



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Instituto de Física

“Catalizadores $CuPd$ y $CuNi$ de bajo contenido metálico soportados en CeO_2 nanoestructurado: Efecto de la adición del segundo metal y del soporte en las propiedades fisicoquímicas”

T E S I S

Que para optar por el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Ing. Angel Mishai Avila Zapata

TUTOR PRINCIPAL:

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero
Instituto de Física

COMITÉ TUTOR:

Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre
Instituto de Física

Dra. Tatiana Klimova Beretsneva
Facultad de Química

Ciudad de México, 16 de Noviembre del 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.

Resumen

Actualmente los procesos industriales y los vehículos automotores son responsables de aproximadamente el 80 % de las emisiones de Monóxido de carbono a la atmósfera, por lo que, la optimización en la efectividad de la oxidación catalítica del CO es un tema de alto interés. Aproximaciones a catalizadores soportados altamente dispersos es un tema de frontera en catálisis heterogénea. Una estrategia experimental para disminuir el tamaño de las partículas en el catalizador es disminuir el contenido de metal.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la adición del segundo metal y de la morfología del soporte en las propiedades catalíticas, superficiales, estructurales, de reducción, texturales y la dispersión de catalizadores CuPd y CuNi de bajo contenido metálico soportados en CeO_2 nanoestructurado, a través de un enfoque experimental que utiliza como recurso algunos cálculos teóricos exploratorios sobre el tema.

El presente trabajo describe la síntesis hidrotérmica del CeO_2 con morfología de nanocubos; la preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos de CuPd y CuNi se realizó por impregnación húmeda con una carga metálica total de 1 y 1.5 % en peso dependiendo del sistema y los bimetálicos con una composición rica en Cu. Los materiales se caracterizaron por adsorción de N_2 , SEM, HRTEM, EDS, H_2 -TPR, DRIFTS de CO adsorbido, quimisorción de N_2O y reacción de oxidación de CO. Complementariamente, se realizó un estudio teórico exploratorio de cúmulos CuPd en fase gas de 5 átomos y su interacción con el CO. A través del documento se pone en evidencia el efecto de la adición, ya sea de Pd o Ni, a catalizadores de Cu, así como también las modificaciones en sus propiedades en función de la morfología del CeO_2 utilizado. Los resultados y su análisis se presentan organizando la información a través de familias, donde una familia está compuesta por un catalizador bimetálico soportado en cierto soporte y los dos catalizadores monometálicos de los metales que componen el bimetálico.

De manera general, las propiedades fisicoquímicas y catalíticas que exhiben los catalizadores de Cu mejoran con la adición de Pd, de la misma manera que los catalizadores de Ni mejoran con la adición de Cu, en ambos casos, el comportamiento difiere según la morfología del CeO_2 utilizado.

Dedicatoria

A mi familia; gracias ma' por siempre creer en mí, por dar todo lo que eres por tus hijos, gracias pa' por nunca desistir en la forma tan aferrada de llevarnos por un mejor camino. Gracias Itzel, Angel y Pau por permitirme ser el piloto de la reja de plástico de aquella montaña rusa hecha de palos, llantas y ladrillos, gracias por estar y ser una rareza.

A mis amigos Memo, Cesar, Cesarin, Ale, Johanna, Edwin, Katherin, Moi, Gaby, Jesus David, Kati, Yui, Gera y Chava. Los quiero, los admiro y agradezco tanto que existan.

A mi coach Alberto Valdez y a todo mi equipo de atletismo BETO UNAM. Hay un lugar especial en mi corazón para ustedes.

A mi familia los Arizmendi.

A mi Niqui. Qué empiece la función.

Y a todas esas muchas personas que siempre han creído en mí, me han dado la mano y me han enseñado cosas importantes de la vida.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad formar parte de ella y enriquecer mi vida académica, profesional, cultural y deportiva de una manera que jamás imagine.

Al Instituto de Física por brindarme las herramientas necesarias para realizar mis estudios a nivel posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada como estudiante maestría con número de CVU 1083230.

Al Proyecto PAPIIT-IN109521 por financiamiento para la realización del proyecto.

Al Proyecto PRIDIF-2022-1 por financiamiento para el cambio del láser del espectrofotómetro FTIR iS50.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, tutor principal de este trabajo por acompañarme en cada uno de los pasos este proyecto. Le agradezco inmensamente por guiarme a través de este camino, por la buena comunicación y el apoyo que recibí, por entender mis sueños y por mostrarme con sus conocimientos, compromiso, trabajo y la pasión lo que es ser una buena investigadora.

A los miembros de mi comité tutor, a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, el Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y la Dra. Tatiana Klimova Berestneva, por su atención, disponibilidad y apoyo a durante la duración del programa.

A los jurados, el Dr. Ignacio L. Garzón, el Dr. Raúl Pérez Hernández, la Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez y el Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado por enriquecer esta tesis con

su expertis, crítica profesional y tiempo.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés, por su apoyo en todas las actividades experimentales. Todas las cuestiones técnicas de 5 metodologías de caracterización, la metodología del día a día en el laboratorio e incluso cuestiones administrativas las aprendí gracias a usted.

A los integrantes y compañeros del Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales del Instituto de Física de la UNAM: Diana Griselda Arcos Álvaro, Melissa Méndez Galván, Luis López Rodríguez y Diego Daniel González Araiza, por sus asesorías tanto teóricas como prácticas en temas relacionados al desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Ignacio L. Garzón, el Dr. Lauro Oliver Paz Borbón y el Dr. Fernando Buendía Zamudio del área de nanocatálisis teórica por introducirme a ese campo y al uso de herramientas computacionales en el tema. En especial al M.C. Andrés Álvarez García por todo sus asesorías y disponibilidad de ayudarme.

Al Laboratorio Central de Microscopia del IF-UNAM y a las personas que me auxiliaron en la preparación de muestras y la obtención de micrografías por SEM y TEM: Arq. Diego A. Quiterio Vargas, Fis. Roberto Hernández Reyes, Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa.

Al Sr. Antonio Morales Espino de LAREC-IF, por su apoyo en la obtención de patrones de difracción de Rayos X.

Al Sr. Pedro Huidobro Galán, por su gran apoyo en el laboratorio y por su amistad. Felicidades por su capacidad para hacer la vida de un estudiante en el laboratorio más llevadera y eficaz.

A la Casa del Estudiante Duranguense, por ser mi hogar y permitir que estudiantes como yo cumplamos nuestros sueños en la Ciudad de México.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero y el Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre por el apoyo brindado para afrontar y superar obstáculos que se encuentran fuera de las responsabilidades de la universidad y el posgrado.

Al CONADE por darme un lugar donde vivir y alimentación en la última etapa de este trabajo.

Índice general

1. Marco teórico	17
1.1. Catalizadores altamente dispersos	17
1.1.1. Nanoescala	19
1.1.2. Aproximación a partículas altamente dispersas	20
1.2. Catalizadores bimetálicos soportados	26
1.2.1. Efectos sinérgicos en nanopartículas bimetálicas	26
1.2.2. Catalizadores bimetálicos a base de Cobre	28
1.3. Catalizadores heterogéneos soportados en dióxido de Cerio (CeO_2)	30
1.3.1. Propiedades estructurales, fisicoquímicas y catalíticas	30
1.3.2. CeO_2 nanoestructurado	31
1.3.3. Catalizadores de metales soportados en CeO_2	34
1.4. Monóxido de Carbono (CO)	37
1.4.1. Interés ambiental y generalidades	37
1.4.2. Adsorción de CO sobre metales de transición.	38
1.4.3. Oxidación catalítica del CO	41
2. Hipótesis y objetivos	44
2.1. Hipótesis	44
2.2. Objetivos	44
2.2.1. Objetivo general	44
2.2.2. Objetivos particulares	44
3. Metodología experimental	46
3.1. Preparación de soportes y catalizadores	46

3.1.1.	Síntesis de CeO_2 nanoestructurado con morfología de cubos	47
3.2.	Preparación de los catalizadores	47
3.3.	Técnicas de caracterización de los materiales	48
3.3.1.	Adsorción física de nitrógeno	48
3.3.2.	Microscopía electrónica	49
3.3.3.	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	49
3.3.4.	Difracción de rayos X de polvos	49
3.3.5.	Reducción termoprogramada en H_2	51
3.3.6.	Quimisorción de N_2O	51
3.3.7.	Adsorción de CO seguida de DRIFTS	53
3.3.8.	Propiedades catalíticas: Reacción de oxidación de CO	54
4.	Resultados experimentales	57
4.1.	Caracterización estructural por XRD	57
4.2.	Caracterización morfológica y microestructural por microscopía electrónica	60
4.3.	Propiedades texturales	63
4.4.	Propiedades de reducción (TPR)	64
4.5.	Tamaño de partícula y dispersión de la fase activa metálica	71
4.6.	Caracterización de la superficie usando DRIFTS	73
4.6.1.	Catalizadores de Cu y Pd	74
4.6.2.	Catalizadores de Cu y Ni	78
4.6.3.	Desorción termo programada de CO (TPD) seguida por DRIFTS .	81
4.7.	Reacción de oxidación del CO	85
5.	Calculos teóricos	91
5.1.	Estructura y estabilidad de cúmulos	92
5.2.	Adsorción de CO sobre los cúmulos	93
5.3.	Espectro IR calculado del CO adsorbido	99
6.	Conclusiones	102
A.	Cálculos de metodología experimental	105
A.1.	Preparación de catalizadores	105
A.2.	Tamaño de partícula metálica	107

B. Fundamento de los cálculos teóricos	109
B.1. Supercomputo UNAM (MIZTLI)	109
B.2. VASP: archivos de entrada y salida	110

Índice de figuras

1.1.	Comparación del esquema energético de una reacción química en ausencia y presencia de un catalizador sólido. Tomada de [47].	18
1.2.	a) Distribución de átomos superficiales en una nanopartícula de Pd. Adaptada de [25]. b) Actividad catalítica para la oxidación de <i>CO</i> en función del tamaño de partícula de Au soportada en <i>TiO₂</i> . Adaptada de [24].	20
1.3.	Fracción de sitios superficiales (en terrazas, esquinas y bordes) en función del tamaño de partícula. Adaptado de [72].	22
1.4.	Diferencia de transferencia de carga para partículas grandes a cúmulos. Modificado de [142].	23
1.5.	Estructura electrónica y geométrica de átomos, cúmulos y nanopartículas. Adaptado de [80]	24
1.6.	Estructura electrónica de cúmulos de Au de acuerdo a cálculos teóricos. Se muestran las estructuras geométricas, el LUMO y HOMO del <i>Au₃</i> , <i>Au₄</i> , <i>Au₅</i> , <i>Au₆</i> , <i>Au₇</i> , <i>Au₁₃</i> y <i>Au₃₈</i> . Adaptado de [80].	25
1.7.	Posibles estructuras de partículas bimetálicas, (a) nano aleaciones, (b) intermetálicos, (c) tipo Janus y (d) núcleo-coraza. Adaptado de [126].	28
1.8.	Celda unitaria del <i>CeO₂</i> , a la izquierda se visualizan los átomos, su carga y el valor del parámetro de red; a la derecha se muestra el número de coordinación del Ce y del O, ocho y cuatro, respectivamente. Adaptado de [129].	31
1.9.	Perspectiva desde arriba y de lado de modelos estructurales de los principales planos de bajo índice del <i>CeO₂</i> : (100), (110) y (111). Las esferas rojas y grises representan iones de O y Ce, respectivamente. Adaptado de [141].	32

1.10.	Imágenes por microscopia electrónica de CeO_2 nanoestructurado: a) nanobarras, b) nanocubos, c) nanopoliedros y d) nano-octaedros. En el inserto se presenta el modelo geométrico y los planos expuestos. Tomado de [8].	34
1.11.	Esquema de las posibles rutas de reacción para i) un soporte inerte y ii) un soporte activo. Tomado de [67].	35
1.12.	a) Diagrama de orbitales moleculares del CO. b) Forma esquemática de los orbitales moleculares del CO. Modificada de [109].	40
1.13.	Mecanismos generales para la oxidación del CO: a) Langmuir-Hinshelwood (L-H) y b) Eley-Rideal (E-L).	42
3.1.	Sistema experimental empleado para el experimento de actividad catalítica en la reacción de oxidación del CO. Tomado de [3]	55
4.1.	Patrones de difracción de rayos X de las familias de catalizadores en polvo calcinados: a) $CuPd/CeO_2\alpha$, b) $CuPd/CeO_2(100)$, c) $CuNi/CeO_2\alpha$ y d) $CuPd/CeO_2(100)$	60
4.2.	Imágenes TEM de los dos soportes de CeO_2 utilizados para la síntesis de nanocatalizadores: a) $CeO_2\alpha$ y b) $CeO_2(100)$	61
4.3.	Identificación de planos característicos del CeO_2 cubos después de impregnación de metales en a) 1% $Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$ y b) 1% $Pd/CeO_2(100)$	62
4.4.	Identificación de una de las nanopartículas de Paladio más grandes soportadas en CeO_2 cubos: PdO en el catalizador calcinado 1% $Pd/CeO_2(100)$	62
4.5.	Perfiles de reducción $H_2 - TPR$ de la familia de catalizadores $CuPd$. En la parte superior de la figura se encuentran los catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y en la inferior los soportados en $CeO_2(100)$	66
4.6.	Perfiles de reducción $H_2 - TPR$ de la familia de catalizadores $CuNi$. En la parte superior de la figura se encuentran los catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y en la inferior los soportados en $CeO_2(100)$	67
4.7.	Espectro DRIFTS a 25 °C en la región de los carbonilos adsorbidos en las familias de catalizadores Cu-Pd reducidos <i>in-situ</i> soportados en a) $CeO_2\alpha$ y b) $CeO_2(100)$	76
4.8.	Espectro DRIFTS a 25 °C en la región de los carbonilos adsorbidos en las familias de catalizadores Cu-Ni reducidos <i>in-situ</i> soportados en a) $CeO_2\alpha$ y b) $CeO_2(100)$	80

4.9. Espectros DRIFTS de la desorción termoprogramada (TPD) de CO adsorbido en catalizadores monometálicos de Cu y Pd soportados en $CeO_2\alpha$ y en $CeO_2(100)$	83
4.10. Espectros DRIFTS de la desorción termoprogramada (TPD) del CO adsorbido para catalizadores bimetálicos	85
4.11. Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción en familias de catalizadores $CuPd$: a) catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y b) catalizadores soportados en $CeO_2(100)$	87
4.12. Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción en familias de catalizadores $CuNi$: a) catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y b) catalizadores soportados en $CeO_2(100)$	88
5.1. Mínimos Globales de partículas monometálicas y bimetálicas de tamaño atómico 5 en fase gas.	93
5.2. Formas de adsorción de la molécula CO, coordinación de los sitios posibles de adsorción y ejemplificación de sitios bimetálicos	95
5.3. Mínimos globales para la adsorción de CO en los 3 sistemas estudiados	96
5.4. Energías de adsorción del CO sobre partículas de tamaño atómico 5 en fase gas	98
5.5. Espectro IR calculado del CO adsorbido en diferentes sitios sobre los cúmulos mono y bimetálicos de 5 átomos más estables.	100
B.1. Datos de entrada archivo POSCAR	113
B.2. Datos de entrada archivo POTCAR	114
B.3. Datos de entrada archivo KPOINTS	114

Índice de tablas

3.1. Contenido metálico nominal en % en peso de catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$	48
4.1. Tamaño de cristalito y parámetro de red del CeO_2 en los diferentes materiales.	59
4.2. Propiedades texturales de catalizadores determinadas por fisiorción de N_2	64
4.3. Resultados cuantitativos de la cantidad experimental y teórica de H_2 utilizada para los experimentos TPR en las diferentes muestras (0.05 gr de muestra)	70
4.4. Dispersión y tamaño de las partículas metálicas determinadas por quimisorción de N_2O	71
4.5. Posición de los máximos de las bandas de absorción del CO adsorbido en catalizadores $CuPd$ soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$ y reducidos <i>in situ</i> .	78
4.6. Posición de los máximos de las bandas de absorción del CO adsorbido en catalizadores $CuNi$ soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$ y reducidos <i>in situ</i> .	81
4.7. Temperatura para alcanzar el 50 % de conversión del CO (T_{50})	89
A.1. Cantidades masicas necesarias de precursor para la preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos.	107
B.1. Datos de entrada del archivo INCAR (a)	111
B.2. Datos de entrada del archivo INCAR (b)	112

Introducción

Vivimos en una era en la que hay un universo de cosas por descubrir, explicar y aprovechar en la escala de lo pequeño, en la escala nanométrica. Ya lo auguraba el gran físico Richard Feynman en su plática de 1959, “There is plenty of room at the bottom”, la manipulación de la materia a la escala atómica abrirá todo un campo con un número enorme de aplicaciones técnicas.

Los catalizadores de metales soportados son ampliamente utilizados en aplicaciones tecnológicas como las transformaciones químicas, la conversión de energía y la remediación ambiental. Este tipo de catalizadores están formados por partículas de metal de tamaño nanométrico depositadas en la superficie de un soporte. Al ser la catálisis un fenómeno de superficie, los átomos en la superficie de las nanopartículas son los que importan. Al disminuir el tamaño de la partícula, la relación de átomos de superficie con respecto al volumen (total de átomos que forman la partícula) se incrementa dramáticamente, exponiendo más sitios potencialmente activos. Además, la economía atómica mejora, hecho importante cuando se trata de metales nobles. La función del soporte es evitar la aglomeración de las partículas.

A lo largo del tiempo ha sido posible mostrar las diferencias que presentan los átomos localizados en esquinas, bordes y caras de estas nanopartículas en diferentes reacciones catalíticas, llevando a la clasificación de estas en reacciones sensibles o insensibles a la estructura. Esto ha permitido racionalizar el impacto que tiene el tamaño de las nanopartículas soportadas en su reactividad catalítica.

La reducción de tamaño de las nanopartículas conlleva varias características, por ejemplo, el incremento del número de sitios de baja coordinación; la diferente configuración que adoptan los átomos cambia drásticamente sus propiedades fisicoquímicas; una mayor

interacción entre el metal y el soporte, así como efectos de transferencia de carga entre ellos. Una reducción del tamaño de las nanopartículas desde algunos nanómetros, lo que implica cientos a miles de átomos, da lugar primero a cúmulos de pocos átomos y una disminución ulterior de tamaño conduce, en el límite, a átomos aislados expuestos en la superficie del soporte. Esta configuración se conoce como catalizadores de átomo único o SAC (single atom catalyst). La proporción de átomos expuestos en esta configuración alcanza el 100% lo que maximiza el uso eficiente del componente activo en el catalizador. El término SAC fue acuñado hace menos de una década cuando se puso en evidencia que átomos de Pt en la superficie del óxido reducible FeOx, eran activos y estables en la reacción de oxidación del CO. Una estrategia experimental para disminuir el tamaño de las partículas en el catalizador es disminuir el contenido de metal.

Por otra parte, es bien conocido el efecto sinérgico de la adición de un segundo metal en las propiedades de un catalizador. Las propiedades químicas y físicas de estos sistemas pueden modularse variando la composición, el ordenamiento atómico y el tamaño. En el contexto de catalizadores con tamaño de partícula pequeño, tenemos para estos sistemas bimetalicos, a los SAAC (single atom alloys catalyst). Los estudios teóricos en este tipo de sistemas SAC y SAAC han aportado invaluable información para la comprensión de los fenómenos electrónicos asociados y para su diseño. Adicionalmente, se ha reconocido el efecto que tiene la morfología del soporte que determina las superficies expuestas en las propiedades de una catalizador soportado.

Es intrigante que las propiedades de los materiales cambien al reducir su tamaño. En catalizadores soportados heterogéneos su estudio científico a esta escala es un cofre lleno de variables y propiedades novedosas que aún están siendo ensambladas por la comunidad científica para su correcto entendimiento y uso tecnológico. En estos catalizadores todas las variables contribuyen al objetivo final del catalizador, que es ser activo, selectivo y estable. Se pueden sacar conclusiones ricas en información al alterar la naturaleza del soporte, las especies químicas metálicas involucradas, la reacción química objetivo, las propiedades estructurales y electrónicas de partículas metálicas, aunado a la selección de técnicas experimentales de síntesis y caracterización de materiales correctas, así como también el uso de cálculos teóricos computacionales poderosos.

Existe una urgencia ambiental por combatir de manera efectiva contaminantes como

el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos de hidrocarburos (HC), los compuestos orgánicos volátiles (COV) y otras especies (óxidos de azufre, mercurio, partículas, etc.). Estas especies son perjudiciales tanto para el medio ambiente como para la salud humana y comprometen de manera directa el escenario en que se encuentra la integridad de todas las especies vivas sobre la tierra hoy y en el futuro. Actualmente los procesos industriales y los vehículos automotores son responsables de aproximadamente el 80% de las emisiones de Monóxido de carbono a la atmósfera, por lo que, desde un punto de vista tecnológico, la optimización en la efectividad de la oxidación catalítica del CO es un tema de alto interés.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Catalizadores altamente dispersos

Un catalizador es una sustancia que incrementa la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química. Modifica la cinética de la reacción en la que participa, ofreciendo un mecanismo alterno más complejo, pero energéticamente más favorable, regenerándose en el último paso de la reacción. La energía de activación de la reacción en presencia de un catalizador es significativamente más pequeña que sin él (Fig. 1.1) [22].

Las características principales de un catalizador son la actividad, selectividad y estabilidad. La actividad se refiere a la habilidad para incrementar la rapidez con la que se lleva a cabo cierta reacción química; la selectividad al efecto orientador de la reacción hacia un producto preferente; y la estabilidad a una medida de su tiempo de vida útil y de la producción, en cantidad de productos, que se puede generar en dicho tiempo.

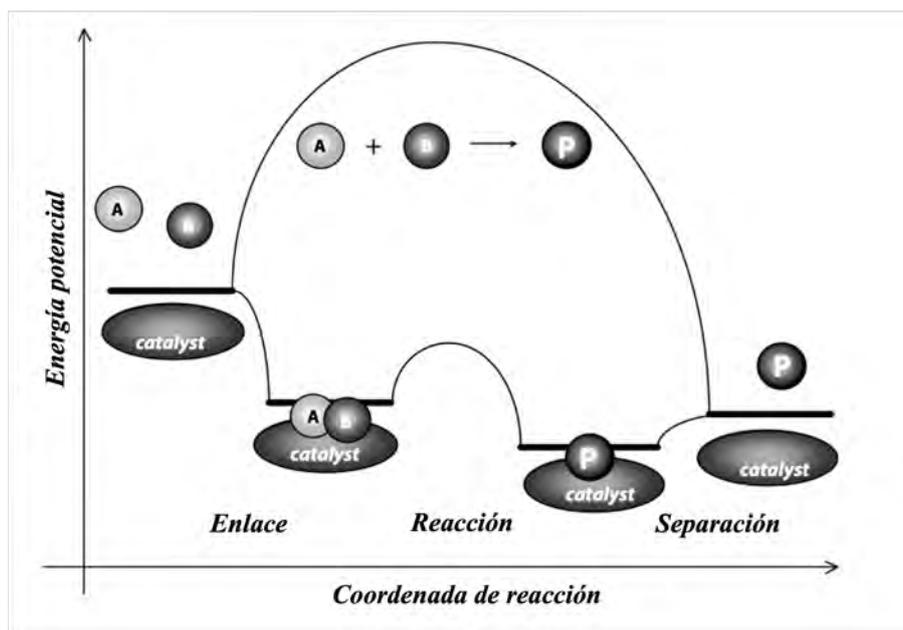


Figura 1.1: Comparación del esquema energético de una reacción química en ausencia y presencia de un catalizador sólido. Tomada de [47].

Los catalizadores se catalogan en: catalizadores homogéneos, donde el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, y en catalizadores heterogéneos, donde el catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes. En catálisis heterogénea el catalizador es un sólido y los reactivos se encuentran en una fase fluida (gas o líquido). Un ejemplo de un catalizador heterogéneo es el de los convertidores catalíticos de los autos que contienen catalizadores de metales de transición (Pt,Pd,Rh) integrados en un soporte óxido complejo. El catalizador, llamado de tres vías (TWC), interacciona con los gases que salen del motor de combustión interna del vehículo (CO , gasolina no quemada, NO_x) y los transforma en productos no tóxicos (CO_2 , N_2 , H_2O), aunque hay que decir que el CO_2 tiene fuertes efectos negativos en el medio ambiente [22].

Dentro de la catálisis heterogénea, existen dos clases de catalizadores, los másicos y los soportados. En los catalizadores másicos la fase activa, responsable del fenómeno catalítico, constituye el conjunto del catalizador. Por otro lado, los catalizadores soportados son aquellos en los que, partículas metálicas, principalmente de metales de transición, se encuentran distribuidas en la superficie de una matriz que generalmente es un óxido metálico. El tamaño de las partículas se asocia con el término dispersión en catalizado-

res soportados. La dispersión es la relación entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos que constituyen una partícula. La dispersión escala inversamente con el tamaño de la partícula, es decir, en un catalizador con alta dispersión el tamaño de partícula es pequeño. La fase activa del catalizador soportado, en primera aproximación, son las partículas de metal, y más específicamente, sólo los átomos que se encuentran en la superficie de las partículas o en la interfaz partícula-soporte. Dicho lo anterior, un material que es llamado catalizador soportado contiene una fase activa, que es la encargada del fenómeno catalítico. La catálisis es un fenómeno de superficie, por lo que los sitios activos del catalizador solo se encuentran en la superficie [61].

1.1.1. Nanoescala

La nanociencia es el estudio de las propiedades físicas y fenómenos de la materia a escala nanométrica (Royal Society of Engenireeing, London, 2004). En este contexto un nanomaterial tiene al menos una de sus dimensiones a la nano escala y presenta variaciones significativas en sus propiedades comparadas con el material macroscópico.

En las últimas décadas los nanocúmulos han sido de gran interés debido a que presentan características muy diferentes a aquellas de los materiales en bulto, tanto magnéticas, ópticas y catalíticas, entre otras [46].

La diferencia esencial entre los cúmulos y los sólidos en bulto radica en que la coordinación de un átomo en un sólido macroscópico es mucho mayor debido a que tiene una gran cantidad de vecinos, mientras que en los cúmulos, la coordinación es mucho menor pues hay un porcentaje considerable del total de átomos, en la superficie. Adicionalmente, la fracción de átomos metálicos ubicados en diferentes posiciones en la superficie es afectada directamente por el tamaño de partícula. Lo anterior es ejemplificado en la Figura 1.2a en la que se muestra como esta fracción de átomos de Pd superficiales cambia con respecto al diámetro de la partícula [25]. La diferencia en la coordinación tiene entonces como consecuencia que las propiedades electrónicas de un sólido volumétrico y de un cúmulo sean distintas. El ejemplo paradigmático de esta aseveración es el de partículas de Au (Fig. 1.2b); las propiedades catalíticas del oro eran marginales hasta que en los 80s, se mostró que nanopartículas de tamaño alrededor de 3 nm soportadas en TiO_2 tenían una actividad catalítica sobresaliente para la oxidación de CO a temperaturas sub-ambiente

[24].

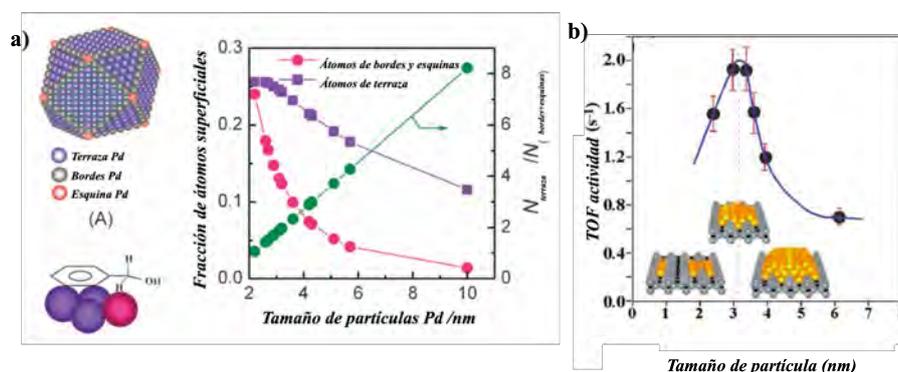


Figura 1.2: a) Distribución de átomos superficiales en una nanopartícula de Pd. Adaptada de [25]. b) Actividad catalítica para la oxidación de CO en función del tamaño de partícula de Au soportada en TiO_2 . Adaptada de [24].

1.1.2. Aproximación a partículas altamente dispersas

Ya que los sitios activos de una nanopartícula de la fase activa solo se encuentran en la superficie, es de interés generar partículas metálicas en las que la mayor parte de los átomos totales que las constituyen se encuentren en la superficie. En el léxico de los catalizadores soportados, el término dispersión se relaciona con el tamaño de partícula; al incrementar la dispersión el tamaño de partícula disminuye y la relación entre los átomos superficiales y los átomos totales en una partícula se incrementa.

El límite en este contexto lo representan los catalizadores de un solo átomo (SAC); en ellos todos los átomos de la fase activa se encuentran expuesto en la superficie de algunos soportes. Debido a lo anterior, ha surgido un crecimiento explosivo de la investigación sobre catalizadores metálicos altamente dispersos, especialmente en la catálisis heterogénea de frontera [162]. La alta dispersión de los sitios activos en el catalizador es vital para determinar el funcionamiento de este. En los catalizadores altamente dispersos decrece el tamaño de partícula y por lo tanto el número de coordinación de los átomos metálicos decrece y la energía libre superficial se incrementa significativamente [162].

En la literatura existen múltiples artículos que discuten la tendencia actual de aproximarse desde catalizadores convencionales con nanopartículas metálicas soportadas con

un $d > 3$ nm hasta a catalizadores altamente dispersos con cúmulos de tamaños menores a 1 nm [80] [42] [79] [162].

Hay varios métodos reportados para la preparación de catalizadores soportados, tales como impregnación (impregnación húmeda y seca) [28], coprecipitaciones [76], depósito de capas atómicas (ALD) [149], por carbonización de MOF en presencia de una atmósfera inerte [26], síntesis química húmeda [73]. En la literatura se pueden encontrar recopilaciones con comparaciones directas entre los métodos [156]. Cuando se quiere preparar un catalizador altamente disperso, el uso de concentraciones de metal bajas, por ejemplo, $< 1\%$ en peso, aumentan en principio la posibilidad de obtener una alta dispersión de las partículas metálicas soportadas [23]. Los catalizadores que operan con una baja carga metálica además de atractivos por la razón anterior lo son por su sustentabilidad y son incluso equiparables a sistemas catalíticos reusables [87].

Conforme disminuye el tamaño de las partículas metálicas, existe una modificación en las propiedades estructurales, de transferencia de carga, electrónicas y catalíticas del material, así como también existirán variaciones debidas a la morfología de las partículas metálicas.

Como ya se mencionó anteriormente, una partícula metálica tiene átomos que están distintamente coordinados tanto en el bulto como en la superficie. Los átomos superficiales ocupan lugares como terrazas, bordes y esquinas, cuya abundancia relativa depende del tamaño de la partícula. Cuando el tamaño es muy pequeño, cúmulos de pocos átomos, no se puede de forma clara identificar estos sitios.

La Figura 1.2 mostrada en la sección anterior ejemplifica la forma en que, al disminuir el tamaño de las partículas de Pd, los átomos en las terrazas disminuyen siguiendo un comportamiento más o menos lineal, mientras que los átomos en bordes y esquinas aumentan de manera exponencial al disminuir el tamaño. La dispersión es directamente proporcional al número de átomos superficiales, además, como en la Fig 1.3 conocer el número de átomos en bordes es equivalente a conocer la dispersión, es decir cuando el porcentaje de átomos en los bordes crece también lo hace la dispersión, por último, el número de átomos en las terrazas disminuye inversamente cuando la dispersión aumenta. Un ejemplo claro es el estudiado en [72] y representado en la Fig. 1.3 en el que, se observa

la dispersión y los átomos superficiales distintamente coordinados al modificar el tamaño de una partícula octaedro truncado de Pt.

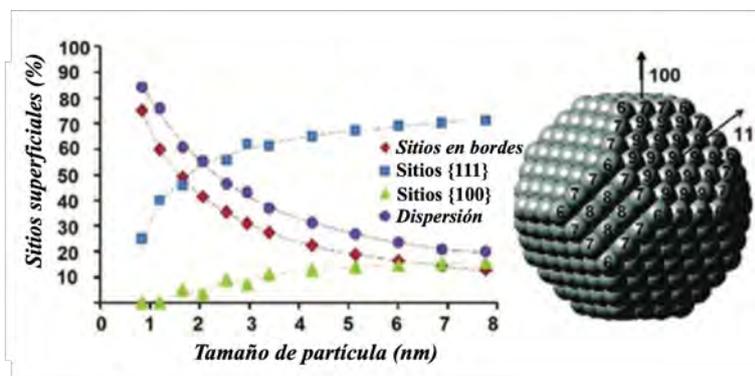


Figura 1.3: Fracción de sitios superficiales (en terrazas, esquinas y bordes) en función del tamaño de partícula. Adaptado de [72].

La transferencia de electrones entre el soporte y las especies metálicas es el resultado del equilibrio entre el nivel de energía de Fermi de las especies metálicas y el soporte. La transferencia de electrones afectará a la densidad de carga y a la distribución de las especies metálicas, lo que a su vez afectará a las propiedades catalíticas [142]. Teniendo en cuenta que las estructuras electrónicas dependerán del tamaño de la partícula, la interacción metal-soporte mediante el proceso de transferencia de electrones también dependerá del tamaño de la partícula. Un ejemplo es el mostrado en la Figura 1.4, en donde se muestra la relación entre el número de átomos de Pt que forman una partícula que a su vez esta soportada en CeO_2 y la transferencia de carga, tanto por átomo individual (a)) como por partícula (b)). Estos resultados obtenidos por Espectroscopía de fotoemisiones resonantes van desde un pequeño cúmulo hasta un tamaño de partícula grande de 800 átomos.

Las propiedades electrónicas de las partículas metálicas con tamaño inferior a 1 nm cambian fuertemente, así como lo esquematiza la Fig. 1.5. Por lo que, cabe esperar que las partículas metálicas subnanométricas interactúen de forma diferente con los reactivos y el soporte, mostrando una reactividad distinta respecto a las nanopartículas de mayor tamaño.

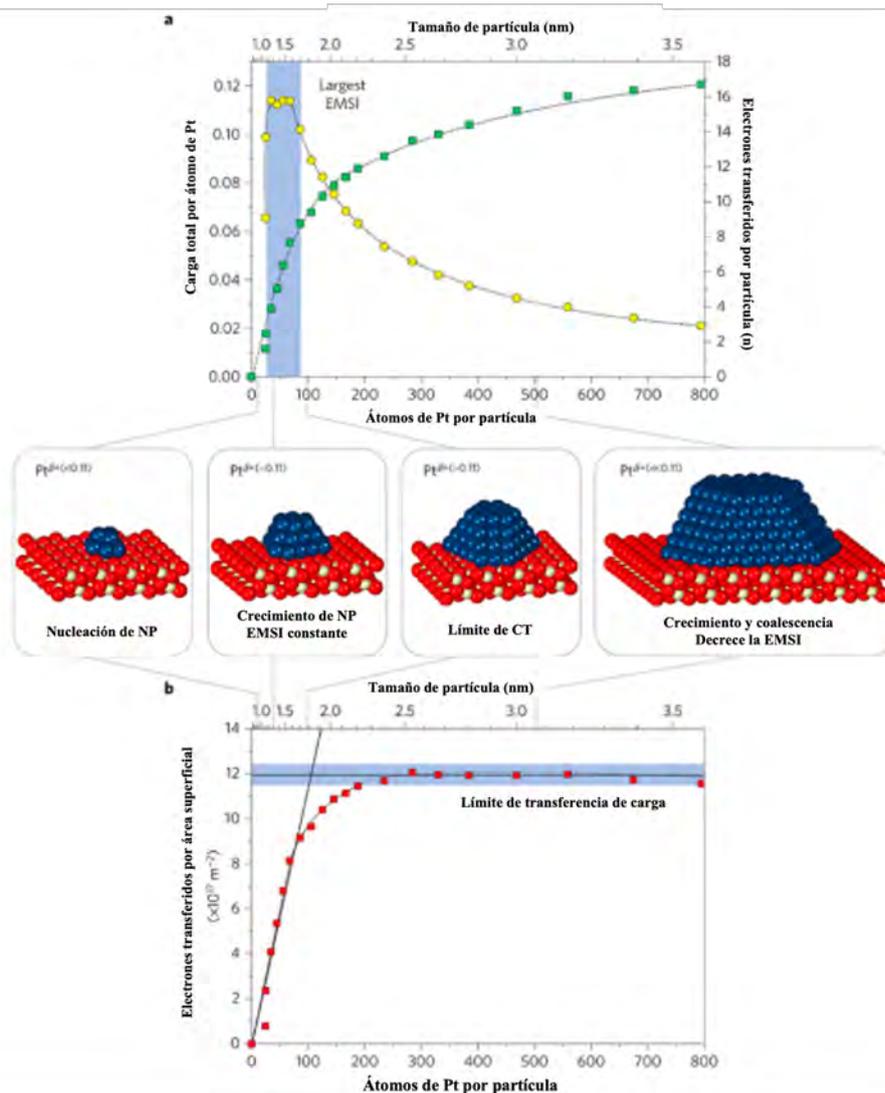


Figura 1.4: Diferencia de transferencia de carga para partículas grandes a cúmulos. Modificado de [142].

En el caso de los complejos metálicos mononucleares, sus estructuras electrónicas están fuertemente relacionadas con su entorno de coordinación, siendo especialmente dependientes de los ligandos y del disolvente. Han sido intensamente estudiadas y claramente definidas [79] [162]. Sin embargo, en el caso de los cúmulos y las nanopartículas metálicas, la situación se complica mucho más debido al solapamiento de orbitales entre los átomos metálicos, por lo que, la estructura electrónica dependerá fuertemente del tamaño de partícula, pero la tendencia tiene más variables a considerar. Un ejemplo es mostrado en

la Fig. 1.6 en la que se comparan las estructuras electrónicas de diferentes tamaños de cúmulos de Au, en esta también se indica la posición de los LUMO y HOMO para cada una.

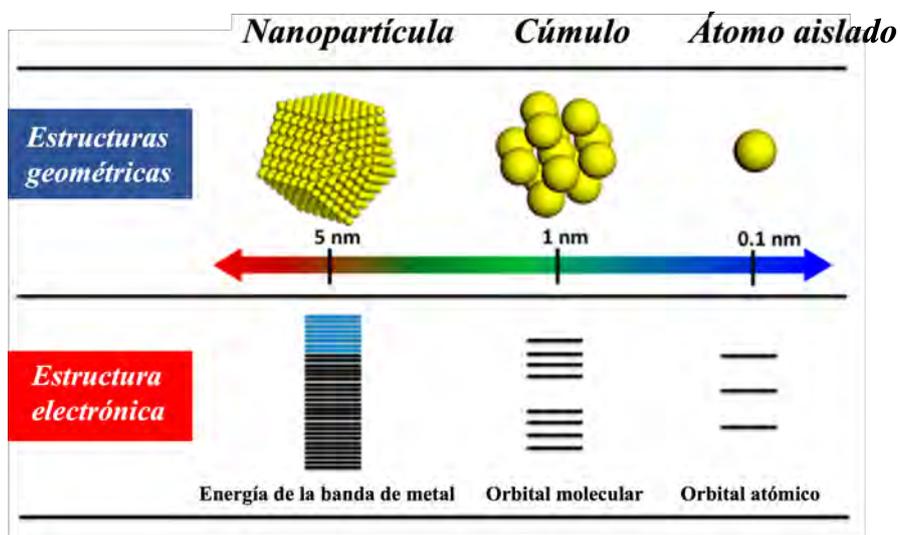


Figura 1.5: Estructura electrónica y geométrica de átomos, cúmulos y nanopartículas. Adaptado de [80]

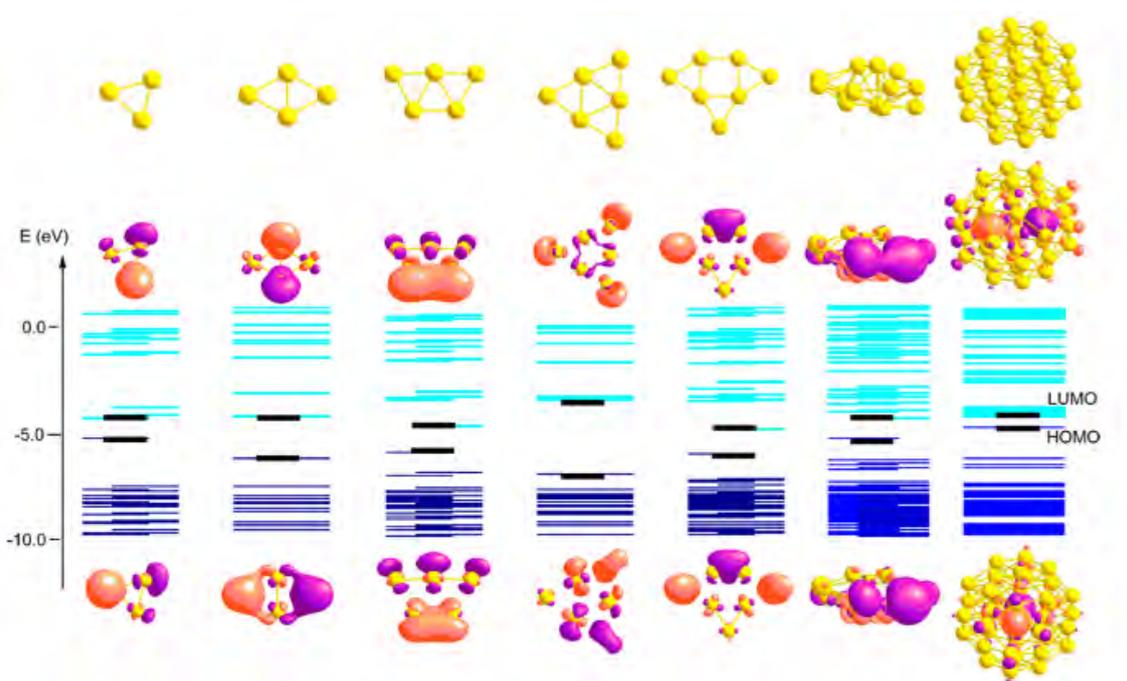


Figura 1.6: Estructura electrónica de cúmulos de Au de acuerdo a cálculos teóricos. Se muestran las estructuras geométricas, el LUMO y HOMO del Au_3 , Au_4 , Au_5 , Au_6 , Au_7 , Au_{13} y Au_{38} . Adaptado de [80].

El límite se encuentra en los catalizadores de un solo átomo (SACs) en los que todos los átomos metálicos soportados se encuentran de manera individual distribuidos en la superficie del soporte. Gran número de artículos dedicados a la catálisis ambiental prometen un futuro grandioso debido al entendimiento y uso tecnológico de los SACs [90] [158] [30] [121].

En la última década, se han desarrollado y utilizado varios tipos de SAC para la oxidación catalítica del CO [156]. Sin embargo, algunos SACs disponibles no son útiles para el uso práctico en la industria debido a sus componentes limitados, como los SACs soportados por materiales de carbono [32,33]. Las principales características de los SACs se enlistan a continuación:

- Alta utilización de los átomos. Cada sitio está totalmente expuesto (prácticamente el 100%). A diferencia de los catalizadores convencionales, que incluyen cúmulos y nanopartículas (NPs), los SACs alcanzan sus límites en términos estructurales, lo que conduce a una actividad específica superior [60].

- Actividad intrínseca y selectividad ajustables. Los SACs no sólo promueven en gran medida el uso de los sitios activos a un $\sim 100\%$, sino que también ofrecen la posibilidad de regular la actividad intrínseca, la selectividad y la estabilidad [143].

- Efectos cuánticos. En general, las interacciones entre las subpartículas y los metales soportados aumentan con la disminución del tamaño de las partículas [150].

- Estudios fundamentales a la escala atómica. La familia SACs proporciona una plataforma para comprender las relaciones estructura-actividad a escala atómica [55]. A pesar de que se han preparado miles de catalizadores eficientes y se han estudiado ampliamente las relaciones propiedad-material, no se han revelado los orígenes intrínsecos de las actividades debido a las limitadas tecnologías de caracterización y a las inaccesibles estrategias de síntesis de materiales [27].

Con respecto a su caracterización, el desarrollo de tecnologías avanzadas, como la microscopía electrónica de transmisión por barrido con corrección de aberraciones (AC-STEM), la espectroscopia de absorción de rayos X de borde cercano (XANES) y la espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina (EXAFS), etc. [89], ya hacen posible la observación directa de los SACs [121].

Los SAC son el catalizador más eficiente producido hasta ahora. Sin embargo, todavía nos enfrentamos a algunos retos sobre preparación, caracterización, y después su reutilización y la estabilidad a largo plazo [121].

1.2. Catalizadores bimetálicos soportados

La adición de un segundo metal puede influir de manera considerable en las propiedades de un catalizador monometálico (es decir, en su actividad, selectividad o estabilidad). En este sentido, en el sistema bimetálico se pueden presentar efectos sinérgicos derivados a la interacción de los dos átomos constituyentes. Los catalizadores bimetálicos soportados se han utilizado en una amplia gama de reacciones desde hace ya varios años [2] [116].

1.2.1. Efectos sinérgicos en nanopartículas bimetálicas

Dos metales que son inmiscibles a la macroescala no están restringidos para formar una aleación en la nanoescala; por ello, el término "nanopartículas (o cúmulos) bimetálicas"

cas” fue introducido por J. H. Sinfelt para describir estos sistemas [120]. Por ejemplo, el par Ru-Cu no forma una solución sólida en bulto; sin embargo, estos dos componentes pueden interactuar en un soporte, formando entidades bimetalicas donde el Cu está presente en la superficie y el Ru en el bulto de la nanopartícula [119]. En la mayoría de los casos, en comparación con sus homólogas monometálicas, las nanopartículas bimetalicas presentan propiedades mejoradas que las hacen adecuadas para aplicaciones ópticas, magnéticas o catalíticas [84]. Para estas últimas, específicamente en la catálisis heterogénea, los materiales están constituidos por entidades bimetalicas altamente dispersas en la superficie de un soporte [1]. La mejora de las propiedades de los sistemas bimetalicos está relacionada con la estrecha interacción entre los dos componentes, lo cual conduce a una sinergia que modifica el entorno local de los átomos de los metales, tanto geométrica como electrónicamente [52].

Los efectos geométricos están relacionados con los cambios en la composición de la superficie, el tamaño y la morfología de las nanopartículas (o cúmulos) por un segundo metal que decora o cubre los sitios metálicos. Como resultado, se altera la interacción entre la superficie del conjunto bimetalico con los reactivos químicos y los intermedios, lo que afecta a las propiedades catalíticas de los materiales. Los efectos electrónicos están relacionados con la transferencia de carga entre los metales, modificando el estado de oxidación y la estructura electrónica de ambos metales; diferentes configuraciones electrónicas repercutirán en la actividad de los catalizadores.

Ambos efectos están fuertemente correlacionados debido a que una modificación geométrica va acompañada de una interacción electrónica de los dos componentes. En este sentido, es difícil atribuir con precisión la mejora de las propiedades catalíticas a solo uno de estos efectos. Además, como el conjunto bimetalico se deposita sobre un soporte, ambos efectos también están influenciados por este material [77].

La formación de partículas bimetalicas se relaciona con los procesos termodinámicos de nucleación y crecimiento de nanopartículas [89, 90]. Dependiendo de las condiciones experimentales, el soporte y sobre todo de los metales involucrados, se pueden formar diferentes tipos de partícula, como las representadas en la Figura 1.7.

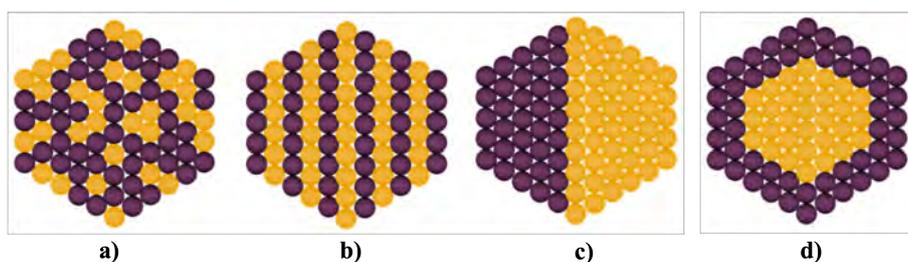


Figura 1.7: Posibles estructuras de partículas bimetálicas, (a) nano aleaciones, (b) intermetálicos, (c) tipo Janus y (d) núcleo-coraza. Adaptado de [126].

En términos de su estructura, las partículas bimetálicas pueden clasificarse gruesamente en dos tipos (Fig. 1.7): estructura mezclada que puede ser aleatoria como en (a) u ordenada como en (b), o estructura segregada como en (c, d). En términos del ordenamiento atómico se catalogan como: (a) nano-aleaciones, (b) intermetálicos, (c) tipo Janus compartiendo una interfase mixta y (d) como un ejemplo de núcleo-coraza donde una o varias capas de átomos de un metal cubre el núcleo compuesto por átomos del otro metal.

Para un catalizador bimetalico A-B/soporte, las fuerzas relativas de las interacciones metal-metal y metal-soporte serán responsables de la formación de cierta estructura, ya sea mezclada (a, b) o segregada (c, d), así como también de los factores propios cada una de estas dos divisiones, como el grado de ordenamiento en estructuras mezcladas y la posición de núcleo o coraza de los metales en estructuras segregadas. Aquí, la naturaleza de las especies involucradas y el método de síntesis juega un papel importante para la obtención del catalizador. En este marco, cuando la fuerza de enlace de los metales con el soporte es similar y la interacción A-B es más fuerte que la interacción A-A y B-B, entonces se promueve el mezclado; de lo contrario la estructura obtenida es una segregada [83].

1.2.2. Catalizadores bimetalicos a base de Cobre

Dentro del campo de estudio de los catalizadores bimetalicos, los basados en metales nobles (por ejemplo, Rh y Pt) presentan excelentes propiedades catalíticas en varias reacciones; sin embargo, los principales inconvenientes son que estos metales son muy caros y su disponibilidad es limitada [99]. Por el contrario, los catalizadores basados en Cu son atractivos no sólo por la gran abundancia natural y el bajo costo, comparativamente,

del cobre [43], sino también por sus buenas propiedades catalíticas en una amplia gama de reacciones como la oxidación de CO , la síntesis de alcoholes (Fischer-Tropsch) y el desplazamiento de agua-gas (WGS) [152].

El Cobre tiene un alto interés catalítico lo que contribuye a que sea utilizado en una amplia gama de reacciones [21]. Se trata de un metal de transición 3d que tiene la capacidad de tener diferentes estados de oxidación (Cu^0 , Cu^{1+} y Cu^{2+}), es decir, es polivalente. En catalizadores soportados, las especies cobre que pueden ser oxidadas o reducidas, dependiendo de la reacción, se convierten en la fase activa. Dicho de otra manera, la reactividad de las moléculas adsorbidas puede ser a través de diferentes vías, ya que el cobre se presenta en múltiples estados de oxidación [66]. En otras palabras, dependiendo de la reacción, las especies de cobre reducidas u oxidadas se convierten en la fase activa en los catalizadores soportados. Por ejemplo, en su forma de óxido, que normalmente existe como CuO , promueve el mecanismo de Mars-van Krevelen, que es importante para las reacciones de oxidación, en donde como primer paso el cobre oxidado es capaz de liberar un O reticular para formar CO_2 . En el otro extremo están los catalizadores de metales nobles que son muy efectivos para la oxidación de CO ; entre ellos los de Pd tienen un comportamiento bastante atractivo, sin embargo, tiene un alto costo y relativa poca abundancia [163].

Indagando en la literatura, se pueden encontrar ejemplos en los que sistemas bimetálicos compuestos por cobre y otro metal de transición abundante como el níquel (es decir, Cu-Ni) [134] [112], o incluso el cobre con un metal noble como el paladio (es decir, Cu-Pd) [75] [29], muestran mejores propiedades catalíticas que sus homólogos monometálicos, por ejemplo, en la hidrogenación del CO_2 o en la reacción de desplazamiento gas-agua, WGS.

La mejora de las propiedades catalíticas de los sistemas bimetálicos basados en Cu se asocia, la mayoría de las veces, a los efectos sinérgicos relacionados con la formación de diferentes tipos de estructuras Cu-M. Existen similitudes en algunas propiedades atómicas y estructurales entre el Cu, el Ni y el Pd: configuración electrónica, radios atómicos, estructura cristalina (FCC) y parámetro de red [102]. De acuerdo con las reglas de Hume-Rothery, estas características se consideran esenciales en la formación de soluciones sólidas.

Por lo anterior, la combinación de Cu y Pd en catalizadores manteniendo altos conte-

nidos de Cu, 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. Para la combinación Cu-Ni, el interés radica en que los dos son metales no-nobles lo que disminuiría aún más el costo del catalizador. 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.

En nuestro grupo de investigación hemos estudiado desde hace algunos años, catalizadores de metales soportados a base de metales de transición como Pt, Pd, Ru, Ir, Cu, Ni, Co y sus combinaciones utilizando como soporte al dióxido de cerio, CeO_2 (Ceria) nanoestructurado en varias reacciones de interés ambiental y de producción de hidrógeno a partir de alcoholes o de reacciones de purificación como la reacción PROX y la WGS [20] [82] [17] [104]. El CeO_2 es un soporte que se caracteriza por establecer fuertes interacciones metal-soporte además de ser un soporte activo, es decir que participa en la reacción catalítica. La influencia de la morfología de este soporte en las propiedades de catalizadores monometálicos y sus combinaciones bimetálicas derivan de sus propiedades intrínsecas.

1.3. Catalizadores heterogéneos soportados en dióxido de Cerio (CeO_2)

1.3.1. Propiedades estructurales, fisicoquímicas y catalíticas

La matriz sobre la que se dispersan las partículas metálicas en un catalizador heterogéneo soportado es generalmente un óxido metálico que tiene primero una función estabilizadora para evitar su aglomeración y segundo puede establecer una función sinérgica con las partículas metálicas al interactuar con ellas. Uno de los óxidos metálicos utilizados ampliamente en múltiples áreas de la catálisis heterogénea es el CeO_2 [107].

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 1.8 se presenta la celda unitaria 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+} [130] [114].

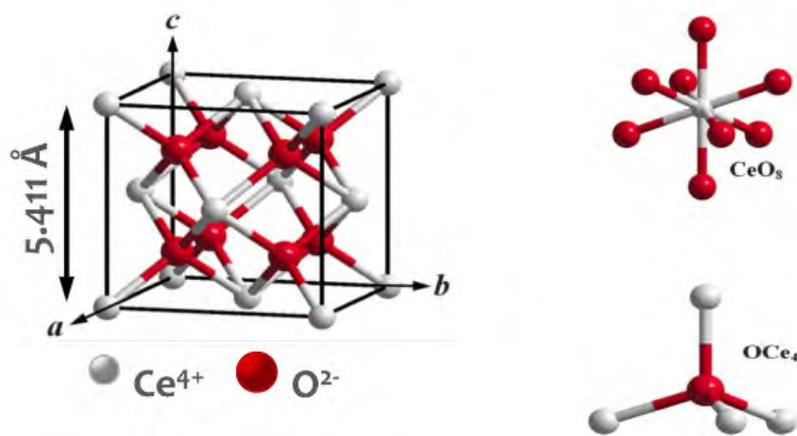


Figura 1.8: Celda unitaria del CeO_2 , a la izquierda se visualizan los átomos, su carga y el valor del parámetro de red; a la derecha se muestra el número de coordinación del Ce y del O, ocho y cuatro, respectivamente. Adaptado de [129].

Los óxidos más estables del Cerio son el CeO_2 y Ce_2O_3 , en los cuales el Ce tiene valencia de 4+ y 3+, respectivamente. Existen también óxidos no estequiométricos con estados de oxidación intermedios, representados como CeO_{2-x} , en estos óxidos la red conserva la estructura tipo fluorita cuando $1,714 < x < 2$. Debido a las diferencias de radio atómico entre el ion Ce^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$) y el Ce^{3+} ($1,14 \text{ \AA}$), existe un cambio en el parámetro de red del óxido y, por lo tanto, en el volumen de la celda unitaria.

El CeO_2 se utiliza como uno de los componentes de los catalizadores de tres vías (TWC), en el reformado de alcoholes, la reacción de desplazamiento gas-agua (WGS) y la reacción de oxidación selectiva (PROX). En estas aplicaciones, el CeO_2 puede ser utilizado como soporte de catalizador, promotor o enteramente como catalizador [98] [139] [128].

1.3.2. CeO_2 nanoestructurado

El tamaño y la morfología de las partículas de Ceria también influye significativamente en las propiedades intrínsecas del CeO_2 y de los catalizadores soportados. En general, se han reportado un conjunto de propiedades fisicoquímicas dependientes del tamaño y la

forma específica de los materiales [148]. Por otro lado, se pueden encontrar revisiones tanto teóricas como experimentales en las que se aborda la relación entre la morfología de la Ceria nanoestructurada y sus propiedades catalíticas relacionadas [141] [93] [103] [155] [55] [25].

De forma general, según la regla de Wulff, los planos cristalinos expuestos del material están determinados por su morfología [71]. En este sentido, las propiedades del CeO_2 dependientes de la forma están relacionadas con el plano superficial específico que expone cada morfología. En otras palabras, las propiedades fisicoquímicas del CeO_2 dependen de la estructura superficial, concretamente, la dependencia se observa con los planos superficiales más estables termodinámicamente de la estructura cúbica de la Ceria (Figura 1.9): $\{111\}$, $\{110\}$ y $\{100\}$.

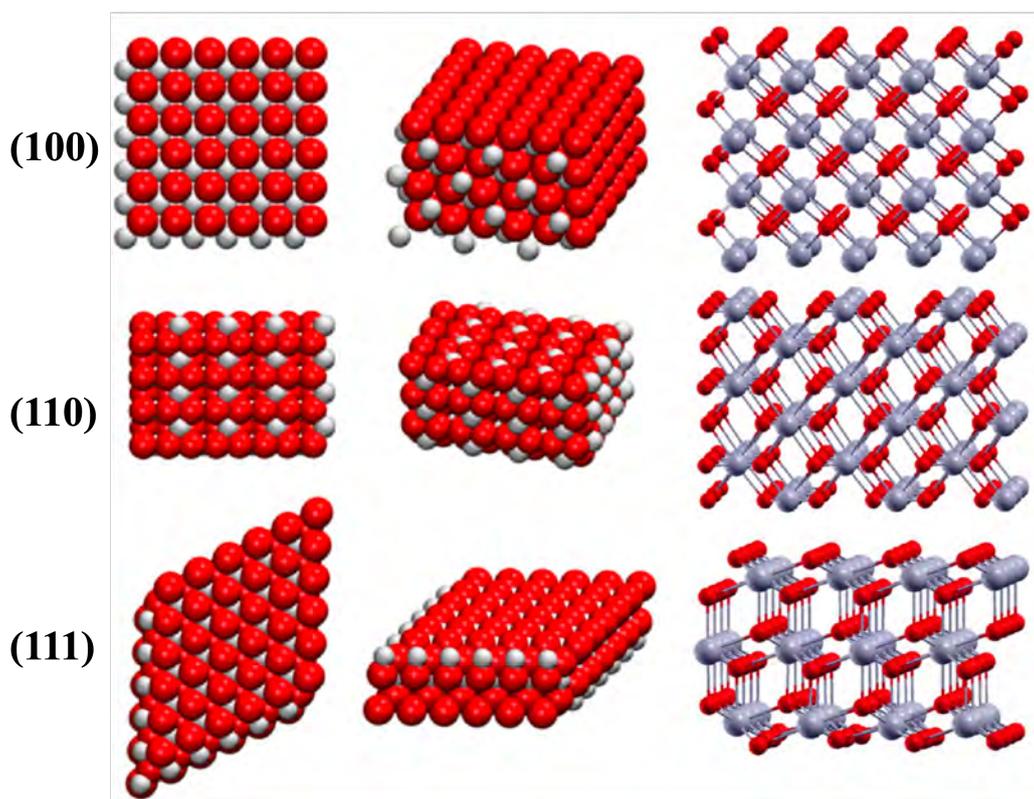


Figura 1.9: Perspectiva desde arriba y de lado de modelos estructurales de los principales planos de bajo índice del CeO_2 : (100), (110) y (111). Las esferas rojas y grises representan iones de O y Ce, respectivamente. Adaptado de [141].

Algunas de las propiedades de estos planos cristalinos de bajo índice del CeO_2 difieren entre sí. Por ejemplo, la estabilidad de la superficie (es decir, la superficie de menor energía), sigue la tendencia: $\{111\} > \{110\} > \{100\}$. Además, la energía necesaria para la formación de una vacante de oxígeno en estas superficies muestra la tendencia: $\{111\} > \{100\} > \{110\}$. En otras palabras, los planos $\{111\}$ son los más estables, pero la generación de vacantes de oxígeno en esta superficie es más difícil; mientras que la estabilidad de los planos cristalinos $\{110\}$ y $\{100\}$ es menor, pero las vacantes de oxígeno se forman más fácilmente. Aunque hay más vacantes de oxígeno en los planos $\{110\}$ y $\{100\}$, que son favorables para las reacciones catalíticas, cuando estos sitios (vacantes de oxígeno) no son necesarias para que se produzca la reacción, se puede observar un efecto contrario con las caras $\{111\}$ que muestran una mayor reactividad.

Existe un amplio espectro de morfologías que pueden ser sintetizadas como resultado de un balance delicado entre los procesos cinéticos y termodinámicos que se establecen durante el crecimiento de las partículas del CeO_2 . Cada morfología es identificada por exponer ciertos planos, así como lo ilustrado en la Fig. 1.10. Entonces, la formación de determinada morfología yace en colocar las condiciones adecuadas para favorecer el crecimiento de determinados planos expuestos. La velocidad de crecimiento del cristal en las diferentes direcciones puede cambiarse modificando su anisotropía superficial controlando parámetros como la presión, temperatura, pH, disolvente, concentración y características de los precursores y aditivos [141].

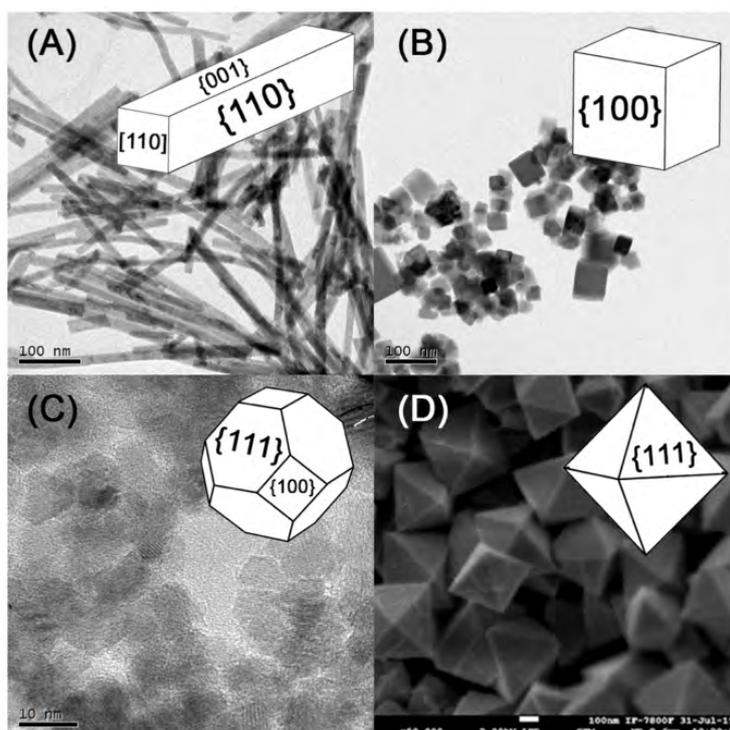


Figura 1.10: Imágenes por microscopía electrónica de CeO_2 nanoestructurado: a) nanobarras, b) nanocubos, c) nanopoliedros y d) nano-octaedros. En el inserto se presenta el modelo geométrico y los planos expuestos. Tomado de [8].

1.3.3. Catalizadores de metales soportados en CeO_2

El papel del soporte es proporcionar la superficie donde se puede depositar la fase metálica activa. Dependiendo de la naturaleza del soporte, éste influiría en la dispersión y estabilización, y también podría participar en la reacción [19]. En este sentido, los catalizadores bimetalicos soportados pueden dividirse en dos grupos, por un lado, las nanopartículas bimetalicas soportadas sobre óxidos inertes como la Silica (SiO_2) o la Alúmina (Al_2O_3) y, por otro lado, los soportados sobre soportes reducibles como la Ceria (CeO_2) o la Titania (TiO_2) [113]. En los soportes reducibles la interacción con el soporte también puede ejercer cierta influencia en las propiedades catalíticas del sistema bimetalico al desarrollar una fuerte interacción metal-soporte [81].

Los catalizadores bimetalicos soportados se han utilizado en una amplia gama de reacciones desde hace ya varios años. Su empleo ha tenido un impacto significativo, por

ejemplo, en el reformado de hidrocarburos para producir gasolina, reemplazando a los catalizadores tradicionales basados en platino [59]. La adición del segundo metal en el sistema bimetalico puede influir en la actividad, selectividad o estabilidad al compáralo con el catalizador monometálico. En este sentido, las propiedades catalíticas del sistema bimetalico superan la combinación de las de los homólogos monometálicos, por lo que estos materiales presentan nuevas características relacionadas con la sinergia entre los componentes [116] [2].

En ciertas ocasiones, el soporte puede contribuir a la actividad catalítica, en esos 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 soporte activo. En la literatura especializada se han reportado cálculos DFT de la oxidación del CO en nanopartículas de Au [67], en el primer caso las nanopartículas son dispersadas sobre un soporte inactivo, aquí la reacción ocurre en la superficie del Au; por otro lado, 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 contenido en la red del soporte del óxido metálico, así como lo esquematizado en la Figura .1.11.

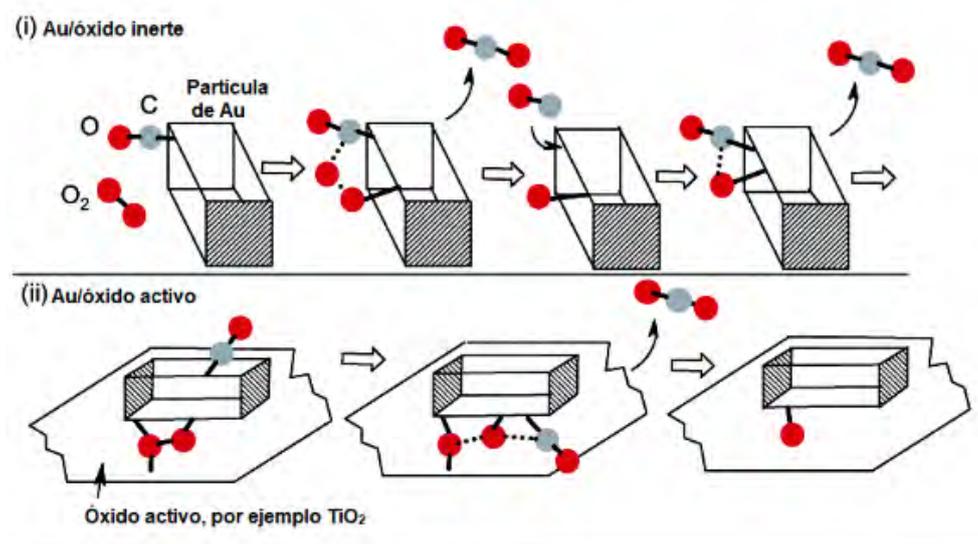


Figura 1.11: Esquema de las posibles rutas de reacción para i) un soporte inerte y ii) un soporte activo. Tomado de [67].

En resumen, la ceria (CeO_2) es ampliamente utilizada y juega un papel muy impor-

tante 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 únicas.

El sistema Cu/CeO_2 ha despertado un gran interés en la catálisis heterogénea debido a sus propiedades catalíticas únicas y a su menor costo con respecto a los catalizadores basados en metales nobles, demostrando su superior actividad catalítica en varias reacciones [66] [135]. La excelente reactividad de este sistema se debe al efecto sinérgico entre el cobre y el CeO_2 ; en particular, este efecto tiene varios fenómenos interrelacionados:

- Perturbaciones electrónicas entre nanopartículas de cobre y ceria.
- Facilitación de la interacción entre los pares redox Cu^{2+}/Cu^{1+} (o Cu^{1+}/Cu^0) y Ce^{3+}/Ce^{4+} .
- Potenciación de la formación de vacantes de oxígeno.
- Mejora de la movilidad y reducibilidad del oxígeno.
- Formación de sitios interfaciales de actividad única.

Dicho sistema se ha utilizado en diferentes reacciones catalíticas, como la oxidación de CO [145] [50] y la oxidación selectiva de CO (CO -PROX) [40], el reformado de alcoholes [6] [53], el desplazamiento de water-gas [105] [51], la producción de metanol [32] [97], la descomposición de N_2O [40] y la reducción de NO por CO [78]. En la mayoría de estos trabajos, el contenido de cobre en los catalizadores está en torno al 5-10% en peso.

Es posible modular las propiedades de los catalizadores basados en Cu para que se adapten a aplicaciones específicas eligiendo el soporte adecuado, ya que la naturaleza del soporte influye en las propiedades catalíticas de los materiales. El uso de CeO_2 es una buena opción para la generación de catalizadores basados en Cu por sus propiedades redox únicas [135].

En el caso específico de la oxidación de CO , se ha reportado que para el sistema Cu/CeO_2 , la reacción depende de los planos superficiales que expone la ceria, dado que se obtienen mejores resultados cuando la morfología es de barras que cuando se encuentra como cubos u octaedros [151]. Por otra parte, también se ha encontrado en la literatura que el sistema Cu/CeO_2 posee mejores propiedades catalíticas cuando la ceria tiene forma

de poliedros, comparada con barras y cubos en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS) [91]. En la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2 , se ha reportado una mejor selectividad y actividad en la ceria en forma de cubos comparada con las barras [78].

En materiales bimetálicos se combinan dos enfoques empleados en el diseño de catalizadores soportados más activos, selectivos y estables: el primero es el uso de dos metales (es decir, nanopartículas bimetálicas); y el segundo es el control de la forma y el tamaño del soporte. Se espera que las propiedades de las nanopartículas bimetálicas depositadas sobre nanoestructuras de CeO_2 bien formadas mejoren de algún modo; sin embargo, hay que tener en cuenta que la complejidad del sistema en el que intervienen diferentes factores, hace que este tipo de catalizadores sea un material bastante difícil de entender por completo. Por lo tanto, en la literatura no hay muchos trabajos relacionados con sistemas bimetálicos en ceria nanoestructurada.

1.4. Monóxido de Carbono (CO)

1.4.1. Interés ambiental y generalidades

Las emisiones más importantes producidas por motores de combustión interna son el monóxido de carbono (CO), los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los hidrocarburos no quemados (H_C), las partículas de carbón, entre otros [27][92]. En el proceso de combustión, el hidrocarburo reacciona con el oxígeno del aire para producir energía en forma de calor, dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua; lo anterior corresponde a un proceso de combustión completa. Sin embargo, una estequiometría de entrada incorrecta entre los reactivos contenidos en el aire y el combustible, impurezas, así como temperaturas de combustión no adecuadas, son causas de la formación de productos secundarios, tales como los ya mencionados.

Las principales fuentes de estos contaminantes son los procesos industriales, los vehículos automotores que utilizan como combustible gasolina o diésel, la incineración de materia orgánica y los incendios forestales y urbanos. Los procesos industriales y los vehículos automotores son responsables de aproximadamente el 80% de las emisiones de Monóxido de carbono a la atmósfera [123] [136] [110].

El CO contribuye indirectamente a la formación de ozono nocivo (O_3) en la troposfera. El O_3 es uno de los contaminantes atmosféricos críticos. En los humanos, la molécula de CO posee una fuerte afinidad por la hemoglobina en el torrente sanguíneo, lo que puede resultar en una intoxicación después de inhalarlo. El mecanismo de intoxicación es el reemplazo de la molécula de Oxígeno unida a la hemoglobina formando oxihemoglobina ($COHb$) que causa una disminución de la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre [108]. La toxicidad del CO a menudo se le atribuye a que es 230 veces más afín de reaccionar con la Hb de la sangre que con el oxígeno [109].

1.4.2. Adsorción de CO sobre metales de transición.

En el campo de la ciencia de superficies, el Monóxido de carbono es una de las moléculas más ampliamente estudiadas al ser considerada una molécula sonda. La investigación de fenómenos interfaciales ha sido ampliamente expandida gracias a las propiedades de quimisorción y fisisorción de esta molécula.

Las transiciones entre estados vibracionales del CO pueden ser observadas experimentalmente mediante técnicas de espectroscopía infrarroja (IR) y espectroscopía Raman. La base de la espectroscopía Raman es la dispersión inelástica de fotones al interactuar con la muestra, mientras que en la espectroscopía IR, la absorción de luz es el fenómeno implicado. La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de la molécula sólo es posible si el vector del campo eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. En espectroscopía IR, el CO es fácilmente identificable gracias a la intensidad de la banda vibracional del enlace C-O relacionada con su elevado coeficiente de absorción; además, la banda se localiza en una región del espectro libre de otras bandas típicas del material estudiado lo que hace fácil su investigación.

En general, la interacción de la luz con esta molécula es un arma muy poderosa para la caracterización superficial de materiales ya que permite mapear el entorno físico y químico donde se adsorbe la molécula. La interacción del CO con la superficie metálica da lugar a modificaciones en la longitud y fuerza del enlace C-O. Dichos cambios se manifiestan en la frecuencia de vibración del enlace que son fácilmente percibidos por las técnicas antes mencionadas [165] [64].

La Figura 1.12 muestra el diagrama de orbitales moleculares del CO con su correspondiente ocupación electrónica. La configuración electrónica del Carbono y del Oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^2$ y $1s^2 2s^2 2p^4$, respectivamente. Ambos átomos tienen en conjunto diez electrones de valencia (4 electrones del C y 6 del O), estos electrones se distribuyen en los orbitales moleculares que surgen al formar el enlace C-O. Como resultado se obtienen 4 orbitales enlazantes y 1 anti enlazante. La configuración electrónica de la molécula CO en su estado fundamental es: $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2pz})^2$, lo que resulta en un orden de enlace 3 correspondiente a 3 enlaces (uno tipo σ y dos tipo π).

En la Fig. 1.12 también se puede observar al orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). El HOMO ($5\sigma^*$), parcialmente anti enlazante con respecto al enlace CO, tiene mayor densidad electrónica sobre el átomo de carbono que sobre el oxígeno, es por ello que la molécula tiene un momento dipolar pequeño de 0.122 D con el extremo negativo hacia el carbono, a pesar de que el oxígeno es más electronegativo. La distribución de densidad electrónica en el orbital $5\sigma^*$ tiene consecuencias en el papel que desempeña este HOMO en la formación del enlace entre el CO y un metal [115] [61].

Un hecho fundamental es que el Monóxido de carbono se adsorbe sobre todos los metales de transición [118]. El enlace C-metal ocurre según el mecanismo dador-aceptor del modelo desarrollado por Blyholder [15], en donde ocurre un enlace sinérgico. El CO cede un par de electrones de su HOMO a los niveles electrónicos vacíos de la banda “d” del metal (movimiento electrónico $C \rightarrow M$). Por su parte, el metal dona (retrodonación) densidad electrónica desde los niveles electrónicos llenos de su banda “d” al LUMO ($2\pi^*$) del CO (movimiento electrónico $C \leftarrow M$). Debido a que el LUMO es fuertemente anti enlazante y lo suficientemente bajo en energía para actuar como un buen aceptor e interactuar con orbitales “d”, el átomo del metal alcanza una configuración de gas inerte debida a esta donación de sus electrones de valencia.

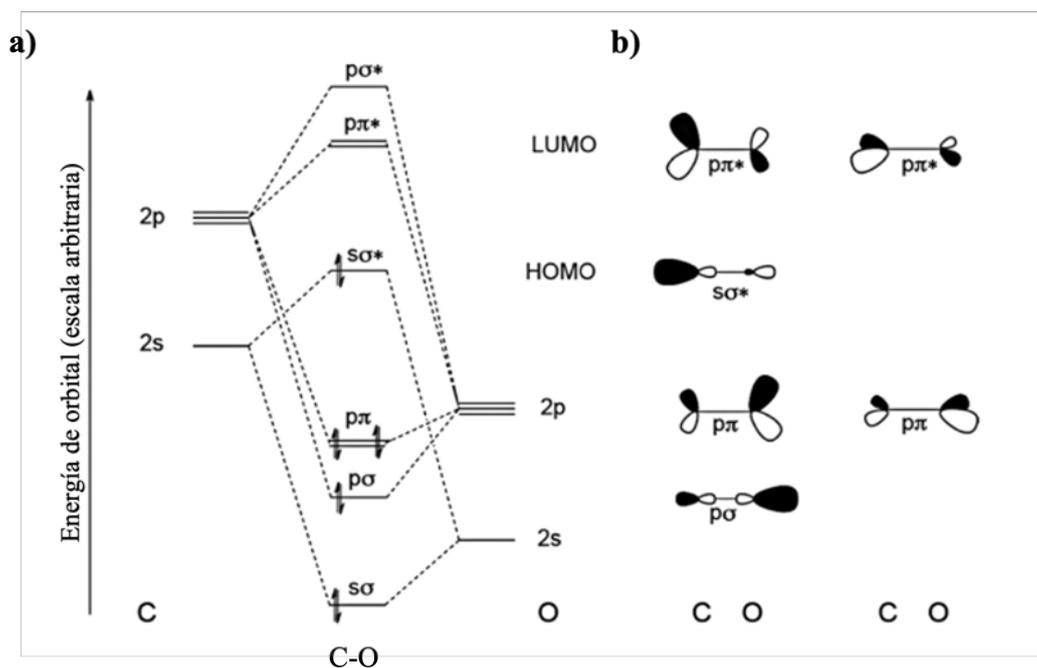


Figura 1.12: a) Diagrama de orbitales moleculares del CO. b) Forma esquemática de los orbitales moleculares del CO. Modificada de [109].

El enlace CO-metal se puede representar mediante el híbrido de resonancia $M - C \equiv O \leftrightarrow M = C = O$. Aquí, un hecho significativo es que cuanto mayor retrodonación haya hacia los orbitales $2\pi^*$, en el enlace C-metal, entonces este se asemejará más a la forma resonante $M=C=O$. Lo anterior es debido a que al quitar electrones del orbital $5\sigma^*$ se favorece el enlace C-O, mientras que, de manera contraria, agregar electrones a orbitales al $2\pi^*$ lo debilita. Este hecho implica que cuanto más fuerte sea el enlace C-metal, más débil será el enlace C-O y la distancia de enlace aumentará. En algunos casos cuando la interacción con el metal es muy fuerte, ocurre una ruptura del enlace C-O, en consecuencia, la adsorción disociativa en átomos de C y O [16] [132] [35].

Tanto de manera experimental, como gracias a cálculos teóricos, se puede observar una disminución en la fortaleza del enlace C-O gracias a técnicas de caracterización como la espectroscopía IR, donde se da cuenta de una disminución en la frecuencia de vibración $\nu(CO)$ proporcional al número de enlaces carbono-metal. Afortunadamente, estos cambios en la frecuencia de vibración del CO permiten identificar la presencia de ligandos de CO en diferentes modos de enlace a la superficie del metal. Entonces, diferentes movimientos de

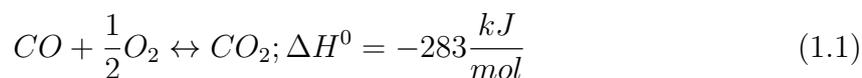
vibración de una molécula tendrán diferentes frecuencias de vibración: los elongamientos de enlace son las vibraciones de mayor energía, los movimientos angulares tienen una energía menor y los movimientos de torsión son aún más bajos.

Desde un punto de vista teórico, la vibración de enlaces entre átomos se describe mediante un potencial de Morse en el que hay una cuantización en los estados vibracionales, sin embargo, una buena primera aproximación puede ser la de un oscilador armónico, para el cual el comportamiento es muy parecido para transiciones al primer estado excitado y distancias pequeñas con respecto a la posición de equilibrio [153] [165]. Las frecuencias calculadas mediante métodos computacionales de primeros principios (métodos Ab Initio) y una aproximación del oscilador armónico cuántico tienden a ser un 10% más altas al comparar el potencial armónico calculado y el potencial real, excepto para las frecuencias muy bajas [165].

1.4.3. Oxidación catalítica del CO

Las actividades humanas han alterado de manera considerable la cantidad de CO atmosférico, principalmente a través de máquinas que aprovechan la combustión de combustibles fósiles como proveedor de energía. La oxidación catalítica de CO se ha estudiado ampliamente para reducir dicha emisión. En vehículos automotores los gases de combustión interna se procesan previo a su liberación a la atmósfera mediante un convertidor catalítico de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés) que promueve la oxidación de gases contaminantes. Sin embargo, existen algunas limitaciones que condicionan la eficiencia del TCW. Los catalizadores tienen una temperatura óptima requerida y no es hasta que se alcanza esta temperatura que el proceso catalítico ocurre de manera efectiva. En catalizadores convencionales utilizados en los TWCs esta temperatura es muy alta por lo que la concentración de CO emitido durante el proceso de calentamiento es elevada. Por otro lado, es bien sabido que la mayor parte de CO emitido por los automóviles es expulsado durante el período de arranque frío ($T < 20\text{ }^{\circ}C$) [106] [117] [122]. Por estas razones, el desarrollo de catalizadores para la oxidación de CO eficaces y con una baja temperatura óptima de funcionamiento es una necesidad para mejorar la eficiencia energética y reducir la cantidad de CO emitido a la atmósfera.

La oxidación del CO dada por la reacción general



tiene una secuencia de pasos elementales que ocurren de manera cronológica de acuerdo con el tipo de catalizador utilizado y las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la reacción. Dentro de este marco, se han propuesto dos mecanismos de oxidación de CO : (i) Langmuir-Hinshelwood (L-H) en el que ambos reactivos, el CO y el O_2 , se adsorben en la superficie del catalizador y reaccionan en la superficie para formar el producto, CO_2 [36], y (ii) Eley-Rideal (E-L) en el que alguno de los dos reactivos permanece en la fase gas y el otro se adsorbe en la superficie [34] [127].

El mecanismo L-H asume que el CO se adsorbe en la superficie del catalizador mientras que el O_2 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 O_{ads}) se combinan para dar CO_2 que se desorbe de la superficie (Fig. 1.13). En el mecanismo E - L, el CO reacciona con el O ads desde la fase gaseosa, es decir, sin adsorberse, para producir CO_2 (1.13).

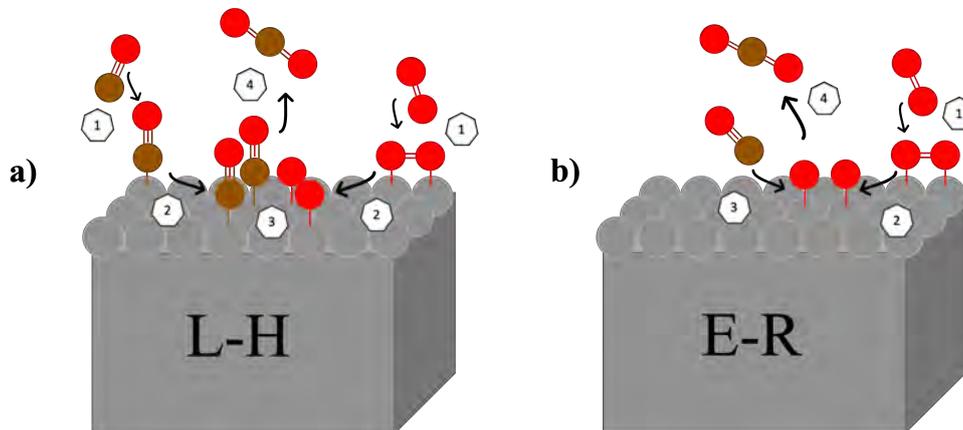


Figura 1.13: Mecanismos generales para la oxidación del CO : a) Langmuir-Hinshelwood (L-H) y b) Eley-Rideal (E-L).

En la literatura especializada se muestra que los catalizadores para la reacción de oxidación del CO incluyen, o metales nobles como Pd, Pt y Au, o metales de transición (MT) como el Cu, el Co o el Mn. Pueden ser catalizadores monometálicos o sus combinaciones

bimetálicas. Los catalizadores a base de metales nobles tienen en su contra el precio de los metales. Los catalizadores a base de MT tienen la ventaja competitiva de ser más baratos, sin embargo, en general no tienen una actividad muy alta y son sensibles al H_2O [16].

Capítulo 2

Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

La adición de un segundo metal (Pd o Ni) y la interacción de las nanopartículas con el soporte CeO_2 nanoestructurado, producirá modificaciones en las propiedades fisicoquímicas de catalizadores de Cu soportado.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición del segundo metal y de la morfología del soporte en las propiedades fisicoquímicas de catalizadores $CuPd$ y $CuNi$ de bajo contenido metálico soportados en CeO_2 nanoestructurado.

2.2.2. Objetivos particulares

1. Síntesis de CeO_2 con morfología de cubos, por medio del método hidrotermal.
2. Preparación de nano catalizadores $CuPd$ y $CuNi$ depositados sobre CeO_2 con morfología de cubos y CeO_2 comercial con morfología de poliedros.
3. Caracterizar las propiedades estructurales, de reducción, texturales y la dispersión

utilizando diversas técnicas de caracterización.

4. Caracterizar las propiedades superficiales de los catalizadores usando la adsorción de *CO* seguida por DRIFTS.

5. Estudiar las propiedades catalíticas en la oxidación de *CO*.

6. Realizar un estudio teórico exploratorio de cúmulos *CuPd* en fase gas (no soportados) con un número de átomos de 5 y su interacción con el *CO*.

Capítulo 3

Metodología experimental

En este capítulo se presenta la metodología seguida, tanto para la síntesis de los materiales, como su posterior caracterización.

3.1. Preparación de soportes y catalizadores

La primera serie de catalizadores analizados en este documento utiliza CeO_2 comercial (Alfa Aesar Cat. No. 43136) como soporte. Este soporte recibió un pretratamiento de calcinación a $500^\circ C$ durante 6 h utilizando dos rampas de calentamiento: la primera de $5^\circ C/min$ de temperatura ambiente hasta $120^\circ C$ permaneciendo 1 h a esta temperatura y la segunda, con una tasa de calentamiento de $10^\circ C/min$ hasta los $500^\circ C$ durante 6 h. Por otro lado, la segunda serie de catalizadores estudiada utilizó una ceria nanoestructurada con morfología de cubos. Para facilitar la identificación de los diferentes materiales, aquellos donde el soporte es CeO_2 comercial Alfa Aesar se designan con el término $CeO_2\alpha$ y para los soportados en CeO_2 cubos que exponen planos de la familia $\{100\}$ se usa la notación $CeO_2(100)$.

Los precursores metálicos utilizados en la preparación de los catalizadores fueron los siguientes: $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ (Aldrich Cat. No. 467855), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Cat. No. 203874), $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich Cat. No. 76070). Agua desionizada (Hycel Cat. No. 6543) fue utilizada en todas las síntesis para la disolución de los precursores metálicos y la impregnación del soporte.

3.1.1. Síntesis de CeO_2 nanoestructurado con morfología de cubos

Se sintetizó CeO_2 nanoestructurado con morfología de cubos por vía hidrotermal usando como precursor al $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Cat. No. 238538) y al $NaOH$ (Macron Prod. No. 7708) como agente precipitante. A 60 mL de una disolución de $NaOH$ (9M) se le agregaron por medio de goteo con bureta, 40 mL de una disolución acuosa (0.2M) del precursor conteniendo Ce manteniendo agitación constante durante 1 h a temperatura ambiente. Una vez obtenido el precipitado, la mezcla fue llevada a un contenedor de teflón y posicionada dentro de un reactor Parr. Con el horno precalentado a 160 °C, se colocó el reactor al interior por 8 h. Al término del tiempo de reacción, después de sacar el reactor del horno, se procedió a un enfriamiento bajo chorro de agua constante durante 20 min. La mezcla heterogénea resultante fue lavada con agua desionizada, desde un pH inicial de 14 hasta uno final de 7. El sólido húmedo resultante se secó durante 12 horas a una temperatura de 70°C utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min y un flujo de aire de 30 mL/min. Finalmente, el sólido fue calcinado usando dos rampas de calentamiento: la primera de 5°C/min hasta una temperatura de 120°C por 30 min y la segunda de 10°C/min hasta los 600°C durante 4 h.

3.2. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$ fueron preparados por el método de impregnación húmeda. Los catalizadores de la serie CuPd tienen una carga metálica total (monometálicos o bimetálicos) de 1 % en peso (1 wt. %). Los catalizadores bimetálicos de la serie CuNi soportados en $CeO_2\alpha$ y sus respectivos monometálicos fueron preparados con una carga metálica total de 1.5 % en peso. La mayor carga metálica para esta serie se debió al hecho que el Ni es mucho menos activo que el Pd [56]. Adicionalmente se preparó una serie de catalizadores CuNi soportados en $CeO_2(100)$ al 1 % en peso de metal total. El contenido metálico nominal se presenta en la Tabla 3.1. En el apéndice A se muestra a manera de ejemplo el cálculo detallado para un catalizador monometálico y uno bimetálico.

Tabla 3.1: Contenido metálico nominal en % en peso de catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$.

Muestra	Contenido metálico (wt. %)				Familia
	Cu	Ni	Pd	Total	
1%Cu/ $CeO_2\alpha$	1	-	-	1	CuPd
1%Pd/ $CeO_2\alpha$	-	-	1	1	
1%Cu ₄ Pd ₁ / $CeO_2\alpha$	0.71	-	0.29	1	
1,5%Cu/ $CeO_2\alpha$	1.5	-	-	1.5	CuNi
1,5%Ni/ $CeO_2\alpha$	-	1.5	-	1.5	
1,5%Cu ₄ Ni ₁ / $CeO_2\alpha$	1.21	0.28	-	1.5	
1,5%Cu ₃ Ni ₂ / $CeO_2\alpha$	0.92	0.57	-	1.5	
1%Cu/ $CeO_2(100)$	1	-	-	1	CuPd
1%Pd/ $CeO_2(100)$	-	-	1	1	
1%Cu ₄ Pd ₁ / $CeO_2(100)$	0.71	-	0.29	1	
1%Ni/ $CeO_2(100)$	-	1	-	1	CuNi
1%Cu ₃ Ni ₂ / $CeO_2(100)$	0.61	0.38	-	1	

Para la impregnación de los soportes, la cantidad necesaria de precursor metálico fue disuelta completamente en agua desionizada. Se utilizó un volumen de agua mucho mayor al volumen de poro del soporte de ahí la denominación impregnación húmeda del soporte. El soporte disperso en agua desionizada se mantiene en agitación en un matraz de 3 bocas colocado en un baño de aceite a una temperatura constante de 67°C y la disolución conteniendo al precursor metálico fue agregada gota a gota. Para la síntesis de catalizadores bimetalicos, la impregnación gota a gota de las disoluciones de los dos metales se realizó simultáneamente. La evaporación del disolvente toma alrededor de 1 h. Finalmente, el sólido resultante se calcinó durante 4 h a 400°C en flujo de aire seco constante de 30 mL/min.

3.3. Técnicas de caracterización de los materiales

3.3.1. Adsorción física de nitrógeno

Se utilizó un equipo Quantachrome Autosorb MP-1, para llevar a cabo la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. El tratamiento previo de los catalizadores incluyó de una etapa de desgasificación de la muestra (50 mg) al vacío a 200 °C durante 2 h. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C fueron obtenidas y

el método de análisis para el cálculo del área específica fue el de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.3.2. Microscopía electrónica

La comprobación de la morfología de los soportes y la caracterización de los catalizadores para determinar el tamaño de partícula de la fase activa fue llevada a cabo usando técnicas de microscopía electrónica. La identificación de morfología fue llevada a cabo principalmente por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), mientras que las mediciones del tamaño de partícula y de estructura cristalina de los soportes fueron realizadas por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

Para el análisis por TEM, todas las muestras en polvo secas fueron esparcidas finamente sobre un rejilla de Cu recubierta de carbono Lacey. Se utilizó un microscopio electrónico analítico modelo JEOL 2010F trabajando con una potencia de aceleración de los electrones de 200 KeV y equipado con un detector anular de contraste Z. Para el análisis por SEM, el polvo seco fue colocado en un porta-muestras cilíndrico de aluminio. Las imágenes SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de alta resolución modelo JSM7800F (JEOL), trabajando con un voltaje de aceleración 15 KV.

3.3.3. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis de la composición química de los catalizadores se realizó por EDS utilizando un detector modelo $X - max^n$ (Oxford instruments) con una ventana de Berilio de 50 mm, el cual está acoplado al microscopio electrónico de alta resolución modelo JSM7800F (JEOL). El voltaje de aceleración fue 15 KV. Las muestras en polvo secas fueron esparcidas con aire comprimido en cintas de carbón amorfo que se situó en la superficie de barriles portamuestras de aluminio. Se eligieron 10 regiones de manera aleatoria para los análisis y los resultados fueron promediados para obtener la composición química de cada muestra.

3.3.4. Difracción de rayos X de polvos

La información cristalográfica los materiales, tal como el tamaño de cristalito, los parámetros de red y fases presentes fue obtenida usando la difracción de rayos X de las

muestras polvo.

El análisis fue realizado a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker AXS D8, usando radiación $Cu-k\alpha$ por medio del cátodo de Cu y un detector de múltiples de celdas de silicio (Bruker, Linxeye). Las muestras en polvo se colocaron en un porta-muestras y fueron irradiadas con una potencia de 40 KV y 35 mA. El equipo está configurado utilizando la geometría de Bragg-Brentano, por lo que las mediciones de las intensidades de difracción se obtuvieron en el intervalo del goniómetro vertical de $4-110^\circ$, con un paso 2θ de 0.019° y un tiempo de paso de 36 seg.

La ecuación de Scherrer (Ec. 3.1) fue utilizada para el cálculo del tamaño de cristalito, mientras que la ecuación de Bragg (Ec. 3.3) se utilizó para la obtención del parámetro de red, en ambos casos refiriéndose al CeO_2 .

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (3.2)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

En la ec. 3.1, K es el factor de forma (0.9) asociado al equipo, λ la longitud de onda de los rayos X (1.5418 \AA para $Cu-k\alpha$), β es la anchura de la línea a media altura de la intensidad máxima (FWHM), θ es el ángulo de Bragg y t es el tamaño de cristalito. Por otro lado, en la ec. 3.3, d_{hkl} es la distancia interplanar, "a" es el parámetro de red y (hkl) son los índices de Miller asociados a un plano cristalográfico dado.

Para ambos cálculos se utilizaron los planos (111), (200), (220) y (311) los cuales son los planos cristalográficos principales del CeO_2 (así como lo reportado en la tarjeta JCPDS 34-0394). Para los cálculos se realizó un promedio aritmético entre los resultados obtenidos por cada uno de los planos analizados.

3.3.5. Reducción termoprogramada en H_2

El aparato utilizado para el estudio de la deducibilidad de los materiales fue el equipo multitareas ISRI RIG-100. Una masa de 50 mg de cada muestra fueron colocados sobre algodón de cuarzo en un reactor continuo de cuarzo de lecho fijo. Para el análisis cuantitativo de consumo de H_2 durante la reacción de reducción a temperatura programada (TPR) se utilizó un Detector de Conductividad Térmica (TCD). En el caso de catalizadores de Pd se observa la desorción de H_2 proveniente del hidruro de paladio (PdH_4).

Todas las muestras fueron sometidas a un tratamiento *in situ* previo a 300°C en flujo de aire seco (30 mL/min) por 1 h. Posteriormente el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente en un flujo volumétrico de 60 mL/min de N_2 puro. El análisis termoprogramado de reducción se llevó a cabo usando una mezcla de gases al 5 % de H_2/N_2 (30 mL/min) desde temperatura ambiente hasta los 450°C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. El agua producida por la reacción de reducción es recolectada en una trampa antes de la entrada de los gases al detector.

Para conocer la cantidad de H_2 consumido por la muestra (área bajo la curva del termograma) se utilizó el factor de conversión $f_{TPR} = 3,85882 \times 10^{-09} \text{ mol } H_2 / \text{área}$. El producto del área bajo la curva y el factor de calibración resulta en el H_2 consumido durante el proceso. El factor de calibración f_{TPR} fue determinado previamente en [8], en donde 25 mg de una muestra patrón 5 % Cu/SiO_2 se utilizaron y relacionaron con el consumo de hidrógeno ($1,96726 \times 10^5$ mol) mediante la reacción de reducción $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$.

3.3.6. Quimisorción de N_2O

La dispersión (Ec. 3.4) y el tamaño de partícula fueron calculados usando la quimisorción de N_2O .

$$D = \frac{SA}{TA} \quad (3.4)$$

En la ecuación anterior, la dispersión D es la relación entre el número de átomos superficiales SA y el número de átomos totales de fase activa, TA .

Mediante una reacción química en la que solo los átomos metálicos superficiales se oxidan siguiendo una ecuación estequiométrica dada, se obtuvo el valor SA y la dispersión de la fase activa en las muestras. En el caso del Cu, es bien sabido [57] que el N_2O reacciona con átomos superficiales de Cu reducido de acuerdo con la ecuación $2Cu + N_2O \rightarrow Cu_2O + N_2$. Para las especies monometálicas de Ni, la estequiometría es la siguiente: $Ni + N_2O \rightarrow NiO + N_2$ [133] y para el Pd, es $Pd + N_2O \rightarrow PdO + N_2$. Típicamente la medición de dispersión para partículas soportadas de Pd se ha hecho usando moléculas como el H_2 [147][9] y el CO [18], sin embargo, se decidió usar la misma metodología que en los otros catalizadores. Para encontrar la dispersión en catalizadores bimetalicos, se utilizaron, por un lado, las ecuaciones químicas antes mencionadas y por otro, la relación molar de los dos átomos metálicos presentes asumiendo que una molécula de N_2O tiene la misma probabilidad de encontrar un átomo del metal A que del metal B, en otras palabras, que los metales están distribuidos de manera homogénea sobre el soporte. Se debe tomar en cuenta el contenido real de metal en el catalizador resultado del análisis por EDS. Para los catalizadores bimetalicos se utiliza la composición metálica experimental para ponderar el consumo de N_2O de cada metal.

Para un experimento típico [7], 100 mg de la muestra fueron colocados sobre un soporte de lana de cuarzo (30 mg) en un reactor de cuarzo de lecho fijo donde se llevó a cabo el tratamiento *in situ*. El tratamiento consistió en una reducción en flujo de 30 mL/min en presencia de una mezcla 10% H_2/He (INFRA) durante 1 hora a 300 °C seguido de una purga con He puro (PRAXAIR) hasta alcanzar los 40°C, tal enfriamiento tomó 1 h. La quimisorción del N_2O se realizó a través de pulsos de 5% N_2O/He (PRAXAIR), donde cada pulso (0.5 mL) fue inyectado a la corriente de gas acarreador He puro en intervalos de 4 minutos, tiempo suficiente para limpiar la superficie del pulso anterior. Para todas las muestras se fijó un número total de 20 pulsos, sin embargo, para aquellas muestras en las que se alcanzó una adsorción total desde los primeros pulsos, se decidió simplemente realizar 2 pulsos más una vez que el consumo de N_2O llegara a cero, reduciendo así el gasto de reactivos y contaminación ambiental por la liberación de gases. La evolución del N_2O fue monitoreada mediante un espectrómetro de masas HIDEN HPR20 QMS rastreando el valor $m/e = 44$ (N_2O). Con base en la estequiometría se conoce el número de átomos metálicos superficiales.

Al conocer el contenido real total de átomos metálicos (EDS) y átomos metálicos

superficiales se calcula la dispersión mediante la Ec. 3.4.

El procedimiento para el cálculo del tamaño de partícula (diámetro partícula) fue basado en [12]. El Anexo A contiene una descripción detallada del cálculo del tamaño de partícula tanto para catalizadores monometálico como bimetálicos.

3.3.7. Adsorción de CO seguida de DRIFTS

La caracterización superficial de los catalizadores fue realizada usando la adsorción de *CO* a temperatura ambiente (25°C). La información de la interacción de esta molécula prueba con la superficie se obtuvo analizando la vibración del enlace C-O usando la espectroscopia FTIR en su modalidad de reflectancia difusa DRIFT en el equipo Thermo Scientific Nicolet iS50 equipado con detector MCT/A trabajando con 128 scans y una resolución de 4 cm^{-1} . Se utilizó una celda PIKE Difuss IR DRIFT con ventana de *KBr* operando en una atmosfera gaseosa y temperatura controlada. Las muestras recibieron un tratamiento de activación *in situ* previo al análisis, como se describirá a continuación.

Previo a los experimentos de adsorción del CO se obtuvo el espectro del solido capturando 256 barridos, en una atmosfera de He puro a 25°C con 20 min de purga previa. Los experimentos fueron realizados utilizando 20 mg de muestra empacada en un contenedor cilíndrico y reducidos *in situ* en un flujo de 5% H_2/He (30 mL/min). El pretratamiento de reducción de los catalizadores de la serie *CuPd* fue a 300 °C por 1 hr, y solo en los de la serie conteniendo Ni (1,5% $Ni/CeO_2\alpha$ y 1% $Ni/CeO_2(100)$) se utilizó una temperatura mayor, 400 °C durante 1 hr. La razón para esta diferencia en la temperatura de reducción se debe a que es sabido que el níquel se reduce a mayor temperatura (ver Sección 4.4) que el cobre y el paladio. Después del tratamiento, la muestra fue enfriada en una atmosfera de He puro en dos etapas: la primera durante 0.5 hr hasta alcanzar los 100 °C; la segunda consistió en un enfriamiento escalonado con pasos de 25 °C hasta alcanzar una temperatura ambiente de 25 °C. En cada una de las temperaturas (100 °C, 75 °C, 50 °C y 25 °C) se se capturó el espectro del sólido.

La adsorción de CO y medición del espectro correspondiente fue realizada con base en los siguientes protocolos:

a) Durante 10 min la muestra estuvo en un flujo de 30 mL/min de una mezcla de 5 % CO/He con purga posterior en He puro (30 ml/min) durante 10 min. Una vez purgado el sistema, se tomaron espectros de manera escalonada cada 25 °C hasta alcanzar los 100 °C manteniendo la temperatura por 1 min para asegurar la estabilidad térmica. Este caso incluye a los catalizadores monometálico basados en metales de transición Cu y Pd. Catalizadores similares de Cu y Pd presentan adsorción espontanea de CO a temperatura ambiente [10] [48].

b) Para los catalizadores mono-metálicos de Ni, el tratamiento de reducción in-situ fue el siguiente: un flujo de 5 % H_2/He (30 mL/min) a 400 °C durante 1 hr. Después del tratamiento, se siguió un protocolo diferente, en el que un flujo de 30 mL/min de 5 % CO/He se introdujo en el sistema durante 1 min; posteriormente se realizó una purga con He puro (30 mL/min) durante 3 min. Una vez purgado el sistema, se registró un espectro a 25 °C. La disminución del tiempo de contacto del CO con la superficie fue para minimizar la formación de carbonilos de níquel volátiles que se incrementan con el tiempo de exposición al gas [44] [41] [88].

El protocolo seguido para los catalizadores bimetálicos Cu-Pd y Cu-Ni fue el descrito en el inciso **a)**. Sin embargo, ya que los catalizadores Cu-Ni contienen Ni, se realizaron experimentos basados tanto en la metodología **a)** como en la **b)** para asegurar que ambos protocolos conducen a las mismas conclusiones. Los resultados de los espectros bimetálicos mostrados en la Sección 4.4 incluyen solo los graficos de los experimentos que siguieron la metodología **a)** en concordancia con los demas espectros y que muestra bandas limpias libres de ruido. Como se verá en la Sección 4.4, los catalizadores bimetálicos 1,5% $Cu_8Ni_2/CeO_2\alpha$, 1,5% $Cu_6Ni_4/CeO_2\alpha$ y 1% $Cu_6Ni_4/CeO_2(100)$ si adsorben CO a temperatura ambiente a través de esta metodología.

3.3.8. Propiedades catalíticas: Reacción de oxidación de CO

La actividad química superficial de los materiales fue estudiada usando la oxidación del CO como reacción prueba. El proceso experimental se llevó a cabo en el equipo ISRI RIG-100 en donde se llevó a cabo la reacción y la detección de los productos utilizando la cromatografía de gases como técnica analítica en un cromatógrafo AGILENT GC 6158. La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo de lecho fijo de cuarzo al

interior de un horno con programación de temperatura. El cromatógrafo está equipado con un detector TCD y una columna capilar HP-PLOT Q que permiten la detección y separación de los gases reactantes y productos de interés (CO , O_2 , CO_2). Un esquema del sistema se presenta en la Figura 3.1.

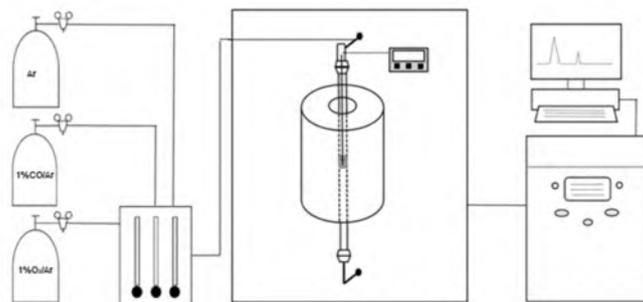


Figura 3.1: Sistema experimental empleado para el experimento de actividad catalítica en la reacción de oxidación del CO . Tomado de [3]

Los materiales recibieron un pretratamiento de reducción *in-situ*, en el que 50 mg del catalizador fueron colocados sobre una cama de lana de cuarzo (20 mg) dentro del reactor y llevados a una temperatura de 300°C durante 1 h en un flujo de 30 mL/min de una mezcla al 10 % H_2/N_2 (INFRA) para luego ser purgada durante 30 min con un flujo de 60 mL/min de Ar (INFRA Cat. No.7440-37-1) hasta llegar a temperatura ambiente. Después del pretratamiento, un análisis cromatográfico de control fue realizado para comprobar que ya no existieran gases de pretratamiento en la corriente gaseosa (H_2).

Para la reacción de oxidación del CO se utilizaron dos corrientes gaseosas ambas a un flujo de 30 mL/min: la primera de composición 1% CO/Ar (PRAXAIR UN1956) y la segunda, de composición 1% O_2/Ar (PRAXAIR 1956). Por lo tanto, $1,2 \times 10^{-5}$ mol/min de CO como de O_2 entraron en reacción siendo el CO el reactivo limitante de acuerdo a la estequiometría de la reacción ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$).

Para la detección de los gases de interés en el cromatógrafo se utilizó Ar (Argón BIP línea especial Grupo Infra No. CAS:7440-37-1) como gas acarreador. Los experimentos se llevaron a cabo a intervalos de 25°C , iniciando a temperatura ambiente y hasta la temperatura donde se alcanzó el 100 % de conversión del CO . En cada una de las temperaturas analizadas con una variación máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$, se realizaron 3 inyecciones al cromatógrafo

de gases para verificar que el catalizador se encuentra en el estado estacionario antes de subir la temperatura de reacción.

El cálculo de la conversión de CO se realizó con base en el consumo del reactivo a cada temperatura de reacción y la cuantificación del área bajo la curva se hace mediante el software integrado en el cromatógrafo. El área bajo la curva de los diferentes picos encontrada en los archivos de salida se relaciona directamente a la concentración de los analitos. En el análisis experimental se calculó la conversión de CO se calculó con base en la ecuación

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{[A]_0 - [A]_R}{[A]_0} \quad (3.5)$$

Donde $[A]_0$ es la concentración inicial de los reactivos (by-pass) y $[A]_R$ es la concentración de los reactivos a la temperatura de reacción.

Capítulo 4

Resultados experimentales

A lo largo de este capítulo se presentan las propiedades fisicoquímicas de los nano catalizadores estudiados. Como se mencionó anteriormente, para facilitar la identificación de los diferentes materiales, aquellos donde el soporte es CeO_2 comercial Alfa Aesar se designan con el término $CeO_2\alpha$ y para los soportados en CeO_2 nanoestructurado con morfología de cubos que exponen planos de la familia 100 se usa la notación $CeO_2(100)$. En todas las Figuras que muestran gráficos se sigue el siguiente código de colores: naranja = Cu, gris = Pd, verde oliva = Ni, rojo = Cu_4Pd_1 y amarillo oscuro = Cu_nNi_m . El color indica el metal soportado en determinado catalizador. La presentación de resultados, tanto en Tablas como en Figuras, se hace por familias de catalizadores. La familia está compuesta por 3 miembros: un catalizador bimetalico soportado en cierto soporte (α o (100)) y los dos catalizadores monometálicos de los metales que componen el bimetalico.

4.1. Caracterización estructural por XRD

La caracterización de las fases cristalinas presentes y la estructura de los nano catalizadores se llevó a cabo usando la difracción de rayos X de polvos (XRD, por sus siglas en inglés). Los patrones de difracción de los materiales ordenados por familias se encuentran en la Fig. 4.1.

En todos los patrones de difracción se observan las señales del CeO_2 que son indentificadas con un asterisco (*) así como el plano al que corresponden. El patrón observado es de una celda cubica centrada en las caras (FCC) y la estructura es tipo fluorita (ceriani-

ta, grupo espacial F_{m-4m}), lo cual está en buen acuerdo con la ficha JCPDS 00-34-0394. Debido a que la totalidad de las señales corresponden al CeO_2 se asume que no hay rastros remanentes de los compuestos utilizados en la síntesis HT ($Ce(OH)_3$), al menos detectados por esta técnica.

En cada uno de los gráficos de la Fig. 4.1 hay una ampliación en la parte superior derecha (inserto). Esta zona ($34-47^\circ$) es representativa de los metales y óxidos de acuerdo con las fichas JCPDS 00-046-1043, 00-004-0836, 00-044-1159, 00-045-0937 y 00-041-1107 (para Pd, Cu, NiO , CuO y PdO , respectivamente) y se utilizó para buscar a los correspondientes metales soportados, sin embargo, ninguna señal significativa fue observada. La ausencia de picos de difracción de estas fases podría indicar, por un lado, una alta dispersión (tamaño de partícula por debajo de la resolución de la técnica, $< 30 \text{ \AA}$) y, por otro lado, que la concentración metálica (1% en peso) está por debajo del límite de detección del equipo. Como se verá de los resultados mostrados en la Sección 4.2, otra técnica arroja como resultado que el tamaño de partícula es de 20 \AA , lo que está en buen acuerdo con la dificultad observar alguna señal.

La Tabla 4.1 muestra información sobre el tamaño de cristalito y parámetro de red del CeO_2 obtenidos con base en la metodología descrita en la Sección 4.3 y la Fig. 4.1. En general, el tamaño de cristalito del CeO_2 cubos es mayor que el de CeO_2 comercial α . Como se verá más adelante, este resultado esta en buen acuerdo con el área específica de los materiales determinada por adsorción física de N_2 . En la serie soportada en $CeO_2\alpha$, el parámetro de red de la Ceria disminuye en el caso del catalizador monometálico de Ni y del bimetálico $1,5\%Cu_4Ni_1$, mientras que en el bimetálico $1\%Cu_4Pd_1$ el valor aumenta. Por su parte, en la familia soportada en $CeO_2(100)$, la tendencia general es a presentar un valor de parámetro de red mayor en los catalizadores en comparación al correspondiente soporte.

La disminución del parámetro de red en los catalizadores de Ni y Cu_4Ni_1 soportados en ceria Alfa podría deberse a la generación de un defecto por sustitución del ión Ce^{4+} (0.92 \AA) por un ion metálico, ya sea de Cu^{2+} (0.72 \AA) o de Ni^{2+} (0.69 \AA), obteniéndose así una solución solida $M_xCe_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ [138] [74]. El incremento en el parámetro de red del CeO_2 en la familia de catalizadores soportados en $CeO_2(100)$ podría explicarse asumiendo la presencia en estas muestras de una mayor proporción de iones Ce^{3+} reducido

con un radio atómico de 1.03 Å. Lo anterior es relacionado con la facilidad de la superficie expuesta del soporte (100) de generar vacancias de oxígeno, como lo descrito en la sección 1.3, lo cual provoca simultáneamente la reducción de los átomos de Cerio, de Ce^{4+} a Ce^{3+} [131].

Tabla 4.1: Tamaño de cristalito y parámetro de red del CeO_2 en los diferentes materiales.

Catalizador	Tamaño de cristalito (Å)	Parametro de red (Å)
$CeO_2\alpha$	745	5.421
$CeO_2(100)$	805	5.421
1%Cu/ $CeO_2\alpha$	637	5.421
1%Pd/ $CeO_2\alpha$	784	5.421
1%Cu ₄ Pd ₁ / $CeO_2\alpha$	735	5.422
1,5%Cu/ $CeO_2\alpha$	731	5.421
1,5%Ni/ $CeO_2\alpha$	798	5.420
1,5%Cu ₄ Ni ₁ / $CeO_2\alpha$	680	5.421
1,5%Cu ₃ Ni ₂ / $CeO_2\alpha$	795	5.421
1%Cu/ $CeO_2(100)$	814	5.424
1%Pd/ $CeO_2(100)$	844	5.424
1%Cu ₄ Pd ₁ / $CeO_2(100)$	746	5.424
1%Ni/ $CeO_2(100)$	777	5.423
1%Cu ₃ Ni ₂ / $CeO_2(100)$	886	5.423

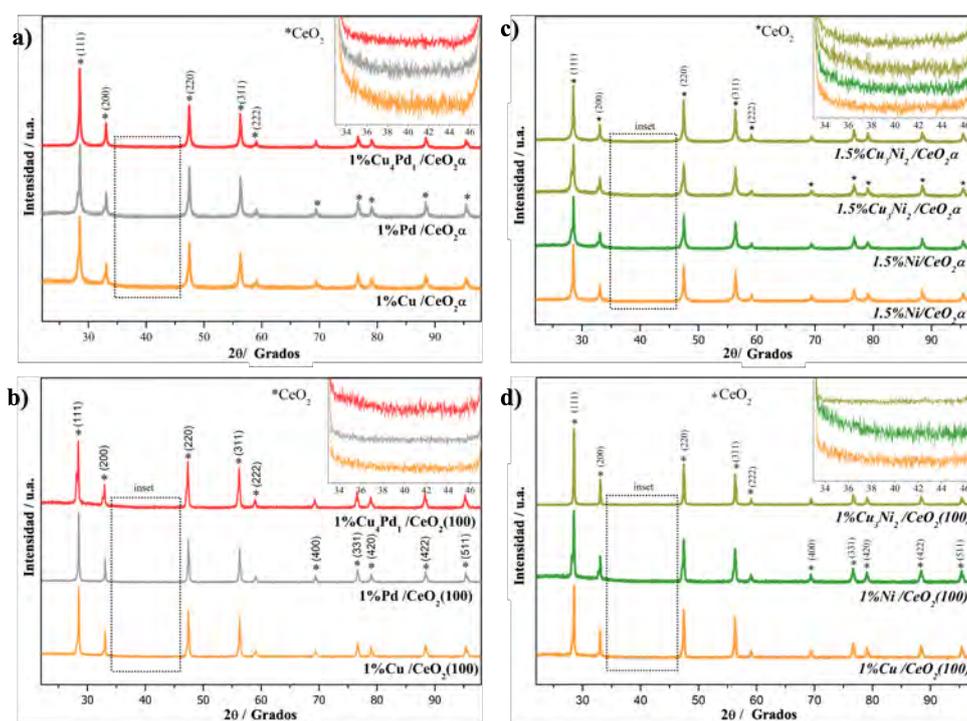


Figura 4.1: Patrones de difracción de rayos X de las familias de catalizadores en polvo calcinados: **a)** $CuPd/CeO_2\alpha$, **b)** $CuPd/CeO_2(100)$, **c)** $CuNi_2/CeO_2\alpha$ y **d)** $CuPd/CeO_2(100)$.

4.2. Caracterización morfológica y microestructural por microscopía electrónica

La morfología de los soportes fue analizada a través de SEM y TEM. Para el $CeO_2\alpha$, Fig. 4.2a a la izquierda se observa un conglomerado de partículas con morfología redondeada, y a la derecha un micrografía donde pueden ser localizadas partículas irregulares del orden de los 10-30 nm; mientras en la Fig. 4.2b se muestra una micrografía de baja amplificación del soporte de $CeO_2(100)$ preparado por vía hidrotermal a $160^\circ C$, así como también se observa que el tamaño de lado de cubo varía entre los 50 y 100 nm.

En algunos trabajos experimentales del grupo de investigación [3] se han observado micrografías TEM de muestras de Ceria comercial (Alfa Aesar Cat. No. 43136) con un tratamiento de calcinación idéntico al llevado a cabo aquí, en este, se sugiere que las partículas de CeO_2 presentan una morfología tendiente a poliedros con planos de la familia

{111} mayormente expuestos.

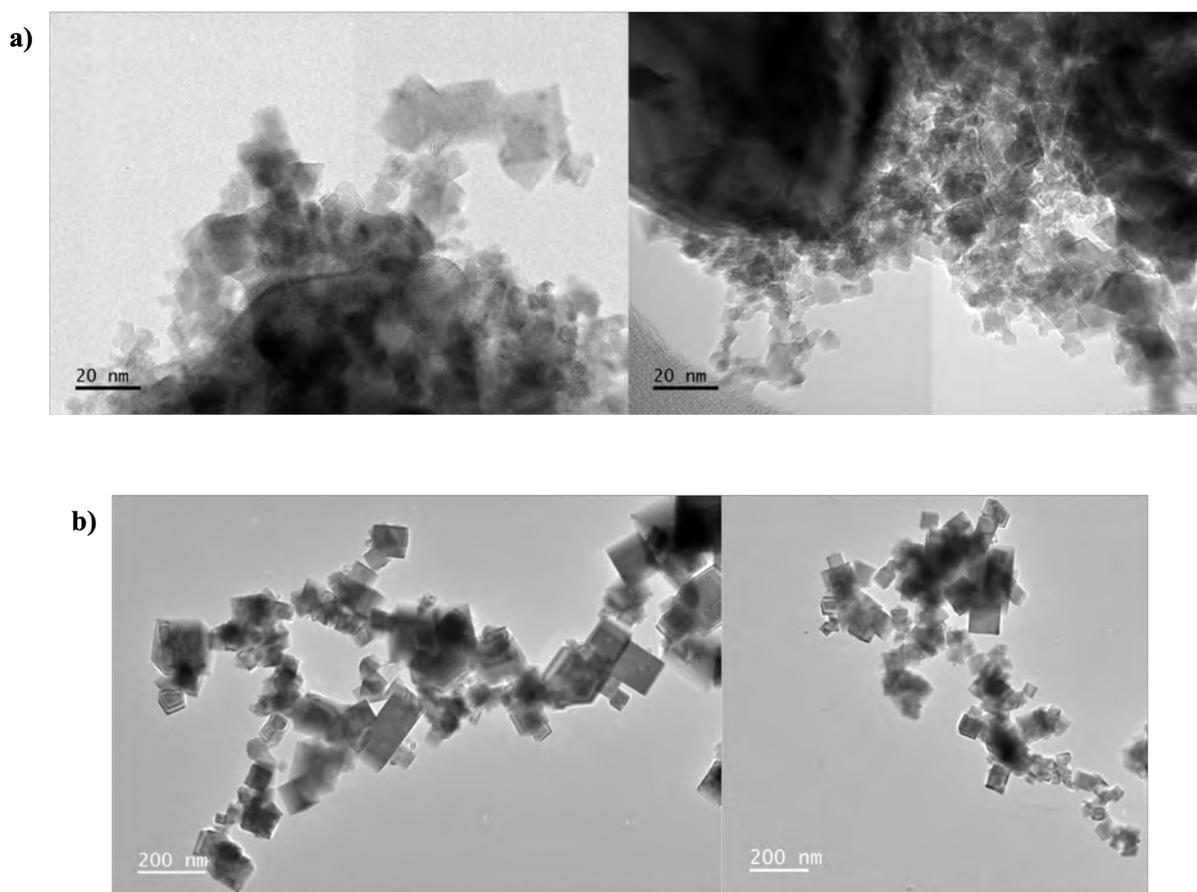


Figura 4.2: Imágenes TEM de los dos soportes de CeO_2 utilizados para la síntesis de nanocatalizadores: a) $CeO_2\alpha$ y b) $CeO_2(100)$.

La identificación de los planos cristalinos expuestos característicos del CeO_2 cubos de los catalizadores ya soportados así como la de nanopartículas metálicas fue realizada a través de HRTEM.

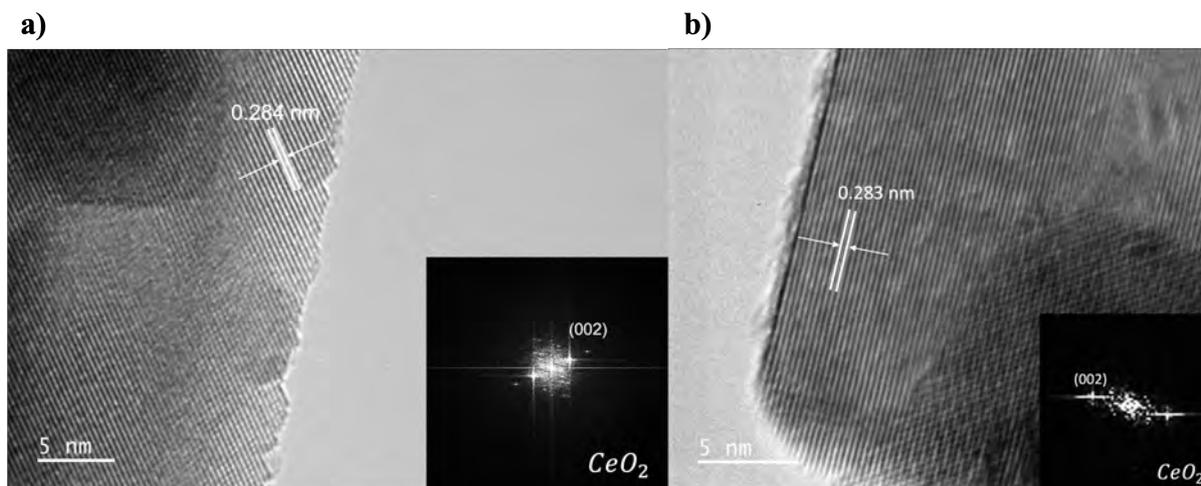


Figura 4.3: Identificación de planos característicos del CeO_2 cubos despues de impregnación de metales en a) $1\%Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$ y b) $1\%Pd/CeO_2(100)$

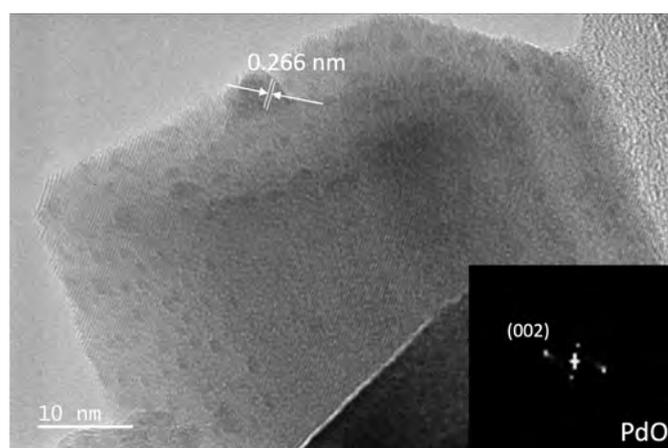


Figura 4.4: Identificación de una de las nanopartículas de Paladio más grandes soportadas en CeO_2 cubos: PdO en el catalizador calcinado $1\%Pd/CeO_2(100)$

La Fig. 4.3 Se observa la presencia de planos cristalinos asociados al soporte CeO_2 , en ambas imagenes, a) y b), se observa un catalizador bimetálico a la izquierda y uno monometálico a la derecha. En la Fig. 4.4 se presenta al catalizador $1\%Pd/CeO_2(100)$ calcinado donde se observan partículas de fase activa Pd en la forma de PdO con la medición de distancias interplanares. La caracterización de los planos cristalográficos se logró mediante un análisis de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) eligiendo una ventana que comprendiera el área de interés. En cada uno de los incisos de las dos figuras

se muestra un inserto proveniente de la FTT acompañado de la especie química y los planos identificados.

En todos los casos se observó la presencia de CeO_2 con estructura tipo fluorita (como lo reportado en la tarjeta JCDPS n. 00-34-0394). En la Fig. 4.3 se observa la presencia de los planos $\{002\}$ en la superficie del soporte característica del CeO_2 con morfología de nanocubos, este plano se identifica con el $\{100\}$ que es el que se menciona en la literatura cuando se habla de nanocubos de CeO_2 [141]. La distancia interplanar observada en la Fig. 4.3 **a** y **b** es de $0,283nm$.

La Fig. 4.4 muestra un análisis FFT de una de las partículas de PdO del catalizador $1\%Pd/CeO_2(100)$. Esta partícula tiene un diámetro aproximado ~ 5 nm, entonces, al compararla con el tamaño promedio descrito en la Sección 4.3 (3.1 nm), es evidente que se trata de una partícula grande. A través de este análisis se identifican los planos cristalinos $\{002\}$ del PdO que poseen una distancia interplanar de $0,266nm$, lo que está en acuerdo con la tarjeta JSDPS n. 00-041-1107.

4.3. Propiedades texturales

El área específica de los catalizadores, así como el tamaño promedio de poro fueron obtenidos aplicando el algoritmo BET a las isotermas de adsorción física de N_2 según la metodología descrita en la Sección 3.3.6. Los resultados se presentan en la Tabla 4.2.

Se puede observar que los soportes ceria tienen diferente área específica; mientras el valor para $CeO_2\alpha$ es de $73 m^2/g$, para la $CeO_2(100)$ es casi siete veces menor ($11 m^2/g$). El diámetro promedio de tamaño de poro en ambas muestras permite clasificarlos como sólidos mesoporosos con base en la clasificación de la IUPAC. Cuando los metales se incorporan a los soportes se observa de manera general que el valor del área específica disminuye, manteniéndose las diferencias entre ellos; el área promedio de los catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ se encuentra en el intervalo de 53 a $62 m^2/g$, mientras que el correspondiente a los catalizadores soportados en $CeO_2(100)$ es de alrededor de los $10 m^2/g$. El bloqueo de poros por nanopartículas al incorporar los metales al soporte puede explicar la disminución en el valor de área específica observada.

Tabla 4.2: Propiedades texturales de catalizadores determinadas por fisisorción de N_2

Muestra	Área superficial (m^2/gr)	Tamaño de poro (nm)
$CeO_2\alpha$	73	6.7
$CeO_2(100)$	11	8.8
1%Cu/ $CeO_2\alpha$	62	6.2
1%Pd/ $CeO_2\alpha$	58	5.1
1%Cu ₄ Pd ₁ / $CeO_2\alpha$	57	6.4
1,5%Cu/ $CeO_2\alpha$	61	6.0
1,5%Ni/ $CeO_2\alpha$	59	6.4
1,5%Cu ₄ Ni ₁ / $CeO_2\alpha$	62	6.5
1,5%Cu ₃ Ni ₂ / $CeO_2\alpha$	53	6.1
1%Cu/ $CeO_2(100)$	10	6.9
1%Pd/ $CeO_2(100)$	10	7.0
1%Cu ₄ Pd ₁ / $CeO_2(100)$	9	8.8
1%Ni/ $CeO_2(100)$	11	7.0
1%Cu ₃ Ni ₂ / $CeO_2(100)$	10	7.7

4.4. Propiedades de reducción (TPR)

La caracterización de las propiedades redox de los catalizadores fue llevada a cabo a través del método químico de reducción termo programada en una atmósfera controlada de H_2 (H_2 - TPR, por sus siglas en inglés). Esta metodología es ampliamente utilizada para conocer las propiedades de reducción de catalizadores soportados [140]. Las Fig. 4.5 y 4.6 presentan los perfiles de reducción de los materiales calcinados analizados en función del soporte: la Fig. 4.5 incluye las dos familias de catalizadores (en soportes $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$) que contienen Cu y Pd; y la Fig. 4.6 las dos familias que contienen Cu y Ni. La descomposición de los perfiles de reducción fue obtenida acoplando funciones Lorentziana-Gaussiana cuya suma refleja matemáticamente el comportamiento del perfil TPR. Para asegurar lo anterior, el valor de R^2 aceptado para todos los datos fue mayor a 0.99.

Examinemos primero de manera cualitativa las características de los catalizadores monometálicos. Independientemente del soporte, $CeO_2\alpha$ o $CeO_2(100)$, Fig. 4.5, las especies paladio se reducen a temperaturas sub-ambiente y en el caso del soporte $CeO_2(100)$ se observa un pico de desorción de hidrógeno. Con base en la literatura, el PdO al reducirse a Pd metálico absorbe hidrógeno dando lugar a la formación de un hidruro de Paladio (PdH_x) [39] que posteriormente se descompone. En este caso, la descomposición del PdH_x

ocurre alrededor de los 50°C y el hidrógeno es detectado por el TDC apareciendo como un pico negativo [4] [96].

Las especies cobre se reducen en el intervalo de 130-280°C dependiendo del soporte. Al incrementar el contenido de Cu al 1.5 % en peso, Fig. 4.6, la contribución relativa de las diferentes especies se modifica, aunque no el intervalo de temperatura en el que ocurre la reducción. Las especies Ni por su parte se reducen en el intervalo de 240- 380 °C.

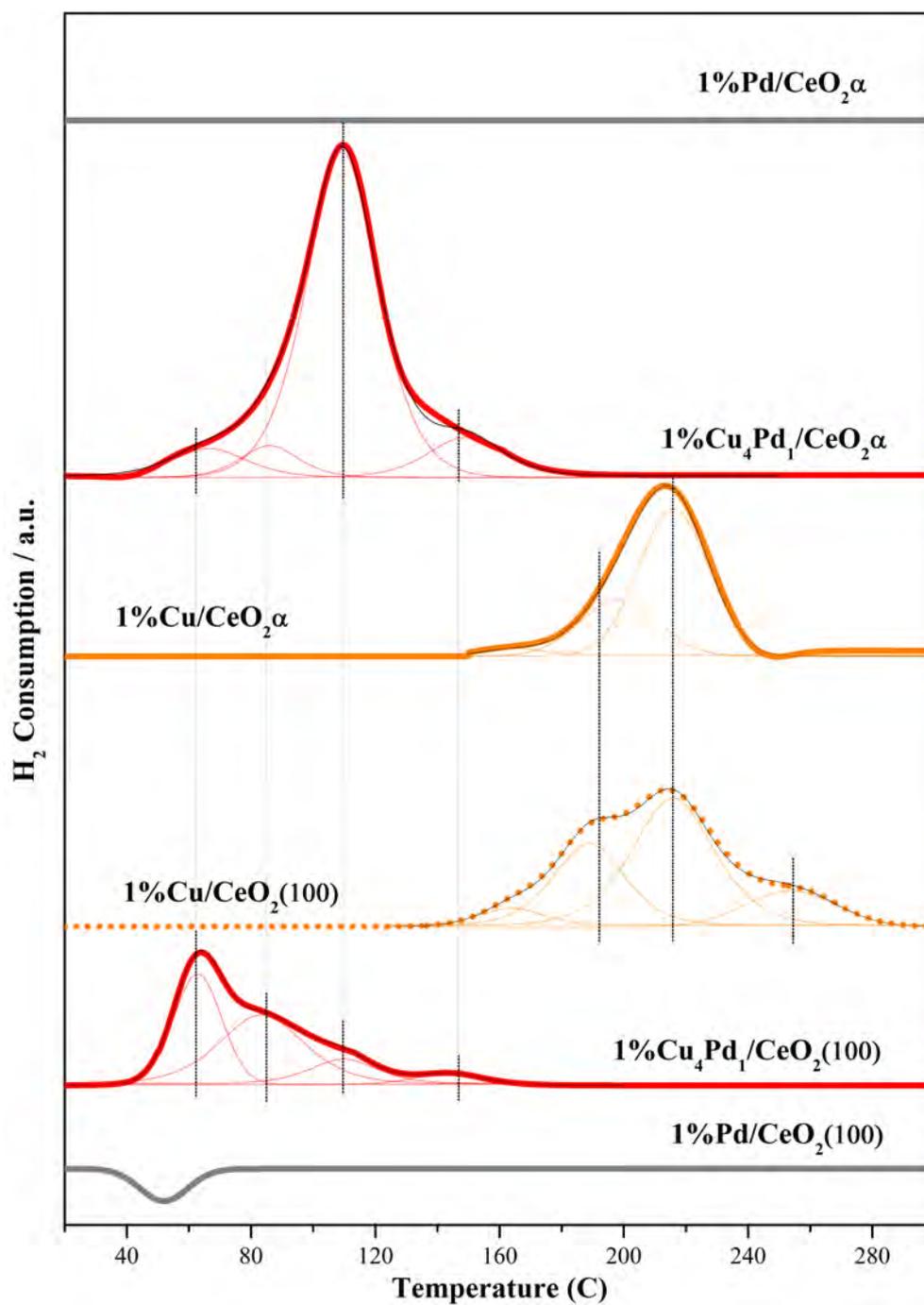


Figura 4.5: Perfiles de reducción $H_2 - TPR$ de la familia de catalizadores $CuPd$. En la parte superior de la figura se encuentran los catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y en la inferior los soportados en $CeO_2(100)$

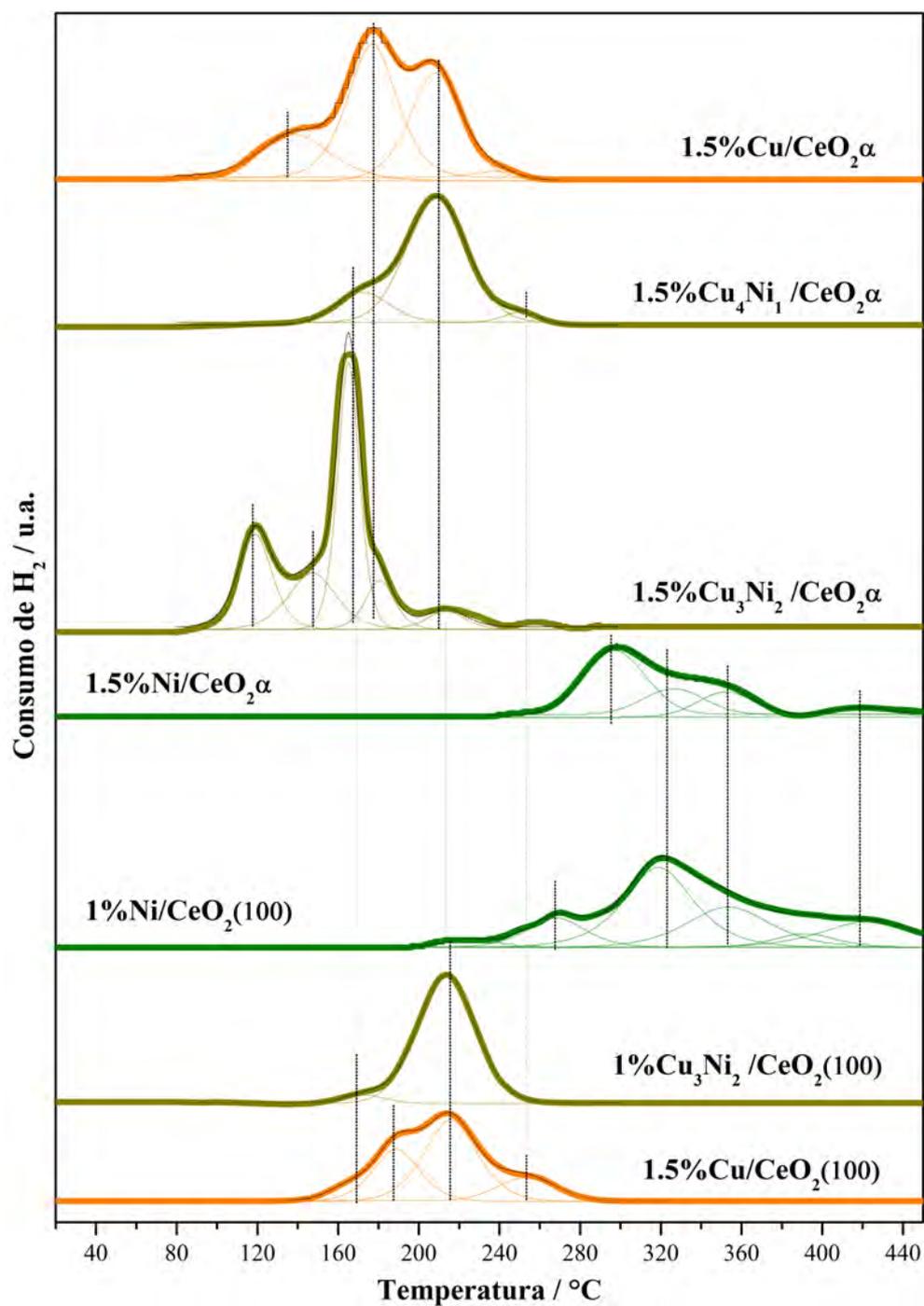


Figura 4.6: Perfiles de reducción $H_2 - TPR$ de la familia de catalizadores $CuNi$. En la parte superior de la figura se encuentran los catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y en la inferior los soportados en $CeO_2(100)$

Se pueden observar 3 componentes en el perfil de reducción de los catalizadores mono-metálicos de cobre, identificados como β , γ , δ . La presencia de 3 tipos de especies puede correlacionarse con especies que presentan diferente grado de dispersión (coordinación) e interacción con el soporte ceria. Las especies CuO altamente dispersas se reducen a temperaturas menores, mientras que aquellas un poco menos dispersas muestran sus picos de reducción a temperaturas mayores. Para los catalizadores al 1 % en peso, el pico β ubicado en 196°C correspondería a sitios del primer tipo, altamente dispersos interaccionando con la ceria; mientras que aquellos sitios caracterizados por la contribución a la temperatura de 212°C, pico γ , corresponderían a especies CuO con menor grado de dispersión. Finalmente, el pico ubicado en 254°C, etiquetado como δ correspondería a especies CuO de baja dispersión que tienen poca interacción con el soporte [85] [7]. Para el catalizador de Cu al 1.5 % en peso la posición de los picos $\beta = 137^\circ\text{C}$, $\gamma = 176^\circ\text{C}$ y $\delta = 208^\circ\text{C}$ se encuentra a temperaturas ligeramente menores.

De manera análoga, para los catalizadores de Ni la descomposición del perfil da lugar a 3 contribuciones características, τ , ν , φ . El pico denominado τ localizado en 270°C corresponde a especies NiO altamente dispersas interaccionando de manera cercana con el soporte; el pico ν ubicado en 352°C correspondería a especies NiO interactuando débilmente con el CeO_2 . Adicionalmente, la señal φ se correlacionaría con especies NiO de muy baja dispersión que no tienen interacción fuerte con el soporte [159] [101] [146] [86]. En ambos soportes, $CeO_2\alpha$ o $CeO_2(100)$, se observa la aparición de un consumo de hidrógeno por arriba de los 400°C que podrían ser representativa de la reducción superficial del Ce^{4+} a Ce^{3+} , tal como se ha observado en investigaciones similares de nuestro grupo [8].

Para los catalizadores bimetálicos la primera observación cualitativa es que los perfiles de reducción no son la suma de los perfiles de reducción de los componentes mono metálicos, aun tomando en consideración la diferencia de contenido metálico relativo. Esto indica en primera aproximación que ambos metales están interaccionando cercanamente dando lugar a aleaciones metálicas en la superficie del soporte [70] que se infiere tendrán un comportamiento químico característico [69]. Siguiendo la lógica de los catalizadores mono metálicos, los picos a menor temperatura indican especies altamente dispersas, seguidas de especies que interactúan fuertemente con el soporte y aquellas a temperaturas más altas serán las de menor dispersión. En los catalizadores bimetálicos de la familia $CuPd$ (Fig. 4.5) todas las señales de consumo de H_2 se encuentran a temperaturas muy

por debajo de las observadas para los catalizadores de cobre, localizándose en el intervalo de 40 a 150 °C en ambos soportes. Es notorio, sin embargo, que la contribución relativa de las diferentes especies de cobre que se están reduciendo es diferente en cada soporte. Para el catalizador soportado en $CeO_2(100)$ predominan los sitios caracterizados por el máximo de reducción a 64°C, mientras que para el soportado en $CeO_2\alpha$ predominan las especies caracterizadas por el máximo de consumo de hidrógeno a 109°C. Usando el parámetro de la dispersión como descriptor, estos resultados indicarían que el catalizador 1% $Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$ tendría una dispersión mayor que el soportado en $CeO_2\alpha$. La adición en un átomo de Pd por cada 4 de Cu, promueve por una parte la dispersión del cobre y por otra, la reducibilidad de las especies óxido a menor temperatura.

En la familia de catalizadores $CuNi$ al 1.5% en peso soportados en $CeO_2\alpha$, los picos de reducción se observan en el intervalo de 80 a 250 °C, que es donde aparece la señal del mono metálico de cobre, pero es evidente de los perfiles que hay cambios significativos lo que abona nuevamente a la interacción cercana entre los metales. Al comparar los dos catalizadores bimetálicos soportados en $CeO_2\alpha$ (a composición metálica diferente) se observa que aquel con la relación atómica Cu_3Ni_2 tiene, primero un perfil de reducción más angosto indicando una menor cantidad de especies de diferente naturaleza que se reducen en ese intervalo y segundo, la contribución relativa de las especies caracterizadas por el pico de reducción situado alrededor de los 160°C es mayor. Para este catalizador (1,5% $Cu_3Ni_2/CeO_2\alpha$) la adición de 2 átomos de Ni por cada 3 de Cu, promueve la reducción de las especies presentes a menor temperatura. En contraste, el catalizador bimetálico 1,5% $Cu_3Ni_2/CeO_2(100)$ no presenta diferencias significativas con respecto al monometálico de cobre, predominando las especies γ,δ . Por consiguiente, para esta familia de catalizadores, los planos expuestos por el soporte α (con morfología tendiente a poliedros y planos (111) predominantemente expuestos) promueven la interacción de los metales, Cu y Ni, en mucho mayor grado comparado con el soporte CeO_2 cubos.

Desde un punto de vista cuantitativo, los perfiles TPR proporcionan información acerca de la cantidad de hidrógeno utilizado en el proceso de reducción de las especies en el catalizador. El valor teórico del consumo de hidrógeno esperado se calcula con base en las ecuaciones estequiométricas para la reducción de todas las fases óxido presentes:





De la estequiometría se aprecia que para una reducción total de los iones metálicos la relación H_2/MO es igual a 1. El cálculo del consumo experimental de hidrógeno además de la estequiometría de la reacción debe considerar el contenido metálico real en la muestra el cual se determina por EDS. Los datos de este último parámetro se incluyen también en la Tabla 4.3 además de los consumos teórico y experimental de H_2 para el proceso de reducción, así como el valor de la relación H_2/MO .

Como puede observarse de la Tabla 4.3, el soporte juega un papel importante en el proceso de reducción de las especies MO en el catalizador. Para catalizadores similares (mismo contenido y composición metálica) cuando se encuentran soportados en $CeO_2\alpha$, el valor de la relación H_2/MO que mide cuantitativamente la extensión del proceso de reducción de las especies en la muestra, tienen valores superiores a los de los soportados en $CeO_2(100)$. En otras palabras, se reducen en mayor extensión.

Tabla 4.3: Resultados cuantitativos de la cantidad experimental y teórica de H_2 utilizada para los experimentos TPR en las diferentes muestras (0.05 gr de muestra)

Muestra	% en peso (EDS)		H_{2Exp} (μmol)	H_{2Teo} (μmol)	Relación H_2/MO
	Cu	M_2 (Pd o Ni)			
1%Cu/ $CeO_2\alpha$	0.76	-	5.7	5.9	0.95
1%Pd/ $CeO_2\alpha$	-	1.18	0.0	4.7	-
1% Cu_4Pd_1 / $CeO_2\alpha$	0.72	0.31	6.5	8.1	0.80
1,5%Cu/ $CeO_2\alpha$	1.53	-	8.4	11.8	0.71
1,5%Ni/ $CeO_2\alpha$	-	1.61	5.3	12.8	0.41
1,5% Cu_4Ni_1 / $CeO_2\alpha$	0.72	0.31	4.5	13.4	0.34
1,5% Cu_3Ni_2 / $CeO_2\alpha$	0.98	0.57	9.2	12.6	0.73
1%Cu/ $CeO_2(100)$	0.93	-	6.1	7.9	0.77
1%Pd/ $CeO_2(100)$	-	1.12	0.0	4.7	-
1% Cu_4Pd_1 / $CeO_2(100)$	0.70	0.28	6.2	8.1	0.76
1%Ni/ $CeO_2(100)$	-	1.17	3.0	8.5	0.35
1% Cu_3Ni_2 / $CeO_2(100)$	0.61	0.37	4.8	8.7	0.56

Con base en estos valores se distingue la tendencia siguiente para ambos soportes, $Cu > Cu_4Pd_1 > Cu_3Ni_2 > Ni$. En ninguno de los casos, se logra una reducción completa

de todas las especies oxidadas en el catalizador.

4.5. Tamaño de partícula y dispersión de la fase activa metálica

La Tabla 4.4 muestra el tamaño de partícula y la dispersión de la fase activa metálica de los catalizadores soportados. Los resultados fueron obtenidos mediante la quimisorción de N_2O como es bien explicado en la Sección 3.3.6, mientras que la metodología de cálculo es desarrollada en el Anexo A.

Debido a la Ec. 3.4 se sabe que una mayor dispersión involucra un valor D que se aproxima a 1. El tamaño de partícula es inversamente proporcional a la dispersión: en el límite, cuando $D = 1$ se habla de un átomo aislado, ya que todos los átomos están en la superficie, entonces, el tamaño de partícula es el diámetro del átomo. Conforme el valor de D empieza a disminuir, el tamaño de partícula aumenta. La quimisorción ocurre en los sitios de la superficie expuesta de nanopartícula metálica soportada, aquí, es formada una monocapa que puede ser cuantificada y relacionada estequiométricamente con el número de átomos metálicos superficiales [12].

Tabla 4.4: Dispersión y tamaño de las partículas metálicas determinadas por quimisorción de N_2O

Muestra	D	d_m (nm)
1 %Cu/CeO ₂ α	0.88	1.2
1 %Pd/CeO ₂ α	0.36	3.1
1 %Cu ₄ Pd ₁ /CeO ₂ α	0.57	1.9
1,5 %Cu/CeO ₂ α	0.41	2.5
1,5 %Ni/CeO ₂ α	0.07	15.2
1,5 %Cu ₄ Ni ₁ /CeO ₂ α	0.54	1.9
1,5 %Cu ₃ Ni ₂ /CeO ₂ α	0.61	1.7
1 %Cu/CeO ₂ (100)	0.66	1.6
1 %Pd/CeO ₂ (100)	0.31	3.6
1 %Cu ₄ Pd ₁ /CeO ₂ (100)	0.88	1.2
1 %Ni/CeO ₂ (100)	0.05	22.4
1 %Cu ₃ Ni ₂ /CeO ₂ (100)	0.53	2.2

Con base en el soporte utilizado, se observan dos tendencias características en la

dispersión. La primera es que los catalizadores monometálicos soportados en $CeO_2\alpha$ tienen una mejor dispersión en todos los casos en comparación a los soportados en $CeO_2(100)$. Para los catalizadores de Cu y Pd el cambio es ligero ya que involucra cambios en el tamaño de partícula no mayores a 1 nm, mientras que para aquellos de Ni la brecha entre el soportado en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$ es de 7 nm. La segunda es que para catalizadores bimetalicos la tendencia es opuesta, es decir, para aquellos soportados en $CeO_2(100)$ existe una mejor dispersión metálica, aquí, los únicos catalizadores que pueden ser comparados puramente son aquellos con la relación química Cu_4Pd_1 ya que tienen el mismo contenido metálico (1 %). Una mayor dispersión involucra una interacción más fuerte con el soporte.

El menor tamaño de partícula de todos los catalizadores (1.2 nm) se observa en el catalizador monometálico 1%Cu/ $CeO_2\alpha$ y el bimetalico 1% Cu_4Pd_1 / $CeO_2(100)$. Los catalizadores con las nanopartículas soportadas más grandes corresponden al catalizadores 1%Ni/ $CeO_2\alpha$ (15.2 nm) y el 1%Ni/ $CeO_2(100)$ (22.4 nm). Bajar la concentración metálica para provocar una mejor dispersión favorece de manera diferente a cada metal, siendo los catalizadores de Cu aquellos más favorecidos, seguido por los que contienen Pd y finalmente los catalizadores de Ni.

Existe un efecto bimetalico que favorece la dispersión en los catalizadores 1,5% Cu_4Ni_1 / $CeO_2\alpha$, 1,5% Cu_3Ni_2 / $CeO_2\alpha$ y 1% Cu_4Pd_1 / $CeO_2(100)$. Tanto el catalizador 1,5% Cu_4Ni_1 / $CeO_2\alpha$ ($D = 0,54$) como 1,5% Cu_3Ni_2 / $CeO_2\alpha$ ($D = 0,61$) tienen una mejor dispersión en relación con los monometalicos de la misma familia (0.41 para el Cu y 0.07 para el Ni). La adición de 3 átomos de Cu por 2 de Ni en CeO_2 cubos incrementa significativamente la dispersión de la fase metálica activa. Este resultado también evidencia el por qué esta composición tiene una mejor actividad catalítica al tener más sitios superficiales disponibles. Hay una diferencia considerable entre la dispersión de catalizador bimetalico 1% Cu_4Pd_1 / $CeO_2(100)$ ($D = 0,88$) y los miembros de su familia, ya que el catalizador de Cu posee una dispersión de 0.66 y el de Pd apenas una de 0.31. Se puede decir entonces, que la adición de 4 átomos de Cu por 1 de Pd incrementa de dispersión de la fase metálica activa.

4.6. Caracterización de la superficie usando DRIFTS

La caracterización de la superficie de los catalizadores se llevó a cabo utilizando la adsorción de una molécula sonda y caracterizando su espectro de vibración al absorber radiación infrarroja. Específicamente se utilizó al monóxido de carbono (CO) y a la espectroscopía DRIFTS para este fin. La identificación de los sitios de adsorción del CO se realiza correlacionando las bandas de vibración de la molécula adsorbida con la naturaleza del sitio en la superficie.

El uso del CO como molécula sonda en estudios por FTIR se basa en la sensibilidad que el modo de estiramiento del enlace $C-O$ tiene con respecto al estado de oxidación y coordinación de los átomos donde se adsorbe [49] [37]. Cuanto mayor es el estado de oxidación del catión, mayor es la frecuencia de estiramiento del $C - O$.

Existen 3 formas principales de adsorción del CO en superficies metálicas M : lineal (on-top), adsorbido en un sitio M ; puentado (bridged), adsorbido usando dos sitios M y en tres sitios M . La notación para las tres formas de adsorción es: **L**= lineal, **B**= puentado en dos sitios y **T**= puentado en tres sitios. Esta nomenclatura también es utilizada en la sección de cálculos teóricos, capítulo 5. Cada una de las 3 formas de adsorción en la superficie puede darse sobre sitios $M^{\delta+}$ y M^0 (oxidado o reducido) y con diferente coordinación. Estas posibilidades estarán caracterizadas por una frecuencia de vibración del CO adsorbido que se ubica, por lo tanto, en una región espectral determinada. Por ejemplo, para metales de transición reducidos, la frecuencia de vibración del CO adsorbido en forma lineal se observa a frecuencias por debajo de los 2100 cm^{-1} , mientras que el mismo CO adsorbido sobre sitios metálicos no reducidos se encontrará a números de onda mayores. De igual manera, el número de coordinación del sitio de adsorción, por ejemplo, sitios en bordes, esquinas o en la interfaz metal-soporte [54] también influye en la frecuencia de vibración del CO ubicándose a números de onda menores para una forma de adsorción dada.

La nomenclatura utilizada se describe a través de la Ec 5.2.

$$\mathbf{LCO} - \mathbf{d}_1 M^\delta \quad (4.4)$$

Donde el primer término (\mathbf{LCO}) indica la forma de adsorción del CO , aquí **L** puede ser

intercambiada por **B** o **T** de acuerdo con el caso, el segundo término ($\mathbf{d}_1 M^\delta$) corresponde al número de coordinación del sitio de adsorción, aquí \mathbf{d}_1 puede ser intercambiada por \mathbf{d}_1 , \mathbf{d}_2 o \mathbf{d}_3 . Para sitios con un número de coordinación alto se utiliza el término \mathbf{d}_1 , mientras que para sitios con un número de coordinación menor al anterior se utiliza \mathbf{d}_2 , el último término \mathbf{d}_3 es utilizado cuando la coordinación del sitio es incluso menor. El término δ indica el estado de oxidación del sitio, $\delta = 0$ es un sitio reducido y $\delta = +$ es un sitio con deficiencia de carga.

En esta sección se presentan los espectros FTIR de la molécula de *CO* adsorbida a 25°C en catalizadores reducidos in-situ, además de aquellos de su desorción termo-programada (TPD) posterior. En todas las figuras se muestra solamente la zona denominada de los carbonilos ubicada en la región espectral de 1800 a 2300 cm^{-1} . Cada uno de los espectros presentados en las Figuras 4.7 y 4.8 toma en cuenta el espectro del sólido antes de la adsorción del *CO*.

4.6.1. Catalizadores de Cu y Pd

La Fig. 4.7 muestra los espectros de dos familias de catalizadores *CuPd*: en **a)** los soportados $CeO_{2\alpha}$ y en **b)** los soportados en $CeO_2(100)$. Las bandas de absorción en los espectros son relativamente anchas lo que indica la coexistencia de sitios de adsorción de diferente naturaleza. La descomposición de las bandas da cuenta de este hecho al mostrar las varias contribuciones que conforman cada banda.

En el caso de los catalizadores monometálicos de cobre, la banda observada con un máximo alrededor de los 2100 cm^{-1} corresponde a la adsorción lineal del CO, que de acuerdo con la literatura [31], es la forma de adsorción preferente sobre átomos de Cu. La descomposición de la banda arroja de 2 a 4 componentes dependiendo del soporte. En la literatura se informa de 4 señales características de sitios lineales sobre especies Cu; la adsorción sobre sitios $Cu^{\delta+}$ que se localiza en 2130 cm^{-1} , sitio $LCO - \mathbf{d}_2 Cu^{\delta+}$, y para el sitio $LCO - \mathbf{d}_1 Cu^{\delta+}$ que aparece en 2111 cm^{-1} [54]. Por otro lado, el sitio $LCO - \mathbf{d}_1 Cu^0$ aparece a 2095 cm^{-1} y el $LCO - \mathbf{d}_2 Cu^0$ lo hace a 2050 cm^{-1} [45]. Para especies $Cu^{\delta+}$ se ha informado que los sitios con menor número de coordinación tienen señales desplazadas al azul [49].

En el caso de los catalizadores monometálicos de Pd se observan bandas asociadas a la adsorción lineal del CO y a las formas de adsorción puenteadas. A diferencia de los catalizadores de Cu, para el Pd se observa un efecto más pronunciado del tipo de soporte al comparar los espectros del 1%Pd/CeO₂α y del 1%Pd/CeO₂(100).

Existe adsorción lineal de carbonilos sobre dos tipos de especies Pd [124] [11] [164]; por un lado, el sitio **LCO**–**d₁Pd¹⁺** caracterizado por una banda en 2109 *cm*¹ corresponde a la adsorción lineal de CO sobre Pd¹⁺, y por otro lado, los carbonilos adsorbidos linealmente en Pd⁰ que aparecen en la región 2092-2028 *cm*¹. En estos últimos se identifican 3 sitios: el **LCOd₁Pd⁰** a 2090 *cm*¹, el **LCO – d₂Pd⁰** a 2065 *cm*¹ y el **LCO – d₃Pd⁰** a 2037 *cm*¹. Los sitios puenteados se extienden desde el sitio **BCO – d₁Pd⁰** en 1992, el **BCO – d₂Pd⁰** en 1959 y el **BCO – d₃Pd⁰** en 1910 *cm*⁻¹ [160] [137]. Cabe mencionar que el sitio ubicado en 1992 *cm*⁻¹ ha sido descrito también como la adsorción puenteada aislada del CO sobre dos especies Pd⁺ [137]. La adsorción puenteada sobre tres sitios es identificada por la banda a 1848 *cm*⁻¹ [94].

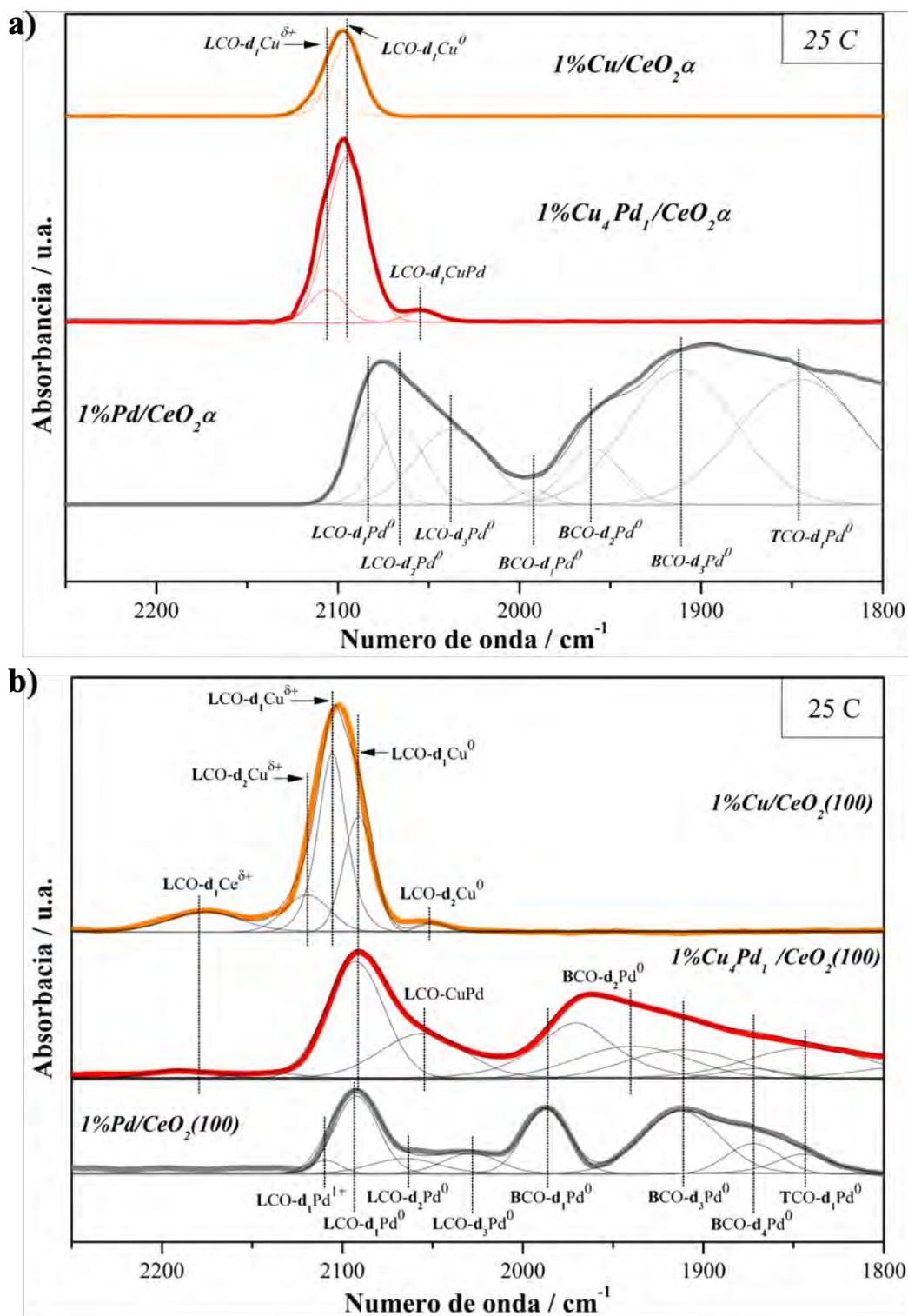


Figura 4.7: Espectro DRIFTS a 25 °C en la región de los carbonilos adsorbidos en las familias de catalizadores Cu-Pd reducidos *in-situ* soportados en a) $\text{CeO}_2\alpha$ y b) $\text{CeO}_2(100)$.

Los valores de las frecuencias de vibración características del CO adsorbido en los diferentes tipos de sitios se encuentran resumidos y ordenados en las Tablas 4.5 y 4.6.

Soni y colaboradores indican que la ausencia de sitios de adsorción lineal de CO sobre Pd^0 es sinónimo de partículas de gran tamaño [124], sin embargo, los catalizadores aquí estudiados exhiben bandas asociadas tanto a la adsorción lineal como a la puenteada. Por otro lado, cuando el crecimiento de partículas Pd es rastreado, es notable que las señales a mayores números de onda son un indicativo, principalmente para sitios lineales [94].

En los catalizadores bimetálicos destaca la aparición de bandas correspondientes a la adsorción de CO de forma lineal y en multi sitios, así como también la existencia de una banda propia de un sitio bimetálico. La adsorción de CO sobre los sitios $LCO - d_1Cu^{\delta+}$ y $LCO - d_1Cu^0$ es evidenciada por las banda ubicadas en 2111 y 2090 cm^{-1} , respectivamente. La adición de Pd al Cu da lugar a la generación de un sitio bimetálico identificado como $LCO - CuPd$ que, después de la descomposición de la banda, arroja un componente ubicado en 2055 cm^{-1} y está en acuerdo con la literatura [95] [8] [62]. Hay evidencia de que en este sitio el CO se encuentra adsorbido de forma lineal, sin embargo, no hay información esclarecedora sobre la coordinación de este sitio. Por otro lado, existe un efecto pronunciado del tipo de soporte al comparar el espectro a números de onda menores a 2000 cm^{-1} , es decir, en el rango de número de ondas donde aparece la adsorción de CO de manera puenteada (**B** y **T**); aquí se observa señales del CO adsorbido sobre sitios $BCO - d_1Pd^0$, $BCO - d_2Pd^0$, $BCO - d_3Pd^0$ y $TCO - d_1Pd^0$ con sus bandas ubicadas en 1990, 1939, 1912 y 1841 cm^{-1} , respectivamente.

Existen señales de la adsorción de CO sobre diferentes especies metálicas que están muy cerca una de la otra, como resultado, la identificación de las bandas características de la adsorción de CO en los catalizadores bimetálicos tiene dos aspectos principales a destacar; el primero es evidente al comparar la ubicación de las bandas correspondientes a los sitios $LCO - d_1Cu^0$ (2095 cm^{-1}) [45] y $LCO - d_1Pd^0$ (2090 cm^{-1}) [124]; el segundo resalta al comparar las señales pertenecientes a los sitios $LCO - d_2Cu^0$ y $LCO - CuPd$ localizadas en 2050 y 2055 cm^{-1} . Por lo tanto, se puede decir que en las bandas observadas en estos números de onda (2050 y 2090 cm^{-1}) pueden existir contribuciones correspondientes a la adsorción lineal de CO en diferentes especies metálicas.

Tabla 4.5: Posición de los máximos de las bandas de absorción del CO adsorbido en catalizadores $CuPd$ soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$ y reducidos *in situ*.

Pd	Sitios Cu Cu-Pd		Número de onda el pico máximo (cm^{-1})					
			Catalizador 1% $M/CeO_2\alpha$			Catalizador 1% $M/CeO_2(100)$		
			<i>Cu</i>	<i>Pd</i>	<i>PdCu₄</i>	<i>Cu</i>	<i>Pd</i>	<i>PdCu₄</i>
			-	1845	-	-	1848	1841
			-	-	-	-	1872	1872
			-	1910	-	-	1912	1912
			-	1959	-	-	-	1939
			-	1992	-	-	1987	1970
			-	2037	-	-	2028	-
		$LCO - d_2Cu^0$	-	-	-	2050	-	-
		$LCO - d_1PdCu$	-	-	2054	-	-	2055
			-	2065	-	-	2065	-
			-	2083	-	-	2092	2092
		$LCO - d_1Cu^0$	2095	-	2095	2090	-	2095
		$LCO - d_1Cu^{\delta+}$	2106	-	2106	2105	-	2106
			-	-	-	-	2109	-
		$LCO - d_2Cu^{\delta+}$	-	-	-	2119	-	2141
		$CO - Ce^{\delta+}$	-	-	-	2175	-	2187

4.6.2. Catalizadores de Cu y Ni

La Figura 4.8 muestra los espectros de dos familias de catalizadores $CuNi$: soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$. Los máximos de las bandas de absorción asociados a diferentes sitios de adsorción del CO se encuentran resumidos y ordenados en la Tabla 4.6. Para toda esta serie de catalizadores los espectros muestran bandas en el intervalo de 2035 cm^{-1} a 2175 cm^{-1} .

Para los catalizadores a base de níquel, está reportado que en el intervalo espectral de $2077\text{--}2027\text{ cm}^{-1}$ se encuentran señales del CO adsorbido linealmente sobre especies Ni^0 [111] [154]. Con base en lo anterior y tomando en cuenta la descomposición de las bandas, las contribuciones a 2035 cm^{-1} y a 2054 cm^{-1} corresponden a las adsorciones lineales $LCOd_1Ni^0$ y $LCOd_2Ni^0$ que, siguiendo la lógica de la adsorción de CO sitios descritos anteriormente, el segundo de ellos correspondería a la adsorción de CO sobre sitios Ni^0 con menor número de coordinación. Es de notar que estas bandas se observan únicamente en el catalizador monometálico de Ni soportado en $CeO_2\alpha$ (Fig. 4.8 **a**). Este resultado indicaría que la adsorción del CO en el catalizador 1,5% $Ni/CeO_2(100)$ no es lo suficientemente fuerte para que el CO permanezca en la superficie, Fig. 4.8 **b**). Una característica común en los espectros de los dos catalizadores es la presencia de la señal correspondiente al CO

gas [144] (ramas P y R con centro en 2143 cm^{-1}).

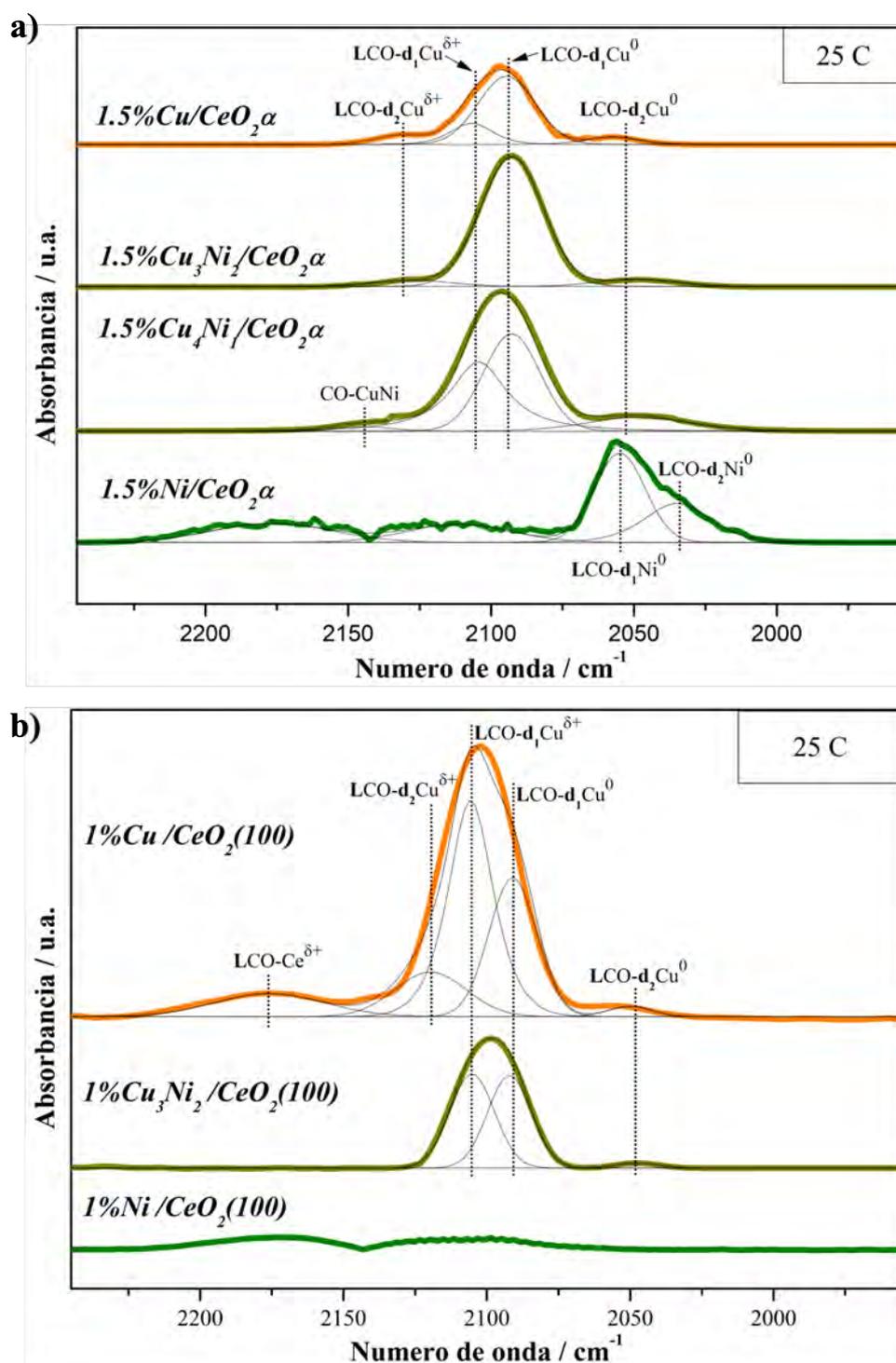


Figura 4.8: Espectro DRIFTS a 25 °C en la región de los carbonilos adsorbidos en las familias de catalizadores Cu-Ni reducidos *in – situ* soportados en a) CeO₂α y b) CeO₂(100).

En los catalizadores bimetalicos los espectros muestran principalmente un banda localizada en la zona del cobre de 2150-2050 cm^{-1} . En el caso de los catalizadores 1,5% $Cu_4Ni_1/CeO_2\alpha$ y 1,5% $Cu_3Ni_2/CeO_2(100)$, se observa un desplazamiento del máximo comparado con el monometalico de cobre. Este hecho podría indicar una interacción cercana en los metales. La adición de Ni al Cu da lugar, por una parte, a una distribución diferente de tipo de sitios cobre como se aprecia de la descomposición de las bandas en sus componentes, y por otra parte, a la generación de un sitio bimetalico ubicado en 2144 cm^{-1} que va de acuerdo a lo reportado en la literatura [5] [63]. Ya que la forma de adsorción del CO y la coordinación de este sitio bimetalico no son descritos en la literatura, aquí simplemente se denomina como $CO - CuPd$. Adicionalmente se aprecia que la intensidad de la banda en los catalizadores bimetalicos es mayor que en el monometalicos de cobre lo que podría deberse a un mayor número de sitios de adsorción y por lo tanto a una mejor dispersión.

Tabla 4.6: Posición de los máximos de las bandas de absorción del CO adsorbido en catalizadores $CuNi$ soportados en $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$ y reducidos *in - situ*.

Cu	Sitios Ni	Cu-Ni	Número de onda el pico maximo (cm^{-1})						
			Catalizador 1,5%M/ $CeO_2\alpha$				Catalizador 1%M/ $CeO_2(100)$		
			Cu	Ni	Cu_4Ni_1	Cu_3Ni_2	Cu	Ni	Cu_3Ni_2
	$LCO - d_2Ni^0$		-	2035	-	-	-	-	-
	$LCO - d_1Ni^0$		-	2054	-	-	-	-	-
	$LCO - d_2Cu^0$		2058	-	2048	2048	2050	-	2047
	$LCO - d_1Cu^0$		2096	-	2092	2092	2090	-	2092
	$LCO - d_1Cu^{\delta+}$		2111	-	2104	-	2105	-	2105
	$LCO - d_2Cu^{\delta+}$		2130	-	-	2128	2119	-	-
		$CO - CuNi$	-	-	2144	-	-	-	-
	$CO - Ce^{\delta+}$		-	-	-	-	2175	-	-

4.6.3. Desorción termo programada de CO (TPD) seguida por DRIFTS

Los experimentos TPD dan información cualitativa de la estabilidad térmica del CO en los diferentes sitios de adsorción observados a temperatura ambiente (Fig. 4.8 y Fig. 4.7). La Figura 4.9 muestra los resultados de los catalizadores monometalicos de Cu y Pd para los dos soportes, mientras que la Figura 4.10 contiene la desorción termoprogramada de los catalizadores bimetalicos. En cada uno de los incisos de estas figuras observan los espectros a diferentes temperaturas.

En todos los casos, cuando se incrementa la temperatura, se observa una disminución en la intensidad de las bandas características y un corrimiento hacia número de onda menores.

Los catalizadores soportados en $CeO_2(100)$ tienen una mayor estabilidad térmica. En todos los casos cuando se compara un catalizador de un metal M, las bandas características de la adsorción de CO prevalecen a mayores temperaturas. El que estas bandas se mantengan a altas temperaturas habla de una interacción fuerte entre las moléculas de CO y el sitio de adsorción, por lo tanto, se trata de una energía de adsorción alta.

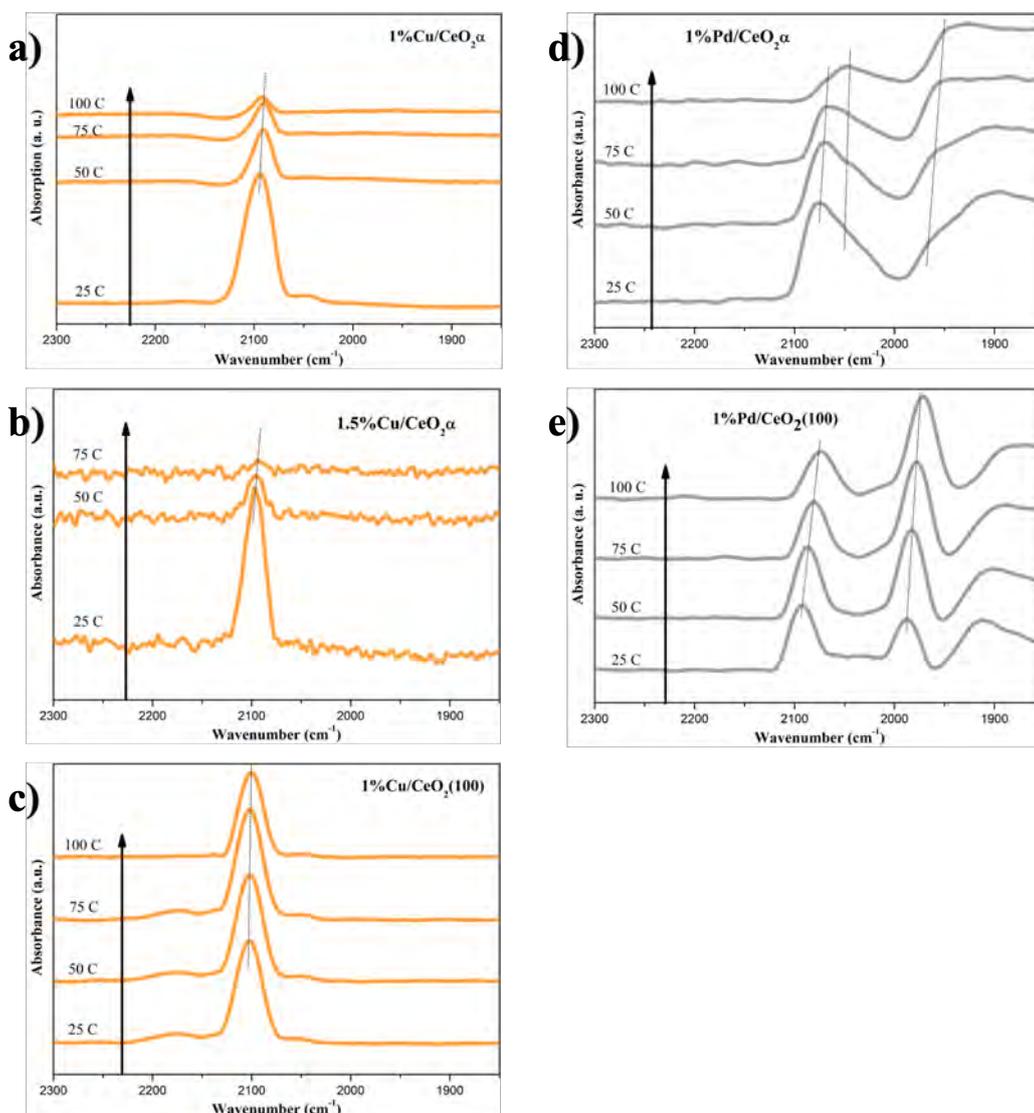


Figura 4.9: Espectros DRIFTS de la desorción termoprogramada (TPD) de CO adsorbido en catalizadores monometálicos de Cu y Pd soportados en $CeO_2\alpha$ y en $CeO_2(100)$.

Los incisos **a)**, **b)** y **c)** de la Figura 4.9 muestran los 3 catalizadores de Cu. El catalizador donde el CO adsorbido es más estable es aquel soportado en $CeO_2(100)$, seguido del catalizador al 1% en peso soportado en $CeO_2\alpha$ y finalmente al 1.5% en peso. Al comparar el catalizador al 1% y al 1.5% en peso de Cu soportados en $CeO_2\alpha$ vemos que en el segundo las bandas desaparecen totalmente a los 75 °C, mientras que en el que está al 1% en peso aún se observan pequeñas señales a los 100 °C, el que está al 1% en peso tiene un tamaño de partícula menor (ver Sección 3.4) y por lo tanto tiene una interacción

mayor con sus alrededores, tanto con el soporte como con las moléculas de CO adsorbidas.

Los incisos **d)** y **e)** de la Figura 4.9 muestran los 2 catalizadores de Pd. Tal como lo dice la literatura [38], los sitios lineales en ambos catalizadores son caracterizados por tener energías de adsorción bajas y, tal como se observa en la figura, desaparecer conforme la temperatura aumenta, dato que puede localizarse claramente en el inciso **d)** a 100 °C. Por otro lado, los sitios relacionados a una adsorción puenteada y en terrazas son muy estables incluso a temperaturas altas para ambos soportes. El desplazamiento hacia números de onda menores se explica por la disminución progresiva de moléculas de CO adsorbidas y consecuentemente de la disminución del acoplamiento dipolar entre las de CO.

El corrimiento más característico hacia números de onda menores es observado en el catalizador bimetálico 1%Cu₄Pd₁/CeO₂(100), en donde hay un desplazamiento de la banda principal de casi 80 cm⁻¹. El comportamiento de todos los catalizadores bimetálicos se asemeja a los monometálicos de Cu donde si hay una perdida considerable en la intensidad entre temperatura y temperatura. A 100 °C todos los catalizadores bimetálicos soportados en CeO₂α no tienen rastro de bandas de absorción características, por otro lado, aquellos soportados en CeO₂(100) aún tienen bandas ligeramente visibles a esa temperatura. El catalizador 1%Cu₃Ni₂/CeO₂α tiene menos Cu que el 1%Cu₄Ni₁/CeO₂α, a pesar de esto, se observa una mejor estabilidad térmica.

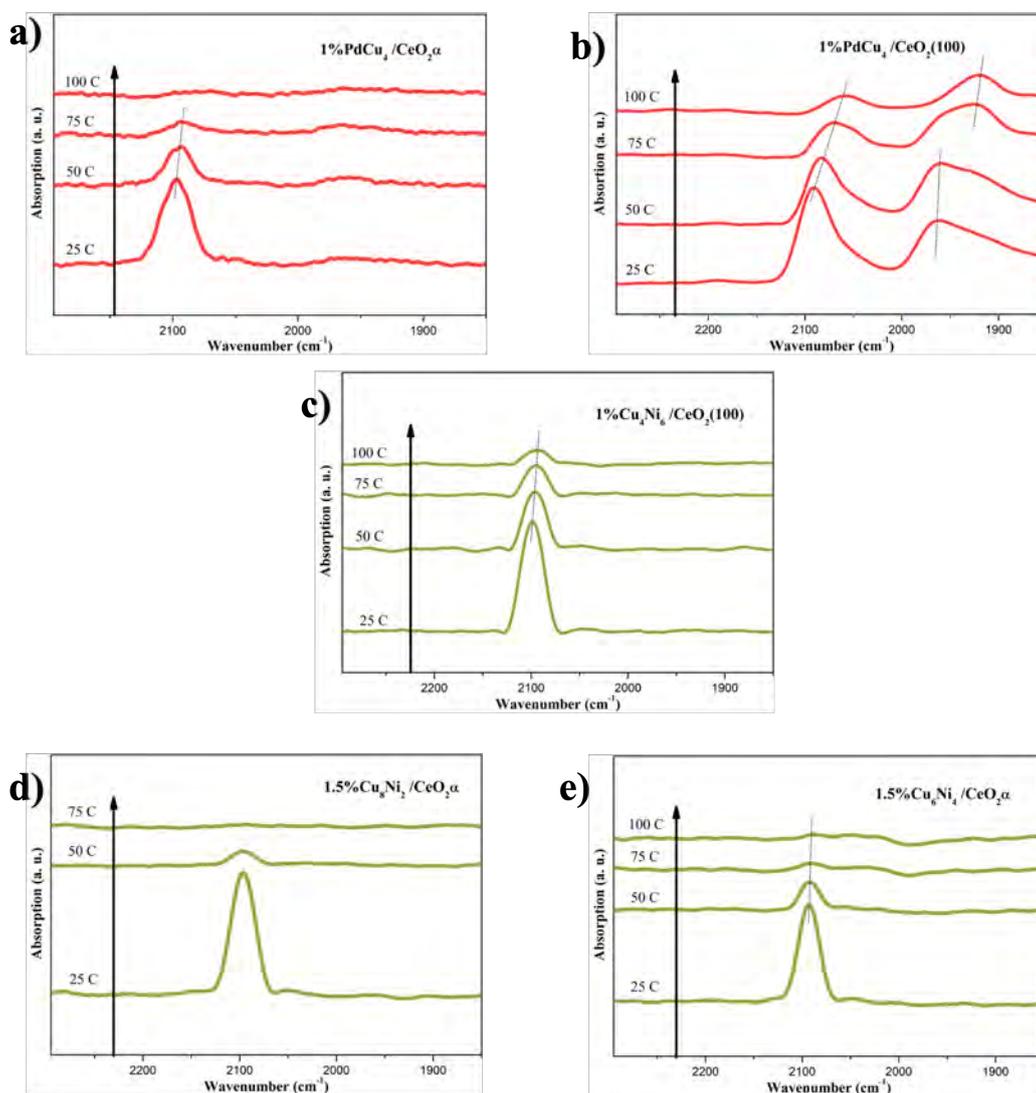


Figura 4.10: Espectros DRIFTS de la desorción termoprogramada (TPD) del CO adsorbido para catalizadores bimetálicos

4.7. Reacción de oxidación del CO

El comportamiento catalítico de los materiales en la oxidación de CO se presenta en las Fig. 4.11 y 4.12 en función de la temperatura. Se muestra la evolución del porcentaje de conversión del CO en CO_2 .

En el inciso a) de las Figuras 4.11 y 4.12 se observa el comportamiento de los catali-

zadores soportados en $CeO_2\alpha$. Es claro que la actividad catalítica del Pd comparada con la del Cu es significativamente mayor; a temperatura cercana al ambiente el catalizador $1\%Pd/CeO_2\alpha$ convierte ya 10 % del CO mientras el catalizador $1\%Cu/CeO_2\alpha$ requiere una temperatura de alrededor de los $80^\circ C$. Un comportamiento similar se observa entre los catalizadores de Cu y de Ni; el primero es más activo que el segundo. Los catalizadores soportados en $CeO_2(100)$ se presentan en el inciso **b)** de las Figuras 4.12. El orden de actividad previamente observado se mantiene cuando se trata del soporte $CeO_2\alpha$, es decir, $Pd > Cu$ pero hay importantes diferencias debidas al soporte.

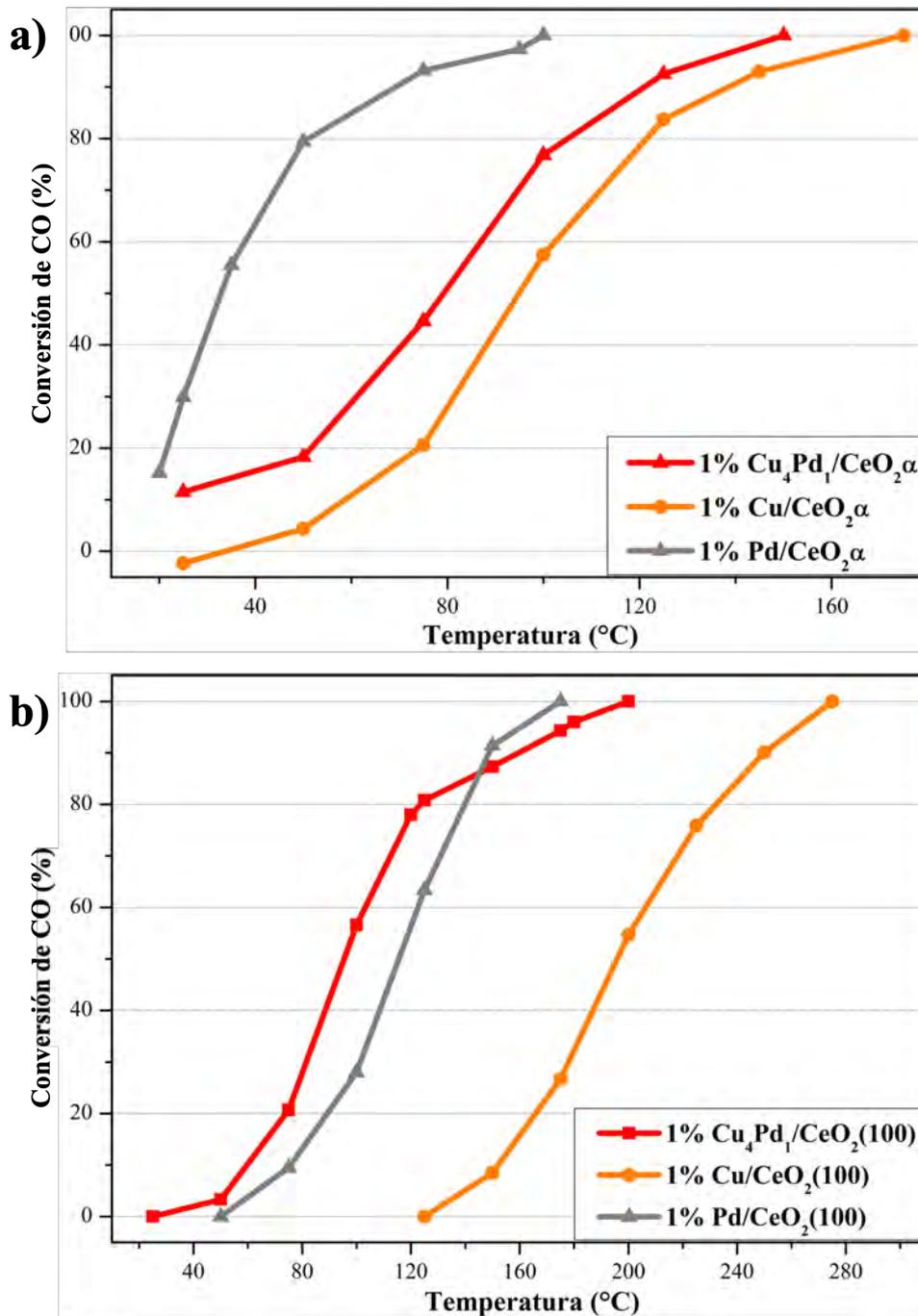


Figura 4.11: Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción en familias de catalizadores $CuPd$: **a)** catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y **b)** catalizadores soportados en $CeO_2(100)$.

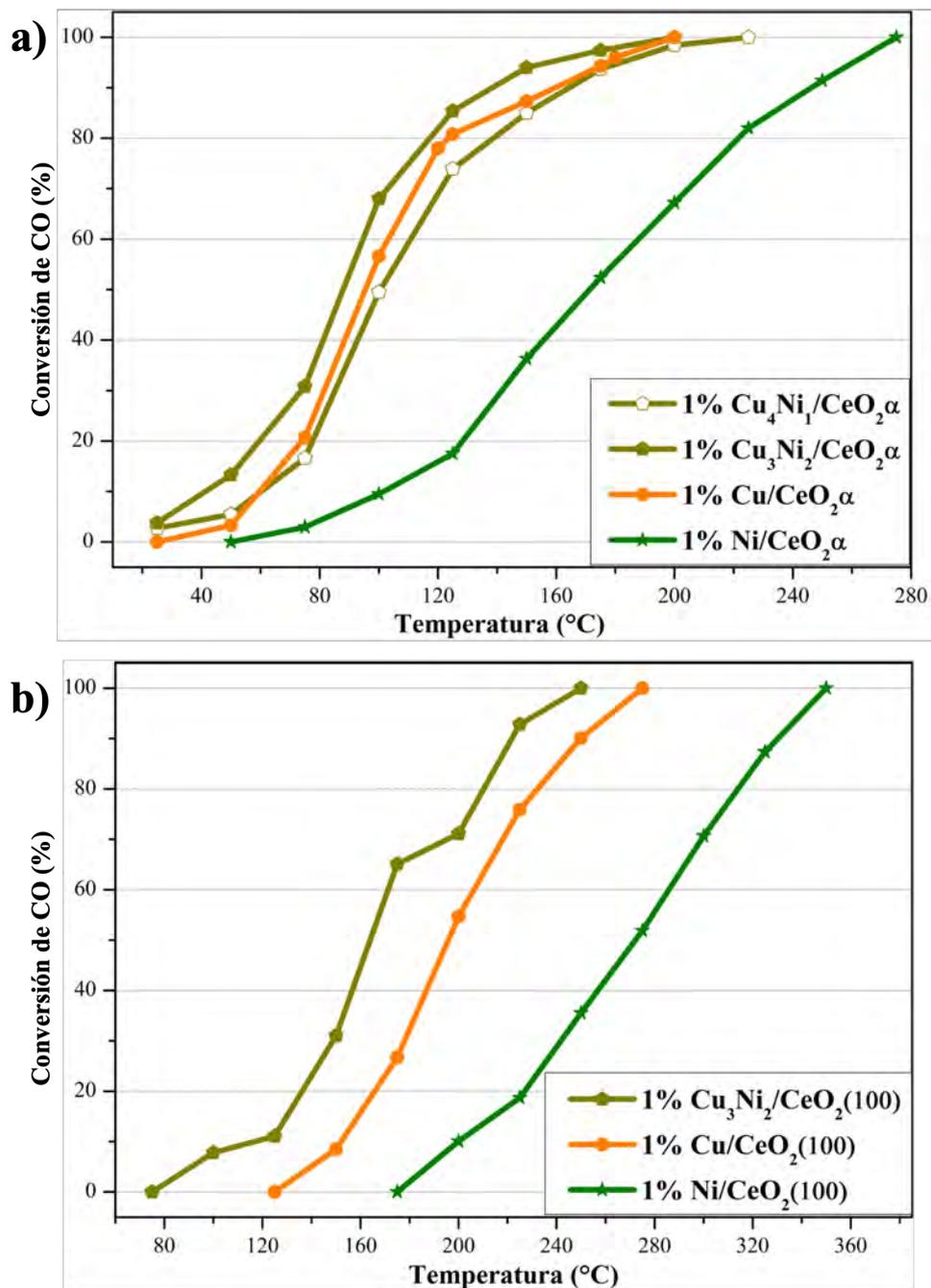


Figura 4.12: Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción en familias de catalizadores $CuNi$: **a)** catalizadores soportados en $CeO_2\alpha$ y **b)** catalizadores soportados en $CeO_2(100)$.

El efecto de la adición de Pd o de Ni al catalizador monometálico de Cu trae una

mejora en la actividad de éste como se aprecia en los incisos **a)** y **b)** de las Figuras 4.11 y 4.12. Por otro lado, cuando el soporte es $CeO_2(100)$ es claro el efecto sinérgico de los dos metales ya que el catalizador $1\%Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$ es más activo que el catalizador monometálico de Pd y esto hasta una temperatura de alrededor de $120^\circ C$. Se observa, por lo tanto, un efecto del soporte, $CeO_2\alpha$ o $CeO_2(100)$, en el sistema $CuPd$.

En la Tabla 4.7 se presenta para todos los catalizadores estudiados, la temperatura necesaria para convertir el 50 % del CO (T_{50}) que permite identificar cuantitativamente las observaciones anteriores. En los catalizadores de Pd, la T_{50} es de $33^\circ C$ cuando esta soportado en $CeO_2\alpha$ mientras que en $CeO_2(100)$, el valor es de $127^\circ C$. La misma tendencia se observa para el Cu; cuando está soportado en ceria comercial α su T_{50} es de $95^\circ C$ prácticamente $100^\circ C$ menor que cuando está en ceria cubos. El catalizador $1,5\%Ni/CeO_2\alpha$ tiene una T_{50} de $170^\circ C$, es decir, $75^\circ C$ más alta que su homólogo de Cu, el catalizador $1,5\%Cu/CeO_2\alpha$. Esta diferencia muestra las propiedades intrínsecas de dos metales no nobles como son Cu y Ni.

Para los catalizadores bimetálicos Cu_4Pd_1 y Cu_3Ni_2 soportados en $CeO_2\alpha$, la T_{50} disminuye en aproximadamente $5-10^\circ C$ comparada con la observada en Cu monometálico.

Tabla 4.7: Temperatura para alcanzar el 50 % de conversión del CO (T_{50})

Muestra	T_{50} ($^\circ C$)
$1\%Cu/CeO_2\alpha$	95
$1\%Pd/CeO_2\alpha$	33
$1\%Cu_4Pd_1/CeO_2\alpha$	79
$1,5\%Cu/CeO_2\alpha$	95
$1,5\%Ni/CeO_2\alpha$	170
$1,5\%Cu_4Ni_1/CeO_2\alpha$	101
$1,5\%Cu_3Ni_2/CeO_2\alpha$	88
$1\%Cu/CeO_2(100)$	196
$1\%Pd/CeO_2(100)$	127
$1\%Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$	116
$1,5\%Ni/CeO_2(100)$	272
$1\%Cu_3Ni_2/CeO_2(100)$	164

La menor actividad del catalizador $1\%Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$ puede explicarse en pri-

mera aproximación por una dispersión menor de la fase metálica ya que el área expuesta en este soporte es menor que en el catalizador $1\%Cu_4Pd_1/CeO_2\alpha$. En segundo lugar, la diferencia en los planos expuestos de los soportes $CeO_2\alpha$ y $CeO_2(100)$ puede influir en la topología de los sitios activos superficiales (coexistencia de sitios de Cu y Pd) tal como fue evidenciado en la Figura 4.7 y la diferencia de sus propiedades electrónicas sería el factor determinante de la actividad mostrada. Lo anterior está de acuerdo con múltiples estudios en los que se observan diferencias en la actividad debida al soporte utilizado [125].

Por último, es evidente el efecto de la composición bimetálica de los catalizadores CuNi al 1.5% (Fig. 4.12 **a**); la temperatura T_{50} es menor cuando la concentración del níquel en el catalizador es mayor, es decir, $Cu_4Ni_1 < Cu_3Ni_2$.

Capítulo 5

Calculos teóricos

El objetivo de este capítulo es obtener información del sistema Cu-Pd por medio de cálculos de primeros principios generando una primera aproximación a la descripción teórica del sistema. No pretende explicar los fundamentos teóricos de la metodología utilizada, sino mostrar la capacidad para realizar optimizaciones estructurales y calcular espectros teóricos de IR de un sistema bimetálico. Es necesario notar que esta aproximación teórica se lleva a cabo usando modelos de nanocúmulos no soportados.

Este capítulo presenta la localización de los sitios de adsorción del *CO* en cúmulos monometálicos de Cu y Pd y en un bimetálico CuPd. Los cálculos fueron realizados analizando un tamaño de cúmulo de 5 átomos, en el cual, se tomaron en cuenta los dos sistemas monometálicos, Cu_5 y Pd_5 y el bimetálico Cu_4Pd_1 . Para ilustrar estos cúmulos en fase gas se conservó el código de colores utilizado en secciones anteriores, sin embargo, los cúmulos bimetálicos de CuPd se presentaron utilizando el color naranja para átomos de Cu y gris para átomos de Pd.

La presente sección engloba principalmente los resultados de los cálculos teóricos, sin embargo, también ofrece, en menor medida, una descripción sobre la metodología y el marco teórico en este contexto. El Anexo B contiene información sobre las bases de la metodología, información técnica sobre la supercomputadora Mitzli, el software y los archivos de entrada y salida aquí utilizados.

Los cálculos de Teoría de Funcional de la Densidad (DFT) se llevaron a cabo dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), utilizando el funcional de intercambio-

correlación Perdew-BurkeErnzerhof (PBE) [13] a través de la implementación del Paquete de Simulación Ab Initio de Viena (VASP) [68]. La GGA fue utilizada para representar la correlación-intercambio electrónica. Las funciones de onda electrónicas se expandieron mediante un conjunto de bases de ondas planas con un corte de energía (*cut – off*) de 500 eV. La interacción entre los electrones de valencia y el núcleo se describió mediante el método de Proyector de Ondas Aumentadas (PAW) [14], que incluye efectos relativistas escalares. El número de electrones de valencia considerados para Cu, Pd, O y C son 11, 10, 6, 4, respectivamente. La supercelda se construyó con unas dimensiones de 20x20x20 Å, que es suficiente para evitar alguna interacción entre una supercelda y otra.

La integración de la zona de Brillouin fue realizada en dos escenarios: para la optimización de las estructuras en fase gas y la adsorción del CO, la integración se realizó en el punto Gamma usando una malla Monkhorst-Pack 1x1x1; mientras que para el cálculo de las intensidades y frecuencias de vibración del CO adsorbido se utilizó la malla 2x2x2. Todos los cálculos se realizan sin restricción de espín. Una descripción más detallada del tipo de malla utilizada se mostrará en las secciones siguientes. El criterio electrónico para la convergencia de datos a través del método SCF fue fijado en 106 meV (accurate), mientras que la tolerancia en fuerzas fue situada en 0.01 eV/Å.

5.1. Estructura y estabilidad de cúmulos

El tamaño de los cúmulos estudiados, 5 átomos, se seleccionó con la intención de simular, en alguna medida, la situación de un sistema altamente disperso, es decir, con tamaño de partícula pequeño. Es claro que el tamaño de las partículas metálicas en los catalizadores reales es mucho mayor, de 1-2 nm, pero este estudio como una primera aproximación puede aportar resultados para comprender el comportamiento de cúmulos bimetalicos interaccionando con moléculas como el CO. La tendencia de los resultados puede ser de gran valor para eventualmente entender resultados experimentales. En esta primera aproximación teórica todos los sistemas estudiados se encuentran en fase gas y así, como en sus análogos experimentales, cada sistema Cu_nPd_m es acompañado de los dos sistemas que lo forman, Cu_{n+m} y Pd_{n+m} .

El motivo principal para la selección del cúmulo Cu_4Pd_1 radica en uno de los objetivos

principales de esta tesis, que es hacer un vínculo entre los catalizadores sintetizados y los cálculos teóricos. Reducir el contenido metálico en peso para la preparación de los catalizadores es un paso hacia los catalizadores de cúmulo aislado (SCCs), en los que cada partícula metálica soportada es la de menor tamaño posible, pero que conserva la relación atómica bimetalica. Por ejemplo, para el catalizador $Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$ al 1% en peso, las partículas bimetalicas tienen una composición metálica donde se tienen 4 átomos de Cu y 1 de Pd. De esta forma, los cúmulos de tamaño 5 fueron seleccionados pensando en partículas de tamaño pequeño.

La energía de enlace es calculada cómo sigue [33]:

$$E_{enl} = \frac{E_{Pd_nCu_m} - nE_{Pd} - mE_{Cu}}{N} \quad (5.1)$$

Donde E_{enl} es la energía de enlace, $E_{Pd_nCu_m}$ es la energía del cúmulo en cuestión, nE_M en la energía inividual de los átomos que consitituyen el cluster y N es el número de átomos totales ($N = n + m$).

La Figura 5.1 muestra las estructuras más estables de los 3 sistemas estudiados. Se aprecia que la estructura mas estable del Cu_5 es un trapecio planar (Fig. 5.1 a)), mientras que las estructuras de menor energía de Pd_5 (Fig. 5.1 c)) y Cu_4Pd_1 (Fig. 5.1 b)) se asemejan más a una piramide cuadrangular.

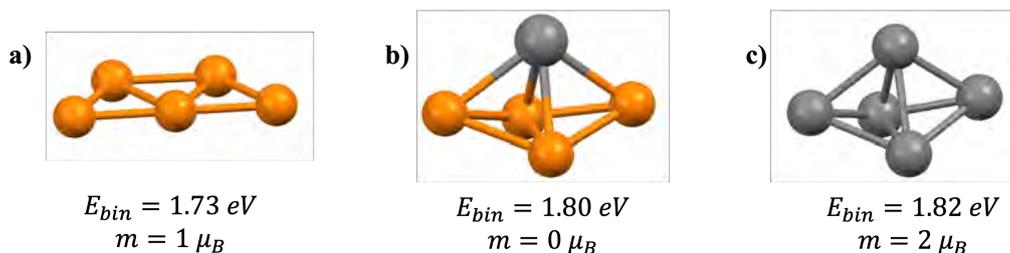


Figura 5.1: Mínimos Globales de partículas monometálicas y bimetalicas de tamaño atómico 5 en fase gas.

5.2. Adsorción de CO sobre los cúmulos

Como se mencionó en el Capítulo 4.6, la nomenclatura utilizada para describir tanto las formas de adsorción, las especies involucradas y la coordinación de los sitios involucrados

se describe a través de la Ec. 5.2.

$$\mathbf{LCO} - \mathbf{d}_1 M^\delta \quad (5.2)$$

Donde el primer término (\mathbf{LCO}) indica la forma de adsorción de CO en la superficie, aquí \mathbf{L} puede ser intercambiada por \mathbf{B} o \mathbf{T} de acuerdo con el caso, el segundo término ($\mathbf{d}_1 M^\delta$) corresponde al número de coordinación del sitio de adsorción, aquí \mathbf{d}_1 puede ser intercambiada por \mathbf{d}_1 , \mathbf{d}_2 o \mathbf{d}_3 . Para sitios con un número de coordinación alto se utiliza el término \mathbf{d}_1 , mientras que para sitios con un número de coordinación menor al anterior se utiliza \mathbf{d}_2 , el último término \mathbf{d}_3 es utilizado cuando la coordinación del sitio es incluso menor. Para sitios bimetalícos el término $\mathbf{d}_1 M^\delta$ desaparece, un ejemplo de un sitio bimetalíco es el apreciado en la Fig. 5.2 **c**).

Por otro lado, el número de coordinación del sitio de adsorción, por ejemplo, sitios en bordes, esquinas o en la interfaz metal-soporte [54] también influye en la frecuencia de vibración del CO, como se mencionó en capítulos anteriores, ubicándose a números de onda distintos para una forma de adsorción dada. La Figura 5.2 **d**) muestra la coordinación de los átomos superficiales de una partícula Cu_{38} . Puede observarse que en la superficie existen solo dos clases de átomos expuestos, los de coordinación 6 y 9. De igual manera, las figuras 5.2 en **e**) y **f**) ejemplifican la adsorción de CO de manera lineal sobre dos átomos distintamente coordinados de la superficie, así como también su nomenclatura. La Fig. 5.2 solamente cumple con la intención de ilustrar las formas posibles de adsorción y la coordinación de los átomos superficiales en un cúmulo de tamaño atómico 38.

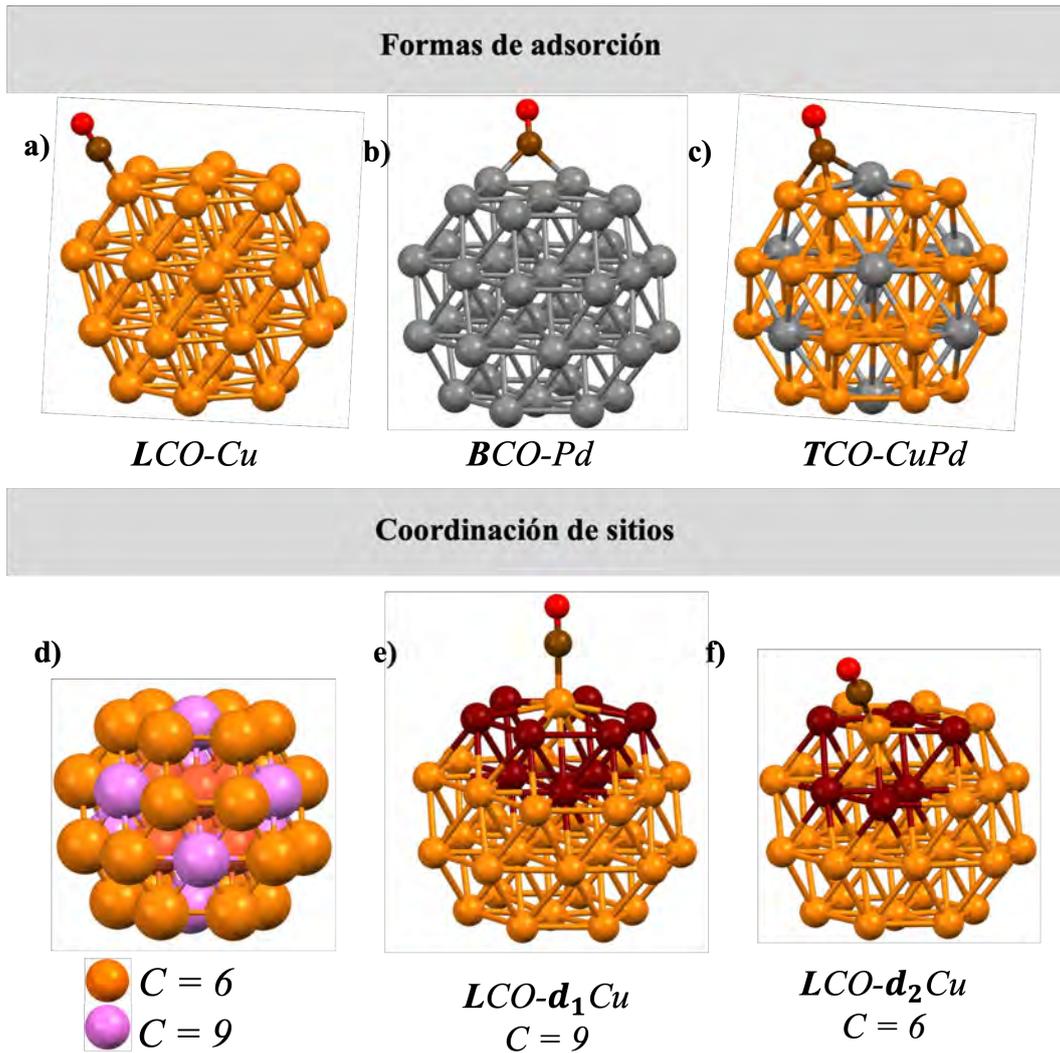


Figura 5.2: Formas de adsorción de la molécula CO, coordinación de los sitios posibles de adsorción y ejemplificación de sitios bimetalícos

Ya que las formas de adsorción y la coordinación de los sitios es clara, es necesario definir la energía de adsorción, cuyo valor se obtiene de la siguiente manera:

$$E_{Ad} = E_{tot}[Co - Cu_nPd_m] - E_{tot}[Cu_nPd_m] - E_{tot}[CO] \quad (5.3)$$

Donde la E_{AdCO} es la energía de adsorción, $E_{tot}[Co - Cu_nPd_m]$ es la energía del sistema con el CO ya adsorbido, mientras que $E_{tot}[Cu_nPd_m]$ y $E_{tot}[CO]$ son la energía de la partícula fase gas y la molécula de CO respectivamente. La Ec. 5.4 cumple con el propósito

de comparar qué tan estables son los diferentes sitios en los cuales se adsorbe CO.

Los resultados de la adsorción de CO en los 3 sistemas son presentados en la Fig. 5.3 y 5.4. La Figura 5.3 muestra los sitios con mayor energía de adsorción, es decir, los sitios más estables mientras que la Fig. 5.4 esquematiza las energías de adsorción de todos los sitios posibles en los cúmulos. La adsorción del CO se lleva a cabo a través del átomo de C manteniendo en cada una de ellas una distancia $C - M$ de 2.1 Å. Durante el cálculo, todos los átomos en la supercelda se mantuvieron libres.

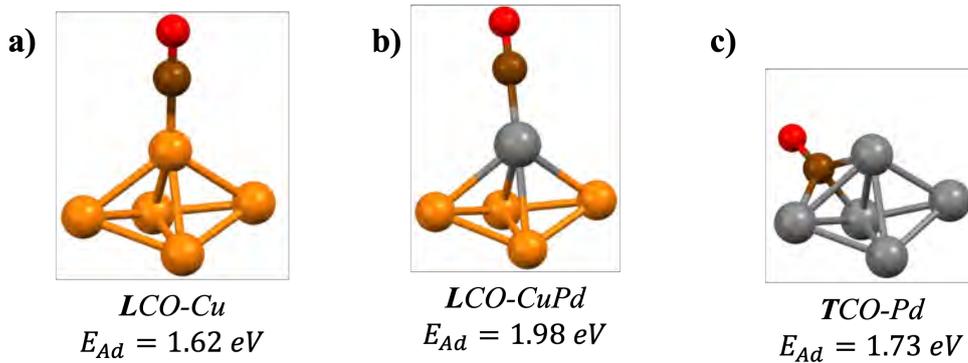


Figura 5.3: Mínimos globales para la adsorción de CO en los 3 sistemas estudiados

Para el tamaño 5, los mínimos globales tanto del Cu_5 como del Cu_4Pd_1 corresponden a sitios lineales, mientras que para el Pd_5 se trata de un sitio **T**. Aquí, la estructura más estable fue aquella que reorganizó los átomos de Cu, partiendo desde un trapecio planar (5.1 **a**)) hasta obtener una estructura más parecida a la del Pd_5 . Complementariamente, para partículas conformadas de átomos de Pd, los sitios más estables corresponden a la adsorción del CO de forma puenteadada en tres sitios Pd, sitios **T**

Para cada sistema estudiado, resulta útil conocer su energía de adsorción promedio que es calculada como sigue:

$$E_{AdP} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{Ad_i}}{n} \quad (5.4)$$

Donde E_{AdP} es la energía de adsorción promedio, E_{Ad_i} es la energía de cada adsorción de CO y n es el número de adsorciones en el sistema.

La energía de adsorción para las formas de adsorción en todos los sitios posibles fue calculada con la ecuación 5.4 y se presenta en la figura 5.4 para los 3 sistemas estudiados. La tendencia promedio de los valores indica que $Pd_{m+n} > Cu_nPd_m > Cu_{m+n}$. Para el tamaño 5, la energía de adsorción promedio E_{AdP} (rectángulos en la figura) en (eV) es 2.09, 1.42 y 1.17 para los sistemas Pd_5 , Cu_4Pd_1 y Cu_5 respectivamente. El CO se adsorbe siempre de manera fuerte en Pd, y de manera débil en Cu, siendo las partículas bimetalicas más cercanas al comportamiento del Pd_{m+n} en términos de energía de adsorción a pesar de que su relación atómica contiene una mayoría de átomos de Cu (4 átomos de Cu por cada átomo de Pd).

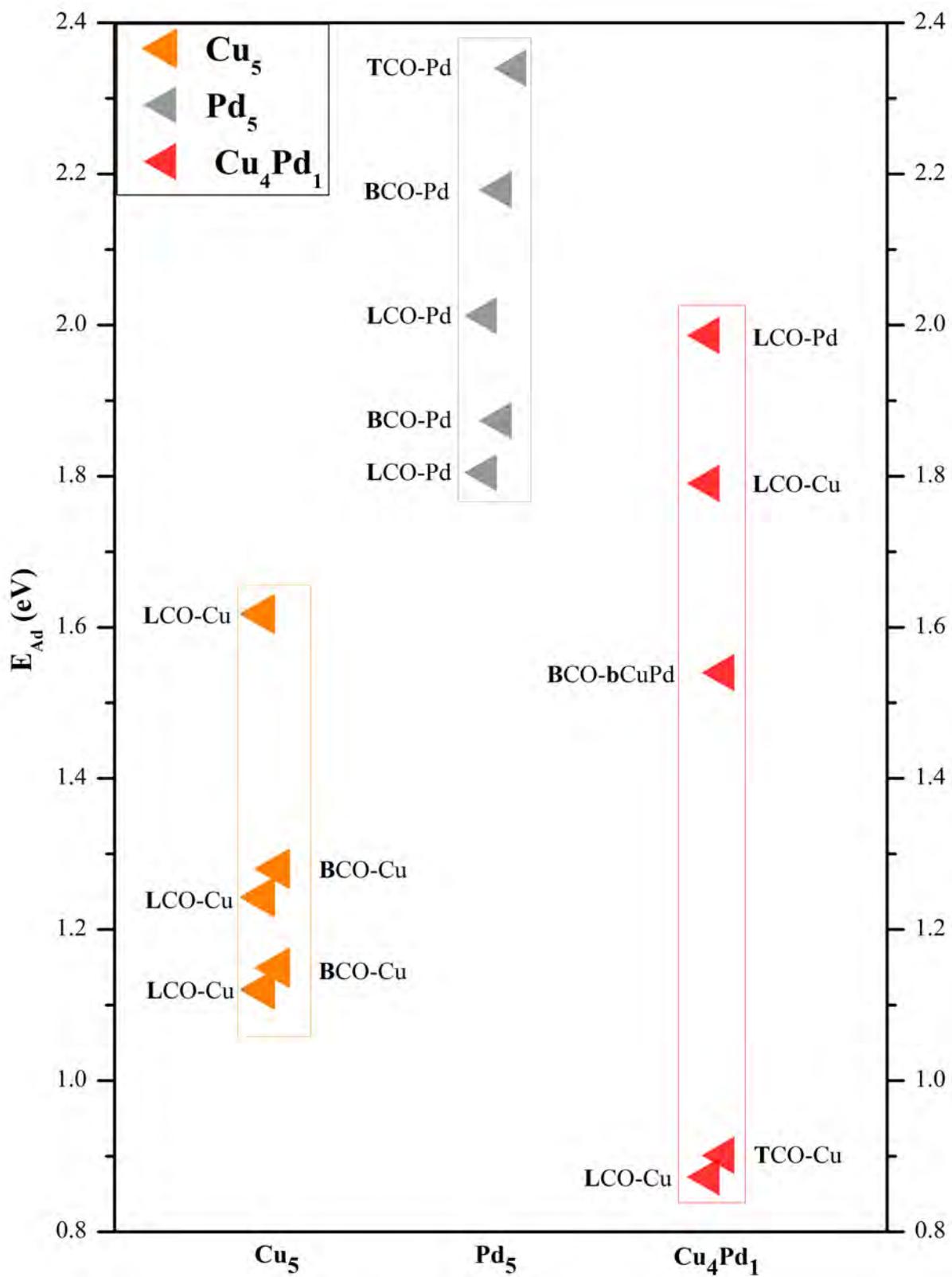


Figura 5.4: Energías de adsorción del CO sobre partículas de tamaño atómico 5 en fase gas

Para los sistemas de Cu, la energía de adsorción del CO de acuerdo al sitio sigue la tendencia $\mathbf{L} > \mathbf{B} > \mathbf{T}$, es decir, que los sitios de adsorción lineal son los más estables, mientras que los sitios de adsorción en hueco son los menos favorables. Adicionalmente, en los sistemas Pd, la tendencia es inversa al Cu, siendo $\mathbf{T} > \mathbf{B} > \mathbf{L}$.

Adsorción en sitios Cu [161] en Pd [157]

5.3. Espectro IR calculado del CO adsorbido

El cálculo de las intensidades y frecuencias de vibración del *CO* adsorbido en los diferentes sitios de adsorción fue calculado a través de la Teoría de Perturbaciones. Por lo anterior, se utilizó la malla $2x2x2$ para la integración de la zona de Brillouin.

La Figura 5.5 muestra los espectros calculados de la adsorción de CO sobre los 3 sistemas. Para la obtención del espectro se utilizaron curvas gaussianas cuyo máximo se ubica en el número de onda de la vibración del *CO* para cada sitio y se les asigna una intensidad de 1. En la región espectral 1650-2100 cm^{-1} , la suma de todas las contribuciones se muestra como una envolvente coloreada. Cabe mencionar que el espectro total mostrado no corresponde a un sistema saturado en *CO*, sino a la suma de adsorciones individuales de una molécula. Esta es una primera aproximación a la descripción vibracional del *CO* adsorbido sobre estos sistemas.

En un espectro, una envolvente de gran intensidad solo implica que a ese número de onda donde está el máximo se encontraron un mayor número de sitios, y no que esos sitios predominan o son más estables. La estabilidad térmica de los sitios tampoco es estudiada en esta sección.

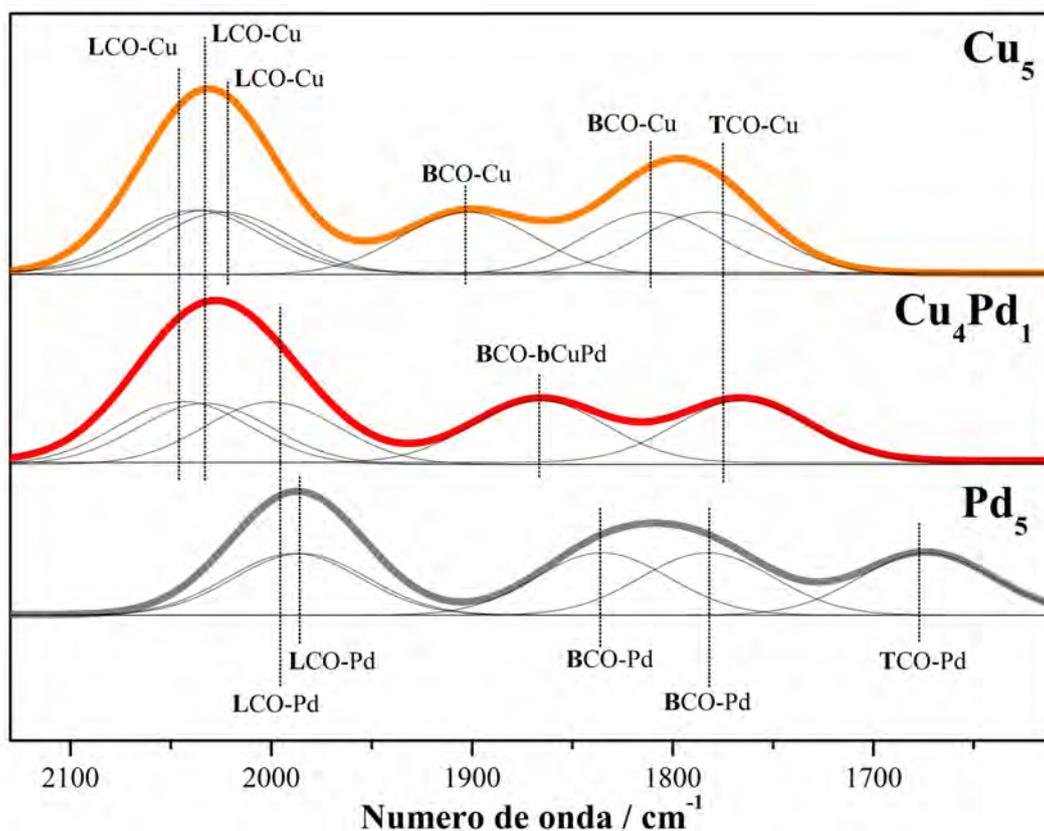


Figura 5.5: Espectro IR calculado del CO adsorbido en diferentes sitios sobre los cúmulos mono y bimetalicos de 5 átomos más estables.

Ya que se trata de cúmulos de tamaño atómico 5, la nomenclatura $LCO - d_1 M^\delta$ no incluye el término d_1 ya que al ser apenas un cúmulo de 5 átomos, la diferencia en la coordinación entre ellos resulta no ser significativa, por lo que, se omitió este término.

Para sistemas Cu_{m+n} se observan bandas características que van desde los 2040 cm^{-1} hasta los 1701 cm^{-1} . Los sitios **L** se encuentra en el rango de los $2040\text{-}2021 \text{ cm}^{-1}$, los **B** entre $1902\text{-}1810 \text{ cm}^{-1}$ y los **T** en $1782\text{-}1701 \text{ cm}^{-1}$. En los sistemas Pd_{m+n} se observan contribuciones que van desde los 2008 cm^{-1} hasta los 1648 cm^{-1} . Los sitios **L** se encuentra en el rango de los $2008\text{-}1985 \text{ cm}^{-1}$, los **B** entre $1977\text{-}1782 \text{ cm}^{-1}$ y los **T** en $1742\text{-}1648 \text{ cm}^{-1}$. Finalmente, para sistemas $Cu_n Pd_m$ se observan bandas características que van desde los 2043 cm^{-1} hasta los 1658 cm^{-1} . Los sitios **L** se encuentra en el rango de los $2043\text{-}1999 \text{ cm}^{-1}$, los **B** entre $1884\text{-}1867 \text{ cm}^{-1}$, los **T** en $1794\text{-}1658 \text{ cm}^{-1}$. En el caso de los bimetalicos,

las bandas se observan en la región de $1867\text{-}1783\text{ cm}^{-1}$.

Es notorio que los espectros del CO adsorbido en los sistemas bimetálicos Cu_mPd_n son más parecidos a los espectros de los sistemas Pd_{m+n} , a pesar de que químicamente el Cu está en mayor proporción. Esta misma tendencia se observó en los resultados de energía de adsorción discutidos en la Sección 5.2. De la misma manera, el parentesco del espectro experimental del catalizador $1\%Cu_4Pd_1/CeO_2(100)$ con el $1\%Pd/CeO_2(100)$ es muy evidente.

Los resultados de esta aproximación teórica proporcionan una base para en el futuro hacer un estudio detallado del sistema incluido el efecto del soporte.

Capítulo 6

Conclusiones

La síntesis por vía hidrotermal de CeO_2 (ceria) nanoestructurado con morfología de cubos fue exitosa. Este material junto con una ceria comercial con morfología de poliedros fueron utilizados como soporte de catalizadores de Cu, Pd, Ni y sus combinaciones bimetalicas, $CuPd$ y $CuNi$. Los contenidos metálicos totales se fijaron en 1% en peso para el sistema $CuPd$ (Cu, Pd, $CuPd$), 1% en peso para el sistema CuNi (Cu, Ni, $CuNi$) soportado en CeO_2 con morfología de cubos y 1.5% en peso el sistema $CuNi$ (Cu, Ni, $CuNi$) soportado en CeO_2 con morfología de poliedros. Se utilizó el método de impregnación húmeda en su preparación y la relación atómica Cu/M en los catalizadores bimetalicos fue rica en cobre.

En el sistema $CuPd$, la adición de Pd da lugar a una importante disminución de la temperatura de reducción del CuO independientemente del soporte, ya sean cubos o poliedros, es decir, este fenomeno ocurre indistintamente de los planos del soporte expuestos. El efecto del soporte se observa en una diferente distribución de especies reducibles como evidenciaron los experimentos de $H_2 - TPR$. Esta última característica se manifiesta también en el sistema $CuNi$, pero no hay un efecto importante de la adición de Ni en la temperatura de reducción del CuO . Sin embargo, hay una disminución en la temperatura de reducción de las especies metalicas oxidadas al comparar los catalizadores de Ni con el sistema bimetalico CuNi.

El tamaño de partícula de la fase metálica se encuentra en el intervalo de 1-2 nm en el caso de Cu, $CuPd$ y $CuNi$ independientemente del soporte. Algo no esperado fue

la menor dispersión de Pd y solo los catalizadores monometálicos de Ni presentaron un tamaño de partícula significativamente mayor.

La caracterización por DRIFTS, puso en evidencia diferencias en la naturaleza y abundancia de los sitios de adsorción presentes en los catalizadores mono y bimetalicos. Para el sistema *CuPd*, el tipo de soporte fue determinante en este aspecto: En el bimetalico soportado en $CeO_2\alpha$ (poliedros) no se observan las bandas características de la adsorción puenteada del CO en Pd, en cambio, en el $CeO_2(100)$ si hay evidencia de adsorción del CO en multisitios de Pd, aunque sus bandas están desplazadas con respecto al catalizador monometalico. La adición de 1 átomo de Pd por 4 de Cu dio lugar a una banda característica de la adsorción lineal del CO sobre una especie bimetalica, lo que revela la sinergia entre los dos metales. En el sistema *CuNi*, no se observa la huella del Ni, sin embargo, hay corrimientos en la posición de las bandas que sugieren la interacción cercana de los dos metales y la aparición de una banda propia de la adsorción del CO en una especie bimetalica. Por otra parte, la diferente estabilidad del CO adsorbido mostró claramente las diferencias entre el Cu y el Pd, pero, sobre todo, la evidente mayor estabilidad del CO adsorbido en ambos metales cuando el soporte es $CeO_2(100)$, extendiendose también a los bimetalicos *CuPd* y *CuNi*.

Las propiedades catalíticas del Pd para la oxidación del CO, como era de esperar, son superiores a las del Cu, sin embargo, cuando el soporte es $CeO_2(100)$ se observa un efecto sinérgico del bimetalico al ser más activo que el Pd monometalico. En el soporte $CeO_2\alpha$, la actividad del bimetalico es mejor que la del monometalico de Cu. La disminución más significativa de la T_{50} se observa en el sistema *CuPd/CeO₂(100)* al disminuir de 196 °C en el Cu hasta 116 °C en el bimetalico. En el sistema *CuNi* se observa un efecto sinérgico en el bimetalico al ser este más activo que el Cu, tanto soportado en $CeO_2\alpha$ como en $CeO_2(100)$, sin embargo, para este sistema hay un efecto adicional de la composición metálica.

Existe una influencia de la morfología del soporte en la actividad de catalizadores *Cu - M/CeO₂*; los catalizadores más activos para la oxidación de CO fueron aquellos soportados en las nanoestructuras con morfología de poliedros que exponen caras (111) y (110). Esto indica un efecto sinérgico entre la fase metálica y los planos predominantemente expuestos.

En conclusión, el conjunto de técnicas de caracterización empleadas mostró el efecto de la adición de Pd y Ni o de la morfología del soporte (cubos y poliedros con diferentes planos expuestos) en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Cu/CeO_2 . Los resultados en conjunto muestran el potencial que tienen estos sistemas bimetalicos para la oxidación de CO a baja temperatura.

Finalmente, a manera de estudio exploratorio, se llevaron a cabo estudios teóricos por DFT de la interacción del CO en cúmulos mono y bimetalicos (Cu, Pd y Cu_4Pd_1) de un tamaño atómico 5 en fase gas. Se obtuvieron los mínimos globales de las estructuras, así como la energía de adsorción del CO en configuración lineal y puenteada sobre sitios con diferente coordinación. Se calculó el espectro IR del CO adsorbido en todos los sitios. La influencia del soporte en las propiedades observadas se concretará en el futuro.

Apéndice A

Cálculos de metodología experimental

El presente anexo muestra la descripción extendida de cómo fueron realizados algunos cálculos experimentales del Capítulo 3.

A.1. Preparación de catalizadores

La impregnación de especies metálicas al soporte se realizó de acuerdo con lo descrito en la sección 3.1. Para preparar los catalizadores con una concentración metálica específica, fue fundamental conocer la cantidad de precursor. Para esto, la cantidad de precursor utilizado obtiene gracias a la ecuación la Ec. A.1.

$$P_M = \frac{\left(\frac{Xm_s}{1-X}\right)PM_p}{PM_M} \quad (\text{A.1})$$

Donde P_M son los gramos de precursor que contiene el metal M, X es el porcentaje en peso buscado, m_s es la masa de soporte a utilizar, PM_M es el peso molecular el metal M y PM_p es el peso molecular del precursor que contiene el metal M. Es importante notar que el término $\frac{Xm_s}{1-X}$ equivale a la masa de metal a utilizar, esto se puede comprobar al definir la ecuación siguiente

$$X = \frac{m_M}{m_M + m_g} \quad (\text{A.2})$$

Donde, X es el porcentaje en peso, m_M es el contenido de metal M en el catalizador y m_g es la masa del soporte. Luego, al reorganizar la ecuación, obtenemos la masa de metal M en el catalizador (Ec. A.3).

$$m_M = \frac{Xm_s}{1 - X} \quad (\text{A.3})$$

Al realizar un análisis dimensional es notorio que el término correspondiente a los moles del metal M eliminan con los moles del precursor, esto es debido a que en el catalizador entrarán se alojarán la misma cantidad de moles de M que los moles de precursor que se utilizarán para hacer la impregnación. Así, el único término sobreviviente en la ecuación será la masa del precursor.

Por otro lado, para catalizadores bimetálicos, se utilizó la ecuación A.4.

$$P_{M_i} = \frac{Xm_sPM_{p_i}}{(1 - X)(PM_{M_i} + \frac{PM_{M_j}}{y})} \quad (\text{A.4})$$

Donde P_{M_i} son los gramos de precursor que contiene el metal M_i , y es la relación atómica entre el metal 1 (M_i) y el metal 2 (M_j), X es el porcentaje en peso buscado, m_s es la masa de soporte a utilizar, PM_{M_i} es el peso molecular del M_i , PM_{M_j} es el peso molecular del M_j y PM_{p_i} es el peso molecular del precursor que contiene el metal M_i . En esta ecuación hay dos cosas a destacar. La primera es que al preparar un catalizador Cu-Ni, i corresponderá al Cu y j al Ni, por lo que, la Ec. A.4 encontrara cuantos gramos de precursor que contiene Cu se necesitan, sin embargo, para calcular los gramos de precursor de Ni se tiene que hacer un intercambio en los términos, ahora i corresponderá al Ni y j al Cu. La segunda cosa por destacar es que la relación atómica es descrita por la siguiente ecuación

$$y = \frac{S_{M_i}}{S_{M_j}} \quad (\text{A.5})$$

En donde y es la relación atómica, S_{M_i} el subíndice del metal i en la formula química del catalizador a preparar, de igual manera, S_{M_j} es el subíndice del metal j. Por ejemplo, para el catalizador bimetálico Cu_4Pd_1 , y tendrá un valor de 4 debido a que $y = 4/1$.

La Tabla A.1 muestra de manera resumida las cantidades de precursor utilizadas para la preparación de catalizadores. Cabe mencionar que la información sobre cada de uno de

los precursores fue mencionada en la Sección 3.1, mientras que la metodología es la aquí descrita en párrafos anteriores.

Tabla A.1: Cantidades masicas necesarias de precursor para la preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Catalizador	PM de precursor del metal 1 M1 (Cu)	PM de precursor del metal 1 M1 (Pd o Ni)	Masa necesarios del precursor (mg)	
			M1	M2
1%Cu/CeO ₂ α	232.6	-	36.6	-
1%Pd/CeO ₂ α	-	266.5	-	24.3
1%Cu ₄ Pd ₁ /CeO ₂ α	232.6	266.5	25.8	7.4
1,5%Cu/CeO ₂ α	232.6	-	54.9	-
1,5%Ni/CeO ₂ α	-	290.8	-	74.3
1,5%Cu ₄ Ni ₁ /CeO ₂ α	232.6	290.8	44.6	13.9
1,5%Cu ₃ Ni ₂ /CeO ₂ α	232.6	290.8	34.0	28.3
1%Cu/CeO ₂ (100)	232.6	-	36.6	-
1%Pd/CeO ₂ (100)	-	266.5	-	24.3
1%Cu ₄ Pd ₁ /CeO ₂ (100)	232.6	266.5	25.8	7.4
1%Ni/CeO ₂ (100)	-	290.8	-	49.5
1%Cu ₃ Ni ₂ /CeO ₂ (100)	232.6	290.8	22.7	18.9

A.2. Tamaño de partícula metálica

Procedimiento para el cálculo del tamaño de partícula (diámetro partícula) fue basado en [12].

Se define el tamaño de partícula del metal M_i como:

$$d_m = \frac{6PM_{M_i}S_{M_i}}{\rho_{M_i}ND} \quad (\text{A.6})$$

Donde d_m [=]nm es el tamaño de partícula, PM_{M_i} [=]g/mol es el peso atómico, S_{M_i} [=](átomosmetálicos)/m² la densidad atómica superficial del metal M_i , ρ_{M_i} [=]g/m³ la densidad, N el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$) y D la dispersión. Los datos utilizados para la ecuación anterior provienen de [58]: $S_{Cu} = 1,46 \times 10^{19}$ átomos/m², $S_{Ni} = 1,54 \times 10^{19}$ átomos/m², $S_{Pd} = 1,26 \times 10^{19}$ átomos/m², $\rho_{Cu} = 8,92 \times 10^6$ gr/m³, $\rho_{Ni} = 8,90 \times 10^6$ gr/m³ y $\rho_{Pd} = 1,2 \times 10^7$ gr/m³.

Para catalizadores bimetálicos se supone que en la superficie y el bulto de la nanopartícula metálica el metal A y el metal B están distribuidos homogéneamente, es decir, tanto la densidad atómica superficial (S_{M_i}) como la densidad molar ρ_{M_i} de los dos metales serán tomadas como un promedio para efecto del cálculo de tamaño de partícula. Lo

anterior se resume en la Ec. A.7.

$$d_m = \frac{3}{2ND} \left(\frac{PM_{M_i}}{\rho_{M_i}} + \frac{PM_{M_j}}{\rho_{M_j}} \right) (S_{M_i} + S_{M_j}) \quad (\text{A.7})$$

Donde $d_m [=]nm$ es el tamaño de partícula, PM_{M_i} es el peso atómico, S_{M_i} la densidad atómica superficial del metal M_i , ρ_{M_i} la densidad, N el número de Avogadro y D la dispersión. Adicionalmente, el sufijo j corresponde a los valores para el metal 2 M_j .

Debido a lo anterior, se utilizó la Ec. A.6 cuando se trata de un catalizador bimetálico y la Ec. A.7 cuando se trata de un bimetálico.

Apéndice B

Fundamento de los cálculos teóricos

B.1. Supercomputo UNAM (MIZTLI)

Los cálculos computacionales descritos en este documento fueron realizados en VASP a través de la supercomputadora de quinta generación UNAM llamada Miztli. Miztli, que en Náhuatl significa “puma”, posee un procesamiento X86, una red Infraband, 750 Terabytes de disco duro y 23 Terabytes de memoria RAM. La supercomputadora tiene un total de 430 nodos, sumando 8040 cores con procesadores Intel Xeon E5. Los cores están contenidos en 3 tipos de nodos regulares, de los cuales la cuenta asignada para este proyecto solo tiene acceso a los siguientes:

- g1: un total de 20 cores, 128 GBytes y dos procesadores E5-2670v1.
- g3_a y g3_b: con 32 cores, 256GBytes y dos procesadores E5-2683v4.

Para ejecutar los programas se utilizaron dos 2 de las 6 colas con las que cuenta Miztli: q_hpc para proyectos HPC y q_residual que incluye el uso de nodos regulares que no están siendo utilizados por otras colas. Los Jobs fueron enviados a alguna de las dos anteriores dependiendo de la disponibilidad y el tipo de calculo a realizarse.

Para cálculos en los que de sabia de antemano que el programa correría por horas o incluso días, como los cálculos BH, se trató de utilizar el mayor numero de cores y la cola q_hpc, mientras que para cálculos cortos siempre se usaron pocos cores y la cola q_residual debido a su disponibilidad.

B.2. VASP: archivos de entrada y salida

El Paquete de Simulación Ab Initio de Viena, o en inglés Vienna Ab Initio Simulation Package, es un programa computacional que usa el cálculo DFT para el modelado de materiales a una escala atómica. Es un software comercial que realiza cálculos de primeros principios, esto es, que comienzan directamente en el nivel de las leyes actuales establecidas por la física, o en otras palabras, se encargan de resolver, en el caso del DFT, la ecuación de Schrödinger [65]. Los métodos por primeros principios, también referidos como “ab initio”, establecen que no hay comparación empírica o parámetros de ajuste, por lo tanto, el trabajar con ellos asegura que la física mostrada, por lo menos en principio, será la misma que siguen los fenómenos de la naturaleza. VASP utiliza condiciones periódicas de frontera, puede modelar sistemas con un máximo número de átomos en un rango de los 100 a los 200 y cuenta con una librería consolidada de pseudopotenciales.

Todos los cálculos DFT analizados fueron realizados en este software, donde los archivos de entrada y salida, así como la información relevante de cada uno de los comandos contenidos en ellos se muestran en el siguiente apartado.

Archivos de entrada

INCAR: Indica los parámetros específicos que definen el cálculo. Indica el qué y cómo se realizará. Es el archivo central. La entrada muestra una descripción de cada uno de los comandos utilizados para los cálculos, poniendo especial énfasis en los intereses del proyecto.

Tabla B.1: Datos de entrada del archivo INCAR (a)

Tipo	Codigo y valor	Descripción
Cálculos generales DFT	ISTART = 0	Opción que indica que el programa empezará desde cero. No se trata de un reinicio (2) o un "continuar" (1)
	ISPIN = 2	Calculos con spin polarizado (2=si, 1=no)
	ICHARG = 2	Determina como se contruye la densidad de carga inicial. ICHARG=2 superpone las densidades de carga atómica iniciales. Es igual 1 cuando la densidad de carga se puede tomar de un archivo especifico y con un valor de 10 la carga permanese constraente en todo el calculo.
	INIWAV = 1	Solo para trabajos que empiezan desde cero. Llena las matrices de la función de onda con numero aleatorios para empezar.
Paralelización	NPAR = 4	Establece el número de cores utilizados, aquí, los orbitales son tratados como cores. La elección de este número tiene que ver con el sistema utilizado.
Relajación electrónica	ENCUT = 400	Energía de corte (cer sección asda)
	NELM = 200	Establece el número maximo de pasos electrónicos que podrían hacerse.
	EDIFF = 1E-4	Corresponde a la exactitud de la minimización electrónica.
	PREC = Normal	Precisión del cálculo, tiene que ver con la versión del software y que tanto, en términos computacionales, se está dispuesto a pagar (accurate).
Relajación iónica	IBRION = 2	Relajación electrónica a traves del algoritmo de gradiente conjugado
	ISIF = 2	Calcula las fuerzas, el tensor de estrés y las posiciones iónicas
	NSW = 500	Indica el número maximo de pasos ionicos
	POTIM = 0.5	Establece el ancho de paso en las relajaciones ionicas

Tabla B.2: Datos de entrada del archivo INCAR (b)

Tipo	Codigo y valor	Descripción
Proyección en el espacio real	LREAL = .FALSE.	Determina que los operadores de proyección son evaluados en el espacio recíproco
Smearing	ISMEAR = 1 SIGMA = 0.01	Valor automático Especifica el ancho de smearing en eV
Funciones de onda	LWAVE = .FALSE. LCHARGE = .TRUE. LVTOT = .FALSE.	De este modo, las funciones de onda no son escritas en el archivo LWAVE Permite a los archivos CHGCAR y CHG ser generados al finalizar la corrida De ser verdadero, se generaría un archivo que contendría los potenciales iónicos, de Hantree y el de correlación-intercambio
Formalismo +U	LDAU = .TRUE. LDAUTYPE = 2 LDAUL = -1 3 -1 -1 LDAUU = 0 4.5 0 LDAUJ = 0 0 0 0 LDAUPRINT = 2	Activa el cálculo con la corrección de Hubbard Se usa el enfoque simplificado de la LSDA+U Especifica el número cuántico l en el cual las interacciones on-site serán aplicadas. Se tendrán que agregar n números espaciados de acuerdo al número de átomos involucrados en el cálculo. "1" significa que ninguna interacción será añadida. Solo se utiliza esta corrección para describir correctamente la banda f del átomo de Ce. Especifica la "fuerza" que tendrá la corrección. No hay interacciones de intercambio on-site. Con esto, la ocupación y los eigenvalores de cada átomo serán escritos en el archivo de salida OUTCAR.
Dipolo	IDIPOL = 3	En cálculos con sistemas de "loza" calcula el momento dipolar. En este caso, se obtendrá el momento dipolar paralelo a tercer vector de red (debido al número 3)
Extras	LORBIT = 10 ISYM = 2 NUPDOWN = M	Se usa para calcular la magnetización y las cargas divididas dentro de cada orbita, creando dos archivos de salida: DOSCAR y PROCAR VASP utiliza una simetrización de la densidad de carga que conserva la memoria. Se usa para fijar la magnetización (M) del sistema.

La mayoría de los valores mostrados en la tabla B.1 y B.2 han sido optimizados, discutidos y utilizados por el grupo de investigación en investigaciones anteriores [100]. Los únicos parámetros modificados a lo largo de este trabajo han sido aquellos contenidos en el "Formalismo +U" debido no todos los sistemas poseen los mismos átomos, y aquellos contenidos en "extras" ya que se buscó el mínimo global a través de la variación de la

magnetización del sistema.

POSCAR: Da información sobre la base y red del sistema, puesto que en ella se indican las dimensiones de la supercelda periódica, los átomos involucrados y sus respectivas posiciones.

La figura B.1 muestra como ejemplo el documento POSCAR de la adsorción de CO sobre el sistema Pd/CeO₂, en el se observan los diferentes campos que constituyen el archivo.

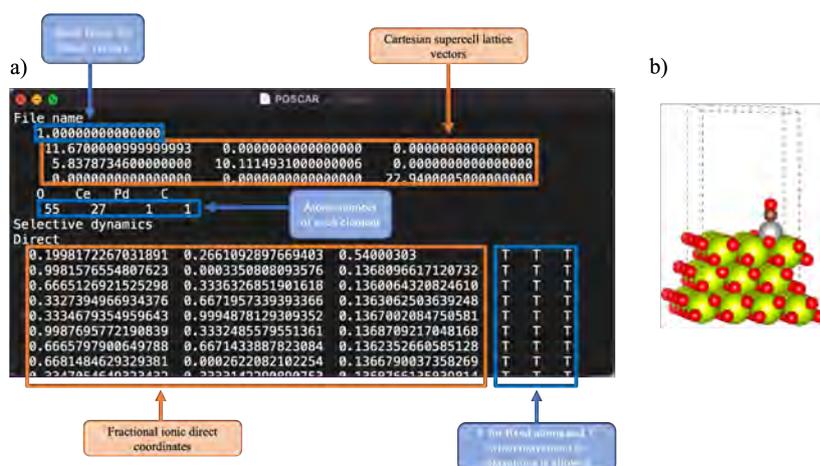


Figura B.1: Datos de entrada archivo POSCAR

El archivo POSCAR que posee solo la superficie 111 del CeO₂ fue provisto por el grupo de investigación resultado de investigaciones pasadas, por lo tanto, ningún calculo de construcción, relajación de superficies y todo el proceso que eso implica fue realizado.

POTCAR: Es el archivo que incluye la información de todos pseudopotenciales y de los funcionales de correlación-intercambio de los átomos involucrados en el calculo. Un ejemplo de este documento con algunas de sus características es mostrado en la Figura B.2.

CONTCAR: Es el documento de salida que incluye toda la información tanto de salida y de entrada una vez terminado el cálculo.

CHGCAR: Incluye la densidad de carga del sistema una vez completada la corrida.

Bibliografía

- [1] OS Alexeev y BC Gates. “Supported bimetallic cluster catalysts”. En: *Industrial & engineering chemistry research* 42.8 (2003), págs. 1571-1587.
- [2] Ahmad Alshammari, V Narayana Kalevaru y Andreas Martin. “Bimetallic catalysts containing gold and palladium for environmentally important reactions”. En: *Catalysts* 6.7 (2016), pág. 97.
- [3] Diana Griselda Arcos Alvaro. “Estudio de las propiedades catalíticas del sistema Cu-Pd soportado en CeO₂ nanoestructurado para la reacción de oxidación del CO”. En: *UNAM* (2022).
- [4] Claudia Amorim y Mark A Keane. “Palladium supported on structured and nonstructured carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen”. En: *Journal of colloid and interface science* 322.1 (2008), págs. 196-208.
- [5] ML Ang y col. “Bimetallic Ni–Cu alloy nanoparticles supported on silica for the water-gas shift reaction: activating surface hydroxyls via enhanced CO adsorption”. En: *Catalysis Science & Technology* 6.10 (2016), págs. 3394-3409.
- [6] Daniel G Araiza, Antonio Gómez-Cortés y Gabriela Díaz. “Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production”. En: *Catalysis Today* 282 (2017), págs. 185-194.
- [7] Daniel G Araiza, Antonio Gómez-Cortés y Gabriela Díaz. “Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production”. En: *Catalysis Today* 282 (2017), págs. 185-194.
- [8] M. Sc. Diego Daniel Gonzalez Araiza. “Bimetallic copper-based catalyst supported on well-shaped ceria for methanol-involving reactions”. En: *Operations Research* (2022).

- [9] MA Aramendia y col. “Comparative measurements of the dispersion of Pd catalyst on SiO₂ AlPO₄ support using TEM and H₂ chemisorption”. En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 106.2-3 (1996), págs. 161-165.
- [10] Georgios Bampos y col. “Reactive adsorption of CO from low CO concentrations streams on the surface of Pd/CeO₂ catalysts”. En: *Applied Catalysis A: General* 588 (2019), pág. 117305.
- [11] Abdelhamid Bensalem y col. “Spectroscopic study of CO adsorption on palladium–ceria catalysts”. En: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92.17 (1996), págs. 3233-3237.
- [12] Gérard Bergeret y Pierre Gallezot. “Particle size and dispersion measurements”. En: *Handbook of heterogeneous catalysis* 2 (2008), pág. 439.
- [13] P Blaha. “WIEN2K, an Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Karlheinz Schwarz”. En: *Techn. Universität Wien, Austria* (2001).
- [14] Peter E Blöchl. “Projector augmented-wave method”. En: *Physical review B* 50.24 (1994), pág. 17953.
- [15] George Blyholder. “Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide”. En: *The Journal of Physical Chemistry* 68.10 (1964), págs. 2772-2777.
- [16] G Broden y col. “Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals—Polarization effect on Ir (100)”. En: *Surface Science* 59.2 (1976), págs. 593-611.
- [17] Fernando Buendia y col. “Methanol interaction over Cu-Pt clusters supported on CeO₂: Towards an understanding of adsorption sites”. En: *Catalysis Today* 392 (2022), págs. 131-145.
- [18] Patrizia Canton y col. “Pd/CO average chemisorption stoichiometry in highly dispersed supported Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts”. En: *Langmuir* 18.17 (2002), págs. 6530-6535.
- [19] Matteo Cargnello y col. “Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts”. En: *Science* 341.6147 (2013), págs. 771-773.
- [20] Christian A Celaya y col. “Exploring the CO₂ conversion into hydrocarbons via a photocatalytic process onto M-doped titanate nanotubes (M= Ni and Cu)”. En: *Fuel* 324 (2022), pág. 124440.

- [21] George H Chan y col. “Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography”. En: *Nano letters* 7.7 (2007), págs. 1947-1952.
- [22] R. Chang y K. Goldsby. *Química*. México, D. F.: McGraw-Hill e Interamericana Editores, 12 ed., 2017.
- [23] Komandur VR Chary y col. “Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity”. En: *Catalysis Communications* 8.3 (2007), págs. 471-477.
- [24] Mingshu Chen y D Wayne Goodman. “Catalytically active gold: from nanoparticles to ultrathin films”. En: *Accounts of chemical research* 39.10 (2006), págs. 739-746.
- [25] Shilong Chen, Feng Xiong y Weixin Huang. “Surface chemistry and catalysis of oxide model catalysts from single crystals to nanocrystals”. En: *Surface Science Reports* 74.4 (2019), pág. 100471.
- [26] Yuanjun Chen y col. “Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction”. En: *Angewandte Chemie* 129.24 (2017), págs. 7041-7045.
- [27] Yuanjun Chen y col. “Single-atom catalysts: synthetic strategies and electrochemical applications”. En: *Joule* 2.7 (2018), págs. 1242-1264.
- [28] Chang Hyuck Choi y col. “Tuning selectivity of electrochemical reactions by atomically dispersed platinum catalyst”. En: *Nature communications* 7.1 (2016), págs. 1-9.
- [29] Eun Jeong Choi y col. “Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd–Cu/CeO₂ catalysts”. En: *Molecular Catalysis* 434 (2017), págs. 146-153.
- [30] Yihu Dai y col. “Metallic nanocatalysis: an accelerating seamless integration with nanotechnology”. En: *Small* 11.3 (2015), págs. 268-289.
- [31] C De La Cruz y N Sheppard. “A review of ν CO bond-stretching wavenumbers for CO ligands in metal coordination compounds or clusters with emphasis on the less common types of metal/CO bonding patterns, and of the relationship between ν CO and the internuclear distance, r (CO)”. En: *Journal of Molecular Structure* 224 (1990), págs. 141-161.

- [32] Srisin Eaimsumang, Sivinee Petchakan y Apanee Luengnaruemitchai. “Dependence of the CeO₂ morphology in CuO/CeO₂ catalysts for the oxidative steam reforming of methanol”. En: *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 127.2 (2019), págs. 669-690.
- [33] Irena Efremenko y Moshe Sheintuch. “DFT study of small bimetallic palladium–copper clusters”. En: *Chemical physics letters* 401.1-3 (2005), págs. 232-240.
- [34] DD Eley y EK Rideal. “Parahydrogen conversion on tungsten”. En: *Nature* 146.3699 (1940), págs. 401-402.
- [35] Ch Elschenbroich. *Organometallics, Third Completely Revised and Extended Edition*. 2006.
- [36] T Engel y G Ertl. “Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals”. En: *Advances in catalysis*. Vol. 28. Elsevier, 1979, págs. 1-78.
- [37] Gerhard Ertl, Helmut Knözinger, Jens Weitkamp y col. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Vol. 2. VCH Weinheim, 1997.
- [38] M Fernández-García y col. “New Pd/CexZr1-Ox (2)/Al₂O₃ three-way catalysts prepared by microemulsion-Part 1. Characterization and catalytic behavior for CO oxidation”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 31.1 (2001), págs. 39-50.
- [39] Zengjie Fu y col. “Pd catalyst supported on CeO₂ nanotubes with enhanced structural stability toward oxidative carbonylation of phenol”. En: *RSC advances* 9.20 (2019), págs. 11356-11364.
- [40] D Gamarra y col. “Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO₂ support”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 130 (2013), págs. 224-238.
- [41] Gerd Ganteför y col. “CO chemisorption on Ni_n, Pd_n and Pt_n clusters”. En: *International journal of mass spectrometry and ion processes* 159.1-3 (1996), págs. 81-109.
- [42] Bruce C Gates y col. “Atomically dispersed supported metal catalysts: perspectives and suggestions for future research”. En: *Catalysis Science & Technology* 7.19 (2017), págs. 4259-4275.
- [43] Manoj B Gawande y col. “Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis”. En: *Chemical reviews* 116.6 (2016), págs. 3722-3811.

- [44] WM Goldberger y DF Othmer. “Kinetics of nickel carbonyl formation”. En: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 2.3 (1963), págs. 202-209.
- [45] Antonio Gómez-Cortés y col. “Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts”. En: *Catalysis Today* 133 (2008), págs. 743-749.
- [46] Philipp Gruene y col. “Far-IR spectra of small neutral gold clusters in the gas phase”. En: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 228.4-5 (2014), págs. 337-350.
- [47] Li-Wen Guo y col. “Contributions of distinct gold species to catalytic reactivity for carbon monoxide oxidation”. En: *Nature communications* 7.1 (2016), págs. 1-8.
- [48] K Hadjiivanov y H Knözinger. “FTIR study of CO and NO adsorption and coadsorption on a Cu/SiO₂ catalyst: probing the oxidation state of copper”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3.6 (2001), págs. 1132-1137.
- [49] Konstantin I Hadjiivanov y Georgi N Vayssilov. “Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule”. En: (2002).
- [50] Jaeman Han y col. “Shape effect of ceria in Cu/ceria catalysts for preferential CO oxidation”. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 335.1-2 (2011), págs. 82-88.
- [51] Juan Hao y col. “Hierarchical CeO₂@ N-C Ultrathin Nanosheets for Efficient Selective Oxidation of Benzylic Alcohols in Water”. En: *Inorganic Chemistry* 60.11 (2021), págs. 7732-7737.
- [52] Eric D Hermes, Glen R Jenness y JR Schmidt. “Decoupling the electronic, geometric and interfacial contributions to support effects in heterogeneous catalysis”. En: *Molecular simulation* 41.1-3 (2015), págs. 123-133.
- [53] E Hernández y col. “Au/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for hydrogen production via partial oxidation of methanol”. En: *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 131.1 (2020), págs. 167-186.
- [54] Peter Hollins. “The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species”. En: *Surface Science Reports* 16.2 (1992), págs. 51-94.
- [55] Weixin Huang y Yuxian Gao. “Morphology-dependent surface chemistry and catalysis of CeO₂ nanocrystals”. En: *Catalysis Science & Technology* 4.11 (2014), págs. 3772-3784.

- [56] Max J Hülsey y col. “Identifying key descriptors for the single-atom catalyzed CO oxidation”. En: *CCS Chemistry* 4.10 (2022), págs. 3296-3308.
- [57] Joakim R Jensen, Tue Johannessen y Hans Livbjerg. “An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion”. En: *Applied Catalysis A: General* 266.1 (2004), págs. 117-122.
- [58] Joakim R Jensen, Tue Johannessen y Hans Livbjerg. “An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion”. En: *Applied Catalysis A: General* 266.1 (2004), págs. 117-122.
- [59] Sinfelt Ed JH. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications*. 1983.
- [60] Selina K Kaiser y col. “Single-atom catalysts across the periodic table”. En: *Chemical reviews* 120.21 (2020), págs. 11703-11809.
- [61] Manish Kaushik, Ayodhya Singh y Munesh Kumar. “The chemistry of group-VIb metal carbonyls”. En: *European Journal of Chemistry* 3.3 (2012), págs. 367-394.
- [62] Min-Sung Kim y col. “Pd–Cu bimetallic catalysts supported on TiO₂–CeO₂ mixed oxides for aqueous nitrate reduction by hydrogen”. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 392 (2014), págs. 308-314.
- [63] Astrid Kitla, Olga V Safonova y Karin Föttinger. “Infrared studies on bimetallic copper/nickel catalysts supported on zirconia and ceria/zirconia”. En: *Catalysis letters* 143.6 (2013), págs. 517-530.
- [64] Charles Kittel, Paul McEuen y Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. Vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [65] John E Klepeis. “Introduction to first-principles electronic structure methods: Application to actinide materials”. En: *Journal of materials research* 21.12 (2006), págs. 2979-2985.
- [66] Michalis Konsolakis. “The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 198 (2016), págs. 49-66.
- [67] Alexander I Kozlov y col. “A new approach to active supported Au catalysts”. En: *Applied Catalysis A: General* 182.1 (1999), págs. 9-28.

- [68] Georg Kresse y Jürgen Furthmüller. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. En: *Physical review B* 54.16 (1996), pág. 11169.
- [69] Junichiro Kugai, Elise B Fox y Chunshan Song. “Role of CeO₂ support for Pd-Cu bimetallic catalysts for oxygen-enhanced water gas shift”. En: *Applied Catalysis A: General* 456 (2013), págs. 204-214.
- [70] Junichiro Kugai y col. “Oxygen-enhanced water gas shift on ceria-supported Pd-Cu and Pt-Cu bimetallic catalysts”. En: *Journal of catalysis* 277.1 (2011), págs. 46-53.
- [71] Fuming Lai, Yigang Chen y Haibo Guo. “Inverse Wulff construction for surface energies of coexisting and missing surfaces of crystal particles”. En: *Journal of Crystal Growth* 508 (2019), págs. 1-7.
- [72] Yu Lei y col. “Adsorbate-induced structural changes in 1–3 nm platinum nanoparticles”. En: *Journal of the American Chemical Society* 136.26 (2014), págs. 9320-9326.
- [73] Hongliang Li y col. “Synergetic interaction between neighbouring platinum monomers in CO₂ hydrogenation”. En: *Nature nanotechnology* 13.5 (2018), págs. 411-417.
- [74] Jiachen Li y col. “Effective hydrogenation of carbonates to produce methanol over a ternary Cu/Zn/Al catalyst”. En: *RSC advances* 10.22 (2020), págs. 13083-13094.
- [75] Fawei Lin y col. “Effects of supports on bimetallic Pd-Cu catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol”. En: *Applied Catalysis A: General* 585 (2019), pág. 117210.
- [76] Jian Lin y col. “Remarkable performance of Ir₁/FeO_x single-atom catalyst in water gas shift reaction”. En: *Journal of the American Chemical Society* 135.41 (2013), págs. 15314-15317.
- [77] Jingyue Liu. “Advanced electron microscopy of metal-support interactions in supported metal catalysts”. En: *ChemCatChem* 3.6 (2011), págs. 934-948.
- [78] Lianjun Liu y col. “Morphology and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of CuO/CeO₂ for NO reduction by CO”. En: *ChemCatChem* 3.6 (2011), págs. 978-989.
- [79] Lichen Liu y Avelino Corma. “Confining isolated atoms and clusters in crystalline porous materials for catalysis”. En: *Nature Reviews Materials* 6.3 (2021), págs. 244-263.

- [80] Lichen Liu y Avelino Corma. “Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles”. En: *Chemical reviews* 118.10 (2018), págs. 4981-5079.
- [81] Zhu Liu y col. “Near-real-time monitoring of global CO₂ emissions reveals the effects of the COVID-19 pandemic”. En: *Nature communications* 11.1 (2020), págs. 1-12.
- [82] Luis López-Rodríguez y col. “Bimetallic Cu-Pt catalysts over nanoshaped ceria for hydrogen production via methanol decomposition”. En: *Catalysis Today* 394 (2022), págs. 486-498.
- [83] Catherine Louis. “Chemical preparation of supported bimetallic catalysts. Gold-based bimetallic, a case study”. En: *Catalysts* 6.8 (2016), pág. 110.
- [84] Kateryna Loza, Marc Heggen y Matthias Epple. “Synthesis, structure, properties, and applications of bimetallic nanoparticles of noble metals”. En: *Advanced functional materials* 30.21 (2020), pág. 1909260.
- [85] Meng-Fei Luo y col. “TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation”. En: *Applied Catalysis A: General* 162.1-2 (1997), págs. 121-131.
- [86] Yuan Ma y col. “Enhanced Low-Temperature Activity of CO₂ Methanation Over Ni/CeO₂ Catalyst”. En: *Catalysis Letters* 152.3 (2022), págs. 872-882.
- [87] Sean McCarthy, D Christopher Braddock y James DET Wilton-Ely. “Strategies for sustainable palladium catalysis”. En: *Coordination Chemistry Reviews* 442 (2021), pág. 213925.
- [88] M Mihaylov, K Hadjiivanov y H Knözinger. “Formation of Ni (CO)₄ during the interaction between CO and silica-supported nickel catalyst: an FTIR spectroscopic study”. En: *Catalysis letters* 76.1 (2001), págs. 59-63.
- [89] Byoung Koun Min y Cynthia M Friend. “Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: low-temperature CO oxidation and propene oxidation”. En: *Chemical reviews* 107.6 (2007), págs. 2709-2724.
- [90] Sharon Mitchell y Javier Pérez-Ramírez. “Single atom catalysis: a decade of stunning progress and the promise for a bright future”. En: *Nature Communications* 11.1 (2020), págs. 1-3.

- [91] M Monte y col. “Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support”. En: *Catalysis Today* 229 (2014), págs. 104-113.
- [92] Frances C Moore. “Climate change and air pollution: exploring the synergies and potential for mitigation in industrializing countries”. En: *Sustainability* 1.1 (2009), págs. 43-54.
- [93] David R Mullins, Peter M Albrecht y Florencia Calaza. “Variations in reactivity on different crystallographic orientations of cerium oxide”. En: *Topics in Catalysis* 56.15 (2013), págs. 1345-1362.
- [94] Kazumasa Murata y col. “The metal–support interaction concerning the particle size effect of Pd/Al₂O₃ on methane combustion”. En: *Angewandte Chemie* 129.50 (2017), págs. 16209-16213.
- [95] SA Nikolaev, EV Golubina y MI Shilina. “The effect of H₂ treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 208 (2017), págs. 116-127.
- [96] Opeyemi A Ojelade y Sharif F Zaman. “A review on Pd based catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: in-depth activity and DRIFTS mechanistic study”. En: *Catalysis Surveys from Asia* 24.1 (2020), págs. 11-37.
- [97] Bi Ouyang, Weiling Tan y Bing Liu. “Morphology effect of nanostructure ceria on the Cu/CeO₂ catalysts for synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation”. En: *Catalysis Communications* 95 (2017), págs. 36-39.
- [98] Şeyma Özkara-Aydinoğlu y A Erhan Aksoylu. “CO₂ reforming of methane over Pt–Ni/Al₂O₃ catalysts: effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed”. En: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.4 (2011), págs. 2950-2959.
- [99] Devendra Pakhare y James Spivey. “A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts”. En: *Chemical Society Reviews* 43.22 (2014), págs. 7813-7837.
- [100] Lauro Oliver Paz-Borbón y col. “CeO₂ (111) electronic reducibility tuned by ultra-small supported bimetallic Pt–Cu clusters”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.28 (2019), págs. 15286-15296.

- [101] Mohammad Peymani y col. “Rational design of high surface area mesoporous Ni/CeO₂ for partial oxidation of propane”. En: *Catalysts* 8.9 (2018), pág. 388.
- [102] Svetlana Porobova y col. “Copper-based alloys, crystallographic and crystallochemical parameters of alloys in binary systems Cu-Me (Me= Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt)”. En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1698. 1. AIP Publishing LLC. 2016, pág. 030005.
- [103] Zhen-An Qiao, Zili Wu y Sheng Dai. “Shape-Controlled Ceria-based Nanostructures for Catalysis Applications”. En: *ChemSusChem* 6.10 (2013), págs. 1821-1833.
- [104] R Rangel y col. “Pt and Ir supported on mixed Ce_{0.97}Ru_{0.03}O₂ oxide as low-temperature CO oxidation catalysts”. En: *Catalysis Today* 392 (2022), págs. 3-12.
- [105] Zhibo Ren y col. “Morphology-dependent properties of Cu/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction”. En: *Catalysts* 7.2 (2017), pág. 48.
- [106] Andrew Roberts, Richard Brooks y Philip Shipway. “Internal combustion engine cold-start efficiency: A review of the problem, causes and potential solutions”. En: *Energy conversion and management* 82 (2014), págs. 327-350.
- [107] José A Rodríguez y col. “Ceria-based model catalysts: fundamental studies on the importance of the metal–ceria interface in CO oxidation, the water–gas shift, CO₂ hydrogenation, and methane and alcohol reforming”. En: *Chemical Society Reviews* 46.7 (2017), págs. 1824-1841.
- [108] Emilio Mencías Rodríguez y Luis Manuel Mayero Franco. *Manual de toxicología básica*. Ediciones Díaz de Santos, 2000.
- [109] Carlos C Romão y col. “Developing drug molecules for therapy with carbon monoxide”. En: *Chemical Society Reviews* 41.9 (2012), págs. 3571-3583.
- [110] Julian RH Ross. *Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications*. Elsevier, 2011.
- [111] Ning Rui y col. “Highly active Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation: Preparation and characterization”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 282 (2021), pág. 119581.
- [112] ET Saw y col. “Bimetallic Ni–Cu catalyst supported on CeO₂ for high-temperature water–gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption”. En: *Journal of catalysis* 314 (2014), págs. 32-46.

- [113] Markus M Schubert y col. “CO oxidation over supported gold catalysts—“Inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction”. En: *Journal of Catalysis* 197.1 (2001), págs. 113-122.
- [114] Danielle Schweke y col. “Defect chemistry of oxides for energy applications”. En: *Advanced Materials* 30.41 (2018), pág. 1706300.
- [115] Gustavo E Scuseria y col. “The dipole moment of carbon monoxide”. En: *The Journal of chemical physics* 94.10 (1991), págs. 6660-6663.
- [116] Gaurav Sharma y col. “J. King Saud Univ”. En: *Sci* 31 (2019), págs. 257-269.
- [117] Mordecai Shelef y Robert W McCabe. “Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?” En: *Catalysis today* 62.1 (2000), págs. 35-50.
- [118] Evgeny Shustorovich. “The bond-order conservation approach to chemisorption and heterogeneous catalysis: applications and implications”. En: *Advances in catalysis*. Vol. 37. Elsevier, 1990, págs. 101-163.
- [119] J. H. Sinfelt y col. “Nature of ruthenium-copper catalysts”. En: *Journal of Catalysis* 42.2 (1976), págs. 227-237.
- [120] JH Sinfelt. “Supported “bimetallic cluster” catalysts”. En: *Journal of Catalysis* 29.2 (1973), págs. 308-315.
- [121] Baljeet Singh y col. “Single-atom catalysts: a sustainable pathway for the advanced catalytic applications”. En: *Small* 17.16 (2021), pág. 2006473.
- [122] NK Soliman. “Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review”. En: *Journal of Materials Research and Technology* 8.2 (2019), págs. 2395-2407.
- [123] Chunshan Song. “Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing”. En: *Catalysis today* 115.1-4 (2006), págs. 2-32.
- [124] Yogita Soni y col. “Spectroscopic evidences for the size dependent generation of Pd species responsible for the low temperature CO oxidation activity on Pd-SBA-15 nanocatalyst”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 272 (2020), pág. 118934.
- [125] Giulia Spezzati y col. “CO oxidation by Pd supported on CeO₂ (100) and CeO₂ (111) facets”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 243 (2019), págs. 36-46.

- [126] Pannaree Srinoi y col. “Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications”. En: *Applied Sciences* 8.7 (2018), pág. 1106.
- [127] Catherine Stampfl y Matthias Scheffler. “Anomalous Behavior of Ru for Catalytic Oxidation: A Theoretical Study of the Catalytic Reaction $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ”. En: *Physical review letters* 78.8 (1997), pág. 1500.
- [128] Chunwen Sun, Hong Li y Liquan Chen. “Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications”. En: *Energy & Environmental Science* 5.9 (2012), págs. 8475-8505.
- [129] Congting Sun y Dongfeng Xue. “Perspectives of multiscale rare earth crystal materials”. En: *CrystEngComm* 21.12 (2019), págs. 1838-1852.
- [130] Congting Sun y Dongfeng Xue. “Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.34 (2013), págs. 14414-14419.
- [131] Congting Sun y Dongfeng Xue. “Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.34 (2013), págs. 14414-14419.
- [132] Shen Shu Sung y Roald Hoffmann. “How carbon monoxide bonds to metal surfaces”. En: *Journal of the American Chemical Society* 107.3 (1985), págs. 578-584.
- [133] Shohei Tada y col. “N₂O pulse titration of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts: a new technique applicable to nickel surface-area determination of nickel-based catalysts”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.28 (2013), págs. 14652-14658.
- [134] Qingqing Tan, Zhisheng Shi y Dongfang Wu. “CO₂ hydrogenation to methanol over a highly active Cu–Ni/CeO₂–nanotube catalyst”. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57.31 (2018), págs. 10148-10158.
- [135] Xiaolan Tang y col. “CuO/CeO₂ catalysts: redox features and catalytic behaviors”. En: *Applied Catalysis A: General* 288.1-2 (2005), págs. 116-125.
- [136] Jairo Téllez, Alba Rodríguez y Álvaro Fajardo. “Contaminación por monóxido de carbono: un problema de salud ambiental”. En: *Revista de salud pública* 8.1 (2006), págs. 108-117.

- [137] Didier Tessier, Ahmed Rakai y François Bozon-Verduraz. “Spectroscopic study of the interaction of carbon monoxide with cationic and metallic palladium in palladium–alumina catalysts”. En: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88.5 (1992), págs. 741-749.
- [138] Saurabh Tiwari y col. “Effect of strain due to Ni substitution in CeO₂ nanoparticles on optical and mechanical properties”. En: *Scripta Materialia* 129 (2017), págs. 84-87.
- [139] Alessandro Trovarelli. “Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials”. En: *Catalysis Reviews* 38.4 (1996), págs. 439-520.
- [140] Alessandro Trovarelli. “Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials”. En: *Catalysis Reviews* 38.4 (1996), págs. 439-520.
- [141] Alessandro Trovarelli y Jordi Llorca. “Ceria catalysts at nanoscale: how do crystal shapes shape catalysis?” En: *ACS catalysis* 7.7 (2017), págs. 4716-4735.
- [142] Georgi N Vayssilov y col. “Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles”. En: *Nature materials* 10.4 (2011), págs. 310-315.
- [143] Hengwei Wang y col. “Disentangling the size-dependent geometric and electronic effects of palladium nanocatalysts beyond selectivity”. En: *Science advances* 5.1 (2019), eaat6413.
- [144] Luyuan Wang y col. “In situ DRIFTS study of the NO+ CO reaction on Fe–Co binary metal oxides over activated semi-coke supports”. En: *RSC advances* 7.13 (2017), págs. 7695-7710.
- [145] Wei-Wei Wang y col. “Crystal plane effect of ceria on supported copper oxide cluster catalyst for CO oxidation: importance of metal–support interaction”. En: *ACS Catalysis* 7.2 (2017), págs. 1313-1329.
- [146] Wei-Wei Wang y col. “Highly dispersed copper oxide clusters as active species in copper-ceria catalyst for preferential oxidation of carbon monoxide”. En: *Acs Catalysis* 5.4 (2015), págs. 2088-2099.
- [147] Robert Wojcieszak y col. “Determination of the size of supported Pd nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy. Comparison with X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and H₂ chemisorption methods”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.39 (2010), págs. 16677-16684.

- [148] Younan Xia y col. “Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?” En: *Angewandte Chemie International Edition* 48.1 (2009), págs. 60-103.
- [149] Huan Yan y col. “Single-atom Pd1/graphene catalyst achieved by atomic layer deposition: remarkable performance in selective hydrogenation of 1, 3-butadiene”. En: *Journal of the American chemical society* 137.33 (2015), págs. 10484-10487.
- [150] Jiarui Yang y col. “The electronic metal–support interaction directing the design of single atomic site catalysts: achieving high efficiency towards hydrogen evolution”. En: *Angewandte Chemie* 133.35 (2021), págs. 19233-19239.
- [151] SY Yao y col. “Morphological effects of the nanostructured ceria support on the activity and stability of CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.32 (2014), págs. 17183-17195.
- [152] Xiaojiang Yao y col. “Investigation of the structure, acidity, and catalytic performance of CuO/TiO₂.95Ce_{0.05}O₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 150 (2014), págs. 315-329.
- [153] David Young. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons, 2004.
- [154] Yang Yu y col. “Influence of calcination temperature on activity and selectivity of Ni–CeO₂ and Ni–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for CO₂ methanation”. En: *Topics in Catalysis* 61.15 (2018), págs. 1514-1527.
- [155] Quan Yuan y col. “Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials”. En: *Journal of colloid and interface science* 335.2 (2009), págs. 151-167.
- [156] Wenyu Yuan y col. “Single-atom catalysts for CO oxidation, CO₂ reduction, and O₂ electrochemistry”. En: *Journal of Energy Chemistry* 65 (2022), págs. 254-279.
- [157] Constantinos D Zeinalipour-Yazdi y col. “CO adsorption over Pd nanoparticles: A general framework for IR simulations on nanoparticles”. En: *Surface Science* 646 (2016), págs. 210-220.
- [158] Ningqiang Zhang y col. “Single-atom site catalysts for environmental catalysis”. En: *Nano Research* 13.12 (2020), págs. 3165-3182.

- [159] Qiuming Zhang y col. “Tuning Particle Sizes and Active Sites of Ni/CeO₂ Catalysts and Their Influence on Maleic Anhydride Hydrogenation”. En: *Nanomaterials* 12.13 (2022), pág. 2156.
- [160] Xia Zhang y col. “High dispersed Pd supported on CeO₂ (1 0 0) for CO oxidation at low temperature”. En: *Molecular Catalysis* 508 (2021), pág. 111580.
- [161] Xue Zhang y col. “Optimum Cu nanoparticle catalysts for CO₂ hydrogenation towards methanol”. En: *Nano Energy* 43 (2018), págs. 200-209.
- [162] Guixia Zhao, Huimin Liu y Jinhua Ye. “Constructing and controlling of highly dispersed metallic sites for catalysis”. En: *Nano Today* 19 (2018), págs. 108-125.
- [163] You Zhou, Zongyuan Wang y Changjun Liu. “Perspective on CO oxidation over Pd-based catalysts”. En: *Catalysis Science & Technology* 5.1 (2015), págs. 69-81.
- [164] Katrin Zorn y col. “CO oxidation on technological Pd- Al₂O₃ catalysts: oxidation state and activity”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.4 (2011), págs. 1103-1111.
- [165] . “EG Lewars, Computational Chemistry; Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin, 2011, xvi+ 664p, 24× 16cm, 159.9€, [], ISBN978-90-481-3860-9 ()”. En: 68.8 (2013), págs. 560-561.