-Arias A., Belver C., Anderson J.A., Conesa J. C. y Soria J., *J. Catal.* (2000) 190, 387-395.
- [163] Dennis Palagin and Jonathan P. K. Doye., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2015) 17, 28010.
- [164] Kim Y., Lee H., y Kwak J. H., *Chem. Cat. Chem* (2020) 12, 5164-5172.
- [165] Kang M, Song MW, Kim KL., *React. Kinet. Catal. Lett.* (2002) 75, 177-183.
- [166] Bickford ES, Velu S, Song C., *Catal. Today* (2005) 99, 347-357.
- [167] Venezia AM, Liotta LF, Deganello G, Schay Z, Guzzi L; *J. Catal.* (1999) 182, 449-455.
- [168] B. Fox E., F. Lee A., Wilson K., Song C., *Top. Catal.* (2008) 49, 89-96.
- [169] Lykaki M., Pachatouridou E., Carabineiro S.A.C., Iliopoulou E., Andriopoulou C., Kallithrakas-Kontos N., Boghosian S., Konsolakis M., *Appl. Catal. B Environ.* (2018) 230, 18-28.

- [170] Hu Z., Liu X., Meng D., Guo Y., Lu G., ACS Catal. (2016) 6, 2265–2279.
- [171] Mingshang J., Hongyang L., Hui Z., Zhaoxiong X., Jingyue L., Younan X., Nano Res. (2001) 4, 1, 83-91.
- [172] Zhang, C. J.; Hu, P., J. Am. Chem. Soc. (2001) 123, 1166–1172.
- [173] Nakao, K.; Ito, S.; Tomishige, K.; Kunimori, K., J. Phys. Chem. B (2005) 109, 17553–17559.
- [174] Uetsuka, H.; Watanabe, K.; Ohnuma, H.; Kunimori, K., . Chem. Lett. (1996) 25, 227–228.
- [175] Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M. and Vannice, M. A., J. Catal., (2002) 208, 381.
- [176] Kokalj A., Kobal I., J. Phys. Chem. B (2003) 107, 2741-2747.
- [177] Kyeounghak K., Seungyeon B., Jae J. K., Jeong W. H., Appl. Surf. Sci. (2020) 510, 145349.
- [178] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes., J. Am. Chem. Soc., 127, (2005), 14117-14120.
- [179] K. S. W. Sing., Pure & Appl. Chem., (1985) 57, 4, 603 – 619.
- [180] R. Guinebretiere. “X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials”. ISTE, (2007).
- [181] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge. Editors. “Powder Diffraction Theory and Practice”. RSC Publishing, (2008).
- [182] D. B. Williams, C. B. Carter., “Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science”. Springer Netherlands, (2009).
- [183] J. C. H. Spence, “High-Resolution Electron Microscopy”, Oxford University Press, (2003).
- [184] J. P. Eberhart, “Structural and Chemical Analysis of Materials: X ray and neutron diffraction, X ray electron and ion spectrometry and electron microscopy”, John Wiley and Sons Inc., England, (1991) 392 -492.
- [185] J. W. Niemantsverdriet. “Spectroscopy in Catalysis. An Introduction”, Wiley-VCH, Second Edition, (2000).
- [186] F. Delannay. “Characterization of Heterogeneous Catalysts”. Marcel Dekker Inc., (1984).
- [187] C. G. Herbert, R. A. W. Johnstone, “Mass Spectrometry Basics”. CRC Press, (2003).
- [188] L. M. Blumberg, “Temperature-Programmed Gas Chromatography”. Wiley-VCH, (2010).
- [189] F. Rouessac, A. Rouessac, “Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques”, Wiley-VCH, Second Edition, (2007)

APÉNDICE

Fundamento teórico de las técnicas experimentales

A1. ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO

La eficiencia de los fenómenos catalíticos tiene una dependencia fundamental en el área de catalizador disponible para la activación de los reactivos. La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores, tales como el área específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro puede llevarse a cabo mediante la adsorción física de un gas en la superficie sólida a bajas presiones y a temperatura de ebullición del adsorbato.

La adsorción es un fenómeno donde se fijan las moléculas de una fase fluida (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente). Se clasifica en dos tipos, dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente: (I) adsorción química, que implica una interacción química, semejante a una reacción química entre el gas y el sólido; y (II) adsorción física, que corresponde a una interacción puramente electrostática entre el adsorbente y el adsorbato, semejante a una condensación de gas en la superficie de un sólido [178].

Dentro la segunda clasificación, la adsorción física de nitrógeno (a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) es la técnica de uso más frecuente para la determinación de propiedades texturales en una amplia variedad de sólidos incluidos los materiales cerámicos. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas (a través de fuerzas tipo Van der Waals) y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión de la fase gaseosa a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción-desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Un ciclo de histéresis se debe al proceso de llenado-vaciado de los poros, y está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. La IUPAC reconoce tres tipos de poros dependiendo de su tamaño: (I) macroporos $\geq 50\text{ nm}$, (II) mesoporos $2 - 50\text{ nm}$ y (III) microporos $\leq 2\text{ nm}$ [179].

A partir de los datos de las isothermas es posible calcular el área específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución. El método más utilizado para la determinación del área específica es el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) el cual está basado en la teoría desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas; presupone que el calor de adsorción de la primera capa (monocapa) es distinto al de las otras capas, y que todas las capas a partir de la segunda, presentan el mismo calor de adsorción (calor de licuefacción del adsorbato).

La Ecuación A.1.1 muestra la ecuación BET en su representación lineal habitual:

$$\frac{1}{W\left[\frac{P}{P_0}-1\right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Ec. A.1.1})$$

Donde: W es la cantidad de gas adsorbido a la presión P ; W_m es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie entera está cubierta por una monocapa de adsorbato; P_0 es la presión de saturación de gas; y C es la constante relacionada con la energía de adsorción.

Un gráfico de $1/W [P_0 / P-1]$ contra P/P_0 , es una línea recta, con pendiente $m=C-1/W_m C$ e intercepto en $i=1/W_m C$. Resolviendo ambas ecuaciones obtenemos la cantidad de gas adsorbido en la monocapa dada por:

$$W_m = \frac{1}{m+i} \quad (\text{Ec. A.1.2})$$

El área superficial total puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{W_m N A_x}{M} \quad (\text{Ec. A.1.3})$$

Donde A_x es el área de sección transversal del adsorbato, M es el peso molecular del adsorbato y N es el número de Avogadro.

A2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X (radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas entre 0.1 y 100 Å) a través de un sólido, realizando la medición de las intensidades de los

rayos X dispersados por los electrones de los átomos del material. Las ondas dispersadas por los átomos, localizados en diferentes posiciones, arriban al detector con desplazamientos relativos de fase. Es por eso que las intensidades medidas contienen información de la posición relativa de los átomos [180, 181].

La manera más sencilla de relacionar el fenómeno de difracción con la información estructural de la muestra es a través de la ecuación de Bragg, Ecuación A.2.1, la cual describe el principio de la difracción en términos de la reflexión de los rayos X por parte de una serie de planos de red.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. A.2.1})$$

Donde d_{hkl} es la distancia entre planos idénticos en la estructura cristalina, θ es el ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red, y $n\lambda$ es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente. La Figura A.2.1 muestra un esquema que describe la ecuación de Bragg.

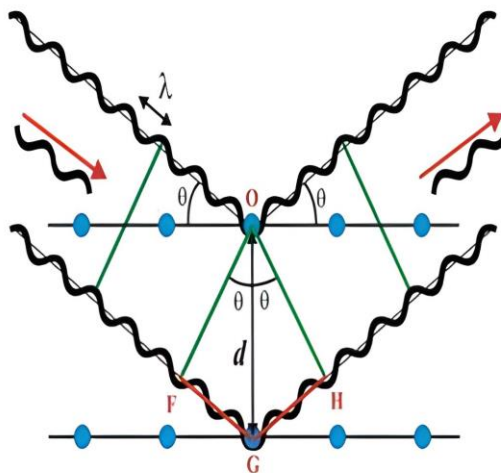


Figura A.2.1. Esquema para la deducción de la ecuación de Bragg.

A3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En la microscopía electrónica, la interacción de un haz de electrones con una muestra produce diferentes señales relacionadas con: electrones retro-dispersados, electrones transmitidos y electrones elástica e inelásticamente dispersados. Estas y otros tipos de

señales que se muestran en la Figura A.3.1 contienen información química y de la estructura cristalina de la muestra [182, 183].

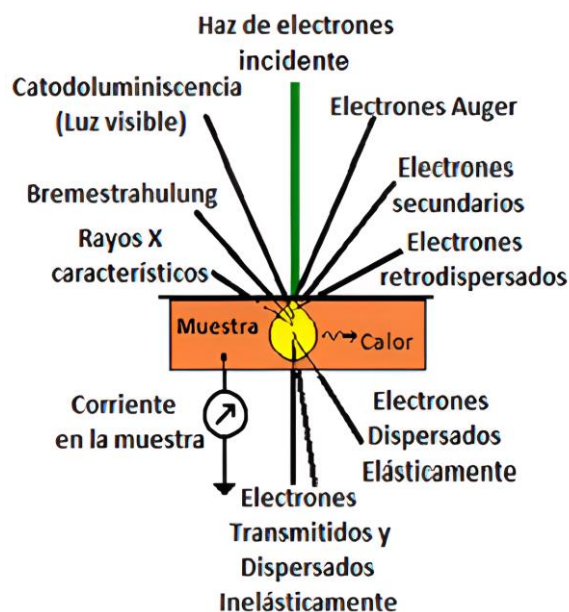


Figura A.3.1. Esquema de señales producidas al interactuar un haz de electrones con una muestra.

La dispersión elástica ocurre cuando los electrones incidentes interactúan sin pérdida de energía con el campo de potencial de los electrones de capas internas y los núcleos de los átomos que constituyen el material; mientras que la dispersión inelástica se presenta cuando los electrones incidentes interactúan con los electrones de los átomos en la muestra perdiendo energía. Estas señales son utilizadas para obtener información de las muestras a través de la Microscopía Electrónica en sus diferentes variantes. Existen dos tipos de técnicas básicas dentro de la microscopía electrónica: la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

Mediante SEM son adquiridas imágenes de la superficie de una muestra a partir de la interacción con un haz de electrones enfocado sobre la misma. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizado en función de la energía del haz de electrones incidente y las características de la propia muestra. Las emisiones de partículas por el material (electrones o fotones) que pueden ser analizadas son: Electrones secundarios,

SE, extraídos de la muestra por el haz de electrones incidente ofreciendo información sobre la morfología superficial de la muestra; Electrones retrodispersados, BSE, que son reflejados elásticamente por los átomos de la muestra y dan información sobre la distribución de elementos químicos en la misma; Fotones con energías en el intervalo de los Rayos X y que son característicos de los átomos del material bajo estudio (Espectroscopia conocida como: Energía Dispersiva de Rayos X, EDS). Esta radiación es producida por el retorno a su estado de equilibrio de átomos previamente excitados por un haz de electrones muy energético.

En la Microscopía electrónica de transmisión (TEM), se hace uso de las señales provenientes de la interacción del haz de electrones con la muestra. Las imágenes se producen con los electrones transmitidos y/o difractados. El modo normal de operación es el de campo claro; donde la imagen se forma con el haz de electrones transmitidos.

Cuando se produce la imagen con solo una de las reflexiones de Bragg (electrones difractados), y se bloquea con la apertura objetiva el haz transmitido y el resto de las reflexiones, se obtiene una imagen en el modo conocido como campo oscuro. En este modo las regiones de mayor intensidad luminosa son las que provienen de la reflexión de Bragg seleccionada. Por esta razón, esta técnica nos da información de la orientación cristalina de las distintas zonas de la muestra.

Modo de operación HAADF-STEM. Cuando el microscopio electrónico es operado en el modo STEM, el haz de electrones barre el área de la imagen interactuando con los átomos de la muestra. Los electrones inelásticamente dispersados se capturan con un detector anular con el ángulo apropiado y se utilizan para producir una imagen en escala de grises cuya intensidad es directamente proporcional al número atómico de los átomos en la muestra. A este modo de formación de imágenes de microscopía, se le denomina “contraste Z” y en este trabajo se utilizó para determinar el tamaño medio de partícula de la fase activa de los catalizadores antes de la actividad catalítica. Para determinar el tamaño medio de partícula, se requiere que las imágenes obtenidas muestren un buen contraste entre la fase activa y el soporte.

Modo de operación HRTEM. La base de la técnica es que, utilizando condiciones apropiadas, las imágenes representan una proyección del potencial cristalino. El contraste puede ser manipulado en el modo de operación de alta resolución con el uso de una apertura objetiva, que permite seleccionar entre haces de electrones difractados y transmitidos los más convenientes para la producción de una imagen, de este modo, los electrones transmitidos que son la mayoría en el haz, forman las imágenes de campo claro, mientras que los electrones difractados en muchas proporciones minoritarias, producen las imágenes en campo oscuro. En términos prácticos, una imagen de microscopía electrónica de alta resolución es una distribución de amplitudes de onda que se detecta en una pantalla fluorescente y se digitaliza para poder ser interpretada como una imagen amplificada de la red cristalina. La distribución de amplitudes es producto de la perturbación de los electrones por el potencial cristalino de la muestra y los componentes del microscopio y se describe matemáticamente en términos de una convolución de ecuaciones de onda que se expresan como función de su amplitud y fase. Las micrografías de campo claro se obtienen con un detector de campo claro que colecta la distribución de amplitudes en el plano de la imagen (espacio real) y la transformada de Fourier de la imagen equivale a la distribución de amplitudes del patrón de difracción de la muestra; el plano de difracción corresponde al espacio recíproco y permite obtener toda la información cristalográfica posible de la muestra [184].

En ambas microscopías es común encontrar instrumentos acoplados para detectar las señales de rayos característicos (Figura A.3.1), las cuales pueden ser utilizadas para identificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras. La técnica más utilizada para tal fin es la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS).

La Figura A.3.2 muestra las partes principales que componen al microscopio electrónico de transmisión.

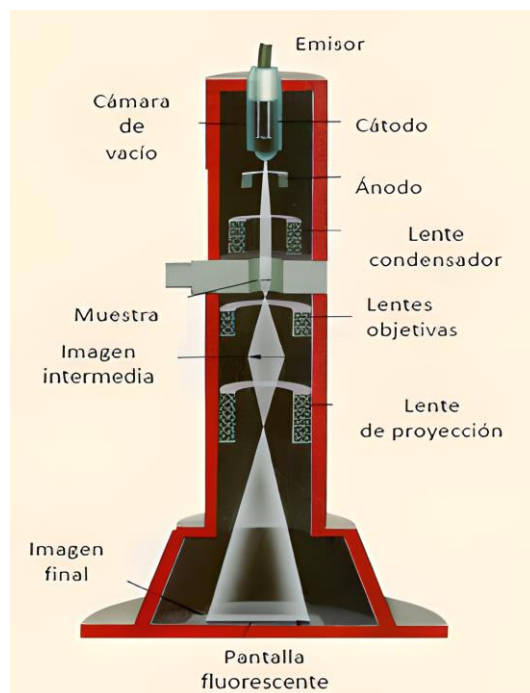


Figura A.3.2. Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión tradicional.

A4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA DIFUSA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFT).

La espectroscopia infrarroja se basa en la capacidad de absorción de radiación infrarroja por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas presentes en la muestra y en particular asociadas al fenómeno catalítico, aquellas adsorbidas sobre un sólido, donde cada sustancia está caracterizada por un espectro característico de absorción en el infrarrojo [185].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$, y se divide en tres zonas, siendo la zona del IR medio, $4000-400\text{ cm}^{-1}$, la más utilizada para fines catalíticos. El avance más significativo del IR medio ha sido la incorporación de un sistema de análisis por el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incide sobre la superficie del polvo. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie

plana. Sin embargo, como hay muchas superficies aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones posibles. En la Figura A.4.1 se observa la proyección de un haz centrado en la muestra, el cual se refleja, dispersa y transmite por el material.

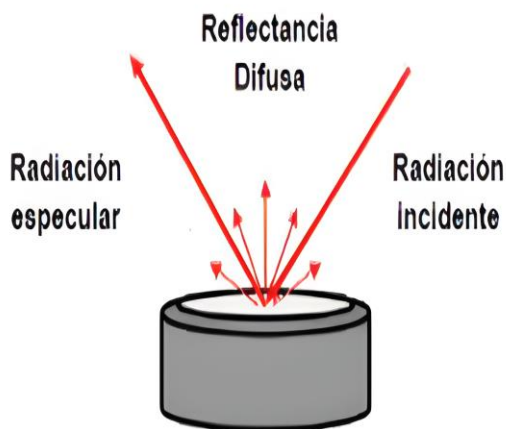


Figura A.4.1. Esquema de una muestra sometida a un experimento DRIFT.

A5. Métodos Termo-programados

El principio de operación consiste en que un gas que funciona como agente reductor fluye constantemente a través del material sólido que se pretende reducir mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo, Figura A.5.1 [186].

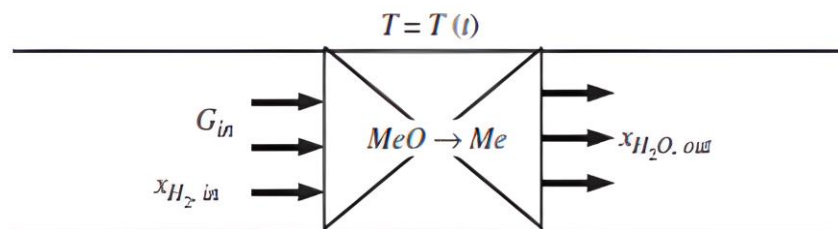


Figura A.5.1. Esquema del proceso de reducción a temperatura programada.

Las modalidades más empleadas del análisis termo-programado son la reducción (TPR, por sus siglas en inglés) y la oxidación (TPO). Por lo general, se utiliza un reactor donde se establecen las condiciones de temperatura y concentración de gas oxidante o reductor, así como un sistema de análisis químico con el cual se monitorean los productos de la reacción

del agente reductor u oxidante, según sea el caso, mientras un incremento lineal de temperatura tiene lugar en el reactor. Un sistema de análisis químico está acoplado al reactor y puede ser de distintos tipos, dependiendo de los requisitos de identificación y cuantificación de productos de reacción.

A6. Espectrometría de masas

La espectrometría de masa (MS, por sus siglas en inglés) es un método de análisis que se basa en la determinación de masas de especies atómicas o moleculares individuales de la muestra analizada, lo que permite recabar información sobre su naturaleza, composición y estructura [187].

En un experimento típico una cantidad muy pequeña del compuesto a analizar, bajo la forma más conveniente, está ionizada: las especies portadoras de carga eléctrica resultantes son sometidas a la acción de un campo eléctrico y/o magnético según el equipo. El estudio de las trayectorias seguidas, en un recipiente sometido al vacío, permite determinar la relación masa-carga de los iones, así como, eventualmente, su naturaleza. Este método destruye el compuesto analizado, aunque sólo es necesaria una cantidad ínfima, pero muestra gran sensibilidad.

El resultado del análisis se representa por una gráfica denominada espectro de masas que muestra la abundancia estadística de cada tipo de ión formado indicando, a continuación, su relación masa/carga en orden creciente de masas. Para un compuesto, operando en idénticas condiciones, la fragmentación es reproducible y por lo tanto característica.

En el espectrómetro de masas el compuesto pasa por las siguientes etapas:

1. Ionización: la especie estudiada es vaporizada y ionizada en la fuente del equipo por alguno de los muy numerosos procedimientos existentes. En este estado, todo compuesto formado por moléculas produce una mezcla estadística de iones de fragmentación.
2. Aceleración: posteriormente, los iones son extraídos de la fuente, enfocados y acelerados por las lentes electrónicas para incrementar su energía cinética.

3. Separación: los iones son filtrados siguiendo su relación masa/carga por el analizador. Ciertos equipos combinan varios tipos de analizadores dispuestos en serie.
4. Detección: después de la separación los iones terminan su recorrido chocando con un detector que amplifica la muy débil corriente eléctrica inicialmente originada.
5. Obtención del espectro de masas: obtenido por tratamiento de la señal enviada por el detector.

A7. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) es una técnica de separación donde la fase móvil es un gas inerte y la fase estacionaria puede ser: (I) un líquido inmovilizado por impregnación o por enlace sobre un soporte inerte que puede ser simplemente la pared de la columna o (II) un sólido poroso (grafito, gel de sílice, alúmina, entre otros) [187].

Desde un punto de vista funcional, un equipo de GC está compuesto de tres módulos específicos: un inyector, una columna y un detector, reunidos en una única instalación. El análisis comienza en el momento en que se introduce una pequeña cantidad de muestra en forma líquida o gaseosa en el inyector, que tiene la doble función de transformarla al estado de vapor y de introducirlo en el seno de la corriente gaseosa a la columna. Esta última se presenta como un tubo de sección delgada, enrollado sobre sí mismo en espiral, de uno a más de cien metros de longitud según los casos, y que contiene la fase estacionaria. La columna está situada en un recinto a temperatura controlada. La fase gaseosa a la salida de la columna pasa por el detector antes de salir al aire libre [188].

- Inyectores

Para columnas capilares, de poca capacidad y muestra, se utilizan inyectores que puedan funcionar según dos modos, con o sin división (denominados en inglés split o splitless). Para el modo split un caudal grande de gas portador llega a la cámara de vaporización, donde se mezcla con la muestra inyectada. Una válvula de fuga, normalmente ajustada entre 50-100 ml/min, divide este caudal en dos fracciones desiguales, la mayor es desechada de la cámara de inyección y con ella la mayor parte de la muestra introducida. La relación de división

(Split-ratio) puede variar en el intervalo 20-500. Solamente la fracción más pequeña penetra en la columna. El inyector también puede funcionar en el modo sin división, splitless. Este modo, reservado a la muestra en disolución muy diluida, se inyecta lentamente el contenido.

- Columnas

En cromatografía de gases se usan dos tipos generales de columnas, las empaquetadas, o de relleno y las tubulares abiertas, o capilares. Hasta la fecha, la mayor parte de la cromatografía de gases se ha realizado con columnas de relleno, sin embargo, en la actualidad esta situación está cambiando rápidamente, y parece probable que, en un futuro próximo, excepto para ciertas aplicaciones especiales, las columnas de relleno serán sustituidas por las más eficaces y rápidas columnas capilares.

En las columnas empaquetadas, la fase estacionaria está inmobilizada por la impregnación o por reacción química con el soporte poroso, mientras que en las columnas capilares una capa fina de fase estacionaria es depositada mediante un enlace químico en la superficie de la columna. El diámetro de las primeras es de alrededor de 5 mm y su longitud de 2 m, mientras que el de las segundas de alrededor de 50 μm y longitudes de 50 m [189].

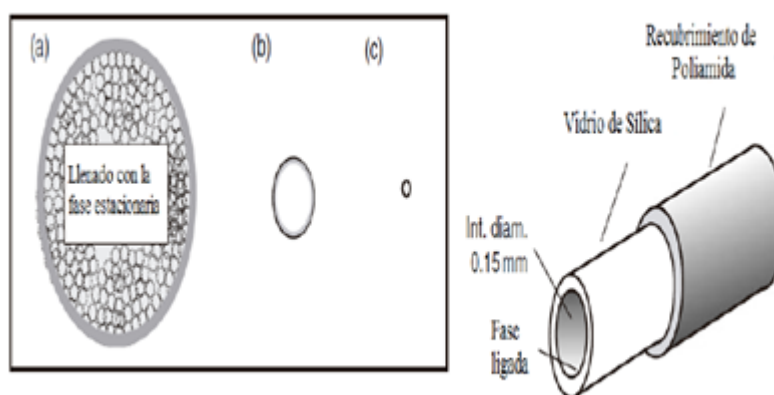


Figura A.7.1. Representación a escalas similares de a) y b) Columnas empaquetadas de diferentes diámetros y c) Columna capilar. d) Detalles de las columnas capilares. Adaptado de [189].

- Detectores

Algunos detectores son universales, es decir, son sensibles a prácticamente todos los compuestos eluidos, y otros son mucho más sensibles a un tipo particular de moléculas. Un detector ampliamente utilizado, denominado como detector universal, es el detector de conductividad térmica (TCD), Figura A.7.2. Su miniaturización permite utilizarlo tanto en columnas empacadas como en columnas capilares. De sensibilidad media si se compara con otros detectores, tiene sin embargo un amplio rango dinámico. Se fundamenta en la medida de las variaciones de conductividad térmica de las mezclas gaseosas en función de su composición. Este dispositivo, denominado catarómetro (Puente de Wheatstone), incluye dos termistores idénticos, situados en dos cavidades minúsculas de un bloque metálico termostatzado a una temperatura superior a la de la columna. Uno de ellos está bañado por un gas portador recogido a la entrada del inyector y el otro por el mismo gas, pero obtenido a la salida de la columna. En régimen estacionario se establece un equilibrio de temperatura, de resistencia eléctrica, que es función de la conductividad térmica del gas portador y de la intensidad eléctrica. Cuando una disolución es eluida, el cambio de composición de la fase gaseosa modifica su conductividad y se rompe el equilibrio térmico. Esto da lugar a una variación de la resistencia del filamento que es proporcional a la concentración del compuesto en el gas portador.

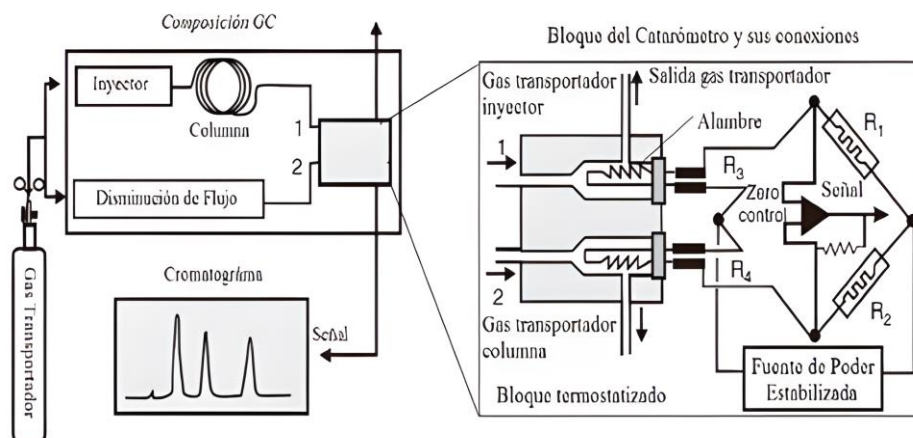


Figura A.7.2. Detector de conductividad térmica. Izquierda, esquema mostrando el paso del gas transportador. Derecha del principio de operación, basado en un puente de Wheatstone (equilibrado cuando $R_1/R_2=R_3/R_4$). Adaptado de [189].