



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE FÍSICA

PROPIEDADES DE CATALIZADORES ALTAMENTE DISPERSOS SOBRE CERIA NANOESTRUCTURADA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

LUIS ANTONIO LÓPEZ RODRÍGUEZ

TUTOR PRINCIPAL

DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO

INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR

DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DR. ROBERTO YSACC SATO BERRÚ

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO 2023

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Física por abrirme las puertas de sus recintos y brindarme las herramientas necesarias para continuar con mis estudios a nivel Posgrado.

Al CONACyT por la beca otorgada como estudiante de Maestría (CVU: 968089).

Al Proyecto PAPIIT-IN109521 por financiamiento para la realización del proyecto y al Proyecto PRIDIF-2022-1 por el financiamiento para el cambio del láser del espectrofotómetro iS50.

A mi directora de tesis, la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, quiero agradecer la oportunidad de realizar el presente trabajo bajo su dirección, asimismo agradezco sus consejos y apoyo constante durante todo el proceso. Su experiencia y conocimientos fueron fundamentales para lograr la calidad de este trabajo.

A los miembros del comité tutor. Les agradezco enormemente su atención brindada durante la duración del programa.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés, por su apoyo en las actividades experimentales.

Al Laboratorio Central de Microscopia del IF-UNAM y a las personas que me auxiliaron en la preparación de muestras y toma de micrografías 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. A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas, por su apoyo en la obtención de espectros Raman, así como por su asesoría en dicha técnica.

A mis compañeros de laboratorio: Diana Griselda Arcos Álvaro, Melissa Méndez Galván, Ángel Mishai Ávila Zapata y Diego Daniel González Araiza por su asesoría en temas concernientes al desarrollo del proyecto, así como por su amistad y compañía.

Al Sr. Pedro Huidobro Galán, por su gran apoyo en el laboratorio y por su amistad.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribución del suministro de energías primarias en el año 2019	6
Figura 1.2. Geometrías posibles de la adsorción del CO	9
Figura 1.3. Representación de la molécula CO y su diagrama de orbitales moleculares	10
Figura 1.4. Modelo de Blyholder	11
Figura 1.5. Arreglo cristalino del CeO ₂ . En amarillo se muestran los cationes Ce ⁴⁺ y en rojo los aniones O ²⁻	15
Figura 1.6. Diagrama energético de reacción en ausencia y presencia de un catalizador	18
Figura 1.7. Tipos de nanopartículas bimetálicas: (a) aleación, (b) intermetálico, (c) heterodímeros, (d) núcleo-coraza, (e) multi núcleo-coraza, (f) múltiples materiales núcleo recubiertos por un solo material coraza	23
Figura 2.1. Sistema de reacción empleado en las pruebas catalíticas en la oxidación de CO	43
Figura 3.1. Micrografía SEM representativa donde se realizó análisis EDS en el catalizador soportado calcinado Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	45
Figura 3.2. Espectro EDS representativo del catalizador soportado calcinado Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	46
Figura 3.3. Micrografías TEM representativas del soporte CeO ₂ con morfología de cubos	47
Figura 3.4. Micrografías SEM representativas del soporte CeO ₂ con morfología de cubos	48
Figura 3.5. Micrografías TEM representativas del soporte CeO ₂ con morfología de octaedros	48
Figura 3.6. Micrografías SEM representativas del soporte CeO ₂ con morfología de octaedros	49

Figura 3.7. Histograma de distribución de tamaño de los soportes de ceria. (a) Cubos y (b) Octaedros.....	49
Figura 3.8. Micrografías TEM representativas de la serie de catalizadores heterogéneos soportados en cubos de ceria. (a) y (b) 1Cu/Ce-C; (c) y (d) 1Pt/Ce-C; (e) y (f) Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	50
Figura 3.9. Histogramas de distribución de los tamaños de partícula de la serie de catalizadores Cu-Pt soportada en cubos de ceria	51
Figura 3.10. Micrografías TEM representativas de la serie de catalizadores heterogéneos soportados en cubos de ceria. (a) y (b) 1Cu/Ce-O; (c) y (d) 1Pt/Ce-O; (e) y (f) Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	52
Figura 3.11. Histogramas de distribución de los tamaños de partícula de la serie de catalizadores Cu-Pt soportada en octaedros de ceria.....	53
Figura 3.12. Patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores soportados calcinados y los soportes prístinos. (a) Serie sobre cubos y (b) Serie sobre octaedros	55
Figura 3.13. Espectros Raman tanto de los soportes como de los catalizadores soportados calcinados [a) representa la serie de catalizadores soportados en cubos y b) la serie de catalizadores soportada en octaedros].....	58
Figura 3.14. Perfiles de reducción H ₂ -TPR de los soportes de CeO ₂ calcinados.....	60
Figura 3.15. Perfiles de reducción de los catalizadores Cu-Pt/Ce-C calcinados. (a) 1Cu/Ce-C; (b) 1Pt/Ce-C; (c) Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	62
Figura 3.16. Perfiles de reducción de los catalizadores Cu-Pt/Ce-O calcinados. (a) 1Cu/Ce-O; (b) 1Pt/Ce-O; (c) Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	63
Figura 3.17. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de carbonilos: (a) Catalizadores soportados sobre cubos de CeO ₂ y (b) Catalizadores soportados sobre octaedros de CeO ₂	67
Figura 3.18. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C de los catalizadores heterogéneos mostrados en escala común	68

Figura 3.19. Oxidación de CO. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción en los soportes de ceria con morfología de cubos y octaedros	69
Figura 3.20. Oxidación de CO. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción en catalizadores reducidos <i>in.sitú</i> : a) Catalizadores soportados en cubos y b) Catalizadores soportados en octaedros	70
Figura A.1. Representación gráfica de la Ley de Bragg	85
Figura A.2. Interacción del haz de electrones con la muestra	86
Figura A.3. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC	88
Figura A.4. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman.....	90
Figura A.5. Mecanismos que generan el espectro infrarrojo de un sólido	92
Figura A.6. Esquema típico de un cromatógrafo de gases	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Condiciones del proceso hidrotérmal para la síntesis de los soportes de CeO ₂ ...	30
Tabla 2.2. Contenido metálico (% en peso) de los catalizadores soportados	32
Tabla 3.1. Composición metálica (% en peso) determinada mediante EDS y área específica (S _{BET}) de los catalizadores calcinados: Cu/Ce-M, Pt/Ce-M y Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-M	47
Tabla 3.2. Tamaño de partícula promedio del CeO ₂ de los soportes y catalizadores soportados	53
Tabla 3.3. Tamaño de cristalito y parámetro de red del CeO ₂ de los soportes y catalizadores soportados calcinados	56
Tabla 3.4. Posición de las bandas Raman (cm ⁻¹) e intensidades relativas I _{2TA} /I _{F2g} e I _D /I _{F2g} de los soportes y catalizadores soportados.	59
Tabla 3.5. Análisis cuantitativo del consumo de H ₂ en los perfiles de reducción de los catalizadores soportados	65
Tabla 3.6. Temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión de CO en los soportes y catalizadores soportados	72

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SIGLAS

θ	Ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red cristalina
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs
ΔH	Entalpía de reacción
a	Parámetro de red
A_i	Área bajo la curva en el perfil de reducción de la muestra i
A_{xi}	Área bajo el pico del compuesto i de un cromatograma
BET	Modelo Brunauer, Emmett y Teller
Ce_2O_3	Óxido de cerio (III)
CeO_2	Óxido de cerio (IV), Ceria
COHb	Carboxihemoglobina
d_{hkl}	Distancia entre planos idénticos en la estructura cristalina / Índices de Miller
DRIFTS	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier
E_a	Energía de activación
EDS	Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva
F_c	Factor de calibración
FCC	Cúbica centrada en las caras
F_i	Flujo molar del compuesto i
GC	Cromatografía de gases
GHG	Gases de efecto invernadero
GLC	Cromatografía gas-líquido
GSC	Cromatografía gas-sólido
HC	Hidrocarburos
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

HT	Hidrotermal
I_{2TA}	Intensidad de la banda Raman 2TA de la ceria
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
I_D	Intensidad de la banda Raman D de la ceria
IEA	Agencia Internacional de Energía
$I_{F_{2g}}$	Intensidad de la banda Raman F_{2g} de la ceria
IPCC	Informe de Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático
kV	kiloVolt
LUMO	Orbital molecular ocupado más bajo
mA	miliAmperio
mg	miligramo
mmol	milimol
M_yO_x	Óxidos de metal
η	Cantidad de sustancia en mol
nm	nanómetro
NO_x	Óxidos de nitrógeno
NP	Nanopartícula
$n\lambda$	Múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente
p^0	Presión de saturación de gas
ppm	Partes por millón
PtO	Óxido de platino (II)
PtO_2	Óxido de platino (IV)
PtO_x	Óxidos de platino
SAC	Single atom catalyst, M_1
SAAC	Single atom alloy catalyst
S_{BET}	Área específica
SCC	Single cluster catalyst, M_x
SEM	Microscopia electrónica de barrido

TCD	Detector de conductividad térmica
TPR	Reducción a temperatura programada
TWC	Catalizador de tres vías
u.a.	Unidades arbitrarias
WGS	Reacción de desplazamiento agua-gas
XRD	Difracción de rayos X
Vö	Sitios vacantes
π	Orbital molecular pi de enlace
σ	Orbital molecular sigma de enlace
π^*	Orbital molecular pi de antienlace
*	Sitio libre de adsorción
Cu/Ce-C	Catalizador monometálico de cobre soportado en cubos de ceria
Pt/Ce-O	Catalizador monometálico de platino soportado en cubos de ceria
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	Catalizador bimetalico cobre-platino soportado en cubos de ceria
Cu/Ce-O	Catalizador monometálico de cobre soportado en octaedros de ceria
Pt/Ce-O	Catalizador monometálico de platino soportado en octaedros de ceria
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	Catalizador bimetalico cobre-platino soportado en octaedro de ceria

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 La problemática ambiental en la actualidad	4
1.2. Monóxido de carbono (CO).....	6
1.2.1. Generalidades del monóxido de carbono	6
1.2.2. Monóxido de carbono y su uso como molécula sonda en la adsorción de CO en metales de transición.....	7
1.3. Reacción de oxidación de CO	11
1.4. Óxido de cerio IV (CeO ₂).....	15
1.4.1. Propiedades del CeO ₂	15
1.4.2. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).....	16
1.4.3. Ceria nanoestructurada y su actividad química.....	16
1.5. Catalizadores heterogéneos para la oxidación de CO	17
1.5.1. Definición de catalizador	17
1.5.2. Catalizadores soportados altamente dispersos.....	19
1.5.3. Catalizadores bimetálicos.....	23
1.5.4. Sistema Cu-Pt/CeO ₂	25
HIPÓTESIS.....	27
OBJETIVOS.....	28
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
2.1 Síntesis de los materiales	29
2.1.1 Síntesis de soportes por la ruta hidrotermal.....	29

2.1.2 Síntesis de los catalizadores	31
2.2. Caracterización de los materiales por métodos físicos	32
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
2.2.2 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)	33
2.2.3. Difracción de rayos X.....	34
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	37
2.2.5. Espectroscopía Raman	37
2.2.6. Adsorción física de nitrógeno.....	39
2.3. Caracterización de los materiales por métodos químicos.....	40
2.3.1. Reducción a temperatura programada en H ₂	40
2.3.2. CO adsorbido caracterizado por espectroscopía infrarroja	41
2.4. Propiedades catalíticas de los materiales en la oxidación de CO	42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1. Análisis elemental por EDS.....	45
3.2. Propiedades texturales por adsorción física de nitrógeno	46
3.3 Microscopía electrónica	47
3.4. Propiedades estructurales.....	54
3.4.1. Difracción de rayos X.....	54
3.4.2. Espectroscopía Raman	56
3.5. Propiedades de reducción por TPR	60
3.6. Caracterización de la superficie por adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja.	66
3.7. Propiedades catalíticas en la oxidación de CO	69
CONCLUSIONES.....	74
REFERENCIAS	76
APÉNDICE	84

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la nanociencia y la nanotecnología han revolucionado los enfoques de los investigadores y la percepción del público. La nanocatálisis se erige como uno de sus aspectos más destacados, ya que la catálisis está involucrada en la mayoría de los procesos biológicos, así como en la transformación de sustancias químicas y fuentes de energía indispensables en la sociedad actual. Para satisfacer las necesidades fundamentales de nuestra sociedad moderna, como el desarrollo sostenible, la energía limpia y la medicina avanzada, es urgente contar con herramientas catalíticas novedosas. Se deben desarrollar sinergias, nano catalizadores optimizados e interfaces diseñadas entre nanopartículas y soportes para alcanzar estos objetivos.

Una gran parte de la comunidad de catálisis heterogénea anteriormente interesada en catalizadores de mayor tamaño, ahora está prestando atención a los catalizadores con tamaños de partícula cada vez más pequeños. El interés por las especies soportadas en metales a nanoescala se debe al estado particular de la materia (metales finamente divididos) y sus parámetros electrónicos, que influyen en las propiedades fisicoquímicas que poseen dichas entidades en comparación con los materiales a granel. Las nanopartículas metálicas son especies catalíticas especialmente interesantes debido a su alta relación superficie-volumen.

Reducir el tamaño de las nanoestructuras metálicas a centros activos metálicos bien definidos y distribuidos atómicamente es la forma más eficaz de utilizar cada uno de los átomos metálicos de los catalizadores metálicos soportados. El objetivo final es lograr catalizadores de un solo átomo (SAC, Single Atom Catalyst, M_1), lo que implica una fina dispersión. Además, se utilizan términos como SCC (Single Cluster Catalyst, M_x) y SAAC (Single Atom Alloy Catalyst) dentro de este contexto. Los SCC se obtienen cuando el tamaño de las

partículas metálicas disminuye desde varios nanómetros, lo que involucra un número significativo de átomos, a un pequeño número de átomos. Una disminución adicional del tamaño conduce a la configuración SAC.

Por otro lado, es bien conocido el efecto sinérgico de la adición de un segundo metal lo que da lugar a nanoaleaciones. En los catalizadores bimetálicos los metales constituyentes, así como el tamaño de partícula nanométrico determina sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades pueden diferir de las de las partículas elementales puras e incluyen efectos ópticos, electrónicos, térmicos y catalíticos. Lo anterior lleva al concepto de SAAC (Single atom alloy catalyst) cuando se emplean átomos individuales en la superficie de los catalizadores metálicos tradicionales.

Adicionalmente, se sabe que las partículas metálicas no son las únicas responsables del desempeño catalítico por lo que, respecto al soporte, se emplea al CeO₂ debido a que al ser un soporte no inerte permite la estabilización de estructuras de pocos átomos en la superficie de este (CeO₂) evitando la agregación en condiciones de reacción. El CeO₂ es bien conocido por la facilidad que tiene de intercambiar sus estados de oxidación (Ce³⁺/Ce⁴⁺), generando así vacancias de oxígeno (VO) manteniendo su integridad estructural (OSC).

La oxidación de CO a CO₂, que es la reacción modelo del presente trabajo, no solo es de importancia en aplicaciones industriales, sino también fundamentalmente interesante en el campo de la investigación científica.



El CO es una molécula incolora, inodora, insípida, no corrosiva, estable, no radical y diatómica presente en la atmósfera. Se considera que el CO es uno de los contaminantes atmosféricos

más comunes y ampliamente distribuidos y es por ello por lo que su oxidación resulta de interés como reacción modelo para el uso de los catalizadores ultra dispersos Cu-Pt/CeO₂.

Con base en lo anterior, el objetivo del presente trabajo es estudiar las propiedades fisicoquímicas de catalizadores altamente dispersos Cu-Pt soportados en ceria nanoestructurada, así como sus propiedades catalíticas empleando como reacción modelo la oxidación de CO.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.

1.1. La problemática ambiental en la actualidad.

En la actualidad, los combustibles fósiles siguen dominando el sistema energético mundial y representan más del 80 % del suministro total de energía. El gran consumo de combustibles fósiles ha generado varios desafíos a la sociedad humana, por ejemplo, el creciente desequilibrio entre la oferta y la demanda en el mercado energético mundial, el riesgo de agotamiento de las reservas de petróleo, las emisiones de gases de efecto invernadero, etc. Además, debido al gran volumen de dióxido de carbono (CO_2) emitido por el uso de combustibles fósiles, la temperatura global ha aumentado aproximadamente $1.0\text{ }^\circ\text{C}$ por encima del nivel preindustrial. Si las emisiones de carbono siguen aumentando al ritmo actual, se prevé que la temperatura suba $1.5\text{ }^\circ\text{C}$ entre 2030 y 2052. Mientras tanto, los efectos perniciosos y secundarios del calentamiento global, como el aumento del nivel del mar, ponen en peligro la vida cotidiana y las actividades económicas de aproximadamente mil millones de personas [1].

El cambio climático es uno de los problemas definitivos de nuestro tiempo. Ahora es más seguro que nunca, basado en muchas líneas de evidencia, que los humanos están cambiando el clima de la Tierra. La atmósfera y los océanos se han calentado, lo que ha estado acompañado por el aumento del nivel del mar, una fuerte disminución del hielo marino del Ártico y otros cambios relacionados con el clima. Los impactos del cambio climático en las personas y la naturaleza son cada vez más evidentes. Las inundaciones sin precedentes, las olas de calor y los incendios forestales han costado miles de millones en daños. Los hábitats están experimentando cambios rápidos en respuesta a temperaturas cambiantes y patrones de precipitación [2].

Los gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), dióxido de nitrógeno (N_2O), así como clorofluorocarbonos, absorben el calor (radiación infrarroja)

emitido por la superficie de la Tierra. El aumento de las concentraciones atmosféricas de estos gases hace que la Tierra se caliente al atrapar más calor. Las actividades humanas, especialmente la quema de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) desde el comienzo de la Revolución Industrial—han aumentado las concentraciones de CO₂ en la atmósfera en más del 40 %, y más de la mitad del aumento se ha producido desde 1970. Desde 1900, la temperatura superficial promedio mundial ha aumentado aproximadamente 1 °C (1,8 °F) [2].

La magnitud y el momento de estos cambios dependerán de muchos factores, y seguirán ocurriendo desaceleraciones y aceleraciones en el calentamiento que durarán una década o más. Sin embargo, el cambio climático a largo plazo durante muchas décadas dependerá principalmente de la cantidad total de CO₂ y otros gases de efecto invernadero emitidos como resultado de las actividades humanas [2].

La distribución de suministro energético según las fuentes de energía que operaron en el año 2019 se muestra en la Figura 1.1. Aproximadamente el 80.2 % del suministro de energía proviene de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), mientras que poco menos del 20 % del suministro de energía proviene de energías renovables [3]. Con esto en mente, es evidente que la proporción de uso de combustibles fósiles sigue siendo alta. Según la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) se proyecta que aproximadamente el 75 % de la producción de energía para el año 2050 se seguirá basando en el uso de combustibles fósiles [4].

Además, el CO se produce cada vez que se consume algún combustible como gas natural, gas propano, gasolina, petróleo, queroseno, madera o carbón. Entre los generadores de CO se cuentan automóviles, lanchas, motores a gasolina, cocinas y sistemas de calefacción. El CO proveniente de estas fuentes puede acumularse en lugares cerrados o semicerrados.

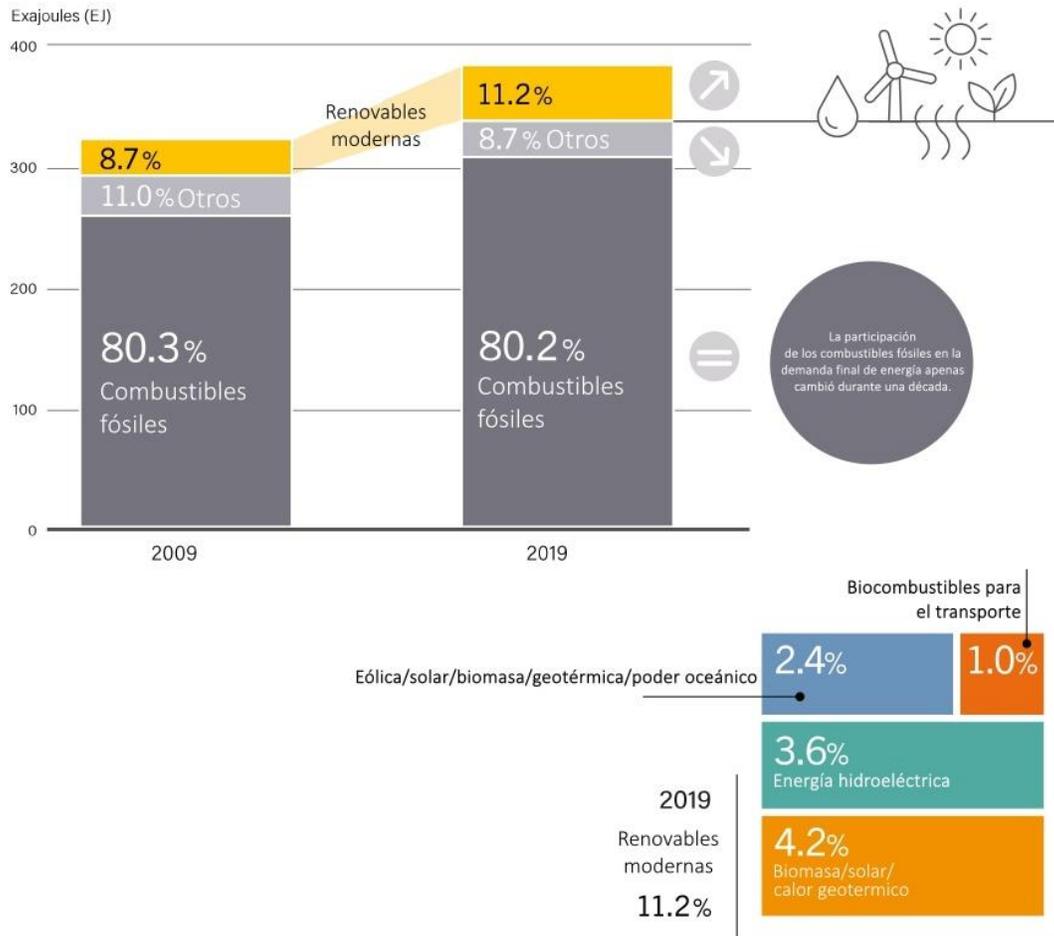


Figura 1.1. Distribución del suministro de energías primarias en el año 2019 [Adaptado de [3]].

1.2. Monóxido de carbono (CO)

1.2.1. Generalidades del monóxido de carbono

El CO es una molécula incolora, inodora, insípida, no corrosiva, estable, no radical y diatómica presente en la atmósfera. El CO tiene una baja solubilidad en agua y cantidades insignificantes se disuelven en la sangre a la presión normal [5]. El CO tiene una distancia interatómica más corta (1.13 Å) de lo que se esperaría para un enlace simple. Tiene un alto calor de formación a partir de los átomos constituyentes (fuerza de enlace 2.07 MJ/mol) y su carga eléctrica se distribuye de manera bastante uniforme entre los átomos de carbono y

oxígeno [6]. Se considera que el CO es uno de los contaminantes atmosféricos más comunes y ampliamente distribuidos.

Las emisiones antropogénicas de monóxido de carbono se originan principalmente de la combustión incompleta de materiales orgánicos, incluidos los combustibles fósiles. La mayor proporción de estas emisiones se producen como gases de escape de los motores de combustión interna, especialmente de los vehículos de motor con motores de gasolina. Así como, calefacción, generación de energía de carbón y quema de biomasa [6]. Otras fuentes comunes incluyen varios procesos industriales, centrales eléctricas que utilizan carbón e incineradores de residuos. Algunas fuentes naturales no biológicas y biológicas generalizadas, como las plantas, los océanos, la oxidación de hidrocarburos y los incendios forestales dan lugar a las concentraciones de fondo fuera de las zonas urbanas [7]. Aproximadamente el 40 % del CO global proviene de estas fuentes naturales. Las actividades antropogénicas como el consumo de combustibles fósiles, basureros, el humo del tabaco y la quema de carbón vegetal contribuyen al 60 % restante de la producción mundial de CO.

La inhalación de este gas se considera potencialmente tóxica para el organismo, lo que da lugar a una variante de la hemoglobina con capacidad reducida de transporte de oxígeno, la carboxihemoglobina (COHb). Dado que la concentración endógena de COHb en un adulto sano varía del 0.1 % al 1.0 %, los valores más altos pueden provocar problemas respiratorios, deterioro de la percepción visual, dolor de cabeza, náuseas, inclusive la muerte [8].

1.2.2. Monóxido de carbono y su uso como molécula sonda en metales de transición

El estudio de la adsorción de gases en superficies metálicas ha cobrado una gran importancia en las últimas décadas debido al advenimiento de sofisticadas técnicas sensibles a la superficie. El monóxido de carbono es una de las moléculas que se ha estudiado más

extensamente mediante gran parte de las técnicas espectroscópicas que existen hoy en día (Rao y Hegde 1981).

Dependiendo de la superficie del metal, el monóxido de carbono puede adsorberse en forma molecular o de forma disociada; en algunos casos, ambos estados coexisten en planos superficiales particulares y en intervalos específicos de temperatura [9].

1. En las superficies reactivas de los metales del lado izquierdo de la tabla periódica (p. ej., Na, Ca, Ti, metales de tierras raras), la adsorción es casi invariablemente disociativa, lo que da lugar a la formación de átomos de carbono y oxígeno adsorbidos (y, posteriormente, a la formación de óxido superficial y compuestos de oxcarburo) [9].
2. Por el contrario, en las superficies de los metales del lado derecho del bloque d (por ejemplo, Cu, Ag) la interacción es predominantemente molecular; la fuerza de interacción entre la molécula de CO y el metal también es mucho más débil, por lo que el enlace M-CO se puede romper fácilmente y el CO se puede desorber de la superficie elevando la temperatura de la superficie sin inducir ninguna disociación de la molécula.
3. Sin embargo, para la mayoría de los metales de transición, la naturaleza de la adsorción (disociativa vs. molecular) es muy sensible a la temperatura superficial y a la estructura de la superficie, es decir a los planos expuestos, coordinación de los átomos y presencia de defectos [9].

Se ha mostrado que el CO quimisorbido molecularmente se une de varias maneras a las superficies metálicas monocristalinas, de manera análoga a su comportamiento en los complejos de carbonilo metálico aislado [10].

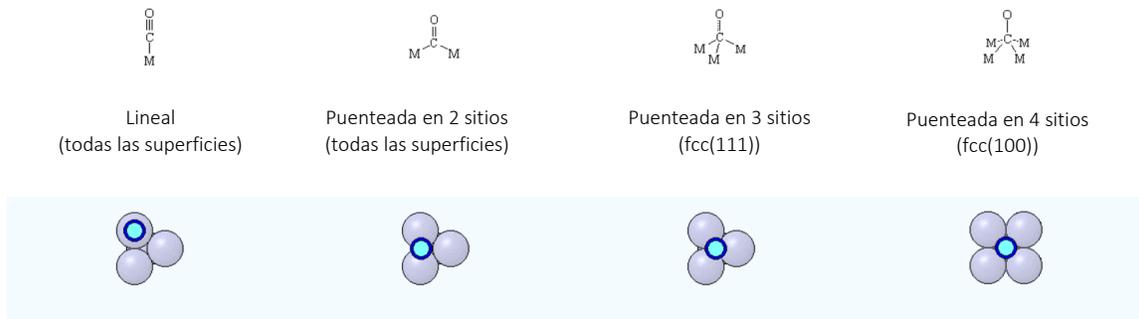


Figura 1.2. Geometrías posibles de la adsorción del CO.

La adsorción de CO ha atraído un interés considerable en casi todos los aspectos de la ciencia de superficies, y la mayoría de las técnicas prácticas disponibles se han utilizado para abordar la elucidación de los procesos de adsorción de CO [11].

Como se muestra en la Figura 1.3., la molécula de CO está formada por el triple enlace de un átomo de carbono con un átomo de oxígeno. Ocho orbitales moleculares se forman por la interacción de los orbitales s y p ocupados del oxígeno y el carbono. El triple enlace C-O interno está en manos de los orbitales 1π y 3σ completamente ocupados. Uno de los triples enlaces interno se debe a un enlace covalente dativo (coordinado) de oxígeno. Ese enlace dativo provoca la formación de un momento dipolar hacia el extremo del carbono, a pesar de la mayor electronegatividad del oxígeno. El orbital molecular ocupado más alto (HOMO) es el 5σ , mientras que los orbitales moleculares desocupados más bajos son los orbitales $2\pi^*$. Los orbitales HOMO y LUMO juegan un papel esencial en la interacción con los átomos de las superficies sólidas [12].

El modelo más exitoso que proporciona una descripción válida del mecanismo de adsorción es el modelo de Blyholder. Este modelo ha sido refinado aún más por Nilsson y Petterson para hacer el modelo combinado Blyholder-Nilsson Petterson (BNP).

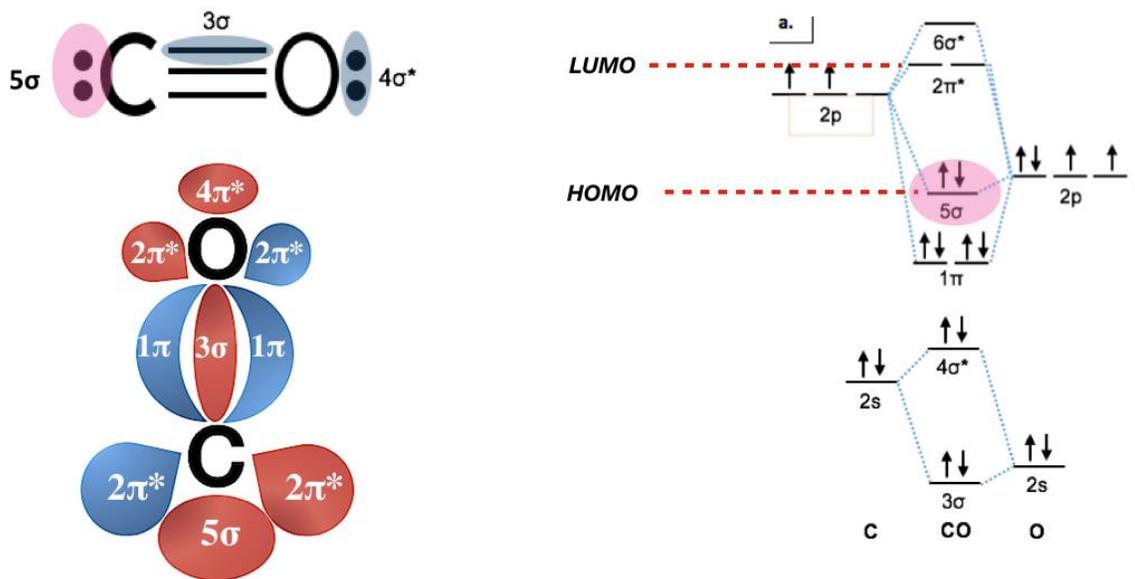


Figura 1.3. Representación de la molécula CO y su diagrama de orbitales moleculares [12].

Como se muestra en la Figura 1.4., el modelo de Blyholder describe el proceso de adsorción a través de dos pasos, comenzando con una donación de electrones del orbital 5σ del CO al metal seguido de una retrodonación de carga del metal al orbital $2\pi^*$ del CO. En el modelo de adsorción, se logra el sinergismo entre los orbitales σ y π , donde el enlace C-O interno se debilita debido al aumento de la población del $2\pi^*$ por la retrodonación de carga de los átomos metálicos. Esta afirmación se puede validar observando el grado de debilitamiento del enlace interno a medida que aumenta el número de coordinación. A medida que aumenta el número de coordinación, los orbitales $2\pi^*$ tienen una proximidad espacial más significativa con los orbitales metálicos, donde el grado de retrodonación aumenta con el incremento del número de átomos metálicos enlazantes. De esta forma, el incremento en la población de los orbitales $2\pi^*$, resulta en el debilitamiento del enlace C-O, debido a su carácter antienlazante.

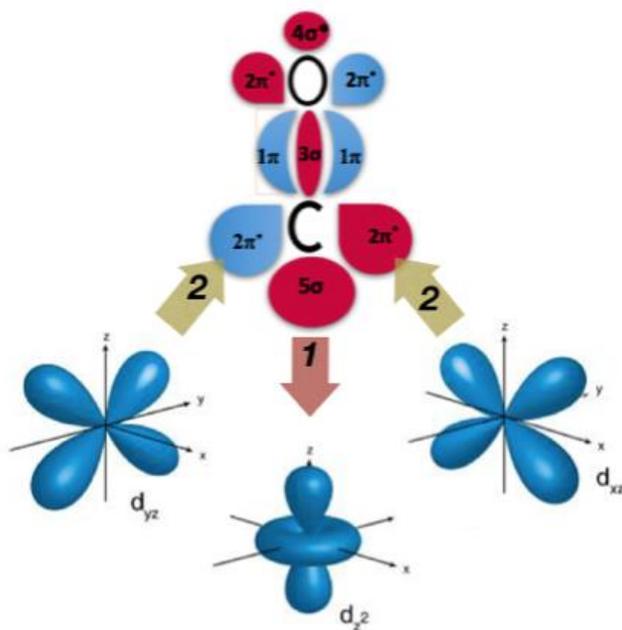


Figura 1.4. Modelo de Blyholder [12].

1.3. Reacción de oxidación de CO

La oxidación de CO a CO₂ no solo es de importancia en aplicaciones industriales, sino también fundamentalmente interesante en el campo de la investigación científica. La eliminación oxidativa del CO tóxico se convirtió en una necesidad en el control de la contaminación con el desarrollo de la industria petroquímica durante la Primera Guerra Mundial y luego se llevaron a cabo las investigaciones para oxidar el CO a temperatura ambiente o subambiente.

La oxidación de CO a CO₂ en óxido de cobre en 1878 representó la primera investigación en este campo, y luego se desarrollaron catalizadores de metales nobles (NM) y todavía se utilizan activamente debido a su extraordinaria actividad [13]. Los gases de escape de los automóviles formados en los motores de gasolina contienen muchos compuestos nocivos para el medio ambiente y con la industrialización, el número de automóviles en el mundo aumentó aún más dramáticamente.

Los hidrocarburos no quemados, el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y los óxidos de azufre son los principales contaminantes liberados por la combustión interna. Estos gases se forman principalmente debido a la combustión incompleta en regiones de deficiencia de oxígeno en el motor. Las emisiones automotrices pueden reducirse mediante mejoras tecnológicas y modificaciones a los motores, modificaciones de combustible y aditivos de combustible y el uso de convertidores catalíticos.

Las reacciones principales del CO e hidrocarburos (HC) presentes en los gases de escape, en la superficie del convertidor catalítico, son la oxidación a CO_2 , mientras que los óxidos de nitrógeno se reducen y el producto deseado es N_2 . Los tres contaminantes principales (CO, HC y NO_x) se eliminan simultáneamente de los gases de escape mediante un solo convertidor en una región de temperatura considerablemente más baja que las temperaturas de llama o explosión. Por lo tanto, el catalizador utilizado en el convertidor se denomina catalizador de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés). Los catalizadores de tres vías actuales que utilizan metales nobles eliminan el 99 % de las emisiones de CO. La selección del catalizador apropiado es un paso esencial para mejorar la combustión, en términos de actividad y selectividad, al limitar la formación de subproductos peligrosos. [14].

La molécula de CO también se produce inevitablemente en el proceso de reformado que tiene como objetivo generar hidrógeno. Cuando se produce hidrógeno para alimentar una celda de combustible de membrana de intercambio de protones, ppm de CO pueden causar un envenenamiento dramático del electrodo. La oxidación de CO a baja temperatura es entonces esencial para evitar la desactivación de la celda. Ciertamente hace de la oxidación catalítica de CO una de las reacciones catalíticas más investigadas. Los catalizadores soportados por metales preciosos como Au, Pt, Pd y Rh son altamente activos para la oxidación catalítica de CO.

Sin embargo, el aumento del precio, así como la disminución de las reservas de metales nobles, hace esencial el desarrollo de catalizadores más baratos constituidos por metales

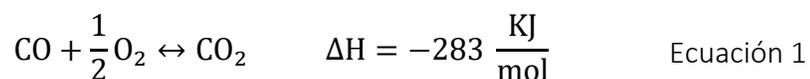
más abundantes, pero con una actividad catalítica comparable. Los catalizadores de óxidos de metales de transición aparecen como una alternativa muy interesante a los catalizadores basados en metales nobles; las revisiones actualizan periódicamente los trabajos que informan una mejor comprensión del mecanismo catalítico, así como la optimización de la formulación a base de óxidos de metales de transición con rendimientos catalíticos mejorados. Los óxidos de cobalto, cerio, manganeso, hierro y cobre se encuentran entre las muestras más estudiadas para la oxidación catalítica de CO [15].

Hay muchas formas de eliminar el CO, incluida la adsorción, la metanación del CO y la oxidación catalítica. La oxidación catalítica de CO demuestra ser una de las técnicas más efectivas para la eliminación de este contaminante y se han reportado muchos estudios.

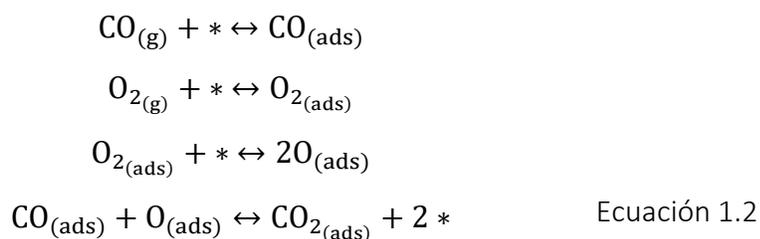
Se ha dedicado una gran cantidad de esfuerzos de investigación a dilucidar los mecanismos de oxidación de CO sobre catalizadores heterogéneos y se identificó sin ambigüedades la importante cinética de Langmuir-Hinshelwood.

La oxidación con CO también es una reacción de prueba ampliamente utilizada para caracterizar la naturaleza de los catalizadores metálicos. Desde el gran avance realizado por Haruta, los nano cúmulos de NM soportados en óxido e incluso los átomos de NM individuales han atraído un enorme interés en la oxidación catalítica de CO, en particular con O₂ molecular como oxidante.

La oxidación de CO es un proceso exotérmico:



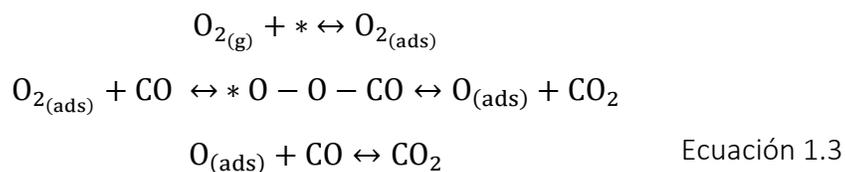
El mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood se representa mediante las siguientes etapas elementales, en donde se sabe que el CO suele adsorberse sobre un solo sitio activo en forma lineal.



En donde * representa un sitio libre de adsorción.

El mecanismo L-H indica que el CO se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Por otro lado, mediante una adsorción disociativa el O₂ genera dos átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie. Finalmente, el CO y O adsorbidos se combinan para dar como producto CO₂ que se desorbe de la superficie.

Por otro lado, la oxidación de CO a bajas temperaturas podría llevarse a cabo mediante un mecanismo Eley-Rideal de la siguiente manera:



En el mecanismo E-L, el O₂ se adsorbe en la superficie sin disociarse. Posteriormente, el O₂ adsorbido reacciona con el CO en fase gaseosa, sin adsorción, para llevar a cabo la primera reacción de oxidación y producir CO₂. El proceso finaliza cuando se lleva a cabo una segunda reacción de oxidación [16].

1.4. Óxido de cerio IV (CeO₂)

1.4.1. Propiedades del CeO₂

De las llamadas tierras raras, el cerio es el elemento más abundante (aproximadamente 0.0046 % en peso de la corteza terrestre) [17]. Además, es el segundo elemento y el más reactivo de la serie de los lantánidos. El cerio presenta dos estados de oxidación, Ce³⁺ y Ce⁴⁺ debido a su naturaleza electropositiva, siendo el estado de oxidación 4+ el más estable respecto al 3+ debido a que la configuración electrónica [Xe]4f⁰ del Ce⁴⁺ es más estable que la del Ce³⁺ [Xe]4f¹. Cuando se combina con el oxígeno (O₂) resultan dos composiciones: CeO₂ (dióxido de cerio, ceria) y Ce₂O₃ (sesquióxido de cerio), siendo el primero de ellos el que más campo de aplicación presenta, como en la catálisis funcionando como soporte no inerte o como promotor [18].

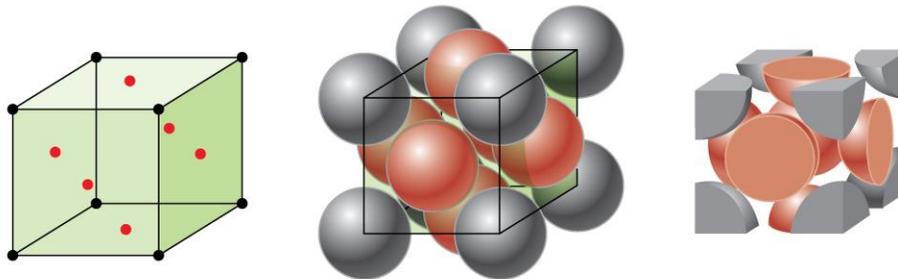


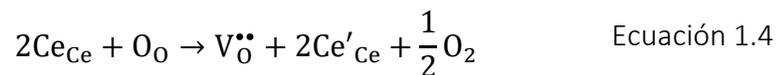
Figura 1.5. Arreglo cristalino del CeO₂. En gris se muestran los cationes Ce⁴⁺ y en naranja o los aniones O²⁻.

El arreglo cristalino de la ceria (CeO₂) es tipo fluorita con una celda unitaria cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). El arreglo cristalino está conformado por un ión de cerio (Ce⁴⁺) situado en los vértices de un cubo rodeado por ocho iones de oxígeno (O²⁻) equivalentes; cada anión está coordinado a cuatro cationes Ce⁴⁺ formando así un tetraedro. El arreglo cristalino del CeO₂ tipo FCC se muestra en la Figura 1.5. El arreglo cristalino de la ceria tiene un grupo espacial asociado Fm-3m y un parámetro de red $a = 0.541134$ nm (ICDD 34-394).

1.4.2. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).

Cuando se desplazan átomos de sus posiciones de red se generan imperfecciones en las estructuras cristalinas lo que conduce a romper con la simetría de la red cristalina periódica perfecta. En el caso de la ceria existen dos tipos de defectos: intrínsecos y extrínsecos.

La presencia de sitios vacantes de oxígeno en una amplia gama de condiciones representa uno de los defectos más dominantes y estables de la ceria. La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés) se genera a través de una transición reversible en el estado de oxidación de dos iones de cerio de Ce^{4+} a Ce^{3+} que producen sitios vacantes de oxígeno neutro en la ceria. El proceso se muestra en la Ecuación 1.3 siguiendo la notación de Kröger-Vink [19].



en donde:

Ce_{Ce} : es el catión Ce^{4+} .

O_O : se refiere al oxígeno que será removido de la red cristalina.

Ce'_{Ce} : es el catión Ce^{3+} adyacente al sitio vacante de oxígeno (V_O) formada.

Dicho fenómeno es de suma importancia debido a que una mayor concentración de sitios vacantes facilita el movimiento de átomos de oxígeno dentro del cristal, lo que favorece las reacciones de óxido-reducción en la superficie que suelen ser de gran utilidad en reacciones catalíticas.

1.4.3. Ceria nanoestructurada y su actividad química.

El tamaño y la forma de los cristales de ceria son parámetros relevantes para regular la concentración de sitios vacantes oxígeno y promover su formación. Diferentes formas de

cristal pueden promover la formación de diferentes estructuras de sitios vacantes (agrupaciones pequeñas, grandes o lineales) que tienen efectos importantes en el comportamiento catalítico. [20].

En principio, la superficie de las nanopartículas de ceria tiene tres planos de red de bajo índice (100), (110) y (111), y su estabilidad en términos de energía está determinada por la tendencia: (111) > (110) > (100); la actividad catalítica sigue el orden inverso.

La morfología de los cristales es el resultado de un equilibrio entre los procesos cinéticos y termodinámicos establecidos durante el crecimiento de los cristales. Bajo el control termodinámico, se forman superficies más estables, que a menudo dan a las nanopartículas formas específicas, como octaedros de ceria con planos superficiales (111) y cubos de ceria con planos superficiales (100).

1.5. Catalizadores heterogéneos para la oxidación de CO

La ciencia y tecnología de la catálisis es de gran importancia ya que afecta nuestra vida diaria. Su impacto se advierte en cuatro sectores principales de la economía mundial: la transformación del petróleo y energía; la producción de productos químicos y polímeros; la industria farmacéutica y alimentaria y el control de la contaminación que involucra procesos catalíticos.

1.5.1. Definición de catalizador

El término catálisis acuñado por Berzelius en 1835 describe la propiedad de las sustancias que incrementan la rapidez de las reacciones químicas sin ser consumidas en el proceso. Un catalizador proporciona un nuevo camino a la reacción con una menor energía de activación para poder convertir los reactivos a productos. Mientras que los catalizadores pueden afectar en gran medida la rapidez de una reacción, la composición de equilibrio de los

reactivos y productos en la reacción está determinada únicamente por la termodinámica [21].

En una reacción química factible termodinámicamente, cuando la adición de una pequeña cantidad de una sustancia química aumenta la rapidez de la reacción, pero la sustancia en sí no sufre ningún cambio químico, entonces la reacción se denomina reacción catalítica. La sustancia que aumenta la velocidad de reacción se llama catalizador, dicho término fue acuñado por Berzelius en 1835.

Los catalizadores funcionan proporcionando un mecanismo alternativo que implica un estado de transición diferente de menor energía. La Figura 1.6. presenta el diagrama de energía potencial en donde se observa el efecto de un catalizador en una reacción química hipotética:



Ecuación 1.5

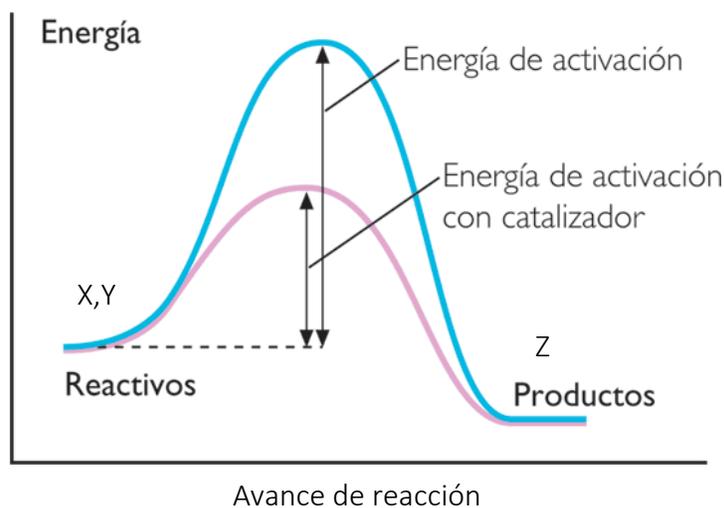


Figura 1.6. Diagrama energético de reacción en ausencia y presencia de un catalizador.

1.5.2. Catalizadores soportados altamente dispersos

En las últimas décadas, la nanociencia y la nanotecnología han revolucionado los enfoques de los investigadores y la mirada del público y la nano catálisis se erige como uno de sus aspectos más destacados. La catálisis está involucrada en la mayoría de los procesos biológicos, así como en la transformación de sustancias químicas y fuentes de energía indispensables en la sociedad actual. Nuestra sociedad moderna requiere con urgencia satisfacer las necesidades fundamentales que involucran el desarrollo sostenible, la energía limpia y la medicina avanzada, todo lo cual requiere herramientas catalíticas novedosas con las que se deben desarrollar sinergias, nano catalizadores optimizados e interfaces diseñadas entre nanopartículas y soportes[22].

Al ser parte de los catalizadores heterogéneos, las nanopartículas metálicas (NP) se conocen desde hace mucho tiempo, pero en las últimas tres décadas ha surgido un renovado interés por el diseño de sistemas mejor definidos. Curiosamente, una gran parte de la antigua comunidad de catálisis heterogénea ahora se está interesando en catalizadores con tamaños de partícula cada vez más pequeños. Este gran interés por las especies soportadas en metales a nano escala proviene del estado particular que tiene la materia (metales finamente divididos) y sus parámetros electrónicos, lo que influye en las propiedades fisicoquímicas que poseen dichas entidades en comparación con los materiales en el bulto. Las nanopartículas metálicas son especies catalíticas particularmente interesantes debido a la alta relación superficie-volumen que presentan. Esta relación se vuelve interesante cuando las nanopartículas metálicas tienen un tamaño cercano a 1 nm, o incluso inferior (subnanopartículas), porque la cantidad de átomos en la superficie puede ser > 90 %, lo que proporciona una gran cantidad de sitios activos potenciales [22].

Los sitios atómicos expuestos en las nanopartículas metálicas pueden tener varias reactividades debido a sus diferentes números de coordinación según su situación en la superficie (átomos de esquina, borde y cara). La proporción de átomos de superficie de

borde y esquina que poseen números de coordinación más bajos aumenta con la disminución del tamaño de partícula. Controlar la forma de las partículas también constituye otra vía para orientar los planos cristalinos expuestos. El último parámetro clave, pero no menos importante, es la composición de las nanopartículas metálicas que debe ajustarse según la reacción catalítica objetivo [22].

Así, disponer de estrategias de síntesis que permitan acceder, de forma reproducible, a nanopartículas metálicas bien definidas en cuanto a tamaño, estructura cristalina, composición (núcleos metálicos y agentes estabilizadores), orden químico (sistemas bimetalicos o ternarios), forma, y la dispersión constituye una condición beneficiosa para investigar finamente las propiedades catalíticas de las nanopartículas metálicas y definir relaciones estructura/propiedades [22].

Las partículas de metales de transición de tamaño nanométrico para catálisis, generalmente llamadas "nano catalizadores", son sensibles a la estructura; sus propiedades en términos de actividades y selectividades dependen del tamaño, la forma, las morfologías, así como de la naturaleza, la composición y los materiales de soporte. De los factores antes mencionados, en el presente trabajo el tamaño de las partículas metálicas será el que tendrá mayor relevancia pues se convierte en uno de los factores más críticos que determinan la reactividad y la especificidad de los catalizadores metálicos soportados.

La reducción del tamaño de las partículas metálicas también beneficia el desempeño de los catalizadores en otros aspectos [23]:

- Entorno de baja coordinación de los centros metálicos, que se atribuye a los átomos metálicos insaturados expuestos en las partículas de pequeño tamaño.
- Efectos cuánticos de tamaño, donde el confinamiento de electrones conduce a distribuciones discretas de niveles de energía y una brecha distintiva de HOMO-LUMO.

- Interacciones metal-soporte, que se originan a partir del efecto de enlace químico entre el metal y los soportes y la interfase asociada, así como la transferencia de carga entre las especies metálicas y los soportes.

Como resultado, los nano cúmulos de metales suelen mostrar un efecto de tamaño distinto en sus reactividades. Recientes estudios teóricos y experimentales han demostrado que los grupos de metales de tamaño subnanométrico a veces pueden tener mejor actividad catalítica o selectividad que sus contrapartes de tamaño nanométrico. Un ejemplo de tal efecto de tamaño es que el oro químicamente inerte exhibe un rendimiento catalítico extraordinario en muchas reacciones heterogéneas al reducir el tamaño del oro a granel a nanopartículas o incluso a subnanocúmulos.

Sin embargo, la energía libre superficial de los metales aumenta significativamente al disminuir el tamaño de las partículas, lo que promueve la agregación de pequeños grupos. El uso de un material de soporte apropiado que interactúe fuertemente con las especies metálicas evita esta agregación, creando grupos metálicos estables y finamente dispersos con una alta actividad catalítica, un enfoque que la industria ha utilizado durante mucho tiempo.

A pesar de su pequeño tamaño, los subnanocúmulos aún contienen múltiples centros activos y no siempre son los sitios activos más deseables para procesos catalíticos específicos. La búsqueda de catalizadores con centros activos únicos bien definidos es necesaria para mejorar el rendimiento y comprender los mecanismos catalíticos. En consecuencia, la forma más eficaz de hacer uso de todos y cada uno de los átomos metálicos de los catalizadores metálicos soportados es reducir el tamaño de las nanoestructuras metálicas a centros activos metálicos bien definidos y distribuidos atómicamente, es decir, catalizadores de un solo átomo (SAC, Single atom catalyst, M_1), que es el objetivo final de una fina dispersión. El término se acuñó cuando se preparó por primera vez un catalizador práctico de un solo

átomo de Pt soportado en óxido de hierro, al que se llamó Pt_1/FeO_x . El excelente rendimiento del catalizador anterior demuestra que la catálisis heterogénea con SAC ya no es un sueño.

En el caso extremo de los SAC, debido a los electrones de valencia altamente activos, el confinamiento cuántico de los electrones y el escaso nivel cuántico de los átomos metálicos, la energía superficial libre de las especies metálicas alcanza un máximo, lo que conduce a interacciones químicas promovidas con el soporte y propiedades químicas únicas de los SAC [23].

Además, los siguientes términos son empleados en este entorno: SCC (single cluster catalyst, M_x) y SAAC (single atom alloy catalyst). Los SCC se obtienen cuando el tamaño de las partículas metálicas o en otras palabras, el número de átomos que las componen, decrece a tan solo un pequeño número de átomos; una disminución subsecuente conduce a la configuración SAC. La proporción de átomos expuestos en esta configuración es completa maximizando el uso eficiente del componente activo en el catalizador. A pesar de la alta energía superficial, los cúmulos y átomos aislados pueden mantener su estabilidad estructural debido a fuertes interacciones con el soporte. La distancia entre sitios activos en un SCC es corta, resultando en diferentes configuraciones de adsorción y activación de las moléculas de un reactivo, comparadas con las de un SAC, dando lugar a resultados catalíticos inesperados. Sin embargo, en comparación con SAC, la preparación y determinación de la estructura de SSC son más desafiantes [24].

Finalmente, es bien conocido el efecto sinérgico de la adición de un segundo metal lo que da lugar a nano aleaciones. En los catalizadores bimetálicos los metales constituyentes, así como el tamaño de partícula nanométrico determina sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades pueden diferir de las de las partículas elementales puras e incluyen efectos ópticos, electrónicos, térmicos y catalíticos. Lo anterior lleva al concepto de SAAC (Single atom alloy catalyst) cuando se emplean átomos individuales en la superficie de los catalizadores metálicos tradicionales.

1.5.3. Catalizadores bimetálicos

El interés de la investigación en los catalizadores bimetálicos se debe principalmente a que sus propiedades químicas/físicas son ajustables a través de una serie de parámetros como la composición y la morfología de la estructura. En catálisis, se ha demostrado que numerosos catalizadores bimetálicos exhiben propiedades únicas que son distintas de las de sus contrapartes mono metálicas.[25].

En la Figura 1.7 se muestran las estructuras resultantes de combinar dos metales. [26]:

- Nano aleaciones A-B. Pueden presentarse de manera ordenada (Figura 1.7.(b)) o desordenada (Figura 1.7.(a)).
- Heterodímeros. Estructuras de A y B unidas mediante una o más interfases (Figura 1.7.(c)).
- Estructuras núcleo-coraza. Consisten en una capa de un tipo de átomo (B) que rodea un núcleo de otro (A). (Figura 1.7.(d)). Multi núcleo coraza como se muestra en la Figura 1.7.(e) y múltiples materiales tipo A (núcleo) recubiertos por un solo material coraza (B) mostrado en la Figura 1.7.(f) [26].

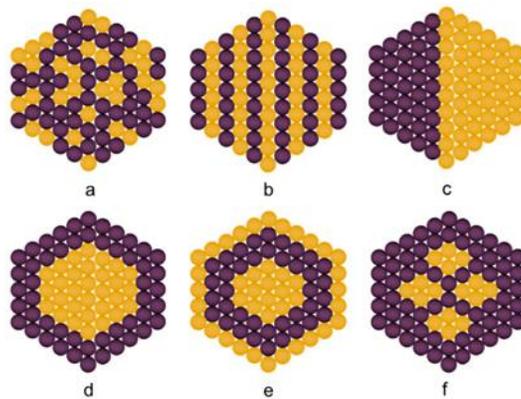


Figura 1.7. Tipos de nanopartículas bimetálicas: (a) aleación, (b) intermetálico, (c) heterodímeros, (d-f) núcleo-coraza, [Adaptado de [27]].

Se reconocen seis factores principales que influyen en el grado de segregación/mezclado y ordenamiento atómico en las nano aleaciones A_mB_n :

1. Fuerzas relativas entre enlaces A-A, B-B y A-B. Generalmente la aleación/mezclado de los metales se favorece si los enlaces A-B son más fuertes que los enlaces A-A o B-B. En caso contrario se favorece la segregación.
2. Energías superficiales de bulto de los elementos A y B. El metal con la menor energía superficial es susceptible de migrar a la superficie.
3. Tamaños atómicos relativos. Los átomos con menor tamaño tienden a ocupar el núcleo estéricamente más empaquetado.
4. Transferencia de carga. La mezcla de los metales es favorecida por la transferencia electrónica de elementos menos a más electronegativos.
5. Resistencia a la unión a ligandos de superficie (tensoactivos). En el caso de agrupaciones soportadas o pasivadas, el metal que se acopla más fuertemente al soporte o a los ligandos podría ser segregado hacia la superficie.
6. Efectos electrónicos/magnéticos específicos. Los tamaños establecidos, las constituciones y/o los arreglos de segregación se podrían fijar mediante una estructura de carcaza electrónica o interacciones de espín electrónico.

Las estructuras resultantes que consideran estos factores pueden alterarse drásticamente cuando las partículas bimetálicas se encuentran depositadas en la superficie de un soporte. Las interacciones con éste pueden modificar los patrones de mezclado. Además, la presencia de una atmósfera gaseosa determinada puede modificar la composición superficial de las nanopartículas bimetálicas.

1.5.4. Sistema Cu-Pt/CeO₂.

El sistema Cu/CeO₂ ha sido utilizado como catalizador en una gran variedad de reacciones, en donde una parte de los estudios se ha enfocado en conocer el efecto que tiene la morfología del soporte en las propiedades catalíticas del sistema [28][29]. En diversos trabajos, se ha mostrado que el cobre interactúa de manera directa con los planos superficiales que expone la ceria lo que repercute en las propiedades catalíticas de los materiales. Los planos superficiales de la ceria se pueden controlar modificando su morfología [30].

Z. Wu y colaboradores [31] reportan que para el sistema Cu/ceria, la oxidación de CO depende de los planos superficiales que expone la ceria, dando mejores resultados cuando la morfología es de barras que cuando se encuentra como cubos u octaedros. Por otro lado, S. Y. Yao y colaboradores [32] reportan que en el sistema Cu/CeO₂ las propiedades catalíticas como actividad y selectividad, son mejores cuando la ceria tiene forma de poliedros comparada con barras y cubos en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS). En la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂, M. Monte y colaboradores [33] encuentran una mejor selectividad y actividad en la ceria en forma de cubos comparada con las barras. Por último L. Liu y colaboradores [34] reportan una mejor actividad y selectividad por parte del cobre soportado en barras de CeO₂ respecto de poliedros o cubos en la reacción de reducción de NO por medio de CO.

Recientemente se ha estudiado dicho efecto de la morfología de la ceria en el sistema Pt/CeO₂. N. Singhanía y colaboradores [35] reportan que, para la reacción de oxidación de CO, la ceria con morfología de barras presenta mejores resultados en cuestiones de actividad catalítica respecto a la ceria con forma de barras u octaedros. Del mismo modo, Y. Gao y colaboradores [36], reportan que el rendimiento catalítico de la ceria en barras es superior en la oxidación de CO y en la oxidación de CO en presencia de H₂ respecto a los cubos u octaedros.

El estudio de catalizadores bimetalicos soportados ofrece una mejora en las propiedades químicas, electrónicas y estructurales de los materiales respecto a sus contrapartes monometálicas. Se han encontrado propiedades catalíticas superiores en diversas reacciones para el sistema Cu-Pt [37][38], en donde la mayoría de las veces dicho efecto se ha asociado a los efectos sinérgicos relacionados con la formación de diferentes tipos de aleaciones Cu-Pt.

HIPÓTESIS

Al poner en juego simultáneamente tres estrategias, se espera que las propiedades catalíticas de la superficie de dichos sistemas se modifiquen debido a la interacción de la ceria nanoestructurada con las partículas bimetálicas. Estas estrategias son: la adición de un segundo metal (Pt) al sistema Cu/CeO₂, la modificación de la morfología del soporte CeO₂, lo que implica la exposición de planos específicos con diferente reactividad, y la reducción del contenido metálico para obtener catalizadores altamente dispersos.

OBJETIVO

OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades físicas y químicas de nano catalizadores Cu-Pt altamente dispersos sobre ceria (CeO_2) nanoestructurada.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar CeO_2 con morfología definida en cubos y octaedros por vía hidrotermal.
- Sintetizar catalizadores altamente dispersos Cu-Pt/ CeO_2 mediante co-impregnación húmeda, manteniendo una composición rica en cobre y un contenido de metal total del 1% en peso.
- Realizar la caracterización física y química de los materiales.
- Estudiar el efecto de la alta dispersión en las propiedades catalíticas del sistema Cu-Pt/ CeO_2 en la oxidación de CO.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Síntesis de soportes por la ruta hidrotérmal

La ruta de síntesis solvotérmal es un proceso que tiene lugar en un sistema cerrado el cual requiere altas temperaturas y presiones para inducir una reacción química o descomposición de los materiales precursores para formar el compuesto deseado directamente a partir de una solución. El método solvotérmal es aplicable a las formas acuosas y no acuosas de disolventes. Algunos de los disolventes preferidos en este método son agua, etanol, metanol, amoníaco, dióxido de carbono, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. El término “solvotérmal” cambia a “hidrotérmal” cuando el disolvente utilizado es agua. [39]. Se propone la siguiente definición para síntesis hidrotérmal, “cualquier reacción química heterogénea en presencia de un disolvente acuoso en un sistema cerrado a una temperatura superior a la del ambiente y presión mayor a 1 atm” [40].

El control de la forma y tamaño de las partículas se puede llevar a cabo cuando hay modificaciones en las condiciones de síntesis, dando lugar a materiales con propiedades únicas.

Protocolo experimental

La síntesis de los soportes de ceria con morfología definida se llevó a cabo por la vía hidrotérmal (HT). En un procedimiento típico para preparar CeO_2 con morfología de cubos, una disolución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich No. Cat 238538) que contiene al precursor del cerio se mezcla con otra de NaOH (Macron No. Cat 7708-10) cuya función es la de agente precipitante. Las disoluciones se preparan utilizando agua desionizada y el mezclado se lleva cabo bajo agitación constante y a temperatura ambiente, hasta observar la presencia de un precipitado blanquecino.

La mezcla es trasvasada a un recipiente de teflón, mismo que es introducido en un reactor Parr en donde se lleva a cabo el tratamiento hidrotermal. Una vez concluido el proceso, el precipitado se separa mediante centrifugación y se lava con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. Posteriormente el precipitado se seca en flujo de aire a 70 °C durante 12 h. Finalmente, la muestra es calcinada en atmósfera estática de aire en dos etapas: en la primera con una tasa de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a 120 °C durante 30 minutos; en la segunda a 10 °C/min hasta llegar a 600 °C durante 4 h.

Por otro lado, en un procedimiento típico para preparar CeO₂ con morfología de octaedros, una disolución Ce(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich No. Cat 238538) que contiene al precursor del cerio se mezcla con otra de Na₃PO₄·12H₂O (Aldrich No. Cat 222003) cuya función es la de agente precipitante. Las disoluciones se preparan utilizando agua desionizada y el mezclado se lleva cabo agitación constante y a temperatura ambiente, hasta obtener la presencia de un precipitado. La mezcla se trasvasa a un recipiente de teflón, mismo que es introducido en un reactor Parr en donde se lleva a cabo el tratamiento hidrotermal. Una vez concluido el proceso, el precipitado se separa mediante centrifugación y se lava con una mezcla etanol-agua (50:50) hasta obtener un pH neutro. Posteriormente el precipitado se seca en flujo de aire a 70 °C durante 12 h. Finalmente, la muestra es calcinada en atmósfera estática de aire en dos etapas: en la primera con una tasa de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a 120 °C durante 30 minutos; en la segunda a 10 °C/min hasta llegar a 600 °C durante 4 h. En la tabla 2.1 se muestran los parámetros que se modificaron en la síntesis.

Tabla 2.1. Condiciones del proceso hidrotermal para la síntesis de los soportes de CeO₂.

Soporte	Temperatura hidrotermal (°C)	Tiempo (h)	Agente precursor	Agente precipitante
Ce-C	160	24	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O [Ce ³⁺] = 0.2 M	NaOH [OH ⁻] = 9 M
Ce-O	210	8	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O [Ce ³⁺] = 0.025 M	Na ₃ PO ₄ [PO ₄ ³⁻] = 0.00025 M

Los soportes serán identificados como Ce-M, en donde la m representa la morfología del material, siendo **C** para cubos y **O** para octaedros.

2.1.2 Síntesis de los catalizadores

La impregnación y co-impregnación húmeda es el método más utilizado para la preparación de catalizadores heterogéneos. Este método es atractivo por su simplicidad técnica, bajo costo y cantidad limitada de residuos. Generalmente, un soporte se impregna con una solución que contiene un precursor y posteriormente, se seca. Luego, el producto seco se somete a tratamientos de activación (por ejemplo, calcinación y/o reducción) para obtener el catalizador deseado. Es importante que se encuentren los parámetros de síntesis óptimos, debido a que la eficiencia de un catalizador se define por el tamaño de las partículas metálicas activas, así como su accesibilidad y distribución sobre el soporte [41].

Procedimiento experimental

La adición de las fases activas (Cu, Pt o Cu-Pt) en los catalizadores soportados sobre ceria nanoestructurada se llevó a cabo mediante impregnación húmeda; como precursores metálicos se utilizaron, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich No. Cat 467855) y $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ (Aldrich No. Cat 482293).

En un procedimiento típico, se realiza la suspensión del soporte en agua desionizada. Por otro lado, las sales precursoras de los metales se disuelven en agua desionizada bajo agitación magnética. Para los catalizadores monometálicos, la disolución del precursor metálico se adiciona gota a gota a la suspensión del soporte bajo agitación magnética, mientras que, para los catalizadores bimetálicos, las disoluciones de ambos precursores se agregan gota a gota simultáneamente a la suspensión del soporte. En ambos casos, la mezcla se mantiene bajo agitación magnética constante en un baño de temperatura controlada a 60 °C, hasta lograr la evaporación total del disolvente. Finalmente, las muestras se calcinan en flujo de aire en dos etapas: la primera, con una tasa de calentamiento de 5 °C/min hasta

llegar a 120 °C durante 30 minutos y la segunda a 10 °C/min hasta llegar a 400 °C durante 4 horas.

Tabla 2.2. Contenido metálico nominal (% en peso) de los catalizadores soportados.

Catalizador	Contenido metálico (% en peso)	
	Cu	Pt
Cu/Ce-M	1	-
Pt/Ce-M	-	1
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-M	0.8	0.2

M = C para cubos y O para octaedros de CeO₂.

Se prepararon dos series de catalizadores para las cuales la carga nominal total del metal o metales se fijó en 1 % en peso. En la tabla 2.2 se especifica el contenido metálico de cada uno de los catalizadores. La nomenclatura para identificar a los catalizadores soportados será la siguiente: Cu/Ce-M, Pt/Ce-M y Cu₄-Pt₁/Ce-M, en donde m representa la morfología del soporte siendo c para cubos y o para octaedros.

Para el catalizador bimetálico, se mantuvo el contenido metálico total en 1% en peso, con una relación atómica Cu/Pt = 4 . El catalizador monometálico de Pt al 1 % en peso constituye únicamente una referencia, ya que el objetivo es conocer la influencia de la adición de un segundo metal (Pt) en pequeñas proporciones al sistema catalítico Cu/CeO₂.

2.2. Caracterización de los materiales por métodos físicos

2.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se tiene un instrumento avanzado y versátil que se emplea en gran medida para observar los fenómenos superficiales de los materiales. El equipo cuenta con un filamento que es capaz de generar un haz de electrones que iluminan la muestra, posteriormente con ayuda de diferentes detectores se recopilan los electrones/rayos X resultado de esta interacción con la muestra. Estos electrones/rayos X salientes brindan información sobre la topografía, morfología,

composición, orientación de los granos, información cristalográfica, etc. de un material. La morfología indica la forma y el tamaño, mientras que la topografía indica las características de la superficie de un objeto, su textura, suavidad o rugosidad. [42]

La formación de la imagen depende de la recolección de diferentes señales que se dispersan como consecuencia del haz de alta energía que interactúa con la muestra. La primera señal proviene de electrones retro dispersados, que brinda un mapa con información superficial de la muestra. Por otro lado, la segunda señal proviene de electrones secundarios que proporcionan información topográfica de la muestra [43].

Protocolo experimental

Las micrografías SEM fueron obtenidas por medio de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución modelo JSM7800F, el cual está equipado de un cañón por emisión de campo Schottky, además de un detector EDS marca Oxford (X-Max[®] SDD X-ray). El equipo opera mediante el software AZtec 2.1.

La preparación de la muestra se realiza depositando sobre una cinta de carbón amorfo que está colocada sobre un porta-muestras cilíndrico de aluminio el cual es introducido al microscopio para su posterior análisis.

2.2.2 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica de microanálisis químico que, generalmente se realiza junto con un SEM. La técnica EDS utiliza rayos X que se emiten desde la muestra durante el bombardeo por el haz de electrones para caracterizar la composición elemental del volumen analizado en una escala micro o nano. [44]

En un SEM, un haz de electrones se escanea a través de la superficie de la muestra y genera fluorescencia de rayos X de los átomos en su camino. Las energías de los fotones de rayos X son características del elemento que los produjo. El detector de rayos X EDS mide el número de rayos X emitidos en función de su energía. La energía de los rayos X es característica del elemento químico a partir del cual se emitieron los rayos X. [44]

Al determinar las energías de los rayos X emitidos desde el área excitada por el haz de electrones, se pueden determinar los elementos presentes en la muestra. Este modo de operación se llama análisis cualitativo ya que solo se determinan los tipos de elementos en la muestra. La tasa de detección de estos rayos X característicos también se puede utilizar para medir las cantidades de elementos presentes. Este modo se llama análisis cuantitativo. Si el haz de electrones se barre sobre un área de la muestra, los sistemas EDS también pueden adquirir mapas de rayos X que muestren la variación espacial de los elementos de la muestra. [44]

Protocolo Experimental

El análisis elemental EDS de los materiales se efectúa empleando detector EDS marca Oxford (X-Max[®] SDD X-ray), con una ventana de 50 mm, acoplado a un microscopio electrónico de barrido de alta resolución modelo JSM7800. Las muestras se depositaron sobre una cinta de carbón amorfo que está colocada sobre un porta-muestras cilíndrico de aluminio el cual es introducido al microscopio para su posterior análisis.

2.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de polvos es una técnica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales policristalinos. El método se ha aplicado tradicionalmente para la identificación de fases, el análisis cuantitativo y la determinación de imperfecciones estructurales. Recientemente, las aplicaciones se han extendido a nuevas áreas, como la

determinación de estructuras cristalinas moderadamente complejas. Se pueden caracterizar varios tipos de materiales policristalinos a partir de la difracción de rayos X, como compuestos inorgánicos, orgánicos y farmacéuticos, minerales, catalizadores, metales y cerámicos. Para la mayoría de las aplicaciones, la cantidad de información que se puede extraer depende de la naturaleza y magnitud de las propiedades microestructurales de la muestra (cristalinidad, imperfecciones de la estructura, tamaño de los cristalitos), la complejidad de la estructura del cristal y la calidad de los datos experimentales (instrumento rendimiento, estadísticas de conteo).[45]

Los picos de difracción de rayos X se generan por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersado en ángulos específicos de cada conjunto de planos reticulares en una muestra. Las intensidades máximas están determinadas por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de disposiciones atómicas periódicas en un material dado [46].

El tamaño promedio de cristalito y el parámetro de red de la ceria se estimaron utilizando la ecuación de Scherrer y la ecuación de Bragg, respectivamente.

La ecuación de Scherrer es la siguiente:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 2.1

en donde:

t: es el tamaño de cristalito

K: es el factor de forma (0.9) asociado al equipo

λ : es la longitud de onda de los rayos X (1.5418 Å para Cu-K α y 1.7889 Å para Co- K α)

β : es la línea anchura a media altura de la intensidad máxima (FWHM)

θ : es el ángulo de Bragg

La ecuación de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Ecuación 2.2

$$a = (d) \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right)$$

Ecuación 2.3

en donde:

d: es la distancia entre los planos de la red cristalina

a: es el parámetro de red

(hkl): son los índices de Miller asociados a un plano cristalográfico

Protocolo experimental

Los difractogramas de los catalizadores soportados en cubos se obtuvieron en un difractómetro Brucker AXS D8, que tiene un ánodo de Cu para obtener la radiación $\text{CuK}\alpha$ y un detector múltiple de celdas de silicio LinxEye. Dicho equipo opera con un potencial de 40 kV y 35 mA y está configurado según la geometría Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ . Para realizar los experimentos el material sólido se coloca en el porta-muestras del equipo a temperatura y presión estándar. Se obtuvieron patrones de difracción en el intervalo 4 a 110 ° con un paso de 0.019 y un tiempo de paso de 36 s.

Los patrones de difracción de los catalizadores soportados en octaedros se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 a temperatura ambiente. Se empleó un ánodo de Co para obtener la radiación $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$). Se obtuvieron difractogramas en el intervalo de 20 a 80 ° utilizando un goniómetro de velocidad 0.03 s^{-1} .

En ambos casos el tamaño de cristalito del soporte se estimó utilizando la ecuación de Scherrer sobre los picos de difracción de los planos (111), (200), (220) y (311) del CeO_2 .

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se basa en la interacción entre un haz de electrones de alta energía (80 keV o más) y una muestra sólida; el haz generado por un sistema de iluminación adecuado es enfocado por lentes electromagnéticas en la muestra y luego pasa a través de ella. Los electrones transmitidos y/o difractados que salen de la muestra pasan a través de otras lentes y forman una imagen de ella. Esto permite llevar a cabo la investigación de la morfología y la estructura de la muestra a escala nanométrica. Además, las señales secundarias que emergen de la muestra como consecuencia de su interacción con el haz de electrones pueden utilizarse para obtener información sobre su composición, también en este caso, hasta la escala nanométrica con un detector EDS acoplado. En su modalidad de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) se pueden analizar propiedades estructurales de las muestras. [47]

Protocolo experimental

Las micrografías TEM se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM2010F FEG que opera con un voltaje de aceleración de 200 kV. La toma de las imágenes se hace operando con un vacío superior a los 3×10^{-5} Pa.

La preparación de la muestra se realiza dispersando el material sólido en isopropanol mediante ultrasonido para posteriormente depositar una gota sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono Lacey.

2.2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica comúnmente utilizada en química y ciencia de materiales para proporcionar una huella digital estructural mediante la cual se pueden identificar las moléculas. Se considera una herramienta analítica complementaria de la espectroscopia IR, ya que también proporciona información sobre las transiciones

vibratorias en una molécula. Se basa en la polarizabilidad molecular inducida, después de la interacción de la molécula con la luz láser. [48]

Cuando un haz de luz monocromática interactúa con una molécula, una parte de la energía de radiación se dispersa. Este proceso de dispersión toma solo alrededor de 10^{-14} s o menos. Durante este breve período de tiempo, la molécula se eleva temporalmente a un nivel de energía más alto llamado "estado virtual o estado excitado" y la molécula vuelve a un estado de energía más bajo después de que la luz se dispersa. La energía de la radiación dispersada consistirá casi en su totalidad en la frecuencia de la radiación incidente, es decir, la mayoría de estas moléculas regresan a su nivel de energía original, lo que le da a la luz entrante y a la luz dispersada la misma longitud de onda (un proceso conocido como "dispersión de Rayleigh"). Pero, además, ciertas frecuencias discretas por encima y por debajo de la del haz incidente también se dispersarán. Esto se debe a que una molécula sufrirá un cambio en los niveles de vibración y rotación durante el proceso de dispersión. Este cambio significa que la luz dispersada y la luz entrante ahora tendrá una diferencia de energía que es igual a la energía involucrada en la transición vibratoria. Este efecto proporciona a estos dos tipos de luz longitudes de onda ligeramente diferentes. Este fenómeno se conoce como dispersión Raman. Estos cambios se detectan como líneas que caen tanto por encima como por debajo de la longitud de onda de la luz incidente y son bastante pequeñas. Este cambio proporciona información sobre las transiciones vibracionales, rotacionales y otras de baja frecuencia en las moléculas o estructuras cristalinas. Los resultados experimentales pueden ser relacionados con la estructura, ambiente electrónico, los enlaces y la simetría presentes en los átomos de la muestra [48]

Protocolo experimental

Para realizar los experimentos de espectroscopía Raman se empleó un equipo MicroRaman ThermoScientific modelo DRX Raman Microscope, operando con una longitud de onda de

532 nm proveniente de una fuente de diodo DPSS y una potencia de 10 mA. Se tiene un microscopio óptico acoplado al sistema.

Los espectros se obtienen depositando una pequeña cantidad (alrededor de 5 mg) sobre un portaobjetos de vidrio el cual es colocado al interior del equipo. El microscopio óptico permite enfocar la zona de interés en donde se requiere hacer el análisis puntual. Con ayuda del software OMNIC 9.2 se determinan las condiciones óptimas de trabajo como lo son el tiempo de exposición del haz incidente sobre la muestra, así como el número de repeticiones.

2.2.6. Adsorción física de nitrógeno

Los materiales porosos son ampliamente utilizados en reacciones químicas y su caracterización se puede llevar a cabo mediante la adsorción de gases. La teoría de Bruner, Emmett y Teller (BET) se usa ampliamente para medir el área superficial específica de un material. La idea básica de la medición de superficies especiales se remonta a la teoría de adsorción monocapa de Langmuir, que luego se transformó en un modelo de adsorción multicapa utilizando la teoría BET. Actualmente, el método BET se usa para determinar el área superficial específica de materiales porosos, incluidos materiales amorfos y cristalinos; así como el volumen y distribución de poro [49].

Protocolo experimental

La adsorción física de nitrógeno se llevó a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb-1MP el cual está constituido por celdas de vidrio de baja porosidad, degasificadores de muestras y un baño líquido de nitrógeno. El equipo cuenta con el software AS1WIN Autosorb-1 1.5 que permite realizar cálculos como área BET, volumen y diámetro de poro. Para la medición de dichas propiedades, 0.050 g de muestra son pesados y colocados en una celda de vidrio. Se lleva a cabo una degasificación del sistema celda-muestra a 200 °C durante 2 h a alto vacío;

al finalizar dicho proceso se determina la cantidad de masa pérdida por desgasificación. Finalmente, la celda se coloca en el baño de nitrógeno líquido para obtener la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

2.3. Caracterización de los materiales por métodos químicos

2.3.1. Reducción a temperatura programada en H₂

La reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) caracteriza las propiedades de óxido-reducción de los catalizadores en bulto y soportados, proporcionando información cualitativa sobre la temperatura óptima para el proceso, así como cuantitativa en cuanto a la reducción del material. El estudio de la química superficial de metales y óxidos metálicos en condiciones térmicas variables también proporciona información acerca de la interacción metal-soporte o metal-metal en el caso de los catalizadores bimetálicos. [50]

Protocolo experimental

Los experimentos de reducción a temperatura programada se realizaron en el equipo multitareas In-Situ Research Instruments, modelo RIG 100, equipado con un reactor de cuarzo con tubo concéntrico (diámetro interior = 10 mm y longitud = 50 cm) y lecho de lana de cuarzo; válvulas de control de flujo másico de gases, un horno con posibilidad de calentamiento hasta 1000 °C con un controlador de temperatura, además de un detector TCD para monitoreo del consumo de gas que se utilice como agente reductor.

El protocolo para el experimento consiste en pesar 0.050 g de muestra (soporte o catalizador) que se coloca sobre el lecho del reactor. Inicialmente, la muestra se somete a un pretratamiento térmico de oxidación in-situ en atmósfera de aire (30 mL/min) a 300 °C durante 1 h; para ello se emplea un programa de calentamiento desde temperatura ambiente a una tasa de 10 °C/min. Una vez concluido el proceso, el reactor se enfría hasta temperatura ambiente en flujo de nitrógeno (30 mL/min). El gas reductor empleado para el

estudio TPR es una mezcla hidrógeno/nitrógeno (5% H₂/N₂, 30 mL/min), operando con una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

El consumo de H₂ se determina a partir del área de un pico, según la Ecuación 2.4:

$$\eta_c = (F_c)(A_i) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

en donde:

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

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

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

2.3.2. CO adsorbido caracterizado por espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés) es una técnica que proporciona información de la superficie de la muestra en términos químicos y estructurales. Mediante la adsorción de moléculas visibles en el IR (molécula sonda) como el CO, es posible estudiar el estado de oxidación de la fase activa del catalizador, así como la interacción metal-soporte [51].

Protocolo experimental

Los espectros de adsorción de CO seguida por DRIFTS se realizaron empleando un espectrómetro Nicolet iS50 FTIR, equipado con un detector MCTA trabajando a una resolución de 4 cm⁻¹ y 128 barridos, una celda PIKE DiffusIR de atmósfera controlada con una ventana de ZnSe y control de temperatura. La preparación de la muestra se efectúa colocando tres cuartas partes de CeO₂ comercial (ALFA Aesar No Cat. 43136) en un porta-muestras y completando el contenido del porta-muestras con el catalizador sólido, asegurando que esté completamente cubierta la superficie del porta-muestras.

Los experimentos inician con un pretratamiento térmico de reducción *in-situ* utilizando hidrógeno/helio como agente reductor (5 % H₂/He, 30 mL/min) durante 1 h a 300 °C. Una vez concluido el proceso, la muestra es purgada con He (30 mL/min) manteniendo la temperatura de 300 °C durante 30 min. Posteriormente, el sistema es enfriado hasta temperatura ambiente, 25 °C, mientras se toman espectros del sólido a temperaturas definidas (200, 150, 125, 100, 75, 50 y 25 °C) los cuales funcionan como referencia antes de la adsorción de CO. Para llevar a cabo la adsorción de CO se deja pasar una mezcla gaseosa CO/He (5 % CO/He, 30 mL/min) a temperatura ambiente (25 °C) durante 10 minutos y posteriormente el sistema se purga durante 10 minutos con un flujo de He (30 mL/min). Al finalizar dicho proceso, se toma un espectro a temperatura ambiente y se calienta el sistema en flujo de He, tomando espectros a diferentes temperaturas (50, 75, 100, 125, 150 y 200 °C).

Los espectros se analizan con ayuda del software OMNIC 9.2; en todos los casos se realiza la sustracción del espectro antes de la adsorción de CO que corresponde al espectro a temperatura ambiente con el fin de observar únicamente las bandas correspondientes al CO adsorbido en la superficie del catalizador.

2.4. Propiedades catalíticas de los materiales en la oxidación de CO

El desempeño catalítico de los catalizadores monometálicos a base de cobre y platino, así como del sistema bimetalico Cu-Pt soportado sobre CeO₂ con diferentes morfologías se probó en la reacción de oxidación de CO, siguiendo tanto productos como reactivos mediante cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés). El estudiar el desempeño catalítico en función de la temperatura, se realiza con el fin de poder establecer la curva de encendido de cada uno de los catalizadores y comparar la temperatura a la cual se obtiene el 50 % de la conversión de CO.

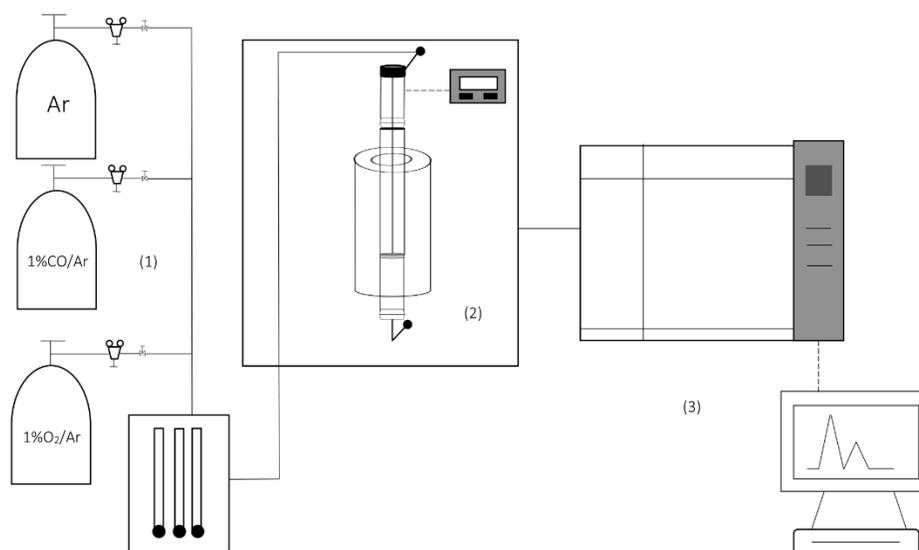


Figura 2.1. Sistema de reacción empleado en las pruebas catalíticas en la oxidación de CO.

Los experimentos de desempeño catalítico se llevan a cabo en un sistema de reacción de flujo continuo trabajando a presión atmosférica (RIG-100), el cual consta de tres secciones principales: 1) la alimentación de gases, 2) el reactor donde ocurre la reacción y 3) conectado en línea el cromatógrafo de gases. Dicho sistema se representa en la Figura 2.1.

Protocolo experimental

Para medir la actividad catalítica en función de la temperatura de reacción se colocan 0.05 g de catalizador sobre el lecho de cuarzo del reactor. La reacción de oxidación de CO se estudia en un sistema dinámico. Se realiza un pretratamiento térmico de reducción *in-situ* a 300 °C (10 °C/min) utilizando como agente reductor una mezcla H₂/Ar (5 % H₂/Ar, 30 mL/min) durante 1 h. En una segunda etapa el sistema es purgado con Ar (60 mL/min) hasta que el sistema se encuentre a temperatura ambiente. Los gases de reacción utilizados son 1 % CO/Ar y 1 % O₂/Ar con un flujo de 30 mL/min para cada uno de los gases. Se verifica que los flujos de reacción estén correctamente ajustados y se realizan 3 inyecciones que sirven como referencia de la concentración inicial de dichos gases. El seguimiento de los productos se realiza con ayuda de un cromatógrafo de gases Agilent 6850 equipado con una columna

Carboxen y un detector de conductividad térmica (TCD). Para garantizar la reproducibilidad de los resultados, se realizan 3 repeticiones de inyecciones de ambos gases (1 % CO/Ar y 1 % O₂/Ar) a cada una de las temperaturas del experimento (incrementos de 25 °C) en el intervalo de 25 °C – 300 °C con un tiempo de estabilización de alrededor de 15-20 min entre cada una de las temperaturas).

El porcentaje de conversión de los reactivos se calcula conforme la Ecuación 2.5:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{[C]_0 - [C]_{Tr}}{[C]_0} \cdot 100$$

Ecuación 2.5

en donde:

[C]₀ : es la concentración inicial de los reactivos (by pass).

[C]_{Tr} : es la concentración de los reactivos a la temperatura de reacción.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Análisis elemental por EDS.

Se empleó la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) para determinar el contenido metálico de los catalizadores soportados. Para ello, se realizó el estudio sobre los catalizadores recién calcinados. Se analizaron al menos cinco zonas por muestra.

En la Figura 3.1 se presenta una micrografía SEM representativa de una de las zonas en donde se efectuó el análisis elemental a uno de los catalizadores ($\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-C}$). Cada una de las zonas de interés contenían material suficiente para poder realizar el análisis EDS.

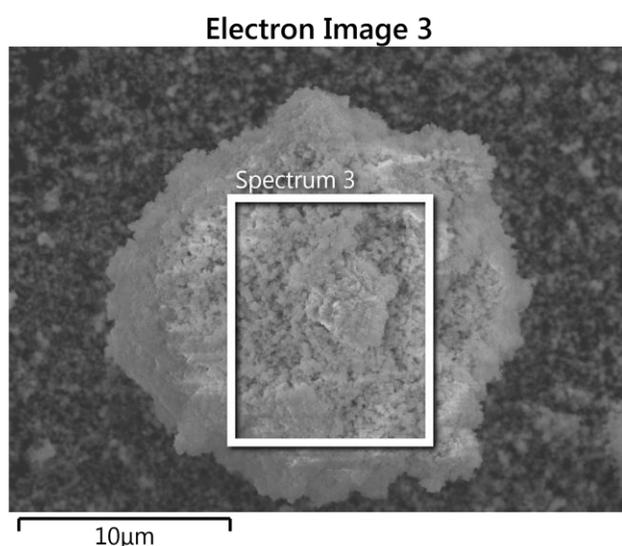


Figura 3.1. Micrografía SEM representativa donde se realizó análisis EDS en el catalizador soportado calcinado $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-C}$.

En la Figura 3.2. se presenta un espectro representativo del análisis elemental realizado ($\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-C}$). En el espectro se observan varias señales que corresponden a los elementos de cada una de las fases del catalizador soportado; se observa Ce y O correspondientes a la fase CeO_2 , así como Cu y Pt correspondientes a la fase activa. No se observaron elementos

distintos a los esperados lo que confirma una buena preparación del catalizador soportado, lo anterior indica que el material no presenta impurezas al menos detectables por esta técnica.

Los valores numéricos del análisis elemental EDS se presentan en la Tabla 3.1 tanto para los catalizadores bimetálicos como para sus contrapartes monometálicas. Los valores experimentales presentan un buen acuerdo con los valores teóricos (nominales).

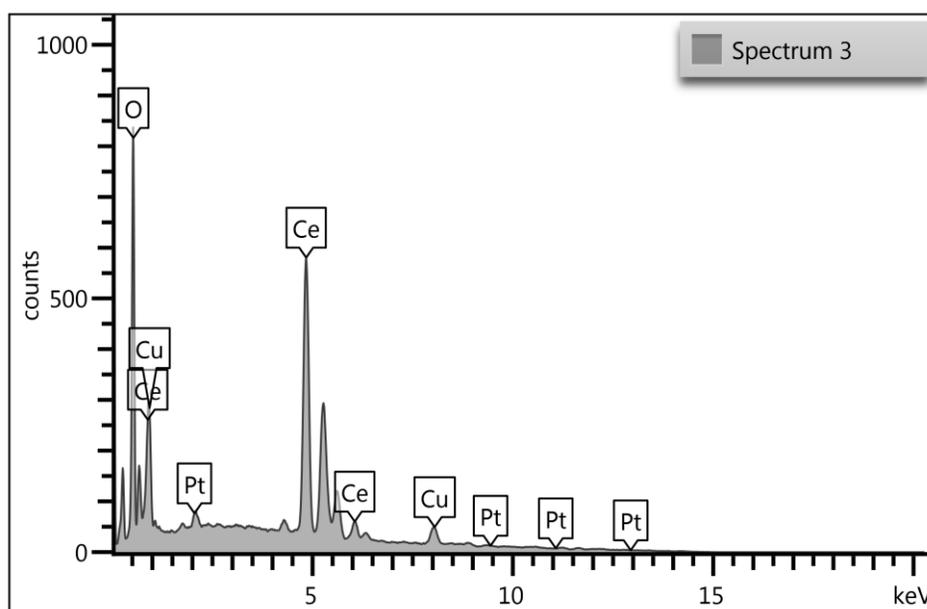


Figura 3.2. Espectro EDS representativo del catalizador soportado calcinado $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-C}$.

3.2. Propiedades texturales por adsorción física de nitrógeno.

El área específica (S_{BET}) tanto de los soportes como de los catalizadores soportados se determinó mediante el algoritmo BET. La Tabla 3.1 presenta los valores numéricos del área específica. En general, los materiales presentan áreas específicas relativamente bajas que varían de los 5 – 10 m^2/g . La incorporación de la fase metálica a los soportes no modifica drásticamente los valores de área específica.

Tabla 3.1 Composición metálica (% en peso) determinada mediante EDS y área específica (S_{BET}) de los catalizadores calcinados: Cu/Ce-M, Pt/Ce-M y Cu₄-Pt₁/Ce-M.

Material	S_{BET} (m ² /g)	Contenido metálico (% en peso)	
		Cu	Pt
Ce-C	10.0	-	-
1Cu/Ce-C	7.2	1.1	-
1Pt/Ce-C	8.3	-	0.94
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	7.6	0.73	0.23
Ce-O	7.6	-	-
1Cu/Ce-O	7.3	1.1	-
1Pt/Ce-O	9.0	-	1.1
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	5.5	0.64	0.54

M = C para cubos y O para octaedros de CeO₂.

3.3. Microscopía electrónica.

Soportes

El control de la morfología se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), tanto de los soportes como de los catalizadores soportados. En la Figura 3.3. se presentan micrografías representativas de cubos de CeO₂, los cuales tienen un tamaño promedio de longitud de 87 nm. No se identificó otro tipo de morfología distinta a la esperada.

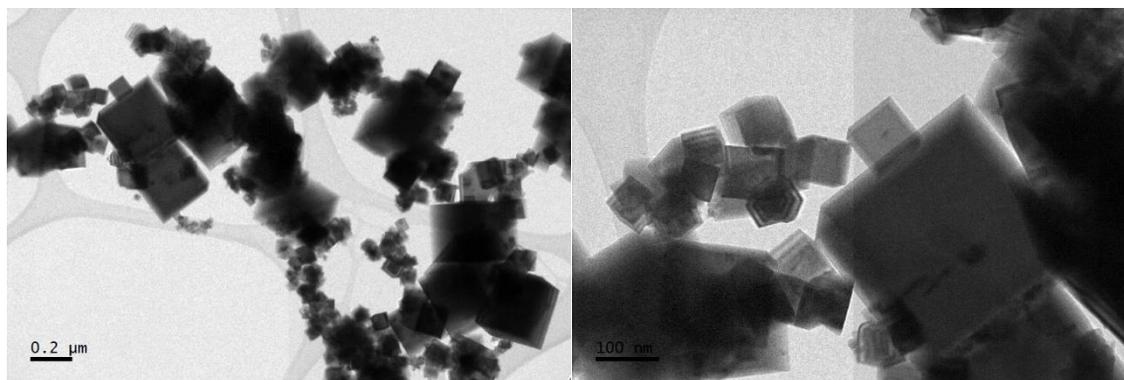


Figura 3.3. Micrografías TEM representativas del soporte CeO₂ con morfología de cubos.

Adicionalmente, se muestran micrografías tomadas mediante Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

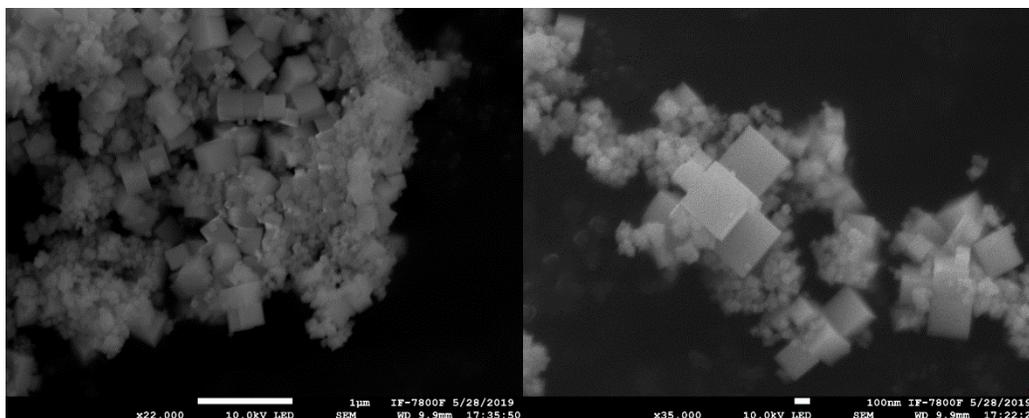


Figura 3.4. Micrografías SEM representativas del soporte CeO_2 con morfología de cubos.

Las micrografías representativas de octaedros de ceria se muestran en la Figura 3.5. El tamaño promedio de este material es de 211 nm.

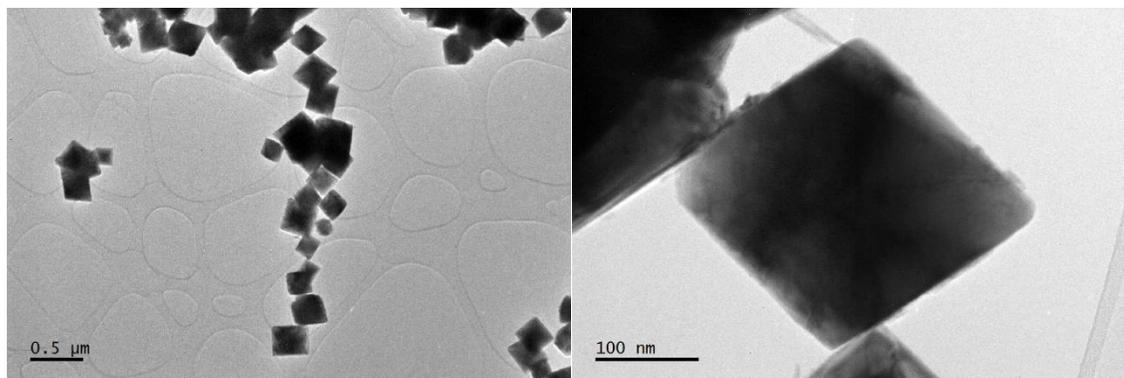


Figura 3.5. Micrografías TEM representativas del soporte CeO_2 con morfología de octaedros.

Adicionalmente, se muestran micrográficas tomadas mediante Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

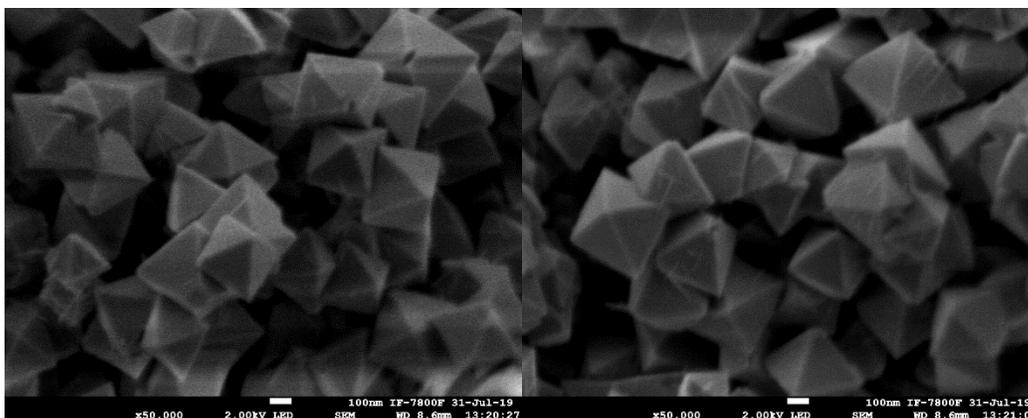


Figura 3.6. Micrográficas SEM representativas del soporte CeO_2 con morfología de octaedros.

El histograma de distribución de tamaño de partícula de los soportes de ceria con morfología definida se muestran en la Figura 3.7.(a). para los cubos de CeO_2 y en la Figura 3.7.(b) se muestra para los octaedros.

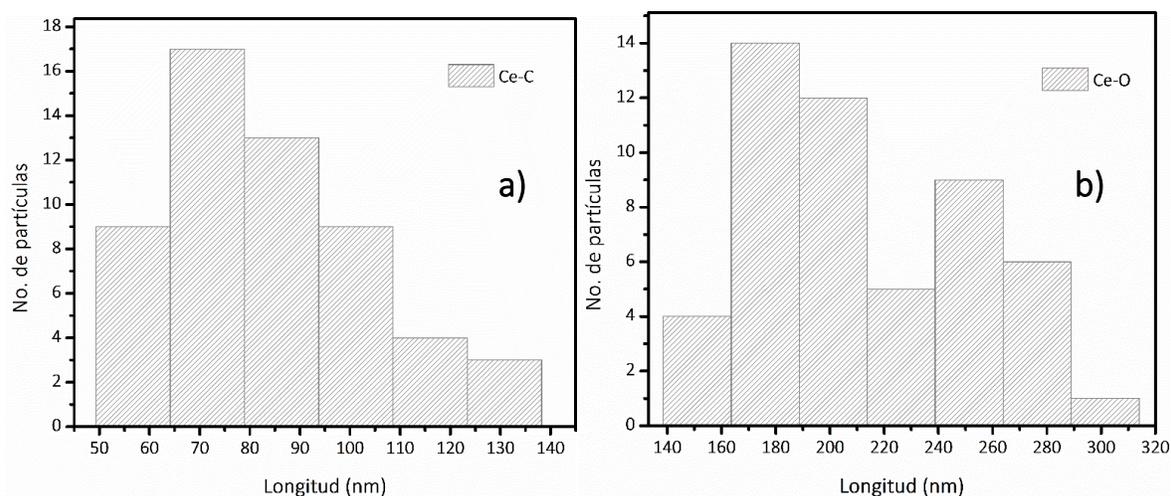


Figura 3.7. Histograma de distribución de tamaño de los soportes de ceria. (a) Cubos y (b) Octaedros.

Catalizadores soportados

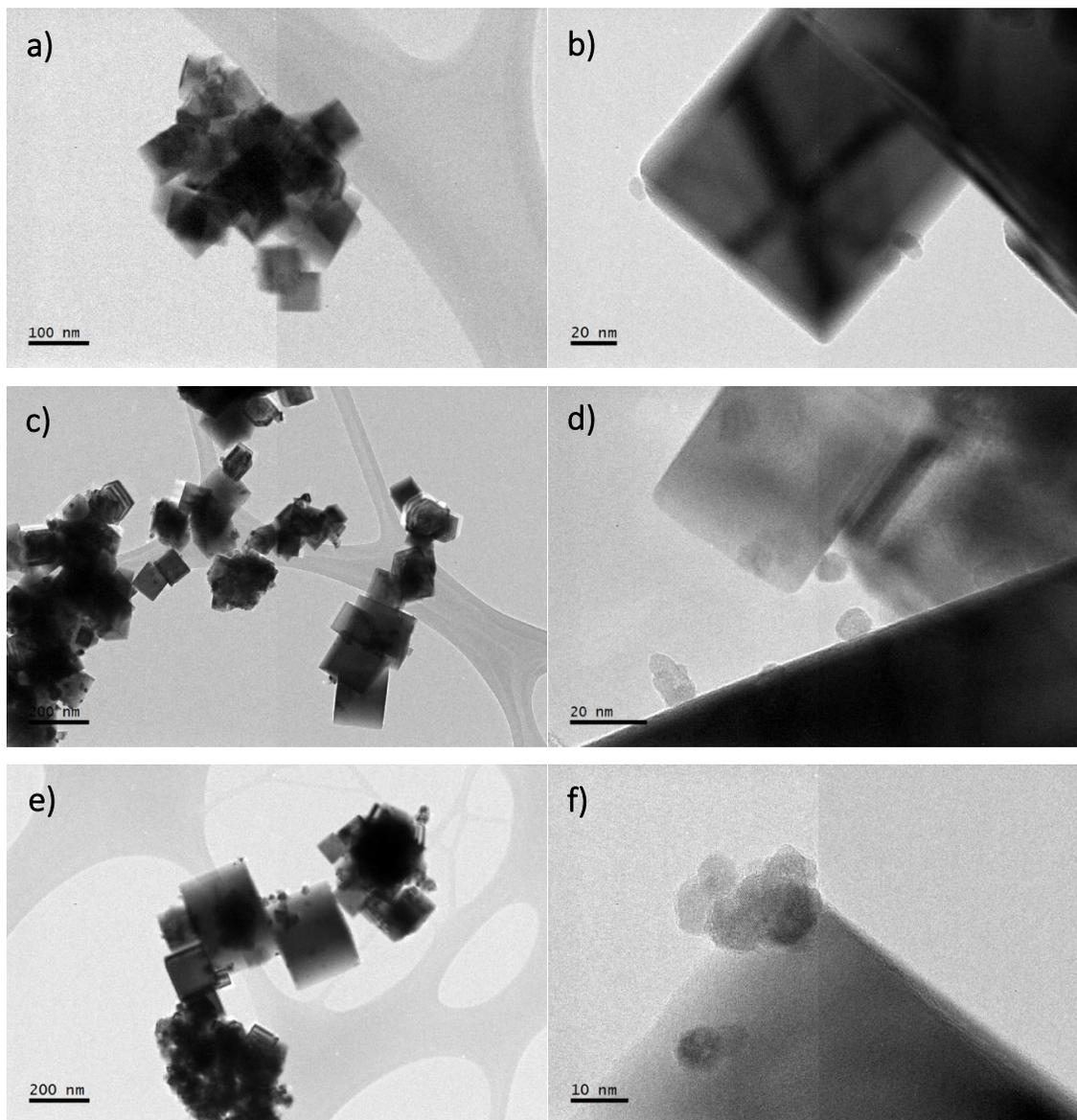


Figura 3.8. Micrografías TEM representativas de la serie de catalizadores heterogéneos soportados en cubos de ceria. (a) y (b) $1\text{Cu}/\text{Ce-C}$; (c) y (d) $1\text{Pt}/\text{Ce-C}$; (e) y (f) $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-C}$. Mediante espectroscopía TEM se llevó a cabo la caracterización de los materiales soportados $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-M}$ y sus contrapartes mono metálicas $\text{Cu}/\text{Ce-M}$ y $\text{Pt}/\text{Ce-M}$ calcinados. En ambas series de catalizadores soportados se observa que después de la impregnación de la fase o fases activas y los tratamientos térmicos, se conserva la morfología del soporte de ceria. La longitud promedio decreció en comparación con el soporte, dicho cambio puede asociarse

a la incorporación de la fase activa. En la Tabla 3.2. se presentan los valores de longitud promedio para los soportes y los catalizadores soportados. La Figura 3.8. muestra micrográficas representativas de esta serie de materiales Cu-Pt soportadas en cubos de CeO_2 .

Los histogramas de distribución de tamaño de partícula del CeO_2 correspondientes a la serie de materiales Cu-Pt soportada en cubos de ceria se presenta en la Figura 3.9.

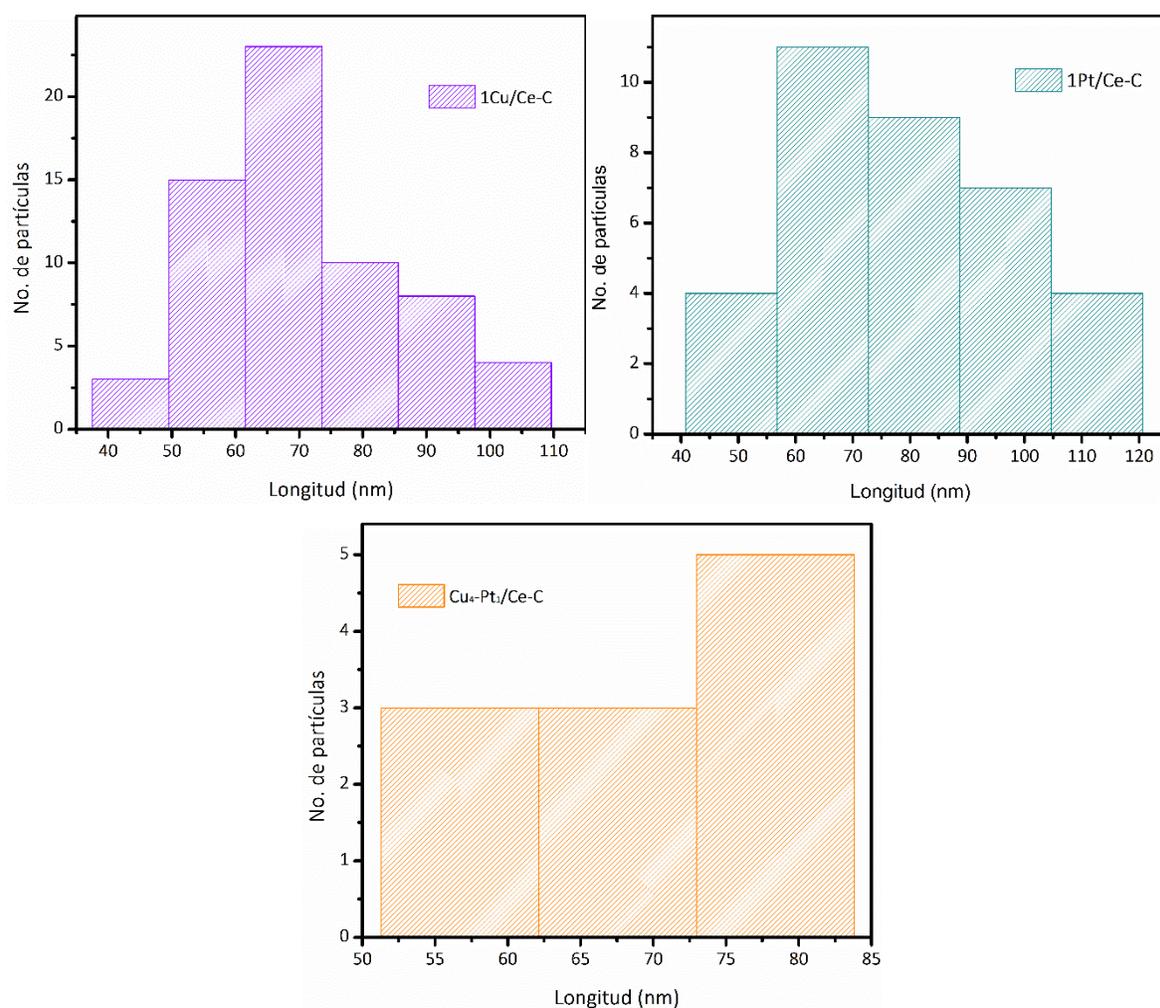


Figura 3.9. Histogramas de distribución de los tamaños de partícula de la serie de catalizadores Cu-Pt soportada en cubos de ceria.

La Figura 3.10. presenta micrográficas representativas para la serie Cu-Pt soportadas en octaedros de CeO_2 .

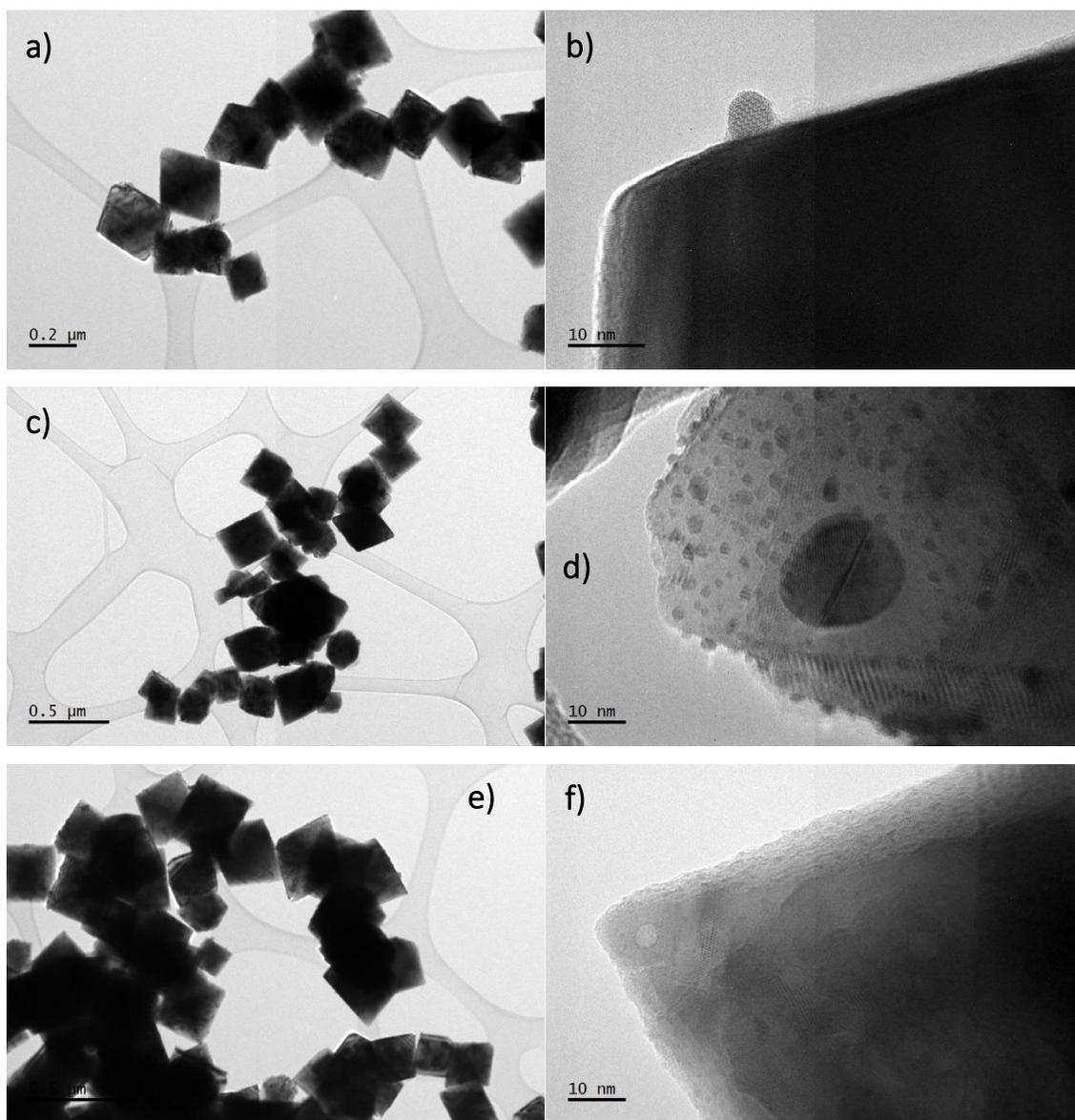


Figura 3.10. Micrografías TEM representativas de la serie de catalizadores heterogéneos soportados en cubos de ceria. (a) y (b) 1Cu/Ce-O; (c) y (d) 1Pt/Ce-O; (e) y (f) Cu₄-Pt₁/Ce-O.

La distribución de tamaño de partícula de los materiales soportados en octaedros de ceria se muestran en la Figura 3.11. El incremento en el tamaño de partícula para los catalizadores 1Pt/Ce-O y Cu₄-Pt₁/Ce-O pueden estar relacionados con la medición del soporte además de las partículas metálicas.

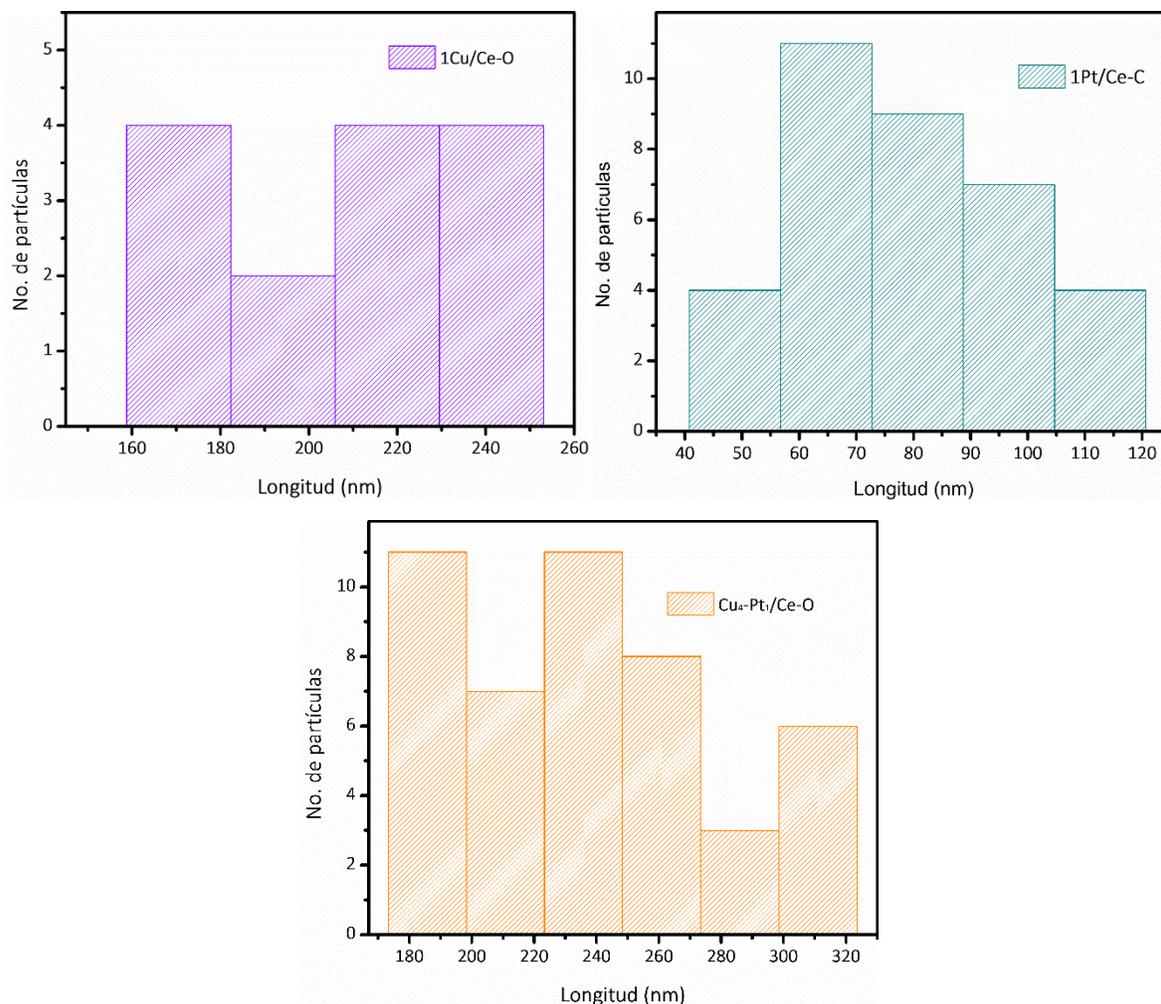


Figura 3.11. Histogramas de distribución de los tamaños de partícula de la serie de catalizadores Cu-Pt soportada en octaedros de ceria.

Tabla 3.2. Tamaño de partícula promedio del CeO₂ de los soportes y catalizadores soportados.

Material	Tamaño de partícula promedio (nm)
Ce-C	84
1Cu/Ce-C	71
1Pt/Ce-C	79
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	70
Ce-O	211
1Cu/Ce-O	208
1Pt/Ce-O	241
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	237

3.4. Propiedades estructurales

3.4.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 3.12. se presentan los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores bimetálicos ($\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-M}$), y mono metálicos ($\text{Cu}/\text{Ce-M}$ y $\text{Pt}/\text{Ce-M}$) calcinados. En las dos series de catalizadores (cubos y octaedros) se observan señales características de la fase CeO_2 con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) tipo fluorita (Cerianita, grupo F_{m-3m} con base en la ficha ICDD 34-0394). Dichas fases se observan antes y después de la adición de la fase metálica en la superficie del soporte y de los subsecuentes tratamientos térmicos.

La Figura 3.12. (a y b) presenta los patrones de difracción correspondientes a la serie de catalizadores Cu-Pt soportadas sobre cubos y octaedros, respectivamente, así como del soporte prístino. El patrón de difracción color gris corresponde al soporte (cubos u octaedros) en donde logran apreciarse las señales correspondientes a la fase tipo fluorita del CeO_2 .

Para los catalizadores soportados las únicas señales observables corresponden al CeO_2 , no se observaron señales correspondientes a Cu, Pt o Cu-Pt en fase óxido. La ampliación de la zona $2\theta = 35 - 45^\circ$ y $2\theta = 39 - 54^\circ$ (para cubos y octaedros, respectivamente) muestra la ausencia de señales de difracción (lo que se observa muy probablemente sea ruido por parte del equipo). La ausencia de las señales correspondientes a la fase activa podría ser indicativo que de las especies metálicas están muy bien dispersadas sobre la superficie del soporte, aunque no se puede descartar la posibilidad de que éstas se encuentren por debajo del límite de detección del equipo debido al bajo contenido metálico.

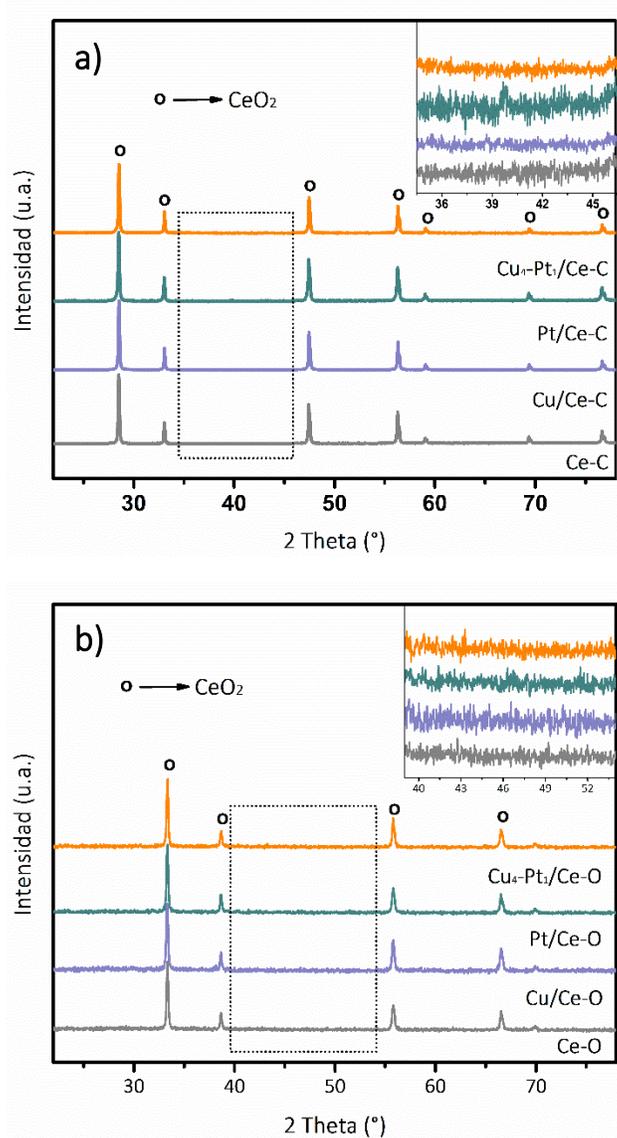


Figura 3.12. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados calcinados y los soportes prístinos. (a) Serie sobre cubos y (b) Serie sobre octaedros.

El tamaño promedio de cristalito y el parámetro de red de la ceria se estimaron utilizando la ecuación de Scherrer y la ecuación de Bragg, respectivamente. Los cálculos se realizaron utilizando los picos de difracción de los planos (111), (200), (220) y (311) de la ceria.

En la tabla 3.3. se presenta el tamaño de cristalito y los parámetros de red del CeO₂ correspondientes a los catalizadores soportados y a los soportes prístinos. De manera

general el tamaño de cristalito es mucho mayor para cubos que para octaedros (Ce-C >> Ce-O), tanto de los soportes como de los catalizadores soportados.

En la serie de catalizadores soportados sobre ceria con morfología de cubos se observa una pequeña contracción en el parámetro de red cuando se agrega cobre como fase metálica. Dicho fenómeno podría asociarse con la incorporación de iones Cu^{2+} a la red, en donde un ión Ce^{4+} estaría siendo sustituido por un ión Cu^{2+} . Cuando se agrega platino como fase metálica no se ve modificación aparente sobre el parámetro de red. Para el caso del catalizador bimetalico, el cobre sería responsable de la contracción sobre el parámetro de red.

Tabla 3.3. Tamaño de cristalito y parámetro de red del CeO_2 de los soportes y catalizadores soportados calcinados.

Material	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de red (Å)
Ce-C	110	5.4240
1Cu/Ce-C	140	5.4212
1Pt/Ce-C	89	5.4240
$\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-C}$	133	5.4212
Ce-O	64	5.4091
1Cu/Ce-O	58	5.4103
1Pt/Ce-O	61	5.4113
$\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-O}$	65	5.4103

Para la serie de catalizadores soportados sobre ceria con morfología de octaedros se observa, de manera general, una pequeña expansión sobre el parámetro de red. Cuando la fase metálica añadida es platino, la expansión del parámetro de red es mayor.

3.4.2. Espectroscopía Raman

Dentro de las pruebas de caracterización para conocer las propiedades estructurales de los materiales se llevaron a cabo análisis por de espectroscopía Raman, tanto de los soportes

como de los catalizadores. Los espectros obtenidos fueron normalizados para poder ser comparados entre sí. En la Figura 3.13. se presentan los espectros de los materiales.

Con base en la literatura [52], F_{2g} es la banda principal de la estructura del CeO_2 , situada alrededor de 466 cm^{-1} , la cual se relaciona con el modo activo Raman de la estructura tipo fluorita que se atribuye al modo de estiramiento simétrico de la vibración $[Ce-O_8]$. Existen además otras dos bandas asociadas al modo acústico de vibración transversal de segundo orden (modo 2TA) y a los defectos tipo Frenkel (D), alrededor de 260 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , respectivamente [53].

Para los catalizadores soportados, con base en la literatura se esperarían bandas Raman de la fase CuO en $293, 335, \text{ y } 628\text{ cm}^{-1}$ [54]. Las contribuciones esperadas por el platino serían: para la fase PtO_2 , dos bandas características situadas en $514 (A_{1g}) \text{ y } 560 (E_g)\text{ cm}^{-1}$; la fase PtO presentaría bandas en $438 (E_g) \text{ y } 657 (B_{1g})\text{ cm}^{-1}$ [55]; mientras que la fase Pt^0 no es activa en Raman [56]. En ambas series de catalizadores (soportadas en cubos y octaedros de CeO_2), no se observan señales provenientes de ninguna fase activa (Cu o Pt), lo cual podría ser indicativo de una buena dispersión sobre la superficie de los materiales, aunque no se descarta la posibilidad de que se encuentren por debajo del límite de detección de la técnica.

La Figura 3.13.(a) muestra los espectros correspondientes a la serie de catalizadores soportados en cubos, los cuales presentan un perfil similar. Se observa un desplazamiento de la banda principal F_{2g} (conforme se añade Cu, Pt o Cu-Pt) hacia frecuencias menores. También se observa un cambio en el ancho de las bandas según la fase metálica incorporada. Por su parte, en la Figura 3.13.(b) se muestran los espectros correspondientes a la serie de catalizadores soportados en octaedros que presentan un perfil bastante similar al presentado en la serie de catalizadores soportadas en cubos. Se observa un desplazamiento hacia frecuencias menores con respecto al soporte prístino, así como un ensanchamiento de las bandas conforme se añade la fase metálica (sea Cu, Pt o Cu-Pt) aunque en este caso es menos evidente el cambio comparado con el sistema soportado en cubos de ceria.

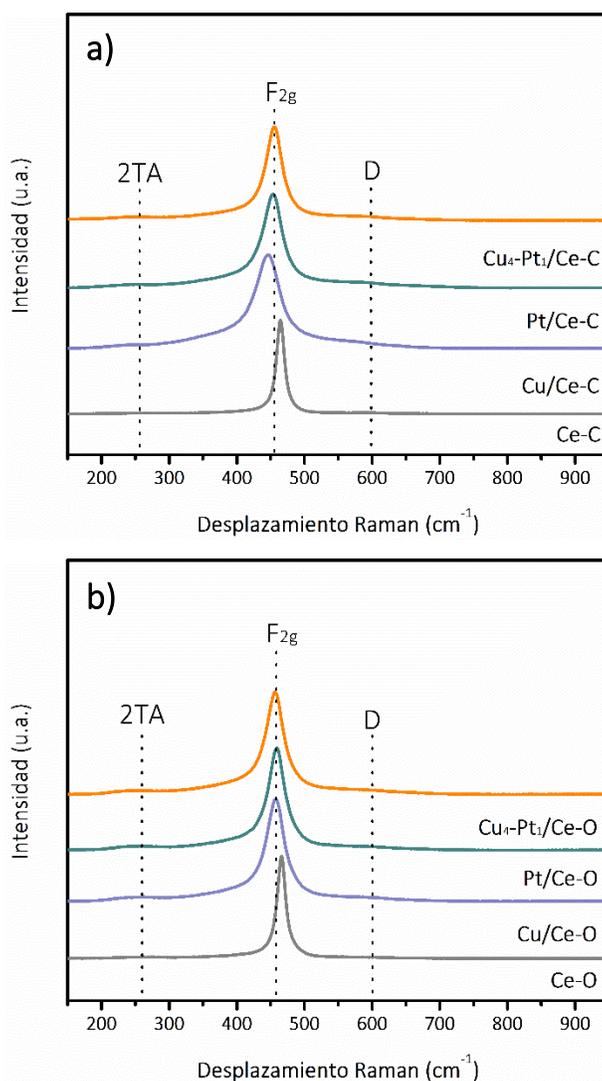


Figura 3.13. Espectros Raman tanto de los soportes como de los catalizadores soportados calcinados [a) representa la serie de catalizadores soportados en cubos y b) la serie de catalizadores soportada en octaedros.

En la Tabla 3.4. se muestran los valores de las posiciones de las bandas Raman y los valores de la relación de intensidades $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$. Se observa que las posiciones de la banda principal, F_{2g} , así como de los modos 2TA y D se modifican según la morfología del soporte y la fase activa presente de cada uno de los materiales. La formación de sitios vacantes de oxígeno en los materiales está relacionada con las bandas 2TA y D [52]. Una mayor cantidad

de dichos sitios se da cuando se genera un desplazamiento de la banda principal, F_{2g} , hacia frecuencias menores y cuando hay un incremento en los valores de la relación de intensidades $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$. Un detalle que hay que hacer notar es que la cuantificación de la intensidad de las bandas 2TA, F_{2g} y D puede verse perturbada por la presencia de más de una fase (en este caso CeO_2 , más Cu, Pt o Cu-Pt).

Analizando los soportes prístinos, la relación de intensidades muestra, en un caso ($I_D/I_{F_{2g}}$), que son iguales y en el otro ($I_{2TA}/I_{F_{2g}}$), que hay mayor número de vacantes de oxígeno en el soporte Ce-o. Analizando los datos de los catalizadores en los dos soportes de ceria con morfología de cubos y octaedros, es notorio un incremento en ambas relaciones de intensidades cuando están presentes los metales, sea Cu, Pt o Cu-Pt siendo más importante en el caso de la morfología de cubos. Es decir, los defectos, tales como los sitios vacantes de oxígeno, se incrementan en los catalizadores soportados y en mayor medida en los catalizadores soportados en los cubos de ceria.

Tabla 3.4. Posición de las bandas Raman (cm^{-1}) e intensidades relativas $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$ de los soportes y catalizadores soportados.

Material	Posición de la banda (cm^{-1})			Relación de intensidad	
	2TA	F_{2g}	D	$I_{2TA}/I_{F_{2g}}$	$I_D/I_{F_{2g}}$
Ce-C	257	464	593	0.013	0.015
1Cu/Ce-C	244	446	574	0.043	0.099
1Pt/Ce-C	251	454	581	0.039	0.062
$Cu_4-Pt_1/Ce-C$	253	456	592	0.041	0.044
Ce-O	263	466	597	0.017	0.015
1Cu/Ce-O	262	458	597	0.045	0.042
1Pt/Ce-O	255	460	595	0.044	0.040
$Cu_4-Pt_1/Ce-O$	256	457	604	0.041	0.044

3.5. Propiedades de reducción por TPR

Las propiedades de reducción de los soportes de ceria con morfología de cubos y octaedros, así como la de los catalizadores soportados fueron estudiadas mediante procesos de reducción a temperatura programada en una atmósfera de H₂.

Soportes

Según la literatura [20], el CeO₂ se caracteriza por tener dos picos de reducción, el primero se sitúa alrededor de los 500 °C relacionado con la reducción de la superficie del material y el segundo, se encuentra alrededor de los 800 °C asociado a la reducción del bulto. El proceso tiene lugar con la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ en ambos casos.

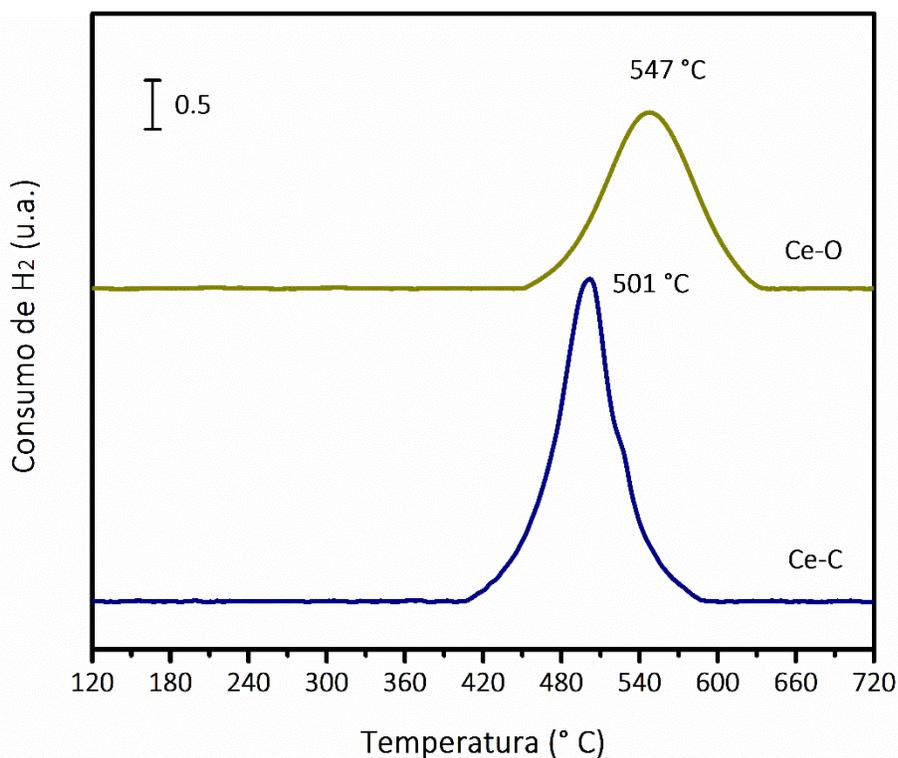


Figura 3.14. Perfiles de reducción H₂-TPR de los soportes de CeO₂ calcinados.

La Figura 3.14. presenta los perfiles de reducción correspondientes a los soportes de ceria con morfología definida de cubos y octaedros. Debido a que un proceso catalítico es un fenómeno de superficie los perfiles de reducción se muestran hasta los 700 °C. Ambas morfologías presentan únicamente un pico de reducción en 501 y 547 °C para cubos y octaedros, respectivamente. La diferencia en las temperaturas de reducción de cada uno de los soportes puede asociarse con la modificación de la morfología del CeO₂.

Cualitativamente el consumo de hidrógeno presenta la siguiente tendencia: Ce-C > Ce-O. Debido a que el área superficial de los cubos y octaedros es muy similar, es probable que dichas diferencias estén influenciadas directamente por los diferentes planos cristalográficos que expone cada nanoestructura.

Catalizadores soportados

En la Figura 3.15. se muestran los perfiles de reducción para la serie de catalizadores (Cu, Pt y Cu-Pt) soportados en CeO₂ con morfología de cubos. Los experimentos fueron realizados después de calcinar *in-situ* los materiales a 300 °C (mismo protocolo que para los soportes).

El catalizador Cu/Ce-C presenta dos picos de reducción con máximos en 201 y 228 °C. Cuando el contenido metálico es mayor los picos de reducción aparecen a menor temperatura, por ejemplo, para el mismo catalizador Cu/Ce-C en donde el contenido metálico es del 5% los picos de reducción aparecen en 156 y 196 °C, los cuales están asociados a la reducción de especies cobre con alta y baja dispersión, respectivamente [57]. Según Luo et al. [58] conforme disminuye el contenido metálico, los picos de reducción se desplazan hacia temperaturas mayores, tal cual es el caso del catalizador Cu/Ce-C al 1% en contenido metálico. Lo anterior pudiera estar relacionado con una mayor interacción de las especies metálicas con el soporte que requeriría mayor temperatura para su reducción. Los picos que aparecen a 201 y 228 °C estarían relacionados entonces a la reducción de especies cobre con alta y baja dispersión, respectivamente.

Por su parte, el catalizador Pt/Ce-C presenta picos reducción en 99, 161 y 215 °C. Según Singha et al. [59] los picos de reducción en el intervalo de 70 – 230 °C están asociados a la reducción de especies PtO_x , se observaron por espectroscopía Raman.

Finalmente, en el catalizador $Cu_4-Pt_1/Ce-C$ se observan dos picos de reducción importantes en 95 y 152 °C. El primer pico de reducción a los 95 °C podría estar asociado a la reducción de especies Cu-Pt interaccionando con el soporte CeO_2 [60]. El segundo pico en 152 °C podría estar asociado a la reducción de especies cobre altamente dispersas. El perfil de reducción del catalizador bimetalico no es la suma de sus contrapartes monometalicas, lo que indicaría la presencia de interacciones bimetalicas, es decir, alteración en los ambientes químicos de las especies.

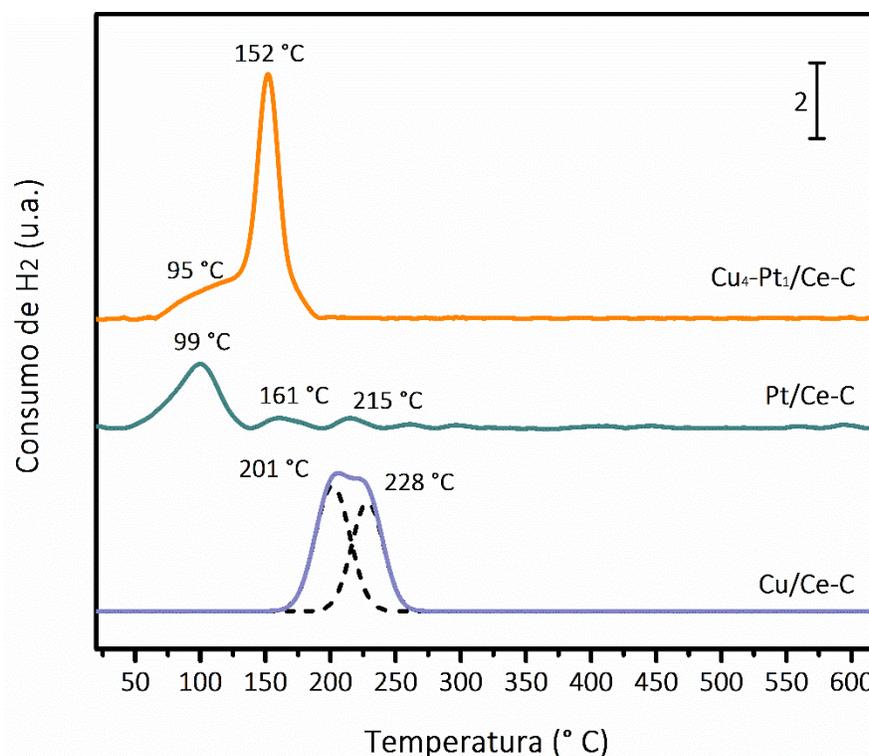


Figura 3.15. Perfiles de reducción de los catalizadores Cu-Pt/Ce-C calcinados. (a) 1Cu/Ce-C; (b) 1Pt/Ce-C; (c) Cu₄-Pt₁/Ce-C.

Por otra parte, en la Figura 3.16. se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores Cu-Pt soportados en CeO_2 con morfología de octaedros. Los tres perfiles de reducción presentan un pico de reducción en común a los 324 °C para Cu/Ce-O, 333 °C para Pt/Ce-O y, 333 °C para $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-O}$ asociado a la reducción superficial de la ceria promovida por las especies metálicas (Cu, Pt o Cu-Pt según sea el caso).

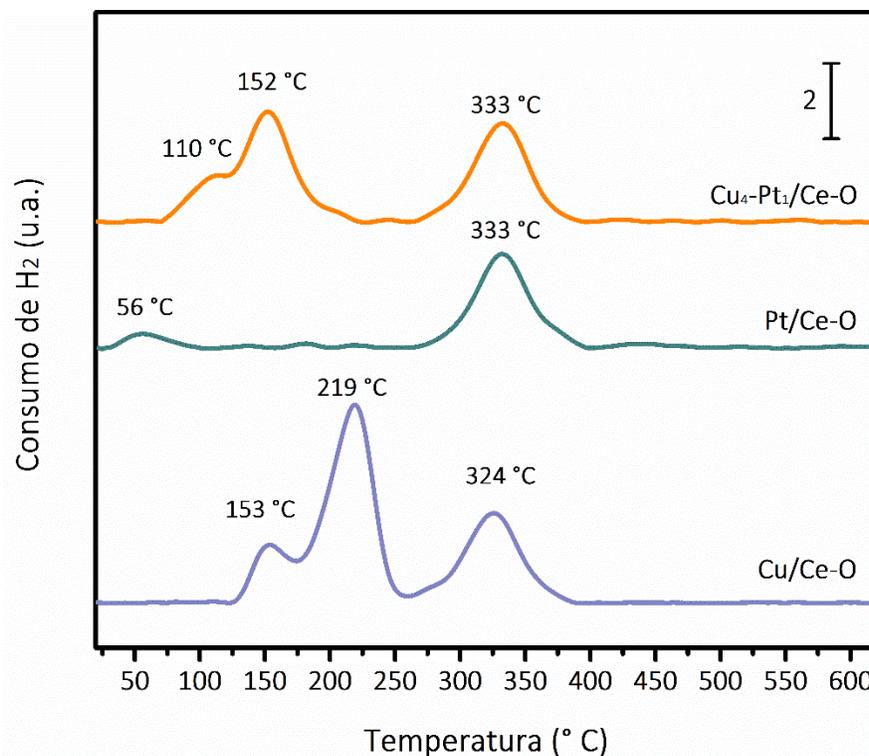
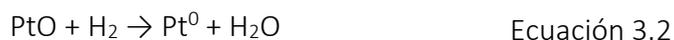


Figura 3.16. Perfiles de reducción de los catalizadores Cu-Pt/Ce-O calcinados. (a) 1Cu/Ce-O; (b) 1Pt/Ce-O; (c) $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-O}$.

El catalizador Cu/Ce-O presenta dos picos de reducción importantes en 153 y 219 °C. El primer pico de reducción estaría asociado a la reducción típica de especies cobre altamente dispersas mientras que el pico en 219 °C podría relacionarse con la reducción de especies cobre con baja dispersión. El desplazamiento del pico de reducción a temperaturas mayores podría asociarse con un mayor tamaño de las partículas metálicas [58][57].

Por otro lado, el pico en 56 °C presente en el catalizador Pt/Ce-O está asociado con la reducción de especies PtO_x [59]. Finalmente, el catalizador bimetalico presenta dos picos a bajas temperaturas, en 110 °C correspondiente a la reducción de especies Cu-Pt interaccionado con el soporte CeO_2 [60] y en 152 °C correspondiente a la reducción típica de especies cobre altamente dispersas. Al igual que en la serie de los catalizadores soportados en cubos, para los octaedros se observa que el perfil de reducción del catalizador bimetalico no es la suma de sus contrapartes monometálicas lo que indica la presencia de interacciones Cu-Pt.

Los perfiles de reducción informan acerca de la cantidad de hidrógeno utilizado en el proceso de reducción de las especies en el catalizador de manera cuantitativa. A continuación se muestran los procesos de reducción para cada uno de los metales involucrados en el sistema catalítico de estudio, utilizando para el platino la fase óxido comúnmente reportada en la literatura [61].



Considerando la reducción del $CuO \rightarrow Cu^0$, la relación de consumo de hidrógeno por mol de CuO reducido es igual a 1 ($H_2/CuO=1$), del mismo modo que, para la reducción de $PtO \rightarrow Pt^0$, esta es igual a 1 ($H_2/PtO=1$). En la Tabla 3.5. se muestran las relaciones molares H_2/MO_x para cada uno de los catalizadores soportados, tomando en cuenta la estequiometria de las correspondientes reacciones.

Tabla 3.5. Análisis cuantitativo del consumo de H₂ en los perfiles de reducción de los catalizadores soportados.

Catalizador	Metal	Consumo H ₂ (mmol)	Contenido MO (mmol)	H ₂ /MO _x
Cu/Ce-C	Cu	0.0061	0.0087	0.71
Pt/Ce-C	Pt	0.0035	0.0048	0.72
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	Cu	0.0059	0.0057	0.86
	Pt		0.0012	
Cu/Ce-O	Cu	0.0119	0.0087	1.38
Pt/Ce-O	Pt	0.0047	0.0056	0.83
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	Cu	0.0093	0.0050	1.19
	Pt		0.0028	

En la serie de catalizadores soportadas en cubos se observa que ninguno de los valores de la relación de reducción se acerca al valor teórico de 1, pero sobresale el catalizador bimetálico. Los valores H₂/MO_x indican la presencia de especies no reducidas de los metales correspondientes.

Por otro lado, en la serie de catalizadores soportados en octaedros de ceria se observa una relación molar por arriba de la relación estequiométrica en los catalizadores Cu/Ce-O y Cu₄-Pt₁/Ce-O, lo cual estaría indicando una reducción total de las especies metálicas además de la reducción del soporte. En el caso del catalizador a base de platino de esta serie se infiere la presencia de especies platino no reducidas.

Cuantitativamente, el consumo de hidrógeno en la serie de catalizadores soportados sobre octaedros de ceria es superior a la serie soportada sobre cubos, lo que indicaría una mejora en las propiedades de reducción de estos materiales.

De manera general, podemos concluir que la técnica H₂-TPR ha puesto en evidencia los siguientes aspectos de los catalizadores: i) la interacción cercana entre los dos metales en los catalizadores bimetálicos, y ii) que la reducibilidad de la muestra varía en función del tipo de soporte, siguiendo la tendencia, M/Ce-O > M/Ce-C (en donde M representa a la fase

metálica Cu, Pt o Cu-Pt). La serie de catalizadores que están soportados en octaedros se reducen más fácilmente lo que podría estar relacionado con el tipo de planos expuestos por el soporte y su interacción con las partículas de óxido de la fase activa.

3.6. Caracterización de la superficie por adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja.

La información correspondiente a los posibles arreglos de las estructuras metálicas sobre la superficie de los materiales se obtuvo mediante la adsorción de CO como molécula sonda sobre la superficie de los catalizadores soportados reducidos. Lo anterior es posible debido a que las bandas de vibración del CO adsorbido pueden asociarse al tipo de estructuras metálicas (Cu, Pt o Cu-Pt) disponibles en la superficie de los catalizadores soportados, pero también en los sitios de adsorción del soporte nanoestructurado (CeO_2).

Los espectros DRIFT de los catalizadores soportados en la región de carbonilos se presentan en la Figura 3.17. En la serie de catalizadores soportados sobre ceria con morfología de cubos (Figura 3.17.(a)) el catalizador Cu/Ce-C (gráfico lila) presenta una contribución importante en 2102 cm^{-1} , relacionada con especies carbonilo adsorbidas linealmente sobre sitios Cu^0 [57]. El catalizador Pt/Ce-C (gráfico verde) presenta dos bandas características en 2085 y 2065 cm^{-1} correspondientes a la vibración de carbonilos linealmente adsorbidos sobre sitios Pt^0 con diferente coordinación [62]. Por último, el catalizador bimetálico $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-C}$ presenta una banda en 2103 cm^{-1} correspondiente al CO adsorbido es sitios Cu^0 [57].

La Figura 3.17.(b) presenta los espectros DRIFT para los catalizadores soportados sobre ceria con morfología de octaedros. En general, el análisis es muy semejante al realizado para los catalizadores soportados en Ce-c. El catalizador Cu/Ce-O (gráfico lila) presenta una contribución importante en 2103 cm^{-1} [57], que como en el caso anterior, se relaciona con especies carbonilo adsorbidas linealmente sobre sitios Cu^0 . Por otro lado, el catalizador Pt/Ce-O (gráfico verde) se caracteriza por tener dos contribuciones importantes en 2080 y

2055 cm^{-1} correspondientes a la vibración de carbonilos linealmente adsorbidos sobre sitios Pt^0 con diferente coordinación [62] y una pequeña banda alrededor de 2160 cm^{-1} relacionada con la adsorción $\text{CO-Ce}^{\text{d}+}$ [63].

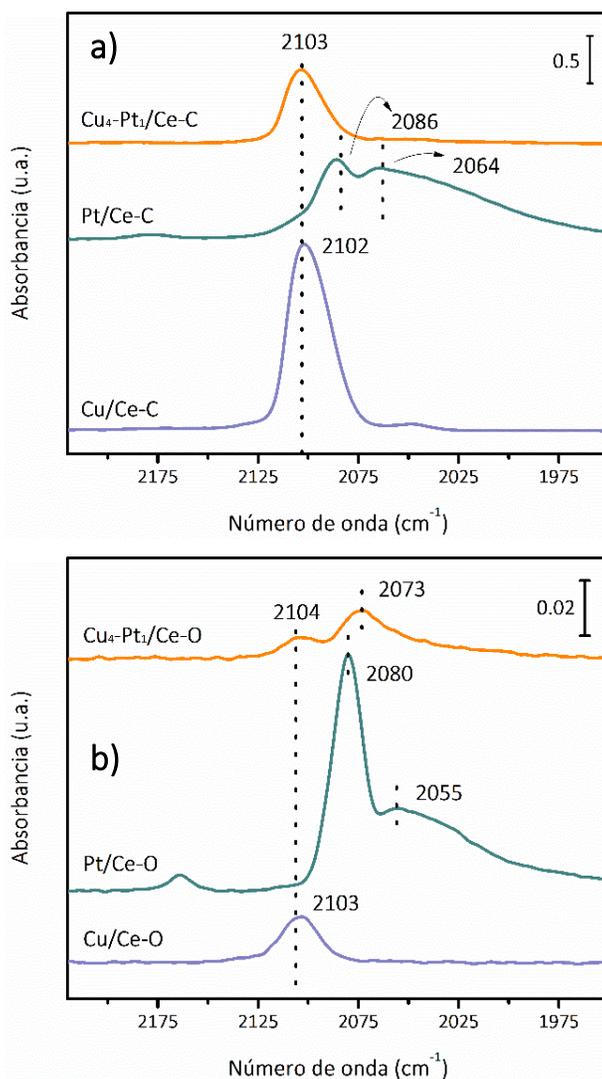


Figura 3.17. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de carbonilos: (a) Catalizadores soportados sobre cubos de CeO_2 y (b) Catalizadores soportados sobre octaedros de CeO_2 .

Finalmente, el catalizador bimetálico $\text{Cu}_4\text{-Pt}_1/\text{Ce-O}$, muestra dos bandas ubicadas en 2104 y 2073 cm^{-1} ; la presencia de sitios Cu^0 se evidencia con la primera banda [57], mientras que la segunda ha sido reportada en la literatura [64] como evidencia de sitios de aleación Cu-Pt en

la superficie. Aunque no tan evidente, no puede descartarse que se encuentre también en el espectro del catalizador bimetalico soportado en cubos de ceria, dada la presencia de una banda ancha en esa región, Figura 3.17.(a).

La intensidad de las bandas está asociada al número de especies CO adsorbidas y, por lo tanto, al número de sitios disponibles para la adsorción, en definitiva, a la dispersión de (tamaño de partícula) de la fase metálica sobre la superficie de los materiales. La Figura 3.18 muestra los espectros normalizados de ambas series de catalizadores Cu-Pt (soportadas en cubos y octaedros de ceria) para poder realizar una correcta comparación entre ellas. Se puede observar, en general, que la intensidad de las bandas que presentan los catalizadores soportados en cubos de ceria es superior a la de los soportados en octaedros. La dispersión de la fase metálica presentaría, entonces, la siguiente tendencia $M-C > M-O$.

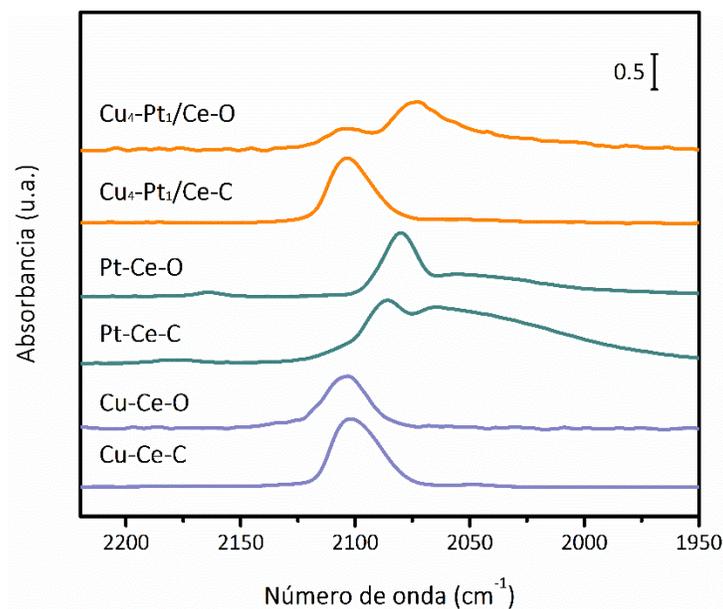
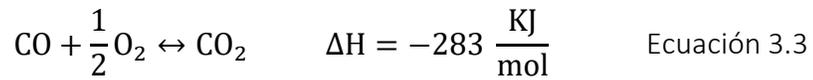


Figura 3.18. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C de los catalizadores heterogéneos mostrados en escala común.

Se puede concluir que la interacción de la fase activa con los planos superficiales que expone el soporte (CeO_2) derivados de su morfología puede conducir a modificaciones en la dispersión de las especies superficiales.

3.7. Propiedades catalíticas en la oxidación de CO.

Las propiedades catalíticas de los soportes y catalizadores (mono y bimetálicos) soportados en CeO₂ nanoestructurado (cubos y octaedros) se estudiaron en la reacción de oxidación de CO, Ecuación 1.



Soportes

La actividad de los soportes CeO₂ con morfología de cubos y octaedros se muestra en la Figura 3.19. Se observa que ambos soportes tienen un comportamiento bastante similar siendo mejor el desempeño catalítico de los cubos de ceria. Se llega a conversión total del CO alrededor de los 400 C y el experimento indica que los soportes tienen actividad catalítica no despreciable a baja temperatura (a partir de los 250 C).

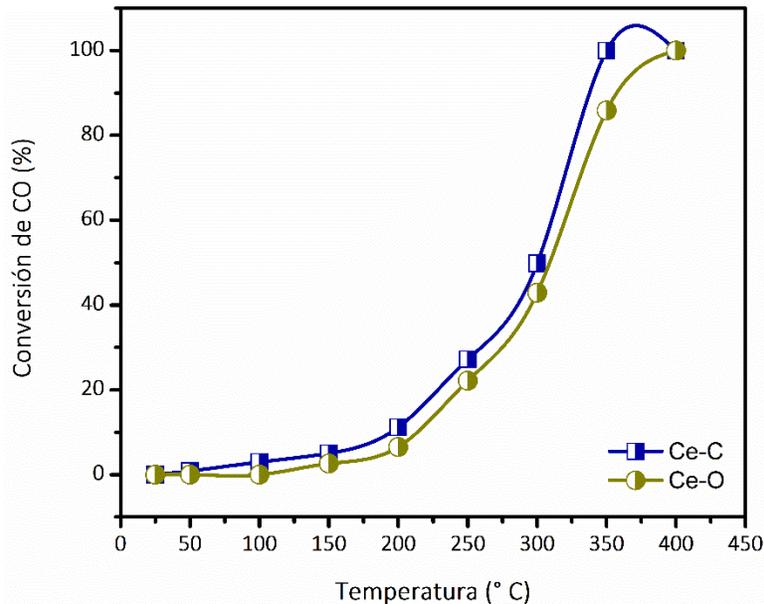


Figura 3.19. Oxidación de CO. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción en los soportes de ceria con morfología de cubos y octaedros.

Catalizadores soportados

La conversión de CO en función de la temperatura de reacción en los catalizadores reducidos *in-situ* se presenta en la Figura 3.20. Todos los catalizadores de ambas series (Ce-c y Ce-o) presentan un comportamiento sigmoïdal, mostrando actividad alrededor de los 50 °C y alcanzando una conversión total del CO entre 175 – 300 °C.

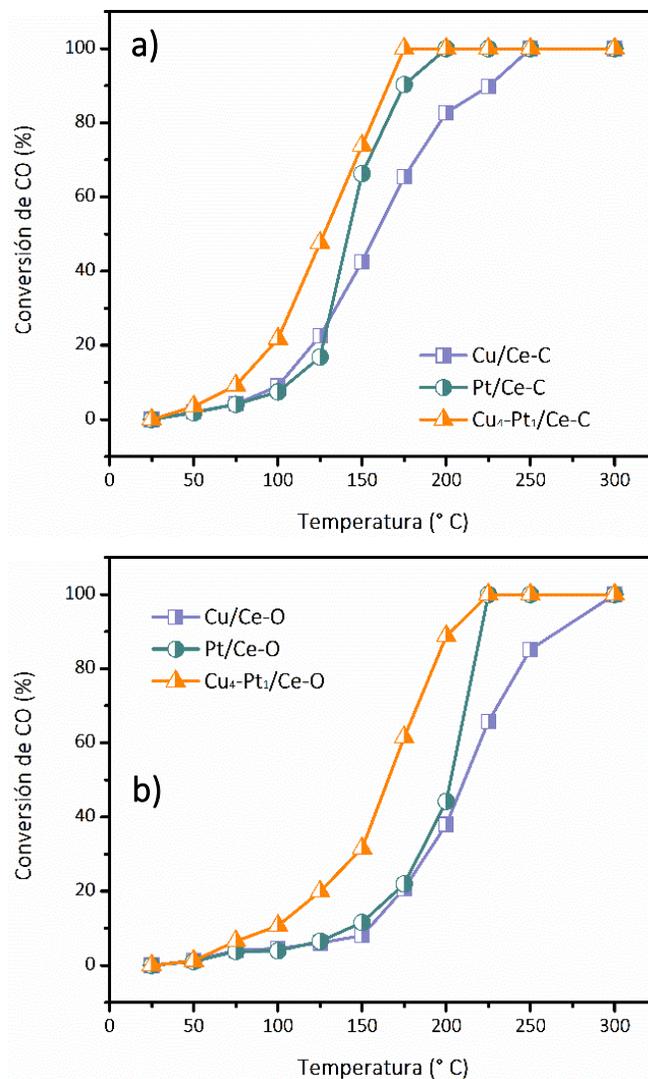


Figura 3.20. Oxidación de CO. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción en catalizadores reducidos *in.sitú*: a) Catalizadores soportados en cubos y b) Catalizadores soportados en octaedros.

En la serie Ce-C, el catalizador mono metálico a base de cobre (Cu/Ce-C) es activo a partir de los 50 °C y la conversión aumenta gradualmente hasta llegar a la conversión total del CO a los 250 °C. Por su parte, el catalizador mono metálico a base de platino (Pt/Ce-C) también comienza a tener actividad alrededor de los 50 °C, pero este alcanza conversión total a los 200 °C. Finalmente, el catalizador bimetalico (Cu₄-Pt₁/Ce-C) es el más activo de la serie a bajas temperaturas convirtiendo la totalidad del reactivo a los 175 °C. El pequeño efecto sinérgico de la interacción Cu-Pt en este catalizador podría ser uno de los factores para explicar estas propiedades catalíticas mejoradas.

El comportamiento de la serie de catalizadores soportados en CeO₂ con morfología de octaedros, Ce-O, es bastante similar al anteriormente presentado en términos del intervalo de temperatura donde inician a ser activos (50 °C) y convierten la totalidad del CO (225 – 300 °C). Sin embargo, hay diferencias marcadas en la actividad de todos ellos; el comportamiento de los monometálicos de Cu y Pt es muy similar hasta los 200 °C, temperatura a partir de la cual el Pt/Ce-O es mucho más activo convirtiendo la totalidad del CO. El monometálico Cu/Ce-O es el catalizador que requiere de la temperatura más alta (300 °C), para llegar al 100% de conversión del reactivo. Finalmente, el catalizador bimetalico (Cu₄-Pt₁/Ce-O) es el catalizador que presenta la mayor actividad catalítica a baja temperatura y, sobre todo, con respecto a sus contrapartes monometálicas. La diferente interacción de la fase activa con los planos expuestos por el soporte, diferentes estos dependiendo de la morfología, dando lugar a una topología de sitios activos característica podría ser el origen de la diferencia de comportamiento de las dos series.

En la Tabla 3.5. se muestran los valores de la temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión de CO (T₅₀). En ambas series de catalizadores, tanto en aquellos soportados en cubos como en octaedros se observa que se requiere una mayor temperatura T₅₀, cuando la fase metálica es Cu. Para la fase metálica Pt, la T₅₀ es menor y finalmente, los catalizadores bimetalicos son los materiales en donde la T₅₀ es más baja. En general, la serie de catalizadores soportados en cubos de CeO₂ resultó ser más activa catalíticamente que

aquella soportada en octaedros de CeO_2 . Lo anterior cobra sentido recordando que la reactividad que presenta la ceria nanoestructurada está relacionada con la presencia de planos (100) que presentan los cubos y en contraste, la menor actividad está relacionada con los planos (111) que presentan los octaedros. La estabilidad de dichos planos sigue este mismo orden.

Tabla 3.6. Temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión de CO en los soportes y catalizadores soportados.

Catalizador	T ₅₀ (°C)
Ce-C	301
Cu/Ce-C	158
Pt/Ce-C	142
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-C	128
Ce-O	309
Cu/Ce-O	211
Pt/Ce-O	203
Cu ₄ -Pt ₁ /Ce-O	166

El efecto que tienen los metales incorporados como fase activa al soporte ceria y la morfología de esta ha sido reportado en la literatura.

Lykaki et al [65] informaron el efecto de la forma de las nanopartículas de ceria y la ceria dopada con Cu en la oxidación del CO. Descubrieron que las barras de Cu/CeO₂ tenían un excelente rendimiento catalítico de conversión completa de CO a 150 °C en comparación con los poliedros de Cu/CeO₂ y Cu/Cubos de CeO₂. Además, las barras de Mn-CeO₂, Co-CeO₂ y Ni-CeO₂ también muestran una alta actividad catalítica en comparación con las barras de CeO₂ puro. Estos resultados indican que los catalizadores de ceria dopados con metales de transición exhiben una mayor actividad de oxidación de CO en comparación con las barras de CeO₂ prístinos, pero los catalizadores de ceria dopados con Cu muestran el mejor efecto catalítico para la oxidación de CO.

Por otro lado, Lin et al. [66] investigaron los cambios estructurales de las especies de Pt en condiciones redox para los catalizadores de Pt soportados en Al_2O_3 , SiO_2 y CeO_2 , y encontraron que las especies de Pt con una fuerte interacción con el CeO_2 podrían reoxidarse completamente y redispersarse a PtO_x después de una reducción y reoxidación suaves (200°C) y la caracterización Raman in situ mostró que las especies de oxígeno que causaron la oxidación del Pt metálico se originaron a partir del oxígeno reticular de CeO_2 .

Recientemente, con la ayuda de la técnica de microscopía electrónica de transmisión ambiental, Ganzler et al. [66] encontraron que las NP de Pt dispersas en el soporte basado en CeO_2 experimentan una redispersión oxidativa a baja temperatura ($250\text{--}400^\circ\text{C}$) durante los tratamientos de ciclos de reducción y oxidación, lo que conduce a la formación de NP de Pt altamente dispersas con una mayor actividad de oxidación de CO. En contraste, las especies de Pt soportadas en Al_2O_3 son relativamente estables en tamaño bajo las mismas condiciones de tratamiento, las cuales exhibieron una menor actividad de oxidación de CO.

El comportamiento de los catalizadores Cu-Pt con un alto porcentaje de metal (5%) sobre ceria nanoestructurada en cubos, poliedros y barras de CeO_2 (trabajo de licenciatura) nos permitió saber que la formación de una fase bimetálica al combinar ambos metales (Cu y Pt) y de sitios de aleación Cu-Pt sobre la superficie de los materiales mejora sus propiedades catalíticas respecto a sus contrapartes monometálicas [67].

Con base en los resultados anteriormente mostrados, para ambas series de catalizadores se puede tomar en cuenta las diferencias en las propiedades texturales de las muestras, pero no son realmente diferencias significativas para ser un factor determinante en la diferencia de actividad observada-. La causa principal del comportamiento catalítico se puede relacionar directamente con el metal en cuestión y su interacción con el soporte. En ambos casos los catalizadores bimetálicos resultaron ser mucho mejores que sus contrapartes mono metálicas, lo que se puede asociar a interacciones bimetálicas Cu-Pt con el soporte.

Conclusiones

Los nanomateriales CeO_2 con morfología de cubos y octaedros se prepararon exitosamente utilizando una vía hidrotérmica. Se utilizaron como soporte de catalizadores de Cu, Pt y Cu-Pt con un bajo contenido metálico total y una composición bimetalica rica en cobre. Las propiedades catalíticas de todos los materiales fueron evaluadas en la oxidación del CO.

En comparación con el CeO_2 prístino, es evidente que el desempeño catalítico de los materiales mejora significativamente al incorporar los metales al catalizador. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales tienen rasgos comunes, pero también diferencias que indican la importancia de los planos expuestos por el soporte y su diferente interacción con las partículas metálicas que se refleja en las características de cada superficie activa.

En primer lugar, la ausencia de señales en los patrones DRX correspondientes a la fase metálica en ambas series de catalizadores (soportados en cubos y octaedros de ceria) se puede asociar a una alta dispersión de los metales sobre los soportes, es decir a un tamaño de partícula pequeño. Un fenómeno similar se observa en la microscopía Raman en donde la ausencia de señales por parte de la fase metálica también puede asociarse a una alta dispersión. Se evidenció también por esta técnica espectroscópica una mayor proporción de sitios vacantes de oxígeno en los catalizadores soportados en cubos respecto de los soportados en octaedros.

Los resultados de reducción (H_2 -TPR) mostraron que los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos soportados en ambos, cubos y octaedros de ceria, no son una simple combinación de los perfiles de sus contrapartes monometálicas, indicando una

estrecha interacción Cu-Pt. Asimismo, la reducibilidad de las especies es mayor cuando están soportadas en los octaedros de ceria. Lo anterior también se puede relacionar con el tipo de planos superficiales que expone cada morfología y su interacción con las nanopartículas del óxido metálico de la fase activa. La interacción cercana entre el Cu y el Pt fue evidenciada a través de una banda característica usando la adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja (DRIFTS).

Con base en los resultados de las pruebas fisicoquímicas se observa que la exposición de planos superficiales diferentes tiene repercusiones importantes en el desempeño catalítico de los materiales. Los planos (111) en los octaedros son más estables que los (100) de los cubos, la tendencia a la mejor reactividad dirigida hacia los planos (100) concuerda con las propiedades catalíticas mostradas. En términos comparativos, los catalizadores con un contenido metálico del 1% en peso presentan propiedades comparables con materiales con un contenido metálico del 5% en peso lo que los hace muy competitivos.

REFERENCIAS

- [1] Tian, J. , Yu, L. , Xue, R. , Zhuang, S. , and Shan, Y. Global low-carbon energy transition in the post-COVID-19 era. *Applied Energy* **2022**, 307, 118205.
- [2] Society, T. R. Climate change and global warming: Impacts on crop production. *Genetically Modified Plants* **2021**, 283–296.
- [3] André, T. , Brown, A. , Collier, U. , Dent, C. , Epp, B. , Gibb, D. , Kumar, C. H. , Joubert, F. , Kamara, R. , Ledanois, N. , Levin, R. , Murdock, H. E. , Sawin, J. L. , Sverrisson, F. , Skeen, J. , and Wright, G. Renewables 2021. Global Status Report. *Ren21* **2021**, 371.
- [4] Ranganadham, M. V. S. Energy Statistics. **2018**, 101.
- [5] Davis, W. T.; Fu, J. S.; and Godish, T. Air Quality. CRC Press: **2021**.
- [6] Cope, R. B. Carbon monoxide: Can't see, can't smell, body looks red but they are dead. INC: **2020**.
- [7] World Health Organization Air Quality Guidelines. *Air Quality Guidelines by World Health Organization* **2006**, 1–496.
- [8] Jadoon, S. , Nawazish, S. , Mahmood, Q. , Rafique, A. , Sohail, S. , and Zaidi, A. Exploring Health Impacts of Occupational Exposure to Carbon Monoxide in the Labour Community of Hattar Industrial Estate. *Atmosphere* **2022**, 13, 406.
- [9] Ertl, G. Surface science. *ChemPhysChem* **2009**, 10, 22.
- [10] Kamath, P. V. , Sarma, D. D. , and Rao, C. N. R. Adsorption of carbon monoxide and oxygen on transition metal surfaces: A comparative study of the results from electron spectroscopy and theoretical calculations. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* **1984**, 93, 335–355.
- [11] Ford, R. R. Carbon Monoxide Adsorption on the Transition Metals. *Advances in Catalysis* **1970**, 21, 51–150.
- [12] Gameel, K. First principles insights on CO adsorption on metal surfaces. **2019**

- [13] Li, X. N. , Wang, L. N. , Mou, L. H. , and He, S. G. Catalytic co oxidation by gas-phase metal oxide clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **2019**, 123, 9257–9267.
- [14] Soliman, N. K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review. *Journal of Materials Research and Technology* **2019**, 8, 2395–2407.
- [15] Bion, N.; Can, F.; Courtois, X.; and Duprez, D. Transition metal oxides for combustion and depollution processes. Elsevier Inc.: **2018**.
- [16] Maharaj, C. , Lokhat, D. , and Rawatlal, R. Oxidation of carbon monoxide over supported nickel oxide catalyst: kinetic model development and identification. *South African Journal of Chemical Engineering* **2022**, 39, 106–116.
- [17] Natile, M. M. , Boccaletti, G. , and Glisenti, A. Properties and reactivity of nanostructured CeO₂ powders: Comparison among two synthesis procedures. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 6272–6286.
- [18] Younis, A. , Chu, D. , and Li, S. Cerium Oxide Nanostructures and their Applications. *Functionalized Nanomaterials* **2016**
- [19] Montini, T. , Melchionna, M. , Monai, M. , and Fornasiero, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chemical Reviews* **2016**, 116, 5987–6041.
- [20] Trovarelli, A. and Fornasiero, P. Catalysis by Ceria and Related Materials. IMPERIAL COLLEGE PRESS: **2013**.
- [21] Schlögl, R. Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie - International Edition* **2015**, 54, 3465–3520.
- [22] Johnson, B. F. G. Nanoparticles in Catalysis. Wiley: **2021**.
- [23] Yang, X.-F. , Wang, A. , Qiao, B. , Li, J. , Liu, J. , and Zhang, T. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46, 1740–1748.
- [24] Mao, J. , Yin, J. , Pei, J. , Wang, D. , and Li, Y. Single atom alloy: An emerging atomic site material for catalytic applications. *Nano Today* **2020**, 34, 100917.

- [25] Chemicals, S. Electroless Deposition for the Synthesis of Bimetallic Catalysts. **2012**, 1–4.
- [26] Ferrando, R. , Jellinek, J. , and Johnston, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 845–910.
- [27] Srinoi, P.; Chen, Y. T.; Vittur, V.; Marquez, M. D.; and Lee, T. R. Bimetallic nanoparticles: Enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. **2018**.
- [28] Ren, Z. , Peng, F. , Li, J. , Liang, X. , and Chen, B. Morphology-dependent properties of Cu/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Catalysts* **2017**, 7
- [29] Lin, L. , Yao, S. , Liu, Z. , Zhang, F. , Li, N. , Vovchok, D. , Martínez-Arias, A. , Castaneda, R. , Lin, J. , Senanayake, S. D. , Su, D. , Ma, D. , and Rodriguez, J. A. In Situ Characterization of Cu/CeO₂ Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation: Morphological Effects of Nanostructured Ceria on the Catalytic Activity. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 12934–12943.
- [30] Yuan, Q. , Duan, H. H. , Li, L. Le , Sun, L. D. , Zhang, Y. W. , and Yan, C. H. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 335, 151–167.
- [31] Gouadec, G. and Colombari, P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2007**, 53, 1–56.
- [32] Yao, S. Y. , Xu, W. Q. , Johnston-Peck, A. C. , Zhao, F. Z. , Liu, Z. Y. , Luo, S. , Senanayake, S. D. , Martínez-Arias, A. , Liu, W. J. , and Rodriguez, J. A. Morphological effects of the nanostructured ceria support on the activity and stability of CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 17183–17195.
- [33] Monte, M. , Gamarra, D. , López Cámara, A. , Rasmussen, S. B. , Györffy, N. , Schay, Z. , Martínez-Arias, A. , and Conesa, J. C. 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. *Catalysis Today* **2014**, 229, 104–113.
- [34] Liu, L. , Yao, Z. , Deng, Y. , Gao, F. , Liu, B. , and Dong, L. Morphology and Crystal-Plane

Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of CuO/CeO₂ for NO Reduction by CO. *ChemCatChem* **2011**, 3, 978–989.

[35] Singhania, N. , Anumol, E. A. , Ravishankar, N. , and Madras, G. Influence of CeO₂ morphology on the catalytic activity of CeO₂-Pt hybrids for CO oxidation. *Dalton Transactions* **2013**, 42, 15343–15354.

[36] Gao, Y. , Wang, W. , Chang, S. , and Huang, W. Morphology effect of CeO₂ support in the preparation, metal-support interaction, and catalytic performance of Pt/CeO₂ catalysts. *ChemCatChem* **2013**, 5, 3610–3620.

[37] Kugai, J. , Moriya, T. , Seino, S. , Nakagawa, T. , Ohkubo, Y. , Nitani, H. , Daimon, H. , and Yamamoto, T. A. CeO₂-supported Pt-Cu alloy nanoparticles synthesized by radiolytic process for highly selective CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 4787–4797.

[38] Jung, C. R. , Kundu, A. , Nam, S. W. , and Lee, H. I. Doping effect of precious metal on the activity of CuO-CeO₂ catalyst for selective oxidation of CO. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 331, 112–120.

[39] Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Conservation Biology* **2005**, 19, 2039–2039.

[40] Byrappa, K. and Yoshimura, M. History of Hydrothermal Technology. **2013**.

[41] Sietsma, J. R. A.; Jos van Dillen, A.; Jongh, P. E. de; and Jong, K. P. de Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying. *In Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, **2006**; Vol. 162, , pp. 95–102.

[42] Sharma, S. K.; Verma, D. S.; Khan, L. U.; Kumar, S.; and Khan, S. B. Handbook of Materials Characterization. **2018**.

[43] Echlin, P. Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer US: Boston, MA **2009**.

- [44] Bergström, J. Experimental Characterization Techniques. **2015**.
- [45] Louër, D. Powder X-ray diffraction, applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* **2016**, 723–731.
- [46] Saccucci, M. , Ierardo, G. , Carlo, G. Di , Polimeni, A. , and Sfasciotti, G. L. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications Myeongkyu Lee. *MRS Bulletin* **2017**, 42, 163.
- [47] Aftab, S. , Shah, A. , Erkmen, C. , Kurbanoglu, S. , and Uslu, B. Quantum dots: Synthesis and characterizations. *Electroanalytical Applications of Quantum Dot-Based Biosensors* **2021**, 1–35.
- [48] Kafle, B. P. Raman spectroscopy. In *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*; Elsevier, **2020**; pp. 245–268.
- [49] Sing, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187–188, 3–9.
- [50] Pirola, C. , Galli, F. , and Patience, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction—TPR. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2018**, 96, 2317–2320.
- [51] Accardo, G. , Cioffi, R. , Colangelo, F. , d'Angelo, R. , Stefano, L. De , and Paglietti, F. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy for the determination of asbestos species in bulk building materials. *Materials* **2014**, 7, 457–470.
- [52] Romero-Núñez, A. and Díaz, G. High oxygen storage capacity and enhanced catalytic performance of NiO/NixCe1-xO2- δ nanorods: synergy between Ni-doping and 1D morphology. *RSC Advances* **2015**, 5, 54571–54579.
- [53] Filtschew, A. , Hofmann, K. , and Hess, C. Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 6694–6703.
- [54] Li, C. , Yamahara, H. , Lee, Y. , Tabata, H. , and Delaunay, J. J. CuO

nanowire/microflower/nanowire modified Cu electrode with enhanced electrochemical performance for non-enzymatic glucose sensing. *Nanotechnology* **2015**, 26, 305503.

[55] Graham, G. W. , Weber, W. H. , McBride, J. R. , and Peters, C. R. Raman investigation of simple and complex oxides of platinum. *Journal of Raman Spectroscopy* **1991**, 22, 1–9.

[56] McBride, J. R. , Graham, G. W. , Peters, C. R. , and Weber, W. H. Growth and characterization of reactively sputtered thin-film platinum oxides. *Journal of Applied Physics* **1991**, 69, 1596–1604.

[57] Araiza, D. G. , Gómez-Cortés, A. , and Díaz, G. Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production. *Catalysis Today* **2017**, 282, 185–194.

[58] Luo, M. F. , Zhong, Y. J. , Yuan, X. X. , and Zheng, X. M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General* **1997**, 162, 121–131.

[59] Singha, R. K. , Shukla, A. , Yadav, A. , Sasaki, T. , Sandupatla, A. , Deo, G. , and Bal, R. Pt-CeO₂ nanoporous spheres - An excellent catalyst for partial oxidation of methane: Effect of the bimodal pore structure. *Catalysis Science and Technology* **2017**, 7, 4720–4735.

[60] Araiza, D. G. , Gómez-Cortés, A. , and Díaz, G. Methanol decomposition over bimetallic Cu-M catalysts supported on nanoceria: Effect of the second metal on the catalytic properties. *Catalysis Today* **2019**, 1–16.

[61] Pitchon, V. , Zins, J. F. , Hilaire, L. , and Maire, G. Influence of platinum on the reductibility of rare earth oxides supported on alumina. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1996**, 59, 203–209.

[62] Luo, L. , Oliver, C. C. , Joseph, I. M. , Gang, D. D. , Chen, M. , Hernandez, R. , and Yan, H. Pore structure of ordered mesoporous Pt-CeO₂ probed by CO via VT-DRIFTS. *Applied Surface Science* **2022**, 588

[63] Saw, E. T. , Oemar, U. , Tan, X. R. , Du, Y. , Borgna, A. , Hidajat, K. , and Kawi, S. Bimetallic Ni-Cu catalyst supported on CeO₂ for high-temperature water-gas shift reaction: Methane

suppression via enhanced CO adsorption. *Journal of Catalysis* **2014**, 314, 32–46.

[64] Chandler, B. D. and Pignolet, L. H. DRIFTS studies of carbon monoxide coverage on highly dispersed bimetallic Pt-Cu and Pt-Au catalysts. *Catalysis Today* **2001**, 65, 39–50.

[65] Wu, C. , Guo, Z. , Chen, X. , and Liu, H. Cu/CeO₂ as efficient low-temperature CO oxidation catalysts: effects of morphological structure and Cu content. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2020**, 131, 691–706.

[66] Wang, M. , Zhang, Y. , Wu, Z. , Zheng, Y. , Zhou, Z. , and Weng, W. Redox dynamics of platinum species on CeO₂ during CO oxidation reaction. *Chemical Engineering Journal* **2022**, 450, 138171.

[67] López-Rodríguez, L. , Araiza, D. G. , Arcos, D. G. , Gómez-Cortés, A. , and Díaz, G. Bimetallic Cu-Pt catalysts over nanoshaped ceria for hydrogen production via methanol decomposition. *Catalysis Today* **2022**, 394–396, 486–498.

[68] Guinebretière, R. Diffraction, X-ray Materials, Polycrystalline. **2007**.

[69] Pérez-Arantequi, J. and Mulvey, T. Microscopy Techniques - Electron Microscopy. *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition* **2004**, 114–124.

[70] Renau-piqueras, J. and Faura, M. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. *Centro de investigación hospital “La Fé”* **1965**, 73–92.

[71] Nanyang Technological University Transmission Electron Microscope Training module. *MyScope* **2013**, 86.

[72] Goodhew, P. J. General Introduction to Transmission Electron Microscopy TEM. *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy* **2011**, 1–19.

[73] Thommes, M. , Kaneko, K. , Neimark, A. V. , Olivier, J. P. , Rodriguez-Reinoso, F. , Rouquerol, J. , and Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051–1069.

- [74] McNair, H. M. and Miller, J. M. Basic Gas Chromatography. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA **2009**.
- [75] Jacobsson, P. and Johansson, P. Measurement Methods | Vibrational Properties: Raman and Infra Red. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **2009**, 802–812.
- [76] Niemantsverdriet, J. W. Spectroscopy in Catalysis. **2007**.
- [77] Armaroli, T. , Bécue, T. , and Gautier, S. Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ analysis of catalysts. *Oil and Gas Science and Technology* **2004**, 59, 215–237.
- [78] Malet, P. and Caballero, A. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1988**, 84, 2369–2375.
- [79] Fadoni, M. and Lucarelli, L. Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1999**, 120 A, 177–225.
- [80] Yagües, G. V. Cromatografía de gases. *Cromatografía* **2008**, 1–19.

Apéndice

Fundamento teórico de las técnicas experimentales

A.1. Difracción de rayos X.

Los rayos X se refieren a las radiaciones electromagnéticas con un intervalo de longitud de onda de 10^{-3} a 10 nm. Una forma de producir rayos X es acelerando electrones desde un cátodo, por medio de una elevada diferencia de potencial para hacerlos incidir sobre un blanco metálico (ánodo). Los electrones acelerados que poseen suficiente energía chocan con los átomos del metal utilizado como blanco removiendo electrones de los niveles internos, ocasionando que los electrones de los niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X. Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los dos niveles, también son llamados radiación característica. Los rayos X generados, se utilizan para bombardear una muestra para obtener su patrón de difracción de rayos X.

Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones crean interferencias de tipo destructivo, cancelándose entre sí. Sin embargo, en determinadas condiciones, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. La difracción de rayos X es una herramienta muy poderosa y no destructiva para analizar materiales y se puede deducir una variedad de información del patrón de difracción obtenido [46].

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (Figura A.1), que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristalito:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

en donde:

$n\lambda$: es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente.

d_{hkl} : es la distancia entre planos idénticos en la estructura cristalina

θ : es el ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red

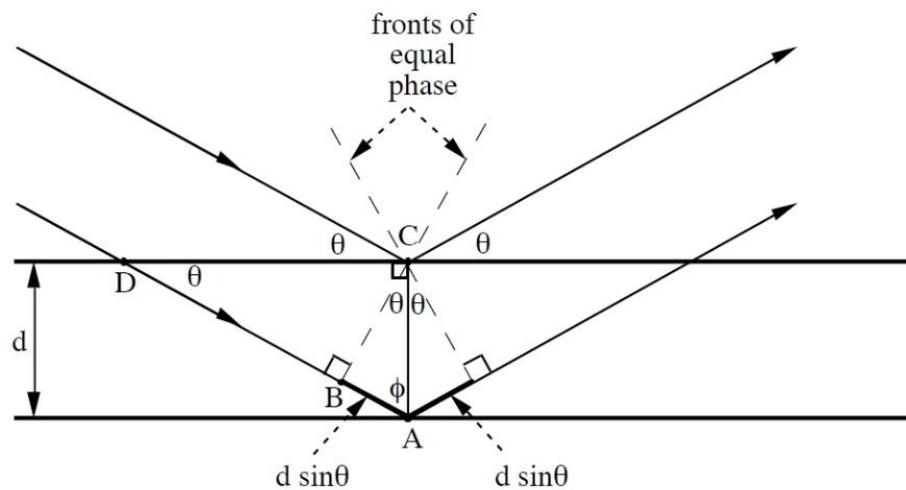


Figura A.1. Representación gráfica de la Ley de Bragg.

La difracción de rayos en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de cristalito, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X [68].

A.2. Microscopía electrónica

En microscopía electrónica, se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra de interés. La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, electrones transmitidos, radiación X, entre otros (Figura A.2.). El uso de una u otra nos permite obtener distintas informaciones acerca de la muestra [69].

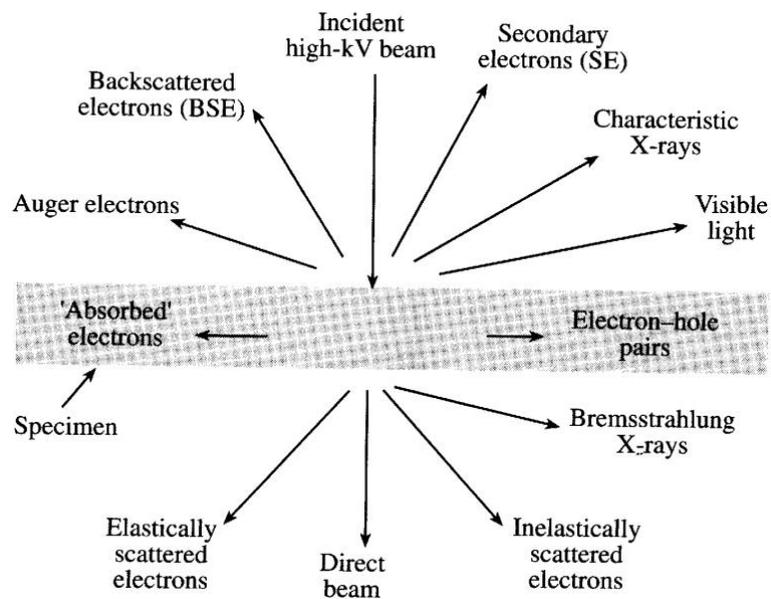


Figura A.2. Interacción del haz de electrones con la muestra.

Existen diferentes tipos de microscopios electrónicos, pero dos técnicas son las más conocidas y empleadas: la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

En la microscopía SEM se hace un barrido sobre la muestra con un haz de electrones enfocado, generando señales de electrones secundarios y/o retro-dispersados que se utilizan para determinar la morfología de la muestra, y mediante EDS la composición química [70].

Por otro lado, en la microscopía TEM el haz de electrones se hace pasar a través de la muestra generando señales de electrones transmitidos, utilizados para formar tanto las imágenes como los patrones de difracción. Existen diferentes modos de formación de la imagen en un microscopio de transmisión: si la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello, estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro y en campo oscuro respectivamente, la primera es la más utilizada [71][72].

A.3. Adsorción física de nitrógeno

La fisorción se refiere al fenómeno general que ocurre cada vez que un gas (adsortivo) se pone en contacto con la superficie de un sólido (el adsorbente). Debido a las fuerzas de van der Waals, la densidad de las moléculas de gas aumenta en la vecindad de la superficie sólida. Esta región de mayor densidad de gas se denomina espacio de adsorción y las moléculas de gas adsorbido dentro de este espacio se denominan adsorbato.

La quimisorción, se ocupa de la formación o ruptura de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato. Además de ser un proceso específico, la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica que en la fase gaseosa.

En el caso de los sólidos, la isoterma de adsorción resulta de medir la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido, y se representa la presión de gas en equilibrio (P) en el eje X, mientras que en el eje Y se representa la cantidad adsorbida.

La isoterma de adsorción es una función de las interacciones generales y específicas entre el adsorbente y el adsorbato moduladas por la estructura de la superficie del adsorbente y la geometría de los poros. Desde la propia isoterma es posible clasificar ampliamente las características de poro del adsorbente y la fuerza de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La clasificación de la IUPAC para las isothermas de adsorción se muestra en la Figura A.3. Además, reconoce tres tipos de poros dependiendo de su tamaño: (a) macroporos ≥ 50 nm, (b) mesoporos 2 – 50 nm y (c) microporos ≤ 2 nm.

Los métodos más utilizados para establecer isothermas de adsorción física son los métodos volumétricos (manométricos) y gravimétricos. Se pueden usar técnicas estáticas o dinámicas, en cualquier de ellos.

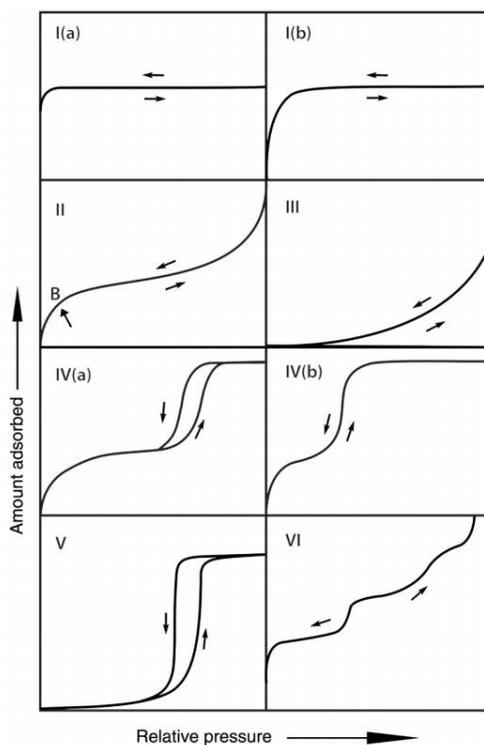


Figura A.3. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [73].

El método gravimétrico utiliza una micro balanza sensible y determina la cantidad adsorbida en función del cambio de masa del adsorbente después de la exposición al adsorbato. La técnica gravimétrica tiene dificultades para las mediciones de adsorción a temperaturas criogénicas, como la temperatura de ebullición del nitrógeno (77K), que se utiliza principalmente para la caracterización del área de superficie y el tamaño de los poros.

Los instrumentos que miden la cantidad adsorbida en un intervalo estrecho de presión relativa $P/P^0 = 0.05 - 0.3$ proporcionan evaluaciones útiles del área superficial. La determinación adicional del volumen total de poro y las distribuciones de su tamaño requieren instrumentos capaces de medir isothermas en un intervalo más amplio de presiones relativas moderadas ($P/P^0 = 0.05$ a 0.99). Para una medición precisa de mesoporos grandes que se llenan cerca de la saturación (es decir, cerca de $P/P^0 = 1$), la presión de saturación debe registrarse para cada punto por medio de un transductor de presión de saturación.

El tratamiento de los datos que arroja una isoterma generalmente comienza con la determinación del área superficial BET. El método Brunauer-Emmet-Teller (BET), a pesar de las debilidades en sus fundamentos teóricos, sigue siendo el procedimiento más utilizado para evaluar la superficie de los materiales porosos [74].

A.4. Técnicas espectroscópicas.

La espectroscopía vibracional es una técnica física ampliamente utilizada en el área de la química. Dos técnicas espectroscópicas confluyen en ella, la espectroscopía infrarroja (IR) que recibe su nombre con base en la región del espectro electromagnético del tipo de radiación utilizada, y la espectroscopía Raman (por su descubridor), que se sustenta en un fundamento físico diferente. Ambas proporcionan información similar y complementaria.

A.4.1. Espectroscopía Raman.

El efecto de dispersión Raman tiene lugar a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía, solamente cambiar el estado vibracional de la molécula (Figura A.4).

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original al incidir en un espécimen. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión: Elástica. Misma frecuencia que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh. Inelástica. Existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja y, la que tiene frecuencia más alta que la luz incidente. A la luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos: en uno la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente y se denomina dispersión Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente [75][76]. La Figura A.4 ejemplifica el fenómeno de dispersión Raman.

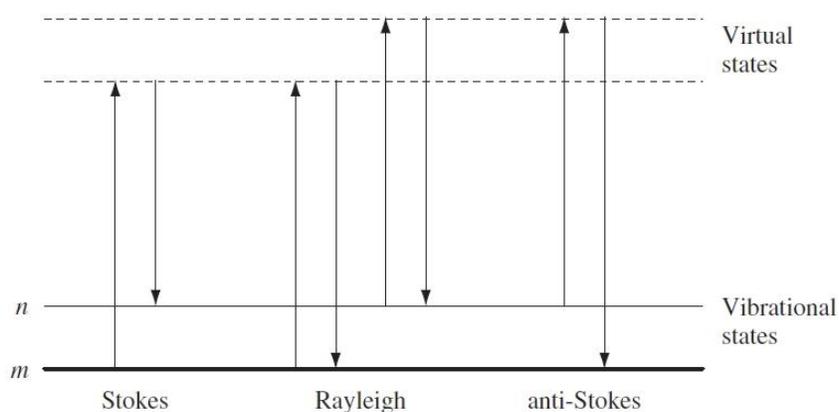


Figura A.4. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman.

Una molécula es activa en Raman, cuando existe un cambio en la polarización al momento de la vibración. Además, la simetría de una molécula es uno de los requerimientos básicos para la obtención de un espectro Raman.

A.4.2. Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier.

La espectroscopía infrarroja se basa en la capacidad de absorción de radiación infrarroja por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas presentes en la muestra y en particular asociadas al fenómeno catalítico, aquellas adsorbidas sobre un sólido, donde cada sustancia está caracterizada por un espectro característico de absorción en el infrarrojo. Una regla de selección general para la adsorción de un fotón es que el momento dipolar de la molécula debe cambiar. El número de vibraciones fundamentales que tiene una molécula depende del número N de átomos y de si esta es lineal o no lineal. Para moléculas no-lineales el número de vibraciones fundamentales es $3N-6$, en el caso de moléculas lineales es $3N-5$ [31].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$, y se divide en tres zonas, siendo la zona del IR medio, $4000-400\text{ cm}^{-1}$, la más utilizada para fines catalíticos. El avance más significativo del IR ha sido la incorporación de un interferómetro de Michelson y la aplicación de la transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos.

La reflectancia difusa (DRIFT) se basa en la proyección de un haz centrado en la muestra donde el haz se refleja, dispersa y transmite por el material. La radiación difusamente dispersada es colectada por un espejo elipsoidal y enfocada sobre el detector. La Figura A.5 muestra el fenómeno anterior.

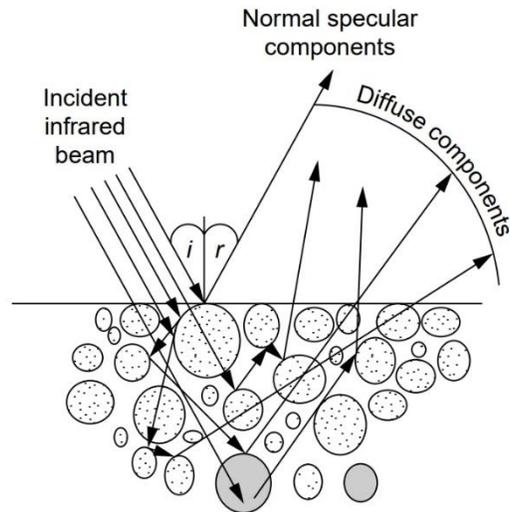


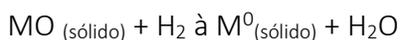
Figura A.5. Mecanismos que generan el espectro infrarrojo de un sólido [77].

A.5. Métodos termo-programados.

Reducción a temperatura programada.

En la técnica TPR, un precursor de catalizador oxidado, aunque no exclusivamente, se somete a un aumento de temperatura programado, mientras que una mezcla de gases reductores fluye sobre él (generalmente, hidrógeno diluido en algún gas inerte como nitrógeno o argón). La disminución en la concentración de H_2 en el gas efluente con respecto al porcentaje inicial controla el progreso de la reacción. Una aplicación interesante de la técnica TPR es que puede usarse para obtener evidencia de la interacción entre los átomos de dos componentes metálicos, en el caso de un sistema bimetálico o una aleación. En general, los estudios TPR se llevan a cabo a baja presión parcial del gas reactivo. De esta manera, es posible observar las reacciones intermedias, dependiendo de las condiciones analíticas como la velocidad de calentamiento, el flujo y la concentración de gas reactivo. El método TPR se utiliza para análisis cuantitativo y cuantitativo [78][79].

La reacción entre un óxido metálico MO y el hidrógeno para producir el metal M en su estado reducido, está presentada por la ecuación A.1.:



El resultado experimental de un TPR es un termograma en donde se observa uno o más picos de reducción en función de la temperatura.

A.6. Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es una técnica de separación de mezclas en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil, llamado gas de arrastre, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas - sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC). La cromatografía gas-sólido es ampliamente utilizada en muchos campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente como cromatografía de gases (GC) [80].

La figura A.6 muestra esquemáticamente un sistema de cromatografía de gases. Los componentes son: (1) gas portador, (2) reguladores, (3) control de flujo, (4) sistemas de inyección, (5) zonas de temperatura controlada (hornos), (6) columnas, (7) detectores, y (8) sistemas de datos.

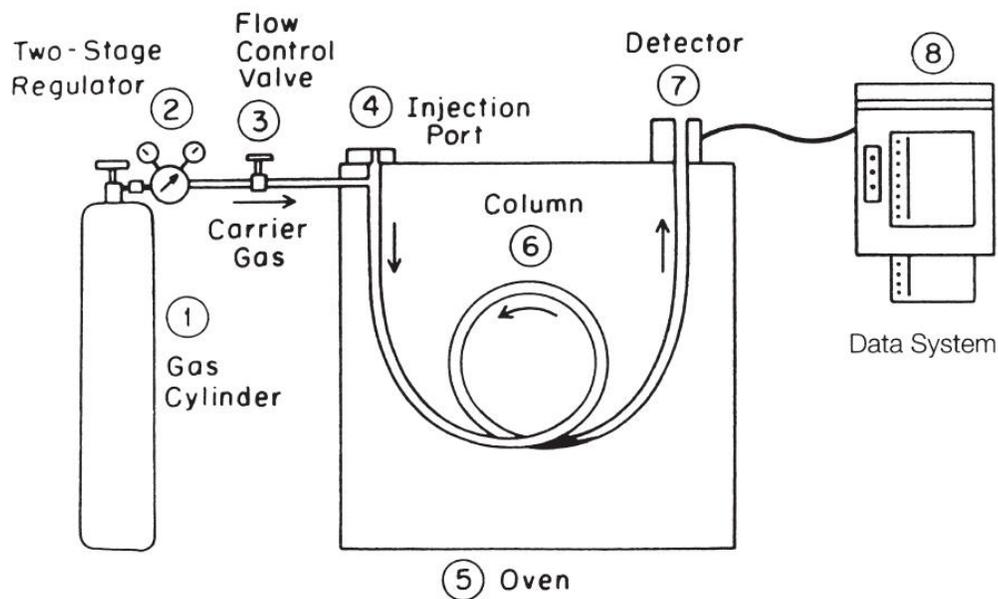


Figura A.6. Esquema típico de un cromatógrafo de gases [74].

A continuación, se describen los componentes principales de un cromatógrafo de gases.

Gas acarreador:

El objetivo principal del gas portador es transportar la muestra a través de la columna. Es la fase móvil y es inerte y no interactúa químicamente con la muestra. Un propósito secundario es proporcionar una matriz adecuada para que el detector mida los componentes de la muestra. Es importante que el gas portador sea de alta pureza porque las impurezas como el oxígeno y el agua pueden atacar químicamente la fase líquida en la columna y destruirla.

Columnas:

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

longitud desde menos de 2 hasta 50 m, o más. Se construyen de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida, o Teflón. A fin de poder colocarse en el interior de un termostato, normalmente se configuran como helicoides con diámetros de 10 a 30 cm.

Detectores:

Durante el desarrollo de la cromatografía de gases se han investigado y utilizado docenas de detectores. En cromatografía de gases, un detector ideal tiene las siguientes características:

1. Adecuada sensibilidad. Lo que constituye una adecuada sensibilidad no se puede evaluar de forma cuantitativa. En general, las sensibilidades de los detectores actuales se encuentran en el intervalo de 10^{-8} a 10^{-15} g de analito/s.
2. Buena estabilidad y reproducibilidad.
3. Una respuesta lineal para los analitos que se extienda a varios órdenes de magnitud.
4. Un intervalo de temperaturas de trabajo comprendido desde la temperatura ambiente hasta al menos 400 °C.
5. Un tiempo de respuesta corto que lo haga independiente del caudal.
6. Alta fiabilidad y manejo sencillo. Hasta el punto de estar a prueba de la impericia de operadores inexpertos.
7. Respuesta semejante para todos los analitos o, por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para una o más clases de analitos.
8. No destructivo de la muestra.