



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Nanocompositos basados en cobalto y cobre como catalizadores bifuncionales para las reacciones de oxidación de monóxido de carbono y la de reformado de metano en seco

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. LUCY CATERINE DAZA GÓMEZ

Dr. DAVID DÍAZ
FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, LABORATORIO 213

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**NANOCOMPOSITOS BASADOS EN COBALTO Y COBRE
COMO CATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA LAS
REACCIONES DE OXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO
Y LA DE REFORMADO DE METANO EN SECO**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. LUCY CATERINE DAZA GÓMEZ

Dr. DAVID DÍAZ
FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, LABORATORIO 213



Ciudad de México, 2020

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra María Elena Villafuerte y Castrejón

VOCAL: Dr. Omar Solorza Feria

VOCAL: Dra. Patricia Santiago Jacinto

VOCAL: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

SECRETARIO: Dr. Alfonso Ramón García Márquez

El presente trabajo fue desarrollado en el laboratorio 213, del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, en la División de Estudios de Posgrado, Edificio B de la Facultad de Química, UNAM.

Artículo publicado:

Lucy-Caterine Daza-Gómez, Víctor-Fabián Ruiz-Ruiz, J. Arturo Mendoza-Nieto, Heriberto Pfeiffer and David Díaz. "Co₃O₄ Nanostructures and Co₃O₄ Supported on Halloysite Nanotubes: New Highly Active and Thermally Stable Feasible Catalysts for CO Oxidation". Applied Clay Science 190 (2020) 105590. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105590>

Artículo escrito y listo para enviar:

Lucy-Caterine Daza-Gómez, Victor Fabián Ruíz-Ruiz, J. Arturo Mendoza-Nieto, Heriberto Pfeiffer and David Díaz. "Highly-efficient Co₃O₄@HNTs Nanocomposite Catalyst for Selective Oxidation of CO and Subsequent Methane Dry Reforming Reaction: Effect of the Presence and Absence of Oxygen"

Los resultados derivados del presente trabajo de tesis se han presentado en los siguientes foros:

- Presentación oral. International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2019. Huatulco, Oaxaca. 2019.
- Presentación oral. 9º Encuentro de Química Inorgánica, Ixtaczoquitlán, Veracruz. 2019.
- Póster. Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI & I latin American Meeting on LIBS. Ciudad de México. 2019.
- Póster. Encuentro Académico QuimiUNAM, Facultad de Química, Ciudad de México. 2018.

A mi madre...

Antes de empezar los agradecimientos valga una mención especial y agradecimiento infinito para mi madre, Arcelia de Jesús Gómez Coque. Ella, mi motor, mi inspiración, mi fortaleza, mi farol en los días oscuros, los brazos abiertos para siempre consolarme; esos brazos en los que siempre he encontré paz, tranquilidad, un refugio en el que me sentía invencible, a salvo. Gracias madre por educarme de la mejor manera como persona para que llegara tan lejos como mis sueños pudieran, por inculcarme la fe en Dios, que el valor de una persona está en lo que uno es, no en lo que sabe y menos en lo que posee, y que las mejores cosas en la vida no son cosas. Fuiste una inmensa guerrera, y fue y será eso lo que me ha inspirado y me seguirá inspirando para seguir adelante a pesar de los obstáculos.

Tu eres la más merecedora de este logro, te llevas todos los créditos, porque has sido tu quién me apoyó en cada paso que di, hiciste miles de sacrificios muy por encima de tu bienestar, para que yo volara tan lejos como mis sueños pudieran. La vida no te regaló unas semanas más para acompañarme en este paso tan importante, te fuiste al cielo dejando un profundo vacío que no se llenará nunca, este dolor de no tenerte me acompañará siempre. Pero también me acompañará toda la vida, esas enseñanzas que me dejaste, la bondad, el servir a la gente, el ser honrada, y dar siempre lo mejor, y sobre todo el luchar. Porque fui testigo de tu lucha por vivir durante años, aguantaste mucha mami, pero hoy ya descansas, ya no te duele. Por eso y por todo lo que me diste, te amo y te amaré siempre.

Gracias Madre, hasta siempre vieja hermosa.

¡Tú también fuiste y serás el amor de mi vida!

Cuando tienes a alguien que amas en el cielo, tienes un pedacito de cielo en tu corazón... siempre

Agradecimientos

“Hay quienes no pueden imaginar un mundo sin pájaros; hay quienes no pueden imaginar un mundo sin agua; en lo que a mí se refiere, soy incapaz de imaginar un mundo sin libros.”

— Jorge Luis Borges

De mi libro favorito: “A la Maga le encantaban los líos inverosímiles en los que andaba metida siempre por causa del fracaso de las leyes en su vida. Era de las que rompen puentes con sólo cruzarlos...”

— Julio Cortázar

El trabajo que se presenta en esta Tesis de Doctorado se ha logrado gracias al esfuerzo y apoyo que me han brindado numerosas personas a lo largo de estos cuatro años de investigación. Me gustaría, por tanto, expresar de algún modo mi gratitud no sólo a aquellos con los que he trabajado directamente, sino también a los que me dieron aliento y consuelo desde cerca y a la distancia, en los momentos más difíciles. En primer lugar, quiero dar mi más sincero agradecimiento a mis compañeros de laboratorio, Victor Fabián Ruíz Ruíz, José Luis Ortiz Ordoñez, Nidia Guadalupe García, Carolina Vega, Magda Vázquez, Karen Rincón, Marlene Velazco y Juan Rizo Estrada, por transmitirme sus conocimientos y por guiarme de forma inteligente a través de este período de formación. Gracias por confiar en todo momento en mí, por ser humanos, por tener siempre las palabras precisas, gracias por enseñarme a creer en mí misma. En segundo lugar, agradecer a todos aquellos que, aunque no forman parte del grupo han contribuido con sus conocimientos, su colaboración y respaldo a esta investigación en diversos períodos de esta, Anita Yáñez, Lituana Pérez, Karla Eliza, Marlene Velazco.

Una mención especial a mi familia mexicana, a todos aquellos que me hicieron sentir en casa, querida y apoyada en todo momento. Gracias a Perla Solchaga, Carlita, Carlitos, a la Sra Luz María. A mi novio Saúl y a toda a su familia por acogerme y darme tanto cariño.

Agradecimientos

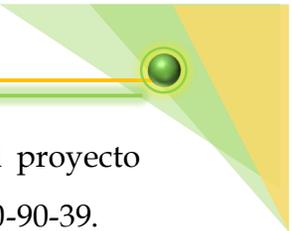
El hecho de que estos años de investigación hayan sido tan fructíferos se deben en una parte importante a la orientación y aprendizaje que recibí por parte de mi comité tutor, conformado por el Dr David Díaz, Dr Rodolfo Zanella y el Dr Epifanio Cruz, por lo cual agradezco enormemente. Además, los resultados obtenidos en esta tesis no hubieran sido posible sin el apoyo incondicional del Dr Heriberto Pfeiffer y el Dr Arturo Mendoza Nieto, por ello toda mi gratitud a ustedes. Además, agradecer a la Dra Aracely Peña y a la Maestra Rocío del Carmen por todos los conocimientos brindados en las primeras etapas de esta investigación.

Como pasar por aquí y no agradecerles a mis amigos del alma, que me han apoyado desde la distancia, y que siempre me reciben con cariñosos saludos y abrazos cada vez que los veo o los oigo, Omar Portilla, Cenayda López, Yulieth Cerón, Ingrid Fernández, Norma Galindez, Edwin Valencia, Anyela Campo, Marny Fernández, Diana Prado, Mary Edilma López.

También agradecer a mi familia, a mi padrastro Gerardo Urbano, mis sobrinas María de los Ángeles, Vanesa, Valeria, Mariana y Sarita, gracias por su apoyo en este proceso, por su paciencia y también por los sacrificios que han hecho para que yo pudiera sacar adelante este proyecto de vida. Y un agradecimiento muy pero muy especial a los que ya no están en esta tierra, a mi tía Teresa Gómez y a mi abuelo Alejandro Gómez, ustedes perdurarán en mi corazón por siempre, ustedes que llenaron mi corazón de miles de recuerdos, de amor, de apoyo, de un “si se puede”, de un “me siento orgullos@ de ti”, sé que, de estar aquí, estarían con el corazón hinchado de orgullo y de felicidad, deseo que desde el cielo me sigan iluminando mi camino, los quiero, los extraño.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, al personal docente y administrativo, quienes, a través de sus conocimientos y funciones, han dado las herramientas necesarias para una formación integral. Al posgrado en Ciencias químicas y al CONACYT por el

Agradecimientos



financiamiento de mi beca de Doctorado (N° de becario: 595211), y al proyecto CONACYT N ° 299703. Además, agradezco a FQUNAM por el PAIP 5000-90-39.

Un agradecimiento profundo a los sinodales, Dra. María Elena Villafuerte, Dr. Omar Solorza Feria, Dra. Patricia Santiago Jacinto, Dr. Epifanio Cruz Zaragoza y el Dr. Alfonso García Márquez; por su tiempo, dedicación y disponibilidad en la lectura y corrección de la tesis.

Finalmente agradecer por el apoyo técnico al I.G Iván Puente, a la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, Geonel Rodríguez Gatorno, Dr Anatoli Iatsimirski, Alejandro Solano, y a la Dra Martha Sosa.

Índice

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| Abreviaturas y acrónimos | ix |
| Resumen gráfico de la tesis | x |
| Resumen | x |
| Capítulo 1. Antecedentes..... | 2 |
| 1.1 Materiales Nanoestructurados..... | 2 |
| 1.1.1 Estructuras basadas en Cobalto | 2 |
| 1.1.2 Estructuras basadas en Óxido cúprico | 5 |
| 1.2 Materiales Compuestos | 8 |
| 1.2.1 Composito:..... | 8 |
| 1.2.2 Nanocomposito | 8 |
| 1.3 La halloysita | 9 |
| 1.3.1 Características:..... | 10 |
| 1.3.2 Estructura | 11 |
| 1.3.3 Morfología: | 12 |
| 1.3.4 Aplicación de compositos que incluyen a los HNTs como fase | 13 |
| 1.4 Contaminación atmosférica | 16 |
| 1.4.1 Monóxido de carbono (CO)..... | 16 |
| 1.4.2 La oxidación catalítica de monóxido de carbono | 17 |
| 1.4.3 Catalizadores usados en la oxidación catalítica de CO | 19 |
| 1.4.4 Mecanismo de la oxidación catalítica de CO usando Co_3O_4 como catalizador. | 22 |
| 1.4.5. Metano y dióxido de carbono | 25 |
| Capítulo 2. Problemas a resolver | 29 |
| 1.1 Planteamiento del problema..... | 29 |
| 1.2 Hipótesis..... | 31 |
| 1.3 Objetivos..... | 31 |
| 1.3.1 Objetivo general | 31 |
| 1.3.2 Objetivos Específicos | 32 |
| Capítulo 3. Metodología experimental..... | 35 |

| | | |
|---|--|----|
| 3.1 | Reactivos y equipos usados para la caracterización de los materiales sintetizados | 35 |
| 3.2 | Síntesis de óxido de cobalto de valencia mixta (Co_3O_4)..... | 36 |
| 3.3 | Síntesis del óxido cuproso (Cu_2O) y óxido cúprico (CuO)..... | 37 |
| 3.4 | Síntesis de las compositos de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ | 37 |
| 3.5 | Síntesis de los nanocompositos Co_3O_4 y CuO depositados sobre nanotubos de halloysita ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ y CuO-HNTs)..... | 39 |
| 3.5 | Equipos usados para la caracterización de los materiales sintetizados..... | 40 |
| 3.6 | Evaluación de la actividad catalítica..... | 42 |
| 3.6.1 | Oxidación catalítica de monóxido de carbono:..... | 42 |
| 3.6.1 | Influencia de la presencia o ausencia de gases como CO , CH_4 , O_2 y CO_2 en las reacciones de reformado de metano:..... | 43 |
| Capítulo 4. Resultados y discusión..... | | 45 |
| 4.1 | Caracterización y estabilidad térmica de los nanotubos de halloysita (HNTs) | 45 |
| 4.1.1 | Seguimiento del efecto de la temperatura en la estabilidad de la halloysita. | 46 |
| 4.2 | Caracterización estructural y morfológica del óxido de cobalto de valencia mixta (Co_3O_4) obtenido por el método de combustión asistido por glicina y nanocomposito con halloysita ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$)..... | 48 |
| 4.2.1 | Caracterización muestra con relación molar Gli/nitratos de 1.3..... | 50 |
| 4.2.2 | Caracterización de nanocomposito $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ | 56 |
| 4.3 | Evaluación de la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono usando como catalizadores Co_3O_4 y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ | 63 |
| 4.3.1 | Análisis dinámicos dependientes de la temperatura. | 63 |
| 4.3.2 | Análisis dinámicos con variación de masa de catalizador..... | 67 |
| 4.3.3 | Análisis isotérmicos en función del tiempo..... | 68 |
| 4.3.4 | Análisis isotérmicos dependientes del tiempo variando el flujo másico de reactivos (CO y O_2)..... | 70 |
| 4.3.5 | Estudio de reúso de los catalizadores..... | 72 |
| 4.4 | Evaluación de la actividad catalítica en la producción de hidrógeno a partir de la reacción de descomposición de metano en seco, usando Co_3O_4 y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ | 78 |
| 4.4.1 | Evaluación de la actividad catalítica del Co_3O_4 | 78 |
| 4.4.2. | Evaluación de la actividad catalítica del $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ | 86 |
| 4.4.3. | Comparación catalítica de Co_3O_4 y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ | 97 |
| 4.5 | Estabilidad de los catalizadores en presencia de azufre..... | 97 |

| | | |
|--------------------------------|---|-----|
| 4.8 | Caracterización estructural y morfológica del óxido cúprico (CuO) y su respectivo nanocomposito con halloysita (CuO-HNTs) | 104 |
| 4.8.1 | Óxido cúprico | 104 |
| 4.6.2 | Nanocomposito CuO-HNTs..... | 106 |
| 4.7 | Evaluación de la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono de CuO y CuO-HNTs..... | 108 |
| 4.8 | Caracterización estructural y morfológica del composito de CuO-Co ₃ O ₄ | 110 |
| 4.9 | Evaluación de la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono de CuO-Co ₃ O ₄ | 111 |
| Capítulo 5. Conclusiones..... | | 114 |
| Capítulo 6. Perspectivas | | 119 |
| Capítulo 7. Anexos..... | | 121 |
| Bibliografía | | 148 |

Abreviaturas y acrónimos

HNTs= Halloysite Nanotubes (Nanotubos de halloysita)

DRM= Dry Reforming Methane (Reformado de metano en seco)

POM= Partial Oxidative Reforming (Reformado de oxidación parcial)

ATR= Automatic Methane Reform (Reformado autotérmico de metano)

SMR= Methane Vapor Reform (Reformado de metano húmedo)

Å = angstrom (10^{-10} m)

Bulk = se refiere a un material volumétrico

DMSO = Dimetil sulfóxido

DRX = difracción de rayos-X

FFT = (*Fast Fourier Transform*) Transformada de Fourier rápida

ν = frecuencia (cm^{-1})

HR-TEM = (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) microscopía electrónica de transmisión de gran resolución

ICSD = (*Inorganic crystal structure database*) base de datos de estructuras de cristales inorgánicos

λ = longitud de onda

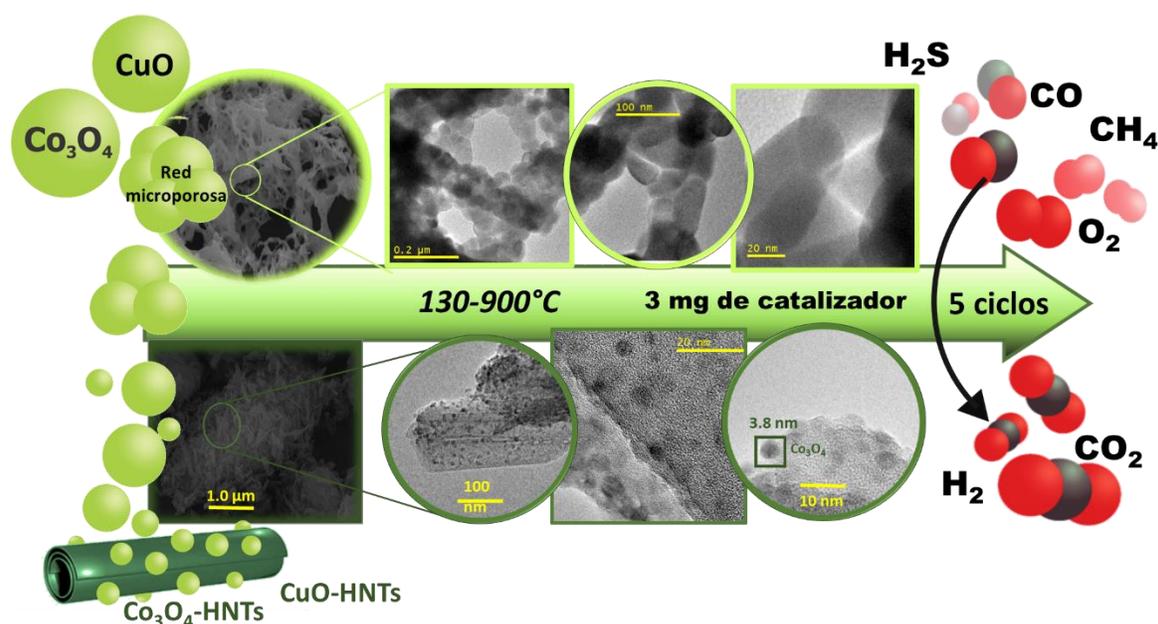
nm = nanómetros (10^{-9} m)

SEM = (Scanning Electron Microscopy) microscopía electrónica de barrido

TEM = (Transmission Electron Microscopy) microscopía electrónica de transmisión

EDS = (Energy Dispersive Spectroscopy) espectroscopia de energía dispersiva

Resumen gráfico de la tesis



Resumen

Nanoestructuras de Co_3O_4 y CuO se sintetizaron exitosamente y luego se depositaron en las superficies de los nanotubos de halloysita (HNTs) para producir nanocomposito CuO-HNTs y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ mediante los métodos de combustión asistido y coprecipitación. Se obtuvieron inicialmente nanoestructuras de Co_3O_4 y CuO , que consisten en nanocristalitos sinterizados y ensamblados estrechamente. La formación de estos nanocompositos contribuyó a mantener las nanopartículas

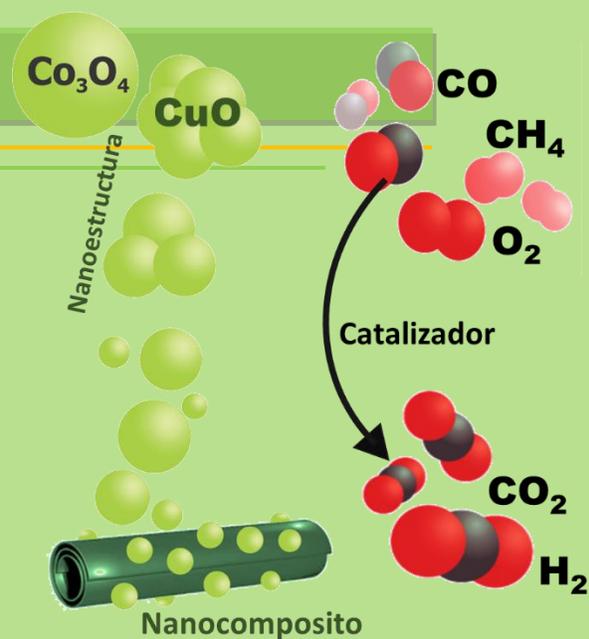
dispersas de manera homogénea sobre los HNTs, evitando de esta manera su aglomeración. Además, se sintetizaron compositos a base de Co_3O_4 y CuO .

La estructura, la morfología y la estabilidad térmica de estas muestras se determinaron mediante difracción de rayos X, microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, adsorción-desorción de N_2 , espectroscopias de dispersión Raman, infrarrojo con de transformada de Fourier y fotoelectrónica de rayos X. Posteriormente, se evaluó la actividad catalítica de estos catalizadores en los procesos de oxidación de CO y reacciones de reformado de metano para la producción de hidrógeno. Las nanoestructuras de Co_3O_4 y el nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs, presentaron las actividades catalíticas más promisorias para la oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono, en comparación con las nanoestructuras de CuO , CuO -HNTs y Co_3O_4 - CuO . Respecto al comportamiento catalítico de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs, mostraron grandes conversiones de CO a CO_2 , incluso utilizando 3 mg de catalizador y reusándolos hasta 5 ciclos de reacción. En cuanto al reformado de metano, se observó que el depósito de nanopartículas de Co_3O_4 sobre HNTs, mejoró la producción de hidrógeno notablemente. Además, cuando se usó HNTs no se observó la formación de carbono, la cual es una forma de inactivar el catalizador. Finalmente, se estudió la interacción de los catalizadores Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs con H_2S , a diferentes temperaturas. En la cual, las nanopartículas de Co_3O_4 sobre los HNTs, mostraron mayor reactividad en presencia de H_2S , para formar sulfuros de cobalto.

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo se tratan temas relevantes para el desarrollo de esta investigación, como son las definiciones de nanoestructura y nanocomposito, así como una descripción ampliada de la arcilla halloysita, y su aplicación en la obtención de nanocompositos. Finalmente, se hará un recorrido desde la importancia de la reacción de oxidación de monóxido de carbono, los mecanismos propuestos en esta reacción y la trascendencia de las reacciones de reformado de metano para la producción de hidrógeno.



Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Materiales Nanoestructurados

Las nanopartículas y los materiales nanoestructurados son parte de un área muy activa en la investigación actual y es un sector tecno-económico con plena expansión en muchos campos de la investigación a nivel básico e ingenieril. Estos materiales han ganado importancia en los avances tecnológicos debido a sus características fisicoquímicas modulables, como el punto de fusión, la humectabilidad, la conductividades eléctrica y térmica, la actividad catalítica, la absorción y la dispersión de la luz, lo que resulta en rendimientos mejorados en comparación con sus contrapartes volumétricos.¹ Por definición se tiene que:

- **Nanoestructura:** composición de partes constituyentes interconectadas en la región de nanoescala.
- **Materiales nanoestructurados:** Materiales que contienen nanoestructura interna o superficial.

En este trabajo se ha sintetizaron materiales nanoestructurados a base del óxido de cobalto de valencia mixta y de óxido de cobre.

1.1.1 Estructuras basadas en Cobalto

El tetraóxido de tricobalto (Co_3O_4), tipo espinela, es la fase más estable entre todos los óxidos de cobalto.² Es un óxido de valencia mixta de CoO y Co_2O_3 con un alto contenido de oxígeno y exhibe una propiedad semiconductor del tipo p.³

La estructura cristalina de Co_3O_4 se ha indexado como espinela normal, basada en una matriz de empaquetamiento compacto cúbico de iones óxido (Figura 1.1). Esta estructura tiene un parámetro de red $a_0 = 8.080 \text{ \AA}$ y pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227). A pesar de tener una estequiometría simple de $\text{Co}:\text{O} = 3:4$, la estructura espinela se considera más complicada que la estructura de sal de roca de CoO . A diferencia del CoO , hay dos tipos de iones en Co_3O_4 ; el ion Co^{2+} se coordina

tetraédricamente y el Co^{3+} se coordina octaédricamente. El número de Co^{2+} y Co^{3+} tiene una relación de 1: 2 ($\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$). Las distancias de Co-O son 1.929 Å y 1.916 Å, para sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, en comparación con 2.130 Å en CoO. La celda unitaria de Co_3O_4 tiene 8 iones Co^{2+} , 16 Co^{3+} y 32 O^{2-} , lo que da una celda unitaria muy larga con un total de 56 átomos.⁴

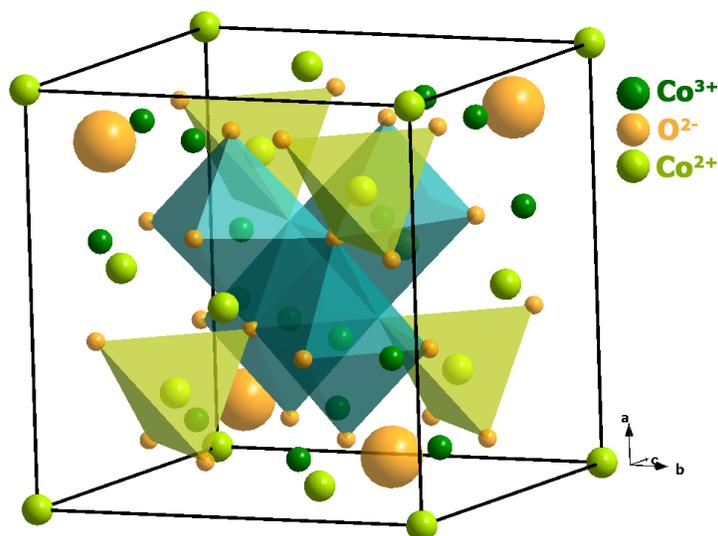


Figura 1.1. Celda unitaria de Co_3O_4 con estructura de espinela normal.

La estructura cúbica espinela del Co_3O_4 con Co^{2+} ($3d^7$) y Co^{3+} ($3d^6$) están localizados preferencialmente en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente.⁵ La teoría de grupos predice los siguientes 16 modos de vibración en esta estructura:⁵ $\Gamma = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + F_{1g}(\text{in}) + 3F_{2g}(\text{R}) + 2A_{2u}(\text{in}) + 2E_u(\text{in}) + 4F_{1u}(\text{IR}) + 2F_{2u}(\text{in})$, donde (R), (IR) y (in) representan vibraciones activas Raman activas, vibración activa en Infrarrojo y modos inactivos, respectivamente.

Este óxido es conocido como un material funcional prometedor, debido a sus apropiadas propiedades y aplicaciones potenciales. Este óxido de cobalto ha estado frecuentemente involucrado en muchas aplicaciones, tales como catálisis heterogénea,⁶ baterías de litio y oxígeno,⁷ pilas de combustible,⁸ materiales magnéticos,⁹ reacción de evolución de oxígeno mejorada,¹⁰ reducción de NO,¹¹ supercondensadores¹² y sensores de CO altamente selectivos.¹³ Además, el Co_3O_4

posee características sobresalientes como la baja toxicidad, gran resistencia a la corrosión, durabilidad y bajo costo en comparación con otros óxidos. Por lo tanto, la optimización de la síntesis de Co_3O_4 ha sido el objetivo de muchos grupos de investigación en los últimos años.¹⁴ La naturaleza de la superficie, en la que tienen lugar muchos procesos físicos y químicos, está controlada por el tamaño y la morfología a través del ajuste de la disposición atómica y coordinación,¹⁵ las cuales dependen significativamente del método de síntesis.

Se han informado varios métodos sintéticos para la obtención de Co_3O_4 , como solvotermal,¹⁶ pirólisis química en aerosol,¹⁷ depósito químico de vapor,¹⁸ sol-gel,¹⁹ hidrotermal,¹⁴ tratamiento térmico de complejos trinucleares de cobalto²⁰ y método de combustión asistido por microondas,²¹ entre otros. Específicamente, para el método de combustión en solución, se han propuesto diferentes compuestos como combustibles; glicina,²¹ urea,²² lisina, ácido etilendiamina-tetraacético (EDTA),²³ ácido aspártico,²⁴ ácido cítrico monohidratado²⁵ y glicerol.²⁶

Sin embargo, una de las principales desventajas de usar este óxido de cobalto como catalizador, es su baja estabilidad a altas temperaturas.²⁷ A temperaturas cercanas a los $700\text{ }^\circ\text{C}$, esta fase se transforma en la fase CoO menos activa, lo que conduce a una disminución en su actividad catalítica.²⁷ De hecho, esta disminución también se ha observado incluso sin la transformación de fase.²⁸ A veces, la fase de Co_3O_4 se sinteriza y se aglomera, disminuyendo su actividad en función del tiempo a temperaturas inferiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$.²⁹ Para disminuir este problema, se han desarrollado metodologías sintéticas que conlleven a una mejora en la estabilidad química, térmica y estructural, sin cambios en la fase cristalina. En el caso de las nanopartículas, cuando se depositan en un soporte, se pueden evitar los procesos de aglomeración.

El cristalito nanométrico de Co_3O_4 es capaz de proporcionar propiedades más prometedoras que su contraparte a volumétrico convencional, debido a la gran relación superficie/volumen y más defectos en su estructura.³⁰ Emplear

nanopartículas como bloques de construcción ofrece una herramienta poderosa para lograr la fabricación de nanoestructuras de Co_3O_4 .

1.1.2 Estructuras basadas en Óxido cúprico

El óxido cúprico (CuO) es un material semiconductor tipo p, económico y no tóxico. Este óxido es un polvo negro parduzco con un intervalo de banda indirecto de 1.2 eV a 1.9 eV.³¹ Las nanopartículas de CuO pueden reducirse a cobre metálico cuando se exponen a hidrógeno o monóxido de carbono a alta temperatura. Entre otras propiedades, muestran una actividad catalítica superior y selectividad que la del polvo de óxido de cobre común.

El cristal CuO tiene una estructura monoclinica (Figura 1.2) y pertenece a la simetría C_{6h} . El óxido cúprico tiene cuatro unidades de fórmula por unidad de celda. En el plano (110), el número de coordinación del átomo de cobre es 4, lo que significa que está unido a cuatro átomos vecinos de oxígeno casi coplanarios en la esquina de un paralelogramo casi rectangular (Figura 1.2). Las longitudes de enlace Cu-O en este plano son 1.88 y 1.96 Å (Tabla 1.1), que son mayores que las del óxido cuproso.³² En todos los sólidos cristalizados, el entorno de cobre divalente está siempre muy distorsionado por un fuerte efecto Jahn-Teller, que a menudo conduce a grupos cuadrados planos más estables.³²

Las dos siguientes longitudes de enlace Cu-O perpendiculares al plano son mucho mayores, por lo que se puede descartar un tipo de coordinación octaédrica. El átomo de oxígeno está coordinado con cuatro átomos de Cu^{2+} en forma de tetraedro distorsionado. A menudo se acepta que el CuO tiene una mezcla de unión iónica y covalente, aunque el estado de oxidación de Cu en CuO es indudablemente Cu^{2+} .

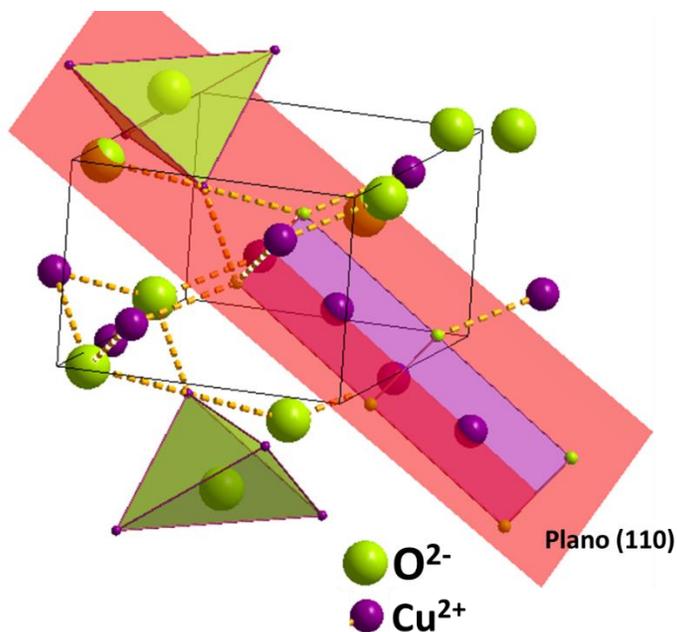


Figura 1.2. Celda unitaria de CuO con estructura monoclinica.

Tabla 1.1. Propiedades cristalograficas de CuO.³³

| Grupo espacial | C2/c (No. 15) |
|---------------------|---|
| Celda unidad | $a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$ y $\alpha = \gamma = 90^\circ$ |
| Volumen de la celda | 81.08 \AA^3 |
| Contenido celda | 4 CuO |
| Distancias | Cu-O = 1.96 \AA |
| | O-O = 2.62 \AA |
| | Cu-Cu = 2.90 \AA |

Como ya se mencionó anteriormente el grupo puntual del CuO es C_{6v}^{2h} , la teoría de grupos predice los siguientes modos vibracionales: $\Gamma_{RA} = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$. Entre estos modos vibracionales, hay tres modos acústicos ($A_u + 2B_u$), seis modos activos en infrarrojo ($3A_u + 3B_g$) y tres modos activos en Raman ($A_g + 2B_g$),³² como se resumen en la Tabla 1.2. En los modos Raman A_g y B_g sólo los átomos de oxígeno se

mueven, con desplazamientos en la dirección b para A_g y perpendicular al eje b para los modos B_g . Los modos de infrarrojo activos implican el movimiento tanto de los átomos de O y como los de Cu^{2+} . El momento dipolar inducido es a lo largo de la b eje para el modo A_u y perpendicular para los modos B_u .³⁴

Tabla 1.2. Frecuencias calculadas (ω_c) de los fonones de la Zona Central (Γ) para tenorita CuO.³⁴

| Simetría | Activo | Valores teóricos(ω_c) |
|----------------------|--------|-----------------------------------|
| B_u | IR | 141 |
| A_u | IR | 164 |
| A_g | Raman | 319 |
| A_u | IR | 327 |
| B_g | Raman | 382 |
| A_u | IR | 457 |
| B_u | IR | 503 |
| B_u | IR | 568 |
| B_g | Raman | 639 |

Aparte de los tres principales modos de vibración anteriores, Irwin³⁵ y Wang³⁶ informaron una banda multifonón en nanoestructuras de CuO, que aparece alrededor de 1060 cm^{-1} y está relacionada con el acoplamiento inarmónico entre los fonones en sólidos polares. En particular, se sugirió que la banda multifónica $2B_g$ en CuO era la vibración de estiramiento en el plano x^2-y^2 , inducida por la variación electrónica de la densidad en esta capa. La intensidad del pico Raman multifonón es mucho más débil que la de la banda de un fonón y varía con la morfología y el tamaño de las nanoestructuras de CuO preparadas. La intensidad está relacionada con la morfología de la partícula, debido a que ciertas morfologías favorecen el movimiento electrónico en un plano determinado como " x - y " se vuelve significativo en ese plano " x - y " y promueve la intensidad del modo $2B_g$ por ejemplo en las

nanoestructuras de CuO similares a cintas, o tipo bambú.³⁶ En si la variación en la intensidad del multifonón muestra la afinidad por el tamaño y el efecto de la cristalinidad de las nanoestructuras de CuO.³⁶

Las nanopartículas de óxido cúprico han sido utilizadas en una amplia gama de aplicaciones, como catálisis, fotocatalisis, sensores, entre otras. Sobre todo, en el campo de la catálisis, el CuO ha sido un buen candidato en reacciones orgánicas. Sin embargo, en las últimas décadas su uso se ha intensificado en áreas como la fotocatalisis, sobre todo por su fuerte absorción de luz visible,³⁷ y en el campo de la electroquímica como electrodo.³⁸ Además, se está utilizando para optimizar los rendimientos en baterías de ion-litio.³⁹ En todas sus aplicaciones es importante el tamaño y morfología de las nanopartículas, ya que en base a ellas, sus propiedades pueden ser mejoradas.

1.2 Materiales Compuestos

La definición de material compuesto se ha ampliado a lo largo de los años para abarcar una gran variedad de sistemas, como materiales unidimensionales, bidimensionales, tridimensionales y amorfos, hechos de componentes claramente diferentes y mezclados a escala macro o nanométrica. La idea principal en el desarrollo de estos materiales es combinar sus propiedades para obtener un efecto sinérgico.

1.2.1 Composito: La IUPAC lo define como un material multicomponente que comprende diferentes dominios de fase (no gaseosos) en los que al menos un tipo de dominio de fase es una fase continua.⁴⁰ El objetivo de obtener estos materiales es mejorar, o combinar sus propiedades, las que no se encuentran en los materiales originales.

1.2.2 Nanocomposito: Es un composito en el que, al menos uno de los dominios de fase presenta al menos una dimensión a escala nanométrica.⁴⁰ En general, los

nanocompositos están hechos de arcilla, carbono o polímero, o de una combinación de estos materiales con bloques de construcción con nanopartículas.

El desarrollo de nanocompositos, ya sean orgánicos o inorgánicos, es un campo de la investigación de rápido crecimiento. Uno de los enfoques más importantes se centra en la capacidad para obtener el control de las estructuras a nanoescala a través de rutas de síntesis innovadoras, debido a que las propiedades de estos materiales dependen no solo de las propiedades de sus materiales originales, sino también de su morfología y características interfaciales. Este campo en rápida expansión está generando muchos materiales nuevos, con propiedades novedosas y desconocidas en los materiales constituyentes originales.

En este trabajo de investigación se desarrollaron nanocompositos, los cuales están constituidos por halloysita como soporte y nanopartículas de diferentes óxidos.

1.3 La halloysita

La halloysita se describió por primera vez por Berthier en 1826, como un mineral de arcilla 1:1 dioctáedrico, que forma parte del grupo de la caolinita.⁴¹ El nombre halloysita deriva de Omalius d'Halloy quién descubrió el mineral en Angleur, Liège, Bélgica.⁴² Esta arcilla se encuentra en depósitos naturales, usualmente tiene coloración blanca, aunque dependiendo del sitio de extracción puede variar de color, desde roja a amarillo pálido. Está presente abundantemente tanto en rocas provenientes de meteoritos como en suelos, y se ha reportado que su formación se debe a la alteración de una amplia variedad de tipos de rocas ígneas y no ígneas. Sin embargo, la halloysita a menudo forma un componente importante de los andisoles y los suelos derivados de materiales volcánicos en regiones húmedas tropicales y subtropicales.⁴³⁻⁴⁴⁻⁴⁵ Se encuentra involucrada en varios procesos geológicos, como en la alteración de las rocas basálticas y en las fisuras de depósitos hidrotermalmente alterados de monzonitas; es derivada de los feldespatos, cloritas

y micas en riolitas, granitos, ceniza volcánica, tobas y piedra pómez; también se encuentra en pegmatitas graníticas, bauxitas, o lateritas, así como en algunas arcillas marinas y glaciares.⁴⁶

1.3.1 Características:

Las características principales de los nanotubos de halloysita (HNTs), se pueden observar en la tabla 1.3. El interior o lumen de los nanotubos de halloysita produce una gran fuerza capilar en líquidos polares como el agua, lo cual contribuye a introducir diferentes moléculas en el interior o entre las capas de los nanotubos. A pH superior a 2.5, la superficie de silanoles (Si-OH) en las capas de la halloysita se encuentra cargada negativamente, lo cual favorece una adecuada dispersión en solventes polares.⁴⁷

Tabla 1.3. Características principales de los nanotubos de halloysita (HNTs).⁴⁸

| Característica de los HNTs | Dimensiones |
|--|-----------------------------------|
| Longitud nanotubos | 0.2 – 2.0 μm |
| Diámetro interno | 10.0- 40.0 nm |
| Diámetro externo | 40.0 – 70.0 nm |
| Tamaño de poro promedio | 79.7 – 100.2 Å |
| Tamaño de partícula en solución (5% p/p) | 50.0 – 400.0 nm |
| Área superficial | 60.0 – 70.0 m^2/g |

Los nanotubos de halloysita se encuentran dispuestos en multicapas, su preparación no requiere de procesos costosos como la síntesis de nanotubos de carbono, o de nitruro de boro; esto constituye una alternativa menos costosa que es morfológicamente similar a los nanotubos de carbono, y ofrecen, dependiendo de la aplicación, propiedades estructurales y morfológicas similares.⁴⁹

Entre otra de sus características, y las cuales son de gran interés, son su alta resistencia mecánica, estabilidad térmica, abundancia y alta biocompatibilidad;⁴⁸ por esta última característica hace que los HNTs sean considerados materiales verdes ya que son no tóxicos.⁵⁰

1.3.2 Estructura:

La estructura y composición química de la halloysita es similar a la de la caolinita, dickite o nacrite, pero las capas unitarias en la halloysita están separadas por una monocapa de moléculas de agua.⁵¹⁻⁵² Como resultado, la halloysita hidratada tiene una separación basal (d_{001}) de 10 Å lo cual es ~ 3 Å más grande que la de la caolinita.⁴⁶ Debido a que el agua de la capa intermedia está fijada débilmente, la halloysita (10 Å) puede deshidratarse fácil e irreversiblemente para dar la forma correspondiente de halloysita (7 Å).⁵³ Por lo tanto, es muy difícil manejar el halloysita-(10 Å) sin inducir alguna alteración en su estado de hidratación, sobre todo si se involucra en procesos de síntesis de compositos.

La fórmula mínima de la halloysita es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,⁵⁴ cuando tiene dos moléculas de agua ($n=2$) se encuentra en estado hidratado, es decir con una capa de agua entre las capas de los HNTs; si se calienta (30-110°C) la capa de agua se elimina ($n=0$) y entonces se logra una estructura con morfología tubular y hueca.⁵⁵

Dentro de las multicapas que constituyen los HNTs se tiene una lámina octaédrica de aluminos (Al-OH), la cual forma la parte interna de los nanotubos y una lámina tetraédrica de silanos (Si-OH), formando la parte externa (Figura 1.1). Estos grupos silanos a pH mayores a 2.5, se encuentran deprotonados, por lo cual esta capa externa posee una carga negativa, favoreciendo la acomplejación de cationes en su superficie.

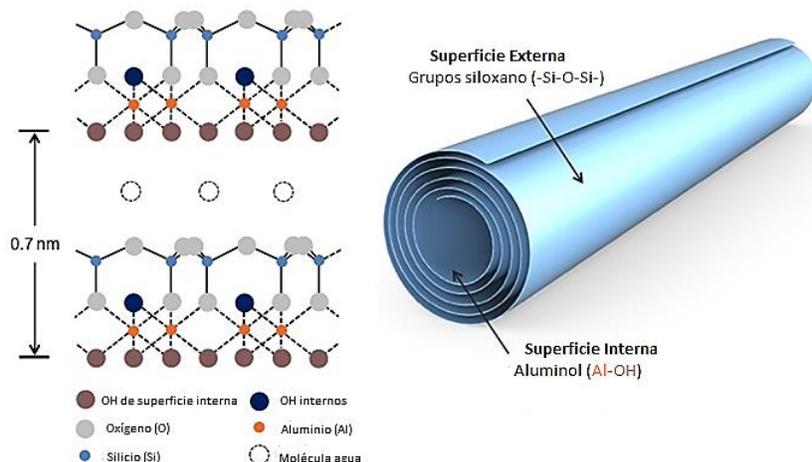


Figura 1.3 Estructura y composición de los nanotubos de halloysita.⁵⁶

La estructura cristalina de la halloysita se describe mediante una celda unitaria con sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $C1m1(8)$.⁵⁷⁻⁵⁸ Los parámetros de red, a y b de estas formas polimórficas del mineral 10 \AA y 7 \AA son muy parecidos $a=5.14 \text{ \AA}$, 5.14 \AA y $b=8.90 \text{ \AA}$, 8.92 \AA respectivamente, mientras que el parámetro que difiere entre ambas es $c=20.7 \text{ \AA}$ para la halloysita 10 \AA y $c=14.9 \text{ \AA}$ para la halloysita 7 \AA .⁵⁸ Podemos observar que en ambas estructuras cristalinas se presentan las características principales del grupo de la caolinita, que son la formación de tetraedros con el catión Si^{4+} en coordinación con el oxígeno y la formación de octaedros del catión Al^{3+} coordinado con los átomos de oxígeno.⁵⁹

1.3.3 Morfología:

La morfología de las partículas de halloysita parece estar relacionada con las condiciones de cristalización y los sucesos geológicos. Estas partículas pueden adoptar una variedad de conformaciones, partículas tubulares cortas, esferoidales, cilíndricas y en placas; sin embargo, la más común es el túbulo alargado.⁶⁰

La formación de una estructura tubular está relacionada con la tensión en la celda unitaria ocasionada por un desajuste de las láminas tetraédrica y octaédrica. Debido a que, la lámina tetraédrica y octaédrica se encuentran conectadas mediante los

oxígenos apicales de los tetraedros; la elongación del enlace Al-O en los octaedros puede oprimir el oxígeno apical compartido lo cual induce tensión estructural en el plano de oxígenos apicales, o en el plano de hidroxilos internos. La tensión inducida se transmite a través de los enlaces covalentes Si-O hasta el plano de Si y el plano de oxígenos basales; sin embargo, es atenuada por la flexibilidad angular de los enlaces Si-O.⁶¹ En el caso de la fase hidratada de halloysita, la tensión inducida en el plano de los oxígenos basales se libera con facilidad debido a las moléculas de agua dispuestas entre las láminas.

Los tubos de halloysita están compuestos de paquetes de cinco capas, que a veces muestran una configuración interna enrollada cuando se ven en sección transversal.⁶² Las capas que están estrechamente conectadas en el mineral totalmente hidratado se separan por deshidratación, lo que induce la formación de poros con forma de hendidura a lo largo del eje del tubo.⁶³ La separación de capas parece ser causada por la contracción de la celda unitaria de 20.7 a 14.9 Å.⁶²

1.3.4 Aplicación de compositos que incluyen a los HNTs como fase

Las arcillas son conocidas como materiales seguros y amigables con el ser humano, con una amplia gama de aplicaciones que se han utilizado durante muchos siglos. Hoy en día, el conocimiento de los minerales arcillosos permite mejorar esta materia prima con características morfológicas a nanoescala, controlando el tamaño de las partículas de arcilla, la forma y la química de la superficie. Entre las arcillas naturales, los nanotubos de halloysita atraen un gran interés de los investigadores en química, física, ingeniería y biología. El éxito de los HNTs como un nanomaterial emergente se explica por su baja toxicidad, biocompatibilidad, alta relación de aspecto de los tubos, cavidad interna vacía y diferente química de la superficie interior-exterior.⁵⁰ Varias pruebas in vivo e in vitro han demostrado la biocompatibilidad de halloysita, que puede emplearse como portadores para la

administración sostenida de medicamentos para aplicaciones de ingeniería de tejidos y productos farmacéuticos.⁵⁰⁻⁶⁴

La estructura de nanotubos de halloysita puede tener ciertas modificaciones para la obtención de propiedades químicas y físicas determinadas; de esta manera los nanotubos de halloysita pueden ser utilizados como adsorbentes, fotocatalizadores, o soportes para otros materiales con aplicaciones en fotocatálisis.⁶⁵

Los nanotubos de halloysita funcionan como especies estabilizantes previniendo la agregación de nanopartículas, debido a su morfología tubular y gran área superficial específica. Por ejemplo, la estructura tubular del halloysite lo convierte en una plantilla prometedora para la formación de sistemas *core-shell*.⁶⁶ Debido a que al reducir el tamaño de las partículas metálicas aumenta suficientemente la eficiencia catalítica. Por ejemplo, los sistemas *core-shell*-halloysita con nanopartículas de Ru cargadas dentro de los tubos mediante el método asistido por ligante, demostraron una excelente actividad en la reducción catalítica de compuestos aromáticos. Los compuestos de HNT-Ru con contenido de metal, 1.2 y 2.4% en peso, se probaron en reducción de fenol y benceno.⁶⁷

También, se pueden encontrar en la literatura diferentes nanocompositos hechos a base de CdS, ZnS, Cd_xZn_yS con halloysita para obtener un material híbrido QD-HNTs (*quantum dots*) fluorescentes y estables en el agua. Debido a la estabilización de la base de Schiff dentro de los nanotubos, los puntos cuánticos no se agregan. Dichos materiales mostraron una mayor actividad en la reacción de evolución de hidrógeno, al dividir el agua bajo luz visible en comparación con los catalizadores modernos dopados con Pt.⁶⁸⁻⁶⁹

La halloysita exhibe niveles de toxicidad muy bajos, tanto *in vitro* como *in vivo*.⁷⁰ Se puede esperar que los nanotubos de halloysita, que tienen tamaños relativamente grandes, una morfología rígida parecida a una barra y una química de superficie tipo SiO_2/Al_2O_3 , pueda afectar de manera irreversible la maquinaria enzimática y los ácidos nucleicos que funcionan en las células, pero esto no ocurre. Poco se puede decir acerca de los mecanismos de baja toxicidad de la halloysita; sin embargo, se

encuentra entre los nanomateriales más seguros. No es sorprendente, porque los organismos vivos han coexistido con las arcillas (tanto en estado sólido como en estado disperso) durante millones de años. Esto ha permitido que los HNTs se usen como soporte para la liberación de fármacos como la gentamicina.⁷¹ Los resultados mostraron que este nanocomposito intercalado con gentamicina dio como resultado un enlace eficaz del fármaco a la superficie interna del halloysita y, además una eficiente liberación del fármaco.

En el campo de la fotocatalisis se han preparado varios nanocompositos a base de TiO_2 , entre otros fotocatalizadores. Los compositos del tipo metal- TiO_2 -HNTs se han preparado con el método sol-gel, e impregnación utilizando varios metales. Igualmente, se han ensayado nanocompositos basados en $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{HNTs}$, sus actividades fotocatalíticas en los procesos de descomposición de un número inusualmente alto de antibióticos (tetraciclina, ciprofloxacina, cloromicetina y rifamicina). Se encontró que Fe^{3+} es la especie metálica más eficaz en degradación de fármacos. Las actividades fotocatalíticas en la descomposición, especialmente de la tetraciclina, pero también de la rifamicina, fueron muy altas, mientras que para la disgregación de la ciprofloxacina y la cloromicetina no fueron buenas.⁷²

Los nanotubos de halloysita también han sido utilizados para reacciones de catálisis en fase gaseosa; ya que los gases de desecho son extremadamente tóxicos. Los HNTs se han empleado como soporte para nanopartículas de rutenio para la descomposición catalítica de amoníaco produciendo hidrógeno libre CO_x que a su vez ha sido empleado como gas de alimentación en celdas de combustible del tipo de membranas de intercambio protónico.⁷³

En el campo de la catálisis heterogénea los HNTs se han empleado en la oxidación de CO. Nanoaleaciones de paladio bimetálicas soportadas en nanotubos de halloysita, PdM-HNTs, donde $M = \text{Co}, \text{Cu}$ y Ni mostraron un buen desempeño catalítico hacia la oxidación de CO. Estos catalizadores exhiben una distribución muy homogénea de las nanopartículas metálicas, así como una gran dispersión y tienen un potencial muy promisorio en procesos reales.⁷⁴

Adicionalmente, en trabajos de investigación llevados a cabo en la UNAM, se ha reportado el uso de halloysita como agente antibacterial ⁷⁵ y como adsorbente de colorantes. ⁷⁶ La obtención de compuestos NiOx/Halloysita han sido utilizados para la producción fotocatalítica de hidrógeno.⁷⁷ Compositos a base de Fe₃O₄-HNTs han sido usados en reacciones de oxidación de alcohol bencílico.⁷⁸

1.4 Contaminación atmosférica

La creciente urbanización ha conllevado a un masivo aumento en el número de vehículos en la mayoría de países, ya que este medio de transporte se ha convertido en parte inseparable de nuestra vida diaria. Los automóviles son una de las principales fuentes de contaminación del aire urbano⁷⁹. Se estima que más de 50 millones de carros son manufacturados al año, por lo tanto, se habla de millones de toneladas de gasolina son consumidas al año. Lo cual, libera al medio ambiente toneladas de gases contaminantes y de efecto invernadero. Los hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre, son los principales contaminantes liberados por la combustión interna de los automóviles. Siendo la emisión del monóxido de carbono mayoritaria respecto a los otros gases. Las emisiones por parte de los automóviles pueden reducirse mediante mejoras tecnológicas y modificaciones en los motores, aditivos adicionados al combustible, y usando convertidores catalíticos. Éstos últimos mitigan parte de la descarga contaminante que liberan los automóviles, ya que en el caso del CO se elimina el 99% del CO despedido por el motor.

1.4.1 Monóxido de carbono (CO)

A pesar del efecto peligroso de los tres contaminantes principales de los gases de escape de los vehículos de motor para el entorno, el CO ha demostrado ser el más peligroso debido a su impacto negativo en el Medio Ambiente y su gran toxicidad para la vida humana y animal.⁷⁹ A parte de su impacto en medioambiental, ya que

es considerado un gas de efecto invernadero indirecto, el CO es peligroso para la salud humana, debido a que tiene una alta afinidad con el sitio activo de la hemoglobina de la sangre, formando el compuesto carboxihemoglobina impidiendo de esta forma el transporte de oxígeno en el organismo, ya que el CO es 240 veces más afín que el oxígeno. Lo anterior puede causar somnolencia, reflejos lentos, problemas de visión y juicio e incluso puede causar la muerte. Una exposición cada vez mayor al monóxido de carbono puede disminuir la cantidad de oxígeno absorbido por el cerebro, por lo cual la víctima puede quedar inconsciente y sufrir daños cerebrales o muerte por hipoxia.⁸⁰ Además, una cantidad de literatura epidemiológica ha relacionado constantemente que la exposición a corto plazo con CO, conlleva a un mayor riesgo de eventos cardiovasculares y efectos respiratorios peligrosos.⁸¹ En general, este gas es perjudicial para todas aquellas formas de vida que respiran y además, interfiere durante la respiración de plantas y la fijación de nitrógeno. El monóxido de carbono es uno de los gases más reactivos en la atmósfera, en concentraciones traza, tiene afectaciones en el clima y en la química atmosférica. Igualmente, contribuye indirectamente con el calentamiento global y disminución de la capa de ozono.⁸²

Hay muchas formas de eliminar el CO, incluida la adsorción, metanización con CO y oxidación catalítica a CO₂. La oxidación catalítica del CO demuestra ser una de las técnicas más efectivas para eliminar este contaminante y se han publicado muchos estudios.

1.4.2 La oxidación catalítica de monóxido de carbono

La oxidación catalítica de CO ha ganado cada vez más atención en los últimos años, principalmente debido a su demanda en procesos industriales, tales como:

- Reducción de la contaminación procedente de la industria automotriz, que como ya se mencionó anteriormente, es una de las fuentes principales de liberación de CO a la atmósfera.

- Reducción de residuos gaseosos en industrias petroquímicas, que debido a su creciente desarrollo, la eliminación de CO en corrientes de gases es una necesidad inminente.⁸³
- Las celdas de combustibles pueden ser inhibidas a bajas temperaturas por el envenenamiento con CO.⁸⁴
- La limpieza deseada de las corrientes de hidrógeno para eliminar todo rastro de CO por oxidación selectiva a CO₂, es la fuerza impulsora de un campo de investigación muy destacado en la catálisis de CO.⁸⁵
- Síntesis de gases puros, etanol u otros combustibles, y producción de hidrógeno puro para celdas de combustible con membranas de intercambio de protones.⁸²
- Muchos investigadores están utilizando la oxidación de CO como una reacción modelo estándar.⁸⁶
- La oxidación de CO también tiene una amplia gama de aplicaciones diversas en láseres de dióxido de carbono (CO₂) de larga duración, máscaras antigás, convertidores catalíticos, sensores, mejora de la calidad del aire interior, y otras más.⁸²

Esta reacción de oxidación catalítica de CO ha sido ampliamente estudiada, sobre todo en la historia de la catálisis heterogénea, especialmente para su aplicación en la industria automotriz. Por ejemplo, los convertidores catalíticos ampliamente usados en carros de tres vías, oxidan el CO a CO₂, sin embargo, son considerados de alta temperatura de funcionamiento (> 297 °C), debido a que no llevan a cabo la conversión de CO y otros contaminantes durante el periodo de arranque en frío. Por lo tanto, estudios recientes se han dirigido al desarrollo de nuevos catalizadores rentables y que sean activos a bajas temperaturas.

A menudo, la oxidación de CO también es considerada una reacción modelo interesante para otras reacciones de oxidación. La publicación sobre el tema de oxidación catalítica de CO ha venido en ascenso y de forma exponencial en los

últimos años, como es reportado por la página “web of science” (Gráfico 1.1). Esta información, indica que la comunidad científica sigue investigando sobre este tema, ya sea sintetizando nuevos catalizadores o mejorando los parámetros de la reacción.

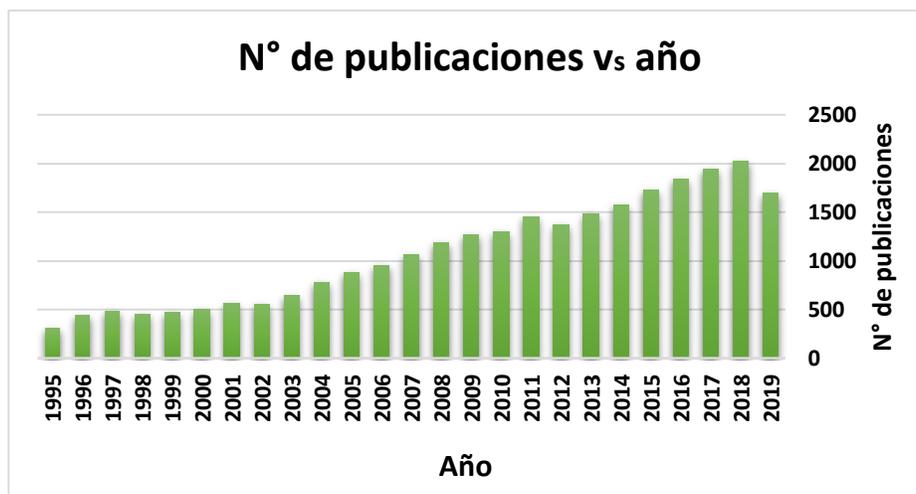


Gráfico 1.1. Tendencia del número de publicaciones en los últimos años con respecto a la oxidación catalítica de monóxido de carbono.

1.4.3 Catalizadores usados en la oxidación catalítica de CO

El diseño de catalizadores, los cuales puedan ser usados en aplicaciones ambientales, ha sufrido un crecimiento exponencial en las últimas décadas, debido a los enormes problemas de contaminación que se están viviendo a nivel global. El diseño de estos catalizadores tiene como objetivo el uso de una vía química alternativa más eficiente energéticamente, para procesos de interés ambiental. Estos catalizadores deben aumentar la velocidad a la que el sistema se mueve hacia el equilibrio termodinámico. Además, dentro del diseño de estos materiales se busca una alta actividad y selectividad hacia moléculas objetivo. En el caso de la oxidación catalítica de CO, se pueden asignar tres clases de catalizadores.

En la primera clase, se encuentran los catalizadores más estudiados y famosos, los cuales corresponden a los metales preciosos, debido a que son ampliamente usados

para activar reacciones catalizadas en la superficie, como es el caso de la oxidación de CO, principalmente porque tienen una alta probabilidad de disociación y muy baja energía de adsorción. Los metales preciosos son caracterizados por sus bandas "d" medio llenas que les permite tener la mayor actividad en comparación con otros metales. Así, los metales del grupo del platino, como el platino, el paladio y el rodio, son considerados los catalizadores de metales de transición más eficientes, debido a su capacidad para disociar el oxígeno molecular a baja temperatura y para unirse fuertemente tanto con oxígeno atómico como con CO.⁷⁹ Este tipo de catalizadores presentan altas actividades catalíticas entre 150 y 250 °C, además de una alta resistencia a la sinterización y buena tolerancia al agua.⁸² En los últimos años se ha venido reportando el uso de oro en la oxidación de CO, mostrando una alta actividad a bajas temperaturas (cerca de la temperatura ambiente).⁸⁷ La máxima actividad en la oxidación de CO, se ha alcanzado con nanopartículas de oro (<5 nm de tamaño) soportadas sobre óxidos metálicos fácilmente reducibles como CeO₂, Fe₂O₃ y TiO₂.⁸⁸⁻⁸⁹

Para mejorar la actividad catalítica de los metales preciosos, una amplia investigación se ha hecho en el uso de soportes, para mejorar la dispersión de las nanopartículas, además de obtener un efecto sinérgico, entre el soporte y las nanopartículas, que potencialicen la actividad catalítica en la oxidación de CO. Los principales soportes que se han estudiados han sido a base de óxidos metálicos, alúmina, y otros soportes mesoporosos.⁹⁰ Sin embargo, aunque estos catalizadores muestran una alta eficiencia en la oxidación de CO, el precio de estos metales nobles y su disponibilidad restringida no hace que sea económicamente razonable su uso en sus amplias aplicaciones. Por ejemplo, el paladio y platino tienen reservas limitadas y precios altos. Además, pueden sufrir procesos de desactivación en presencia de azufre.

La preparación de catalizadores más económicos, asequibles y más baratos es de gran importancia. Por ello, existen varios trabajos enfocados en reducir el porcentaje

de metales preciosos en los catalizadores, combinándolos con metales básicos menos costosos como Zr, Cu, Mn, Ni, Fe, etc.^{91,92,93}

La segunda clase de catalizadores utilizados incluyen varios tipos de óxidos metálicos de Fe, Cu, Mn, Co, Cr, Ni entre otros muchos. Estos óxidos son usados solos o en combinación con otros metales, ya sea formando óxidos dobles, o compositos.⁹⁴ Existe una amplia gama de catalizadores de óxido de metal conocidos, que inician la reacción de oxidación de CO, como metales base, semiconductores, materiales de estructura de espinela, hopcalita, estructuras de perovskita, etc.

El desarrollo de la hopcalita (50% MnO₂, 30% CuO, 15% Co₂O₃ y 5% Ag₂O) fue un trabajo pionero en el campo de la oxidación de CO, usando óxidos metálicos. Este composito fue obtenido por primera vez por Lamb⁹⁵ y pueden llevar a cabo la oxidación de CO incluso a temperatura ambiente. Investigaciones posteriores logran obtener hopcalitas capaces de trabajar a temperaturas más bajas, además tienen una alta durabilidad en la reacción de oxidación de CO, sin embargo, son fácilmente envenenados al contacto con vapores de agua. Este catalizador es muy útil en máscaras de respiradores (por ejemplo, para bomberos, trabajadores de la industria, buzos, etc.), pero no funciona en convertidores catalíticos que funcionan a temperaturas más altas debido a la sinterización y a la presencia de vapores de agua.⁷⁹

Finalmente, la última clase de catalizadores son los materiales soportados. En los cuales se usan materiales de anclaje (soporte) de la fase activa, estos soportes pueden ser tamices moleculares (materiales micro, meso o macroporosos), dentro de los cuales tenemos nanotubos de carbonos, arcillas, carbón activado, zeolitas, sílice porosa (MCM-41, SBA-16, etc), entre otros. El uso de soporte evita procesos de aglomeración de las nanopartículas, por ende, una mejor dispersión de éstas, aumentando los sitios activos en el catalizador.

La oxidación de CO se ve muy afectada por el tamaño del cristal del catalizador y, en general, el grado de oxidación del CO aumenta al reducir el tamaño del cristal del catalizador hasta un cierto límite de tamaño (Figura 1.4). El tamaño del cristal

del catalizador altera el límite de contacto entre el catalizador y el soporte, que se considera uno de los factores más críticos en la oxidación de CO.⁷⁹ Por lo anterior, el uso de soportes representa una ventaja notable, comparado con el uso de nanopartículas al desnudo.

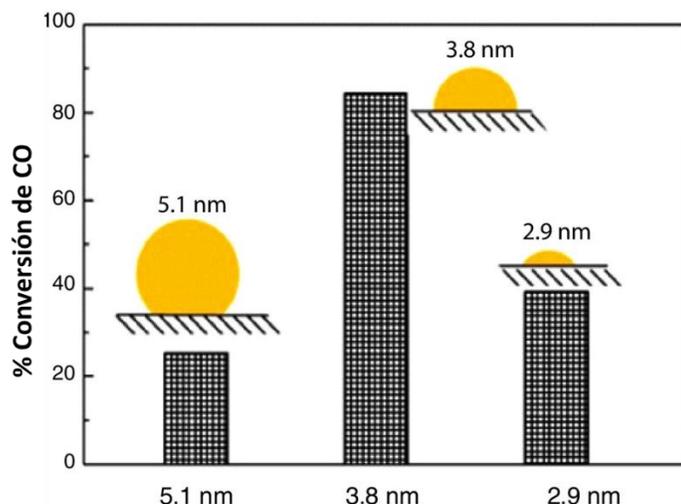
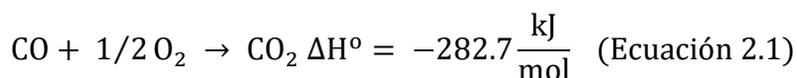


Figura 1.4. Efecto del tamaño del cristal en el % de conversión de CO.⁹⁶

Otra ventaja del uso de soportes, es la recuperación del catalizador, y la disminución de la fase activa, sobre todo cuando se usan metales preciosos, lo cual disminuye el costo de los catalizadores. Además, se ha encontrado que algunos soportes pueden estar involucrados en los procesos de oxidación, generando un efecto sinérgico en la reacción.

1.4.4 Mecanismo de la oxidación catalítica de CO usando Co_3O_4 como catalizador.

Aunque la oxidación del CO en presencia de O_2 se considera relativamente simple, a lo largo de los años se han propuesto más de 20 pasos mecanísticos que pueden llegar a ocurrir en esta reacción. Desde un punto de vista termodinámico, la reacción de oxidación de CO es muy lenta a condiciones ambiente (Ecuación 2.1).



Los materiales basados en óxidos por lo general poseen una química de superficie compleja, y su reactividad depende en gran medida de las caras cristalinas (crecimientos preferenciales en un plano), morfologías y tamaños de cristal.⁹⁷ En el

caso del Co_3O_4 , debido a la complejidad de la estructura espinela y la diversidad de estructuras superficiales del Co_3O_4 , es difícil identificar experimentalmente a nivel molecular los sitios activos para el mecanismo de oxidación de CO. En sí, el mecanismo de oxidación usando como catalizador el Co_3O_4 , aún no es claro del todo, pero se propone que sigue el mecanismo de Mars-van Krevelen.

A lo largo de los últimos años se han propuesto diversos mecanismos, basándose en resultados experimentales y cálculos teóricos. Uno de los mecanismos propuestos basado en el estudio de isótopos, mostró que el oxígeno que participa en la oxidación del CO proviene del oxígeno unido a la superficie del Co_3O_4 .⁹⁸ Lo cual con lleva los siguientes pasos: (1) el CO se adsorbe en un sitio superficial de Co^{3+} , (2) el CO adsorbido reacciona con un átomo de oxígeno unido al Co^{3+} , formando así una molécula de CO_2 , la cual es desorbida rápidamente; (3) el sitio parcialmente reducido (Co^{2+}) puede sufrir reacciones diferente, (a) una de ellas puede suceder con el oxígeno, ya que éste puede unirse a ese sitio y “reoxidar” al Co^{2+} regenerando al Co^{3+} inicial. (b) el CO puede adsorberse en ese sitio y, por lo tanto, desactivarse. Es posible que el CO adsorbido se disocie o sufra una reacción de desproporción, es decir una vez esté adsorbido, reaccione con otro CO para formar CO_2 y C ($2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{C}$). Y finalmente, (4) el CO_2 en fase gaseosa puede reaccionar con la superficie oxidada, para formar una especie de carbonato. El carbonato puede intercambiar oxígeno con la superficie del Co_3O_4 y desorberse como CO_2 nuevamente.⁹⁸ Otros autores han propuesto diferentes mecanismos basados en mediciones de FT-IR *in situ*.⁹⁹ Basados en estos resultados, estos autores proponen que el CO se adsorbe en átomos de Co^{2+} , posteriormente el CO adsorbido interactúa con un átomo de oxígeno unido a un átomo vecino de Co^{3+} en una reacción fuertemente exotérmica, formando CO_2 vibracionalmente excitado. El átomo de oxígeno que se perdió se reemplaza por oxígeno molecular presente en el medio de reacción, reoxidando al Co^{2+} a Co^{3+} . El CO puede adsorberse en un sitio vecino de Co^{2+} , en cuyo caso se mantiene el ciclo catalítico. Si el sitio de Co^{3+} está bloqueado

por la adsorción de una o más moléculas de CO o por el CO_2 formado en la reacción, entonces el catalizador se considera envenenado.

Por otro lado, muchos trabajos teóricos se han enfocado en estudiar los mecanismos cuando el CO y el O_2 interaccionan con ciertos planos cristalinos del Co_3O_4 como (110), (001) y (111).⁹⁷ Los últimos trabajos en este campo, mostraron que usando cálculos de la teoría funcional de densidad extensa (DFT),⁹⁷ se logró identificar el mecanismo de reacción, a través del análisis de la energía de las reacciones elementales sobre Co_3O_4 , con crecimientos preferenciales en planos como (110), (110), (111) y (100), los cuales son superficies comúnmente expuestas del Co_3O_4 . El mecanismo propuesto indica que: (1) Co^{3+} es el sitio activo en lugar de Co^{2+} y (2) el oxígeno de superficie tricoordinado (O_{3c}) con tres Co^{3+} puede ser ligeramente más reactivo que los otros dos tipos de oxígeno de la red, es decir, el oxígeno dicoordinado (O_{2c}) unido con un Co^{2+} y un Co^{3+} , y el oxígeno tricoordinado unido con un Co^{2+} y dos Co^{3+} (Figura 1.5).

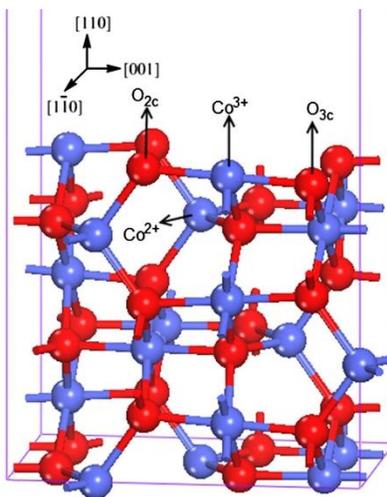


Figura 1.5. Vistas laterales de las superficies ideales de Co_3O_4 (110).⁹⁷

Teniendo en cuentas estos resultados teóricos, el mecanismo propuesto se muestra en la Figura 1.6. Siguiendo el mecanismo de Mars-van Krevelen, el CO es adsorbido en un sitio Co^{3+} , posteriormente el CO adsorbido interacciona con un oxígeno vecino (O_{3c}) para formar $\text{CO}_2^{\delta-}$. El CO_2 es desorbido y genera un sitio vacante de oxígeno en la superficie y a su vez una reducción del Co^{3+} a Co^{2+} . En este punto el oxígeno

molecular puede adsorberse en este sitio vacante, regenerando el Co^{3+} , que puede a su vez adsorber otra molécula de CO. El O_2 adsorbido puede disociarse, dando cavidad a que el CO adsorbido reaccione con un "O" para formar otra molécula de CO_2 .

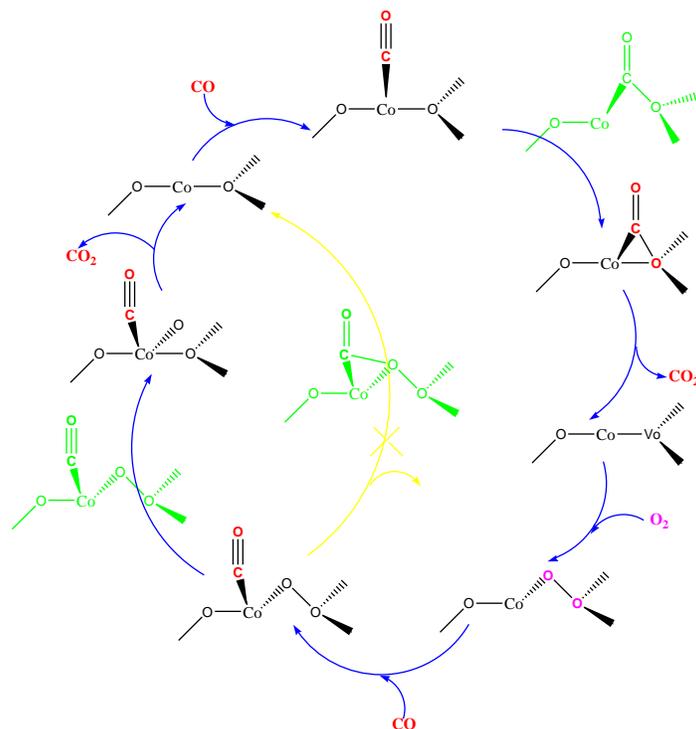
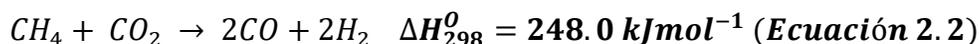


Figura 1.6. Ciclo de reacción de oxidación de CO por O_2 en la superficie de Co_3O_4 (1 1 0), en el sitio de oxígeno de tres coordenadas siguiendo el mecanismo de Mars-van Krevelen. Las líneas azules representan la vía preferida, las líneas rojas no las favoritas. Los estados en verde son los estados de transición.⁹⁷

1.4.5. Metano y dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases de efecto invernadero, pero también es una fuente natural de carbono. Esto ofrece varias rutas para generar combustibles útiles y productos químicos al tiempo que contribuyen a la reducción de las emisiones de CO_2 . Por otro lado, el metano (CH_4) recientemente se ha convertido en uno de los recursos energéticos preferido, debido al descubrimiento de abundantes reservas de gas, y también de ser producido masivamente por la descomposición anaeróbica. Ambos gases deben reducirse para contrarrestar el

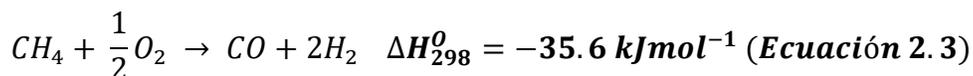
calentamiento global y el cambio climático, ya que el CH₄ es 21 veces más potente que el CO₂ para generar un aumento en la temperatura atmosférica. Lo mencionado anteriormente, genera una gran motivación para el estudio de la reacción de reformado de metano en seco (Ecuación 2.2), el cual es un proceso endotérmico y requiere un aporte de energía para mantener la reacción.



El reformado de metano en seco (DRM por sus siglas en inglés) ha ganado mucha atención en los últimos años por su notable rendimiento.¹⁰⁰ Convierte CH₄ y CO₂ en gas de síntesis o gas de síntesis (CO + H₂), con una relación H₂/CO cercana a uno. La reacción DRM no sólo utiliza CO₂ y CH₄ para reducir la emisión de gases de efecto invernadero, sino que también produce importante gas de síntesis, que es un recurso para la fabricación de productos útiles de valor agregado,¹⁰¹ como hidrocarburos de cadena larga o productos químicos oxigenados como el ácido acético, dimetiléter y oxo-alcoholes. Además, la relación H₂/CO podría ajustarse convirtiendo CO con H₂O en CO₂ y H₂ en un paso adicional de la reacción “water-gas shift” para llegar a una relación H₂/CO de 2.0 para obtener metanol y/o usarse en la síntesis de Fischer-Tropsch. DRM no se considera como un proceso industrialmente maduro, a pesar de su aparente economía y beneficios medioambientales. El principal obstáculo que impide la comercialización de DRM es que la formación y sinterización de carbono desactiva rápidamente los catalizadores convencionales. Por lo tanto, se debe continuar e intensificar una investigación sobre el catalizador DRM.

Un número de investigadores se han dedicado intensamente al estudio de catalizadores altamente activos y estables para DRM. Entre los diversos tipos de catalizadores que se han estudiado ampliamente son los metales nobles, metales de transición, catalizadores soportados, tipo espinela, perovskita y catalizadores mesoporosos, entre otros. De hecho, estos estudios han logrado mejorar el rendimiento catalítico.

Este proceso tiene ventajas considerables: (i) es una ruta atractiva hacia la mitigación de CO₂, (ii) conversión de metano y (iii) una relación H₂/CO de aproximadamente uno. Por otro lado, el gas de síntesis puede obtenerse mediante reformado oxidativo parcial de CH₄ (POM, por sus siglas en inglés), de acuerdo con la siguiente reacción:



En general, la generación de gas de síntesis puede provenir de reacciones que incluyen el reformado autérmico de metano (ATR, por sus siglas en inglés), reformado de metano con vapor de agua (SMR), reformado de metano en seco (DMR), la oxidación parcial de metano (POM) o una combinación de ellas: SMR DMR, SMR/ATR, DMR/POM.¹⁰²

El reformado de metano seco (DRM) combina CH₄ y CO₂ generando monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Es por eso que el DRM ha recibido un mayor interés porque es un proceso atractivo y prometedor para la conversión de gases de efecto invernadero en gas de síntesis (gas de síntesis) o como un proceso previo a la fabricación de numerosos productos químicos. Actualmente hay dos cuestiones clave que deben abordarse para optimizar el proceso DRM pensando en aplicaciones industriales: I) Mejorar la activación de CH₄ y CO₂, ya que estas moléculas son muy estables, con alta energía de disociación: 435 (H-CH₃) y 526 (O-CO) kJ·mol⁻¹, respectivamente.¹⁰⁰ II) Mitigar la desactivación del catalizador por deposición de carbono, el cual aumenta a altas temperaturas (mayores de 800 K) necesarias para activar la reacción. La formación de carbono es la razón más importante para la desactivación total del catalizador en el DRM.¹⁰³ Para mitigar este problema, los informes se han centrado en utilizar soportes apropiados para depositar nanopartículas de los catalizadores.¹⁰⁴ Esto puede reducir la formación de carbono filamentoso responsable de la desactivación de los catalizadores y mejorar su estabilidad en los procesos de sinterización.¹⁰⁵ Las arcillas han sido ampliamente estudiadas como soportes eficientes de partículas metálicas u óxidos metálicos.

Capítulo 2

Problemas a resolver

En este capítulo, se describirán los problemas a resolver, es decir el planteamiento de problema, la hipótesis para resolver el problema, y los objetivos planteados para llevarlo a cabo.

Capítulo 2. Problemas a resolver

1.1 Planteamiento del problema

El uso de las nanopartículas en varios campos de la investigación como la catálisis, se ha extendido enormemente en los últimos años; principalmente por las propiedades que trae consigo la reducción a escala nanométrica de las partículas de catalizadores. Una de esas propiedades es su aumento del área superficial, lo que genera un aumento en los sitios activos para llevar a cabo la catálisis. Específicamente, la oxidación catalítica de monóxido de carbono y reformado de metano en seco, las cuales son consideradas reacciones muy importantes en la mitigación de gases contaminantes y de potencial efecto invernadero. La actividad catalítica en estas reacciones está fuertemente influenciada por el tamaño de las partículas de la fase activa. Por lo cual, el uso de nanopartículas en esta reacción trae consigo mayor actividad catalítica, y temperaturas de oxidación más bajas. Por ello, se han utilizados nanopartículas de metales preciosos como rodio, oro, platino entre otros, sin embargo, el uso de estos materiales, tiene como inconvenientes, primero que estos metales nobles son costosos, tienen baja disponibilidad, sufren procesos de envenenamiento en presencia de azufre, y sus rangos de operación son estrechos.

Como alternativa se ha presentado el uso de nanopartículas de óxidos metálicos como el Co_3O_4 o CuO , sin embargo, al aumentar la temperatura, las nanopartículas de estos óxidos tienden a aglomerarse, y por ende a disminuir su actividad catalítica, además de sufrir procesos de desactivación por la formación de fases menos activas como el CoO o deposición de carbono en la superficie. Una de las formas de prevenir estos procesos es usando un soporte que las mantenga “aisladas” e inhiba su aglomeración o desactivación, conforme se aumenta la temperatura y se evapora el solvente en el proceso de síntesis o dentro de la reacción catalítica.

Dentro de los muchos soportes que se han usado en los últimos años, se encuentran los materiales arcillosos como la halloysita, la cual es un aluminosilicato, cuya característica principal es su morfología tubular, semejante a la de los nanotubos de carbono, lo cual ofrece gran superficie, química de superficie y una topología favorable, que permiten el anclaje de nanopartículas como las del Co_3O_4 o CuO . Otras de sus ventajas son su baja toxicidad y procesos de síntesis baratos, comparados con los nanotubos de carbono, ya que la halloysita es un material natural y abundante, con sitios de extracción en varios países. Además, se han informado ventajas sobre los nanotubos de carbonos, sobre todo en la estabilidad química de nanopartículas depositadas. Por ejemplo, reportes han mostrado que algunos óxidos soportados sobre halloysita, presentaron mayor estabilidad química bajo condiciones de oxidación de agua, comparando con aquellos que fueron soportados sobre nanotubos de carbono.

Aunque, la halloysita tiene menor densidad de grupos hidroxilo en su superficie debido a su morfología tubular, comparada con otros tipos de silicatos laminares como la caolinita y montmorillonita, en vez de ser una desventaja, reportes han mostrado que esta baja densidad de grupos hidroxilo en su superficie externa provoca una mejor dispersión de diferentes óxidos. Como la mayoría de soportes, la halloysita ofrece además como ventajas el uso de cantidades catalíticas, fácil recuperación del medio de reacción y altas velocidades de recambio, condiciones experimentales suaves, entre otras, lo cual ha llevado que estos nanocomposito puedan ser integrados a tecnologías amigables con el medio ambiente.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en este trabajo se planteó el uso de halloysita por todas sus propiedades y ventajas, como soporte para el anclaje de nanopartículas de Co_3O_4 y CuO . Debido a que estos óxidos se presentan como una alternativa catalítica en la oxidación de monóxido de carbono y reformado de metano en seco, ya que no son costosos, baja toxicidad, y poseen un intervalo de operación de trabajo más amplio. De este modo, generar nanocomposito tipo Co_3O_4 -HNTs y CuO -HNTs

podría proporcionar una mayor cantidad de sitios activos para las reacciones catalíticas de en rangos de temperatura más amplios.

1.2 Hipótesis

Al tener las nanoestructuras ancladas sobre nanotubos de halloysita, la aglomeración de nanopartículas de óxidos como Co_3O_4 y CuO podría ser evitada, aumentando el número de sitios activos, además teniendo en cuenta la morfología tubular hueca y las distintas características químicas de las paredes exterior e interior de los nanotubos de carbono, se podría tener control de tamaño y morfología de las nanopartículas de Co_3O_4 y CuO . Una vez depositadas nanopartículas sobre nanotubos de halloysita, éstas tendrán muchos sitios activos para llevar a reacciones catalíticas como la oxidación de CO y reformado de metano en seco. Además, al estar ancladas en un soporte, conforme aumente la temperatura las reacciones catalíticas continuarán, debido a que, al estar aisladas las nanopartículas, menguarán los procesos de sinterización, logrando mayores intervalos de operación.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Preparar catalizadores bifuncionales en la oxidación catalítica de monóxido de carbono y reacciones de reformado de metano para la producción de hidrógeno. En particular, se pretende obtener nanocompositos, hechos a base de óxidos metálicos como Co_3O_4 y CuO depositados en nanotubos de halloysita, así como compositos basados en Co_3O_4 y CuO ; y posteriormente, evaluar su actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono y metano, así como en la reacción de reformado de metano en seco.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar metodologías eficientes para preparar nanoestructuras de óxidos metálicos tales como Co_3O_4 y CuO , así como nanocompositos de HNTs decorados con nanopartículas de Co_3O_4 y CuO (Co_3O_4 -HNTs y CuO -HNTs) y compositos Co_3O_4 - CuO .
- Realizar la caracterización de los nanomateriales obtenidos anteriormente por ATR-FT, Raman, DRX, UV-vis, y XPS para conocer su estructura, propiedades ópticas y naturaleza fisicoquímica.
- Determinar, además, mediante el uso de técnicas como XPS, Raman, SEM-EDS y TEM, el anclaje efectivo y distribución homogénea de las nanopartículas de Co_3O_4 y CuO sobre los nanotubos de halloysita, es decir la formación de los nanocompositos.
- Determinar la estabilidad térmica de los nanotubos de halloysita desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$.
- Evaluar las propiedades catalíticas de cada sistema en la oxidación de monóxido de carbono y reacciones de reformado de metano para la producción de hidrógeno, esperando observar una modificación en estas propiedades, derivada del efecto sinérgico del uso de nanopartículas y un soporte (nanotubos de halloysita).
- Evaluar las propiedades catalíticas de cada sistema en dos importantes procesos: 1) la oxidación de monóxido de carbono y 2) reacción de reformado de metano para la producción de hidrógeno; se espera observar una modificación en las propiedades catalíticas, derivada del efecto sinérgico del uso de nanopartículas y un soporte (nanotubos de halloysita).
- Evaluar el efecto en la actividad catalítica de diferentes variables como la cantidad de catalizador, temperatura, flujos de los gases, presencia y ausencia de diferentes gases como CH_4 , CO_2 , CO y O_2 , en la actividad catalítica de la oxidación de CO y la producción de hidrógeno mediante el reformado de metano.

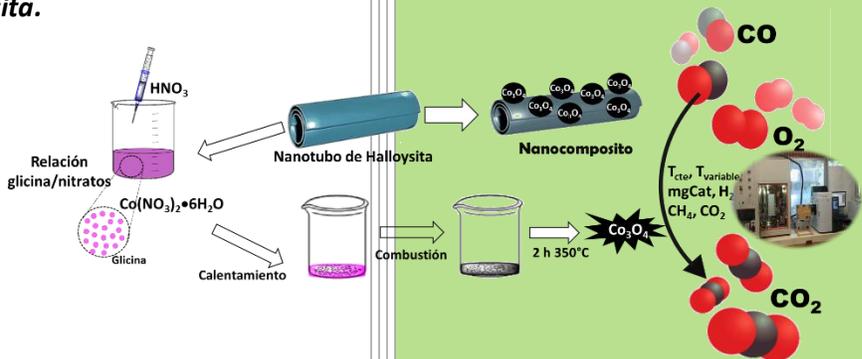
Problemas a resolver

- Evaluar la actividad catalítica de los compositos sintetizados en la oxidación de CO en cinco ciclos catalíticos consecutivos a diferentes temperaturas de reacción.
- Evaluar la tolerancia de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs al envenenamiento con azufre a diferentes temperaturas, mediante la interacción de los catalizadores con H_2S y siguiendo el proceso mediante DRX, SEM-EDS y XPS.
- Determinar la influencia del oxígeno en la formación de carbono en los catalizadores durante la reacción de reformado de metano.

Capítulo 3

Metodología experimental

En este capítulo, se describirá la metodología, materiales y equipos usados para la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los diferentes composites basados en cobalto, cobre y halloysita.



Capítulo 3. Metodología experimental

3.1 Reactivos y equipos usados para la caracterización de los materiales sintetizados

A continuación, se indica la marca y la pureza de cada uno de los reactivos empleados para la realización del presente trabajo:

- Halloysita, $H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, d:2.53)
- Glicina, $C_2H_5NO_2$ (Aldrich 99%)
- Nitrato de cobalto, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fermont 99.6%)
- Agua desionizada (resistividad de 13 $M\Omega$ -cm)
- Ácido nítrico diluido, HNO_3 (J.T. Baker, 64.7%)
- Sulfato de cobre, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (J.T. Baker, 100.4%)
- L-Ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$ (Sigma-Aldrich, 99%)
- Hidróxido de sodio, $NaOH$ (J.T. Baker, 98.15%)
- Etanol, C_2H_5OH (Analytika, 99.5%)
- Monóxido de carbono, CO (Mezcla 5% CO , 95% N_2 , Praixer)
- Oxígeno (Praxair grado 2.6)
- Metano (Praxair grado 5.0)
- Dióxido de carbono (Praxair grado 3.0)

A continuación, se enlista el material y equipos utilizados para la síntesis de los materiales:

- Mufla, Barnstead Thermolyne modelo 1300 Furnance
- Crisoles de alúmina
- Agitador magnético
- Centrífuga, Hanil Science Industrial modelo Fleta 5

- Termómetro
- Ultrasonido

3.2 Síntesis de óxido de cobalto de valencia mixta (Co_3O_4)

Para la obtención de nanopartículas de Co_3O_4 se llevó a cabo el método de combustión, para ello, se usó 1.46 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y diversas concentraciones de glicina, con el fin de obtener una mezcla de Co^{2+} y Co^{3+} , y garantizar que la fase mayoritaria fuera el óxido mixto Co_3O_4 . Ambos polvos se disolvieron en un volumen de agua desionizada determinado, bajo agitación vigorosa; luego se adicionaron 3 mL de HNO_3 y se comenzó con el calentamiento de la mezcla de reacción, hasta que toda el agua se evaporó y se formó un gel púrpura. Por último, se llevó a cabo la combustión de la materia orgánica y se obtuvo un sólido negro, el cual fue posteriormente calcinado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, para garantizar la oxidación de materia orgánica proveniente de los precursores (Figura 3.1).

En la tabla 3.1, se muestran los experimentos realizados para la obtención de Co_3O_4 . La composición inicial de la solución que contenía nitrato de cobalto y glicina se derivó de las valencias oxidantes y reductoras totales del oxidante y el combustible utilizando los conceptos de química del propulsor.¹⁰⁶ El carbono, el hidrógeno y el cobalto se consideraron especies reductoras con valencias correspondientes de +4, +1 y +2, respectivamente. El oxígeno se consideró un elemento oxidante con valencia de -2, y el nitrógeno se consideró 0. Las valencias calculadas totales de nitratos metálicos por suma aritmética de las valencias oxidantes y reductoras fueron de -10. La valencia calculada de glicina fue +9. La composición estequiométrica de la mezcla redox de glicina-nitrato exigió la presencia de $1(-10) + n(+9) = 0$, o $n = 1.11$ mol en la reacción.

Tabla 3.1. Experimentos realizados para la obtención de óxido de cobalto mixto por el método de combustión.

| Nombre | Cantidad glicina (g) | Cantidad $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (g) | Cantidad HNO_3 (mL) | Relación Glicina/ NO_3^- |
|--------|----------------------|---|------------------------------|-----------------------------------|
| CD-5 | 0.30089 | 1.4565 | 0 | 0.8 |
| CD-1 | 0.490942 | 1.4565 | 3 | 1.3 |
| CD-4 | 1.50000 | 1.4565 | 3 | 4.0 |
| CD-3 | 2.00000 | 1.4565 | 3 | 5.4 |
| CD-2 | 2.50000 | 1.4565 | 3 | 6.6 |

3.3 Síntesis del óxido cuproso (Cu_2O) y óxido cúprico (CuO)

Para la síntesis de Cu_2O se partió de sulfato de cúprico en una concentración de 0.5 M contenidos en 10 mL de agua, posteriormente se agregó 20 mL de una solución 0.5 M de NaOH, con agitación contante, y finalmente se le agregó 25 mL de una solución 0.1 M de ácido ascórbico añadidos gota a gota con agitación constante durante de 30 minutos, donde se pudo observar un cambio de coloración de blanco, pasando por verde, hasta finalmente obtenerse un precipitado color naranja; el producto obtenido se lavó con agua destilada y etanol, y se secó a 60 °C. La caracterización del Cu_2O nanoestructurado se puede observar en el Anexo 1.

Para llevar a cabo la síntesis de CuO se partió de la muestra de Cu_2O nanoestructurado, el cual fue calcinado a 375 °C durante 3 horas en una mufla, después del tratamiento térmico se obtuvo un sólido de color negro, correspondiente al óxido cúprico. Tanto el Cu_2O , como el CuO se caracterizaron por DRX, Raman, IR, UV-Vis, TEM, SEM-EDS y XPS.

3.4 Síntesis de las compositos de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4$

Para la síntesis del composito de $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CuO}$, primero se sintetizó el composito de $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Cu}_2\text{O}$, para la cual se partió de la muestra de Co_3O_4 previamente sintetizada por el método de combustión y se llevó a cabo el anclaje del Cu_2O sobre este material.

Se probaron distintas metodologías que incluían el uso de glucosa como agente reductor, pretratamientos como uso de ultrasonido y largos periodos de agitación. Sin embargo, no se logró obtener el compuesto por ninguna de las metodologías de las anteriores, por lo cual se cambió de agente reductor, y se prosiguió con el uso de ultrasonido y agitación. La metodología que se usó para obtener finalmente el compuesto fue la siguiente: 0.1 g de Co_3O_4 se dispersó en 10 mL de agua, y se le agregó 0.2081 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8.3×10^{-4} mol), para mantener una relación 1:1 entre el Cu_2O y el Co_3O_4 . Esta mezcla se colocó a sonicar por una hora y posteriormente una agitación vigorosa y constante por 3 horas. Después de la agitación, se agregó 10 mL de una solución 0.5 M de NaOH, seguido de 10 mL de una solución 0.1 M de ácido ascórbico gota a gota durante media hora, con agitación constante. El producto obtenido se lavó con agua destilada y etanol, y se secó a 60°C (Figura 3.1). El polvo de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$ obtenido se caracterizó por DRX, Raman, IR, UV-Vis, TEM, SEM-EDS y XPS, la cual es discutida en la sección de anexos (Anexo 2).



Figura 3.1. Procedimiento experimental para la obtención del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$.

Finalmente, el compuesto de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ se obtuvo a partir de la muestra $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$, el cual fue calcinado a 375°C durante 3 horas en la mufla. Después del tratamiento térmico se obtuvo un sólido completamente de color negro, correspondiente a la mezcla de los dos óxidos. El polvo obtenido de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ se caracterizó por DRX, Raman, IR, UV-Vis, TEM, SEM-EDS y XPS.

3.5 Síntesis de los nanocompositos Co_3O_4 y CuO depositados sobre nanotubos de halloysita (Co_3O_4 -HNTs y CuO -HNTs)

- Co_3O_4 -HNTs

En el caso de la muestra de Co_3O_4 -HNTs se utilizó la relación 1.3 Gly/ NO_3^- correspondiente a la muestra CD-1 (Tabla 3.1), ya que como se verá más adelante, con esta relación se logró obtener Co_3O_4 de forma pura. Las cantidades de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y glicina, se disolvieron en un volumen de agua desionizada determinado, bajo agitación vigorosa, además se adicionó 0.05 g de halloysita y luego se adicionaron 3 mL de HNO_3 . La mezcla de reacción fue calentada hasta la combustión de la misma. Finalmente, el polvo obtenido fue calcinado a 350°C durante 2 horas (Figura 3.1).

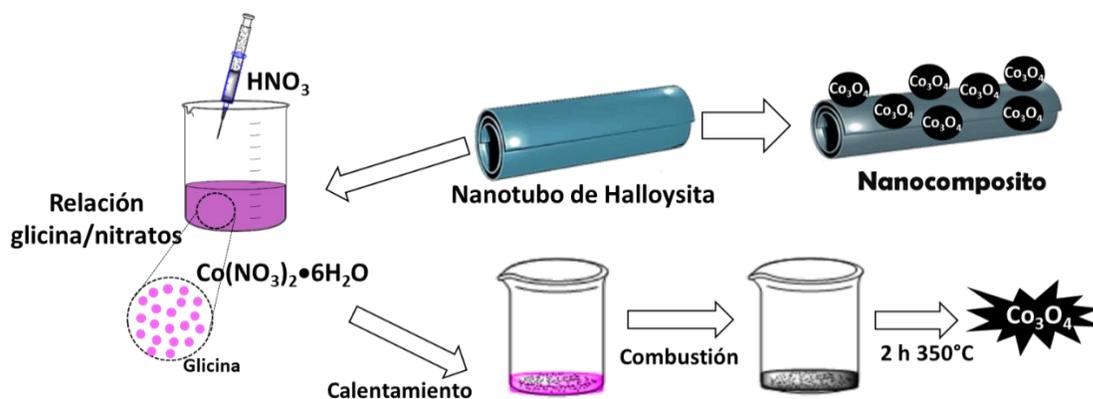


Figura 3.2. Esquema general para la obtención de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs.

- Cu_2O -HNTs y CuO -HNTs

Para la síntesis de Cu_2O -HNTs se adicionó 1.0 g de halloysita y 0,25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada bajo agitación constante durante 72 horas. Después de transcurrido el tiempo de impregnación se realizó el procedimiento de la misma manera que para obtener nanopartículas de Cu_2O (Figura 3.3).

Para obtener CuO -HNTs se partió del nanocomposito de Cu_2O -HNTs, el cual se colocó en un crisol de alúmina y se sometió a tratamiento térmico a 375°C durante dos horas, para obtener finalmente un sólido gris.

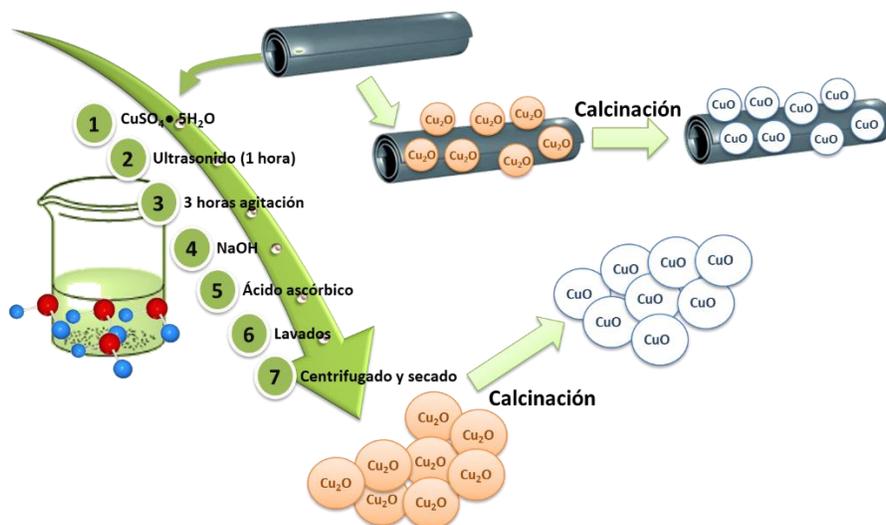


Figura 3.3. Esquema general para la síntesis de Cu_2O , CuO , Cu_2O -HNTs y CuO -HNTs.

3.5 Equipos usados para la caracterización de los materiales sintetizados.

- ✓ Para la medición de los espectros de absorción electrónica, por medio de la técnica de reflectancia difusa, en la región ultravioleta-visible, se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (Ocean Optics CHEM-2000) equipado con una fibra óptica de doble trayectoria, acoplada a una PC. El software que se usó para el registro de los espectros es el OOIBase32, version 1.0.0.8, de Ocean Optics Inc. (1999).
- ✓ Los espectros ATR-FTIR fueron medidos en un espectrofotómetro Nicolet iS5 (Thermo Scientific) provisto con un accesorio iD5 ATR. Los espectros en el infrarrojo lejano fueron tomados usando un FT-NIR Spectrum 400 (Perkin Elmer), en un intervalo de medición desde 30 hasta 700 cm^{-1} , y las pastillas se hicieron utilizando polietileno.
- ✓ Los difractogramas de rayos X en polvos se tomaron en un equipo D2 Phaser Bruker, equipado con un detector de ojo de lince, irradiando con la $K\alpha$ del cobre $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. El equipo contiene un filtro de níquel para eliminar la radiación $K\alpha_2$.

- ✓ Los espectros de dispersión Raman fueron obtenidos usando un espectrómetro Raman dispersivo, EZRaman-N (marca Enwave Optronics), equipado con fuente láser con longitudes de onda (λ) de 532 nm. Para detectar la luz dispersada, el equipo tiene un detector con dispositivo de carga acoplada (CCD, de sus siglas en inglés) tipo Synapse®.
- ✓ Las imágenes TEM Y HR-TEM fueron tomadas en un microscopio tipo JEOL 2010 FasTEM a un voltaje de aceleración de 400 KV. Algunas imágenes fueron tomadas en un JEM ARM 200 CF. Todas las imágenes fueron procesadas con el software Digital Micrograph desarrollado por la compañía Gatan, Inc.
- ✓ Las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM), se tomaron en un microscopio marca JEOL 5900LV SEM, usando un voltaje de 20 kV, con detector de electrones secundarios y electrones retrodispersados.
- ✓ La energía de enlace (EE) se identificó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, Surface Analysis, Thermo Scientific) con una fuente monocromática de rayos X Al-Ka (1486 eV) en condiciones de ultra alto vacío ($<10^{-8}$ Torr). Los fotoelectrones emitidos se muestrearon a partir de un área de 600 mm².
- ✓ Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron en un equipo Bel-Japan Minisorp II a 77 K usando la técnica de multipuntos. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas al vacío a 180 °C por 24 horas. El área específica fue determinada usando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- ✓ Los análisis termogravimétricos fueron realizados en una termobalanza Q500HR (TA instruments) en un rango de temperatura, entre 30 y 900 °C. Utilizando una rampa de 3 °C/min bajo una atmósfera de N₂. En un flujo de 40 mL/min.

3.6 Evaluación de la actividad catalítica

3.6.1 Oxidación catalítica de monóxido de carbono:

- ✓ La reacción de oxidación de CO fue evaluada y analizada en un reactor catalítico tubular de flujo continuo Bel-Rea (Bel Japan) usando 20 mg de cada catalizador (Co_3O_4 , Co_3O_4 -HNTs, CuO, CuO-HNTs, Co_3O_4 -CuO). Inicialmente, las muestras fueron limpiadas bajo un flujo de 50 mL min^{-1} de N_2 por 10 minutos. Los análisis dinámicos fueron realizados entre 30 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$, en una mezcla de gases compuesta por 5 % vol O_2 (Praxair, grado 2.6), 5.0 % vol CO y N_2 como balance, con flujo total de 100 mL/min .
- ✓ Para los estudios de re-uso de los catalizadores, se utilizaron las mismas condiciones mencionadas anteriormente en cada ciclo de reacción. En total se realizaron 5 ciclos de reacción para cada catalizador (Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs), cada ciclo tuvo una duración de tres horas y se usaron dos diferentes cantidades de catalizador (3 y 20 mg). En el intervalo de cada ciclo, el reactor fue enfriado con N_2 , una vez alcanzada la temperatura ambiente, se iniciaba nuevamente el siguiente ciclo hasta alcanzar las temperaturas deseadas (130, 150, 180 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$). Posterior a los 5 ciclos de reacción los catalizadores fueron caracterizados usando DRX, IR y SEM.
- ✓ Para los análisis isotérmicos, las muestras fueron analizadas en el mismo flujo de gas a diferentes temperaturas (200- $500 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 3 horas. Las muestras fueron calentadas inicialmente bajo un flujo de N_2 , cuando la temperatura correspondiente fue alcanzada, el flujo de gas fue cambiado de N_2 a una mezcla de gases CO- O_2 - N_2 mencionada anteriormente.
- ✓ La influencia de la cantidad de catalizador se llevó a cabo a temperatura constante (130, 150, 180 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando 20, 10, 5 y 3 mg de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs. Con dos flujos de gases diferentes CO- O_2 - N_2 (64-2-34 y 97-3-0 respectivamente).

Todos los productos gaseosos fueron analizados en un cromatógrafo de gases (GC 2014 Shimadzu), el cual está equipado con detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés), y una columna Carboxen-1000. Después de los ensayos catalíticos las muestras fueron re-caracterizadas por DRX, ATR-FTIR y SEM.

3.6.1 Influencia de la presencia o ausencia de gases como CO, CH₄, O₂ y CO₂ en las reacciones de reformado de metano:

Estos ensayos fueron realizados igualmente en el reactor Bel-Rea, en las mismas condiciones, solo se varió los flujos correspondientes a cada caso de CO, CH₄, O₂ y N₂ como se puede observar en la tabla 3.2. En este caso sólo se usaron los catalizadores con mayor actividad catalítica hacia la oxidación de CO (Co₃O₄ y Co₃O₄-HNTs).

Tabla 3.2. Ensayos realizados para determinar la influencia de diferentes gases en las pruebas catalíticas

| Catalizador | CO | CH ₄ | O ₂ | CO ₂ | N ₂ | Temperatura |
|---|----|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-------------|
| Co ₃ O ₄ y Co ₃ O ₄ -HNTs | 64 | 4 | 2 | 0 | 30 | 30-800 °C |
| Co ₃ O ₄ y Co ₃ O ₄ -HNTs | 95 | 5 | 0 | 0 | 0 | 30-800 °C |
| Co ₃ O ₄ y Co ₃ O ₄ -HNTs | 95 | 5 | 0 | 0 | 0 | 750 °C |
| Co ₃ O ₄ y Co ₃ O ₄ -HNTs | 0 | 5 | 5 | 0 | 90 | 30-700 °C |
| Co ₃ O ₄ y Co ₃ O ₄ -HNTs | 0 | 5 | 0 | 0 | 95 | 30-900 °C |
| Co ₃ O ₄ y Co ₃ O ₄ -HNTs | 0 | 5 | 0 | 5 | 90 | 30-900 °C |

3.3 Estudios de estabilidad de los catalizadores en presencia de H₂S:

Las pruebas en presencia de H₂S se realizaron utilizando una mezcla de H₂S/N₂ a 15 % v/v bajo presión atmosférica, flujo de 40 ml/min durante 3 horas a 150, 300 y 500 °C. Posterior a estos ensayos los sólidos finales fueron caracterizados usando DRX, IR, Raman, XPS y SEM.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo, se describirá la caracterización de los compositos basados en cobalto y cobre, solos y sobre los nanotubos de halloysita y la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de oxidación de monóxido de carbono y la reacción de reformado de metano en seco.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En la primera parte de la discusión de resultados se analizó la caracterización de algunos de los materiales sintetizados en esta tesis (HNTs, Co_3O_4 , CuO , Co_3O_4 -HNTs, CuO -HNTs y Co_3O_4 - CuO). Esta caracterización obtenida sirvió para determinar fases cristalinas presentes, tamaño y morfología de las partículas, el valor de su “band gap”, así como la interacción entre los diferentes óxidos y el soporte de arcilla utilizada. En la segunda parte se tratarán los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación de monóxido de carbono y reformado de metano para la producción de hidrógeno usando los nanocompositos sintetizados previamente.

4.1 Caracterización y estabilidad térmica de los nanotubos de halloysita (HNTs)

La halloysita fue caracterizada ampliamente mediante diversas técnicas. Esta caracterización nos permitió identificar la fase mayoritaria en la muestra, su morfología, además de servir como referencia para los compositos sintetizados posteriormente. En la Figura 4.1 se muestra el patrón de difracción de rayos X de halloysita comercial. Los picos de difracción más importantes pueden ser indexados a la estructura hexagonal del $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, la mayoría de picos de difracción coinciden muy bien con los valores estándar de la Halloysita-7 Å (Los parámetros de red $a = 5.133$, $c = 7.160$; PDF# 029-1487). Un pico ancho a 12.1° correspondiente a 7.3 \AA es asignado a las reflexiones basales de primer orden (001). El pico de mayor intensidad (100) correspondiente a 4.4 \AA es indicativo de la estructura tubular de la halloysita. El pico a 24.6° correspondiente a 3.6 \AA es indicativo de la reflexión basal de segundo orden (002). Sin embargo, hay unos picos de impurezas, dos picos a 15.9 y 26.9° y unos pequeños picos a altos ángulos, indican que la halloysita contiene algunas impurezas, tales como feldespato y cuarzo.

Las micrografías de TEM permitieron observar la morfología tubular, característica de la halloysita, además el ancho medio de los nanotubos oscila de 45 a 70 nm lo

cual es similar a lo reportado, la longitud del nanotubo es variable en la muestra. Las demás técnicas de caracterización mostraron modos vibracionales asociados a la halloysita, así como la presencia de Si, Al y Oxígeno (Anexo 3).

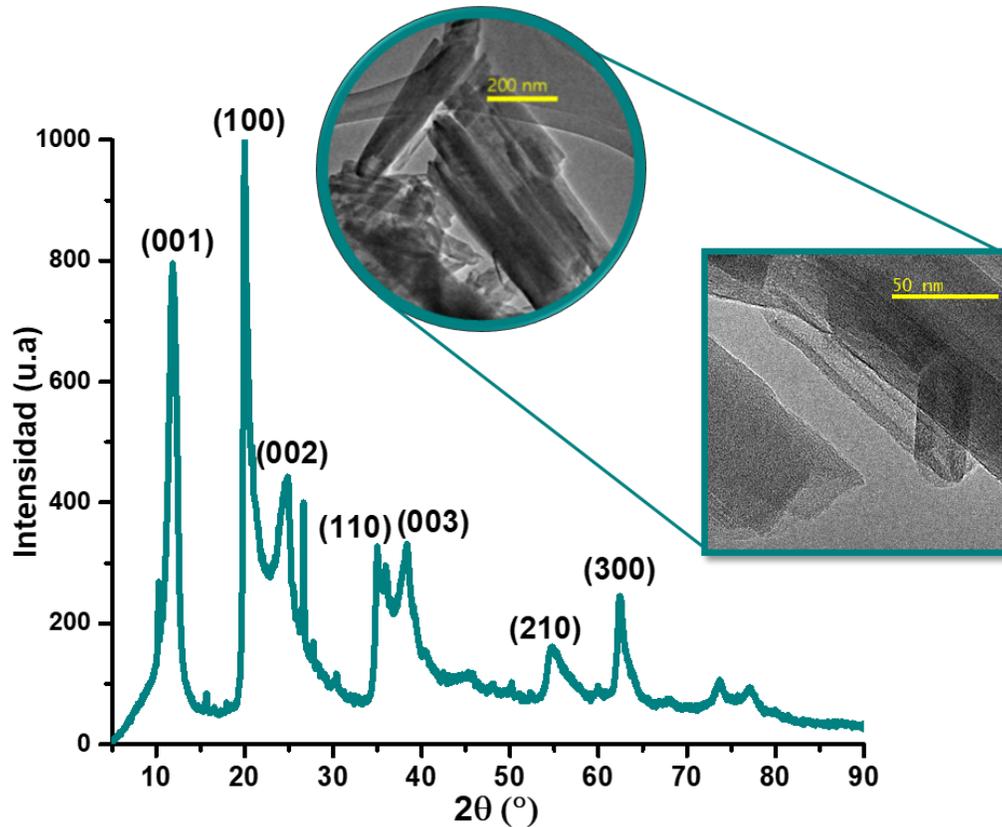


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X e imágenes TEM de halloysita.

4.1.1 Seguimiento del efecto de la temperatura en la estabilidad de la halloysita

Se realizó un seguimiento de la estabilidad térmica de la halloysita mediante DRX, TEM y ATR-FTIR en un rango de temperaturas entre 300 y 900 °C (Figura 4.2). Es posible distinguir dos etapas de acuerdo con la temperatura a la cual se somete la muestra. La etapa de deshidratación de halloysita (10 Å) ocurre en un intervalo de temperatura de 50 a 150 °C. La remoción completa de las moléculas de agua requiere temperaturas cercanas a 450 °C., la cual se conoce como la etapa de deshidroxilación. Esto fue evidente en los espectros ATR-FTIR, donde se evidencia como a medida que la temperatura aumenta, la vibración -OH

desaparece. Inicialmente, no se observaron cambios sustanciales hasta 400 °C. Sin embargo, todas las bandas de absorción de las vibraciones OH (entre 3732 y 3575 cm^{-1}) desaparecen cuando la temperatura aumenta hasta 500 °C, lo que indica que los grupos hidroxilo estructurales de halloysita se eliminaron por completo, lo que está en buen acuerdo con los resultados de DRX, como se verá a continuación.

La Figura 4.2(b) muestra los difractogramas medida que la temperatura incrementa. A 400 °C se observa que la intensidad de las señales es distinta y también la señal del plano (001) es más angosta, con respecto al patrón de difracción de la muestra a temperatura ambiente. Se considera que estos cambios se deben al incremento del grado de cristalinidad ocasionado por la pérdida de moléculas de agua de la intercapa; lo que a su vez proporciona las condiciones necesarias para disminuir el desajuste que existente entre la lámina tetraédrica y la octaédrica. En comparación con la muestra preparada a 500 °C, no se puede ver ninguna diferencia obvia aumentando aún más la temperatura a 900 °C. Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento térmico a $T \geq 500$ °C tiene un impacto significativo en la estructura cristalina de la halloysita.

Adicionalmente se observa que el pico en 26.9° correspondiente a la fase de cristobalita (SiO_2) aumenta su intensidad lo que se puede atribuir a la segregación a partir de halloysita. Además, a 900 °C es evidente otra señal de difracción a 60.12°, que pertenece al plano (211) de la fase de cuarzo.

No se observan diferencias evidentes en las imágenes TEM de la halloysita tratada térmicamente (Figura 4.2c). Todas las muestras de halloysita tienen forma cilíndrica y una zona central transparente que discurre longitudinalmente a lo largo del cilindro, lo que indica que los nanotubos son huecos y abiertos. Este resultado significa que la estructura tubular de la halloysita se mantiene muy bien durante el tratamiento térmico hasta 900 °C, aunque la pared se vuelve amorfa a una temperatura superior a 500 °C.

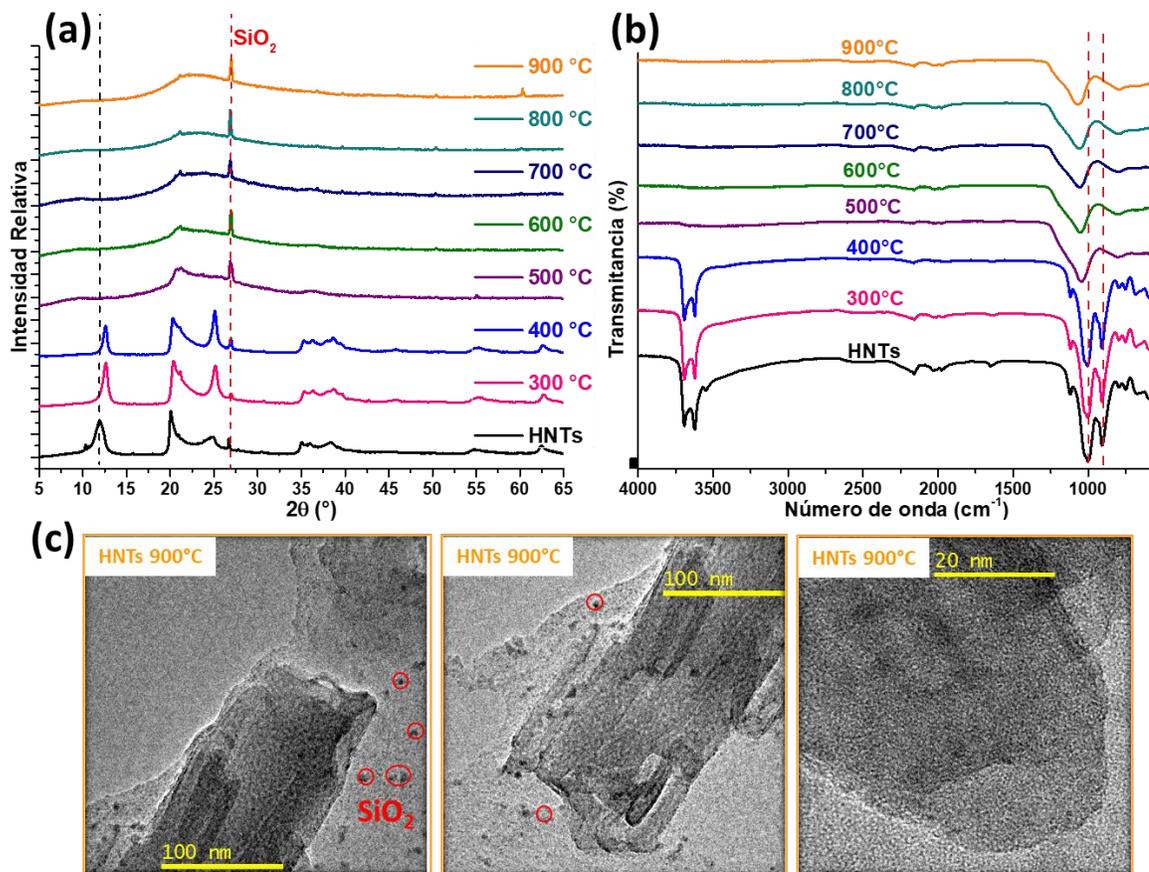
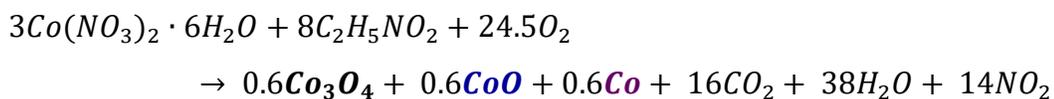
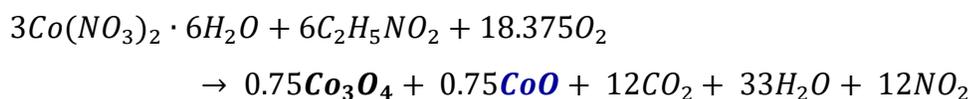
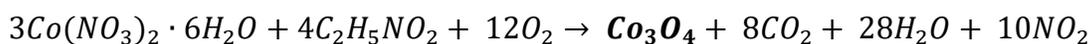


Figura 4.2. DRX (a), espectros ATR-FTIR (b) de halloysita tratada térmicamente entre 300 y 900 °C e imágenes TEM de halloysita después de ser tratada a 900 °C (c).

4.2 Caracterización estructural y morfológica del óxido de cobalto de valencia mixta (Co_3O_4) obtenido por el método de combustión asistido por glicina y nanocomposito con halloysita (Co_3O_4 -HNTs).

Como se mencionó en la parte experimental, se utilizaron diferentes relaciones estequiométricas glicina/nitrato para la obtención de Co_3O_4 . El patrón de difracción de rayos X para estas muestras se observa en la Figura 4.3, donde se confirma la formación de Co_3O_4 o que, además, dependiendo de la variación de la cantidad de glicina (Ver tabla 3.1), también presenta cantidades de Co, CoO y Co_2O_3 formados durante la combustión. En la medida en que aumenta la relación combustible-oxidante, la variación en las concentraciones relativas de diferentes especies químicas de Co^{2+} también aumenta. Este aumento puede atribuirse principalmente

a las diferencias en la temperatura de la llama y también a la naturaleza de las reacciones en el proceso de combustión. Dentro de esas reacciones, se tienen las de reducción, ya que la glicina aparte de actuar como combustible, actúa como agente reductor, llevando al Co^{2+} hasta Co^0 , como se puede observar en el difractograma correspondiente a una relación glicina/nitratos de 6.6 (Figura 4.3). La presencia de Co y CoO indica que la glicina reduce parcial o completamente el óxido de cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$), que se forma por la descomposición del nitrato de cobalto. Las reacciones de combustión con glicina que involucran combinaciones estequiométricas, pobres en glicina y ricas en glicina se pueden representar de la siguiente manera:



Teniendo en cuenta estos resultados, se determinó que con una relación glicina/nitrato de 1.3, se obtiene el Co_3O_4 libre de fases no deseadas como Co, CoO o Co_2O_3 , y por ello se toma como base esta muestra para sintetizar los materiales que contienen Co_3O_4 . De estas muestras se analizaron con más profundidad dos muestras, aquellas con relación 1.3 y 6.6. La primera, debido a que con esta relación es con la cual se obtuvo una fase pura de Co_3O_4 , y la segunda debido a que presentó propiedades magnéticas y catalíticas interesantes. Sin embargo, ésta última se analizará en la sección de anexos (Anexo 4).

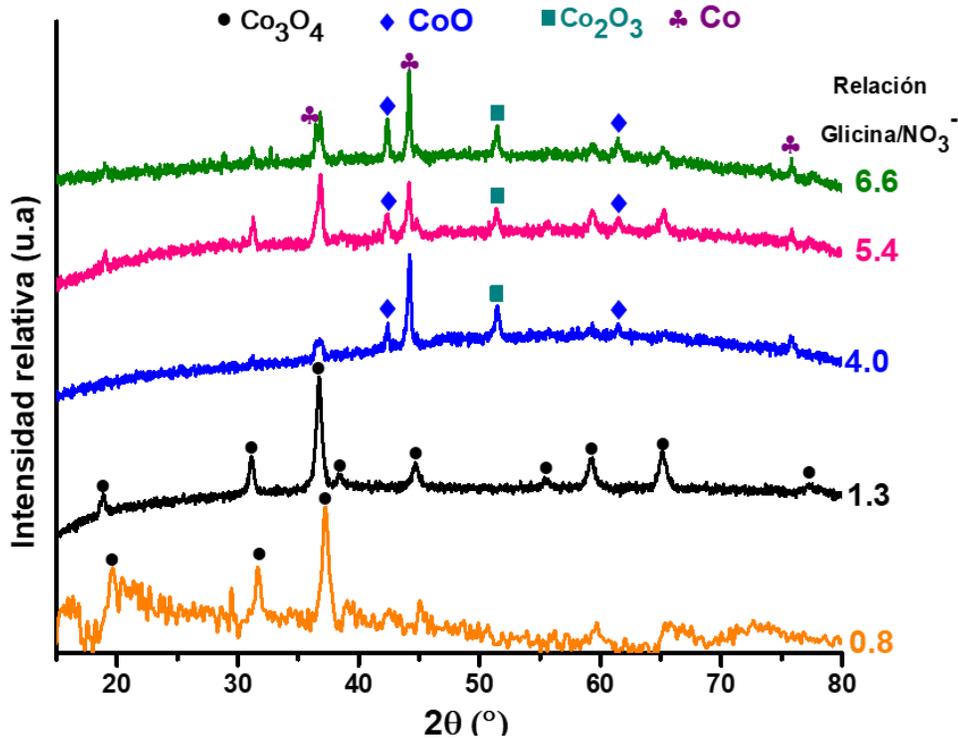


Figura 4.3. Patrón de difracción de muestras de Co_3O_4 con diferentes relaciones de glicina/nitrato.

4.2.1 Caracterización muestra con relación molar Gli/nitratos de 1.3

Analizando a profundidad el patrón DRX de la muestra sintetizada con una relación de 1.3 (Figura 4.4), se observa que la fase deseada es la de Co_3O_4 con una estructura espinela. El patrón DRX del Co_3O_4 consiste en nueve picos a 18.9° , 31.1° , 36.7° , 38.4° , 44.7° , 55.5° , 59.3° , 65.1° y 77.2° los cuales corresponden a los planos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) y (533) respectivamente de la estructura espinela cúbica del Co_3O_4 (PDF# 078-1969). La estructura espinela del Co_3O_4 posee un parámetro de red $a_0 = 8.080 \text{ \AA}$ y pertenece al grupo espacial $Fd-3m$ (227). Como ya se mencionó en la sección de antecedentes, el Co_3O_4 posee dos tipos de cationes, los cuales están coordinados tetraédricamente (Co^{2+}) y octaédricamente (Co^{3+}), como se puede observar en la Figura 4.4.

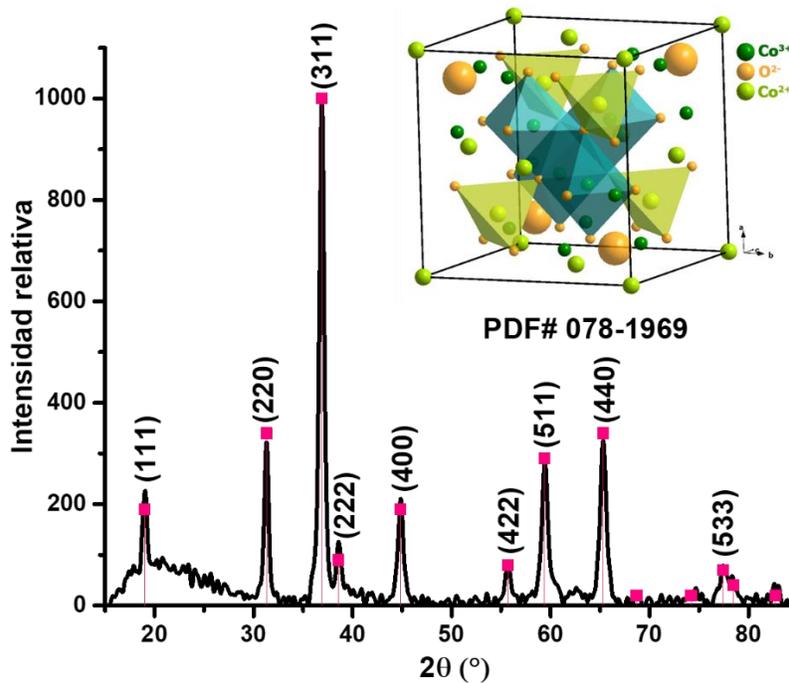


Figura 4.4. Patrón de difracción de rayos X de la muestra CD-1 calcinada 2 horas a 350°C.

La teoría de grupos predice los siguientes modos en esta estructura^[5]: $\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g}(in) + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u}(in) + 2E_u(in) + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}(in)$, donde (R), (IR) y (in) representan vibraciones activas en Raman, vibración activa en Infrarrojo y modos inactivos, respectivamente. En la región investigada (4000-400 cm^{-1}) del espectro infrarrojo de esta muestra (Figura 4.5(a)), se observan dos bandas a ~ 550 (ν_1) y 655 (ν_2) cm^{-1} ; los cuales son originadas por las vibraciones de estiramiento de los enlaces metal-oxígeno y confirma la formación del óxido Co_3O_4 .¹⁰⁷ Los espectros ATR-FTIR no muestran compuestos orgánicos residuales, ni grupos NO_3^- después de calcinación. En la Figura 4.5(b) se presenta el espectro en el infrarrojo lejano, donde se pueden observar las cuatro bandas que se predicen en el infrarrojo para la estructura espinela del Co_3O_4 . La banda ν_1 (661.4 cm^{-1}) es característica de vibraciones del OB_3 (donde B denota los Co^{3+} en huecos octaédricos) y la banda ν_2 (561.7 cm^{-1}) es atribuida a la vibración de los ABO_3 (donde A denota los Co^{2+} en huecos tetraédricos) en la red de la estructura espinela. Vale la pena señalar que, es muy difícil diferenciar entre los espectros ATR-FTIR de Co_3O_4 puro y de Co_3O_4 con impurezas CoO , o Co_2O_3 . Así, la presencia de algunas impurezas CoO o Co_2O_3 en

las nanopartículas Co_3O_4 no se puede excluir en base en el análisis de sólo el AT-FTIR.¹⁰⁸

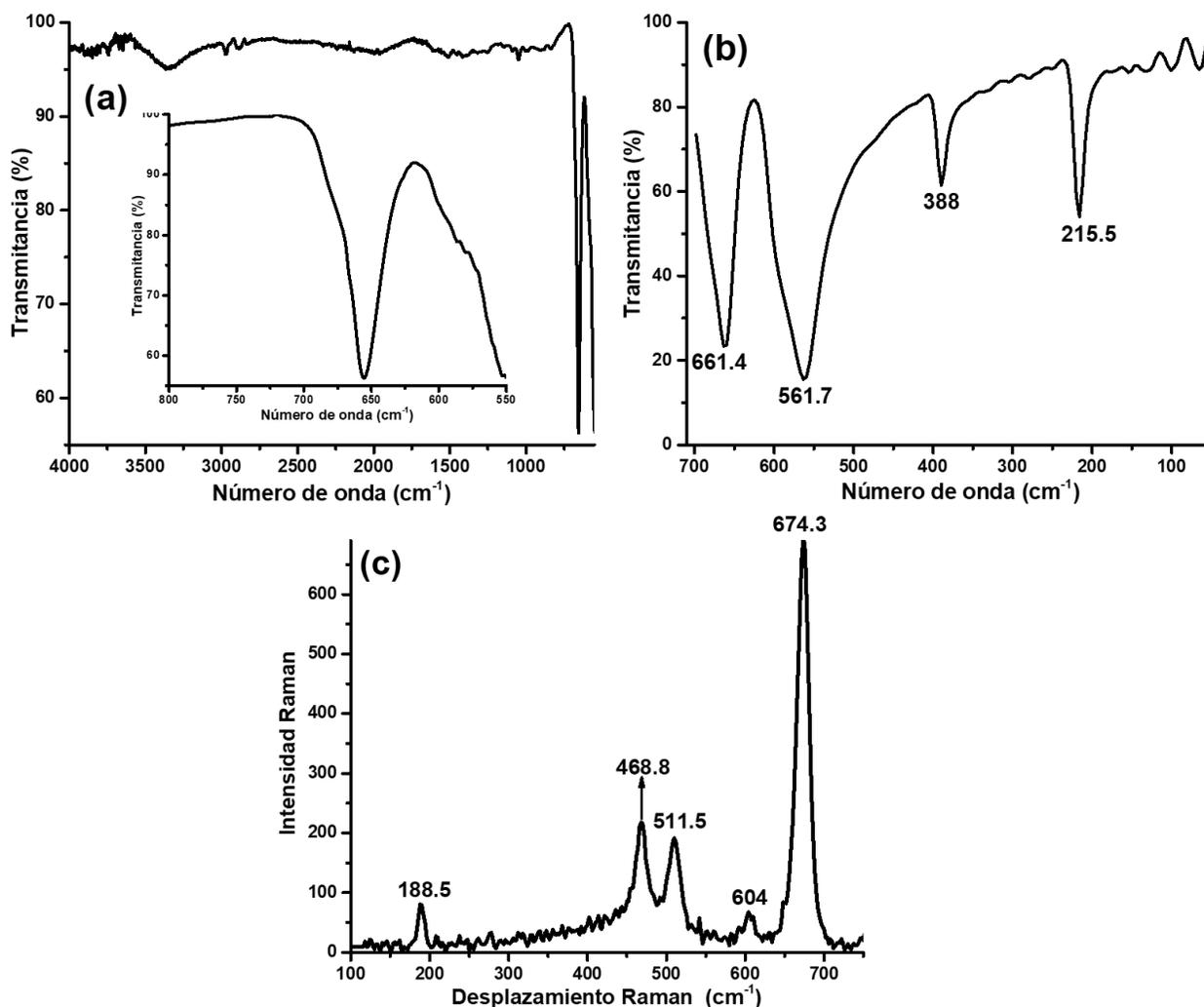


Figura 4.5. Espectro FT-IR (a) espectro en el Infrarrojo lejano (b) y espectro Raman de la muestra obtenida con una relación Gl/NO_3 de 1.3.

En el espectro Raman mostrado en la Figura 4.5(c) se pueden observar los cinco modos activos de Raman ($\text{A}_{1g} + \text{E}_g + 3\text{F}_{2g}$). El modo A_{1g} (674.1 cm^{-1}) contribuye a la vibración simétrica del estiramiento $\text{Co}^{3+} - \text{O}$.¹⁰⁸ Las bandas Raman localizadas alrededor de 468.8 y 511.5 cm^{-1} tienen simetría E_g y F_{2g} , respectivamente. Mientras que las bandas débiles alrededor de 604 y 188.5 cm^{-1} tienen simetría F_{12g} y F_{32g} son atribuidas a la vibración de los grupos CoO_4 tetraédrico.⁵

Las absorciones a 700 y 370 nm que se observan en el espectro de absorción UV-Vis de la Figura 4.6(a), fueron asociadas a eventos de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) de $O(-II) \rightarrow Co(III)$ y $O(-II) \rightarrow Co(II)$, respectivamente.¹⁸ Debido a estas dos transferencias electrónicas, el Co_3O_4 posee dos valores de “band gap” como ha sido ampliamente reportado en la literatura,¹⁰⁹⁻¹¹⁰ para esta muestra fueron calculados como se observa en la Figura 4.6(b); el valor de 1.50 eV está asociado a la transferencia de carga $O^{II} \rightarrow Co^{III}$ (con el Co^{III} situado por debajo de la banda de conducción), mientras que el mayor valor de “band gap” de 2,11 eV debe estar asociado con el proceso de transferencia de carga $O^{II} \rightarrow Co^{II}$ (brecha energética de la banda óptica básica o excitación de la banda de valencia a la banda de conducción).¹¹¹ Estos valores nos permitieron determinar que esta muestra está constituida por tamaños de partículas menores a los reportados para el bulk, ya que hay un desplazamiento en el valor del “band gap”.

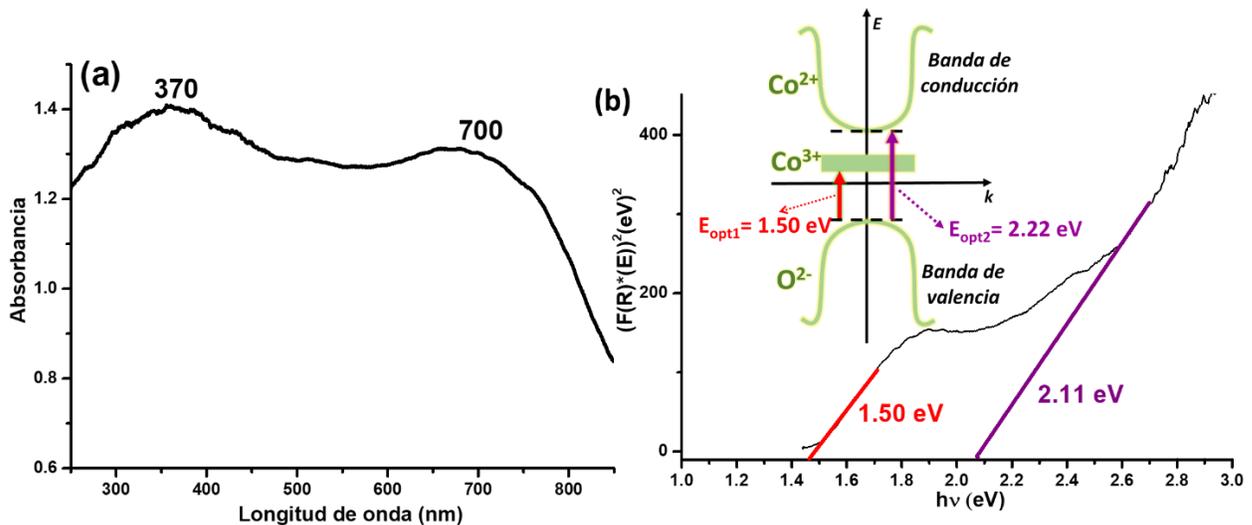


Figura 4.6. Espectro de absorción electrónica en la región UV-Visible de la muestra obtenida con una relación Gl/NO_3^- de 1.3 (a) y gráfica de $(Ah\nu)^2$ vs E (eV) para evaluar el intervalo de banda de Co_3O_4 nanoestructurado (b).

La microscopía electrónica de barrido (Figura 4.7), permitió observar partículas grandes con diferentes tamaños de poro, la cual parece una red muy porosa en lugar de simples agregados de nanopartículas, característico del método de síntesis usado;

los tamaños de poro van desde varios micrómetros a dimensiones submicrométricas, y además estos agujeros tienen formas irregulares. Los poros se crean debido a la liberación rápida de gases de combustión como NO, NO₂, CO, CO₂, NH₃, y H₂O.¹¹² En la literatura se puede observar que, durante la reacción de combustión entre la glicina y los nitratos metálicos, la temperatura dentro de la llama se incrementa hasta un máximo entre 1100 y 1450 °C,¹¹²⁻¹¹³ aumentando de 150 a 1285 °C en menos de 4 segundos¹¹² y una cantidad de gases son abruptamente liberados, formándose de esta manera productos con estructuras meso y microporosas(Figura 4.7(C)).²⁴

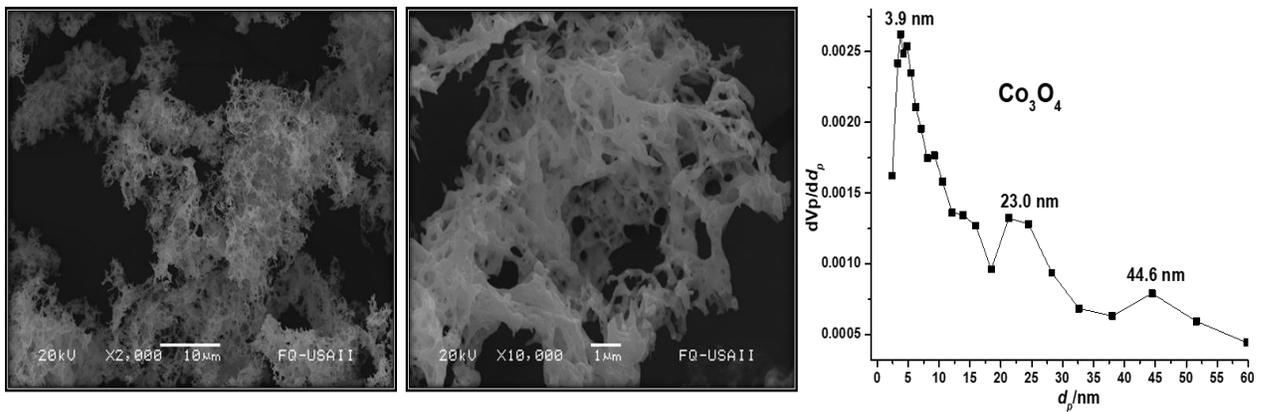


Figura 4.7. Micrografías obtenidas con SEM (a) y distribución del tamaño de poro (b) de la muestra obtenida con una relación Gli/NO₃⁻ de 1.3.

Mediante la microscopía electrónica de transmisión se observó que esta muestra presentaba un alto grado de aglomeración como se puede observar en las Figuras 4.8(a y b). Mediante el uso de la transformada de Fourier fue posible determinar las distancias interplanares correspondientes al plano (111) de la fase cristalina cúbica espinela del Co₃O₄ (Figura 4.8(c)), que van de acuerdo con los resultados de DRX y Raman mostrados previamente.

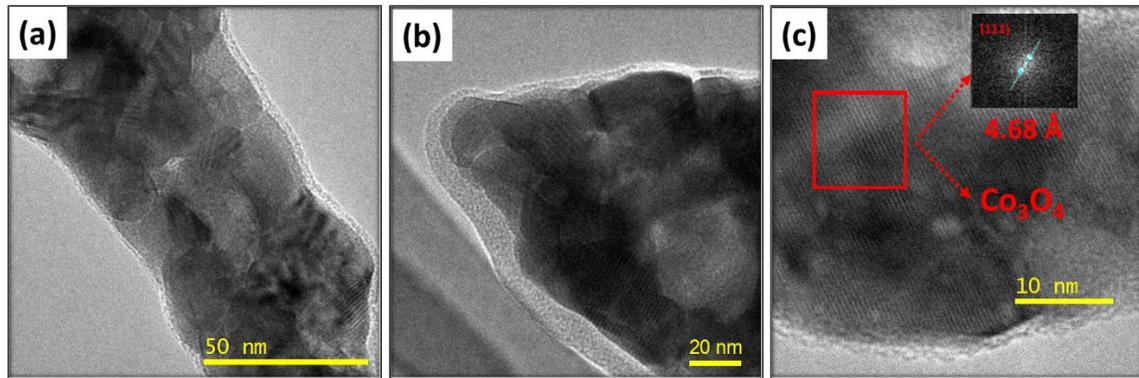


Figura 4.8. Micrografías TEM y HR-TEM de la muestra obtenida con una relación Gli/NO_3^- de 1.3.

Las propiedades superficiales de esta muestra fueron investigadas mediante el uso de la Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), cuyos resultados se muestran en la Figura 4.9. En el espectro a baja resolución (Figura 4.9(a)) se pueden observar picos correspondientes a la presencia de cobalto, oxígeno, y carbono en la muestra de Co_3O_4 . Los elementos predominantes son el cobalto y el oxígeno como era de esperarse, de acuerdo con los resultados DRX, Raman, IR y SEM-EDS anteriormente presentados. También se observa una pequeña cantidad de carbono adsorbido (284.7 eV) el cual fue usado para calibrar los espectros obtenidos. El espectro XPS para el Co 2p que se muestran en la Figura 4.9(b), se observan los picos a 779.9 y 795.08 eV correspondientes a las energías de enlace de los iones Co^{3+} y Co^{2+} , respectivamente¹¹⁴ y sus respectivos dobletes a 781.86 y 796.73 eV. El pequeño pico a 788,6 eV corresponde a un pico satélite de la reorganización de Co^{2+} .¹¹⁵ El espectro XPS del O 1s mostró una ampliación significativa hacia energías de enlace altos y se resolvió en tres componentes diferentes. El primero, a 529.2 eV, es típico de las redes de óxido de cobalto; la segunda (530.5 eV) se relacionó con la presencia de especies hidroxilo, y la tercera (532.1 eV) con el agua adsorbida.¹¹⁶⁻¹¹⁷

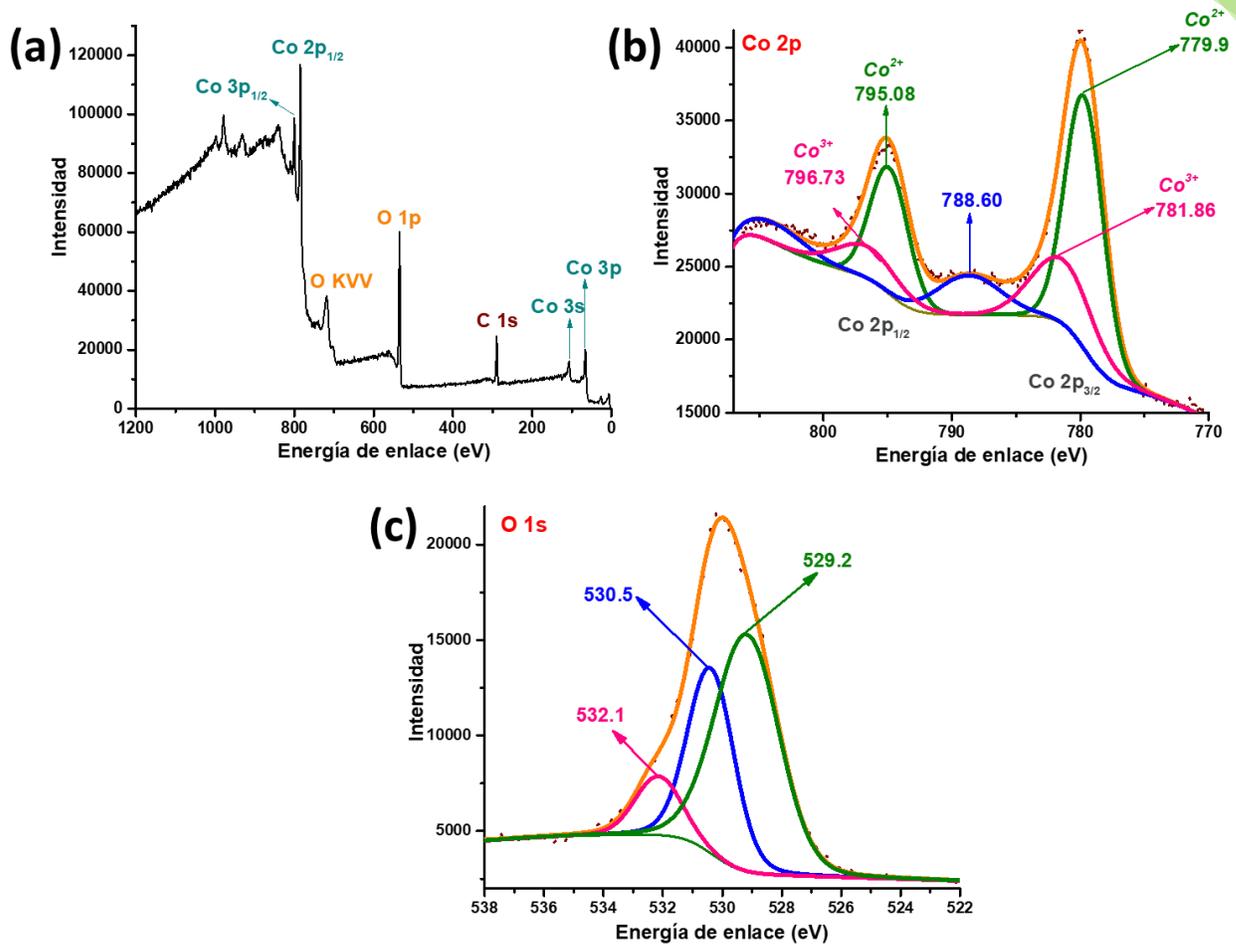


Figura 4.9. Espectro XPS de la muestra de Co_3O_4 nanoestructurado (a) de baja resolución a lo largo de toda la ventana espectral y de alta resolución de (b) $\text{Co } 2p$, (c) $\text{O } 1s$ y (d) $\text{C } 1s$.

4.2.2 Caracterización de nanocomposito Co_3O_4 -HNTs

La presencia de Co_3O_4 y halloysita en el nanocomposito Co_3O_4 -HNTs se verificó inicialmente mediante el uso de DRX, Raman y ATR-FTIR como se muestra en la Figura 4.10. En el patrón de difracción de rayos X se observan picos a 12.4 , 20.2 y 24.9° correspondientes a la halloysita y, además picos a 19.0 , 31.4 , 36.9 , 45.0 , 55.7 , 59.5 , 65.3 y 77.6° pertenecientes al Co_3O_4 . Mediante el uso de la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristalita de las nanopartículas de Co_3O_4 depositadas sobre los HNTs, el cual fue de 3-5 nm.

Los espectros Raman (Figuras 4.10) y ATR-FTIR también muestran la presencia de la halloysita y Co_3O_4 en producto final. En el espectro ATR-FTIR (Anexo 5) aparecen las bandas características del Co_3O_4 y de la halloysita, sobre todo se evidencia en el espectro del Co_3O_4 -HNTs, el aumento en la intensidad de la banda asociada a la vibración ν_2 del Co_3O_4 . En el caso del espectro Raman solo es posible observar las bandas asociadas al Co_3O_4 , debido a que este espectro fue tomado usando un láser de 532 nm. A esta longitud de onda la halloysita fluoresce, por lo cual no es posible observar bandas pertenecientes a la arcilla. En ambos espectros es evidente un desplazamiento de las bandas asociadas al Co_3O_4 en el nanocomposito con respecto al Co_3O_4 puro; lo cual es probablemente debido al efecto de confinamiento de fonones,¹¹⁸ relacionado con el tamaño de las nanoparticulas¹¹⁹ o, a la deformación de la red.¹²⁰ Estos cambios pueden ser considerados en primera aproximación, como resultado de modificaciones de las constantes de fuerza de la red M-O-M en la superficie,¹²¹ en este caso los enlaces terminales Co-O-Si o Co-O-Al en la superficie, los cuales propician una interrupción en la simetría original de la red Co-O-Co, sugiriendo un efectivo anclaje del Co_3O_4 sobre la halloysita.

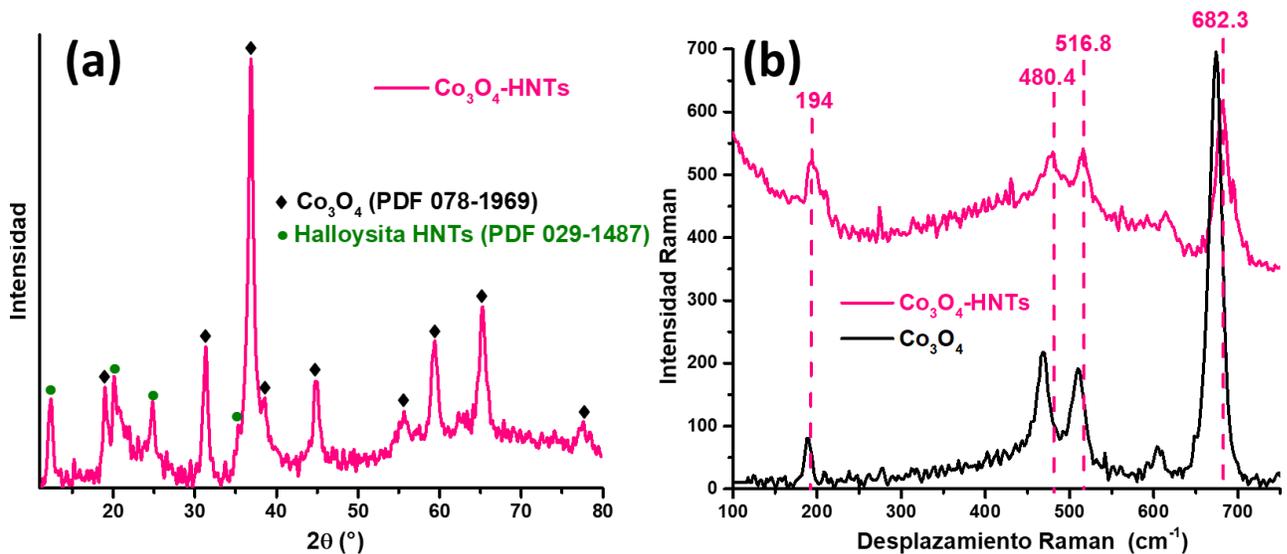


Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X de nanocomposito Co_3O_4 -HNTs (a) y espectros Raman de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs (b).

Es importante remarcar que el cambio en las posiciones de las bandas Raman puede cambiar a medida que se incrementa la potencia del láser.^{122,123} En este sentido es posible que no les esta llega la misma cantidad de fotones provenientes del láser/segundo a las nanopartículas de Co_3O_4 que están solas y a las que están soportadas en halloysita. Por lo tanto, en unas mediciones la muestra se calienta más y se desplazan ligeramente las posiciones de las bandas Raman, sin embargo, como se verá en la caracterización por XPS se evidencia una interacción fuerte entre las nanopartículas de Co_3O_4 y la superficie de la halloysita.

También se obtuvo el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis para el nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs (Figura 4.11(a)). El espectro UV-Vis muestra “jorobas” ubicadas en 420 y 700 nm, atribuidas transferencia de carga ligando-metal de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{(2+ \text{ y } 3+)}$ del Co_3O_4 .¹⁸ El valor de la energía de band gap del nanocomposito se determinó mediante la gráfica $(Ah\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ (Figura 4.11(b)) cuyos valores fueron de 1.55 y 2.07 eV. El desplazamiento del borde de absorción e incremento del valor de band gap se atribuye a la disminución en el tamaño de las nanopartículas de óxido de cobalto.

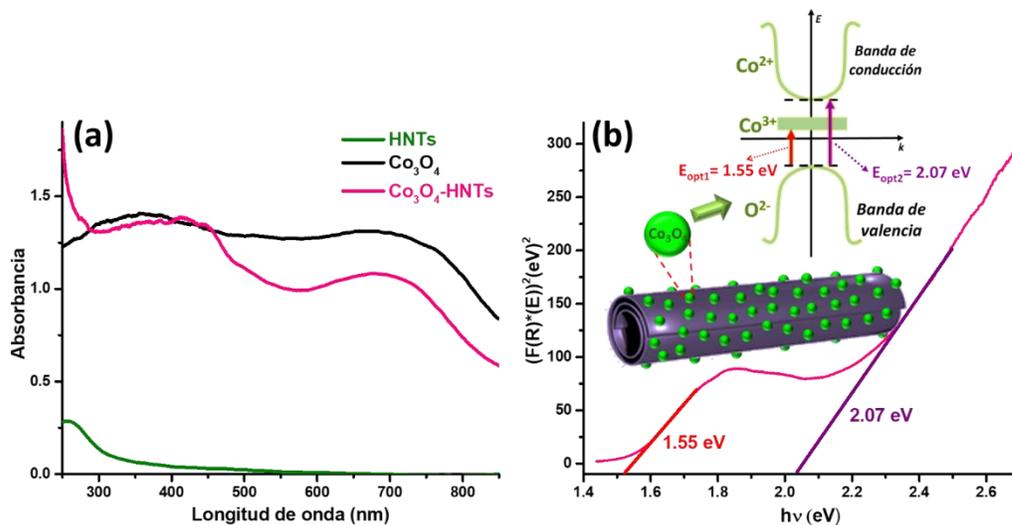


Figura 4.11. Espectro de absorción electrónica en la región UV-Visible del nanocomposito Co_3O_4 -HNTs (a) y gráfica de $(Ah\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ para evaluar el intervalo de banda de Co_3O_4 -HNTs (b).

El mapeo elemental obtenido por las mediciones EDS (Figura 4.12), confirma que el nanocomposito está compuesto solamente por Si, Al, Co y O. Además, se puede observar que el cobalto está homogéneamente distribuido sobre los HNTs, al menos a escala SEM. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno fue de tipo IV con bucles de histéresis de tipo H3 (Anexo 6), lo que significa que hay presencia simultánea de microporos y mesoporos. El área de superficie específica para este nanocomposito fue de $79.1 \text{ m}^2/\text{g}$, mostrando una S_{BET} más alta que la muestra de Co_3O_4 , principalmente debido a la presencia de halloysita en el nanocomposito.

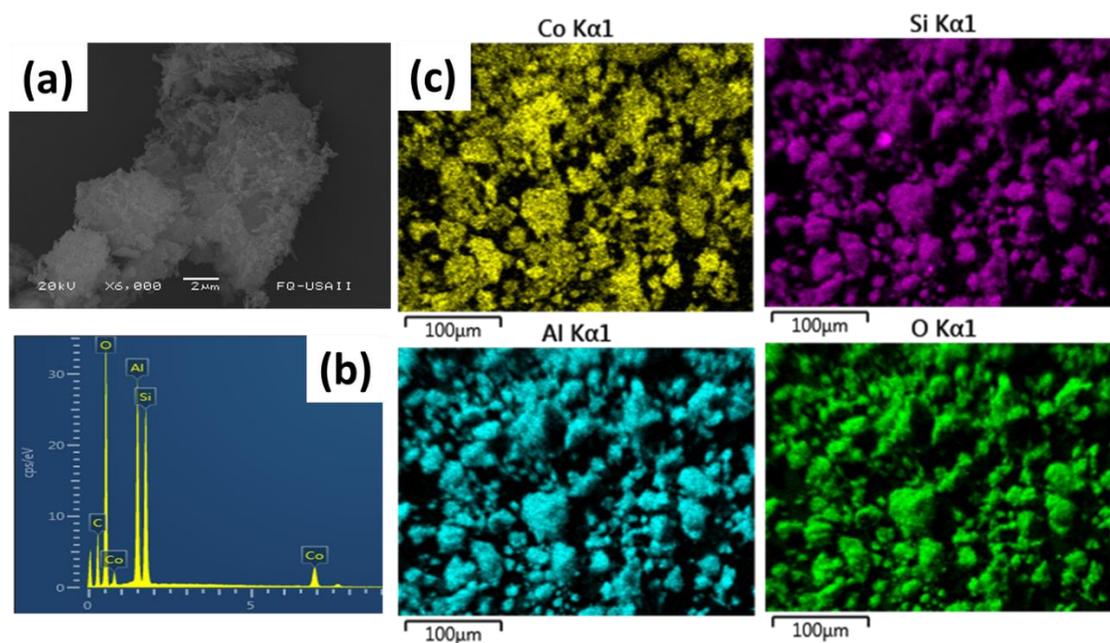


Figura 4.12. Micrografía obtenida con SEM (a), espectro EDS (b) y Mapeo de distribución elemental Co K, Si K, Al K y O K (c) correspondientes al nanocomposito Co_3O_4 -HNTs.

Las imágenes TEM y HR-TEM demuestran que la ubicación de las nanopartículas de Co_3O_4 se encuentran distribuidas homogéneamente en la superficie de los HNTs (Figura 4.13(a-c)). Las figuras 4.13(d-g) corresponden a la Transformada de Rápida de Fourier (TRF) de las áreas seleccionadas, en la cual las distancias interplanares del Co_3O_4 y la halloysita fueron identificadas. Las distancias observadas en estas micrografías son 2.03, 2.86 y 4.67 \AA y corresponden a la familia de planos $\{400\}$, $\{220\}$

y {111} del Co_3O_4 . La distancia interplanar de 7.5 es asociada a la familia de planos {001} de la halloysita. Además, a partir de las imágenes HR-TEM fue posible determinar la distribución del tamaño de partícula, con un valor promedio D_{TEM} de 4.6 ± 1.2 nm (Figure 4.13(h)). Estos resultados muestran un decrecimiento en el tamaño de partícula cuando el Co_3O_4 fue incorporado en la halloysita y además, no se observa aglomeración de las nanopartículas de Co_3O_4 sobre los HNTs, esto representa una remarcable ventaja pensando en una aplicación donde los efectos de la aglomeración no son deseados. Adicionalmente, los tamaños de partículas obtenidos, están en el intervalo en la cual las nanopartículas de Co_3O_4 muestran una gran actividad hacia la oxidación de CO.¹²⁴ Es decir, el uso de nanotubos de halloysita puede controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas depositadas sobre estos nanotubos.

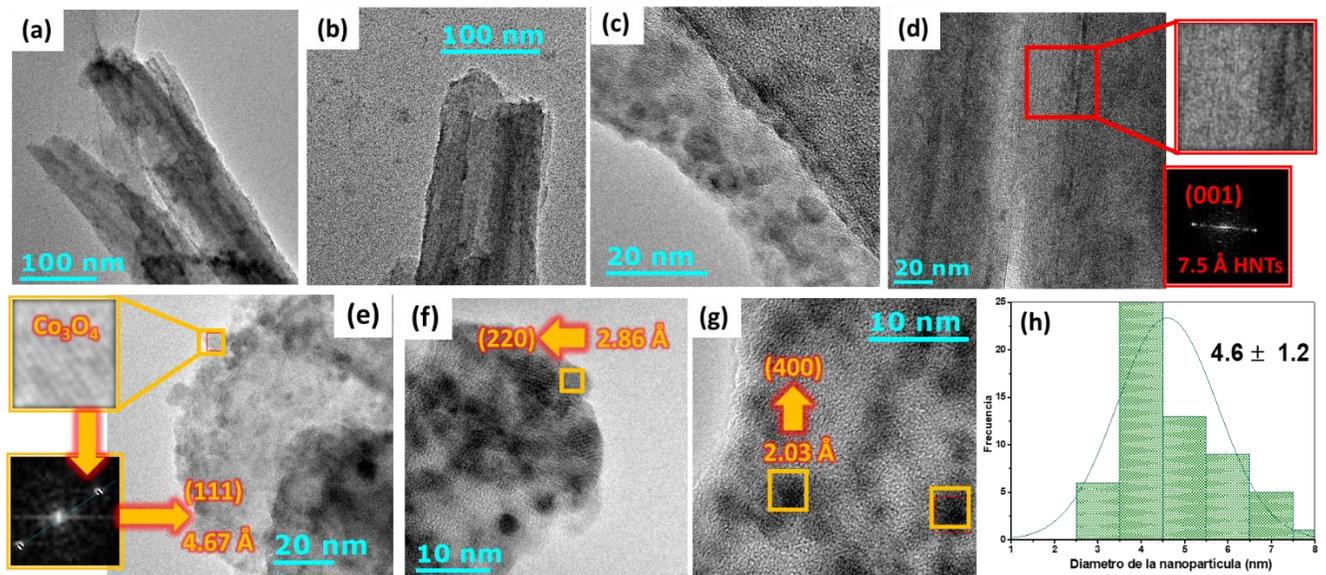


Figura 4.13. Micrografías obtenidas con HR-MET correspondientes al nanocomposito Co_3O_4 -HNTs.

Por otro lado, la composición elemental de la superficie y el estado de valencia del nanocomposito Co_3O_4 -HNTs, fue llevado a cabo mediante el uso Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) como se muestra en la Figura 4.14. El espectro a baja resolución (Figura 4.14(a)) revela la presencia de cobalto, silicio, aluminio y

oxígeno sin otras especies, como también se había observado en los espectros EDS. La presencia de cobalto en forma de Co_3O_4 es evidente cuando se observa el espectro a alta resolución del núcleo de Co, ya que se encuentran presentes los picos característicos de este óxido como ya se habían mencionado antes en la sección 4.2.1. Adicionalmente, también es posible observar en los espectros de alta resolución del Al, Si y O (Figura 4.14 (c-e)), los picos correspondientes a la presencia de halloysita. En estos espectros se logró determinar la presencia de los grupos aluminol (Al-OH) a 74.8 eV que se encuentran en la superficie interna de los HNTs. Los enlaces Al-O a 74.0 eV también fueron detectados. El valor de energía de enlace (EE) de Si 2p en silanol (Si-OH) fue de 104.3 eV. El contenido de Si-OH, ubicado en el lado externo de la cavidad central de los HNTs, fue menor que el del enlace Si-O (103.0 eV).¹²⁵

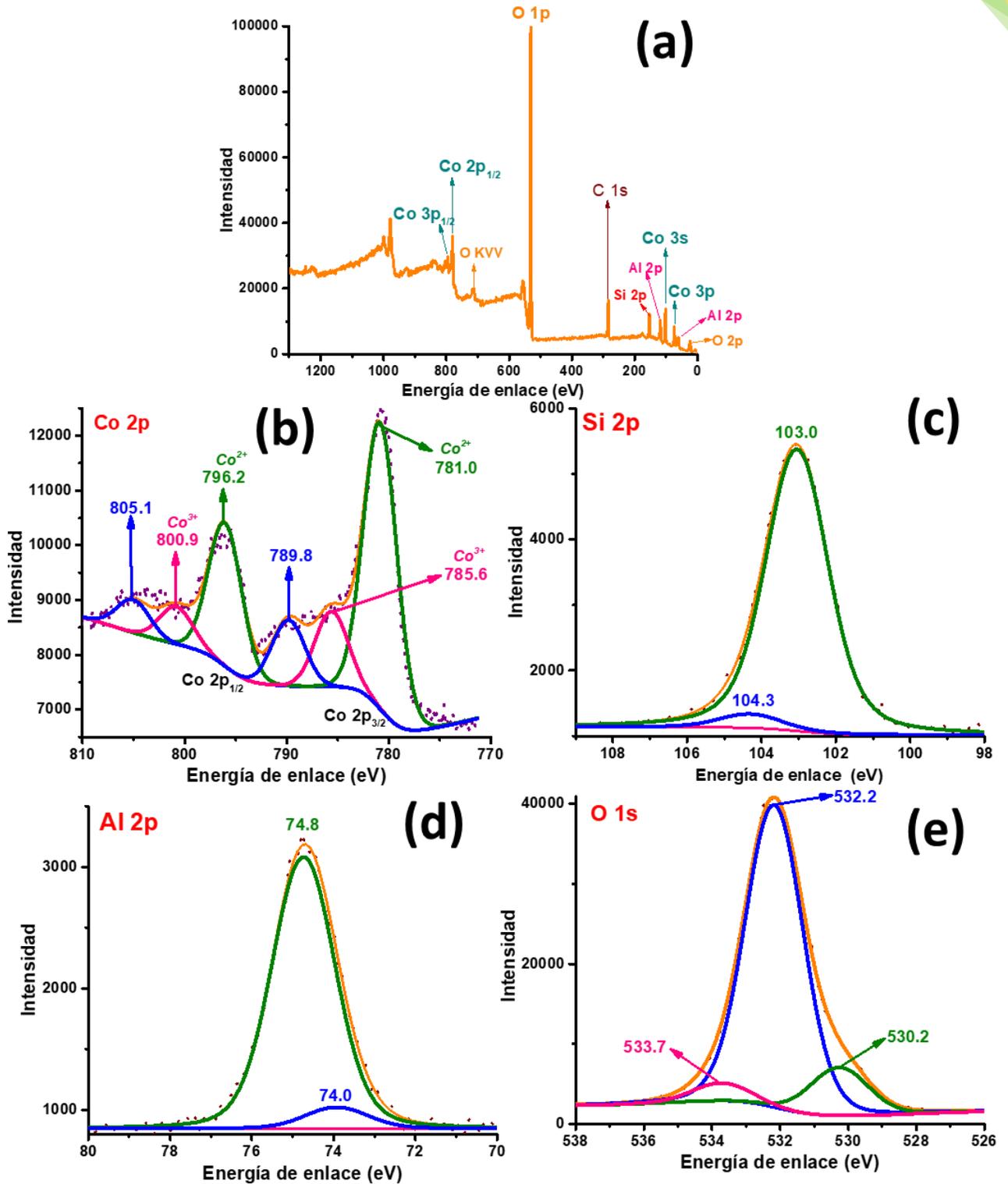


Figura 4.14. Espectro XPS de baja resolución a lo largo de toda la ventana espectral (a) y de alta resolución de Co 2p (b), Si 2p (c), Al 2p (d) y O 1s (e) del nanocomposito $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$.

En la Tabla 4.1 se dan los valores de las energías de enlace de los picos de XPS observados para Co_3O_4 , HNTs y Co_3O_4 -HNTs, lo cual sirvió para detectar la posible interacción entre Co_3O_4 y HNTs. Se observó que los valores de EE cambiaron para los átomos de Co, Al y Si, debido a que pueden estar relacionados con la reacción de acoplamiento entre el átomo de cobalto y los hidroxilos (Al-OH y Si-OH) en los HNTs. Estos cambios de picos podrían atribuirse a las interacciones entre Co_3O_4 y la halloysita a través de los enlaces Co-O-Si o Co-O-Al, coincidiendo con los resultados de Raman y TEM.

Tabla 4.1. Valores de energía de enlace para las muestras Co_3O_4 , HNTs y Co_3O_4 -HNTs.

| Muestra | Co 2p _{1/2} | Co 2p _{3/2} | Si 2p | Al 2p | O 1s |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|--------|-------|--------|
| | (eV) | | | | |
| Co_3O_4 | 796.73 | 781.86 | - | - | 532.10 |
| | 795.08 | 779.90 | - | - | 530.50 |
| | | | | | 529.20 |
| HNTs* | - | - | 103.81 | 75.10 | 533.58 |
| | | | 102.89 | 74.44 | 532.28 |
| | | | | | 530.24 |
| Co_3O_4 -HNTs | 800.90 | 785.60 | 104.30 | 74.80 | 533.70 |
| | 796.20 | 781.00 | 103.00 | 74.00 | 532.20 |
| | | | | | 530.20 |

*Anexo 3

4.3 Evaluación de la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono usando como catalizadores Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs.

4.3.1 Análisis dinámicos dependientes de la temperatura.

La actividad catalítica dependiente de la temperatura en la oxidación de CO con relaciones CO:O₂ de 1:1, y usando Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs como catalizadores, se muestra en la Figura 4.15(a-b). Para el caso del Co_3O_4 obtenido por el método de combustión, inicialmente presentó un incremento muy rápido en la conversión de CO entre 80 a 150 °C. A 130 °C la conversión de CO fue de alrededor del 80 %, y a 150 °C alcanzó una conversión total del 100 %, la cual fue mantenida hasta 900 °C.

Esta conversión de CO se fue viendo reflejada con la producción de CO_2 , lo cual es indicativo que el CO no estaba siendo adsorbido por el catalizador. Por otro lado, el catalizador Co_3O_4 -HNTs nunca alcanzó una conversión del 100%, sino del 97%. Sin embargo, inicialmente mostró una conversión rápida entre 190 y 305 °C, en esta última temperatura alcanzó su máxima conversión, la cual se mantuvo hasta 900 °C, cabe resaltar que este nanocomposito solo contiene 10 % de muestra activa (Co_3O_4). Los perfiles de concentración del CO_2 y el O_2 son consistentes con la estequiometría de la reacción en todo el rango de temperaturas estudiado. Además, estos resultados son consistentes con los diagramas de Ellingham (Anexo 7), el cual prevee que la reacción de oxidación de CO, se ve favorecida termodinámicamente conforme la temperatura aumenta.

Una vez que ambos catalizadores alcanzaron la conversión máxima de CO, no cambió en función de la temperatura. Esto podría deberse al hecho de que, el grupo $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ es el sitio activo y proporciona su oxígeno al monóxido de carbono, formando finalmente el sitio de Co^{2+} , por lo cual con el tiempo el Co_3O_4 se desactiva a Co^{2+} ; sin embargo, estos sitios son re-oxidados constantemente por la presencia de O_2 .¹²⁶ Una muestra del nanocomposito, pero con 5% de Co_3O_4 también fue probado en la oxidación de CO (Anexo 8), sin embargo presentó conversiones más bajas y a altas temperaturas.

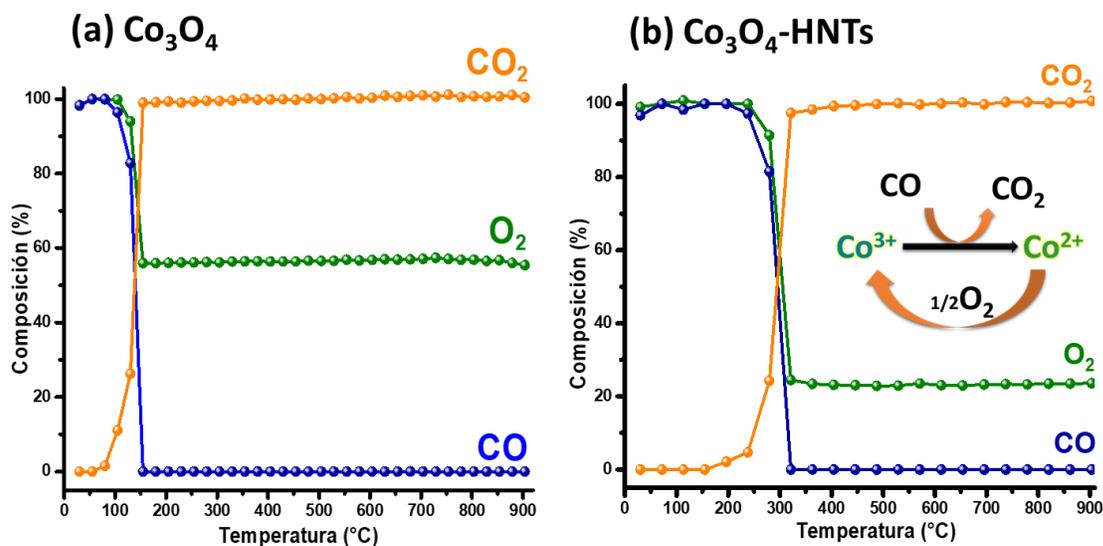


Figura 4.15. Análisis dinámicos de la oxidación de CO para Co_3O_4 (a) y Co_3O_4 -HNTs (b) con relación $\text{CO}:\text{O}_2$ de 1:1 usando 20 mg de catalizador.

Después de estos análisis dinámicos, los productos se caracterizaron nuevamente por DRX y ATR-FTIR, para observar si hubo cambios en las propiedades de los catalizadores (Figura 4.16(a-b)). Los resultados mostraron que la estructura cristalina del catalizador Co_3O_4 cambió para formar CoO , el cual es un producto esperado debido a que la oxidación del CO conlleva a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} . Además, en el difractograma se observó que hay presencia de Co_3O_4 , lo cual coincide con los resultados de oxidación de CO, ya que la presencia de Co^{3+} a altas temperaturas permitió mantener la conversión de CO hasta 900 °C. En el caso del catalizador Co_3O_4 -HNTs no se observó la formación de CoO , solamente la desaparición de picos asociados con la halloysita cristalina debido al aumento de la temperatura, como fue de esperarse, debido a los resultados mencionados anteriormente en la sección 4.1. No obstante, es posible que si se forme CoO , pero debido a que la cantidad de óxido en el nanocomposito es tan baja, es posible que no sea detectable en los DRX.

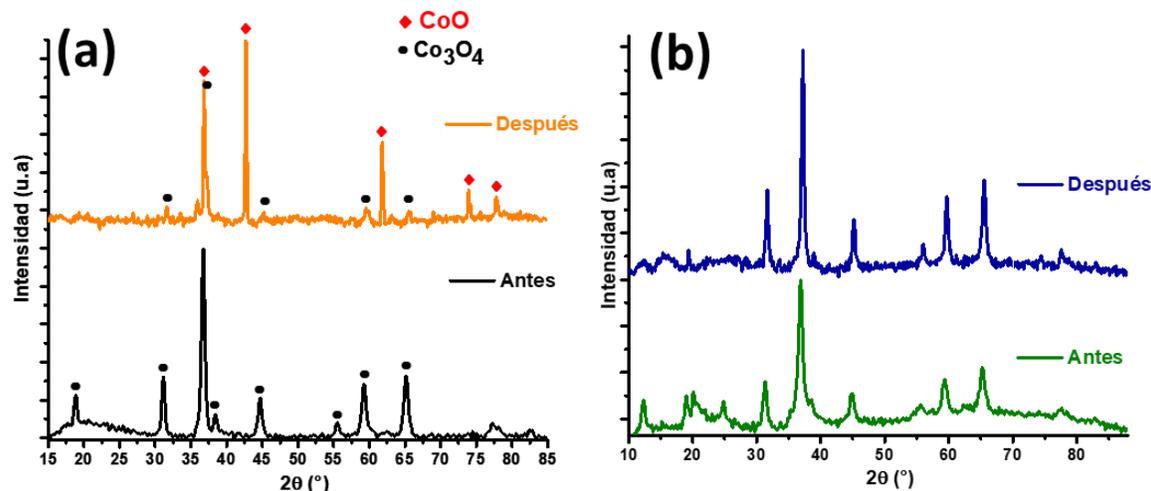


Figura 4.16. Patrones difracción de rayos X obtenidos antes y después de los análisis catalíticos isotérmicos para los catalizadores Co_3O_4 (a) y Co_3O_4 -HNTs (b).

Lo anterior también se evidenció en termogramas dinámicos, que se realizaron para determinar la quimisorción de CO o CO_2 en estos catalizadores (Figura 4.17(a)). Estos análisis no mostraron un aumento de peso en los catalizadores, lo que indica que no hay quimisorción de CO o CO_2 sobre ellos. Por el contrario, se pudo observar una pequeña disminución de peso en las muestras. Inicialmente, a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, lo que se asoció con un proceso de deshidratación superficial. Para el catalizador de Co_3O_4 a más de $730\text{ }^\circ\text{C}$, la pérdida de peso fue de aproximadamente 6.3%. El cual fue indexado con la reacción de descomposición térmica de Co_3O_4 bajo atmósfera de aire: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$,¹²⁷ lo cual fue consistente con los patrones XRD (Figura 4.16 (b)). La muestra de Co_3O_4 -HNTs mostró un comportamiento típico para la halloysita sin Co_3O_4 , con degradaciones térmicas escalonadas correspondientes a la pérdida de agua de cristalización y a la deshidroxilación.¹²⁸ Debido a que en la muestra de Co_3O_4 -HNTs, el porcentaje de Co_3O_4 sobre halloysita es del 10%, la pérdida de peso y los picos de difracción correspondientes a la formación de CoO no son notables.

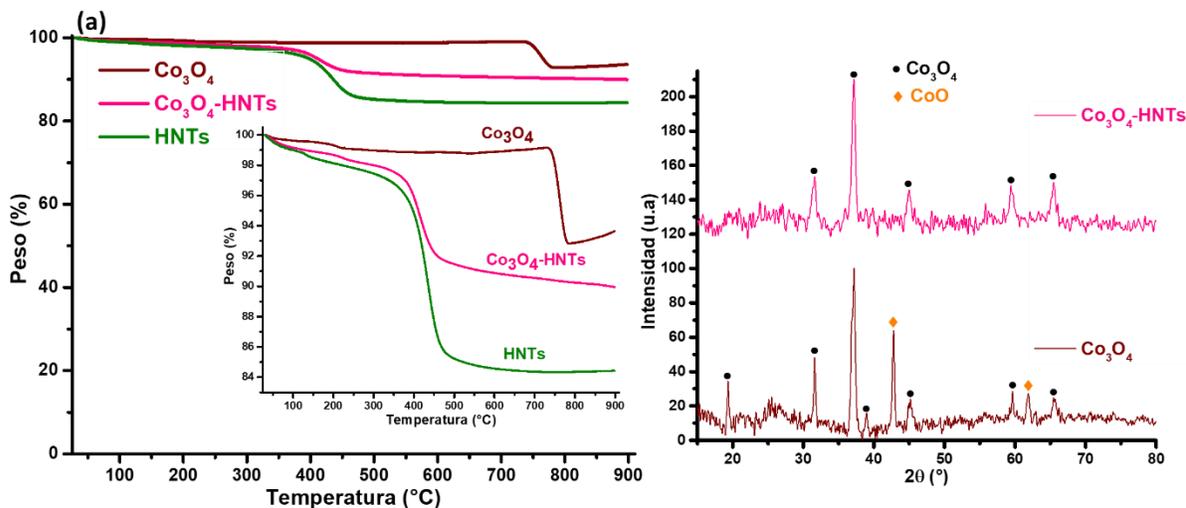


Figura 4.17. Análisis termogravimétricos dinámicos (a) y DRX después de ensayos termogravimétricos (b) de Co_3O_4 y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$.

4.3.2 Análisis dinámicos con variación de masa de catalizador

Los análisis dinámicos mostrados en la Figura 4.15, se llevaron a cabo con diferentes masas de catalizador (20, 10, 5 y 3 mg). Estos análisis se realizaron con relación $\text{CO}:\text{O}_2$ de 1:0.5 (Figura 4.18). El efecto en la variación de masa para el catalizador de Co_3O_4 evidencia un comportamiento similar en la conversión de CO, independiente de la cantidad de masa, es decir hay una rápida conversión de CO en temperaturas comprendidas entre 80 y 250 °C. La diferencia que se observó es un corrimiento de las temperaturas a las cuáles comienza la conversión de CO y alcanzan conversiones del 100 %. Por ejemplo, a medida que la cantidad de catalizador disminuye, la temperatura a la cuál comienza la conversión aumenta, pasando de 80 a 180 °C, cuando se usaron masas de 20 y 3 mg, respectivamente. Lo mismo ocurrió para alcanzar conversiones del 100 %, para 20 mg de catalizador la temperatura a la cuál alcanzó una conversión completa de CO fue de 130 °C, pero usando 3 mg de catalizador la temperatura fue de 250 °C. Lo descrito anteriormente, es similar cuando se usa el catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$, sin embargo el aumento en la temperatura de inicio de la conversión, así como la conversión máxima, no es tan drástica. En ambos casos, el desplazamiento de temperaturas de la conversión de

CO, muestra que la velocidad de la reacción es proporcional a la masa de los catalizadores.

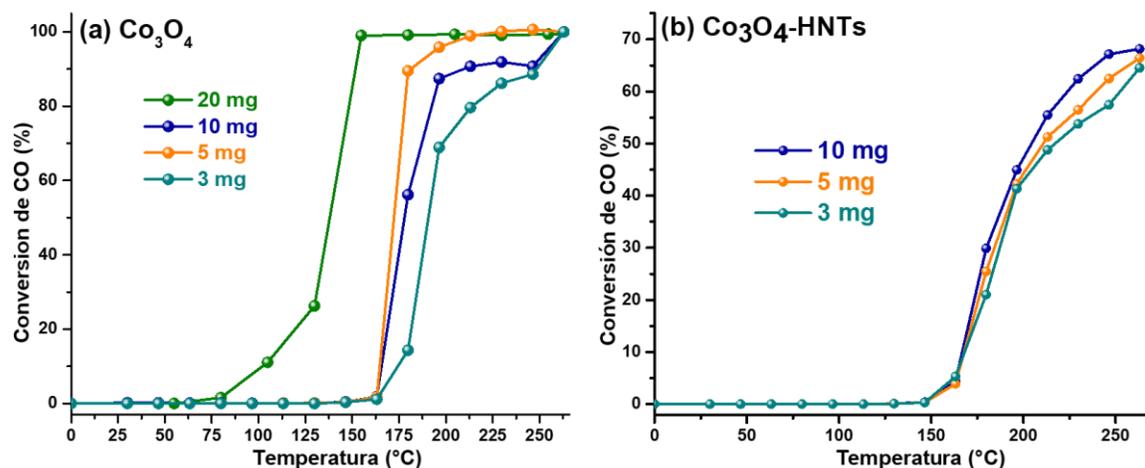


Figura 4.18. Análisis dinámicos de la oxidación de CO para diferentes masas de catalizador de Co_3O_4 (a) y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ (b).

4.3.3 Análisis isotérmicos en función del tiempo

Basados en los comportamientos dinámicos anteriores, se realizaron diferentes experimentos isotérmicos a 200, 300, 400 y 500 °C. La Figura 4.19 muestra que todas las isotermas presentan un comportamiento exponencial y la cantidad máxima de CO_2 producido se alcanzó en menos de 5 minutos de reacción en ambos catalizadores. El catalizador de Co_3O_4 presentó altos rendimientos de conversión de CO a temperaturas entre 200 y 500 °C, también el CO se convirtió completamente en todo el experimento isotérmico (Figura 4.19(a)). El catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ mostró una buena conversión del 97% (Figura 4.19(b)), como en el análisis dinámico, estas isotermas mostraron la mayor conversión catalítica de CO entre 300 y 500 °C, la cual se mantuvo durante 180 minutos.

Resultados y discusión

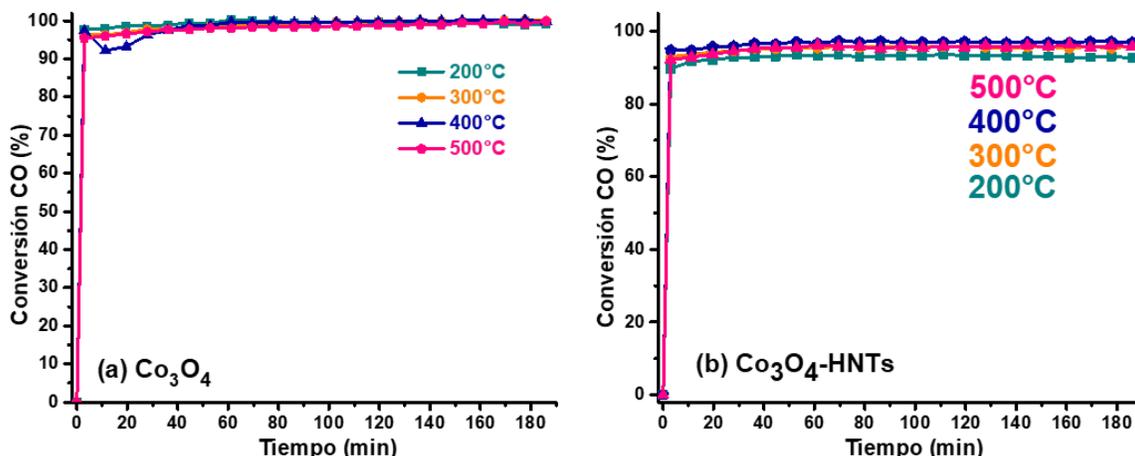


Figura 4.19. Análisis isotérmicos de la conversión de CO utilizando 20 mg de catalizadores a diferentes temperaturas de los catalizadores Co_3O_4 (a) y Co_3O_4 -HNTs (b).

Después de los experimentos isotérmicos, ambas muestras se volvieron a caracterizar por DRX y ATR-FTIR, para monitorear posibles procesos de carbonatación, entre otros procesos, como se muestra en las Figuras 4.20 y 4.21. Para el caso de las muestras de Co_3O_4 , se logró observar que no hubo cambios estructurales (Figura 4.20 (a)) o la presencia de productos de reacción debido a la quimisorción de gases (Figura 4.20(b)) como se ve en los patrones DRX y ATR-FTIR respectivamente. Solo se observa, como se esperaba, un aumento en el tamaño del cristalito, debido a los procesos de sinterización. El Co_3O_4 -HNTs mostró un comportamiento similar (Figura 4.21) y, como se esperaba, se observó la desaparición de los picos y las bandas asociadas a la halloysita cristalina a altas temperaturas. Estos resultados confirmaron la alta estabilidad química y térmica de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs en estas condiciones fisicoquímicas.

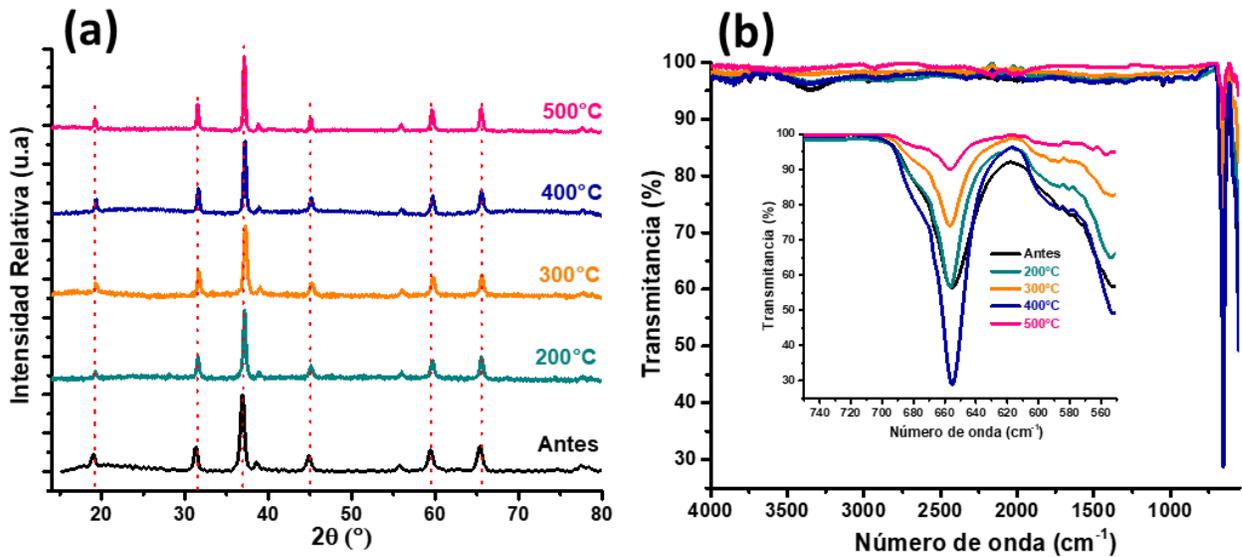


Figura 4.20. Patrones de difracción de rayos X (a) y espectros ATR-FTIR (b) de Co_3O_4 antes y después de los análisis isotérmicos.

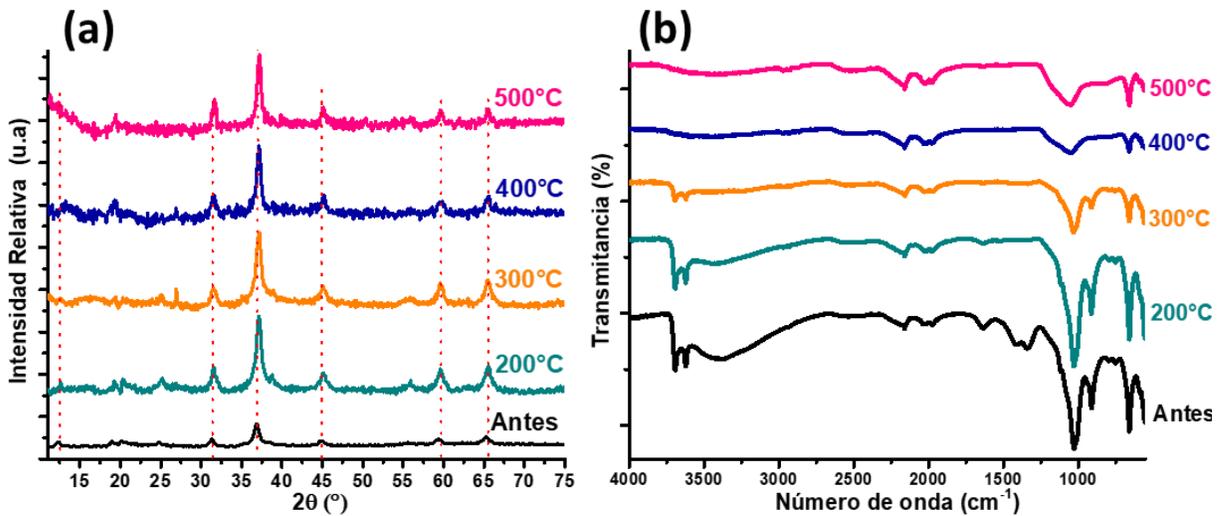


Figura 4.21. Patrones de difracción de rayos X (a) y espectros ATR-FTIR (b) de Co_3O_4 -HNTs antes y después de los análisis isotérmicos.

4.3.4 Análisis isotérmicos dependientes del tiempo variando el flujo másico de reactivos (CO y O_2)

Los siguientes análisis isotérmicos mostrados en Figura 4.22, se realizaron a una temperatura de 150 °C, variando la concentración de CO (3.2, 4.0, 4.5 y 4.8 %), y

Resultados y discusión

dejando estable la concentración de O_2 (2.0 %), el flujo se completó a 100 % usando N_2 .

En ambos catalizadores se observa que la producción de CO_2 , que está asociada a la conversión de CO , varía con respecto a la concentración de CO . En el caso del catalizador de Co_3O_4 la mayor conversión de CO se obtiene con concentraciones de CO del 4.0% y 4.8%, y para el catalizador de Co_3O_4 -HNTs la mayor conversión se alcanzó con la concentración de CO más baja, la cual fue de 3.2 %. El catalizador de Co_3O_4 -HNTs mostró un comportamiento esperado, es decir a menor concentración de CO , éste puede ser transformado en CO_2 más eficientemente, por la relación reactivo/catalizador, donde el CO (reactivo) no tiene que competir con muchas moléculas de CO por los centros activos en el catalizador. Sin embargo, en el catalizador de Co_3O_4 , el cual no está soportado sobre la halloysita, no presentó una tendencia conforme la concentración de CO disminuía. Esto se puede deber a que este material no es homogéneo, es decir, presenta una red porosa, cuyos poros varían entre varios micrómetros a dimensiones submicrométricas, y, además estos agujeros tienen formas irregulares, como se pudo ver en la Figura 4.7. En este sentido la difusión de los gases, específicamente el CO , no es homogénea en la muestra, por lo cual la producción de CO_2 es independiente de la concentración de CO en la reacción.

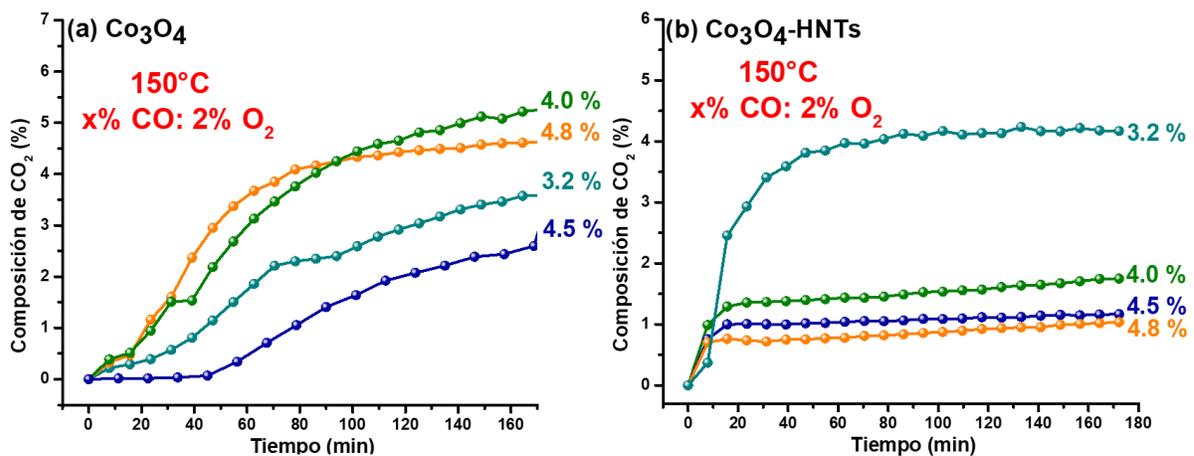


Figura 4.22. Análisis dinámicos de la oxidación de CO variando la concentración de CO , usando como catalizadores el Co_3O_4 (a) y el Co_3O_4 -HNTs (b).

4.3.5 Estudio de re-uso de los catalizadores

También se investigó el re-uso de los catalizadores en la oxidación de CO de ambos catalizadores a bajas y altas temperaturas (130, 150, 180 y 500 °C). La Figura 4.23 muestra el cambio en la conversión para la formación del producto del primer al quinto ciclo de ambos catalizadores a 500 °C. Se pudo observar que no hubo disminución en la actividad catalítica de ninguno de los dos catalizadores y que se mantuvieron las mayores eficiencias de conversión de CO hasta los cinco ciclos de reacción; estos resultados mostraron que los catalizadores de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs podrían reciclarse hasta cinco ciclos consecutivos. La red microporosa de Co_3O_4 le da estabilidad y en el caso del Co_3O_4 -HNTs las nanopartículas de Co_3O_4 tienen mayor dificultad para aglomerarse debido a que están dispersas sobre la halloysita.

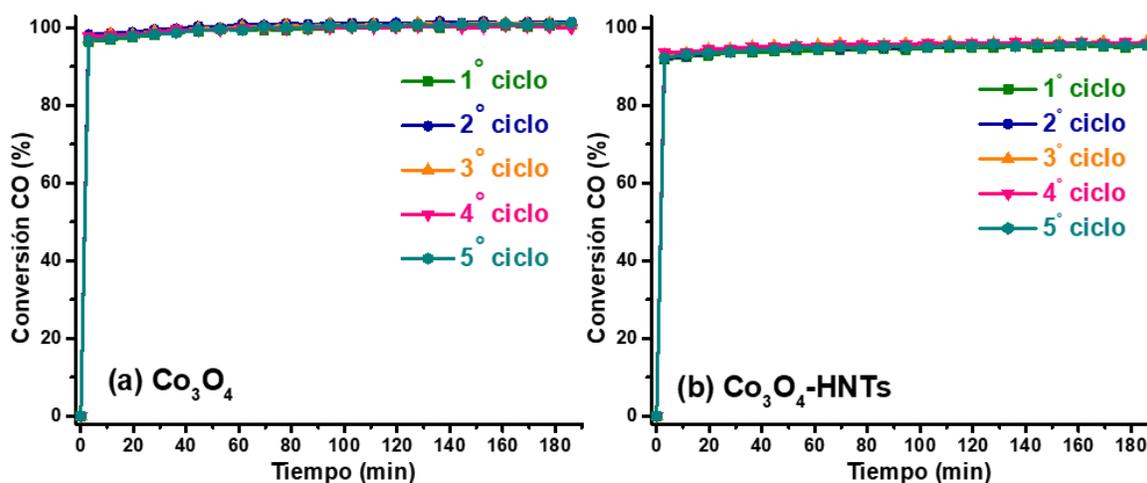


Figura 4.23. Estudio del re-uso de 5 ciclos de reacción a 500 °C de Co_3O_4 (a) y Co_3O_4 -HNTs(b) usando 20 mg de cada catalizador.

Después de las pruebas de re-uso, ambos catalizadores se volvieron a caracterizar para identificar cualquier posible modificación estructural o reacción debida a la quimisorción de gases. Las Figuras 4.24 y 4.25 muestran los patrones de DRX y las imágenes SEM de los catalizadores de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs, respectivamente, antes y después del quinto ciclo. De estas técnicas de caracterización, se puede ver que no hubo cambios estructurales y morfológicos en estos catalizadores. Tampoco, la

Resultados y discusión

presencia de productos de reacción debido a la quimisorción de gas en el catalizador. El único cambio que se observa en ambos difractogramas, es el estrechamiento de los picos asociados a la fase cristalina del Co_3O_4 , lo cual evidencia un aumento en el tamaño de la cristalita, debido a procesos de sinterización por el aumento de la temperatura.

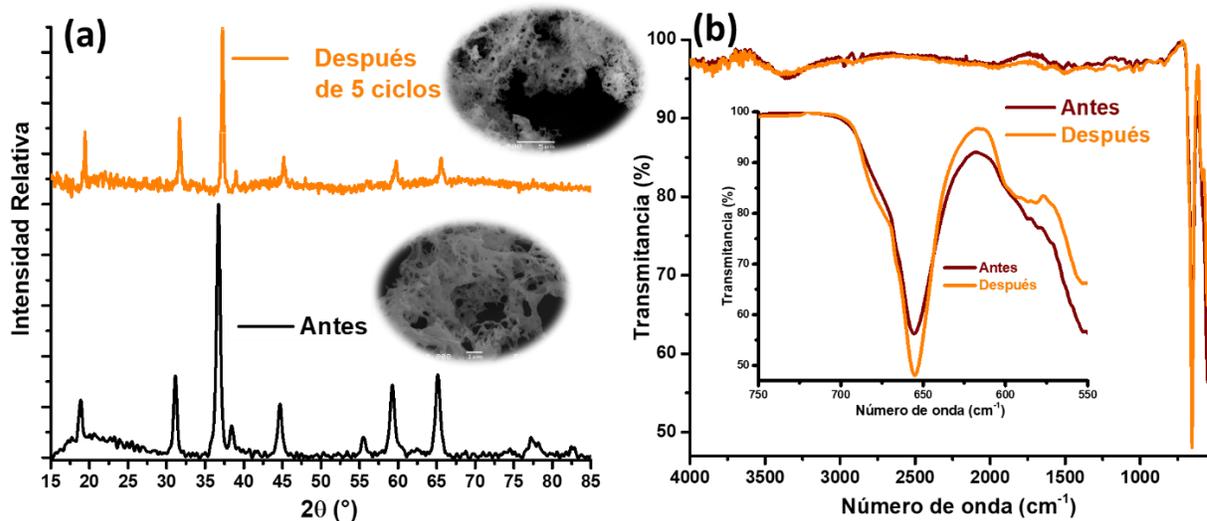


Figura 4.24. Difractogramas de rayos X e imágenes SEM (a), y Espectros ATR-FTIR de Co_3O_4 antes y después de 5 ciclos de reacción.

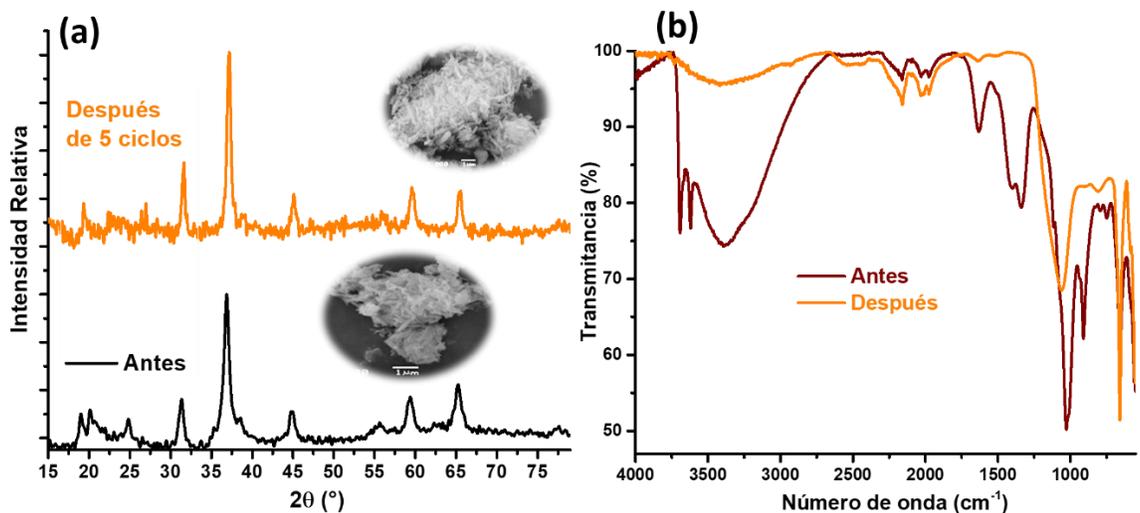


Figura 4.25. Difractogramas de rayos X e imágenes SEM (a), y Espectros ATR-FTIR de Co_3O_4 -HNTs antes y después de 5 ciclos de reacción.

Resultados y discusión

También se llevaron a cabo ciclos de re-uso a 150 °C, pero usando solamente 3 mg de catalizador (Figura 4.26). En estas condiciones, los catalizadores de Co_3O_4 mostraron una baja disminución en la actividad catalítica durante los 5 ciclos de reacción. En el primer ciclo, se alcanzó un 90.8 % de la producción de CO_2 , mientras que en el quinto ciclo fue del 81.5 %. El catalizador de Co_3O_4 -HNTs mostró un comportamiento contrario a la red de Co_3O_4 , como se puede ver en la Figura 4.26(b), ya que la producción de CO_2 aumentó del primer al quinto ciclo de reacción. Esto podría deberse a que en la primera corrida podría estar actuando como un proceso de pretratamiento térmico, lo que aumenta los sitios de oxígeno en la superficie, que pueden promover la conversión de CO en los siguientes ciclos. A partir de estos resultados, está claro que el catalizador retiene su actividad durante la prueba de oxidación de CO, lo que indica la estabilidad a largo plazo de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs a 150 °C, usando solamente 3 mg de catalizador.

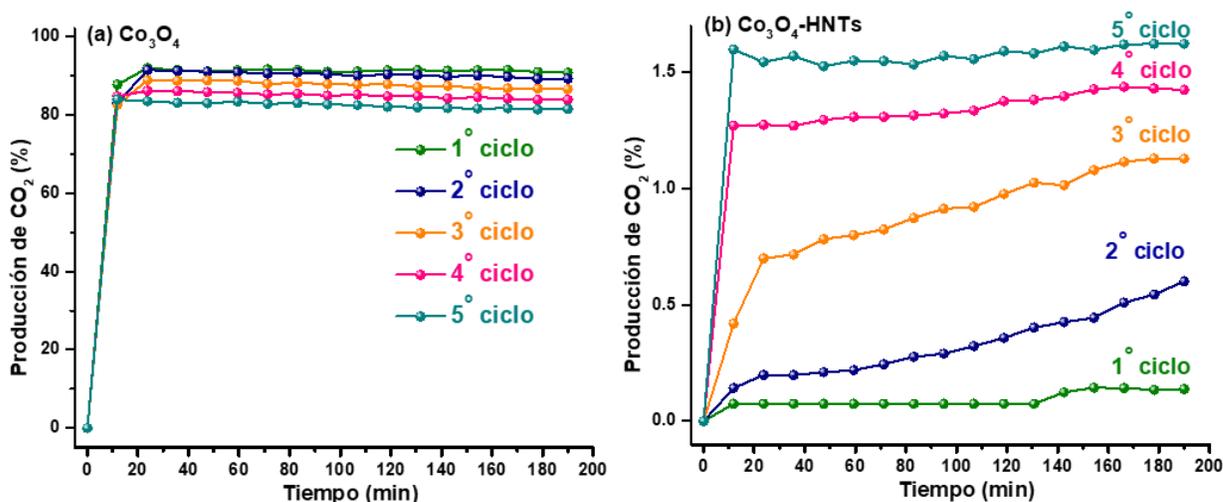


Figura 4.26. Estudio del re-uso de 5 ciclos de reacción a 150 °C de Co_3O_4 (a) y Co_3O_4 -HNTs (b), usando 3 mg de cada catalizador.

Para observar si estos comportamientos catalíticos se mantenían a diferentes temperaturas, se realizaron ciclos de re-uso a 130 °C usando Co_3O_4 y, a 180 °C usando Co_3O_4 -HNTs (Figura 4.27(a-b)). En el caso del Co_3O_4 a 130 °C, se observa un comportamiento atípico, que concuerda bien con la idea de que las primeras corridas actúan como pre-tratamiento térmico para los siguientes ciclos. Como se puede

observar en la Figura 4.27(a), en la primera y segunda corrida, la producción de CO_2 , es baja (menor al 5.0%), sin embargo, en la siguiente corrida, la producción de CO_2 pasa del 3.0% a 67%, la cual no sufre una variación significativa en los siguientes 180 minutos. Esta producción de CO_2 se mantiene en el cuarto y quinto ciclo de reacción. Usando Co_3O_4 -HNTs a 180°C , el efecto de pre-tratamiento térmico ya no se observa (Figura 4.27(b)). En estas condiciones, el catalizador mantiene su actividad catalítica sin variaciones significativas, desde el primer al quinto ciclo de reacción.

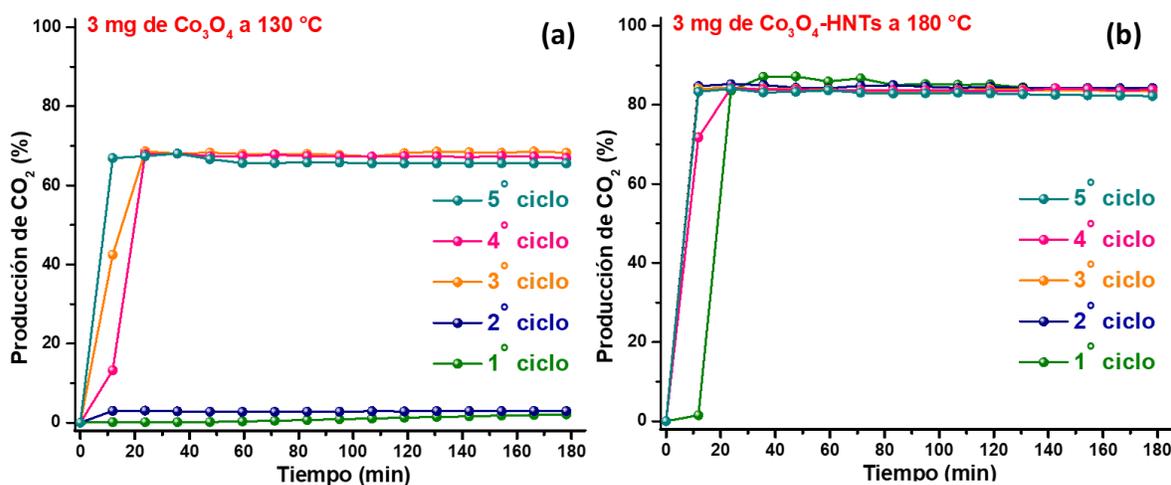


Figura 4.27. Estudio del re-uso de 5 ciclos de reacción a 130°C de Co_3O_4 (a) y a 180°C de Co_3O_4 -HNTs (b), usando 3 mg de cada catalizador.

El rendimiento catalítico de los catalizadores basados en cobalto en la reacción de oxidación de CO , fue comparable o mejor que sus compositos y/o nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos metálicos (Tabla 4.2). Como por ejemplo la espinela de Co_3O_4 ($T_{100} = 200^\circ\text{C}$),¹²⁹ esferas huecas Co_3O_4 ($T_{100} = 140^\circ\text{C}$),¹³⁰ nanoestructuras porosas 3D de Co_3O_4 ($T_{100} = 140^\circ\text{C}$),¹³¹ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCF-17}$ ($T_{100} = 150^\circ\text{C}$),¹²⁴ 10% de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{100} = 220^\circ\text{C}$),¹³² nanoestructura Core-Shell de Co_3O_4 ($T_{100} = 180^\circ\text{C}$);¹³³ Nanomateriales de Co_3O_4 con tratamiento previo, nanocables de Co_3O_4 dopados con cobre ($T_{100} = 125^\circ\text{C}$)¹³⁴ y $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ ($T_{100} = 206^\circ\text{C}$),¹³⁵ e incluso mejor que el oro soportado en óxidos metálicos (CuO , NiO , Y_2O_3 y La_2O_3).¹³⁶ Los catalizadores Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs presenta una mejor estabilidad a lo largo del tiempo, y

además, cuando la temperatura aumenta, en comparación con los materiales que, aunque trabajan a una temperatura más baja, tienden a disminuir su actividad catalítica al aumentar la temperatura: “nanorods” de Co_3O_4 ,¹³⁷ nano-hojas de Co_3O_4 ¹³⁸ y Co_3O_4 - SiO_2 .¹³⁹ Por otro lado, se lograron conversiones del 100% utilizando 3 mg de catalizadores, lo que presenta una gran ventaja sobre otros catalizadores que requieren cantidades mayores para lograr conversiones del 100% como rGO- Co_3O_4 .¹⁴⁰⁻¹⁴¹ Teniendo en cuenta todo lo anterior, los catalizadores basados en Co_3O_4 son definitivamente buenos candidatos para reacciones de oxidación, porque sus rendimientos son comparables con los materiales basados en Au. Además, no sufren procesos de desactivación inducidos por la alta temperatura o la descomposición térmica a CoO que es menos activo. En el caso del Co_3O_4 -HNTs no hay interacciones entre el cobalto y la matriz que conduce a fases inactivas como con otros materiales basados en Co (CoAl_2O_4 , CoTiO_3 , $\text{CoZr}_3\text{O}_{0.69}$),^{142,143,144,145} por lo tanto, no hay límite para su aplicación a altas temperaturas.

Resultados y discusión

Tabla 4.2. Actividad catalítica en la oxidación de CO y las configuraciones de reacción del óxido de cobalto, algunos de sus compuestos y oro soportado sobre óxidos metálicos informados en la literatura abierta.

| Muestra | Cantidad de catalizador (mg) | Pretratamiento | Flujo de gas | T ₁₀₀ (°C) | Ref |
|---|------------------------------|----------------|--|----------------------------|-----|
| Espinel Co ₃ O ₄ | 100 | Ninguno | CO/O ₂ /N ₂ = 1:21:78 18,000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 200 | 129 |
| Pd/Co ₃ O ₄ | 200 | Ninguno | CO/Air = 1:99 860 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 90 | 146 |
| Esferas huecas de Co ₃ O ₄ | 10 | Ninguno | CO/O ₂ /N ₂ = 1:0.5:98.5 40 sccm | 140 | 130 |
| 10% Co ₃ O ₄ - Al ₂ O ₃ | 100 | pre | CO/O ₂ /Ar = 3.3:33.3:63.4 27000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 220 | 147 |
| rGO-Co ₃ O ₄ | 500 | Ninguno | CO/Air = 10:90 11,000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 100 | 141 |
| Nanohojas de Co ₃ O ₄ | 100 | Ninguno | CO/O ₂ /N ₂ /He = 0.5:10:10:0.5 18,000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 30 | 138 |
| Co ₃ O ₄ -SiO ₂ | 50 | Ninguno | CO/O ₂ /N ₂ = 1:20:79 60 000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | -45 | 139 |
| Co ₃ O ₄ /MCF-17 | - | Ninguno | CO/O ₂ /Ar = 2:2:96 50 sccm | 150 | 124 |
| Pd-Rh / CZAH(ceria-zirconia-alumina-halloysita) | Monolítico | none | CO/Air = 1.0: balance de aire, velocidad flujo= 200.0 l/h | >270°C | 148 |
| Pd-Cu/palygorskita | 300 | none | CO/H ₂ O/Aire = 0.5:3.3 balance de aire, velocidad de flujo= 30 mL/min | 25 °C | 149 |
| PdM@HNTs, M = Co, Cu, and Ni | 50 | none | CO:O ₂ :Ar = 3.5:20:76.5, 72,000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ | 130 °C 149 °C 164 °C | 74 |
| Nanoestructuras Core-Shell de Co ₃ O ₄ | 50 | Ninguno | CO/O ₂ /N ₂ = 1:16:73 60000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 90 130 130 180 | 133 |
| Nanorods de Co ₃ O ₄ | 100 | Ninguno | CO/O ₂ /N ₂ = 1.07:19.98:78.53 30000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 90 | 137 |
| Materiales porosos 3D de Co ₃ O ₄ | 50 | Ninguno | CO/O ₂ N ₂ = 1:19.8:79.2 30000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 140 | 131 |
| Nanocables de Co ₃ O ₄ dopados con cobre | - | pre | CO/O ₂ /He = 2:3:95 120 sccm | 125 | 134 |
| MnO ₂ /CeO ₂ -MnO ₂ | 100 | pre | CO/O ₂ /N ₂ = 0.8:20:79.2 60000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 206 | 135 |
| Au/óxidos metálicos | 200 | Ninguno | CO/O ₂ /He = 5:10:85 30000 (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹) | 120 | 136 |

4.4 Evaluación de la actividad catalítica en la producción de hidrógeno a partir de la reacción de descomposición de metano en seco, usando Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs.

La producción de hidrógeno a partir de la reacción de descomposición de metano en seco se puede dar por diferentes vías, es decir la presencia o ausencia de oxígeno (O_2), dióxido de carbono (CO_2) y/o monóxido de carbono (CO). El propósito final es que en la mezcla de reacción estén presentes CO_2 y CH_4 , los cuales pueden reaccionar para generar hidrógeno y monóxido de carbono. Como se puede observar en la Figura 4.28, el CO_2 se puede obtener en la mezcla de reacción, por la oxidación de CO y/o CH_4 , en presencia o ausencia de oxígeno (El oxígeno es tomado de la red del óxido). Para determinar la influencia de estos gases en la producción de hidrógeno, además determinar si estos catalizadores pueden actuar como materiales bifuncionales; se llevaron a cabo diferentes experimentos con mezcla de estos gases usando Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs como catalizadores.

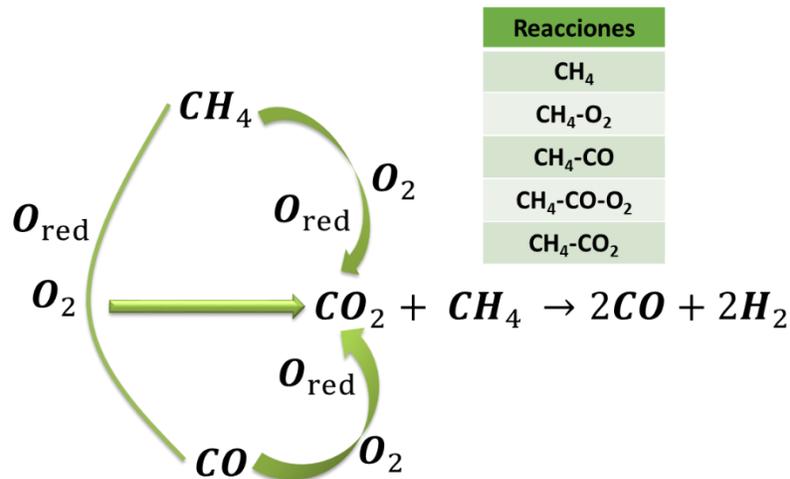


Figura 4.28. Esquema general de las diversas reacciones llevadas a cabo para la producción de hidrógeno (H_2), a partir del reformado de metano en seco.

4.4.1 Evaluación de la actividad catalítica del Co_3O_4

Primero se determinó la capacidad del Co_3O_4 , en la oxidación parcial o completa de metano, en presencia y ausencia de oxígeno. En la Figura 4.29(a) se muestra el proceso dinámico de la conversión de metano en ausencia de oxígeno junto con la

posible formación de hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, en función de la temperatura (30-900 °C). En ausencia de oxígeno se puede observar que prácticamente la concentración de metano no cambia a medida que aumenta la temperatura. Solamente entre 650 y 750 °C se puede observar una pequeña disminución de la concentración de metano, con la subsecuente formación de CO₂ (4.0 %). Como en la mezcla de reacción no hay presencia de oxígeno se presume que los oxígenos necesarios para la oxidación de metano, son extraídos de la red del Co₃O₄ (Ecuación 4.1).



Lo anterior indica que, en estas condiciones, la oxidación de metano sigue el mecanismo de Mars-van Krevelen. Debido a que en primer lugar el CH₄ reacciona con un oxígeno de la red, formando así una molécula de CO₂, con llevando a la reducción del Co³⁺→Co²⁺ y la subsecuente formación de un sitio vacante de oxígeno (V_o). Al no haber presencia de oxígeno este sitio vacante de oxígeno no es compensada. Una vez formado el CO₂, este puede reaccionar con metano para producir hidrógeno y monóxido de carbono:



En estas condiciones, la producción de hidrógeno es muy baja, sin embargo, este hidrógeno reacciona con el Co²⁺ presente en el catalizador para generar cobalto metálico, o bien por la reducción consecutiva de Co²⁺, lo cual es evidenciado en los patrones DRX que se muestran en la Figura 4.29(b).

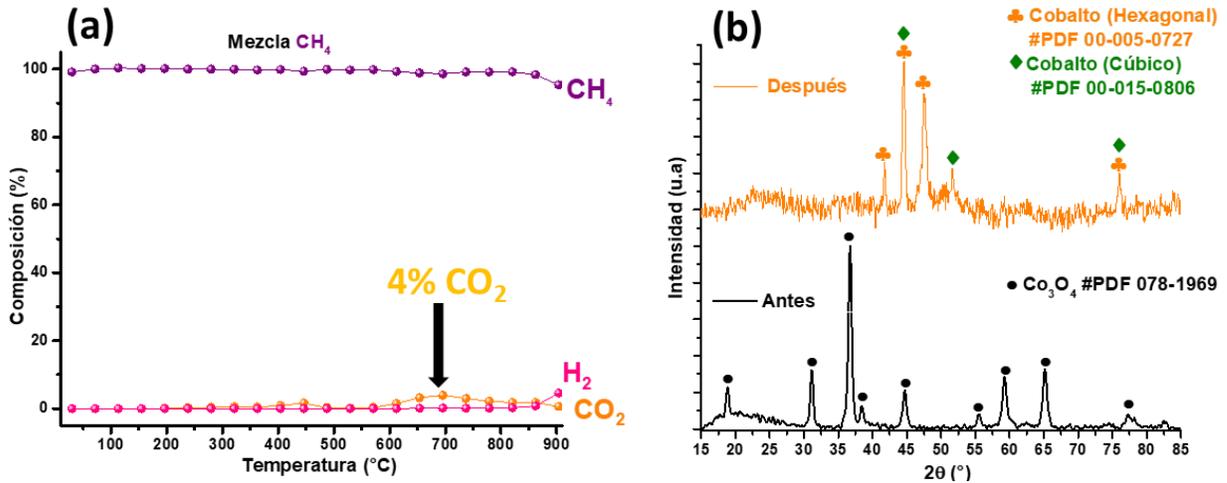


Figura 4.29. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico en presencia de metano y ausencia de oxígeno, usando 20 mg de Co_3O_4 .

En presencia de oxígeno, la oxidación de metano es más favorable, como se puede observar en la Figura 4.30(a). Lo cual está de acuerdo con los diagramas de Ellingham (Anexo 7), ya que la presencia de oxígeno favorece la oxidación de metano.

A 270 °C comienza la oxidación de metano, y la concentración de oxígeno comienza a decaer, al mismo tiempo que aumenta la de CO_2 , lo cual se mantiene hasta 620 °C. Estos resultados indican que el metano no sufre reacciones parciales de oxidación a temperaturas bajas (Ecuación 4.3), sino una oxidación completa a CO_2 y agua (Ecuación 4.4). Sin embargo, a temperaturas cercanas a 600 °C se observó una pequeña formación de hidrógeno, lo cual indica que a altas temperaturas se puede estar promoviendo reacciones parciales de oxidación (Ecuación 4.3), debido a la baja concentración de O_2 en el medio. Lo anterior va contrario a lo que se predice en los diagramas Ellingham (Anexo 7), ya que se prevee que conforme aumente la temperatura, esta reacción se verá desfavorecida termodinámicamente. Sin embargo, los diagramas de Ellingham solo pueden proporcionar indicaciones teóricas; una combinación de la cinética de reacción, relación de mezcla de reactivos, tiempo de contacto y diseño del proceso determina el rendimiento real del sistema.

Los patrones DRX después de la reacción mostraron que la fase cristalina del Co_3O_4 no cambia durante la reacción de oxidación del metano en presencia de oxígeno, debido a que los sitios vacantes de oxígeno que se generan por la formación de CO_2 , son re-oxidadas por la presencia de oxígeno (Figura 4.30(b)). Solo se observaron efectos de sinterización de las nanopartículas de Co_3O_4 por el aumento de la temperatura.

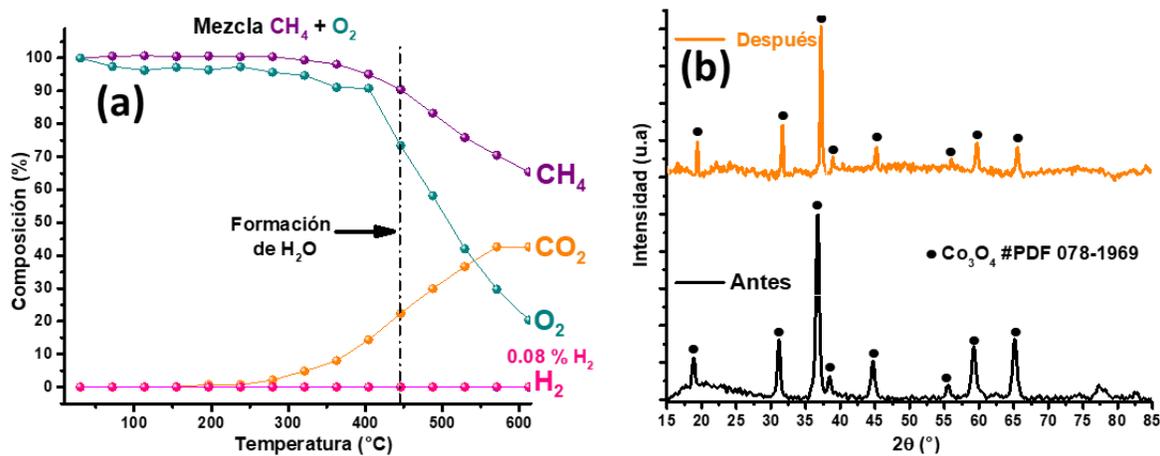
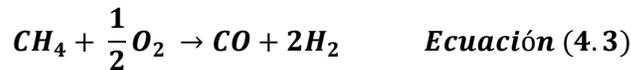


Figura 4.30. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después (b) del análisis dinámico en presencia de metano y oxígeno, usando 20 mg de Co_3O_4 .

En la Figura 4.31(a) se muestra el proceso dinámico de la conversión de metano en presencia de monóxido de carbono y ausencia de oxígeno, junto con la posible formación de hidrógeno, y/o dióxido de carbono, en función de la temperatura (30-900 °C). De esta evolución dinámica se pueden observar varios procesos, el primero a temperaturas alrededor de 300 °C, donde se lleva a cabo una alta conversión CO a CO_2 , en la cual el oxígeno necesario para la oxidación de CO es tomado de la red, y genera un sitio vacante de oxígeno (Ecuación 4.1). En esta etapa es evidente una selectividad marcada hacia la oxidación de CO comparada con la oxidación de CH_4 . A temperaturas alrededor de 700 °C, es apreciable otro pico de conversión de CO a CO_2 ; al mismo tiempo se observa la formación de hidrógeno, el cual va aumentando

Resultados y discusión

a medida que se incrementa la temperatura. Esta formación de hidrógeno va acompañada con la desaparición de CH_4 , que va acorde con la ecuación 4.2.

Después de estas series de reacciones, el patrón DRX mostró que el Co_3O_4 había sido reducido a cobalto metálico (Figura 4.31(b)). Esta reducción del cobalto, puede ser debida a dos factores, la primera debida a que el Co_3O_4 está expuesto a H_2 , el cual puede reducirlo a cobalto metálico. La segunda, podría ser a que, en la primera etapa, la formación de CO_2 va acompañada con la formación de Co^{2+} ($\text{Co}^{2+}\text{-V}_o$), el cual no es oxidado nuevamente por la ausencia de oxígeno en el medio, generando más de estos sitios, y en presencia de H_2 pueden ser fácilmente reducidos a cobalto metálico (Ecuación 4.5). Debido a que, además de la formación de cobalto metálico, en los patrones DRX se observó la formación de carbón sobre el catalizador.

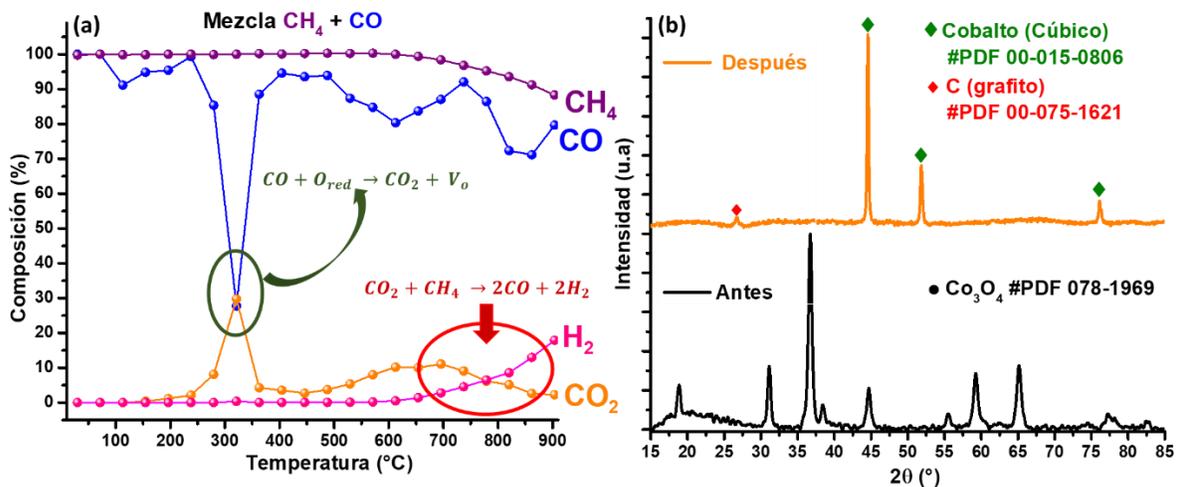
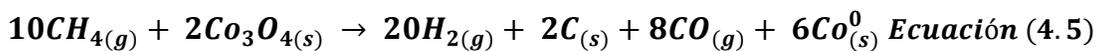


Figura 4.31. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico (b) en presencia de metano y monóxido de carbono, usando 20 mg de Co_3O_4 .

Teniendo en cuenta los anteriores resultados, se llevó a cabo esta reacción, a temperatura constante, para determinar la estabilidad del catalizador (Figura 4.32). La gráfica muestra que en los primeros minutos de reacción hay una alta producción de H_2 (25%), y es congruente con el gasto de CH_4 , CO_2 y CO , debido a que a esta temperatura el CO se oxida rápidamente a CO_2 , el cual en presencia de CH_4

Resultados y discusión

reaccionan para formar CO y H_2 (Ecuación 4.2). Sin embargo, a medida que la reacción avanza, la producción de H_2 decae abruptamente, debido a que se deposita carbón sobre el Co_3O_4 , lo cual fue confirmado en el difractograma de rayos X y el espectro IR.

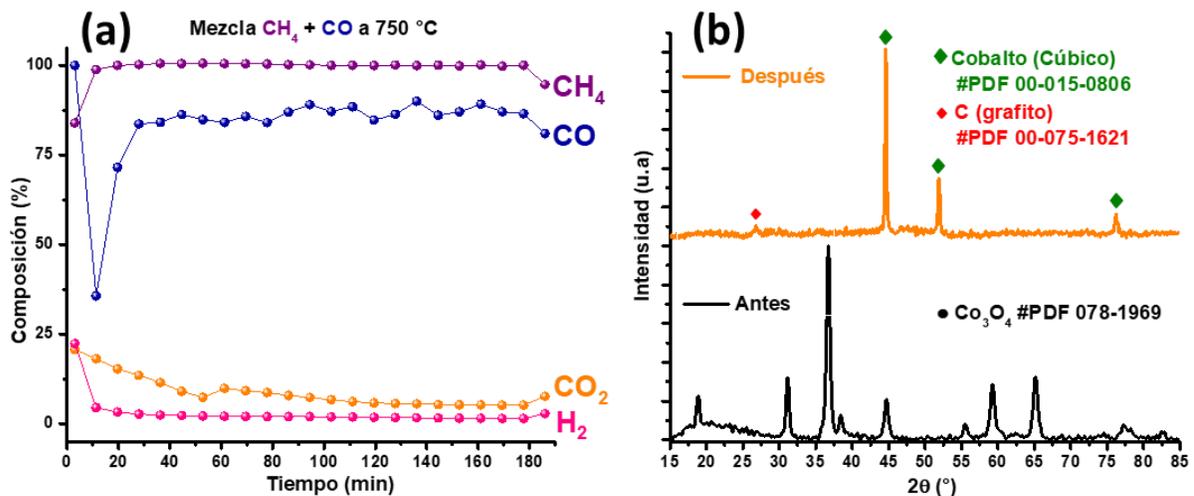


Figura 4.32. Isotherma a 750 °C en una mezcla de gases de metano y monóxido de carbono, usando 20 mg de Co_3O_4 (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis isotérmico(b).

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, en el siguiente ensayo se realizó en presencia de oxígeno, para determinar el efecto de éste en la descomposición de metano y monóxido de carbono. En la figura 4.33 se observa varios aspectos:

- ✓ Hay una selectividad marcada del catalizador hacia la oxidación de CO . Esto se es muy claro a 250 °C, punto en el que se alcanza la máxima producción de CO_2 , debida a la oxidación solamente de CO , ya que la concentración de metano no disminuye y la de CO desaparece completamente.
- ✓ Entre 250 y 400 °C la concentración de CO_2 aumenta ligeramente ($\sim 2\%$), en cuanto la concentración de CH_4 disminuye en la misma proporción, lo cual

indica que una vez todo el CO es consumido en la reacción, el metano puede ser oxidado por el Co_3O_4 .

- ✓ A 400 °C, la formación de H_2 comienza a ser evidente (0.03%), lo cual indica que el CO_2 formado previamente comienza a reaccionar con el metano para generar CO y H_2 (Ecuación 4.2). Sin embargo, el CO formado no es detectado, por lo cual se presume está siendo oxidado a CO_2 . Esta tendencia se mantiene hasta los 900 °C, con un aumento progresivo de H_2 hasta alcanzar 1.33 % de concentración, esto va acompañado de una disminución de CH_4 y CO_2 en proporciones similares.
- ✓ La baja producción de hidrógeno (1.33 %), con lleva a que después de la reacción el Co_3O_4 , no sea reducido totalmente a cobalto metálico, sino a una reducción parcial (CoO); además de la presencia de oxígeno, como se puede observar en la Figura 4.33 (b).

Como se puede observar hay un efecto notorio al incluir oxígeno en la reacción. La producción de hidrógeno disminuye drásticamente. Sin embargo, permitió determinar la selectividad del Co_3O_4 hacia la oxidación de CO preferentemente por encima de la oxidación de CH_4 .

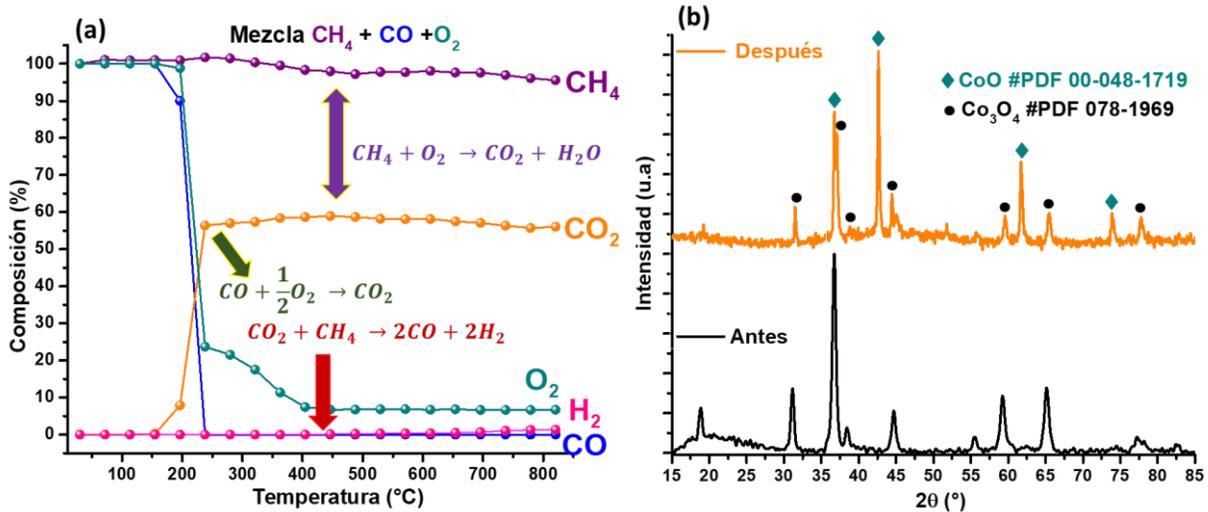


Figura 4.33. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico en presencia de metano, monóxido de carbono y oxígeno, usando 20 mg de Co_3O_4 .

Finalmente, el Co_3O_4 fue expuesto a una mezcla de CH_4 y CO_2 en función de la temperatura entre 30 y 900 °C (Figura 4.34). Entre 30 y 600 °C se observó una disminución en la concentración de CO_2 (7.0 %), por lo cual se puede inferir que en estas condiciones de reacción el CO_2 puede estar siendo adsorbido sobre el Co_3O_4 . Debido a que la concentración de CH_4 no disminuye en este rango de temperatura, por lo cual no puede estar reaccionando con el CO_2 . Sin embargo, en estas condiciones de reacción no se observa la formación de H_2 y/o CO .

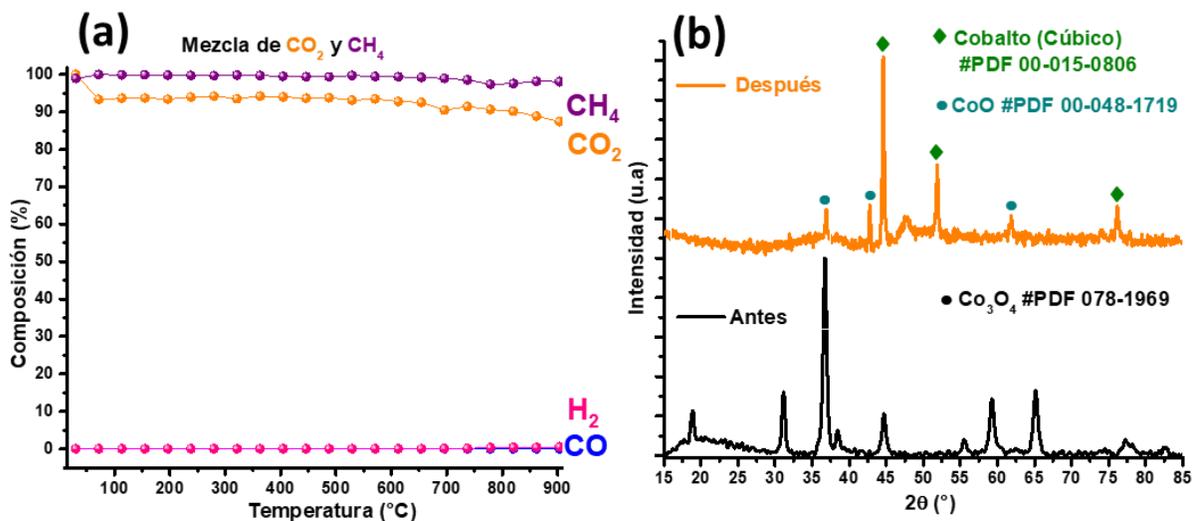


Figura 4.34. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico en presencia de metano y dióxido de carbono, usando 20 mg de Co₃O₄.

4.4.2. Evaluación de la actividad catalítica del Co₃O₄-HNTs

Igual que el caso del Co₃O₄, el catalizador Co₃O₄-HNTs se expuso a diferentes mezclas de gases, para determinar las mejores condiciones para obtener hidrógeno a partir de la descomposición de metano (oxidación parcial o completa). En la Figura 4.35(a) se muestra el proceso dinámico de la conversión de metano en ausencia de oxígeno junto con la posible formación de hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, en función de la temperatura (30-900 °C). En este estudio dinámico se puede observar que entre 550 y 600 °C, la concentración de CH₄ comienza a disminuir, acompañado de la formación de CO₂. Sin embargo, no son proporcionales, debido a que una vez se forma CO₂, éste reacciona con el metano para generar H₂ y CO (Ecuación 4.2). Esto queda también demostrado por que en los cromatogramas no se observó la formación de H₂O, lo cual indica que el metano no está siendo oxidado completamente a CO₂ y H₂O. La máxima producción de H₂ que se alcanza es de 9.4% a 900 °C. Igual que el catalizador sin soportar sobre HNTs, se presume que el oxígeno necesario para llevar a cabo la oxidación parcial de CO, se tomado de la red del óxido de cobalto. El catalizador Co₃O₄-HNTs se transformó

Resultados y discusión

después de este ensayo catalítico (Figura 4.35(b)). Parte del Co^{3+} y Co^{2+} fue reducido a cobalto metálico, sin embargo, parte del catalizador inicial se conserva.

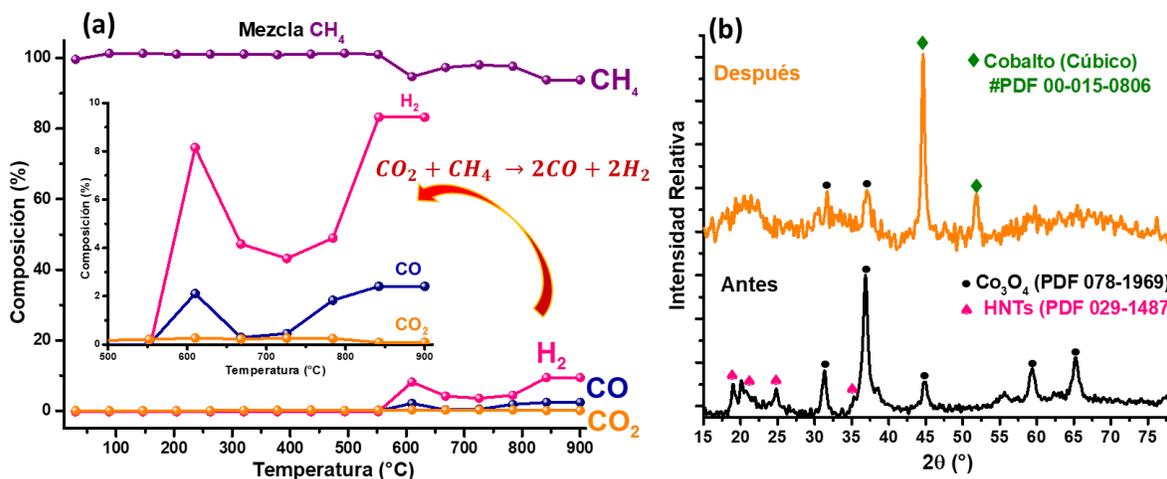


Figura 4.35. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X (b) antes y después del análisis dinámico en presencia de metano y ausencia de oxígeno, usando 20 mg de Co_3O_4 -HNTs.

En presencia de oxígeno, se observó que el catalizador es preferente hacia la oxidación completa de CH_4 (Figura 4.34(a)). A 400 °C comienza la oxidación completa de metano (Ecuación 4.3), y continúa aumentando hasta 900 °C. Paralelamente la concentración de CO_2 aumenta, la concentración de CH_4 y O_2 disminuye, además de observarse en los cromatogramas la formación de H_2O . La máxima conversión de CH_4 fue de 46 %. En este ensayo, la mezcla CH_4/O_2 estaba en una proporción 1:1, por lo cual se podría esperar una reacción como la de la ecuación 4.6. Sin embargo, en presencia de oxígeno, el catalizador Co_3O_4 -HNTs es selectivo hacia la oxidación completa de CH_4 , debido a que no se observó la formación de CO y/o H_2 , pero si la formación de agua. Como en esta reacción no se formó H_2 y está presente O_2 , la fase de Co_3O_4 , se mantuvo después del ensayo catalítico (Figura 4.36(b)).



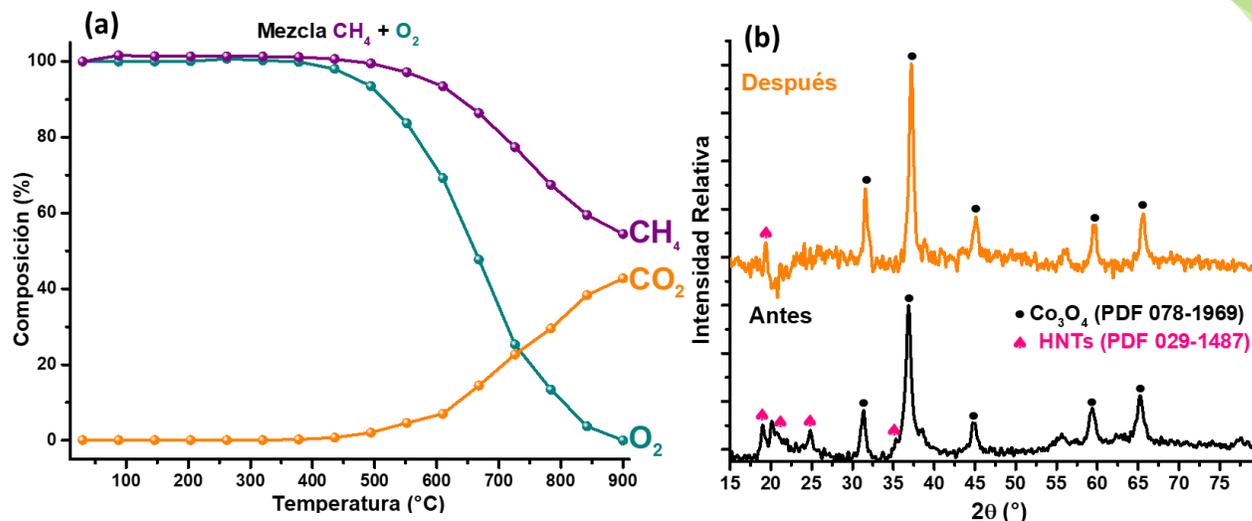


Figura 4.36. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X (b) antes y después del análisis dinámico en presencia de metano y oxígeno, usando 20 mg de Co_3O_4 -HNTs.

Teniendo en cuenta los datos anteriores, es claro que el catalizador Co_3O_4 -HNTs tiene la capacidad de oxidar al metano, a pesar de que la cantidad de fase activa de Co_3O_4 es sólo del 10 %. Por ello se realizó un experimento isotérmico a 450°C para determinar la estabilidad del catalizador en periodos largos de reacción (Figura 4.37(a)). En estas condiciones se alcanzan conversiones máximas de CH_4 del 15 %, las cuales se mantienen en los 180 minutos de reacción.

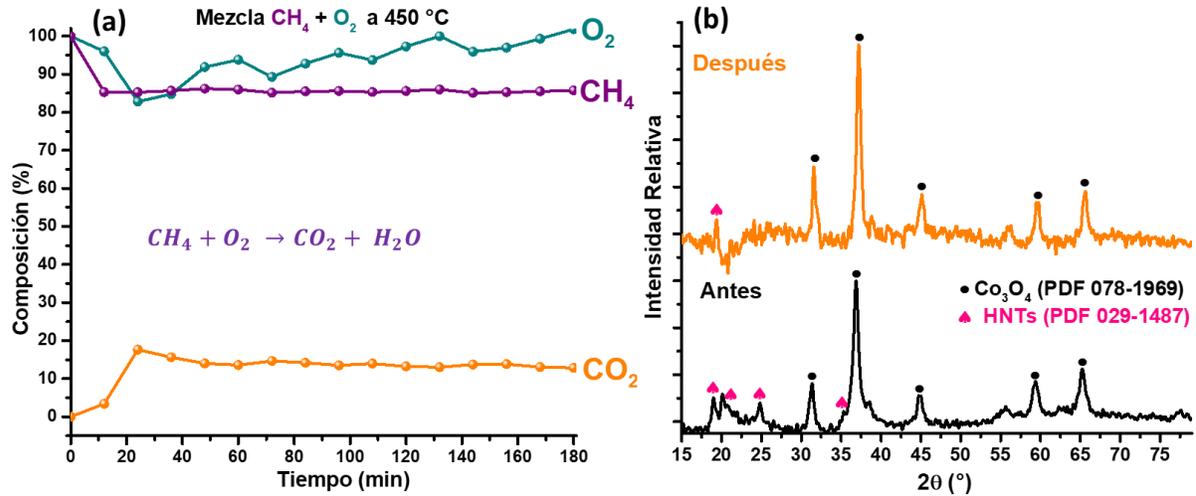


Figura 4.37. Isoterma a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en una mezcla de gases de metano y oxígeno, usando 20 mg de Co_3O_4 -HNTs (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis isotérmico (b).

En la Figura 4.38(a) se muestra el análisis dinámico entre 30 y $800\text{ }^\circ\text{C}$, en presencia de CH_4 y CO . En esta gráfica se pueden observar varias reacciones, la primera de ellas ocurre a $150\text{ }^\circ\text{C}$, donde se observa una disminución en la concentración de CO , acompañado de un aumento en la concentración de CO_2 , por lo cual se puede inferir que se está llevando a cabo la oxidación de CO , en la cual, el oxígeno necesario para la oxidación de CO está siendo tomado de la red de Co_3O_4 . Posteriormente, y con el aumento de la temperatura, el CO_2 formado reacciona con el CH_4 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, para generar CO y H_2 (Ecuación 4.1). Al aumentar la temperatura la concentración de CO disminuye, ya que se está oxidando a CO_2 , sin embargo, no se alcanzan concentraciones mayores al 2% de H_2 . Estas bajas concentraciones de H_2 y la ausencia de O_2 en la mezcla de reacción, generan que el catalizador Co_3O_4 -HNTs sufra cambios químicos después del ensayo catalítico, llevando al Co^{3+} y Co^{2+} a cobalto metálico (Figura 4.38(b)).

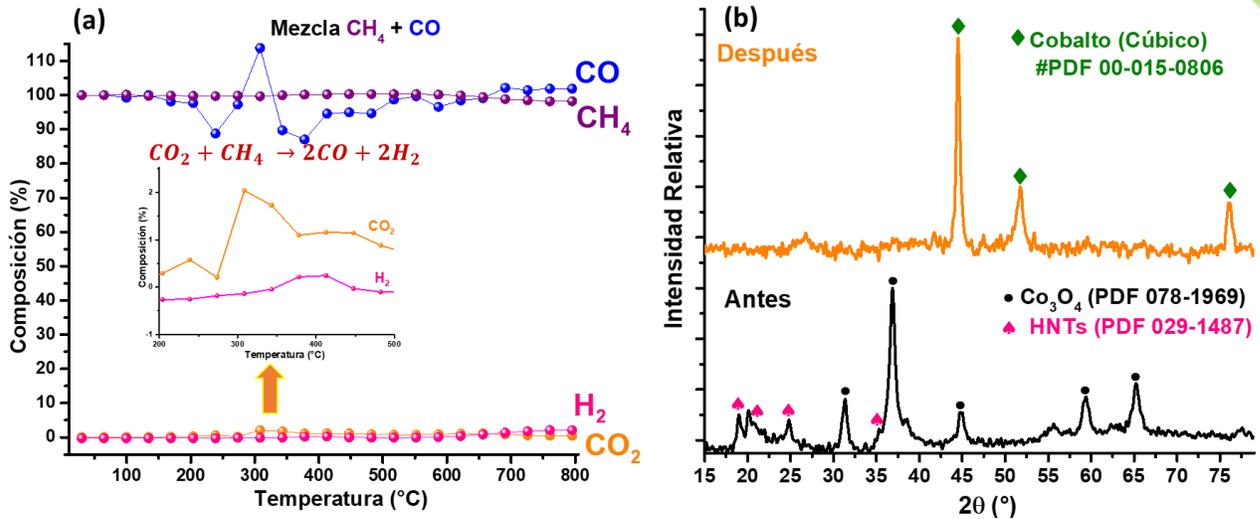


Figura 4.38. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico entre 30 y 800 °C, en presencia de metano y monóxido de carbono, usando 20 mg de Co_3O_4 -HNTs.

Cuando a la mezcla de CH_4 y CO , se le introduce O_2 , el comportamiento catalítico de este catalizador cambia, lo cual se puede observar en la Figura 4.39(a). La presencia de oxígeno, mejora notablemente la producción de H_2 , alcanzando concentraciones máximas del 33.0 %. En este dinámico se pueden observar las siguientes etapas:

- ✓ A 200 °C se observa una conversión completa de CO a CO_2 , esto es evidente con la disminución en la concentración de CO y O_2 , seguido del aumento en la concentración de CO_2 . Además, en esta etapa es evidente una selectividad hacia la oxidación de CO , debido a que la concentración de CH_4 no disminuye en este rango de temperaturas. Este comportamiento se mantiene hasta 550 °C.
- ✓ A partir de 550 °C, se observa que la concentración de CO_2 y CH_4 disminuyen progresivamente con el aumento de la temperatura. Lo cual conlleva a la formación de H_2 y CO .

A pesar de la formación de una gran cantidad de H_2 (33.0 %), toda la fase activa de Co_3O_4 no es reducida a cobalto metálico (Figura 4.39(b)). En el patrón DRX

Resultados y discusión

mostrado, se evidencia la presencia de Co_3O_4 y cobalto metálico, lo cual indica que a pesar de tener nanopartículas de Co_3O_4 , estar depositadas sobre HNTs, le confiere al catalizador estabilidad. En estas condiciones, la presencia de la halloysita proporciona una mejora notable en la producción de H_2 , además el nanocomposito requiere temperaturas más bajas para la producción de H_2 .

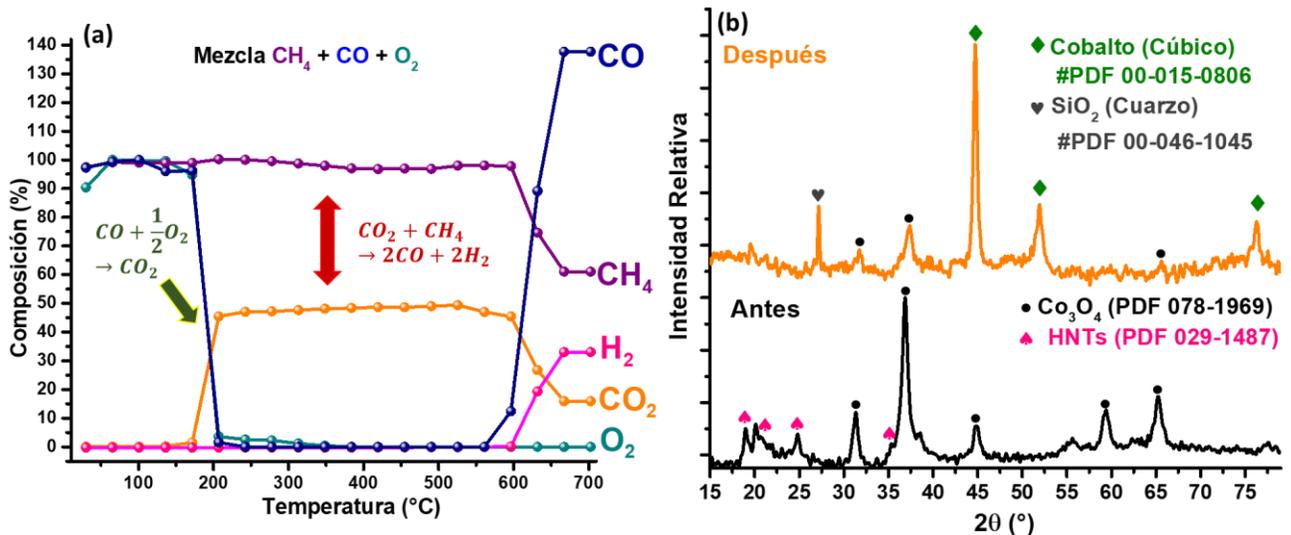


Figura 4.39. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico entre 30 y 700 °C, en presencia de metano, monóxido de carbono y oxígeno, usando 20 mg de Co_3O_4 -HNTs.

El Co_3O_4 -HNTs se muestra como un catalizador versátil, por un lado, puede llevar a cabo la catálisis selectiva hacia la oxidación de CO , seguido de la reacción de reformado de metano. Dado lo anterior, se realizaron varios experimentos isotérmicos para establecer la estabilidad del catalizador a lo largo del tiempo a 500, 600 y 650 °C (Figura 4.40(a,c,e)). La isoterma a 500 °C muestra que, en los primeros minutos, el CO se transforma por completo en CO_2 . Posteriormente, las concentraciones de CO_2 y CH_4 comienzan a disminuir. Sin embargo, la formación de H_2 es muy baja (0.06 %) durante las tres horas. A 600 °C el comportamiento es similar, pero con un mayor porcentaje de formación de H_2 , que alcanza un máximo del 41.0 %. Este porcentaje es estable en el tiempo. El oxígeno se consume completamente en la oxidación de CO para formar CO_2 , que posteriormente reacciona con CH_4 para generar CO y H_2 . Los perfiles de concentración de CO , CO_2 ,

CH_4 y H_2 son consistentes con la estequiometría de la reacción. Se observa el mismo comportamiento a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, el porcentaje de H_2 alcanzado (100 %) es mayor en los primeros minutos de reacción. En los minutos siguientes, la concentración disminuye al 95.0 %.

En la Figura 4.40(d-f) los patrones DRX se muestran después de las pruebas isotérmicas. Lo que muestra que a medida que aumenta el porcentaje de hidrógeno y la temperatura, la fase activa (Co_3O_4) se reduce para generar gradualmente CoO , y finalmente cobalto metálico ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$). Algunos informes muestran que el cobalto metálico combinado con Co_3O_4 funciona como un buen catalizador en las reacciones de reformado de metano seco.¹⁵⁰

Resultados y discusión

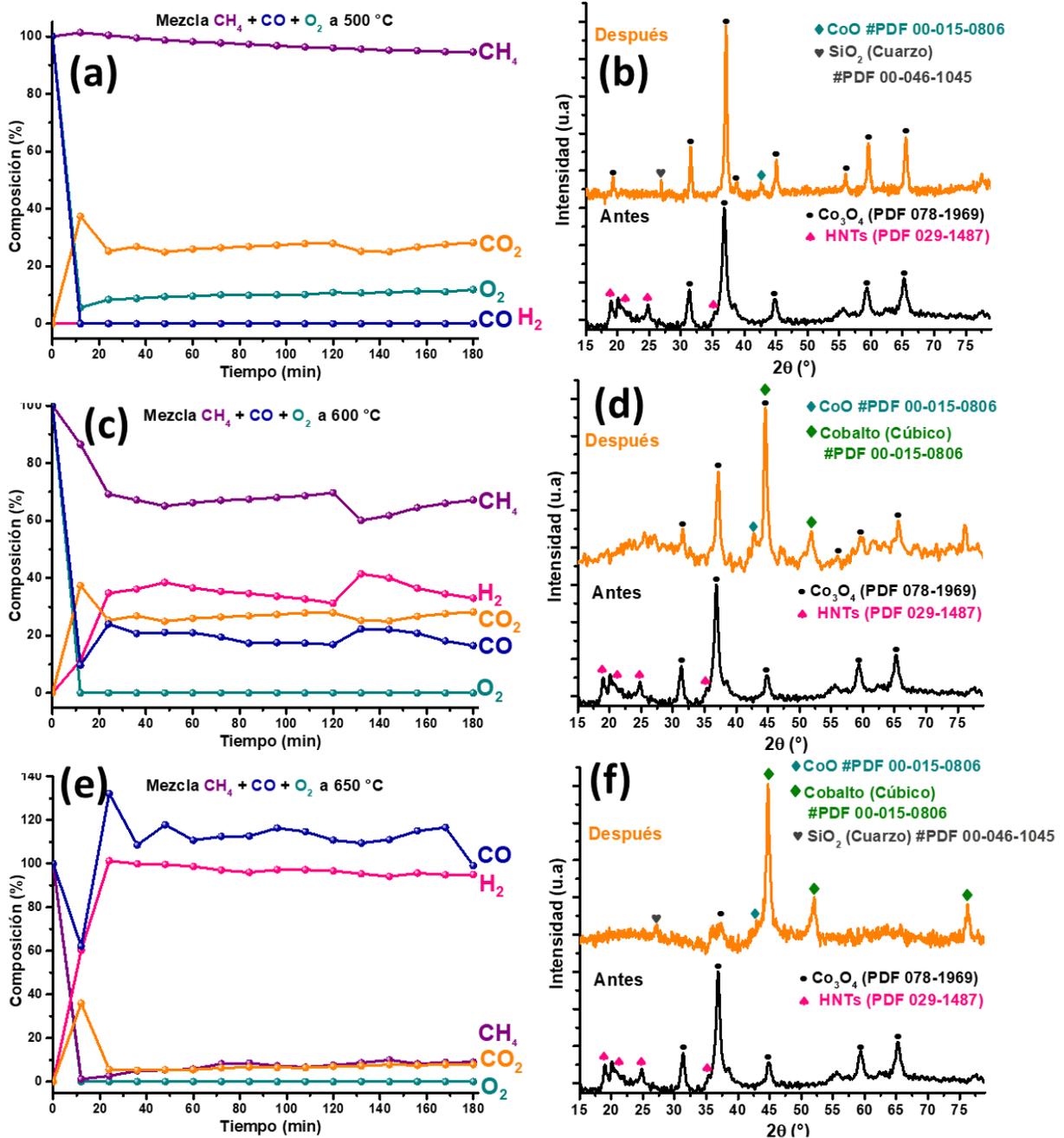


Figura 4.40. Isotermas a 500 °C (a), 600 °C (c), 650 °C (e) en una mezcla de gases de metano, monóxido de carbono y oxígeno, usando 20 mg de Co₃O₄-HNTs (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis isotérmico (b,d,f).

Finalmente, el catalizador Co₃O₄-HNTs se expuso a una mezcla de CH₄ y CO₂ (Figura 4.41(a)). Con este ensayo se pretendía llevar a cabo la reacción directa de reformado de metano en presencia de CO₂. En estas condiciones la máxima

Resultados y discusión

concentración de H₂ que se alcanza es del 36.0 %. Sin embargo, la fase activa pasa de Co₃O₄ a cobalto metálico (Figura 4.40(b)).

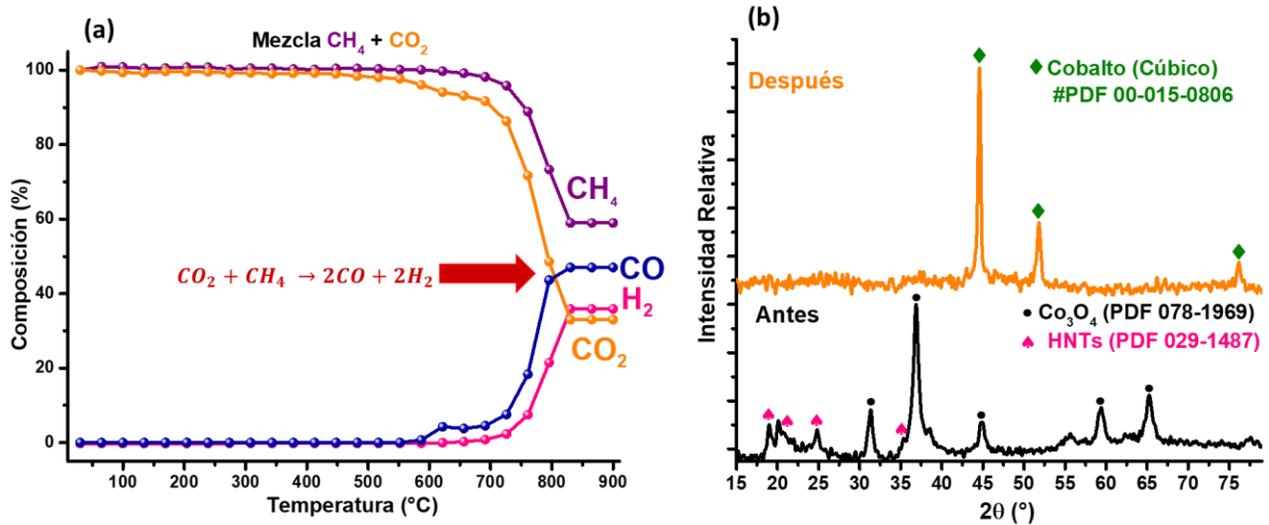


Figura 4.41. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico entre 30 y 900 °C, en presencia de metano y dióxido de carbono, usando 20 mg de Co₃O₄-HNTs.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se llevaron a cabo diferentes análisis isotérmicos a 700, 750 y 800 °C, las cuales se muestran en las Figuras 4.42-4.44. La isoterma a 700 °C muestra una baja producción de H₂, alcanzando una máxima concentración de éste de 0.18%. A pesar de la baja concentración de H₂, sumado a la ausencia de O₂, se puede observar en el patrón DRX después de la reacción, que parte del Co₃O₄ es reducido a cobalto metálico (Figura 4.42(b)).

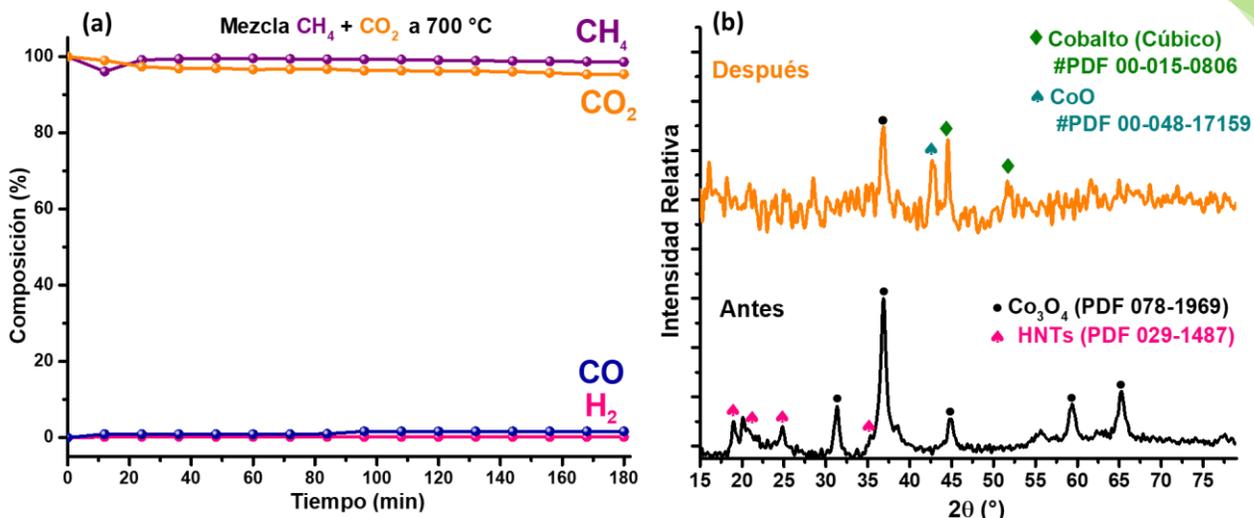


Figura 4.42. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis isotérmico a 700 °C, en presencia de metano y dióxido de carbono, usando 20 mg de Co₃O₄-HNTs.

La isoterma a 750 °C, muestra que se alcanza una concentración de H₂ de 81.5 %, la cual disminuye con el tiempo, hasta caer en un 40.0 % (Figura 4.43(a)). Este resultado es contundente con la formación de CO, la cual aumenta o disminuye, conforme el H₂ aumenta o disminuya. En cuanto al CH₄ y CO₂, éstos aumentan con el tiempo, ya que la producción de H₂ disminuye. Como era de esperarse, el catalizador es reducido a cobalto metálico después de la reacción, aunque todavía se sigue observando la presencia de Co₃O₄.

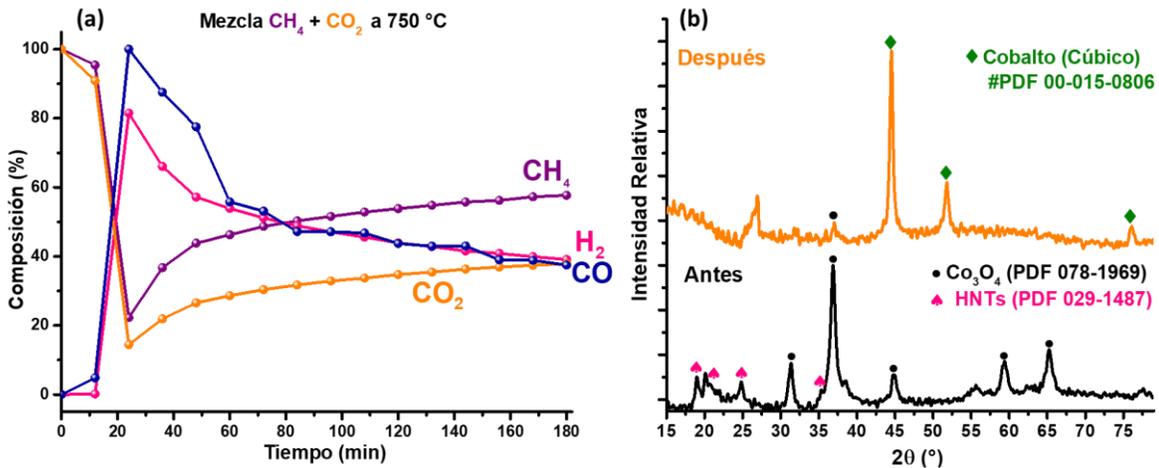


Figura 4.43. Análisis isotérmicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis isotérmico a 750 °C, en presencia de metano y dióxido de carbono, usando 20 mg de Co₃O₄-HNTs.

Finalmente, el análisis isotérmico a 800 °C (Figura 4.44(a)) muestra que se alcanzan concentraciones máximas de H₂ de 18.0 %. El cual es una concentración mucho menor comparada con la alcanzada a 750 °C. Sin embargo, esta concentración es suficiente para reducir el Co₃O₄ a cobalto metálico (Figura 4.44(b)).

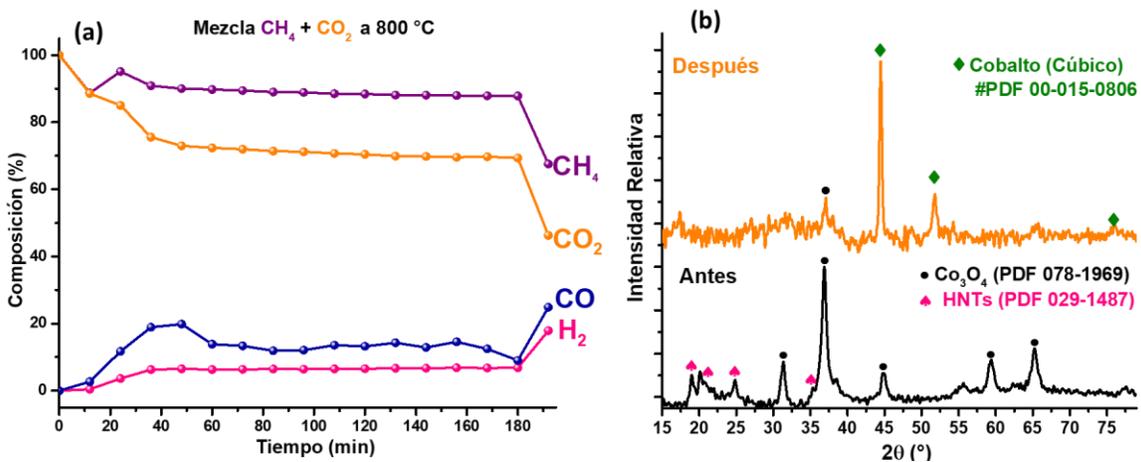


Figura 4.44. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis isotérmico a 800 °C, en presencia de metano y dióxido de carbono, usando 20 mg de Co₃O₄-HNTs.

4.4.3. Comparación catalítica de Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs

En la tabla 4.3 se comparan las máximas concentraciones de H_2 obtenidas con ambos catalizadores, en diferentes mezclas de gases. Como se puede observar, las máximas concentraciones de H_2 se obtienen con el nanocomposito Co_3O_4 -HNTs, lo cual era de esperarse debido a que las nanopartículas son más pequeñas, lo cual conlleva a una mayor área superficial, por ende, una mayor área activa para llevar a cabo la catálisis. Es de recalcar que el nanocomposito contiene sólo un 10 % de Co_3O_4 , lo cual representa una ventaja sobre las nanopartículas de Co_3O_4 solas. Esto evidencia que los nanotubos de halloysita son un soporte eficiente en el anclaje de nanopartículas de Co_3O_4 , además de mejorar su estabilidad en las reacciones catalíticas. Además, es importante recalcar que la presencia de oxígeno juega un papel importante en la catálisis, debido a que la desactivación del catalizador es menor, que cuando está ausente el oxígeno.

Tabla 4.3. Máxima producción de H_2 obtenida usando diferentes mezclas de gases usando como catalizadores Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNTs.

| Reacción Catalizador | Máxima Producción de H_2 (%) | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | CH_4 | $\text{CH}_4\text{-O}_2$ | $\text{CH}_4\text{-CO}$ | $\text{CH}_4\text{-CO-O}_2$ | $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ |
| Co_3O_4 | 30-900 °C= 4.5% | 30-800 °C= 0.07% | 30-900 °C= 15.4% | 30-800 °C= 1.3% | 30-900 °C= 0.5% |
| | | | 750 °C= 22.3% | | |
| | | | 700 °C= 0.30% | | |
| Co_3O_4 -HNTs | 30-900 °C= 9.4% | 30-900 °C= 0.0% | 30-800 °C= 2.0% | 30-700 °C= 33.0% | 30-900 °C= 36.0% |
| | | | | | 700 °C= 0.17% |
| | | | | | 750 °C= 81.5% |
| | | | | | 800 °C= 18.0% |

4.5 Estabilidad de los catalizadores en presencia de azufre

Finalmente, la influencia de contaminantes en el aire como compuestos de azufre (SO_2 o H_2S) en la actividad catalítica para la oxidación de CO o reformado de metano rara vez se informa en la literatura. Es importante determinar esta interacción de estos contaminantes con los catalizadores, porque los compuestos de azufre son

generalmente conocidos por envenenar los catalizadores.¹⁵¹ Por ello, se estudió la estabilidad de los catalizadores en presencia de azufre (H_2S) a diferentes temperaturas (150, 300 y 500 °C). El seguimiento de esta interacción H_2S -catalizadores se llevó a cabo por difracción de rayos X, ATR-FTIR, SEM-EDS y XPS. En la Figura 4.44 se muestra los patrones DRX obtenidos después de la interacción de Co_3O_4 con H_2S a 150 °C, 300 y 500 °C. A 150 °C no se observó la presencia de sulfuros de cobalto y/o azufre cristalino. Sin embargo, en las mediciones SEM-EDS (Figura 4.45 (a)), fue posible identificar la presencia de azufre en la muestra (~2.16%). No fue posible determinar qué especies de azufre están específicamente presentes en esta muestra mediante los estudios XRD, Raman y ATR-FTIR. Sin embargo, utilizando XPS, fue posible identificar la presencia de enlaces S^{6+} , S^{4+} y S-S, por lo que se presume la formación de sulfatos, sulfitos y azufre elemental (Figura 4.46 (a)).

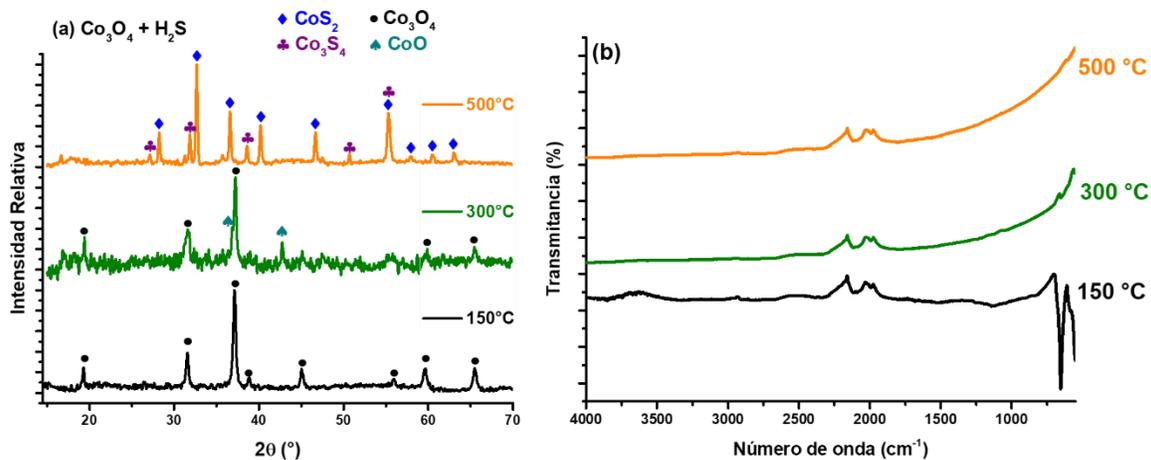


Figura 4.45. Patrones de difracción de rayos X y espectros ATR-FTIR de Co_3O_4 en presencia de H_2S a 150, 300 y 500 °C.

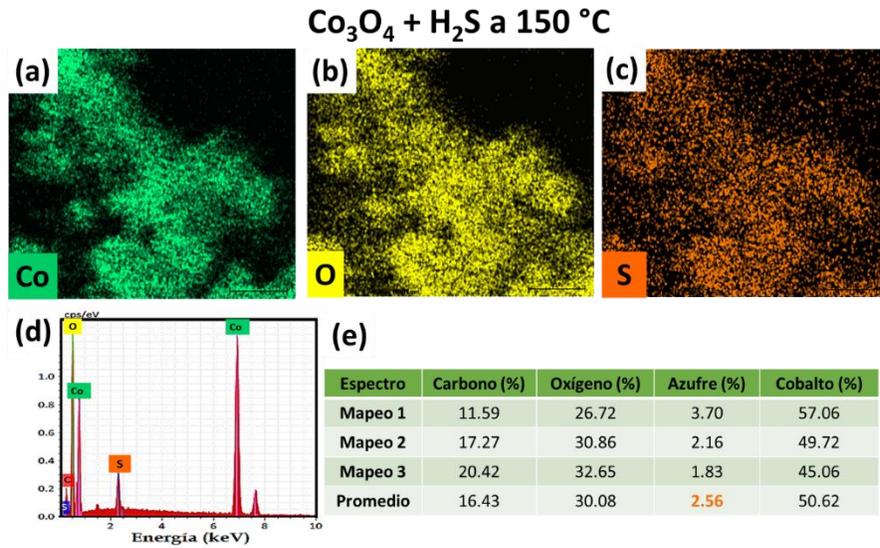


Figura 4.46. Imágenes de SEM (a-c), espectro de EDS (d) y tabla de composición (%) a partir de EDS de la muestra de Co₃O₄ tratado con H₂S a 150 °C.

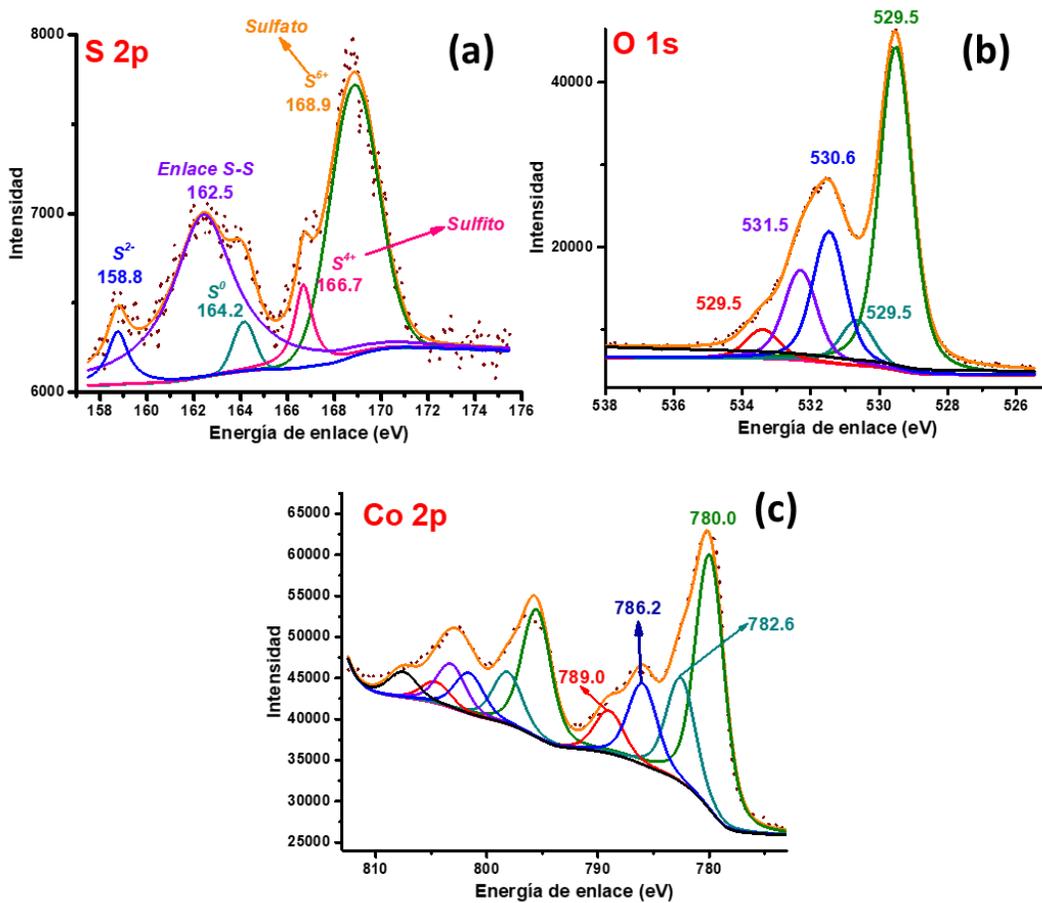


Figura 4.47. Espectro XPS de alta resolución de S 2p (a), O 1s (b), y Co 2p (c) de Co₃O₄ tratado con H₂S a 150 °C.

Resultados y discusión

A 300 ° C, la fase mayoritaria sigue siendo Co_3O_4 , pero también se observó la presencia de CoO . Las imágenes SEM-EDS (Figura 4.48) permitieron registrar un aumento de azufre en la muestra ($\sim 13.35\%$), con respecto a la muestra a 150 °C. Esto se debe a que a una muy baja concentración de O_2 en la atmósfera y después de interacción continua de H_2S en la superficie, probablemente el oxígeno adsorbido fue completamente desorbido y condujo a una interacción directa de H_2S con la superficie. El resultado es la formación de azufre elemental y la consiguiente reducción de Co^{3+} a Co^{2+} . La interacción del H_2S con la superficie del óxido está determinada por dos factores. Primero, el sulfuro de hidrógeno es un agente reductor fuerte: el valor del potencial de ionización de la molécula de H_2S es 4.10 eV. En segundo lugar, la ruptura heterolítica del enlace S-H es bastante fácil, especialmente en la formación de nuevos enlaces donante-receptor.¹⁵² A más de 500 °C, el catalizador de Co_3O_4 se convierte totalmente en sulfuros de cobalto (CoS_2 y Co_3S_4).

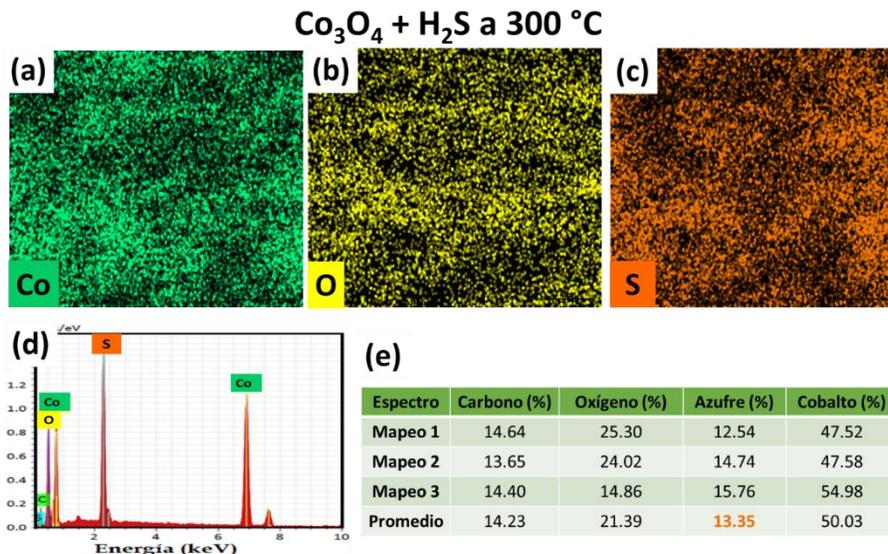


Figura 4.48. Imágenes de SEM (a-c), espectro de EDS (d) y tabla de composición (%) a partir de EDS de la muestra de Co_3O_4 tratado con H_2S a 300 °C.

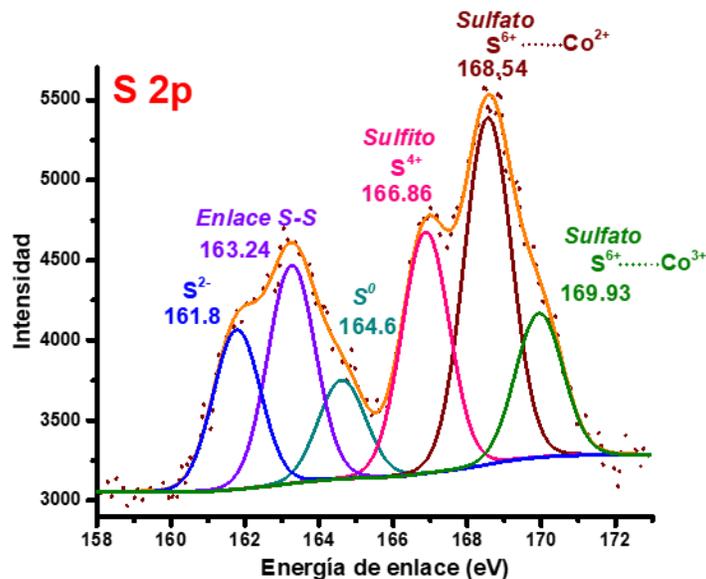


Figura 4.49. Espectro XPS de alta resolución de S 2p (a), O 1s (b), y Co 2p (c) de Co_3O_4 tratado con H_2S a 300 °C.

El catalizador de Co_3O_4 -HNTs mostró un comportamiento ligeramente diferente (Figura 4.50). A 150 °C no fue posible la identificación de fases de sulfuros de cobalto. Pero, se observó la presencia de azufre (~12.52 %) en las imágenes SEM-EDS (Figura 4.51). Los estudios DRX, Raman y ATR-FTIR no fueron posibles para determinar qué especies de azufre están presentes en esta muestra. Sin embargo, el espectro XPS de Co 2p, permitió observar que la muestra final estaba compuesto por azufre elemental, sulfatos y sulfitos (Figura 4.52). El oxígeno necesario para la formación de los sulfatos pudo ser tomado de la red del óxido de cobalto, o, una vez formado el sulfuro de cobalto, éste pudo ser oxidado por el oxígeno.

A 300 °C, el patrón DRX mostró la presencia de Co_3O_4 y CoS_2 en la muestra final, lo cual muestra que el nancomposito Co_3O_4 -HNTs es más reactivo con el H_2S , comparado con el Co_3O_4 solo. Debido a que la sulfuración del Co_3O_4 microcristalino no se favorece termodinámicamente, contrario al Co_3O_4 nanocristalino, el cual es más factible a procesos de sulfuración; dado que al tener un tamaño pequeño los cristales, su reactividad química aumenta, y los cambios de entalpía involucrados en la reacción de sulfuración disminuyen, facilitando los procesos de formación de

Resultados y discusión

sulfuros de cobalto. Finalmente, a 500 ° C, se completó la conversión completa de Co_3O_4 a CoS_2 .

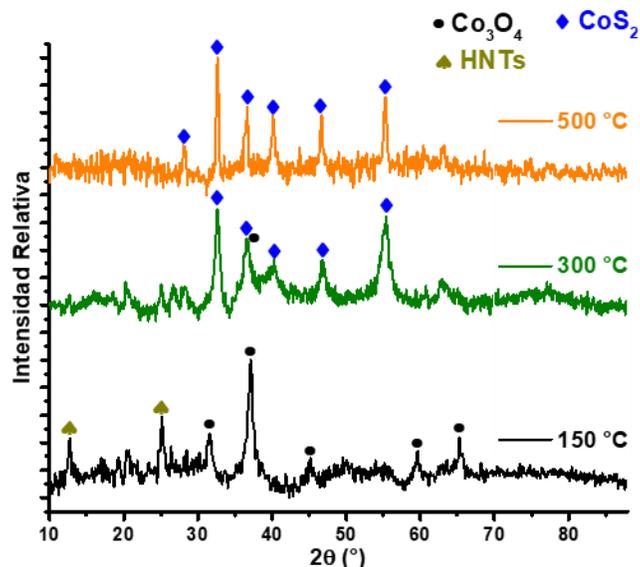


Figura 4.50. Patrones de difracción de rayos X de Co_3O_4 -HNTs en presencia de H_2S a 150, 300 y 500 °C.

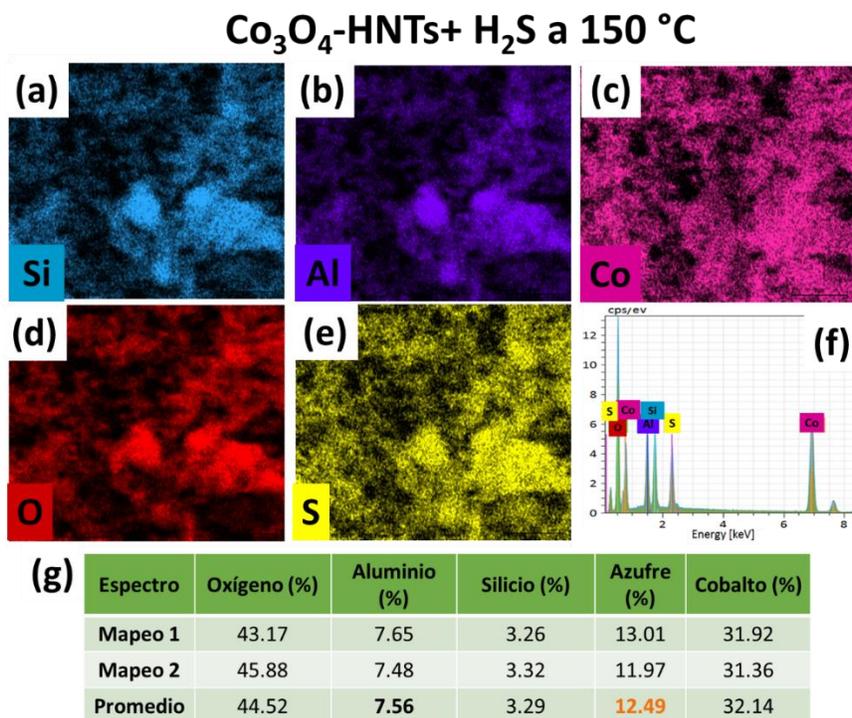


Figura 4.51. Imágenes de SEM (a-c), espectro dle EDS (d) y tabla de composición (%) a partir de EDS de la muestra de Co_3O_4 -HNTs tratado con H_2S a 150 °C.

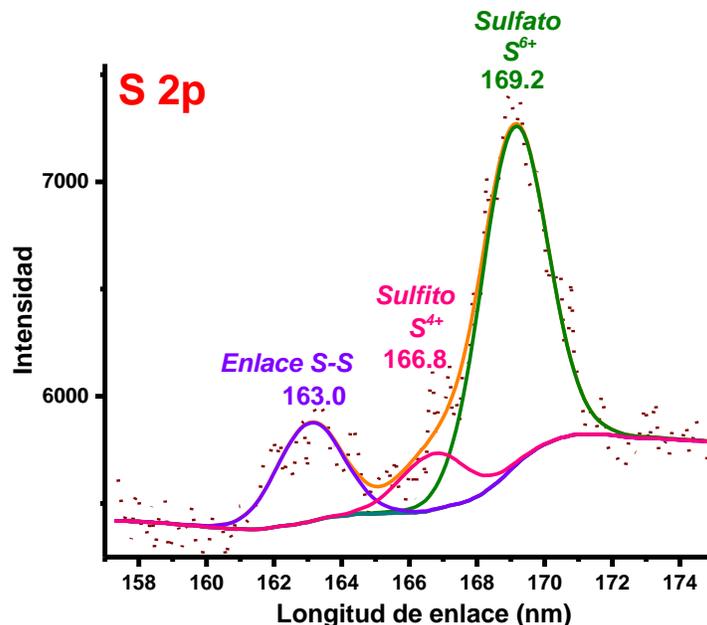


Figura 4.52. Espectro XPS de alta resolución de Co 2p de Co_3O_4 -HNTs tratado con H_2S a 150 °C.

Estos experimentos se realizaron en presencia de H_2S solamente; el comportamiento de los catalizadores puede cambiar si también hay CO y O_2 en la mezcla de reacción, ya que éstos pueden competir por los sitios de anclaje. Se podría esperar que el H_2S reaccione con la superficie del Co_3O_4 a presiones parciales muy bajas de O_2 . Sin embargo, a altas presiones parciales de O_2 , el oxígeno molecular puede reaccionar con H_2S para producir especies de S-O y agua. En otros estudios se ha observado que, a altas concentraciones de CO , se inhibe la adsorción de H_2S en la superficie de los catalizadores. Por lo tanto, las reacciones de sulfuración de Co_3O_4 podrían ser inhibidas.¹⁵³ Estas pruebas son un primer acercamiento al estudio del comportamiento de estos materiales cuando interactúan con azufre. Esto permitirá dilucidar los mecanismos de este tipo de interacciones, lo que podría conducir a mejoras en los catalizadores contra los procesos de envenenamiento por azufre. Otro factor a estudiar es la presencia de H_2O , porque esto puede cambiar el mecanismo de interacción entre H_2S y la superficie de Co_3O_4 .¹⁵⁴

4.8 Caracterización estructural y morfológica del óxido cúprico (CuO) y su respectivo nanocomposito con halloysita (CuO-HNTs)

4.8.1 Óxido cúprico

Para el caso del óxido cúprico el patrón de Rayos X del CuO se muestra en la Figura 4.53(a), donde se confirma la formación del CuO nanoestructurado. Debido a que se pueden observar los picos más representativos de la fase monoclinica del CuO (PDF# 072-0629), a 32.65° , 35.58° , 38.79° , 48.80° , 53.53° , 58.40° y 61.61° , los cuales corresponden a los planos (110), (-111), (111 o 200), (-202), (020), (202) y (-113). Toda espectroscopia realizada como Raman (Figura 4.52 (b)) y ATR-FTIR lejano y cercano (Anexo 9). En el espectro Raman se pueden observar tres bandas bien conocidas del CuO, las cuales son A_g (281 cm^{-1}), $B_g^{(1)}$ (334 cm^{-1}), y $B_g^{(2)}$ (612 cm^{-1}).¹⁵⁵ Espectroscopia como XPS (Anexo 9) mostraron energías de enlace correspondientes al CuO, al igual que el espectro de absorción electrónica UV-Vis (Anexo 9), evidenció una fuerte absorción tanto en el UV, como en el visible. El valor “band gap” que se determinó mediante el espectro de absorción fue de 1.46 eV, lo que indica un corrimiento hacia al azul, en comparación con el CuO en bulk (1.2eV).¹⁵⁶ Esto se debe a que la absorción se ve afectada por la morfología y la cristalinidad de CuO, además, también podría estar relacionado con el efecto del tamaño cuántico de las nanoestructuras de CuO.

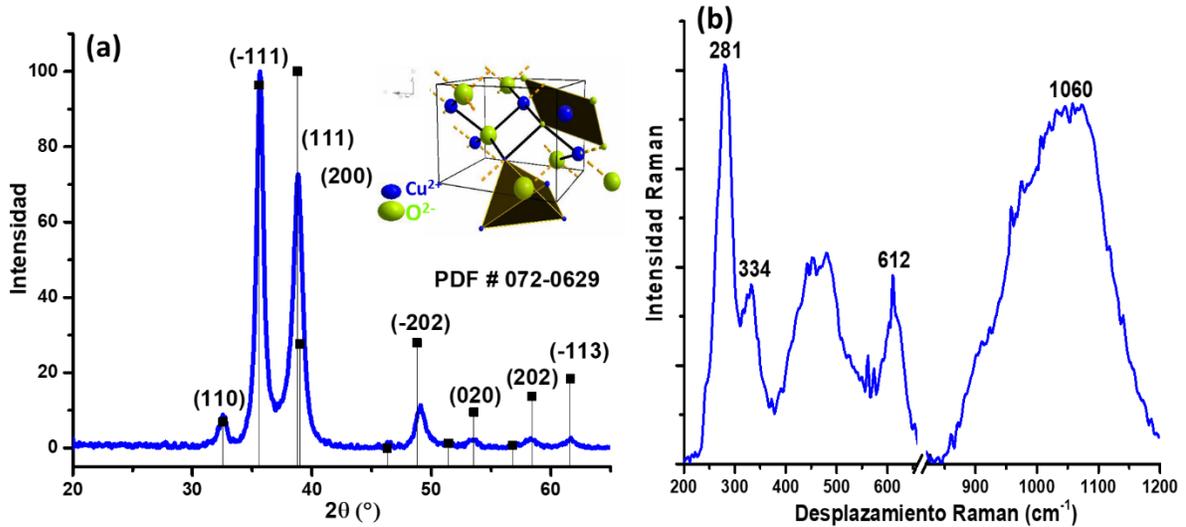


Figura 4.53. Patrón de difracción de rayos X del óxido cúprico (CuO), celda unitaria de la fase monoclinica del CuO (a) y Espectro de dispersión Raman del óxido cúprico (CuO), láser $\lambda=532$ nm (b).

En la Figura 4.54(a) se observan las micrografías SEM del óxido cúprico, se evidencia que las nanopartículas de CuO están muy aglomeradas, con una morfología globular. Los espectros EDS (Anexo 9) muestran la presencia de cobre y oxígeno como elementos predominantes. En el caso de las micrografías TEM (Figura 4.54(c)) se observa que los aglomerados tienen morfología globular, de acuerdo con las micrografías SEM, pero las partículas que conformar los aglomerados presentan una morfología cúbica, y el tamaño de estas partículas presenta un tamaño de partícula.

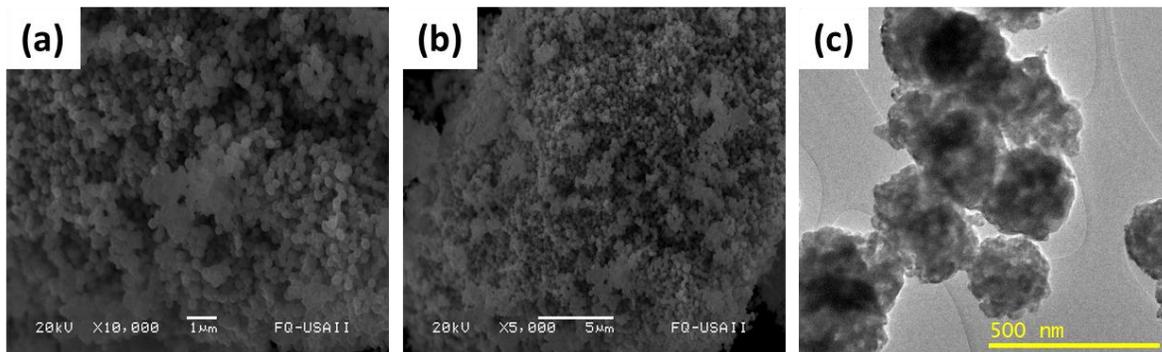


Figura 4.54. Micrografía obtenida con SEM (a-b) y Micrografía TEM (c) correspondientes a nanopartículas de CuO.

4.6.2 Nanocomposito CuO-HNTs

El nanocomposito CuO-HNTs fue caracterizado mediante el uso de DRX, ATR-FTIR, Raman, TEM, SEM-EDS y XPS, en las cuales se evidencia la presencia de CuO y HNTs en la muestra. En la figura 4.55 se muestra el patrón DRX obtenido para esta muestra, el cual se puede observar los picos asociados a CuO cristalino y a los nanotubos de halloysita. Igualmente, el espectro ATR-FTIR (Anexo 10) y Raman mostró bandas a 270, 332.4, 641.0 y 1322 cm⁻¹, las cuales son características del CuO monoclinico. Además, se puede observar corrimientos de estas bandas, comparadas con la muestra sola de CuO, lo que podría ser un indicativo del acoplamiento de las nanopartículas de CuO al soporte, o también de una disminución en el tamaño de partícula.

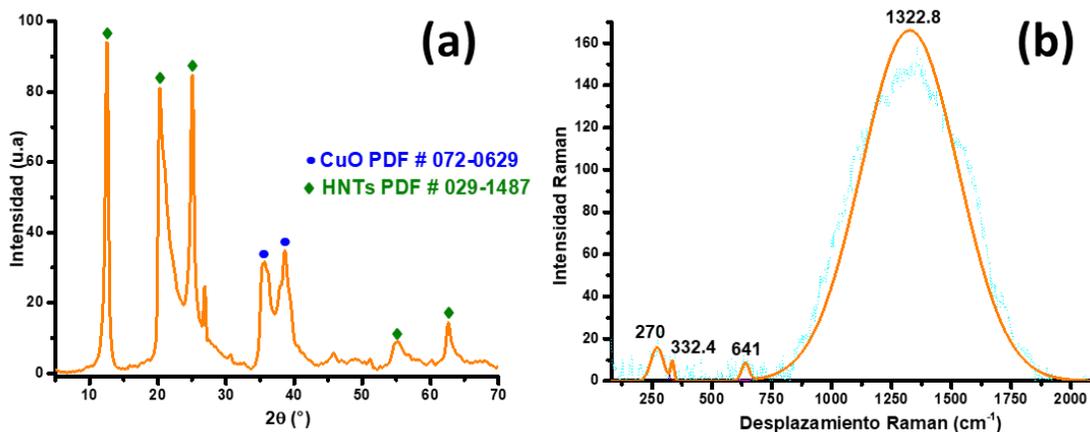


Figura 4.55. Patrón de difracción de rayos X (a) y espectro Raman del nanocomposito de CuO-HNTs.

En la Figura 4.56 se observan las micrografías TEM, en las cuales se observan zonas oscuras, que corresponden con nanopartículas de CuO. Además, se puede observar una distribución homogénea de las nanopartículas de CuO sobre los HNTs. Esto también fue corroborado por las imágenes SEM-EDS (Anexo 10), donde se evidencia una distribución del cobre en el nanocomposito.

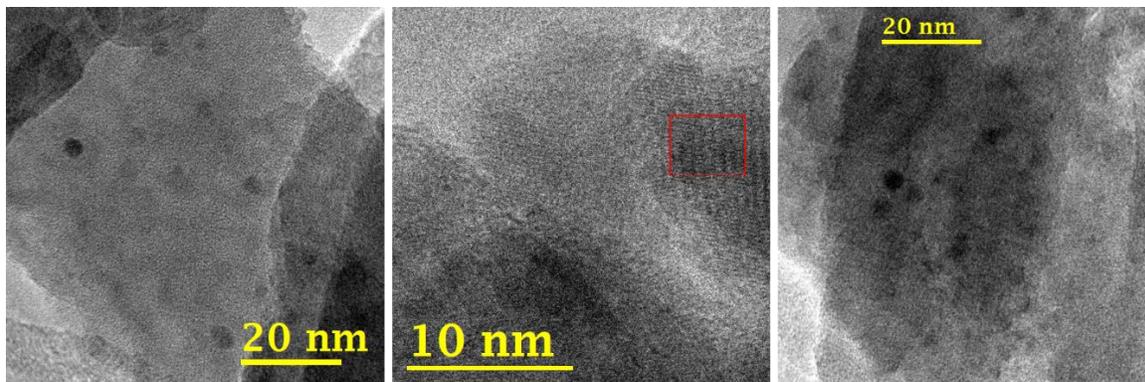


Figura 4.56. Micrografía obtenida con SEM (a-b) y Micrografía TEM (c) correspondientes al nanocomposito de CuO-HNTs.

El espectro XPS (Figura 4.57), al igual que las micrografías SEM-EDS, mostró la presencia de Cu, O, Si y Al en la muestra. Las bandas asociadas al Cu^{2+} se pueden observar a 933.12 y 953.1 eV, las cuales muestran desplazamientos comparadas con las muestras de CuO solo, cuyas señales correspondientes al Cu^{2+} son de 932.84 y 952.81 eV. Estos desplazamientos también fueron evidentes por Raman, lo cual confirma una interacción entre las nanopartículas de CuO y los HNTs. Esto también fue evidente en las imágenes TEM, donde se observa que las nanopartículas están ancladas a los HNTs.

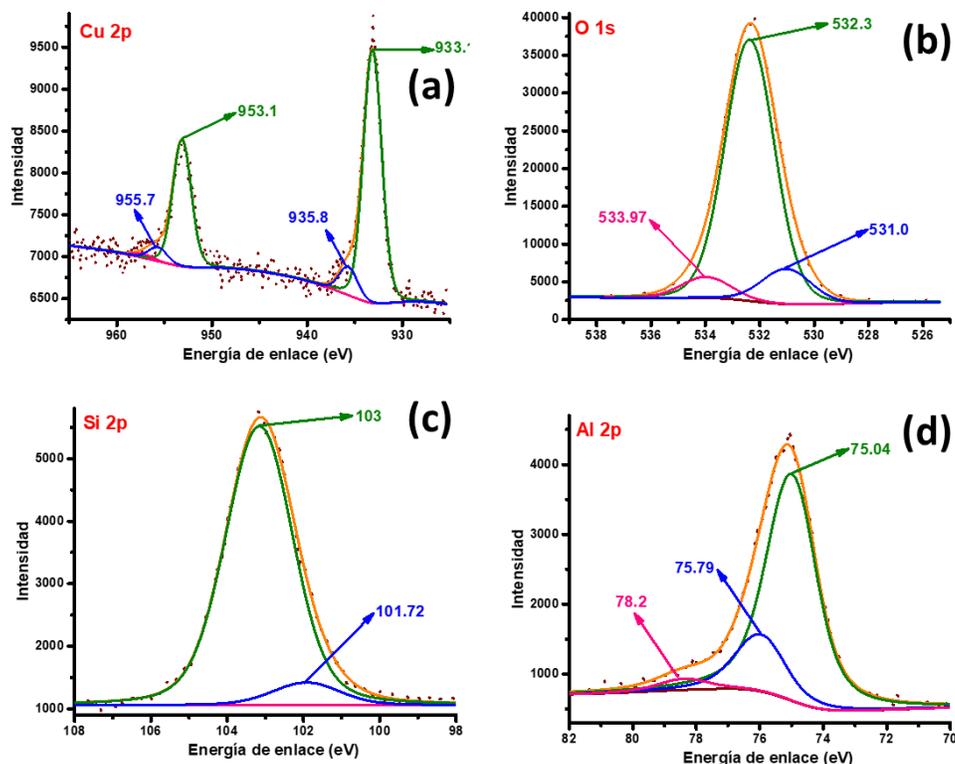


Figura 4.57. Espectro XPS de alta resolución de Cu 2p (a), O 1s (b), Si 2p (c) y Al 2p (d) del nanocomposito CuO-HNTs.

4.7 Evaluación de la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono de CuO y CuO-HNTs

El CuO nanoestructurado y el nanocomposito CuO-HNTs fue probado como catalizador en la oxidación de monóxido de carbono. En la Figura 4.58(a) se muestra el análisis dinámico entre 30 y 600 °C en presencia de oxígeno y monóxido de carbono. Se puede observar que la conversión de CO comienza a 200 °C, y sigue aumentando hasta alcanzar una conversión de 60 % a 275 °C. Posteriormente la conversión disminuye, pero a partir de 425 °C vuelve a aumentar, hasta alcanzar una conversión máxima del 85 %. El patrón DRX (Figura 4.58(b)) se puede observar que el catalizador no sufre descomposición o cambio de fase cristalina después del ensayo catalítico.

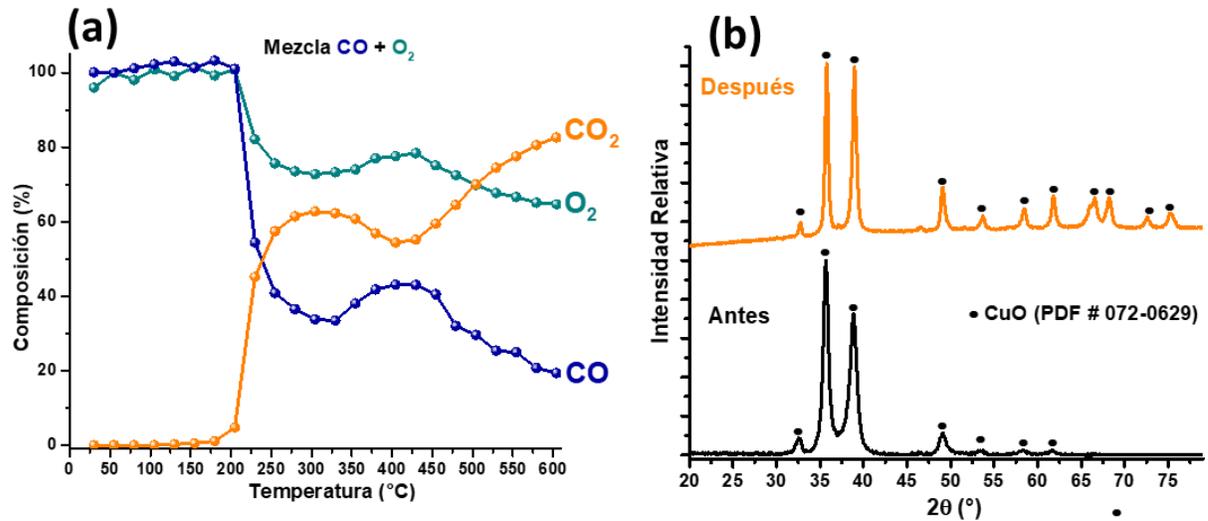


Figura 4.58. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico entre 30 y 600 °C, en presencia de monóxido de carbono y oxígeno, usando 20 mg de CuO.

El nanocomposito de CuO-HNTs mostró un comportamiento similar (Figura 4.59(a)). Como se puede observar, este composito no alcanza la misma conversión que el CuO, esto se debe posiblemente a que en este nanocomposito solo contiene el 10 % de la fase activa. Por lo cual, la capacidad de oxidar más moléculas de CO disminuye. El patrón DRX (Figura 4.59(b)) se puede observar que el catalizador sufre cambios con respecto al soporte, ya que éste pierde su estructura cristalina a 500 °C, como ya se había mencionado antes. Este nanocomposito también fue probado en la oxidación de metano (Anexo 11), sin embargo, su actividad fue muy baja en todo el rango de temperatura estudiado (30-600 °C).

En la reacción de oxidación de metano, no se observó actividad catalítica significativa.

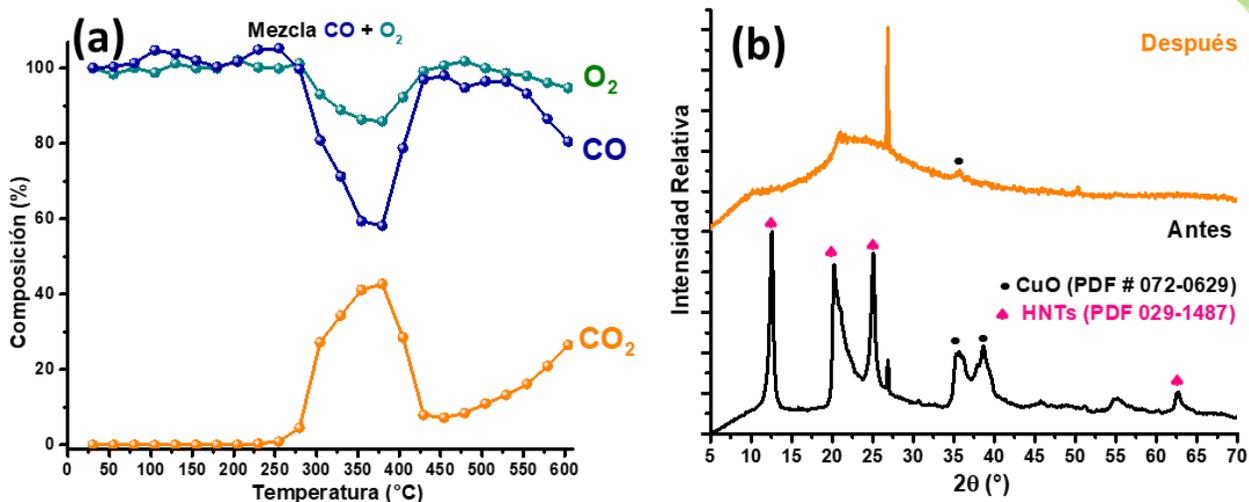


Figura 4.59. Análisis dinámicos (a) y difractogramas de rayos X antes y después del análisis dinámico entre 30 y 600 °C, en presencia de monóxido de carbono y oxígeno, usando 20 mg de CuO-HNTs.

4.8 Caracterización estructural y morfológica del compuesto de CuO-Co₃O₄.

El patrón de Rayos X de la muestra CuO-Co₃O₄ se muestra en la Figura 4.60(a), en la cual se confirma la presencia de la fase cúbica espinela del Co₃O₄ y la fase monoclinica del CuO en la muestra final, además de no evidenciarse la presencia de Cu₂O. Las imágenes SEM-EDS (Figura 4.60(b)), muestran que las nanopartículas de CuO están dispersadas en la red microporosa del Co₃O₄, lo cual evidencia que el cobre y el cobalto se encuentran dispersados homogéneamente en toda la muestra. Además, las imágenes HR-TEM mostraron que efectivamente esta muestra está compuesta por el compuesto de CuO-Co₃O₄. La caracterización XPS, ATR-FTIR y Raman se muestran y discuten en el Anexo 12.

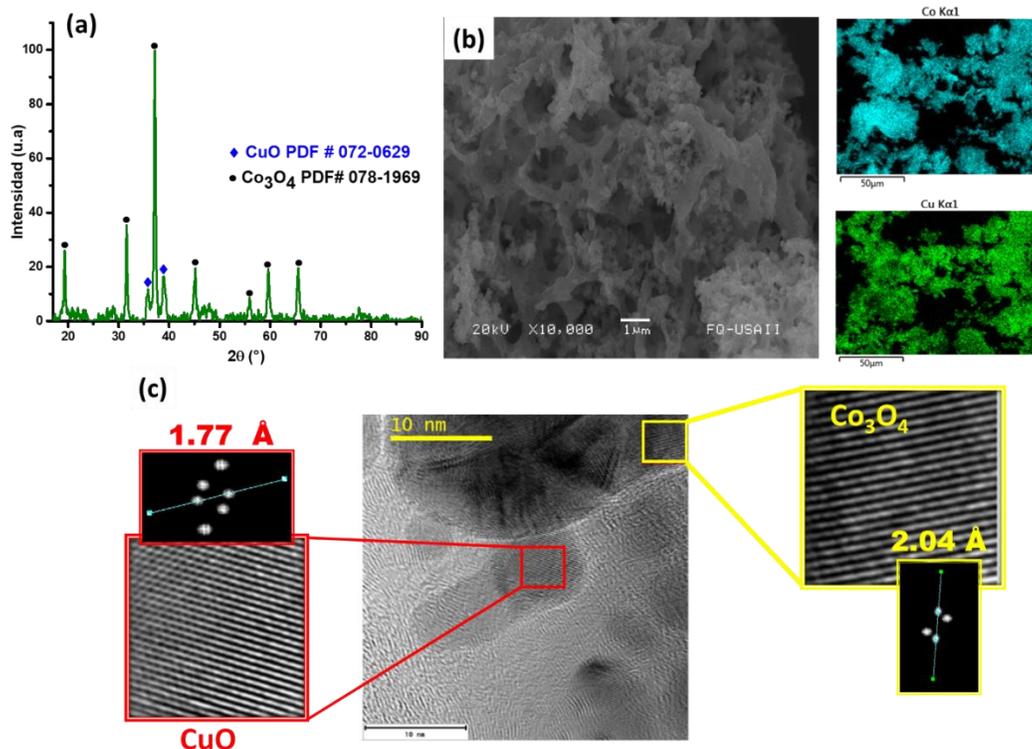


Figura 4.60. Patrón de difracción de rayos X (a), imágenes SEM-EDS (b) e imágenes HR-TEM del compuesto de CuO-Co₃O₄.

4.9 Evaluación de la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono de CuO-Co₃O₄.

En la Figura 4.61(a) se muestra el análisis dinámico entre 30 y 900 °C en presencia de CO y O₂, con la posible formación de CO₂ usando como catalizador el compuesto de CuO-Co₃O₄. Con la adición de óxido cúprico se esperaba una mejora en la actividad catalítica del Co₃O₄. Sin embargo, como se puede observar en el análisis dinámico, este material no logra alcanzar una conversión del 100 % del CO. De hecho, a temperaturas cercanas a 700 °C, la conversión de CO comienza a decaer. La máxima conversión de CO se alcanza a temperaturas cercanas a 500 °C, después de esta temperatura la conversión comienza a decaer lentamente; posiblemente por la formación de fases menos activa en la oxidación de CO, las cuales fueron detectadas en el patrón de difracción de rayos X tomado después del ensayo dinámico (Anexo 13). Este material es estable en temperaturas por debajo de 500 °C, como se puede

Resultados y discusión

observar en la Figura 4.61(b); en estas isotermas es claro que la mayor conversión de CO se alcanza a 500 °C, y mantiene esa conversión durante los 180 minutos siguientes. Debido a que a esta temperatura no se formaron fases menos activas como CuO, CoCu₂O₃ y Cu₂O (Patrón DRX, Anexo 14).

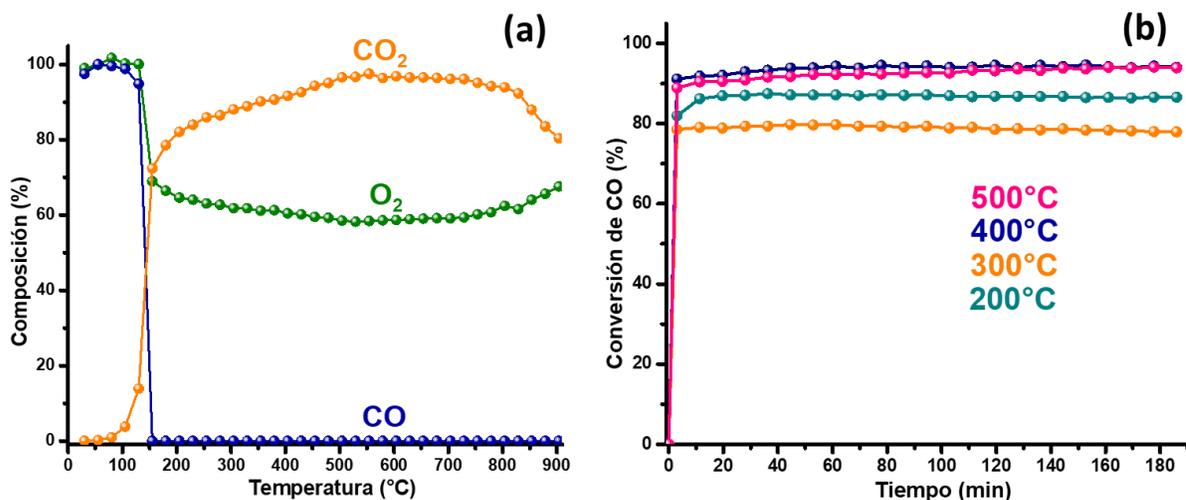


Figura 4.61. Análisis dinámicos entre 30 y 900 °C (a), y análisis isotérmicos a 200, 300, 400 y 500 °C (b) en presencia de monóxido de carbono y oxígeno, con la posible formación de dióxido de carbono usando 20 mg de CuO-Co₃O₄.

Capítulo 5

Conclusiones

Capítulo 5. Conclusiones

- ✓ Mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización como DRX, Raman, ATR-FTIR, UV-Vis, XPS, TEM y SEM-EDS, fue posible determinar la estructura cristalina, morfología, tamaño de partícula, composición, y tipo de interacción soporte-óxido de todos los compuestos obtenidos en esta tesis.
- ✓ Debido a su estructura enrollada de multicapas que posee la halloysita, ésta contiene una cantidad menor de grupos hidroxilo en la superficie externa en comparación con otros filosilicatos, lo que contribuye a la dispersión eficiente de las nanopartículas sintetizadas como fue evidente en los nanocompositos de Co_3O_4 -HNTs y CuO -HNTs.
- ✓ Con respecto a la halloysita, su estructura tubular se mantuvo después del tratamiento térmico hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$, aunque la pared se comienza a volver amorfa a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ Un catalizador basado en óxido de cobalto fue sintetizado exitosamente mediante la combustión de una mezcla de nitratos y glicina, obteniendo redes microporosas de Co_3O_4 de tamaño cristalino 14-20 nm. Debido a la autopropagación y al proceso de combustión de la solución productora de gas, fue posible obtener una red sumamente porosa, en lugar de simples agregados de nanopartículas. Estos resultados experimentales demostraron que es importante controlar la relación glicina/nitrato durante la primera etapa de la síntesis, debido a que fue determinante para la obtención de la fase pura del Co_3O_4 .
- ✓ En el caso del composito de Co_3O_4 y HNTs, las nanopartículas de Co_3O_4 se depositaron en la superficie de los nanotubos de halloysita (HNTs) para producir nanocompositos de Co_3O_4 -HNTs. Los datos obtenidos mediante XPS y Raman, mostraron una fuerte interacción entre las nanopartículas de Co_3O_4 y la superficie de la halloysita, por lo que esto confirma la formación

de un nanocomposito. Además, la preparación de este nanocomposito condujo a una alta dispersión de las partículas de este óxido en la superficie de los nanotubos, sin agregación visible y con un valor promedio de D_{TEM} de 4.6 ± 1.2 nm, lo cual fue observado en las imágenes de HR-TEM.

- ✓ En cuantos a los resultados catalíticos, tanto de la red microporosa de Co_3O_4 como del composito Co_3O_4 -HNTs, muestran que ambos materiales son buenos candidatos catalíticos para la oxidación masiva de monóxido de carbono debido a: 1.) se obtuvo una conversión completa de CO a 150 y 350 °C, respectivamente; 2.) la producción de CO_2 se mantuvo constante hasta 900 °C; 3.) se lograron conversiones del 100% incluso cuando se usaron 3 mg de catalizador es decir y 4.) la actividad catalítica de ambos materiales no se vio afectada, inclusive después de cinco ciclos consecutivos a diferentes temperaturas (130, 150, 180 y 500 °C). Esto es posible como consecuencia de que ambos materiales tienen muy buena estabilidad térmica.
- ✓ El nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs muestran una mejora importante en las propiedades catalíticas en comparación con el Co_3O_4 no soportado, debido a que alcanza conversiones del 100% en la oxidación de CO. Es importante mencionar que, este nanocomposito sólo contiene 10% de la fase activa (Co_3O_4). Por lo que entonces se evidenció un efecto sinérgico en el uso del nanocomposito.
- ✓ En el caso de la reacción de reformado de metano, la incorporación de nanopartículas de Co_3O_4 sobre nanotubos de halloysita mejoró notablemente la producción de hidrógeno con respecto el desempeño del óxido sin soportar. La presencia del soporte también mejoró la estabilidad del catalizador frente a la reducción del Co^{3+} y Co^{2+} a cobalto metálico, y la formación de carbono en la superficie del catalizador. Lo cual mostró un efecto sinérgico en el uso del nanocomposito.

Conclusiones

- ✓ Los catalizadores Co_3O_4 y Co_3O_4 -HNT muestran una marcada selectividad hacia la oxidación del monóxido de carbono, esto se observó cuando CH_4 y CO estaban presentes entre 200-400 ° C. Adicionalmente, el CO_2 formado en este proceso reacciona con el metano presente para generar hidrógeno. Por lo cual, convierte a estos catalizadores en materiales bifuncionales, ya que en la primera etapa oxidan CO a CO_2 , con la subsecuente reacción con metano para generar H_2 a temperaturas más altas.
- ✓ El mayor porcentaje de formación de hidrógeno (81.4%) se consiguió cuando se partió de una mezcla 1:1 de metano y dióxido de carbono, a una temperatura de 750 °C, cuando se usó el nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs. En estas condiciones no se generó agua, lo cual puede inhibir la reacción de reformado de metano.
- ✓ La oxidación de metano y/o monóxido de carbono se puede llevar a cabo en ausencia de oxígeno; sin embargo, se evidenció que, bajo estas condiciones, que el óxido de cobalto inicial se redujo hasta cobalto metálico. Debido a que el oxígeno necesario para la oxidación es tomado de la red del óxido de cobalto, esto genera sitios vacantes de oxígeno, lo cual propicia la reducción del cobalto. Por ello, la presencia de oxígeno en el medio de reacción es un factor importante para que el catalizador no sea desactivado por la oxidación de monóxido de carbono o metano.
- ✓ La incorporación de halloysita mejoró notablemente la actividad catalítica del nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs. Primero, la producción de H_2 aumentó significativamente, especialmente cuando se usó una mezcla de gases $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{O}_2$. Y segundo, en ausencia de oxígeno, no se observó el depósito de carbono en el nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs.
- ✓ La mezcla de gases que muestra una mayor producción de H_2 y estabilidad del catalizador en el tiempo, fue la mezcla de $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{O}_2$ a 650 °C.

Conclusiones

- ✓ Los catalizadores de CuO nanoestructurado y CuO-HNTs también mostraron actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono. Sin embargo, no alcanzaron conversiones del 100%. Las conversiones máximas observadas en la oxidación de monóxido de carbono fueron del 80.0% a 600 °C para el CuO sin soportar y del 40.0% a 380 °C para el CuO-HNTs.
- ✓ En el caso del composito de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CuO}$, la incorporación de óxido cúprico no mejoró los rendimientos catalíticos, debido a que alcanzó una máxima conversión de CO del 97.0 % a 550 °C. La cual fue decayendo gradualmente con el aumento de la temperatura, debido a la formación de fases menos activas en la oxidación de monóxido de carbono.
- ✓ Finalmente, las pruebas en presencia de H_2S mostraron que, aunque el depósito de las nanopartículas en la halloysita favorece su rendimiento catalítico, estas nanopartículas son más susceptibles a la formación de sulfuros de cobalto a temperaturas de 300 y 500 °C. Este fue un resultado esperado, porque las entalpías de formación de estos sulfuros no son favorables, pero en este caso, al proporcionar energía, se beneficia la formación de estos compuestos. Por otro lado, el material de Co_3O_4 presentó una mayor resistencia a la formación de sulfuros a temperaturas de 150 y 300 °C. Sólo se observó formación de especies de sulfuro a temperaturas superiores a los 500 °C.

Capítulo 6

Perspectivas

Capítulo 6. Perspectivas

- ✓ Los materiales sintetizados ($\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$) presentan gran variedad de aplicaciones; entre estas, las aplicaciones fotocatalíticas son de gran interés para la comunidad científica.
- ✓ La síntesis de nanocompositos utilizando nanotubos de halloysita pretende mejorar la eficiencia de los materiales, aumentando la cantidad de sitios activos para las reacciones catalíticas.
- ✓ Los catalizadores como Co_3O_4 y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HNTs}$ pueden ser probados en reacciones de reformado de metano, pero en presencia de agua.

Capítulo 7

Anexos

Capítulo 7. Anexos

Anexo 1. Caracterización de Cu₂O nanoestructurado.

El patrón de difracción de rayos X del Cu₂O obtenido se muestra en la Figura 7.21, donde se confirma la formación de Cu₂O nanoestructurado, debido a que se pueden observar seis picos a 29.96°, 36.57°, 42.49°, 61.64°, 73.86° y 77.74°, los cuales corresponden a los planos (110), (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, de la estructura cúbica del Cu₂O (JCPDS 075-1531) con constantes de red $a = 4.3 \text{ \AA}$ y volumen de celda de 77.3 \AA^3 , y con un grupo espacial de Pn-3m, lo cual es consistente con la literatura.¹⁵⁷ La celda unitaria del Cu₂O contiene 4 átomos de Cu⁺ y 2 átomos de O²⁻ y consiste en un cubo centrado en el cuerpo de iones O²⁻ que están ocupando sitios tetraédricos, con iones Cu⁺ los cuales están ordenados en una subred fcc y están tetraédricamente alrededor del ion central de O²⁻ como se puede observar en la figura 7.1.

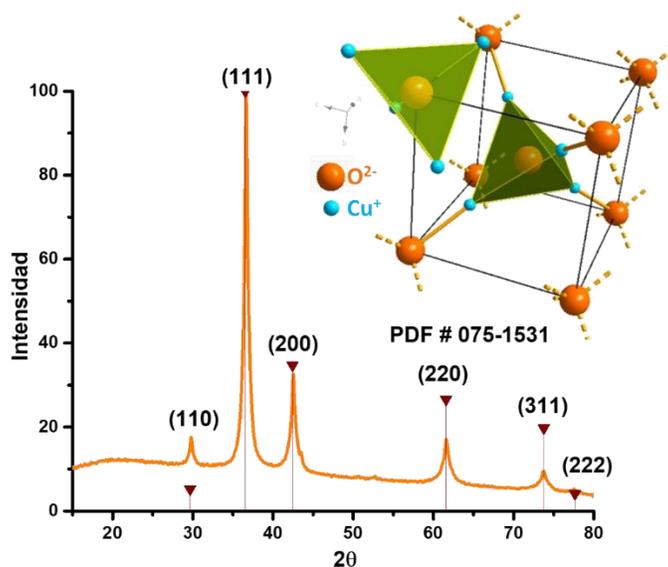


Figura 7.1. Patrón de difracción de rayos X del Cu₂O nanoestructurado (a) y celda unitaria de la fase cúbica del Cu₂O (b).

El grupo puntual de la estructura del óxido cuproso es el grupo O_h^4 . A longitud de onda infinita es posible considerar solamente el grupo puntual O_h ^[158]. Seis frecuencias propias ópticas corresponden a las vibraciones que se esperan para el óxido cuproso, los cuales son clasificados como: $\Gamma = F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u} + E_u + A_{2u}$ o en

una notación alternativa: $\Gamma = {}^3\Gamma'_{25} + 2{}^3\Gamma_{15} + {}^3\Gamma_{25} + 2\Gamma_{12} + 1\Gamma_2$.¹⁵⁹ Dos modos Γ_{15} son activos en el infrarrojo, hay que señalar que entre los dos modos de infrarrojos activos, sólo un modo induce un fuerte momento dipolar y puede considerarse como un modo iónico.¹⁵⁸ El modo de vibración F_{2g} (${}^3\Gamma'_{25}$) es activo en Raman para un cristal perfecto. Sin embargo, los defectos presentes (incluyendo defectos de sitios de cobre u oxígeno) en un cristal puede activar modos silenciosos, y hay reportes disponibles en la literatura en la cual varias bandas fueron observadas en el espectro Raman de Cu_2O .¹⁶⁰ Además, los procesos multifonónico también se puede observar en los espectros Raman. En la región investigada ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) del espectro infrarrojo de la Figura 7.2(a), se observa la banda a ~ 602 ; la cual es originada por las vibraciones de estiramiento de los enlaces metal-oxígeno.¹⁶¹ En el espectro en el infrarrojo lejano (Figura 7.2(b)), se observan las dos bandas esperadas para el Cu_2O , a 145 y 621 cm^{-1} .

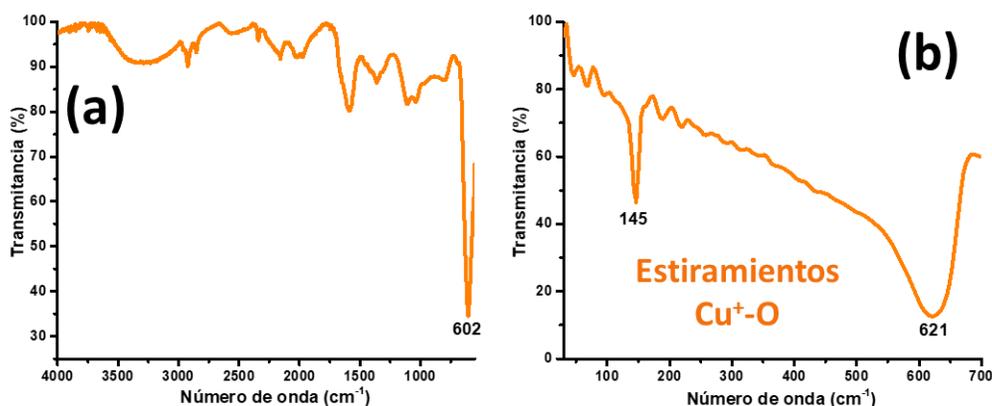


Figura 7.2. Espectro IR (a) y Espectro en el Infrarrojo lejano del Cu_2O nanoestructurado (b).

En la figura 7.3 se muestra el espectro Raman del Cu_2O nanoestructurado, donde se pueden observar cinco picos Raman a 144 , 214 , 413 , 512 y 620 cm^{-1} . Basados en los reportes de la literatura, las bandas Raman observadas son asignadas de la siguiente forma: Raman permite el modo de ${}^3\Gamma'_{25}$ (F_{2g}) a 512 cm^{-1} ,¹¹⁸⁻¹¹⁹ dos modos activos IR F_{1u} (Γ_{15}) a 144 y 620 cm^{-1} [¹⁶²], y los armónicos $2E_u$ ($2\Gamma_{12}$) a 214 cm^{-1} [¹⁵⁸]. El modo a 413 cm^{-1} se debe a un proceso multifonónica.¹¹⁸⁻¹¹⁹

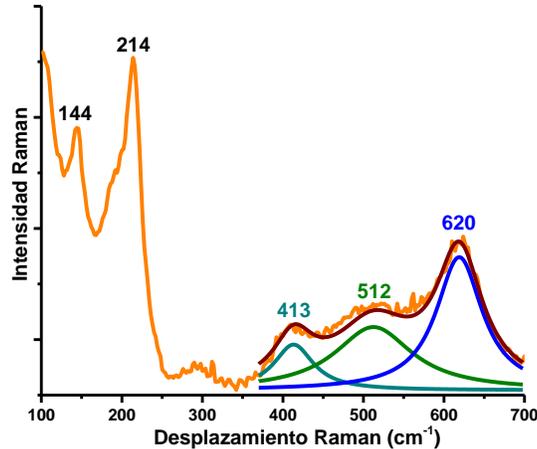


Figura 7.3. Espectro de dispersión Raman del Cu_2O nanoestructurado, láser $\lambda=532 \text{ nm}$.

La transición banda-banda (band gap) del Cu_2O nanoestructurado se encuentra a 496 nm como se observan en el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis UV-Vis de la Figura 7.4(a). Un ligero pico que se observa a 565 nm corresponde a defectos de superficie o a la presencia de CuO en la superficie del material^[163]. El máximo de la absorción óptica da el valor de la brecha de banda prohibida de los nanocristales de Cu_2O , el cual se determinó mediante la gráfica $(Ah\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ (Figura 7.4(b)), y cuyo valor fue de 2.53 eV, en comparación con el Cu_2O en bulk (2,17 eV)^[120]. Esto se debe a que la absorción se ve afectada por la morfología y la cristalinidad de Cu_2O .¹²¹

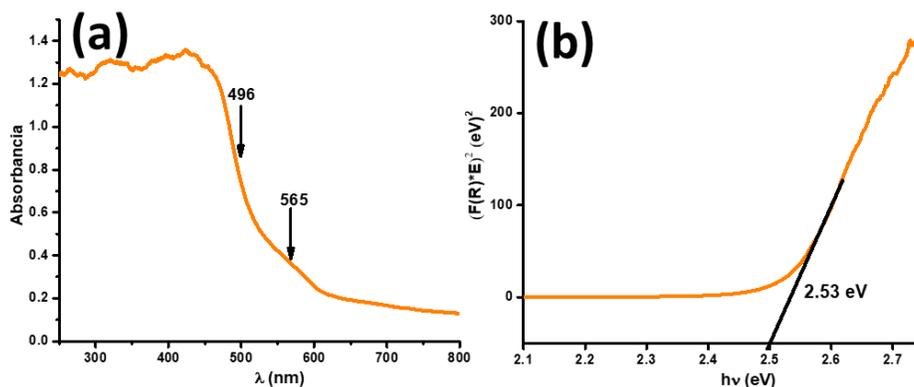


Figura 7.4. Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis del Cu_2O nanoestructurado (a) y (b) gráfica de $(Ah\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ para evaluar el intervalo de banda de Cu_2O nanoestructurado.

Las micrografías SEM se presentan en la Figura 7.5(a,b), donde se evidencia la formación de partículas muy aglomeradas, con una morfología globular. Los espectros EDS muestran la presencia de cobre y oxígeno como elementos predominantes. En el caso de las micrografías TEM (Figura 7.5(c,d)) se observa que los aglomerados tienen morfología globular, de acuerdo con las micrografías SEM, pero las partículas que conforman los aglomerados presentan una morfología cúbica, y el tamaño de estas partículas está alrededor de los ~ 10 nm. Esta disposición de las nanoestructuras ofrece una menor cantidad de sitios activos y por tanto eficiencia en el material si se requiere utilizarlo para reacciones de fotocatalisis.

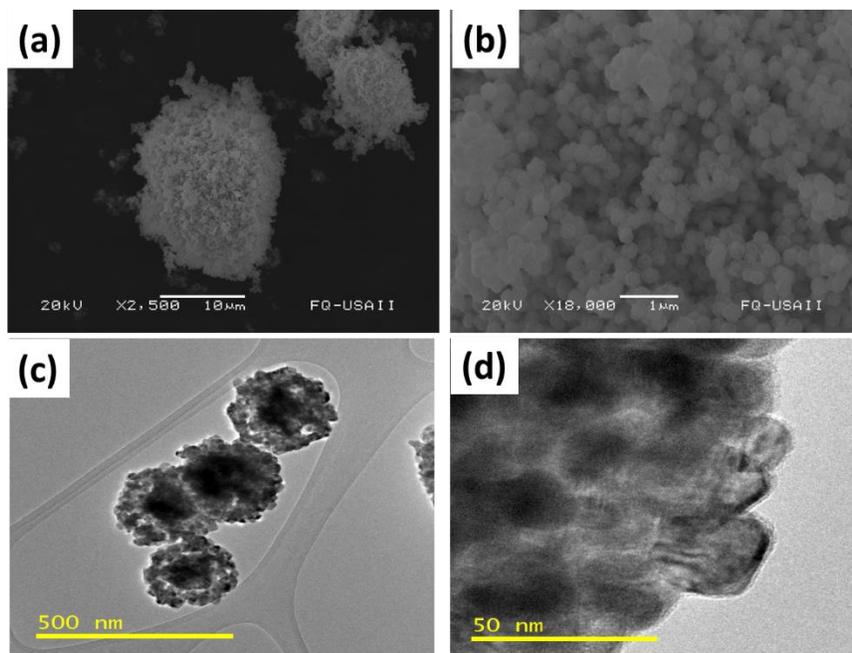


Figura 7.5. Micrografías obtenidas con SEM (a,b) y Micrografías obtenidas con TEM (c,d) correspondientes a nanopartículas de Cu_2O .

Los espectros XPS de la muestra de Cu_2O que se observan en la Figura 7.6, revelan la presencia de cobre y oxígeno sin ninguna otra especie contaminante obvia, a excepción de una pequeña cantidad de carbono adsorbido, cuya posición de pico C1s (284,73 eV) se utilizó para calibrar los espectros adquiridos. Mientras que el principal componente C1s se asignó a la contaminación de hidrocarburos adventicia (284.73), el hombro situado en 288.69 eV se asignó a los carbonatos superficiales,¹⁶⁴

¹⁶⁵ cuya presencia surgió probablemente por interacción con la atmósfera exterior. El pico O 1s presentó una forma bastante amplia, lo que sugiere la coexistencia de diferentes especies. De hecho, la señal se ajustó mediante tres bandas diferentes, situadas en $EE = 529.06, 530.07$ y 530.14 eV. El primero puede atribuirse inequívocamente al oxígeno de la red en el óxido de cobre (I),^{164,166-167} el segundo se atribuye al oxígeno de la red en el óxido de cobre (II).¹⁶⁸ La atribución del tercero ha sido objeto de controversia. Muchos autores asignaron los componentes altos de EE O 1s al oxígeno adsorbido sobre los óxidos de cobre^[169,170,171,172], sin embargo las contribuciones de la grupos superficiales -OH y especies de carbonato no se puede descartar inequívocamente.^{164,165,166,173} En particular, la presencia de carbonatos fue confirmada por el alto componente de BE del pico de C1s.

El pico de fotoelectrón del Cu 2p se caracterizó por la presencia de satélites “shake up” en $944,74$ y $944,66$ eV. Estos satélites, indican la existencia de pequeñas cantidades de óxido de cobre (II).¹⁷⁴ Sin embargo, lo que sugiere que el óxido de cobre(I) está como la especie dominante.^{164,175,176} Los picos correspondientes a Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$ se observan alrededor de $930,91$ y $950,86$ eV, que concuerdan bien con los valores reportados en la literatura para el Cu₂O.^{167,177} Mientras que los picos de satélites con mayor energía de enlace ($944,74$ y $964,66$ eV) confirman la presencia de Cu(II) correspondiente a las especies d⁹ Cu (II) en la superficie de Cu₂O. Además, la presencia de CuO fue confirmada por la posición de los picos BE Cu $2p_{3/2}$ $931,51$ eV y BE Cu $2p_{1/2}$ $951,54$ eV, que fueron consistentes con los informes anteriores sobre el óxido de cobre (II).^{164,167,177}

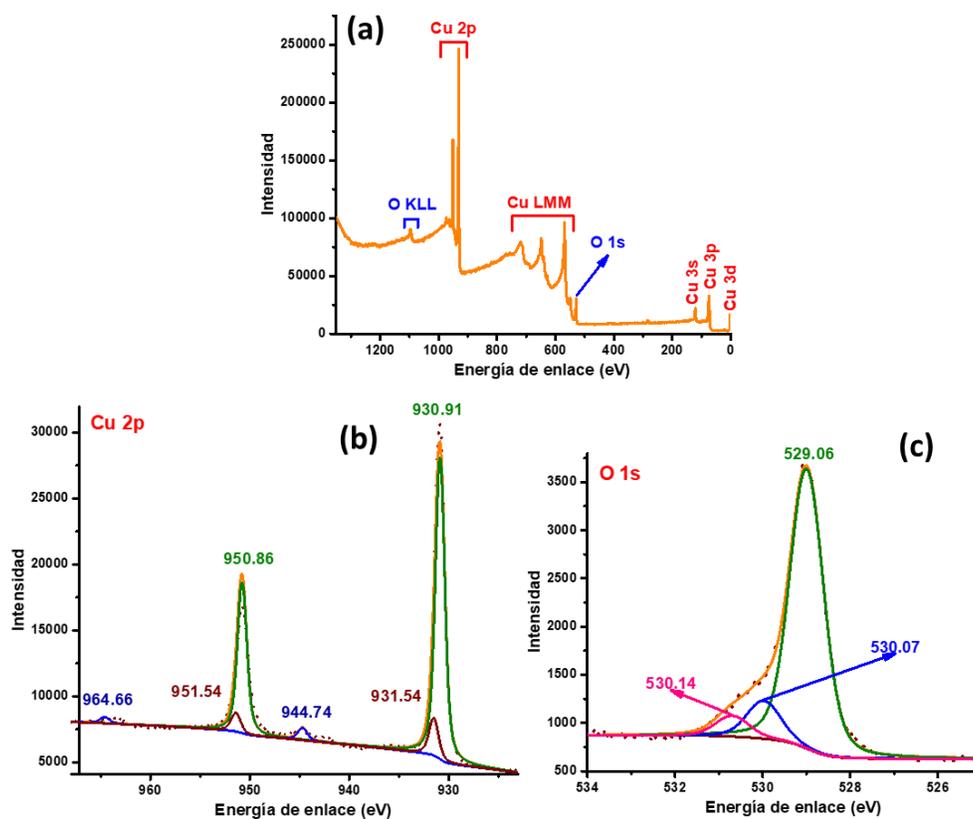


Figura 7.6. Espectro XPS de baja resolución a lo largo de toda la ventana espectral (a) y de alta resolución de Cu 2p (b), y O 1s (c) del nanocomposito Cu_2O .

Anexo 2. Caracterización del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$.

El patrón de difracción de rayos X del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenido se muestra en la Figura 7.7, donde se confirma la presencia de la fase cúbica del Cu_2O , y la fase espinela del Co_3O_4 . Lo cual no ocurría con las metodologías anteriormente usadas, debido a que sólo se observan los picos asociados al Co_3O_4 , por lo que se presumía que se lixiviaba el precursor de Cu^{2+} y éste no se lograba reducir a Cu^+ , en cambio por esta metodología fue posible mediante DRX determinar que la fase cúbica del Cu_2O estaba presente en el sólido final como es claro en la Figura 7.7.

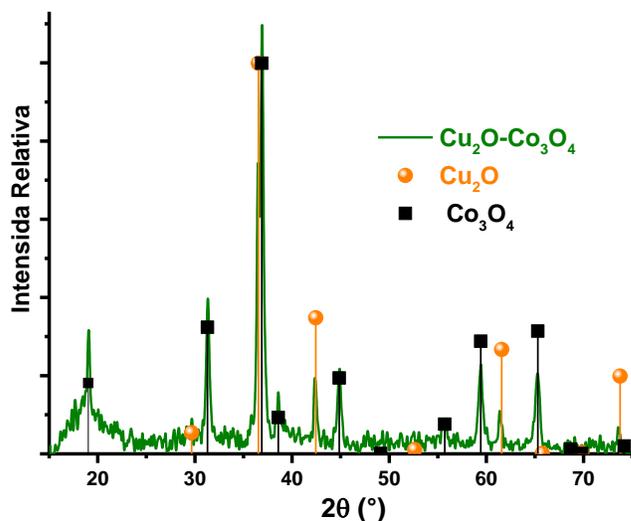


Figura 7.7. Patrón de difracción de rayos X del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$.

Los espectro IR del compuesto, comparado con los óxidos puros, se muestran en la Figura 7.8(a). Como se puede observar en el espectro correspondiente al compuesto $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$, sólo presenta las bandas asociadas al Co_3O_4 . Se esperaría que se pudiera observar la banda característica del Cu_2O , sin embargo, el espectro del compuesto, carece de esta banda. También se tomaron los espectros de las muestras utilizando transmitancia en el infrarrojo lejano (Figura 7.8(b)), para poder detectar la banda asociada al Cu_2O , sin embargo, como se puede observar en los espectros, tampoco fue posible observarla. Aunque los espectros IR no muestran la banda asociada al Cu_2O , no indica que éste no se encuentre presente en la muestra, debido a que DRX es evidente la presencia de la fase cúbica del Cu_2O , además de que como veremos más adelante por Raman si fue posible determinar la presencia del Cu_2O y por SEM-EDS es evidente la presencia de cobre en la muestra.

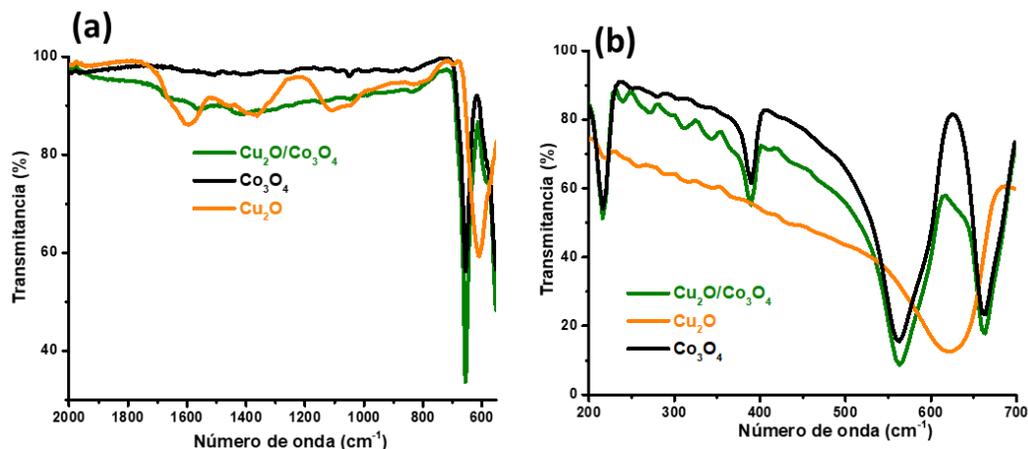


Figura 7.8. Espectros Infrarrojo (a) e infrarrojo lejano (b) de Cu_2O , Co_3O_4 y del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$

Anteriormente se discutió los modos vibracionales que se esperan para las estructuras de Cu_2O y el Co_3O_4 en el espectro Raman. En la Figura 7.9 se muestra la comparación de los espectros Raman del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$ con los respectivos óxidos sin modificar (Cu_2O y Co_3O_4). Como se puede apreciar en el espectro correspondiente al compuesto, se encuentran presentes las bandas asociadas al Co_3O_4 (191.7, 473.9, 514.6 y 681.0 cm^{-1}), y la banda más representativa del Cu_2O a 213.9 cm^{-1} , lo cual confirma que se encuentran presentes las dos fases, como también fue evidente en los DRX. Además de notar la presencia de las dos fases, es claro que hay un corrimiento de las bandas con respecto a las muestras solas de Cu_2O y Co_3O_4 , por ejemplo en el caso de la banda a 681.0 cm^{-1} se encuentra corrida 9 unidades comparada con la muestra de Co_3O_4 ; esto se puede justificar considerando tres razones: *i.*) Efecto de confinamiento de los fonones,¹⁷⁸ relacionado con el tamaño de las nanopartículas,¹⁷⁹ *ii.*) una mayor densidad de defectos puntuales volumétricos^[180], como sitios vacantes de oxígeno^[181], y *iii.*) la deformación de la red.¹⁸² Estos cambios pueden, en una primera aproximación, ser considerados como el resultado de modificaciones de las constantes de fuerza de la red M-O-M¹⁸³ en la superficie, en este caso el Co-O-Co o Cu-O-Cu, posiblemente ocasionadas, en este caso, por la presencia, en la superficie, de enlaces terminales Co-O-Cu propiciando interrupción en la simetría de la red Co-O-Co o Cu-O-Cu, lo

cual denota que se generó el compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$, que como veremos más adelante se pudo comprobar mediante las micrografías TEM.

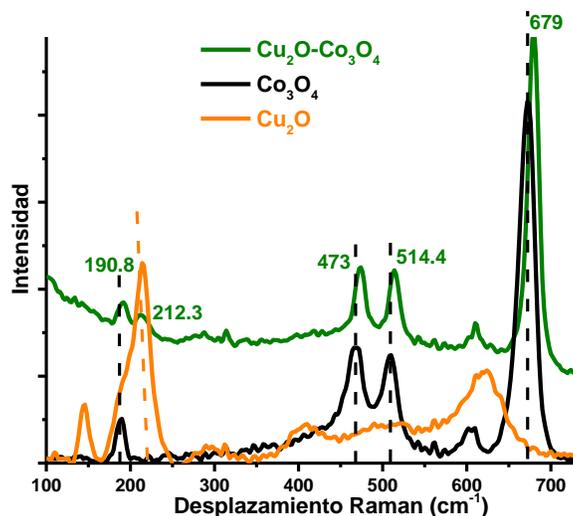


Figura 7.9. Espectros de dispersión Raman de Cu_2O , Co_3O_4 y del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$, láser $\lambda=532\text{ nm}$.

En la Figura 7.10 se muestra el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ comparado con los espectros de las muestras de Cu_2O y Co_3O_4 sintetizados individualmente. En ambos óxidos, tienen una fuerte absorción en la región ultravioleta, además que ambos absorben en el visible, sobre todo el Co_3O_4 , el cual es un polvo de color negro. En el espectro correspondiente al compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ se evidencian dos bandas de absorción predominantes asociadas al Co_3O_4 alrededor de 370 y 710 nm, y que corresponden a eventos de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) de $\text{O}(-\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$ y $\text{O}(-\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$, respectivamente. La banda del Cu_2O asociada a la transferencia de la banda de valencia de los orbitales O 2p a la banda de conducción del Cu 3d, se encuentra solapada, y por eso no es posible identificarla.

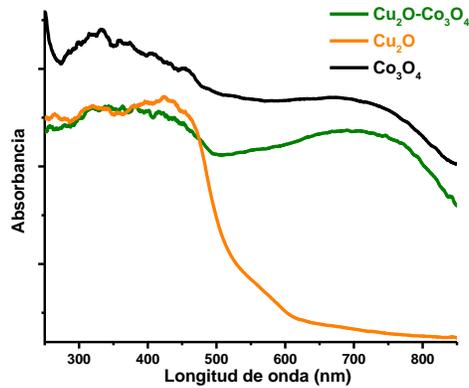


Figura 7.10. Espectros de absorción electrónica en la región UV-Vis de Cu_2O , Co_3O_4 y del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$

A este material también se le tomaron micrografías SEM y SEM-EDS, para determinar la morfología y la dispersión del Cu_2O sobre el Co_3O_4 , estos resultados se muestran en la Figura 7.11(a y b). En las imágenes SEM (Figura 7.11(a)) se pueden observar partículas grandes con diferentes tamaños de poro, característico del método de síntesis (método de combustión) usado para la obtención de Co_3O_4 . La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) que se muestran en la Figura 7.11(b), evidencian que el Cu_2O está distribuido de manera uniforme sobre la superficie del Co_3O_4 .

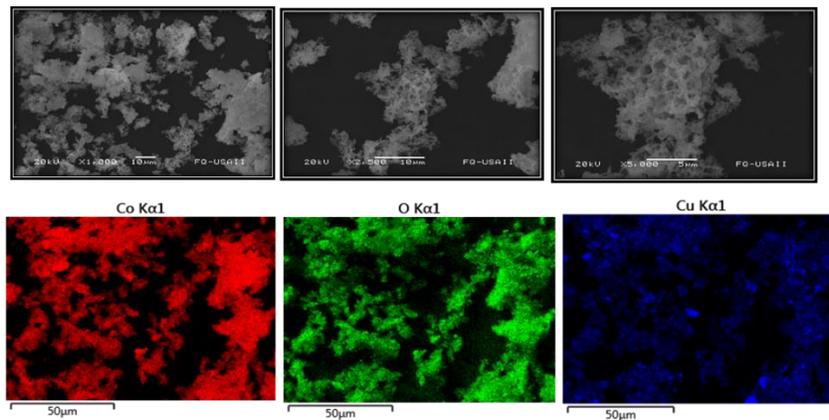


Figura 7.11. Micrografías obtenidas con SEM (a) y Mapeo de distribución elemental (b) correspondiente al compuesto de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$.

La microscopía Electrónica de Transmisión permitió determinar que efectivamente se logró obtener el compuesto entre el Cu_2O y el Co_3O_4 , como se puede observar en la Figura 7.12. Se determinó usando distintas micrografías que nanopartículas de

Co_3O_4 se encuentran adheridas a la superficie de Cu_2O (Figura 7.12(b-d)), ya que mediante el uso de la transformada de Fourier fue posible determinar las distancias interplanares asociados a planos tanto del Co_3O_4 como del Cu_2O ; la distancia interplanar de 4.07 \AA fue asociada a al plano (200) de la fase cristalina cúbica espinela del Co_3O_4 , y el valor de 2.58 \AA , fue asociada al plano (111) de la fase cúbica del Cu_2O (Figura 4.30(b)), este mismo patrón se repitió en las diferentes micrografías tomadas (Figura 4.30(c-d)). Estos resultados van de acuerdo a los resultados de DRX y Raman obtenidos previamente.

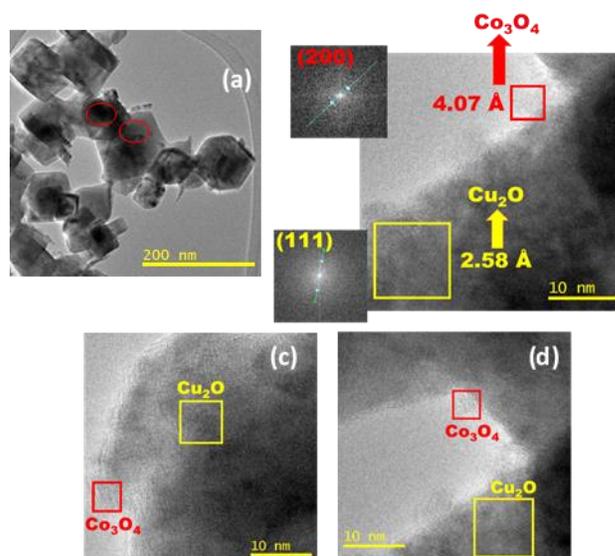


Figura 7.12. Micrografías obtenidas con HR-MET correspondientes al compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$

La caracterización del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ se completó con la Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), como se observa en la Figura 7.13. En el espectro de baja resolución se evidencia la presencia de cobre, cobalto y oxígeno como elementos predominantes en la muestra de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$, con la presencia adicional de carbono que sirvió para calibrar los espectros de alta resolución de Cu 2p, Co 2p y O 1s. Mientras la componente principal de C 1s fue asignada a carbono advenedizo (Figura 3(b)). El espectro XPS del O 1s mostró una ampliación significativa hacia BEs altos y se resolvió en cuatro componentes diferentes. El primero y segundo, a 529.65 y 530.35 eV , es típico de las redes de óxido de cobre y

óxido de cobalto respectivamente; la tercera (531.5 eV) se relacionó con la presencia de especies hidroxilo, y la tercera (532.14 eV) con el agua adsorbida.¹¹⁶⁻¹¹⁷ En la Figura 3 (d), los fotoelectrones espín-orbital Cu 2p_{1/2} y Cu 2p_{3/2} se localizaron a energías de enlace de 952.13 eV y 932.25 eV, respectivamente, de acuerdo con los valores informados del Cu₂O,^{164,175,176} cabe resalta que también se observan dos pequeños picos a 933.05 y 953.1 eV, correspondientes a la presencia de una pequeña cantidad de Cu²⁺ en la muestra. El espectro de alta resolución de Co 2p se muestra en la figura 3 (e), y los fotoelectrones de espín orbital del Co 2p_{1/2} y Co 2p_{3/2} se localizaron en energías de enlace de 780.18 eV y 795.28 eV, respectivamente, correspondientes a una energía de espín separación de 15.1 eV, estos valores se asocian a la presencia de Co²⁺, para el Co³⁺ las energía de enlace son 784.07 y 799.34 eV.¹¹⁴ Los pequeños picos 788.01 y 803.31 eV corresponden a un picos satélite de la reorganización de Co²⁺.¹¹⁵ Las observaciones anteriores confirman la presencia del óxido de cobalto en su forma Co₃O₄ y no CoO o Co₂O₃. Cabe resaltar que se notan desplazamientos en los valores de energía de enlace en comparación con el Co₃O₄ prístino, lo que denota una interacción con el Cu₂O, lo cual fue también evidente en espectroscopia Raman y TEM. Los datos de caracterización por XRD de las muestras en combinación con las imágenes de TEM, Raman y XPS indicaron que la el composito de Cu₂O-Co₃O₄ fue de hecho fabricada con éxito mediante la aplicación de los protocolos desarrollados en este trabajo.

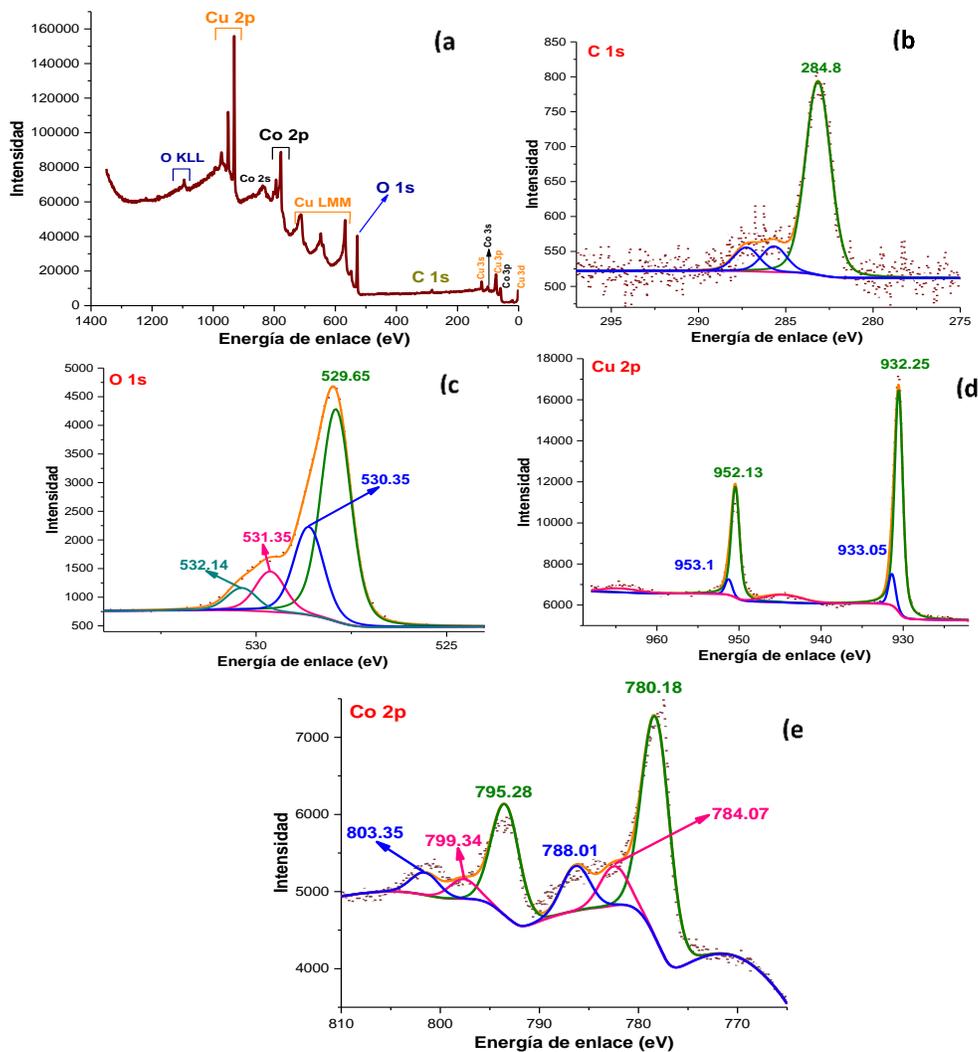


Figura 7.13. Espectro XPS del compuesto de $\text{Cu}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$ (a) de baja resolución a lo largo de toda la ventana espectral y de alta resolución de (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Cu 2p y (e) Co 2p

Anexo 3. Caracterización SEM-EDS y XPS de los nanotubos de halloysita.

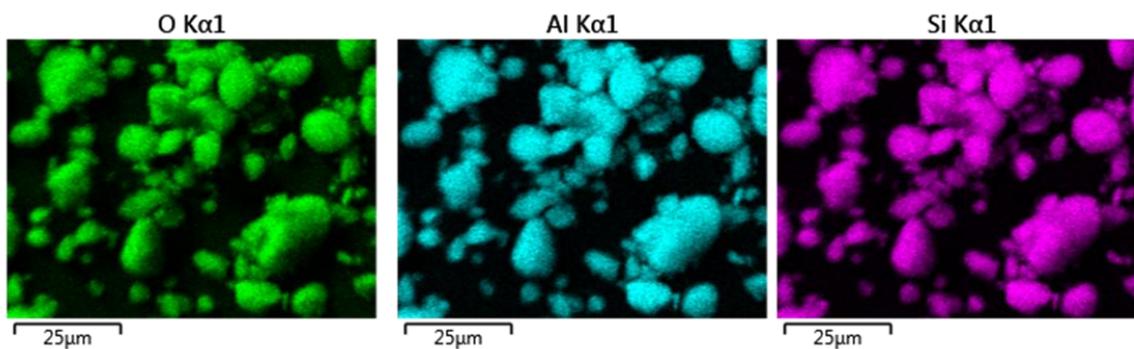


Figura 7.14.

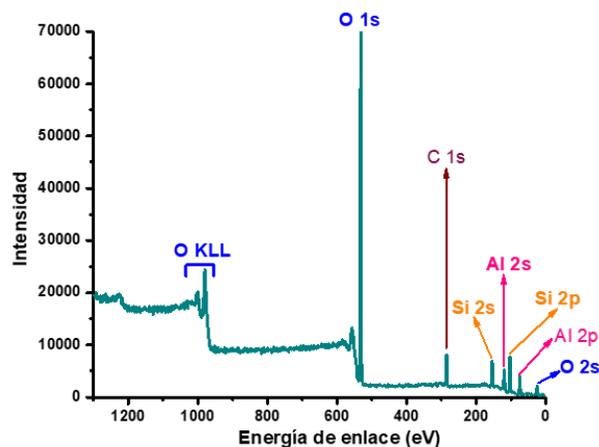


Figura 7.15. Espectro XPS de baja resolución a lo largo de toda la ventana espectral de la halloysita.

Anexo 4. Caracterización de la muestra de Co_3O_4 con relación molar Gli/Nitratos de 6.6.

El difractograma de rayos X de la muestra con relación glicina/nitratos= 6.6 se muestra en la Figura 7.16. El patrón DRX mostró picos a valores de 2θ correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de cobalto metálico, que coinciden bien con el patrón de difracción estándar (JCPDS N° 15-0806). Sin embargo, se observaron picos adicionales correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) que pudieron ser atribuido a la estructura de CoO cúbica (fcc) centrada en la cara (JCPDS N° 43-1004). Además de estas fases, en este patrón DRX se logró evidenciar la presencia de picos asociados a la estructura espinela cúbica del Co_3O_4 (PDF# 078-1969). Estos resultados mostraron que en esta muestra están presentes tres compuestos diferentes, Co metálico, CoO y Co_3O_4 .

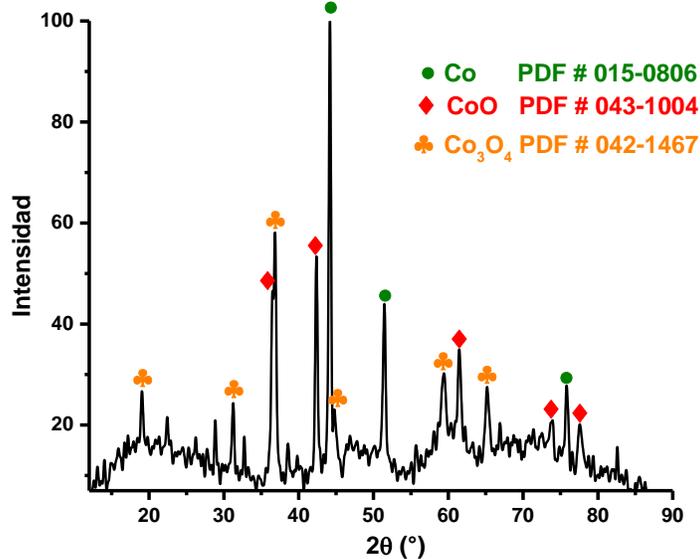


Figura 7.16. Patrón de difracción de rayos X de la muestra obtenida con una relación Gli/NO₃ de 6.6.

La espectroscopia Raman se utilizó para verificar los modos de vibración relacionados con las fases de cobalto presentes en esta muestra (Figura 7.17). En este espectro sólo se pudo observar que hay una clara presencia de la fase Co₃O₄, debido a que las bandas a 685, 614, 518, 477 y 190 corresponden a modos vibracionales simétricos y asimétricos del enlace Co-O presentes en la fase Co₃O₄. Estos modos vibracionales serán discutidos con mayor profundidad en el apartado siguiente.

La presencia de Co₃O₄ también se pudo observar en el patrón DRX, sin embargo, es posible que el cobalto metálico y el CoO estén sufriendo una oxidación cuando se exponen al rayo láser utilizado para excitación debido al aumento de la temperatura local, como ya ha sido reportado en otros trabajos.¹²²

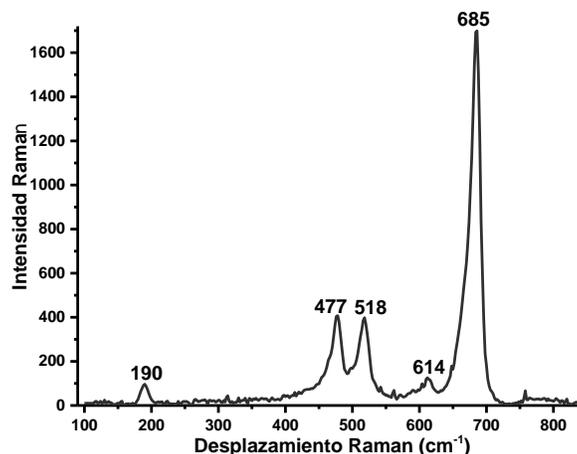


Figura 7.17. Espectro Raman de la muestra obtenida con una relación Gli/NO_3^- de 6.6, usando laser $\lambda=532$ nm.

Los resultados muestran que la superficie de la muestra está compuesta por CoO y Co_3O_4 , por lo cual fue de interés determinar cómo estaban distribuidas las fases en el material, por ellos se utilizaron diversas técnicas de microscopía. En la Figura 7.18 se muestra una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de electrones retrodispersados en la cual no es posible identificar mayores rasgos acerca de la morfología de la muestra; sin embargo, es posible diferenciar cierto contraste en la imagen ocasionado por la diferencia del número atómico de los elementos presentes en la muestra. Utilizando análisis de energía dispersiva asociado a microscopio fue posible confirmar la presencia de Co y O principalmente.

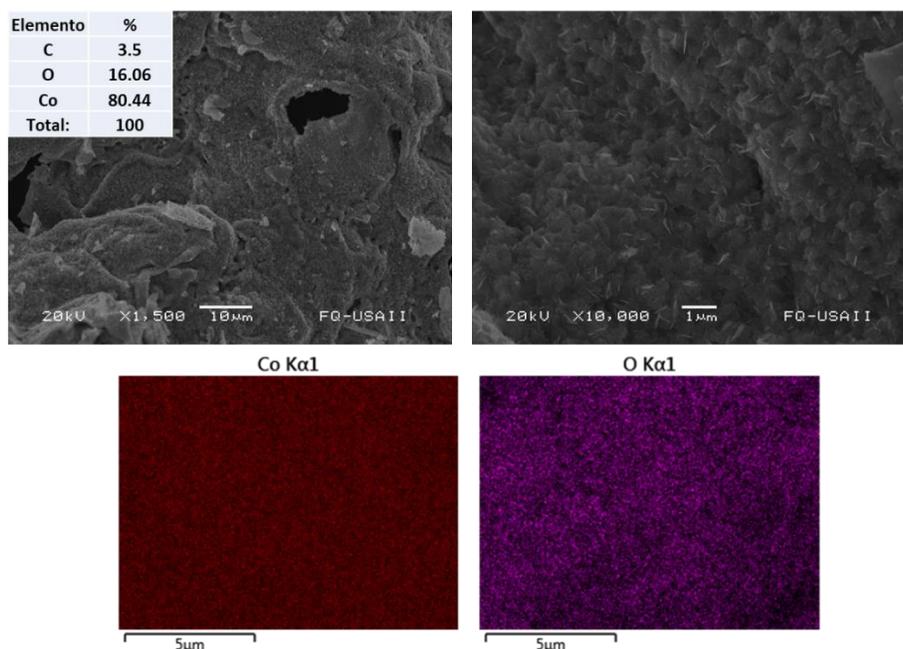


Figura 7.18. Imágenes obtenidas por SEM y análisis EDS para muestra obtenida con relación Gli/NO_3^- de 6.6.

Se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) que se muestran en la figura 7.19. En las cuales se puede observar una fuerte aglomeración de las partículas, con tamaño de partícula promedio de 10 nm.

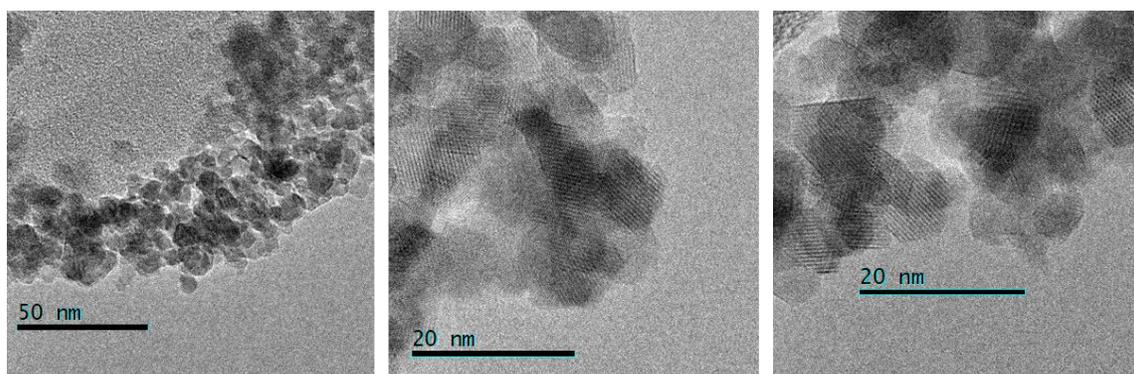


Figura 7.19. Imágenes TEM Y HR-TEM de muestra obtenida con una relación Gli/NO_3^- de 6.6.

Inicialmente las películas se han preparado por el método “Doctors Blade” o “Paint on”. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por DRX, UV-Vis y Raman principalmente. Estas mediciones mostraron que los materiales no sufrieron cambios estructuras al ser depositados sobre electrodos de FTO. En los ensayos electroquímicos se observó inicialmente la dependencia de la densidad de corriente

vs potencial (Figura 7.20(a)). En esta gráfica se exhiben dos cambios de pendiente correspondientes a la oxidaciones de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ y $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$. Esta última especie es la que se espera que sea la más activa en la oxidación de agua.

El siguiente experimento consistió en fijar un potencial de 1.19 V vs Ag/AgCl, y observar la densidad de corriente vs el tiempo (Figura 7.20(b)). En la gráfica se puede observar que la oxidación de agua se mantiene hasta transcurridas 12 horas. Estos resultados son muy prometedores, debido que la densidad de corriente alcanzada es comparable con la del CoPi, un material referente en la oxidación de agua a pH neutro.

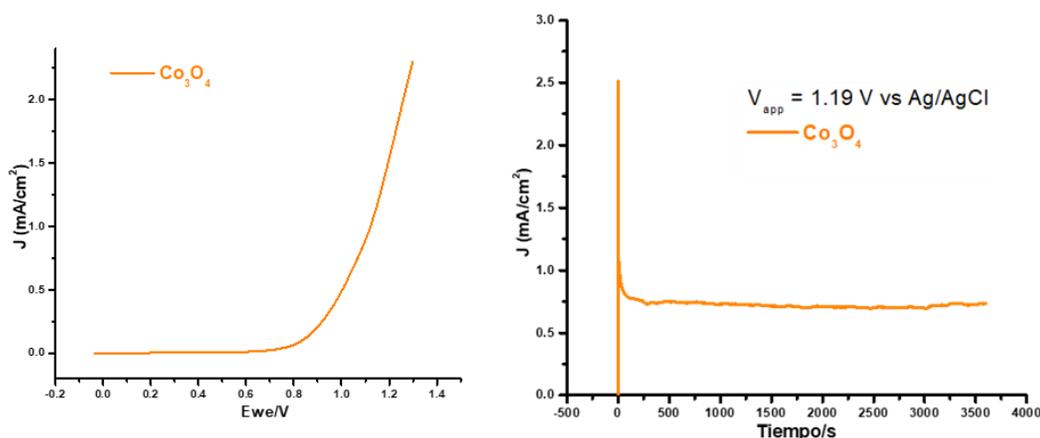


Figura 7.20. Voltamperogramas de barrido lineal.

Este material también fue usado en la fotodegradación de un material de referencia como la Rodamina 6G y *p*-nitrofenol, como molécula objetivo a degradar. En las condiciones de trabajo, no se observó una degradación total de estos compuestos orgánicos. Para el caso del *p*-nitrofenol se observó solamente una desprotonación hacia la formación del *p*-nitrofenolato, pero no la degradación del mismo. En el caso de la rodamina 6G se alcanzó hasta un 90% de degradación en una hora (Figura 7.21).

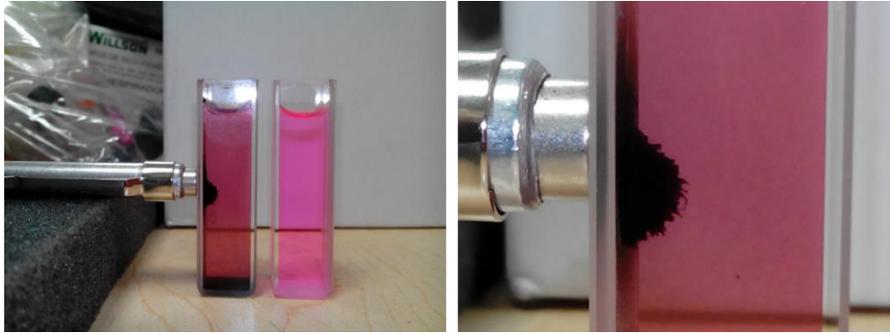


Figura 7.21. Imágenes obtenidas en el proceso de fotodegradación de la rodamina 6G.

Anexo 5. Espectro ATR-FTIR del nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs

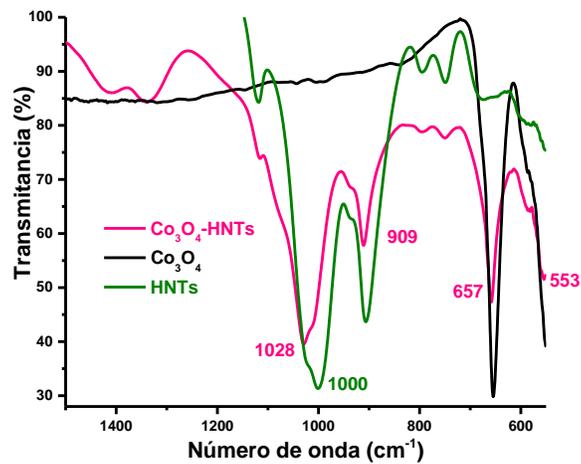


Figura 7.22. Espectros infrarrojo de Co_3O_4 , HNTs y Co_3O_4 -HNTs.

Anexo 6. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del nanocomposito de Co_3O_4 -HNTs

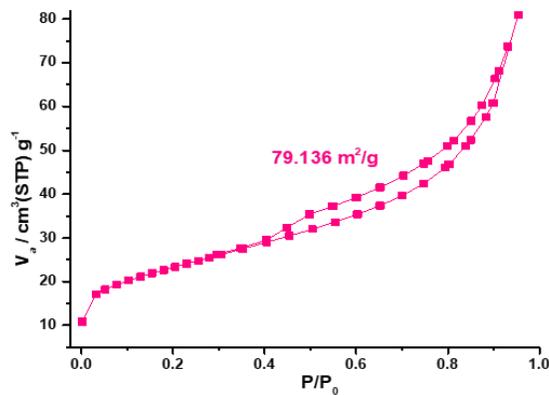
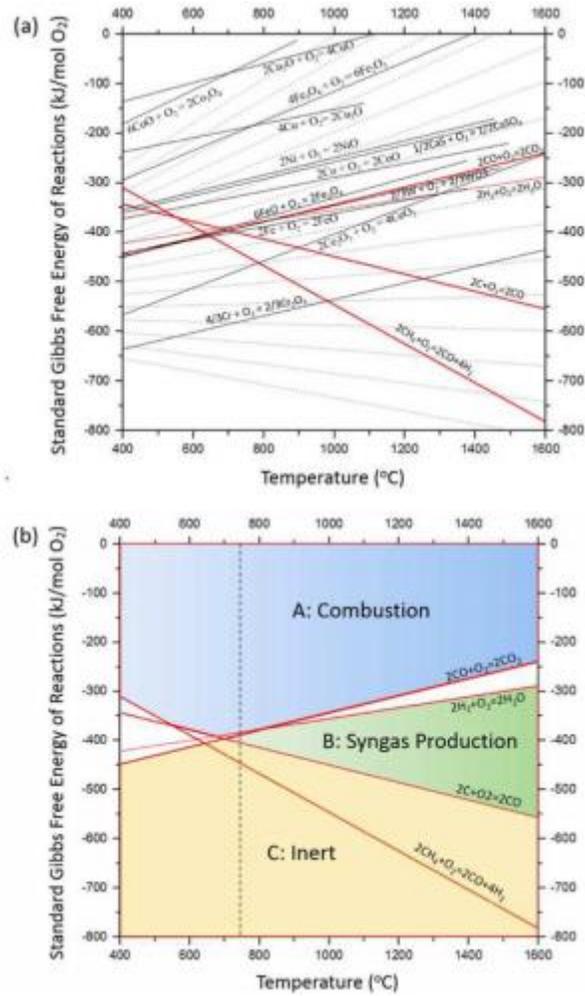


Figura 7.23. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del nanocomposito Co_3O_4 -HNTs.

Anexo 7. Diagramas de Ellingham¹⁸⁴



Anexo 8. Evaluación de la actividad catalítica de (5%)Co₃O₄-HNTs

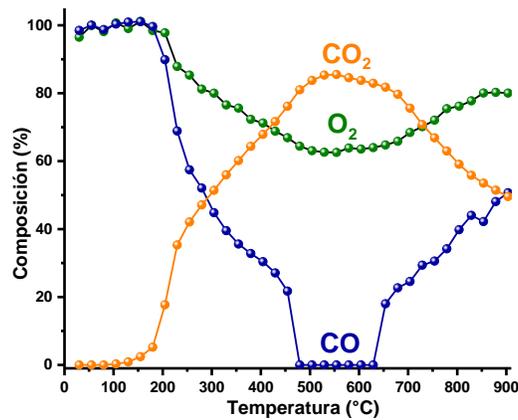


Figura 7.24. Ensayo dinámico entre 30 y 900 °C en presencia de CO y O₂ con la posible formación de CO₂, usando 20 mg de (5%)Co₃O₄-HNTs.

Anexo 9. Caracterización del CuO nanoestructurado.

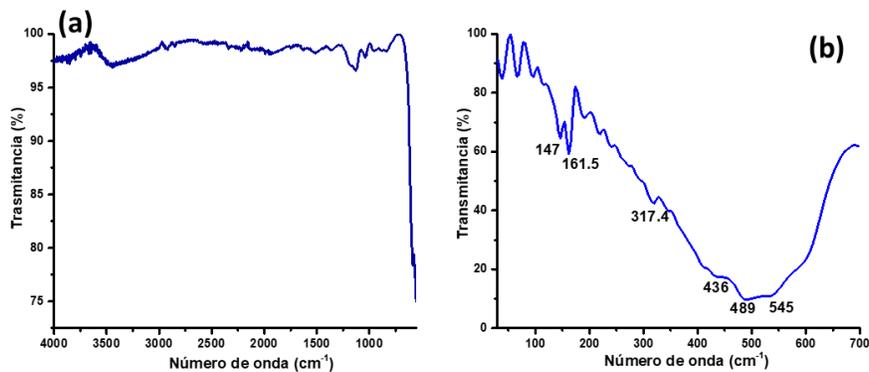


Figura 7.25. Espectros infrarrojo e infrarrojo lejano de nanoestructuras de CuO.

Resultados similares obtenidos para Cu_2O , presentan las partículas de CuO en los espectros XPS que se muestran en la Figura 7.28. Se evidencia la presencia de cobre y oxígeno como elementos predominantes en la muestra de CuO, con la presencia adicional de carbono que sirvió para calibrar los espectros de alta resolución de Cu 2p y O 1s. El espectro deconvolucionado del O 1s (Figura 4.53(b)) muestra la presencia de múltiples coordinaciones del oxígeno en la estructura de CuO con valores de energía de enlace de 529.86, 530.82 y 531.84 eV. La primera corresponde al oxígeno en la red de CuO.^{185,168,173} La segunda es atribuida al oxígeno en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[186]. Y finalmente la tercera banda corresponde a oxígeno adsorbido sobre óxidos de cobre,^{165,187,170} sin embargo las contribuciones de los grupos -OH superficiales y las especies de carbonatos no pueden descartarse.^{164,165,166} Los picos de Cu 2p (Figura 4.53(d)) muestran la presencia de picos satélites “shake-up” (941.37, 943.67 y 962.34 eV) a valores más altos que los componentes principales espín-orbita (~ 9.0 eV), cada satélite ha sido atribuido a la fuerte interacción de configuración en el estado final debido a fenómenos de relajación, es una huella digital de la presencia de especies de cobre d⁹.^{188,189,190}

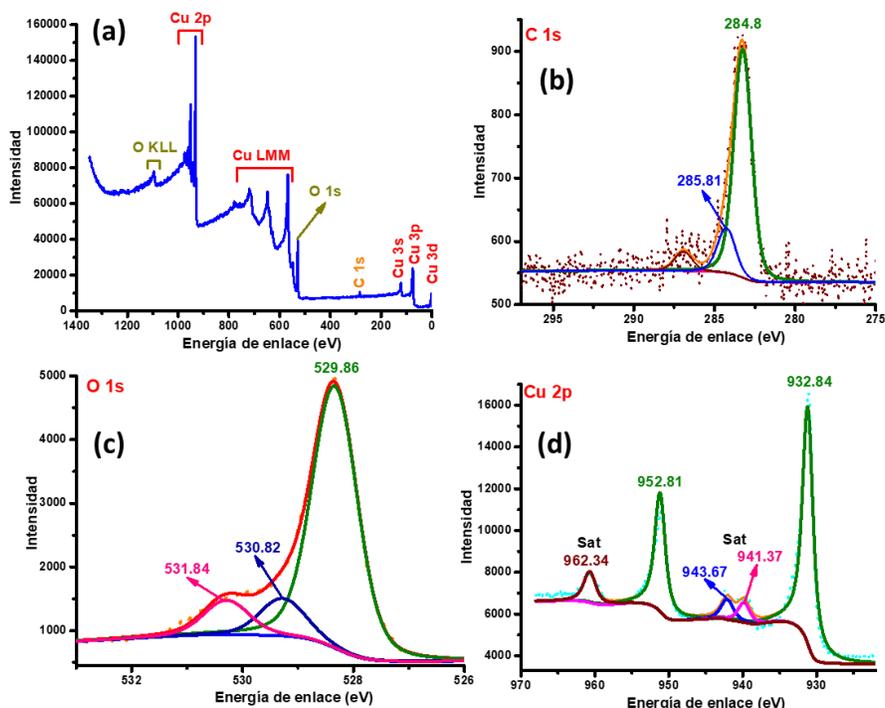


Figura 7.26. Espectro XPS de baja resolución a lo largo de toda la ventana espectral (a) y de alta resolución de (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Cu 2p y (e) Cu 2p de nanoestructuras de CuO.

La Figura 7.27(a) muestra el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis en el intervalo de 250 y 850 nm para el CuO; se evidencia una fuerte absorción tanto en el UV, como en el visible. Para el caso del CuO la transición banda-banda (band gap) se encuentra $\sim 500\text{nm}$, que se puede atribuir a la absorción característica de las nanopartículas de CuO. El pico de absorción está probablemente relacionado con la transición electrónica que tiene lugar desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, además de verse afectado con el tamaño de la partícula. Mediante la gráfica $(Ah\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ que se muestra en la Figura 7.27(b), se determinó el valor del “band gap”, el cual fue de 1.46 eV, lo que indica un corrimiento hacia el azul, en comparación con el CuO en bulk (1.2eV).¹⁵⁶ Esto se debe a que la absorción se ve afectada por la morfología y la cristalinidad de CuO. Además, la variación de bandgap también podría relacionarse con el efecto del tamaño cuántico indiferente nanoestructura.

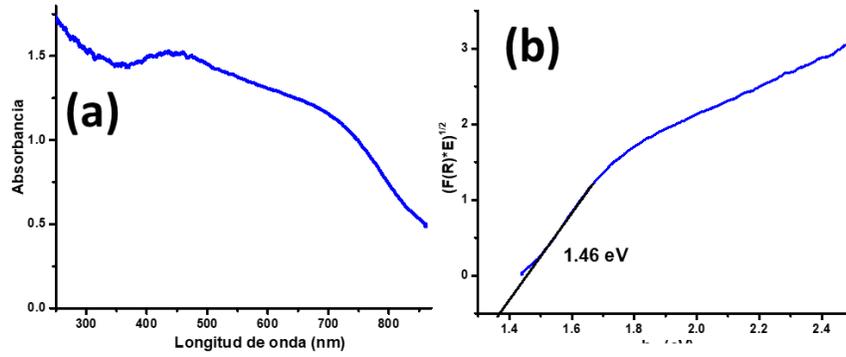


Figura 7.27. Espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis del CuO nanoestructurado (a) y gráfica de $(Ahu)^2$ vs E (eV) para evaluar el intervalo de banda de CuO nanoestructurado (b).

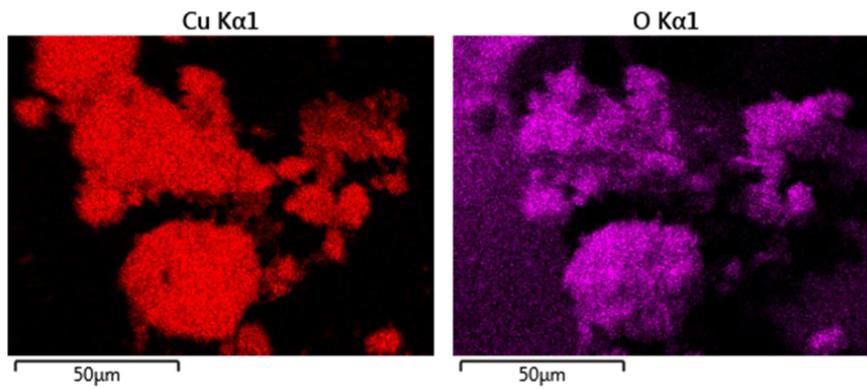


Figura 7.28. Imágenes SEM-EDS de nanoestructuras de CuO.

Anexo 10. ATR-FTIR y SEM del CuO-HNTs

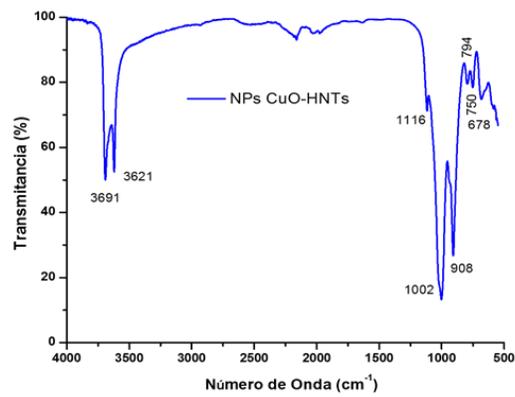


Figura 7.29. Espectro infrarrojo del nanocomposito CuO-HNTs.

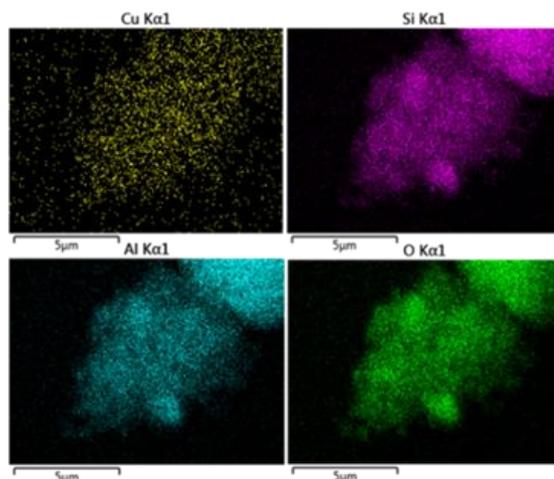


Figura 7.30. Imágenes SEM-EDS del nanocomposito CuO-HNTs.

Anexo 11. Ensayo dinámico de CuO-HNTs en presencia de CH₄ y O₂.

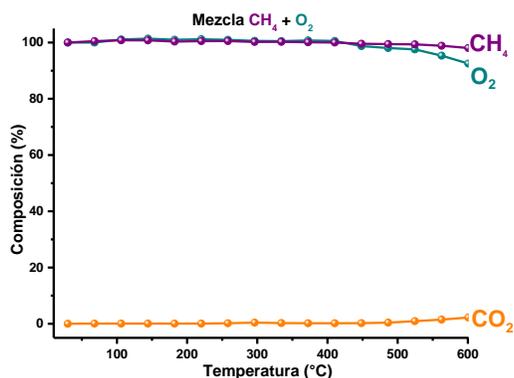


Figura 7.31. Ensayo dinámico entre 30 y 900 °C en presencia de CH₄ y O₂ con la posible formación de CO₂, usando 20 mg de CuO-HNTs.

Anexo 12. Caracterización del compuesto de CuO-Co₃O₄.

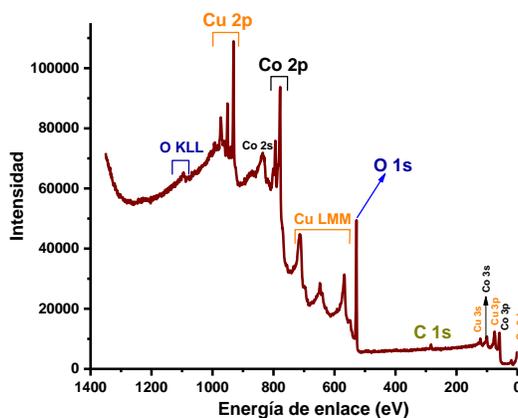


Figura 7.32. Espectro XPS de baja resolución a lo largo de toda la ventana espectral del compuesto de CuO-Co₃O₄.

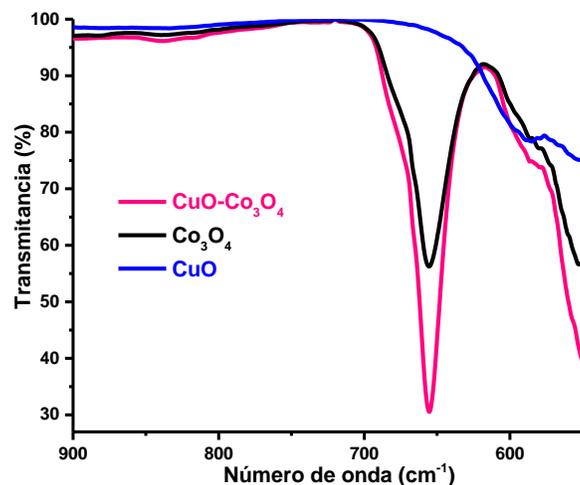


Figura 7.33. Espectro infrarrojo de CuO, Co_3O_4 y compuesto de CuO- Co_3O_4 .

Anexo 13. Caracterización de CuO- Co_3O_4 después del ensayo catalítico.

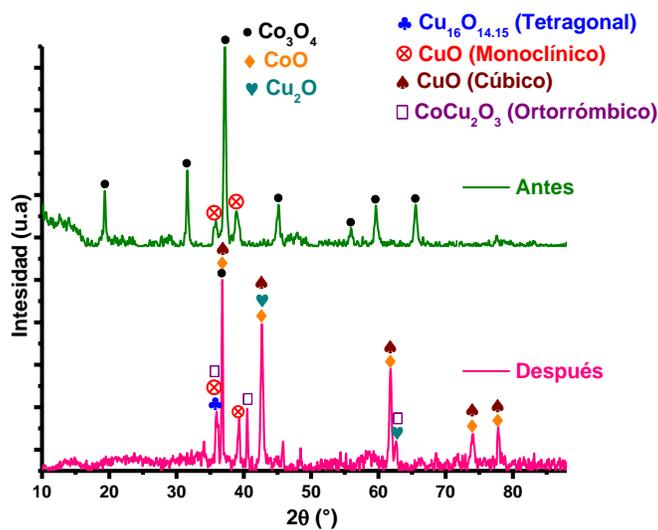


Figura 7.34. Patrón de difracción de rayos X del compuesto de CuO- Co_3O_4 después del ensayo dinámico en la oxidación de CO.

Anexo 14. Difracción de rayos X después ensayos isotérmicos del compuesto de CuO- Co_3O_4 .

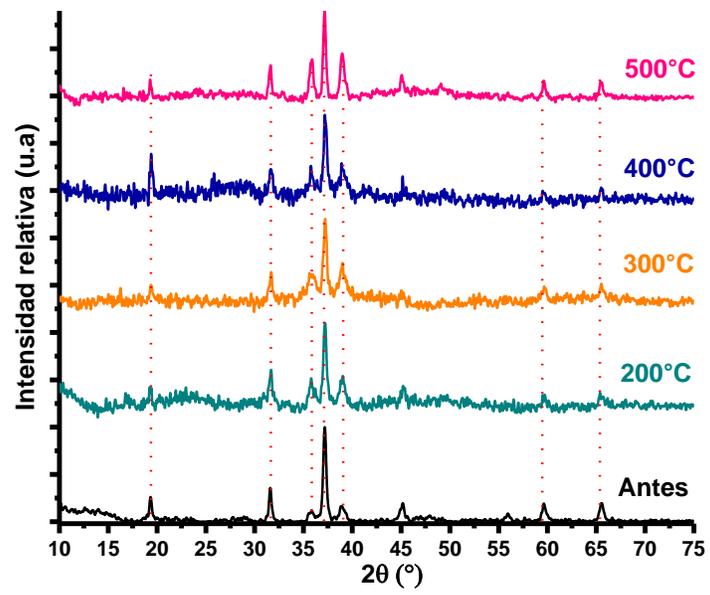


Figura 7.35. Patrones de difracción de rayos X del compuesto de CuO- Co₃O₄ después de ensayos isotérmicos.

Bibliografía

Bibliografía

- (1) Jaison Jeevanandam, Ahmed Barhoum, Yen S. Chan, A. D. and M. K. D. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: History, Sources, Toxicity and Regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9, 1050–1074. <https://doi.org/doi:10.3762/bjnano.9.98>.
- (2) Lira-Cantu, M. *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, 1a ed.; Korotcenkov, G., Ed.; © Elsevier 2018.
- (3) Xu, J. M.; Cheng, J. P. The Advances of Co_3O_4 as Gas Sensing Materials: A Review. *J. Alloys Compd.* **2016**, 686, 753–768. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.086>.
- (4) Chen, J.; Wu, X.; Selloni, A. Electronic Structure and Bonding Properties of Cobalt Oxide in the Spinel Structure. *Phys. Rev. B* **2011**, 83 (24), 245204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245204>.
- (5) Jiang, J.; Li, L. Synthesis of Sphere-like Co_3O_4 Nanocrystals via a Simple Polyol Route. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (27), 4894–4896. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.067>.
- (6) Cai, Y.; Xu, J.; Guo, Y.; Liu, J. Ultrathin, Polycrystalline, Two-Dimensional Co_3O_4 for Low-Temperature CO Oxidation. *ACS Catal.* **2019**, 9 (3), 2558–2567. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04064>.
- (7) He, M.; Zhang, P.; Xu, S.; Yan, X. Morphology Engineering of Co_3O_4 Nanoarrays as Free-Standing Catalysts for Lithium–Oxygen Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (36), 23713–23720. <https://doi.org/10.1021/acscami.6b07092>.
- (8) Fengyu, S.; Kathy, L. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sm}$ -Doped $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ Trilayer Coating on AISI 441 Interconnect for Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (7), 6022–6029. <https://doi.org/10.1021/acscami.6b14562>.
- (9) Meher, S. K.; Rao, G. R. Effect of Microwave on the Nanowire Morphology, Optical, Magnetic, and Pseudocapacitance Behavior of Co_3O_4 . *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (51), 25543–25556. <https://doi.org/10.1021/jp209165v>.
- (10) Shi, F.; Huang, K.; Wang, Y.; Zhang, W.; Li, L.; Wang, X.; Feng, S. Black Phosphorus-Modified Co_3O_4 through Tuning the Electronic Structure for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (19), 17459–17466. <https://doi.org/10.1021/acscami.9b04078>.
- (11) Wang, L.; Zhang, S.; Zhu, Y.; Patlolla, A.; Shan, J.; Yoshida, H.; Takeda, S.; Frenkel, A. I.; Tao, F. (Feng). Catalysis and In Situ Studies of $\text{Rh1}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanorods in Reduction of NO with H_2 . *ACS Catal.* **2013**, 3 (5), 1011–1019.

- <https://doi.org/10.1021/cs300816u>.
- (12) Pawar, S. A.; Patil, D. S.; Shin, J. C. Hexagonal Sheets of Co_3O_4 and Co_3O_4 -Ag for High-Performance Electrochemical Supercapacitors. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *54*, 162–173.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.05.030>.
 - (13) Vetter, S.; Haffer, S.; Wagner, T.; Tiemann, M. Nanostructured Co_3O_4 as a CO Gas Sensor: Temperature-Dependent Behavior. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *206*, 133–138.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.025>.
 - (14) Liao, F.; Han, X.; Zhang, Y.; Xu, C.; Chen, H. Template-Free Hydrothermal Synthesis of 3D Hierarchical Co_3O_4 Microflowers Constructed by Mesoporous Nanoneedles. *Mater. Lett.* **2018**, *215*, 179–182.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.095>.
 - (15) Liu, S.; Yu, J.; Jaroniec, M. Anatase TiO_2 with Dominant High-Energy {001} Facets: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4085–4093. <https://doi.org/10.1021/cm200597m>.
 - (16) Niu, M.; Wang, Y.; Cheng, Y.; Chen, G.; Cui, L. Fabrication of Co_3O_4 Cubic Nanoframes: Facet-Preferential Chemical Etching of Fe^{3+} Ions to Co_3O_4 Nanocubes. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (11), 837–839.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.026>.
 - (17) Ravindra N. Singh, J. -F. Koenig, G. P. and P. C. Electrochemical Studies on Protective Thin Co_3O_4 and NiCo_2O_4 Films Prepared on Titanium by Spray Pyrolysis for Oxygen Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (5), 1408–1413.
 - (18) Barreca, D.; Massignan, C.; Daolio, S.; Fabrizio, M.; Piccirillo, C.; Armelao, L.; Tondello, E. Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 588–593.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm001041x>.
 - (19) Thota, S.; Kumar, A.; Kumar, J. Optical, Electrical and Magnetic Properties of Co_3O_4 Nanocrystallites Obtained by Thermal Decomposition of Sol–Gel Derived Oxalates. *Mater. Sci. Eng. B* **2009**, *164* (1), 30–37.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.06.002>.
 - (20) Ghiasi, M.; Malekzadeh, A.; Mardani, H. Synthesis and Optical Properties of Cubic Co_3O_4 Nanoparticles via Thermal Treatment of a Trinuclear Cobalt Complex. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *42*, 311–318.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.019>.
 - (21) Raja G.; R., S.; Saravanan K. Microwave Combustion Method: Effect of Starch, Urea and Glycine as Processing Fuels in the Co_3O_4 Nanostructures.

- Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **2018**, 153, 73–80.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.09.103>.
- (22) Gu, F.; Li, C.; Hu, Y.; Zhang, L. Synthesis and Optical Characterization of Co_3O_4 Nanocrystals. *J. Cryst. Growth* **2007**, 304 (2), 369–373.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.03.040>.
- (23) Gardey, M. M. C.; Tornello, N. L. D.; Montoya, W. M.; Aguilera, J. N. U.; Rapp, M. E. F. de; Lascalea, G. E.; Vázquez, P. G. Combustion Syntheses of Co_3O_4 Powders Using Different Fuels. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, 8, 526–534.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.105>.
- (24) Merino, M. C. G.; Rapp, M. E. F. de; Pinto, M.; Etchechoury, M. E.; Lassa, M. S.; Martínez, J. M. M.; Lascalea, G. E.; Vázquez, P. G. Combustion Synthesis of Ultrafine Powders of Co_3O_4 for Selective Surfaces of Solar Collectors. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, 9, 230–238.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.029>.
- (25) Deng, J.; Kang, L.; Bai, G.; Li, Y.; Li, P.; Liu, X.; Yang, Y.; Gao, F.; Liang, W. Solution Combustion Synthesis of Cobalt Oxides (Co_3O_4 and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$) Nanoparticles as Supercapacitor Electrode Materials. *Electrochim. Acta* **2014**, 132, 127–135.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.158>.
- (26) Zavyalova, U.; Scholz, P.; Ondruschka, B. Influence of Cobalt Precursor and Fuels on the Performance of Combustion Synthesized $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Total Oxidation of Methane. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 323, 226–233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.021>.
- (27) Solsona, B.; Davies, T. E.; Garcia, T.; Vázquez, I.; Dejoz, A.; Taylor, S. H. Total Oxidation of Propane Using Nanocrystalline Cobalt Oxide and Supported Cobalt Oxide Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, 84 (1), 176–184.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.021>.
- (28) Chidambaram, K.; Malhotra, L. K.; Chopra, K. L. Spray-Pyrolysed Cobalt Black as a High Temperature Selective Absorber. *Thin Solid Films* **1982**, 87 (4), 365–371. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90289-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90289-9).
- (29) Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Deganello, G. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Composite Oxides for Methane Emissions Abatement: Relationship between $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ Interaction and Catalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, 66 (3), 217–227.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.018>.
- (30) Feng, J.; Zeng, H. C. Size-Controlled Growth of Co_3O_4 Nanocubes. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (14), 2829–2835. <https://doi.org/10.1021/cm020940d>.
- (31) Bhaduri, A.; Kajal. Facile Synthesis and Characterization of Cupric Oxide

- (CuO) Nanoparticles: Inexpensive and Abundant Candidate for Light Harvesting. *AIP Conf. Proc.* **2019**, 2093 (1), 20047.
<https://doi.org/10.1063/1.5097116>.
- (32) Thi Ha Tran, V. T. N. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. *Int. Sch. Res. Not.* **2014**, 2014.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2014/856592>.
- (33) Cudennec, Y.; Lecerf, A. The Transformation of Cu(OH)₂ into CuO, Revisited. *Solid State Sci.* **2003**, 5 (11), 1471–1474.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009>.
- (34) Debbichi, L.; Marco de Lucas, M. C.; Pierson, J. F.; Kruger, P. Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 10232–10237.
<https://doi.org/10.1021/jp303096m>.
- (35) Irwin, J. C.; Chrzanowski, J.; Wei, T.; Lockwood, D. J.; Wold, A. Raman Scattering from Single Crystals of Cupric Oxide. *Phys. C Supercond.* **1990**, 166 (5), 456–464. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-4534\(90\)90044-F](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-4534(90)90044-F).
- (36) Wang, W.; Zhou, Q.; Fei, X.; He, Y.; Zhang, P.; Zhang, G.; Peng, L.; Xie, W. Synthesis of CuO Nano- and Micro-Structures and Their Raman Spectroscopic Studies. *CrystEngComm* **2010**, 12 (7), 2232.
<https://doi.org/10.1039/b919043k>.
- (37) Song, H.-J.; Seo, M.-H.; Choi, K.-W.; Jo, M.-S.; Yoo, J.-Y.; Yoon, J.-B. High-Performance Copper Oxide Visible-Light Photodetector via Grain-Structure Model. *Sci. Rep.* **2019**, 9 (1), 7334. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43667-9>.
- (38) Xu, L.; Li, J.; Sun, H.; Guo, X.; Xu, J.; Zhang, H.; Zhang, X. In Situ Growth of Cu₂O/CuO Nanosheets on Cu Coating Carbon Cloths as a Binder-Free Electrode for Asymmetric Supercapacitors. *Front. Chem.* **2019**, 7, 420.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00420>.
- (39) Dong, Y.; Jiang, X.; Mo, J.; Zhou, Y.; Zhou, J. Hollow CuO Nanoparticles in Carbon Microspheres Prepared from Cellulose-Cuprammonium Solution as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Chem. Eng. J.* **2020**, 381, 122614.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122614>.
- (40) Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic-Organic Hybrid Materials (IUPAC Recommendations 2007) . *Pure and Applied Chemistry* . 2007, p 1801.
<https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.

- (41) Berthier, P. Analyse de l'halloysite. *Ann. Chim. Phys.* **1826**, 32, 332–335.
- (42) MacEwan, D. M. C. The Nomenclature of the Halloysite Minerals. *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **1947**, 28 (196), 36–44. <https://doi.org/DOI:10.1180/minmag.1947.028.196.08>.
- (43) Estimation of Allophane and Halloysite in Three Sequences of Volcanic Soils, New Zealand. **1985**, 1–8.
- (44) Chadwick, O. A.; Gavenda, R. T.; Kelly, E. F.; Ziegler, K.; Olson, C. G.; Elliott, W. C.; Hendricks, D. M. The Impact of Climate on the Biogeochemical Functioning of Volcanic Soils. *Chem. Geol.* **2003**, 202 (3), 195–223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.09.001>.
- (45) Ziegler, K.; Hsieh, J. C. C.; Chadwick, O. A.; Kelly, E. F.; Hendricks, D. M.; Savin, S. M. Halloysite as a Kinetically Controlled End Product of Arid-Zone Basalt Weathering. *Chem. Geol.* **2003**, 202 (3), 461–478. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.06.001>.
- (46) Halloysite Clay Minerals – a Review . *Clay Minerals* . 2005, p 383. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- (47) Wei, W.; Minullina, R.; Abdullayev, E.; Fakhrullin, R.; Mills, D.; Lvov, Y. Enhanced Efficiency of Antiseptics with Sustained Release from Clay Nanotubes. *RSC Adv.* **2014**, 4 (1), 488–494. <https://doi.org/10.1039/C3RA45011B>.
- (48) Liu, M.; Jia, Z.; Jia, D.; Zhou, C. Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39 (8), 1498–1525. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>.
- (49) Du, M.; Guo, B.; Jia, D. Newly Emerging Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. *Polymer International*. 2010. <https://doi.org/10.1002/pi.2754>.
- (50) Lvov, Y.; Wang, W.; Zhang, L.; Fakhrullin, R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (6), 1227–1250. <https://doi.org/10.1002/adma.201502341>.
- (51) Hofmann, U.; Endell, K.; Wilm, D. Röntgenographische Und Kolloidchemische Untersuchungen Über Ton. *Angew. Chemie* **1934**, 47 (30), 539–547. <https://doi.org/10.1002/ange.19340473002>.
- (52) Carr, G. J. C. M. The Definition and Nomenclature of Halloysites. *Clays Clay Miner.* **1975**, 23 (5), 382–388. <https://doi.org/https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230510>.
- (53) Alexander, L. T.; Faust, G. T.; Hendricks, S. B.; Insley, H.; McMurdie, H. F. Relationship of the Clay Minerals Halloysite and Endellite. *Am. Mineral.*

- 1943, 28 (1), 1–18.
- (54) Guimarães, L.; Enyashin, A. N.; Seifert, G.; Duarte, H. A. Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (26), 11358–11363. <https://doi.org/10.1021/jp100902e>.
- (55) HENDRICKS, S. B. Crystal Structures of the Clay Mineral Hydrates. *Nature* **1938**, 142 (3583), 38. <https://doi.org/10.1038/142038a0>.
- (56) Halloysite Clay Nanotubes (Internet) <https://phantomplastics.com/functional-fillers/halloysite/> (accessed May 5, 2020).
- (57) Hall-Wallace; Michelle, R. T. D. American Mineralogist Crystal Structure Database <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.
- (58) Fukami, N. K. F. Observation of the Hydrated Form of Tubular Halloysite by An Electron Microscope Equipped with An Environmental Cell. *Clays Clay Miner.* **1978**, 26 (1), 25–40. <https://doi.org/https://doi.org/10.1346/CCMN.1978.0260103>.
- (59) Cornelis, K. C. S. H. J. *Manual de Minerología*; Reverté: Barcelona, 1996.
- (60) Soma, M.; Churchman, G. J.; Theng, B. K. G. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of Halloysites with Different Composition and Particle Morphology. *Clay Miner.* **1992**, 27 (4), 413–421. <https://doi.org/DOI:10.1180/claymin.1992.027.4.02>.
- (61) Singh, B. Why Does Halloysite Roll? – A New Model. *Clays Clay Miner.* **1996**, 44 (2), 191–196. <https://doi.org/https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440204>.
- (62) Mckee, J. B. D. R. Internal and External Morphology of Tubular and Spheroidal Halloysite Particles. *Clays Clay Miner.* **1974**, 22 (1), 127–137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1346/CCMN.1974.0220118>.
- (63) Churchman, G. J.; Davy, T. J.; Aylmore, L. A. G.; Gilkes, R. J.; Self, P. G. Characteristics of Fine Pores in Some Halloysites. *Clay Miner.* **1995**, 30 (2), 89–98. <https://doi.org/DOI:10.1180/claymin.1995.030.2.01>.
- (64) Bediako, E. G.; Nyankson, E.; Dodoo-Arhin, D.; Agyei-Tuffour, B.; Łukowiec, D.; Tomiczek, B.; Yaya, A.; Efavi, J. K. Modified Halloysite Nanoclay as a Vehicle for Sustained Drug Delivery. *Heliyon* **2018**, 4 (7), e00689. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00689>.
- (65) Zhang, Y.; Tang, A.; Yang, H.; Ouyang, J. Applications and Interfaces of Halloysite Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 119, 8–17. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.034>.

- (66) Liang, J.; Tan, H.; Xiao, C.; Zhou, G.; Guo, S.; Ding, S. Hydroxyl-Riched Halloysite Clay Nanotubes Serving as Substrate of NiO Nanosheets for High-Performance Supercapacitor. *J. Power Sources* **2015**, *285*, 210–216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.105>.
- (67) Lazzara, G.; Cavallaro, G.; Panchal, A.; Fakhrullin, R.; Stavitskaya, A.; Vinokurov, V.; Lvov, Y. An Assembly of Organic-Inorganic Composites Using Halloysite Clay Nanotubes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2018**, *35*, 42–50. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.01.002>.
- (68) Vinokurov, V. A.; Stavitskaya, A. V.; Ivanov, E. V.; Gushchin, P. A.; Kozlov, D. V.; Kurenkova, A. Y.; Kolinko, P. A.; Kozlova, E. A.; Lvov, Y. M. Halloysite Nanoclay Based CdS Formulations with High Catalytic Activity in Hydrogen Evolution Reaction under Visible Light Irradiation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (12), 11316–11323. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02272>.
- (69) Huang, Y.; Chen, J.; Zou, W.; Zhang, L.; Hu, L.; He, M.; Gu, L.; Deng, J.; Xing, X. TiO₂/CdS Porous Hollow Microspheres Rapidly Synthesized by Salt-Assistant Aerosol Decomposition Method for Excellent Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (3), 1160–1165. <https://doi.org/10.1039/C5DT03637B>.
- (70) Tully, J.; Yendluri, R.; Lvov, Y. Halloysite Clay Nanotubes for Enzyme Immobilization. *Biomacromolecules* **2016**, *17* (2), 615–621. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01542>.
- (71) Rapacz-Kmita, A.; Foster, K.; Mikołajczyk, M.; Gajek, M.; Stodolak-Zych, E.; Dudek, M. Functionalized Halloysite Nanotubes as a Novel Efficient Carrier for Gentamicin. *Mater. Lett.* **2019**, *243*, 13–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.015>.
- (72) Zhang, Y.; Chen, Y.; Zhang, H.; Zhang, B.; Liu, J. Potent Antibacterial Activity of a Novel Silver Nanoparticle-Halloysite Nanotube Nanocomposite Powder. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *118*, 59–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.07.025>.
- (73) Wang, L.; Chen, J.; Ge, L.; Zhu, Z.; Rudolph, V. Halloysite-Nanotube-Supported Ru Nanoparticles for Ammonia Catalytic Decomposition to Produce CO_x-Free Hydrogen. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (8), 3408–3416. <https://doi.org/10.1021/ef200719v>.
- (74) Ahmad, Y. H.; Mohamed, A. T.; Hassan, W. M. I.; Soliman, A.; Mahmoud, K. A.; Aljaber, A. S.; Al-Qaradawi, S. Y. Bimetallic Palladium-Supported Halloysite Nanotubes for Low Temperature CO Oxidation: Experimental and DFT Insights. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *493*, 70–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.009>.

- (75) Mercado Esquivel, M. Evaluación Antibacteriana de Nanotubos de Haloisita Natural Mediante Dos Técnicas Diferentes, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- (76) Martínez Díaz, O. Estudio de La Adsorción de Azul de Metileno Sobre Nanotubos de Haloisita Modificados Con Ácido Clorhídrico, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- (77) Ortega Guzmán, J. E. Obtención Fotocatalítica de Hidrógeno a Base de Catalizadores Ni/Halloysita, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- (78) García Petronilo, J. E. Acercamiento Verde Para La Oxidación de Alcoholes Bencílicos, Mediante Magnetita/Nanotubos de Haloisita, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- (79) Soliman, N. K. Factors Affecting CO Oxidation Reaction over Nanosized Materials: A Review. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, 8 (2), 2395–2407. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.012>.
- (80) Organization, World Health Europe, R. O. for C. *Monitoring Ambient Air Quality for Health Impact Assessment*; Breuer, D., Ed.; 1999.
- (81) Zhao, Z.; Chen, R.; Lin, Z.; Cai, J.; Yang, Y.; Yang, D.; Norback, D.; Kan, H. Ambient Carbon Monoxide Associated with Alleviated Respiratory Inflammation in Healthy Young Adults. *Environ. Pollut.* **2016**, 208, 294–298. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.029>.
- (82) Rola Mohammad Al Soubaihi, Khaled Mohammad Saoud, J. D. Critical Review of Low-Temperature CO Oxidation and Hysteresis Phenomenon on Heterogeneous Catalysts. *Catalysts* **2018**, 8 (12), 660. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/catal8120660>.
- (83) Freund, H.-J.; Meijer, G.; Scheffler, M.; Schlögl, R.; Wolf, M. CO Oxidation as a Prototypical Reaction for Heterogeneous Processes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50 (43), 10064–10094. <https://doi.org/10.1002/anie.201101378>.
- (84) Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Cairns, E. J. Carbon Monoxide Electrooxidation on Well-Characterized Platinum-Ruthenium Alloys. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (2), 617–625. <https://doi.org/10.1021/j100053a042>.
- (85) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science* (80-.). **1998**, 281 (5383), 1647 LP – 1650. <https://doi.org/10.1126/science.281.5383.1647>.
- (86) Hutchings, G. J. Catalysis by Gold. *Catal. Today* **2005**, 100 (1), 55–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.016>.

- (87) Sun, K. Theoretical Investigations on CO Oxidation Reaction Catalyzed by Gold Nanoparticles. *Chinese J. Catal.* **2016**, 37 (10), 1608–1618. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62476-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62476-2).
- (88) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature Far Below 0 °C. *Chem. Lett.* **1987**, 16 (2), 405–408. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>.
- (89) Shen, J.; Zhu, Y.; Hu, Y.; Li, C. Atomically Dispersed Gold-Supported Catalysts: Preparation and Potential for Low-Temperature CO Oxidation. *Mater. Today Nano* **2018**, 4, 54–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.12.004>.
- (90) Kozlov, A. I.; Kozlova, A. P.; Liu, H.; Iwasawa, Y. A New Approach to Active Supported Au Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 182 (1), 9–28. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00424-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00424-4).
- (91) Huang, Y.-H.; Wang, S.-F.; Kameoka, S.; Miyamoto, K.; Tsai, A.-P. Oxide Composite Prepared from Intermetallic and Amorphous $Zr_{67}Fe_{30}M_3$ - (M=Au, Pt) Alloys and Their Catalytic Activity for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. Solids* **2017**, 100, 49–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.09.010>.
- (92) Kameoka, S.; Tsai, A. P. Oxidation Behavior and Catalytic Property of Intermetallic Compound AuCu. *Catal. Today* **2008**, 132 (1), 88–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.092>.
- (93) Saravanan, G.; Jayasree, K. P.; Divya, Y.; Pallavi, M.; Nitin, L. Ordered Intermetallic Pt-Fe Nano-Catalysts for Carbon Monoxide and Benzene Oxidation. *Intermetallics* **2018**, 94, 179–185. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.01.008>.
- (94) M.H.Khedr, M.I.Nasr, K.S.Abdel Halim, A.A.Farghali, N. K. S. CO Oxidation over Various Nanosstructure Metal Oxides. *Int. J. Adv. Res.* **2014**, 2, 7.
- (95) Lamb, A. B.; Bray, W. C.; Frazer, J. C. W. The Removal of Carbon Monoxide from Air. *J. Ind. Eng. Chem.* **1920**, 12 (3), 213–221. <https://doi.org/10.1021/ie50123a007>.
- (96) Du, M.; Sun, D.; Yang, H.; Huang, J.; Jing, X.; Odoom-Wubah, T.; Wang, H.; Jia, L.; Li, Q. Influence of Au Particle Size on Au/TiO₂ Catalysts for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (33), 19150–19157. <https://doi.org/10.1021/jp504681f>.
- (97) Wang, H.-F.; Kavanagh, R.; Guo, Y.-L.; Guo, Y.; Lu, G.; Hu, P. Origin of Extraordinarily High Catalytic Activity of Co₃O₄ and Its Morphological Chemistry for CO Oxidation at Low Temperature. *J. Catal.* **2012**, 296, 110–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.005>.

- (98) Jansson, J. Low-Temperature CO Oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Catal.* **2000**, 194 (1), 55–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2924>.
- (99) Pollard, M. J.; Weinstock, B. A.; Bitterwolf, T. E.; Griffiths, P. R.; Piers Newbery, A.; Paine, J. B. A Mechanistic Study of the Low-Temperature Conversion of Carbon Monoxide to Carbon Dioxide over a Cobalt Oxide Catalyst. *J. Catal.* **2008**, 254 (2), 218–225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.001>.
- (100) Jang, W.-J.; Shim, J.-O.; Kim, H.-M.; Yoo, S.-Y.; Roh, H.-S. A Review on Dry Reforming of Methane in Aspect of Catalytic Properties. *Catal. Today* **2019**, 324, 15–26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>.
- (101) Shalini Arora, R. P. An Overview on Dry Reforming of Methane: Strategies to Reduce Carbonaceous Deactivation of Catalysts. *RSC Adv.* **2016**, 6. <https://doi.org/10.1039/C6RA20450C>.
- (102) Wang, H.; Su, Y.; Wang, D.; Jin, S.; Wei, S.; Shen, W. Optimal Design and Energy-Saving Investigation of the Triple CO_2 Feeds for Methanol Production System by Combining Steam and Dry Methane Reforming. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05296>.
- (103) Pudukudy, M.; Kadier, A.; Yaakob, Z.; Takriff, M. S. Non-Oxidative Thermocatalytic Decomposition of Methane into CO_x Free Hydrogen and Nanocarbon over Unsupported Porous NiO and Fe_2O_3 Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (41), 18509–18521. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.160>.
- (104) Alsaffar, M. A.; Ayodele, B. V.; Mustapa, S. I. Scavenging Carbon Deposition on Alumina Supported Cobalt Catalyst during Renewable Hydrogen-Rich Syngas Production by Methane Dry Reforming Using Artificial Intelligence Modeling Technique. *J. Clean. Prod.* **2020**, 247, 119168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119168>.
- (105) Usman, M.; Wan Daud, W. M. A.; Abbas, H. F. Dry Reforming of Methane: Influence of Process Parameters – A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 45, 710–744. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>.
- (106) Sousa, V. C.; Segadães, A. M.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A. Combustion Synthesized ZnO Powders for Varistor Ceramics. *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, 1 (3), 235–241. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(99\)00036-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1466-6049(99)00036-7).
- (107) Abu-Zied, B. M.; Soliman, S. A. Nitrous Oxide Decomposition over $\text{MCO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) Catalysts. *Catal. Letters* **2009**, 132 (3), 299. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10562-009-0158-x>.

- (108) M. Th. Makhlof, B. M. Abu-Zied, and T. H. M. Direct Fabrication of Cobalt Oxide Nanoparticles Employing Sucrose as a Combustion Fuel. *ournal of Nanoparticles* **2013**, 2013, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/384350>.
- (109) Xu, R.; Wang, J.; Li, Q.; Sun, G.; Wang, E.; Li, S.; Gu, J.; Ju, M. Porous Cobalt Oxide (Co₃O₄) Nanorods: Facile Syntheses, Optical Property and Application in Lithium-Ion Batteries. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182 (11), 3177–3182. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2009.08.033>.
- (110) Yan, Q.; Li, X.; Zhao, Q.; Chen, G. Shape-Controlled Fabrication of the Porous Co₃O₄ Nanoflower Clusters for Efficient Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 209–210, 385–391. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.039>.
- (111) Li, Z.; Lin, Z.; Wang, N.; Wang, J.; Liu, W.; Sun, K.; Fu, Y. Q.; Wang, Z. High Precision NH₃ Sensing Using Network Nano-Sheet Co₃O₄ Arrays Based Sensor at Room Temperature. *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, 235, 222–231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.063>.
- (112) Hwang, C.-C.; Tsai, J.-S.; Huang, T.-H. Combustion Synthesis of Ni–Zn Ferrite by Using Glycine and Metal Nitrates – Investigations of Precursor Homogeneity, Product Reproducibility, and Reaction Mechanism. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 93 (2–3), 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.056>.
- (113) Chick, L. A.; Pederson, L. R.; Maupin, G. D.; Bates, J. L.; Thomas, L. E.; Exarhos, G. J. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders. *Mater. Lett.* **1990**, 10 (1), 6–12. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90003-5](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5).
- (114) Kang, M.; Song, M. W.; Lee, C. H. Catalytic Carbon Monoxide Oxidation over CoOx/CeO₂ Composite Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 251 (1), 143–156. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00324-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00324-7).
- (115) Li, J.; Lu, G.; Wu, G.; Mao, D.; Guo, Y.; Wang, Y.; Guo, Y. Effect of TiO₂ Crystal Structure on the Catalytic Performance of Co₃O₄/TiO₂ Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4 (5), 1268. <https://doi.org/10.1039/c3cy01004j>.
- (116) McIntyre, N. S.; Johnston, D. D.; Coatsworth, L. L.; Davidson, R. D.; Brown, J. R. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Thin Film Oxides of Cobalt and Molybdenum. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 15 (4), 265–272. <https://doi.org/10.1002/sia.740150406>.
- (117) Haber, J.; Stoch, J.; Ungier, L. X-Ray Photoelectron Spectra of Oxygen in Oxides of Co, Ni, Fe and Zn. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1976**, 9 (5), 459–467. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80064-3](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80064-3).

- (118) Compaan, A.; Cummins, H. Z. Raman Scattering, Luminescence, and Exciton-Phonon Coupling in Cu₂O. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4753–4757. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4753>.
- (119) Compaan, A. Surface Damage Effects on Allowed and Forbidden Phonon Raman Scattering in Cuprous Oxide. *Solid State Commun.* **1975**, *16*, 293–296. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90171-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90171-4).
- (120) Yang, M.; Zhu, J. J. Spherical Hollow Assembly Composed of Cu₂O Nanoparticles. *J. Cryst. Growth* **2003**, *256* (1–2), 134–138. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01298-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01298-3).
- (121) Lu, C.; Qi, L.; Yang, J.; Wang, X.; Zhang, D.; Xie, J.; Ma, J. One-Pot Synthesis of Octahedral Cu₂O Nanocages via a Catalytic Solution Route. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (21), 2562–2567. <https://doi.org/10.1002/adma.200501128>.
- (122) Rivas-Murias, B.; Salgueiriño, V. Thermodynamic CoO–Co₃O₄ Crossover Using Raman Spectroscopy in Magnetic Octahedron-Shaped Nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48* (6), 837–841. <https://doi.org/10.1002/jrs.5129>.
- (123) Ahlawat, A.; Sathe, V. G. Raman Study of NiFe₂O₄ Nanoparticles, Bulk and Films: Effect of Laser Power. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (5), 1087–1094. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jrs.2791>.
- (124) Iablokov, V.; Barbosa, R.; Pollefeyt, G.; Van Driessche, I.; Chenakin, S.; Kruse, N. Catalytic CO Oxidation over Well-Defined Cobalt Oxide Nanoparticles: Size-Reactivity Correlation. *ACS Catal.* **2015**, *5* (10), 5714–5718. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01452>.
- (125) Zhang, Y.; He, X.; Ouyang, J.; Yang, H. Palladium Nanoparticles Deposited on Silanized Halloysite Nanotubes: Synthesis, Characterization and Enhanced Catalytic Property. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2948. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/srep02948>.
- (126) Woods, M. P.; Gawade, P.; Tan, B.; Ozkan, U. S. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide on Co/CeO₂ Nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97* (1), 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.015>.
- (127) P. Xu, Z.; C. Zeng, H. Thermal Evolution of Cobalt Hydroxides: A Comparative Study of Their Various Structural Phases. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (11), 2499–2506. <https://doi.org/10.1039/A804767G>.
- (128) Elamin E. Ibrahim, Dorina Magdalena Chipara, Ram Thapa, 2 Karen Lozano, and M. C. Raman Spectroscopy of Isotactic Polypropylene-Halloysite Nanocomposites. *J. Nanomater.* **2012**. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2012/793084>.
- (129) Xu, X.; Han, H.; Liu, J.; Liu, W.; Li, W.; Wang, X. Promotional Effects of

- Samarium on Co₃O₄ Spinel for CO and CH₄ Oxidation. *J. Rare Earths* **2014**, 32 (2), 159–169. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60046-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60046-6).
- (130) Umegaki, T.; Inoue, T.; Kojima, Y. Fabrication of Hollow Spheres of Co₃O₄ for Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide. *J. Alloys Compd.* **2016**, 663, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.001>.
- (131) Deng, S.; Xiao, X.; Xing, X.; Wu, J.; Wen, W.; Wang, Y. Structure and Catalytic Activity of 3D Macro/Mesoporous Co₃O₄ for CO Oxidation Prepared by a Facile Self-Sustained Decomposition of Metal–Organic Complexes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 398, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.021>.
- (132) Yang, J.; Guo, J.; Wang, Y.; Wang, T.; Gu, J.; Peng, L.; Xue, N.; Zhu, Y.; Guo, X.; Ding, W. Reduction-Oxidation Pretreatment Enhanced Catalytic Performance of Co₃O₄/Al₂O₃ over CO Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 453, 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.103>.
- (133) Zhang, C.; Zhang, L.; Xu, G.; Ma, X.; Xu, J.; Zhang, L.; Qi, C.; Xie, Y.; Sun, Z.; Jia, D. Hollow and Core–Shell Nanostructure Co₃O₄ Derived from a Metal Formate Framework toward High Catalytic Activity of CO Oxidation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 1 (2), 800–806. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00246>.
- (134) Zhou, M.; Cai, L.; Bajdich, M.; García-Melchor, M.; Li, H.; He, J.; Wilcox, J.; Wu, W.; Vojvodic, A.; Zheng, X. Enhancing Catalytic CO Oxidation over Co₃O₄ Nanowires by Substituting Co²⁺ with Cu²⁺. *ACS Catal.* **2015**, 5 (8), 4485–4491. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00488>.
- (135) Zhang, J.; Cao, Y.; Wang, C.-A.; Ran, R. Design and Preparation of MnO₂/CeO₂–MnO₂ Double-Shelled Binary Oxide Hollow Spheres and Their Application in CO Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (13), 8670–8677. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00002>.
- (136) Carabineiro, S. A. C.; Bogdanchikova, N.; Avalos-Borja, M.; Pestryakov, A.; Tavares, P. B.; Figueiredo, J. L. Gold Supported on Metal Oxides for Carbon Monoxide Oxidation. *Nano Res.* **2011**, 4 (2), 180–193. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0068-7>.
- (137) Wang, K.; Cao, Y.; Hu, J.; Li, Y.; Xie, J.; Jia, D. Solvent-Free Chemical Approach to Synthesize Various Morphological Co₃O₄ for CO Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (19), 16128–16137. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01142>.
- (138) Wang, F.; Zhang, L.; Xu, L.; Deng, Z.; Shi, W. Low Temperature CO Oxidation and CH₄ Combustion over Co₃O₄ Nanosheets. *Fuel* **2017**, 203, 419–429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.140>.

- (139) Jia, C.-J.; Schwickardi, M.; Weidenthaler, C.; Schmidt, W.; Korhonen, S.; Weckhuysen, B. M.; Schüth, F. Co₃O₄-SiO₂ Nanocomposite: A Very Active Catalyst for CO Oxidation with Unusual Catalytic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (29), 11279–11288. <https://doi.org/10.1021/ja2028926>.
- (140) Huang, Q.; Yan, X.; Li, B.; Xu, X.; Chen, Y.; Zhu, S.; Shen, S. Activity and Stability of Pd/MMnO_x (M=Co, Ni, Fe and Cu) Supported on Cordierite as CO Oxidation Catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19* (2), 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.031>.
- (141) Wang, Y.; Chen, Z.; Huang, J.; Li, G.; Cao, J.; Zhang, B.; Chen, X.; Zhang, H.; Jia, L. Preparation and Catalytic Behavior of Reduced Graphene Oxide Supported Cobalt Oxide Hybrid Nanocatalysts for CO Oxidation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2018**, *28* (11), 2265–2273. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64871-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64871-X).
- (142) Xiao, T.; Ji, S.; Wang, H.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H. Methane Combustion over Supported Cobalt Catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *175* (1), 111–123. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00205-9).
- (143) Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Deganello, G. Catalytic Performance of Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂ Composite Oxides for Methane Combustion: Influence of Catalyst Pretreatment Temperature and Oxygen Concentration in the Re. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *70* (1), 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.023>.
- (144) Liotta, L. F.; Pantaleo, G.; Macaluso, A.; Di Carlo, G.; Deganello, G. CoO_x Catalysts Supported on Alumina and Alumina-Baria: Influence of the Support on the Cobalt Species and Their Activity in NO Reduction by C₃H₆ in Lean Conditions. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *245* (1), 167–177. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00652-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00652-X).
- (145) Zavaliy, I. Y.; Denys, R. V.; Černý, R.; Koval'chuck, I. V.; Wiesinger, G.; Hilscher, G. Hydrogen-Induced Changes in Crystal Structure and Magnetic Properties of the Zr₃MO_x (M = Fe, Co) Phases. *J. Alloys Compd.* **2005**, *386* (1), 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.064>.
- (146) Chen, Z.; Wang, S.; Ding, Y.; Zhang, L.; Lv, L.; Wang, M.; Wang, S. Pd Catalysts Supported on Co₃O₄ with the Specified Morphologies in CO and CH₄ Oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *532*, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.021>.
- (147) Yang, J.; Guo, J.; Wang, Y.; Wang, T.; Gu, J.; Peng, L.; Xue, N.; Zhu, Y.; Guo, X.; Ding, W. Reduction-Oxidation Pretreatment Enhanced Catalytic Performance of Co₃O₄/Al₂O₃ Over CO Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.103>.

- (148) Ouyang, J.; Zhao, Z.; Yang, H.; Zhang, Y.; Tang, A. Large-Scale Synthesis of Sub-Micro Sized Halloysite-Composed CZA with Enhanced Catalysis Performances. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *152*, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.015>.
- (149) Wang, Y.; Shi, J.; Wu, R.; Li, X.; Zhao, Y. Room-Temperature CO Oxidation over Calcined Pd–Cu/Palygorskite Catalysts. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *119*, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.034>.
- (150) Zeng, S.; Fu, X.; Zhou, T.; Wang, X.; Su, H. Influence of Pore Distribution on Catalytic Performance over Inverse CeO₂/Co₃O₄ Catalysts for CH₄/CO₂ Reforming. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *114*, 69–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.040>.
- (151) Wakita, H.; Kani, Y.; Ukai, K.; Tomizawa, T.; Takeguchi, T.; Ueda, W. Effect of SO₂ and H₂S on CO Preferential Oxidation in H₂-Rich Gas over Ru/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *283* (1), 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.035>.
- (152) Kim, J.; Kim, W.; Yong, K. CuO/ZnO Heterostructured Nanorods: Photochemical Synthesis and the Mechanism of H₂S Gas Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (29), 15682–15691. <https://doi.org/10.1021/jp302129j>.
- (153) Shi, W.; Yi, B.; Hou, M.; Shao, Z. The Effect of H₂S and CO Mixtures on PEMFC Performance. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (17), 4412–4417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.029>.
- (154) Wang, J.; Yang, C.; Zhao, Y.-R.; Fan, H.-L.; Wang, Z.-D.; Shangguan, J.; Mi, J. Synthesis of Porous Cobalt Oxide and Its Performance for H₂S Removal at Room Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (44), 12621–12629. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02934>.
- (155) Dar, M. A.; Ahsanulhaq, Q.; Kim, Y. S.; Sohn, J. M.; Kim, W. B.; Shin, H. S. Versatile Synthesis of Rectangular Shaped Nanobat-like CuO Nanostructures by Hydrothermal Method; Structural Properties and Growth Mechanism. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (12), 6279–6284. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.002>.
- (156) P.Raksa, A.Gardchareon, T.Chairuangasri, P.Mangkorntong, N. Mangkorntong, A. C. “Ethanol Sensing Properties of CuO Nanowires Prepared by an Oxidation Reaction. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 144–149.
- (157) Kalliomäki, M.; Meisalo, V.; Laisaar, A. High Pressure Transformations in Cuprous Oxide. *Phys. status solidi* **1979**, *56* (2), K127–K131. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210560258>.
- (158) Balkanski, M.; Nusimovici, M. A.; Reydellet, J. First Order Raman Spectrum of Cu₂O. *Solid State Commun.* **1969**, *7* (11), 815–818.

- [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90768-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90768-6).
- (159) Singhal, A.; Pai, M. R.; Rao, R.; Pillai, K. T.; Lieberwirth, I.; Tyagi, A. K. Copper(I) Oxide Nanocrystals - One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, No. 14, 2640–2651. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201382>.
- (160) Dawson, P.; Hargreavmm; Wilkinsogr. Dielectric and Lattice Vibrational-Spectrum of Cuprous-Oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, 34 (12), 2201–2208.
- (161) Pu, Y.-C.; Chou, H.-Y.; Kuo, W.-S.; Wei, K.-H.; Hsu, Y.-J. Interfacial Charge Carrier Dynamics of Cuprous Oxide-Reduced Graphene Oxide (Cu₂O-RGO) Nanoheterostructures and Their Related Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 204, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.012>.
- (162) State, K. Raman-Scattering Study of Ion-Implantation-Produced Damage in Cu₂O. **1975**, 12 (1).
- (163) Borgohain, K.; Murase, N.; Mahamuni, S. Synthesis and Properties of Cu₂O Quantum Particles. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92 (3), 1292–1297. <https://doi.org/10.1063/1.1491020>.
- (164) J. F. Moulder, W. F. Stickle, and K. D. B. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, 1992.
- (165) Vasquez, R. P. CuO by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1998**, 5 (4), 262–266. <https://doi.org/10.1116/1.1247882>.
- (166) Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and C. J. P. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.
- (167) Zhang, Y. C.; Tang, J. Y.; Wang, G. L.; Zhang, M.; Hu, X. Y. Facile Synthesis of Submicron Cu₂O and CuO Crystallites from a Solid Metallorganic Molecular Precursor. *J. Cryst. Growth* **2006**, 294 (2), 278–282. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.06.038>.
- (168) Morales, J.; Sánchez, L.; Martín, F.; Ramos-Barrado, J. R.; Sánchez, M. Use of Low-Temperature Nanostructured CuO Thin Films Deposited by Spray-Pyrolysis in Lithium Cells. *Thin Solid Films* **2005**, 474 (1), 133–140. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.071>.
- (169) Yang, M.; Zhu, J.-J. Spherical Hollow Assembly Composed of Cu₂O Nanoparticles. *J. Cryst. Growth* **2003**, 256 (1), 134–138. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01298-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01298-3).
- (170) Wang, X.; Xi, G.; Xiong, S.; Liu, Y.; Xi, B.; Yu, W.; Qian, Y. Solution-Phase Synthesis of Single-Crystal CuO Nanoribbons and Nanorings. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7 (5), 930–934. <https://doi.org/10.1021/cg060798j>.

- (171) Liu, Y.; Liao, L.; Li, J.; Pan, C. From Copper Nanocrystalline to CuO Nanoneedle Array: Synthesis, Growth Mechanism, and Properties. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (13), 5050–5056. <https://doi.org/10.1021/jp069043d>.
- (172) Yao, W.-T.; Yu, S.-H.; Zhou, Y.; Jiang, J.; Wu, Q.-S.; Zhang, L.; Jiang, J. Formation of Uniform CuO Nanorods by Spontaneous Aggregation: Selective Synthesis of CuO, Cu₂O, and Cu Nanoparticles by a Solid–Liquid Phase Arc Discharge Process. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (29), 14011–14016. <https://doi.org/10.1021/jp0517605>.
- (173) Morales, J.; Sánchez, L.; Martín, F.; Ramos-Barrado, J. R.; Sánchez, M. Nanostructured CuO Thin Film Electrodes Prepared by Spray Pyrolysis: A Simple Method for Enhancing the Electrochemical Performance of CuO in Lithium Cells. *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (26), 4589–4597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.012>.
- (174) D. Briggs and M. P. Seah. *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Wiley: New York, 1990.
- (175) Morales, J.; Sánchez, L.; Bijani, S.; Martínez, L.; Gabás, M.; Ramos-Barrado, J. R. Electrodeposition of Cu₂O: An Excellent Method for Obtaining Films of Controlled Morphology and Good Performance in Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (3), A159–A162. <https://doi.org/10.1149/1.1854126>.
- (176) Bijani, S.; Gabás, M.; Martínez, L.; Ramos-Barrado, J. R.; Morales, J.; Sánchez, L. Nanostructured Cu₂O Thin Film Electrodes Prepared by Electrodeposition for Rechargeable Lithium Batteries. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (13), 5505–5511. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.01.016>.
- (177) Aguirre, M. E.; Zhou, R.; Eugene, A. J.; Guzman, M. I.; Grela, M. A. Cu₂O/TiO₂ Heterostructures for CO₂ Reduction through a Direct Z-Scheme: Protecting Cu₂O from Photocorrosion. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *217*, 485–493. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.058>.
- (178) K.F. Lin, H.M. Cheng, H.C. Hsu, W. F. H. Band Gap Engineering and Spatial Confinement of Optical Phonon in ZnO Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett* **2006**, *88*, 263117.
- (179) Changseok Han, M. P. Innovative Visible Light-Activated Sulfur Doped TiO₂ Films for Water Treatment. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107*, 77–87.
- (180) F. Xiu, Z. Yang, D. Zhao, J. Liu, K.A. Alim, A.A. Balandin, M.E. Itkis, R. C. H. ZnO Growth on Si with Low-Temperature ZnO Buffer Layers by ECR-Assisted MBE. *J. Cryst. Growth* **2006**, *286*, 61.
- (181) P. Jiang, J.J. Zhou, H.F. Fang, C.Y. Wang, Z.L. Wang, S. S. X. Hierarchical Shelled ZnO Structures Made of Bunched Nanowire Arrays. *Adv. Funct.*

Mater **2017**, *17*, 1303.

- (182) Tiwari, A.; Park, M.; Jin, C.; Wang, H.; Kumar, D.; Narayan, J. Epitaxial Growth of ZnO Films on Si(111). *J. Mater. Res.* **2002**, *17* (10), 2480–2483. <https://doi.org/DOI: 10.1557/JMR.2002.0361>.
- (183) Gang Liu, C. S. Sulfur Doped Anatase TiO₂ Single Crystals with a High Percentage of {0 0 1} Facets. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349*, 477–483.
- (184) Zhao, X.; Zhou, H.; Sikarwar, V. S.; Zhao, M.; Park, A.-H. A.; Fennell, P. S.; Shen, L.; Fan, L.-S. Biomass-Based Chemical Looping Technologies: The Good, the Bad and the Future. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (9), 1885–1910. <https://doi.org/10.1039/C6EE03718F>.
- (185) Barreca, D.; Gasparotto, A.; Tondello, E. CVD Cu₂O and CuO Nanosystems Characterized by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **2007**, *14* (1), 41–51. <https://doi.org/10.1116/11.20080701>.
- (186) Zhang, Z.; Wang, P. Highly Stable Copper Oxide Composite as an Effective Photocathode for Water Splitting via a Facile Electrochemical Synthesis Strategy. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (6), 2456–2464. <https://doi.org/10.1039/C1JM14478B>.
- (187) Yang, M.; Zhu, J.-J. Spherical Hollow Assembly Composed of Cu₂O Nanoparticles. *J. Cryst. Growth* **256** (1), 134–138. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01298-3](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01298-3).
- (188) Armelao, L.; Barreca, D.; Bertapelle, M.; Bottaro, G.; Sada, C.; Tondello, E. A Sol–Gel Approach to Nanophasic Copper Oxide Thin Films. *Thin Solid Films* **2003**, *442* (1), 48–52. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00940-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00940-4).
- (189) Armelao, L.; Barreca, D.; Bottaro, G.; Mattei, G.; Sada, C.; Tondello, E. Copper–Silica Nanocomposites Tailored by the Sol–Gel Route. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (6), 1450–1456. <https://doi.org/10.1021/cm048245o>.
- (190) Chen, U. S.; Chueh, Y. L.; Lai, S. H.; Chou, L. J.; Shih, H. C. Synthesis and Characterization of Self-Catalyzed CuO Nanorods on Cu/TaN/Si Assembly Using Vacuum–Arc Cu Deposition and Vapor–Solid Reaction. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* **2006**, *24* (1), 139–142. <https://doi.org/10.1116/1.2151215>.