



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

SÍNTESIS DE CATALIZADORES METÁLICOS DE Au Y Pd SOPORTADOS EN  
ÓXIDOS MIXTOS BASADOS EN Co-Ce PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN Y  
MONÓXIDO DE CARBONO

## TESIS

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

PRESENTA:  
I. Q. MIGUEL ALEXIS HELLMER SUÁREZ

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

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., SEPTIEMBRE 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.

## Lista de siglas

Sigla	Término
BE	<i>Binding Energy</i>
BET	Brunauer-Emmet-Teller
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
col.	colaboradores
CP	Coprecipitación
DP	Depósito-Precipitación
DPU	Depósito-Precipitación con Urea
DRIFTS	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa
XRD	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FCC	Cúbica Centrada en las Caras
FID	Detector de Ionización de Flama
HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i>
HRTEM	<i>High Resolution-TEM</i>
ICAT	Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
Imp	Impregnación incipiente
Imp-DPU	síntesis de manera secuencial Imp-DPU
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
IR	Infrarrojo
nm	nanómetro
NO <sub>x</sub>	óxidos de nitrógeno
OSC	<i>Oxygen Storage Capacity</i>
OMS	Organización Mundial de la Salud
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
PM 2.5	Partículas Micrométricas menores a 2.5 µm
PM 10	Partículas Micrométricas menores a 10 µm
RME	Microemulsión Inversa
RPS	Resonancia Plasmónica Superficial
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SMAD	Dispersión de Átomos de Metal Solvatado

STP	<i>Standard Temperature and Pressure</i>
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TPO	Oxidación a Temperatura Programada
TPR	Reducción a Temperatura Programada
TWC	Convertidor Catalítico de Tres Vías
VAM	Acetato de Vinilo
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México

---

## Lista de símbolos

Símbolo	Término	Unidad SI
*	sitio activo en la superficie catalítica	
%p/p	porcentaje en peso	%
$\alpha=\beta=\gamma$	ángulo de celda	° (grados)
$\lambda$	longitud de onda	nm
$\delta$	desviación estándar	nm
$a_0$	parámetro de celda	Å
$a=b=c$	longitud de celda	Å
BE	Energía de Enlace	eV
$C_s$	carbono superficial	
d	diámetro promedio de partícula	nm
$d_{hkl}$	distancia interplanar	Å
$d_p$	diámetro promedio de poro	nm
$E^\circ$	potencial de reducción	Volts
$P/P_0$	presión relativa	
$S_{BET}$	superficie específica BET	m <sup>2</sup> /g
T	temperatura	°C
$T_{amb}$	temperatura ambiente (20 °C)	°C
$T_{50} (T_m)$	temperatura al 50% de conversión de hollín	°C
$O^*$	ion oxígeno adsorbido	

# Índice de figuras y tablas

## Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Infografía, ¿Quién contamina el aire de la ZMVM? [3].	5
<b>Figura 1.2.</b> Esquema de la formación de partículas de hollín [18].	7
<b>Figura 1.3.</b> Mecanismo de intercambio de oxígeno de acuerdo con Shangguan [29].	10
<b>Figura 1.4.</b> Mecanismo de reacción y especies activas de oxígeno en dos tipos de contacto [64]. (a) óxido mixto de Mn-Ce en contacto débil. (b) óxido mixto de Cu-Ce en contacto compacto.	14
<b>Figura 1.5.</b> Combustión de hollín (Printex-U) en un reactor tubular en contacto débil con un catalizador de $Ce_{0.76}Zr_{0.24}O_2$ preparado por coprecipitación (COP) y microemulsión inversa (RME), comparado con catalizadores comerciales de óxido de rodio (Rh) y platino (Pt) [65].	16
<b>Figura 1.6.</b> Mecanismo de reacción de oxidación CO con $Co_3O_4-CeO_2$ propuesto por Luo et al. [69].	19
<b>Figura 1.7.</b> Porcentaje de conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de Au/ $CeO_2$ sintetizados por depósito-precipitación (DP), dispersión de átomos de metal solvatado (SMAD) y coprecipitación (CP) [73].	21
<b>Figura 1.8.</b> Mecanismo de reacción de oxidación CO con Pd/ $Co_3O_4-CeO_2$ propuesto por Luo et al. [69].	23
<b>Figura 2.1.</b> Reactor <i>batch</i> de doble pared con agitación magnética.	28
<b>Figura 3.1.</b> Porcentaje de número de estudios que emplean las variables de reacción: (a) relación hollín/catalizador. (b) Cantidad de oxígeno. (c) Tipo de hollín (real o sintético). De acuerdo con Aneggi y Trovarelli [63].	39
<b>Figura 3.2.</b> Conversión de hollín en función de la temperatura señalando la $T_{50}$ para la combustión no catalítica y catalítica con $CeO_2$ (sintetizada y comercial). En el recuadro se muestra también el porcentaje de selectividad hacia dióxido de carbono.	42
<b>Figura 3.3.</b> Resultados del análisis cromatográfico del efluente del reactor, conteos de CO y $CO_2$ en función de la temperatura para la combustión no catalítica y catalítica (con $CeO_2$ ) del hollín.	42
<b>Figura 3.4.</b> Conversión de hollín en función de la temperatura empleando los óxidos mixtos de $Co_x-CeO_2$ , y selectividad hacia dióxido de carbono.	43
<b>Figura 3.5.</b> Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ del óxido de cerio y el óxido mixto Co-Ce con carga del 1.96 %p/p sintetizados.	45
<b>Figura 3.6.</b> Difractogramas de los óxidos $CeO_2$ y $Co_{1.96}-CeO_2$ .	46
<b>Figura 3.7.</b> Micrografías de TEM del $CeO_2$ y $Co_{1.96}-CeO_2$ .	48
<b>Figura 3.8.</b> Conversión de hollín en función de la temperatura empleando los catalizadores soportados: (a) monometálicos de Au y PdO y (b) bimetálicos Au-PdO (comparando la secuencia de síntesis); y selectividad hacia dióxido de carbono. Tratamiento térmico a 300 °C en aire.	51

<b>Figura 3.9.</b> Influencia del tratamiento térmico en los catalizadores (a) monometálicos y (b) bimetálicos en la combustión de hollín.	52
<b>Figura 3.10.</b> Micrografías de HRTEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula, correspondientes a los catalizadores: (a) Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , (b) Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y (c) Au <sub>2.55</sub> -Pd <sub>1.96</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> .	54
<b>Figura 3.11.</b> Influencia del tipo de contacto hollín-catalizador con los catalizadores monometálicos y el óxido mixto Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> .	55
<b>Figura 3.12.</b> Temperatura al 50% de conversión de hollín obtenido en cada ciclo de uso con los catalizadores Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y los óxidos sintetizados de Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> .	56
<b>Figura 3.13.</b> Conversión de CO en función de la temperatura con los catalizadores mono y bimetálicos de oro y óxido de paladio y los óxidos de cerio y Co-Ce.	58
<b>Figura 3.14.</b> Espectro UV-visible del óxido mixto sintetizado de Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> .	59
<b>Figura 3.15.</b> Espectro UV-visible del catalizador soportado de Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> .	60
<b>Figura 3.16.</b> Espectro UV-visible del catalizador soportado de Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> .	61
<b>Figura 3.17.</b> Espectros de XPS del CeO <sub>2</sub> en las regiones de Ce 3d <sub>5/2</sub> y 3d <sub>3/2</sub> .	63
<b>Figura 3.18.</b> Espectros de XPS del Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> en las regiones de Ce 3d <sub>3/2</sub> y 3d <sub>5/2</sub> .	63
<b>Figura 3.19.</b> Espectros de XPS del CeO <sub>2</sub> , Co <sub>1.96</sub> CeO <sub>2</sub> y monometálicos soportados en la región de O 1s.	64
<b>Figura 3.20.</b> DRIFTS <i>in situ</i> con los catalizadores de CeO <sub>2</sub> , Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , (región de CO <sub>2</sub> ).	66
<b>Figura 3.21.</b> DRIFTS <i>in situ</i> con los catalizadores de CeO <sub>2</sub> , Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , (región de carbonatos).	68
<b>Figura 3.21 (continuación).</b> DRIFTS <i>in situ</i> con los catalizadores de CeO <sub>2</sub> , Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , (región de carbonatos).	69
<b>Figura 3.22.</b> Intervalos de temperatura en los cuales presentaron el mayor efecto cinético los materiales catalíticos sintetizados en contacto compacto y el hollín sin catalizador, los valores corresponden a la T <sub>50</sub> .	71
<b>Figura 3.23.</b> Transformada Rápida de Fourier (FFT) obtenidos a partir de las micrografías de los catalizadores Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y Au <sub>2.55</sub> -Pd <sub>1.96</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> .	90

---

## Tablas

---

<b>Tabla 3.1</b> Relación molar nominal y análisis elemental de los óxidos mixtos de Co-CeO <sub>2</sub> .	41
<b>Tabla 3.2.</b> Propiedades texturales de los óxidos sintetizados.	44
<b>Tabla 3.3.</b> Parámetros de celda de los óxidos de Ce y Co-Ce.	47
<b>Tabla 3.4.</b> Relación molar nominal y análisis elemental los catalizadores mono y bimetalicos soportados.	49
<b>Tabla 3.5.</b> Valores de conversión y temperatura más representativos en la conversión de monóxido de carbono con los catalizadores sintetizados.	58
<b>Tabla 3.6.</b> Composición atómica superficial determinada por XPS.	62
<b>Tabla 3.7.</b> Valores de distancias interplanares y parámetros de celda obtenidos del análisis XRD.	89

---



## Resumen

Los gases de escape de motores a diésel contienen grandes cantidades de material particulado (PM) principalmente de material carbonoso, comúnmente conocido como hollín, el cual es responsable de problemas severos de contaminación ambiental y afecciones a la salud. En este sentido, la conjunción de la tecnología de filtros de partículas y la oxidación catalítica resulta ser una de las técnicas más prometedoras para tratar dicho problema, donde el reto es encontrar un catalizador en el cual la combustión del hollín se lleve a cabo a temperaturas inferiores a las que se alcanzan en los gases de escape (500 - 650 °C). Por tanto, en este trabajo se evaluó la influencia de la incorporación de cobalto en el  $\text{CeO}_2$  y del depósito de nanopartículas de Au y Pd en el óxido mixto Co-Ce, así como los efectos sinérgicos debido a la combinación de dichas nanopartículas en las propiedades catalíticas en la oxidación de CO y la combustión de hollín.

Se prepararon los óxidos  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  mediante una síntesis por coprecipitación, donde al óxido mixto se le depositaron nanopartículas de oro y óxido de paladio ( $\text{Au/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ,  $\text{PdO/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ) mediante depósito-precipitación con urea (DPU) e impregnación incipiente (Imp), respectivamente; y el catalizador bimetálico  $\text{Au-PdO/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  fue preparado mediante una síntesis secuencial Imp-DPU. Estos materiales fueron evaluados en la combustión de hollín en un tipo de contacto compacto, variando la carga de cobalto, el gas de activación en los catalizadores soportados y la secuencia de síntesis del bimetálico. Donde el óxido mixto con una carga en peso de cobalto del 1.96% ( $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ) presentó la mejor actividad con una temperatura al 50% de conversión de hollín ( $T_{50}$ ) de 266 °C, y sobre el cual se le depositaron las nanopartículas mono y bimetálicas destacando el catalizador de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  alcanzando un 100% de conversión de hollín a 300 °C y selectividad hacia  $\text{CO}_2$  de 99.9%. Los catalizadores con los resultados más prometedores en la combustión de hollín fueron evaluados en la oxidación de CO resultando el catalizador de  $\text{Au}_{2.28}\text{/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  con el mejor desempeño catalítico el cual presentó una conversión de CO del 75% a temperatura ambiente. Adicionalmente, se evaluó la estabilidad catalítica en ciclos de uso en la combustión de hollín, alcanzando valores de  $T_{50}$  al final de 5 ciclos por debajo de 400 °C, 140 °C por debajo del que se presenta en la combustión no catalítica, presentando una mayor estabilidad los catalizadores soportados de oro y óxido de paladio. Los materiales catalíticos fueron caracterizados por XRD, presentando en todos los casos la estructura cristalina tipo fluorita de la cerianita. Las pruebas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  mostraron que los óxidos son mesoporosos, donde el óxido de  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  presentó la mayor superficie específica (75  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Las muestras analizadas por TEM confirmaron la formación de nanopartículas de oro, óxido de paladio y bimetálicas de estos con diámetros promedio de partícula inferiores a 5 nm, y de acuerdo con los análisis de XPS se identificaron los estados de oxidación de las especies presentes y se estimó la proporción de estos en los materiales sintetizados con los resultados más prometedores.

**Palabras clave:** hollín, monóxido de carbono, nanopartículas de oro, óxido de paladio, óxido mixto cobalto-cerio.

# CONTENIDO

<b>LISTA DE SIGLAS</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1 ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
1.1 Contaminación atmosférica	4
1.1.1 Contaminación en espacios cerrados	5
1.1.2 Material particulado: hollín	7
1.1.3 Monóxido de carbono, CO	11
1.2 Sistemas catalíticos activos en la combustión de hollín	13
1.3 Catalizadores basados en CeO <sub>2</sub> . Aplicaciones en oxidación y combustión catalítica	14
1.3.1 Óxidos mixtos	17
1.3.2 Metales nobles soportados en CeO <sub>2</sub>	18
1.4 Sistemas bimetalicos Au-Pd soportados	20
1.4.1 Au y sus propiedades catalíticas	20
1.4.2 Pd y sus propiedades catalíticas	22
1.4.3 Sistema Au-Pd	24
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>25</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>26</b>
<b>2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
2.1 Síntesis y tratamiento térmico	28
2.1.1 Óxido mixto Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	28
2.1.2 Catalizador monometálico de Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	28
2.1.3 Catalizador monometálico de Pd/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	29
2.1.4 Catalizador bimetalico de Au-Pd/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	30
2.2 Pruebas catalíticas	30
2.2.1 Reacción de combustión de hollín	30
2.2.2 Reacción de oxidación de CO	31
2.3 Caracterización	31
2.3.1 Superficie específica BET	31
	<b>VIII</b>

2.3.2	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS	32
2.3.3	Microscopía electrónica de transmisión, TEM	33
2.3.4	Difracción de rayos X, XRD	34
2.3.5	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa, DRIFTS	34
2.3.6	Espectroscopía UV-Visible	35
2.3.7	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS	36
<b>3</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>38</b>
3.1	Combustión de hollín	39
3.1.1	CeO <sub>2</sub> y óxidos mixtos Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	40
3.1.1.1	Caracterización elemental EDS	40
3.1.1.2	Pruebas catalíticas	41
3.1.1.3	Caracterización estructural: BET, TEM y XRD	44
3.1.2	Catalizadores mono y bimetálicos: Au/Co <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> , Pd/ Co <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> y Au-Pd/ Co <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	49
3.1.2.1	Caracterización elemental EDS	49
3.1.2.2	Pruebas catalíticas	50
3.1.2.3	Caracterización estructural TEM	53
3.1.3	Tipo de contacto hollín-catalizador	55
3.1.4	Pruebas de estabilidad	56
3.2	Oxidación de CO	57
3.3	Caracterización espectroscópica UV-Vis y XPS	59
3.4	Caracterización espectroscópica DRIFT	65
3.5	Discusión general	70
	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>73</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>74</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>84</b>
	Anexo I. Actividad catalítica de catalizadores basados en ceria en la combustión de hollín.	85
	Anexo II. Algoritmo de cálculo de conversión de CO y hollín.	88
	ANEXO III. Cálculo del parámetro de celda a <sub>0</sub>	89
	Anexo IV. Transformada rápida de Fourier (FFT) de las nanopartículas de los catalizadores: Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> , Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> y Au <sub>2.55</sub> -Pd <sub>1.96</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	90

## Introducción

La tecnología de motores a diésel ha tenido auge comercial, ya que ha sido ampliamente empleados en vehículos automotores, barcos y trenes. Sin embargo, tienen como desventaja la emisión de material particulado como principal contaminante. Dicho material particulado se compone principalmente de partículas carbonosas, llamadas comúnmente hollín, como resultado de la oxidación incompleta del combustible. Debido a que las partículas tienen un tamaño promedio menor a 2.5 nm, éstas son adsorbidas fácilmente a través de la respiración y pueden alojarse en el sistema respiratorio humano. Por su parte, estas partículas carbonosas, que también se encuentran en espacios cerrados, normalmente se atrapan en filtros por los que se hace fluir el aire, sin embargo, para mantener baja la contrapresión del motor utilizado en dichos sistemas, los filtros necesitan ser continuamente regenerados por medio de la combustión a alta temperatura del hollín acumulado, lo que con frecuencia los daña, por lo que es necesario fabricar filtros autoregenerables, es decir que puedan eliminar las partículas que atrapan. Por tanto, el reto es el desarrollo de un sistema catalítico que promueva la combustión del hollín a una temperatura comparable a la de los gases de escape.

Se ha demostrado que los materiales a base de  $\text{CeO}_2$ , dopados con determinados cationes, pertenecientes a los metales de transición (Zr, Y, Cu, Mn, V, Mo, Co) o de tierras raras (La, Sm) pueden ser empleados para la combustión catalítica del hollín a temperaturas menores de 450 °C y de esta manera disminuir su emisión al ambiente. Entre las características más relevantes de la ceria como catalizador están sus propiedades redox ( $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ ) y su gran capacidad de almacenamiento de oxígeno (difusión iónica de oxígeno), por lo que dicho óxido o combinaciones de óxidos con este son un buen candidato para llevar a cabo la combustión catalítica del hollín. Una opción muy prometedora para formar óxidos mixtos es el uso del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el que es considerado como un catalizador de oxidación, y con frecuencia se usa para catalizar la oxidación de CO a baja temperatura, la oxidación de propano, la oxidación de metanol y se ha aplicado como catalizador para la descomposición de  $\text{NO}_2$ . El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tiene una estructura en forma de espinela con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  localizados en sitios tetraédricos y octaédricos. En estado  $\text{Co}^{3+}$  juega un papel más importante que el  $\text{Co}^{2+}$  en reacciones de oxidación, ya que la habilidad redox del  $\text{Co}^{3+}$  promueve su actividad en reacciones de oxidación de hollín. Por lo anterior la combinación de  $\text{CeO}_2$  con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  resulta de gran interés para las reacciones de oxidación que se proponen en este proyecto.

Además, en numerosos estudios se ha demostrado que los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas son muy activos en varias reacciones para abatir los contaminantes presentes en espacios cerrados. Entre estas reacciones destacan la oxidación de CO, que puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, la oxidación de

compuestos orgánicos volátiles y de HCHO, que pueden llevarse a cabo a temperaturas más bajas que las típicas de otros catalizadores basados en metales nobles, en la combustión de hollín a bajas temperaturas y en la reducción de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ . Estas reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica deben poder llevarse a cabo en presencia de aire ambiente, lo que implica la presencia de una tasa de humedad variable y ciertos gases que pudieran ser nocivos para el catalizador. La estabilidad térmica y temporal de los catalizadores de oro no es alta, sin embargo, se ha reportado que la combinación de oro con otros metales para formar partículas bi o multimetálicas es un camino muy eficiente para mejorar no solo la actividad sino también la estabilidad de este tipo de catalizadores. Los catalizadores multimetálicos pueden presentar efectos sinérgicos debido principalmente a modificaciones electrónicas. Comparados con los sistemas monometálicos, los catalizadores bimetálicos tienen las potenciales ventajas de una actividad bifuncional, una reactividad modulable y la posibilidad de influenciar la estabilidad-durabilidad del catalizador, sobre todo soportar la presencia de contenidos variables de humedad y hacer al catalizador más resistente a diferentes gases que pueden dañarlo. Se ha mostrado también que la presencia de nanopartículas de metales transicionales como Cu, Ag, Ru, Pd, entre otros, en este tipo de catalizadores incrementa la formación de complejos de oxígeno superficiales favoreciendo la oxidación de hollín. Asimismo, se ha propuesto que algunas nanopartículas metálicas pueden funcionar como “bombas de oxígeno” que mejoran la disponibilidad del oxígeno del  $\text{CeO}_2$  significativamente. En cuanto a la combinación de óxidos sobre los cuales se depositan las nanopartículas metálicas puede incrementar la actividad, estabilidad y durabilidad de los catalizadores basados en nanopartículas de oro, debido a que estos factores dependen de las interacciones específicas metal-soporte, pudiéndose crear defectos superficiales (vacancias de oxígeno), con los que las partículas de oro pueden interactuar fuertemente, lo que las estabilizaría y prevendría su crecimiento, además de que el depósito de nanopartículas metálicas en defectos superficiales promueve la transferencia de carga entre el metal y el soporte, lo que puede incrementar la actividad catalítica en reacciones de oxidación.

Este trabajo se enfoca en sintetizar una serie de óxidos mixtos a base de cobalto-cerio, depositar sobre estas nanopartículas de oro y paladio y la combinación bimetálica de estas, para su aplicación potencial en la combustión catalítica del hollín y monóxido de carbono a bajas temperaturas.

# 1

## ANTECEDENTES

En el presente capítulo se aborda de manera breve la problemática de la contaminación atmosférica, principalmente en espacios cerrados, y los riesgos de esta para la salud. Se abordará la contaminación ocasionada por la emisión de diversos contaminantes provenientes de motores a diésel, con un enfoque en el material particulado PM 2.5 (hollín) y el monóxido de carbono y explicando sus procesos de formación y su eliminación mediante su oxidación con y sin catalizador. Además, se presentan los catalizadores más activos en la combustión del hollín reportados en los últimos años, haciendo énfasis en el óxido de cerio y sus modificaciones con óxidos mixtos y metales nobles como Au y Pd.

## 1.1 Contaminación atmosférica

La contaminación atmosférica es causada por la presencia en la atmósfera de sustancias en una cantidad que implique molestias o riesgo para la salud de las personas y de los demás seres vivos, así como el deterioro de distintos materiales, la reducción de la visibilidad o la producción de olores desagradables. El término de contaminación atmosférica se aplica por lo general a las alteraciones que tienen efectos perniciosos en los seres vivos y los elementos materiales, y no a otras alteraciones inocuas [1].

En el Valle de México se concentran las más importantes actividades económicas, políticas y culturales del país, pero por ser el producto de una expansión urbana sin planeación, alberga una proporción importante de la población total de la República. El crecimiento demográfico y físico, la concentración industrial y el incremento de vehículos, provocaron varios desequilibrios; entre otros, un deterioro ambiental de considerable magnitud. La ciudad reúne la mayor cantidad de fuentes naturales y artificiales de contaminación: áreas erosionadas, basura y defecación a cielo abierto, filtraciones al subsuelo de aguas no tratadas, así como otras fuentes de contaminación como fábricas, talleres, termoeléctricas, refinerías, industrias químicas, del cemento y de fertilizantes, fundidoras, baños públicos, incineradores industriales y domésticos, millones de vehículos automotores de combustión interna y aviones, por mencionar algunas. En cuanto a los vehículos automotores, que en menos de dos décadas se convirtieron en la principal fuente de contaminación, en los años setenta se consideraba que no emitían más del 50% de esta, pero a partir de los ochenta pasaron a ocupar el primer lugar. Diagnósticos de diversas dependencias públicas realizados entre 1982 y 1988 les asignan entre el 75 y el 85% del total de emisiones contaminantes [2].

Las principales fuentes de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales, que generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, material particulado, entre otros. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos productos de una combustión incompleta. Otro agravante de la creciente contaminación del aire son las condiciones geográficas de la ciudad, por estar situada en un valle, cuando se reduce la intensidad de los vientos, la difusión de los contaminantes en la atmósfera es mínima. Durante casi 7 meses al año, la zona mantiene en promedio vientos de baja velocidad (menos de 1.5 m/s), que generalmente circulan de norte a sur y dispersa los contaminantes hacia el centro, el sureste y el suroeste de la ciudad. También influye la altitud, pues el bajo contenido de oxígeno provoca deficiencias en los procesos de combustión interna de los motores; aquí, un metro cúbico de aire contiene 212 gramos de oxígeno, mientras que, al nivel del mar, 275. La eficiencia de la combustión de un automóvil bien afinado es de 92% a nivel del mar, y en la Ciudad de México de 69% [2].

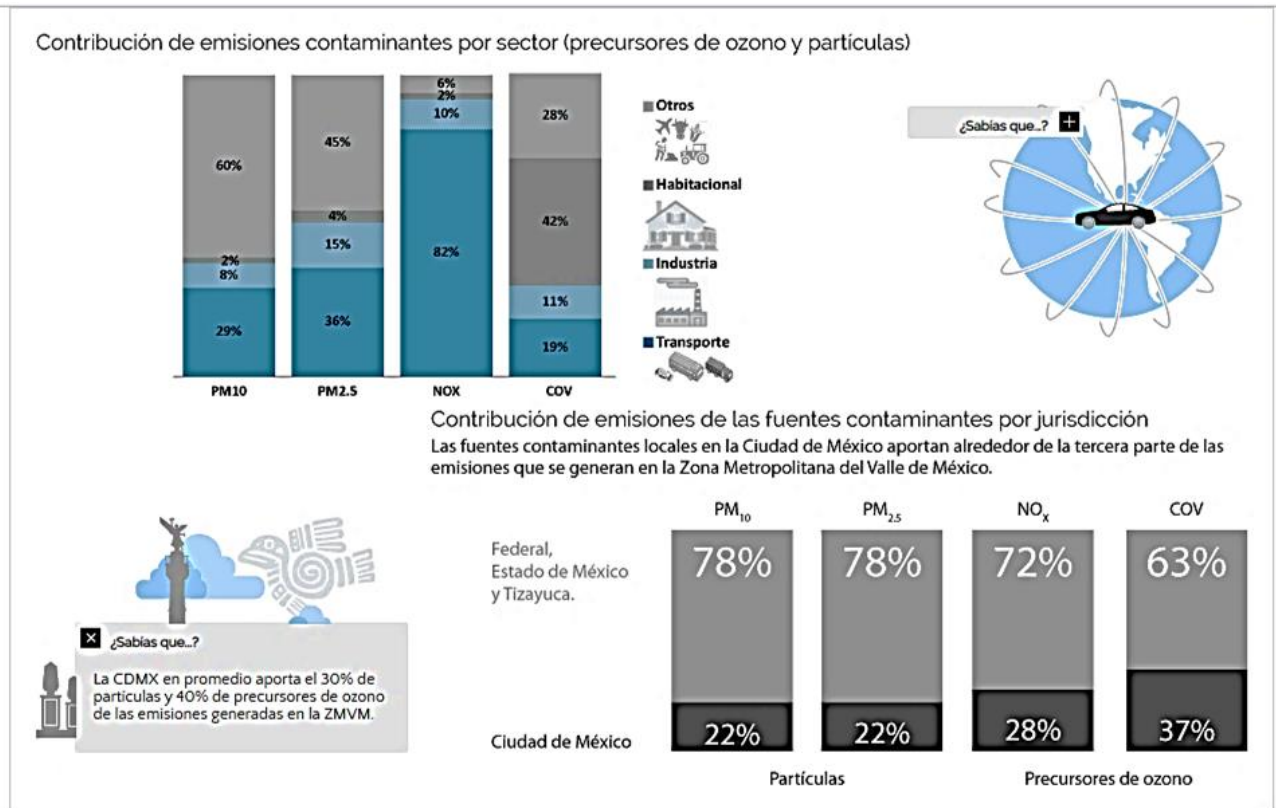


Figura 1.1. Infografía, ¿Quién contamina el aire de la ZMVM? [3].

Una evaluación de 2013 realizada por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer de la OMS determinó que la contaminación del aire exterior es carcinógena para el ser humano, y que las partículas del aire contaminado están estrechamente relacionadas con la creciente incidencia del cáncer, especialmente el cáncer de pulmón [4]. También se ha observado una relación entre la contaminación del aire exterior y el aumento del cáncer de vías urinarias y vejiga.

La mayoría de las fuentes de contaminación del aire exterior están más allá del control de las personas, y requieren medidas por parte de las ciudades y de sus gobiernos, así como de las instancias normativas nacionales e internacionales en sectores tales como transporte, gestión de residuos energéticos, construcción y agricultura.

1.1.1 Contaminación en espacios cerrados

Además de la contaminación del aire exterior, el humo en interiores representa un grave riesgo para la salud de unos 3000 millones de personas que cocinan y calientan sus hogares con combustibles de biomasa y carbón. Unos 4.3 millones de defunciones prematuras ocurridas en 2012 eran atribuibles a la contaminación del aire en los hogares. Casi todas se produjeron en países de ingresos bajos y medianos [4]. Entre los principales contaminantes en espacios cerrados se encuentran el humo de tabaco, gases o partículas de combustibles quemados, compuestos orgánicos volátiles de productos de limpieza y los



alergenos. En general, las pequeñas partículas y otros contaminantes del humo de interiores inflaman las vías respiratorias y los pulmones, dificultan la respuesta inmunitaria y reducen la capacidad de oxigenación de la sangre. Además, se ha demostrado la relación entre la contaminación del aire de interiores y el bajo peso ponderal, la tuberculosis, las cataratas y los cánceres nasofaríngeos y laríngeos [5].

Los factores que afectan a la calidad del aire son las deficiencias en la ventilación, la calidad del aire exterior y la presencia de fuentes contaminantes en el interior. La ventilación puede ser inadecuada por un volumen insuficiente de aire, un alto nivel de recirculación, una ubicación incorrecta de los puntos de ventilación, una distribución deficiente que deja zonas no ventiladas y una falta de mantenimiento o diseño incorrecto de los sistemas de filtrado [6]. En un estudio realizado en Estados Unidos que analizaba 97 edificios se observó que el deficiente mantenimiento de los sistemas de acondicionamiento del aire se asociaba al aumento de los síntomas respiratorios, oculares y cutáneos entre los ocupantes [7]. Las fuentes de contaminantes químicos son productos de combustiones en equipos con mala ventilación o mantenimiento deficiente; además, aparatos de calefacción, cocinas, estufas, refrigeradores y hornos de gas pueden liberar distintos contaminantes: CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y material particulado (PM). Destacan entre ellos:

El CO, un gas incoloro e inodoro que se produce por combustión incompleta de sustancias que contienen carbono. Las fuentes suelen ser calentadores portátiles que utilizan queroseno, chimeneas de leña, calderas, calefactores en mal estado, calentadores de gas, tubos de escape de automóviles y humo de tabaco [8]. A bajas concentraciones puede producir síntomas respiratorios en individuos sanos y agudizaciones en pacientes con enfermedades cardiopulmonares crónicas. Tiene un efecto asfixiante al unirse a la hemoglobina formando carboxihemoglobina y disminuyendo el aporte de oxígeno a los tejidos.

El material particulado, puede ser emitido directamente o formado en la atmósfera por transformaciones de gases tales como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles. Las propiedades químicas y físicas de las PM varían mucho con el tiempo, región y fuente, lo que complica la evaluación de los efectos en la salud y el medio ambiente. Los contaminantes comunes de partículas incluyen polvo, suciedad, hollín y humo. La Agencia de Protección Ambiental de USA (EPA, por sus siglas en inglés) distingue entre "partículas gruesas inhalables", aquellas con diámetros mayores a 2.5 micrómetros y menores que 10 micrómetros y "partículas finas" aquellas con diámetros menores a 2.5 micrómetros [9]. Las partículas pequeñas de menos de 10 µm de diámetro, entre las que se encuentran el material particulado proveniente de la combustión del diésel, representan los problemas mayores, ya que son más propensos a penetrar en los pulmones y a las corrientes sanguíneas. Por otro lado, las PM<sub>2.5</sub> son un mejor indicador del riesgo para la salud.

Por tanto, en el presente trabajo de investigación nos enfocamos en la eliminación (combustión completa hacia  $\text{CO}_2$ ) del monóxido de carbono y del hollín, los cuales son detallados en los próximos apartados, abordando sus procesos de formación y combustión/oxidación con y sin el uso de catalizadores.

### 1.1.2 Material particulado: hollín

#### Proceso de formación

Actualmente el material particulado es uno de los principales causantes de los problemas ecológicos al contribuir con la contaminación del aire, agua y suelo [10]; en la salud al contener moléculas de hidrocarburos poliatómicos [11] ya que en su microestructura poseen nanoporos con diámetros de 2-4 nm, en los cuales se adsorben fácilmente diversas especies como hidrocarburos, Pb y compuestos aromáticos con propiedades cancerígenas y mutagénicas [12, 13]. Además de presentar una problemática en la eficiencia de los motores, ya que estas partículas tienden a acumularse en los aceites, disminuyendo el poder de lubricación y contribuyendo al deterioro de tuberías y filtros [14].

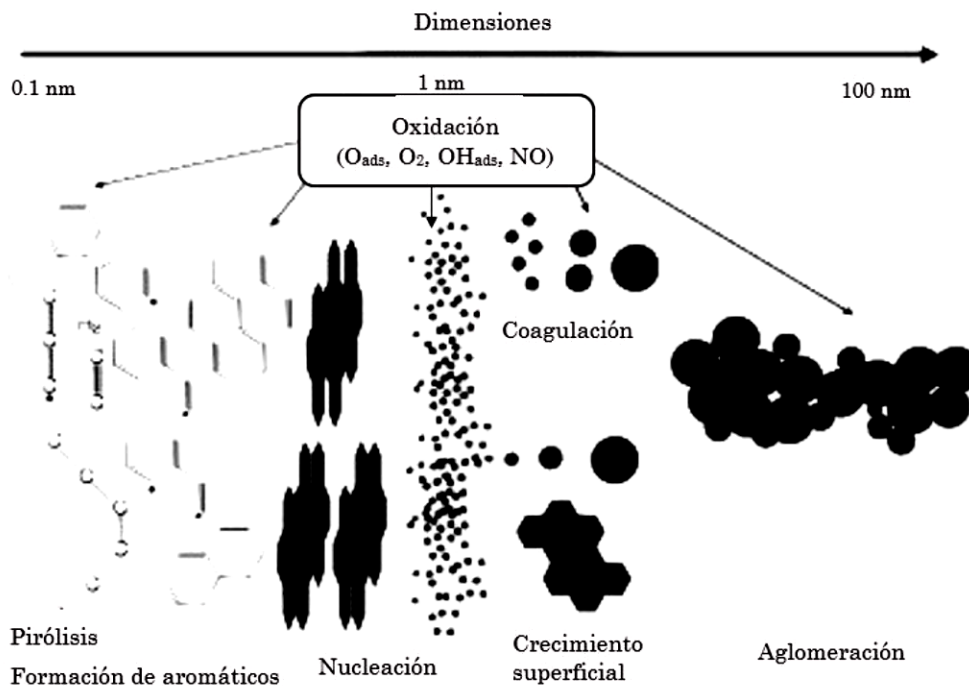


Figura 1.2. Esquema de la formación de partículas de hollín [18].

Dicho material particulado, específicamente las partículas de hollín se forman durante la combustión incompleta de un combustible a condiciones típicas de operación del motor a diésel: temperaturas entre 700 °C y 900 °C, presiones entre 50 y 100 atm y suficiente aire.

De acuerdo a Setten *et al.* [15], en la práctica, la mayoría de las partículas se forman cuando los hidrocarburos provenientes del diésel permanecen sin quemar, condensan y se convierten en precursores de partículas de hollín sólido. Esta primera formación de precursores de la fase gaseosa se conoce como nucleación, seguido por un mecanismo de crecimiento en la superficie, que implica que moléculas en la fase gaseosa se adsorban en la superficie del hollín, otro mecanismo de crecimiento es la coagulación de las partículas entre sí. La oxidación de las partículas de hollín puede ocurrir espontáneamente en cualquier etapa del proceso de formación.

Las partículas de hollín se forman por pilas de cristalitos que son capas de grafeno (Figura 1.2) que, a su vez, están formados por pilas de estructuras aromáticas policíclicas llamadas plaquetas [16, 17]. Las partículas ultrafinas se forman normalmente por simple nucleación, que es la etapa inicial del proceso mediante el cual varios compuestos gaseosos reaccionan juntos para formar un sólido. Estas partículas son de pocos nanómetros de tamaño, pero pueden crecer hasta 1  $\mu\text{m}$ , ya sea por condensación adicional del gas sobre las partículas o por aglomeración (cuando varias partículas se combinan para formar una partícula más grande). El proceso de formación del hollín es considerado como una transición de la fase gaseosa a una fase sólida, este es un proceso de conversión de moléculas de combustible de hidrocarburos que contienen unos pocos átomos de carbono a partículas carbonosas que contienen millones de átomos de carbono [10].

Ha sido demostrado que el carbono negro, u hollín, tiene una estructura muy similar, a las partículas producidas en la combustión de diésel [19], por lo tanto, muchos estudios se basan en el hollín. Este proveniente de fuentes móviles, inicialmente se forma en la cámara de combustión, sufre un proceso de agregación y crecimiento superficial, alcanzando tamaños de partícula entre 0.1 nm y 0.1  $\mu\text{m}$ . Sobre estas partículas se adsorbe agua, sulfatos e hidrocarburos volátiles y la adsorción se intensifica con el enfriamiento de los gases a lo largo del tubo de escape. La mayor o menor presencia de estos componentes influye decisivamente en la reactividad del hollín final. La composición del hollín varía con la eficiencia y el tipo de motor, el tipo de combustible diésel e incluso con las condiciones de operación del motor como temperatura, lubricantes utilizados, etc. El hollín de diésel por lo general se compone de partículas esféricas primarias con diámetros del orden de 10 a 30 nm.

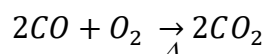
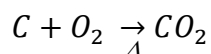
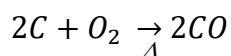
La combustión no catalítica del hollín, para su eliminación, se da a temperaturas altas, por arriba de los 550 °C, la cual no ocurre normalmente en el escape de un motor a diésel ya que el rango de operación de este es de 300 a 450 °C [20]. Sin embargo, la eliminación de la emisión de partículas carbonosas es posible mediante la reducción de su formación durante el proceso de combustión del diésel y la eliminación a la salida del motor combustor con ayuda de catalizadores a temperaturas por debajo de los 500 °C [21].

### Combustión no-catalítica del hollín

Varios de los componentes de los gases de escape son relevantes debido a su capacidad oxidativa en la combustión del hollín, entre los más destacados se encuentran O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO, H<sub>2</sub>O y varios hidrocarburos. La reacción con SO<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O ayuda en el proceso formando ácidos que son buenos oxidantes, de acuerdo a Stanmore [22].

Todas las reacciones en la combustión de hollín con estos compuestos proceden a través de la adsorción de moléculas de la fase gaseosa sobre la superficie del hollín, formando enlaces físicos y químicos; el segundo da lugar a especies superficiales tales como grupos nitro, nitratos de alquilo y ésteres de nitrato, carboxilatos, anhídridos y lactonas. Sin embargo, la mayoría de estudios se centran en la oxidación de hollín por O<sub>2</sub> y NO, esto basado en el hecho de que el CO<sub>2</sub> y vapor de agua son mucho menos reactivos hacia materiales carbonosos a bajas temperaturas, ya que de acuerdo con Smith *et al.* [23] la energía de activación en la combustión de hollín se encuentra en el intervalo de 185-261 kJ/mol, a diferencia del O<sub>2</sub> con el que presenta un intervalo de 116-207 kJ/mol. Otto y col. [24] obtuvieron valores similares cuando el hollín se quemó a temperaturas entre 623 y 673 °C. Las reacciones a considerar en esta tesis son aquellas utilizando sólo O<sub>2</sub>, ya que es este gas quien predomina en las emisiones del escape de automotores.

Los experimentos realizados por Neeft y colaboradores [24] muestran que la reacción no catalítica hollín-O<sub>2</sub> da como productos finales monóxido de carbono y dióxido de carbono (combustión incompleta). Y se proponen las siguientes reacciones globales:



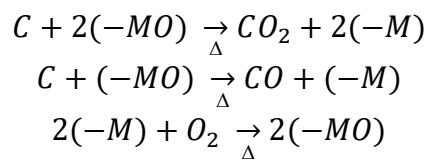
La reacción no catalítica del hollín ocurre con un llamado “mecanismo *turnover*”, en el cual los átomos de carbono se renuevan cuando se consume un átomo de carbono superficial para formar CO y CO<sub>2</sub>, permitiendo así acceder a una capa inferior de átomos de carbono, formándose especies intermediarias de reacción que pueden migrar en la superficie del hollín [25]. Esto depende, entre otros factores, de las irregularidades microscópicas de la estructura química de la superficie del hollín. Cuando numerosos intermediarios superficiales están presentes se pueden producir energías de activación de desorción de CO y CO<sub>2</sub> de 115 a 380 kJ/mol [26], donde la proporción de CO/CO<sub>2</sub> depende de la temperatura.

### Combustión catalítica del hollín

Las investigaciones llevadas a cabo por Teraoka *et al* [27] sobre el mecanismo de la combustión catalítica del hollín proponen que la reacción tiene lugar en un punto de

contacto triple donde el catalizador, el hollín y los reactantes gaseosos ( $O_2$ , entre otros) entran en contacto. Considerando dos tipos de mecanismos involucrando la superficie catalítica:

- Mars-van Krevelen [28]: se trata de un mecanismo redox que involucra óxidos metálicos como catalizador en donde los átomos de carbono que se encuentran en contacto con la superficie catalítica reaccionan con uno o dos átomos de oxígeno provenientes del óxido metálico. En consecuencia, el óxido metálico se reduce y posteriormente es regenerado por la reacción con oxígeno molecular. Básicamente, la fase activa del catalizador funge como donante de oxígeno. Tal como se muestra a continuación.



- Intercambio de oxígeno [15]: Se aplica a ciertos catalizadores que tienen la capacidad de catalizar la formación de un compuesto móvil, especie que migra sobre la superficie catalítica, que es más reactivo que en su forma molecular. Por ejemplo, el  $O_2$  se disocia en iones de  $O^-$  que se adsorben en la superficie catalítica siendo capaces de migrar sobre ésta. Este mecanismo permite describir que la reacción puede continuar hasta los productos finales, sin que exista un contacto efectivo entre la superficie catalítica y los átomos de carbono del hollín.

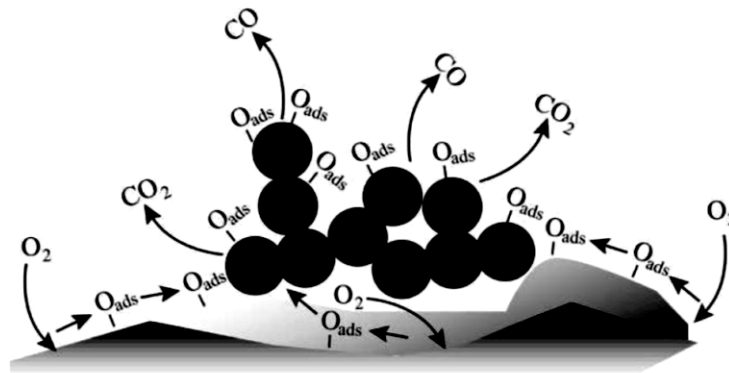
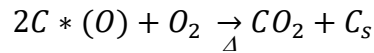
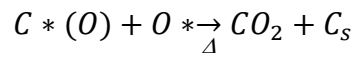
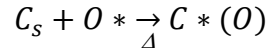
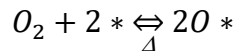


Figura 1.3. Mecanismo de intercambio de oxígeno de acuerdo con Shangguan [29].

De manera más detallada Shangguan *et al.* [29], describen el mecanismo de la combustión del hollín en presencia de  $O_2$ , tal como se muestra a continuación:



El oxígeno gaseoso es adsorbido disociativamente en la superficie catalítica (O\*), y las especies atómicas resultantes reaccionan con átomos de carbono de la primera capa (C<sub>s</sub>), produciendo el intermediario C\*(O). La reacción del intermediario con oxígeno adsorbido u oxígeno gaseoso producen CO<sub>2</sub> (o también CO en el caso de una combustión incompleta) y se expone otra capa de átomos de carbono.

Este mecanismo se basa en las propiedades del catalizador para almacenar temporalmente el oxígeno en la red, el cual es entonces liberado como la especie oxidativa O\* en la superficie del catalizador. Como resultado, la actividad de este durante la combustión del hollín se correlaciona de manera directa tanto a la disponibilidad de las especies activas de oxígeno en la superficie catalítica como al número de puntos de contacto catalizador-hollín [30], es decir, que las especies de oxígeno adsorbido deben transferirse del catalizador a las partículas de hollín antes de que se recombinen con otro ion para formar oxígeno molecular. Este proceso de transferencia por difusión superficial hace que el contacto catalizador-hollín sea clave para una combustión eficiente del hollín [31].

De acuerdo con lo anterior, la combustión catalítica del hollín también se considera una reacción heterogénea la cual involucra un reactivo sólido, el hollín, un reactivo gaseoso, el O<sub>2</sub>, y el catalizador sólido. En consecuencia, la actividad catalítica se relaciona con la composición química, la estructura, el área específica, la capacidad redox del catalizador, la eficiencia del contacto de los carbonos superficiales del hollín y los sitios activos del catalizador.

### 1.1.3 Monóxido de carbono, CO

El CO es el contaminante del aire más abundante y ampliamente distribuido entre los que se encuentran en la capa inferior de la atmósfera. La formación de CO antropogénico es generalmente el resultado de algunos de los siguientes procesos [32]:

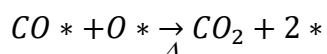
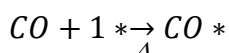
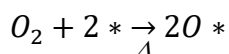
- Combustión incompleta del carbono, en compuestos que los contengan: Este proceso tiene lugar cuando el oxígeno disponible es inferior a la cantidad necesaria para una combustión completa.
- Reacción a elevada temperatura entre el CO<sub>2</sub> y materiales que contienen carbono: Esta reacción tiene lugar con rapidez a las elevadas temperaturas comunes en

muchos procesos industriales. El CO producido de esta forma es beneficioso y necesario en ciertas aplicaciones, como en los altos hornos, donde actúa como agente reductor en la producción de hierro a partir de minerales de óxido de hierro. No obstante, puede escapar cierta cantidad de CO a la atmósfera y actuar como contaminante.

- Disociación del CO<sub>2</sub> a temperaturas altas: En condiciones apropiadas, una reacción en que se disponga del suficiente oxígeno como para completar la combustión, todavía puede comportarse como fuente de CO. Ello se debe a la elevada temperatura de disociación del CO<sub>2</sub> en CO y O<sub>2</sub>, temperaturas superiores favorecen la producción de estos. Por ejemplo, a una temperatura de 1745 °C se produce una disociación del CO<sub>2</sub> del 1%, porcentaje que asciende al 5% a 1940 °C.

### *Oxidación catalítica del CO*

A temperatura ambiente y sin el uso de catalizadores la reacción de oxidación de monóxido de carbono es muy lenta con una entalpía de formación, ΔH, de -283 KJ/mol. Sin embargo, con el uso de un catalizador el oxígeno molecular se disocia más fácilmente en la superficie de este, acelerando así la oxidación [33]. A pesar de que existen diversos mecanismos propuestos para la oxidación de CO, los cuales difieren dependiendo del catalizador empleado, de manera general esta reacción está descrita por un proceso Langmuir-Hinshelwood [34] empleando metales nobles:



El oxígeno molecular se adsorbe de manera disociativa en dos sitios libres y de baja coordinación, 2O\*, y el CO se adsorbe en un solo sitio, CO\*; ambas especies adsorbidas reaccionan en la superficie catalítica para formar CO<sub>2</sub> gaseoso y liberar los sitios activos, \*. Siendo la reacción superficial el paso determinante. Cabe destacar que la presencia de un soporte reducible juega un papel importante para la disociación del oxígeno molecular, ya que en este mecanismo se propone que el oxígeno es “activado” en el soporte por las vacancias iónicas al adsorberlo en su estado superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup>, mientras que el CO es adsorbido en las nanopartículas metálicas [35]. El ion superóxido se disocia en la interface nanopartícula metálica-soporte, y es donde las dos especies adsorbidas pueden coincidir, por lo que resulta imprescindible la presencia de defectos superficiales y tamaños de partícula de unos cuantos nanómetros; y la formación del CO<sub>2</sub> tiene lugar sólo en la superficie del metal soportado.

## 1.2 Sistemas catalíticos activos en la combustión de hollín

Como se explicó en el apartado anterior, en la reacción del hollín con oxígeno este último se disocia en átomos de oxígeno siendo oxidantes más fuertes, los sólidos capaces de lograr esto pertenecen a óxidos de metales de transición. Los mejores catalizadores de óxidos metálicos deben tener la capacidad de cambiar fácilmente entre dos estados de oxidación [36]. Entre las formulaciones reportadas en la literatura como catalizadores para la combustión del hollín se destacan aquellas que contienen como fase activa a: PbO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> y CuO [37, 38], vanadatos de Cu, óxidos tipo perovskita y metales nobles en combinación con óxidos metálicos [39]. Asimismo, Ponzi y col. [40] estudiaron catalizadores compuestos por nitratos alcalinos sobre ZrO<sub>2</sub>, por su parte, Querini y col. estudiaron catalizadores de K y Co depositados sobre MgO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41, 42].

Estas investigaciones muestran que los óxidos de vanadio y cobre incrementan considerablemente la velocidad de reacción del hollín. El V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiene una actividad mayor a temperaturas superiores a 350 °C mientras que el CuO es el catalizador más activo a temperaturas menores. Los óxidos de manganeso y cromo, así como los metales plata y platino tienen altas actividades para la combustión de los hidrocarburos que se desorben del hollín de diésel. Por otro lado, los óxidos de Co, Fe, Mo y Pb tienen bajas actividades en el rango completo de temperaturas estudiado. En la literatura [43] se encuentra que los valores de energía de activación global para la reacción no catalítica con O<sub>2</sub> están comprendidos entre 100 y 210 kJ/mol, en comparación con los 13 a 209 kJ/mol para la combustión catalítica donde la temperatura de la rapidez de oxidación máxima es menor que en la reacción sin catalizador en un intervalo de 195 a 314°C.

El sistema bajo estudio en este trabajo involucra diferentes fases sólidas (el catalizador y el hollín) y la fase gaseosa. El catalizador a su vez no presenta una superficie uniforme, se encuentran los promotores y el soporte, cada uno de ellos con funciones marcadamente distintas. Todas estas fases deben estar en contacto para que la reacción de combustión catalítica se lleve a cabo. El tipo de contacto entre el catalizador y el hollín es un factor limitante importante en la velocidad de reacción [15, 44], como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.4. En condiciones de contacto débil (condiciones de contacto que se dan realmente en un filtro catalítico) los fenómenos intrínsecamente cinéticos pueden quedar enmascarados por fenómenos de transferencia de masa.

Además de los diferentes tipos de contacto, la relación catalizador:hollín también tiene influencia sobre el valor de la temperatura a la cual se registra la máxima velocidad de reacción, que es un parámetro utilizado para determinar cuan activo es un catalizador [44].

En estudios previos [45], los catalizadores se estudian a menudo haciendo una mezcla física entre éstos y el hollín. Dicha mezcla puede estar en contacto débil (*loose contact*), similar a las condiciones reales presentando limitaciones de transferencia de masa, o contacto compacto (*tight contact*); dependiendo de cómo sea el pretratamiento para las pruebas



catalíticas. De acuerdo con Neeft et al. [24] un contacto débil se obtiene de la mezcla hollín-catalizador con ayuda de una espátula mientras que un contacto compacto se realiza en un mortero haciendo un molido mecánico. Y de acuerdo con Stanmore [45], los óxidos metálicos que tienen un considerable efecto catalítico en la combustión de hollín son  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$  con un contacto compacto, pero difícilmente presentan alguna actividad con un contacto débil.

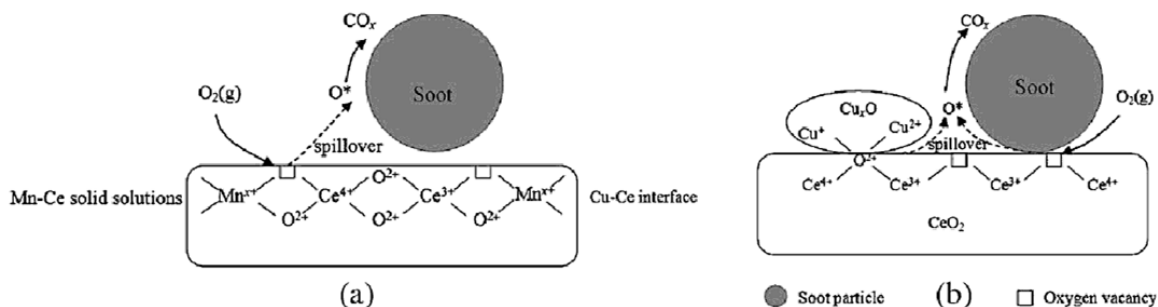


Figura 1.4. Mecanismo de reacción y especies activas de oxígeno en dos tipos de contacto [64]. (a) óxido mixto de Mn-Ce en un contacto débil. (b) óxido de cobre soportado en  $\text{CeO}_2$  en un contacto compacto.

En trabajos previos realizados por el grupo del Dr. Rodolfo Zanella, en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, se estudiaron catalizadores de Ag, Au, Cu y Pd soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  y empleando combinaciones con La, Co y K, habiéndose mostrado que los catalizadores de Cu y Au soportados en ceria y/o dopados con K son muy efectivos para la eliminación de hollín. Estos catalizadores en mezclas mecánicas con el hollín presentan una velocidad máxima de combustión entre 350 y 400°C [46,47]. Partiendo de estos resultados, los materiales catalíticos estudiados en el presente trabajo son sistemas mono y bimetálicos de Au y Pd soportados en  $\text{CeO}_2$  modificado con  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 1.3 Catalizadores basados en $\text{CeO}_2$ . Aplicaciones en oxidación y combustión catalítica

La aplicación comercial más importante del óxido de cerio en catálisis es el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna [48]. Este óxido presenta un comportamiento particular respecto de sus estados de oxidación, especialmente necesaria en los ciclos de funcionamiento del motor que causan la oscilación de mezclas ricas a pobres en oxígeno en los gases de escape. Esta característica del óxido de cerio se denomina capacidad de almacenamiento de oxígeno (en inglés *Oxygen Storage*

*Capacity*, OSC) y deriva de la habilidad que posee en cuanto a facilidad y reversibilidad en la reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ , lo que lleva a la formación de composiciones no estequiométricas deficientes en oxígeno,  $CeO_{2-x}$  (en donde x puede tomar valores:  $0 < x < 0.5$ ).

A pesar de esta pérdida de oxígeno en la red cristalina, el óxido de cerio no pierde su estructura tipo fluorita, en la cual cada catión de  $Ce^{4+}$  está rodeado por ocho aniones  $O^{2-}$  formando las esquinas de un cubo, y cada  $O^{2-}$  se encuentra coordinado con cuatro cationes  $Ce^{4+}$  [49]. Esta estructura facilita la reoxidación, es decir el llenado de las deficiencias de oxígeno con oxígeno proveniente de la atmósfera [50]. Cuando el óxido de cerio se reduce ( $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ ) se generan vacancias de oxígeno en las proximidades de los cationes  $Ce^{3+}$ . La propiedad que facilita estos ciclos redox es la movilidad de las vacancias de oxígeno, sobre todo las que se encuentran en la superficie, habiéndose encontrado que las vacancias de oxígeno se generan con mayor facilidad en la superficie que en el seno del cristal [51].

La velocidad de intercambio del oxígeno molecular con el óxido de cerio y la creación de oxígenos activos es mucho más rápida que la velocidad de reacción directa del oxígeno molecular con el hollín. De manera similar la velocidad de reacción del oxígeno activo con el hollín es mucho más rápida que la velocidad de reacción de combinación para dar oxígeno molecular [52]. El uso de catalizadores aumenta la velocidad con la que se adsorbe el oxígeno activo sobre la superficie del hollín. El hollín toma el oxígeno de la superficie del óxido de cerio generando vacancias que son llenadas rápidamente por el oxígeno presente en la fase gaseosa o en las capas sub-superficiales. Se cree que la presencia de vacancias de oxígeno favorece la movilidad del oxígeno sobre la superficie del catalizador mejorando las reacciones de reoxidación. Por otra parte, la movilidad del oxígeno no es un parámetro importante en la determinación de la velocidad de combustión de hollín. Se propone que el oxígeno activo presente en la superficie del catalizador puede alcanzar una altura de 30 nm en la oxidación del hollín, esto puede pasar únicamente si se considera que la transferencia del oxígeno activo desde el catalizador hasta el hollín se hace mediante *spillover* y no mediante difusión gaseosa [48].

La OSC que posee el óxido de cerio es el factor gobernante en el comportamiento de los catalizadores que lo incluyen en su formulación. La sustitución de cationes  $Ce^{4+}$  por cationes de otros metales favorece la creación de defectos estructurales, acelera la difusión del oxígeno e induce a la formación de mayor cantidad de especies oxigenadas activas [48]. El  $CeO_2$  dopado con zirconio presenta una estabilidad térmica mayor que el  $CeO_2$  puro, habiéndose encontrado que los óxidos de Ce-Zr calcinados a 1000 °C son catalizadores más activos para la combustión catalítica de hollín que el  $CeO_2$  puro [53].

Cabe destacar que la reactividad de los materiales catalíticos basados en ceria están influenciados por las superficies cristalinas expuestas, por ende, su morfología, el  $CeO_2$  comúnmente cristaliza formando poliedros con superficies cristalinas de baja energía (111), seguidas por superficies (110) y (100) dando lugar a octaedros u octaedros truncados [54].

Algunos estudios indican que materiales con los planos (110) y (100), son usualmente más activos en reacciones de oxidación que los planos (111), es decir, la OSC ocurre con mayor facilidad en morfologías de nanobarras y nanocubos que en superficies que exponen planos más estables y con un empaquetamiento más cerrado (nanopoliedros) [55], esto debido a que el almacenamiento de oxígeno tiene lugar en la superficie y en el bulto para estructuras de nanocubos y nanobarras, mientras que en nanopoliedros tan solo en la superficie [56].

Por tanto, el método de preparación de los catalizadores basados en ceria determina sus propiedades más importantes en la oxidación catalítica como la superficie específica, tamaño y morfología del cristal y su OSC, afectando así su desempeño catalítico como se muestra en la Figura 1.5.

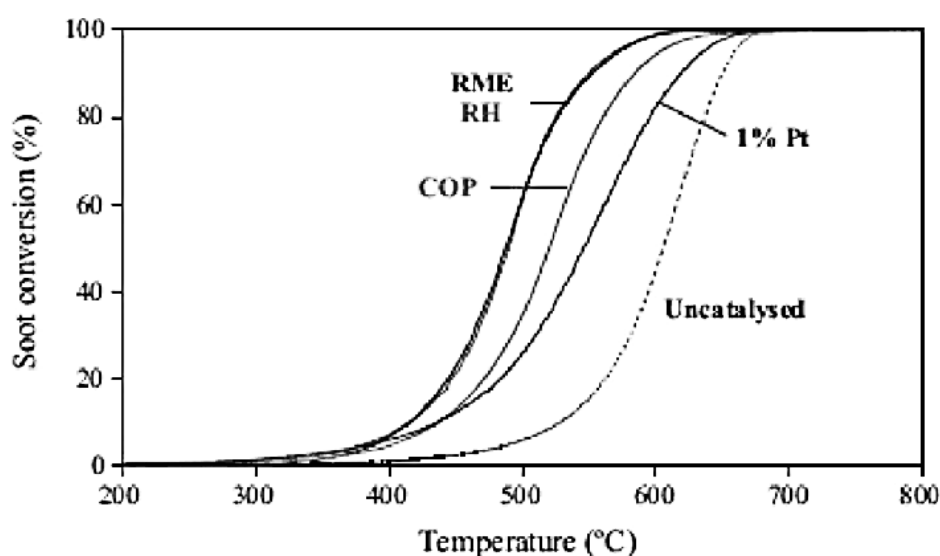


Figura 1.5. Combustión de hollín (Printex-U) en un reactor tubular en contacto débil con un catalizador de  $Ce_{0.76}Zr_{0.24}O_2$  preparado por coprecipitación (COP) y microemulsión inversa (RME), comparado con catalizadores comerciales de óxido de rodio (Rh) y platino (Pt) [65].

Dentro de los diversos métodos de preparación que existen en este trabajo se sintetizó  $CeO_2$  mediante precipitación [57], siendo uno de los métodos más usados en la producción comercial debido a que es un proceso simple, de bajo costo y fácil escalamiento; y a manera de comparación también se sintetizó mediante el método hidrotérmal, un método más complejo en el que las variables a controlar son la concentración, el pH, temperatura, presión y tiempo de reacción [58].

### 1.3.1 Óxidos mixtos

Los óxidos mixtos basados en  $\text{CeO}_2$  tienen un alto potencial en el desarrollo de tecnologías de catalizadores para la producción de  $\text{H}_2$ , sensores de gases y conductores iónicos entre otros. En catálisis, la formación de óxidos mixtos a base de ceria mejoran la estabilidad térmica y la actividad catalítica en relación a la ceria pura. Por ejemplo, el dopaje de la ceria con cationes como el La, Pr, Y, Sm y Nd da lugar a la formación de soluciones sólidas térmicamente estables. A. Bueno-López [59], observó el crecimiento del tamaño de cristal en muestras de  $\text{CeO}_2$  a temperaturas por arriba de los  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que en materiales dopados el tamaño de cristal presenta cambios menores; como consecuencia de lo anterior, los materiales dopados basados en ceria presentan una mayor actividad catalítica sin decremento de sus propiedades aún a temperaturas de calcinación del orden de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los materiales dopados además poseen una capacidad mejor para intercambiar oxígeno, como consecuencia de la creación de defectos estructurales pues la gran cantidad de vacancias de oxígeno que se crean en la estructura del óxido mixto; es decir vacancias extrínsecas, incrementan sus propiedades de conductividad iónica de oxígeno y por lo tanto la eficiencia del material en reacciones tales como la combustión del hollín [60]. Además de los catalizadores de óxidos simples y óxidos mixtos; se han probado varios tipos de catalizadores de óxidos de metales alcalinos y algunos otros decorados con metales preciosos como fases activas. La finalidad en la fabricación de esta variedad de sistemas basados en la  $\text{CeO}_2$  es de igual manera la mejora en la capacidad de intercambio de oxígeno del óxido para incrementar la velocidad de las reacciones tales como la combustión del hollín [61]. En este sentido, y desde hace ya varias décadas se han estudiado diversos compuestos cuyo objetivo ha sido promover la oxidación catalítica del hollín; tales como el Cu, K, V, Mo o Nb, debido a que son muy activos a bajas temperaturas [62]. Por ejemplo, el zirconio ha sido ampliamente utilizado como dopante en la ceria para formar una solución sólida de  $\text{CeO}_2\text{-Zr}_2\text{O}_3$ . Uno de los más importantes efectos que tiene el dopaje con Zr es que se disminuye la energía de formación de las vacancias de oxígeno en  $0.5\text{ eV}$ , lo cual implica un mejoramiento en la actividad catalítica. Al adicionar a la ceria dopantes divalentes con radio iónico ligeramente diferente al de la  $\text{Ce}^{4+}$ , se pueden formar soluciones sólidas y por lo tanto la distorsión de la red de ceria. Esto conlleva a la existencia de gran número de vacancias de oxígeno y por lo tanto se mejora la capacidad de almacenamiento de oxígeno y las propiedades redox de la ceria [12]. En el anexo 1 del presente trabajo se muestra una tabla extraída de [63] en donde se hace un resumen de la actividad catalítica en la combustión de hollín de diversas formulaciones de ceria dopada.

### *Sistema CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>*

Kang y col. [66] sintetizaron catalizadores de CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>, con una composición en peso de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 5, 10, 15 y 20%, mediante coprecipitación, realizando pruebas catalíticas de oxidación de CO en condiciones estequiométricas, mostrando un desempeño mucho mayor en comparación con compuestos de ceria con otros óxidos de metales de transición, como CuO, MnO<sub>2</sub>, NiO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados de manera similar, a pesar de su superficie específica más baja. El contenido óptimo de óxido de cobalto fue del 15% en peso. Donde además del efecto sobre la superficie específica y el tamaño de partícula, la temperatura de calcinación también influyó en la concentración de cobalto superficial, con un máximo para la muestra tratada en aire a 650 °C, que también fue el catalizador más activo. De acuerdo con los resultados de XRD que muestran fases separadas de CeO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (óxido bivalente de cobalto Co<sup>2+</sup>Co<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>), el aumento de la concentración de cobalto indicó que el óxido de cobalto no era soluble en CeO<sub>2</sub> y que un equilibrio entre la segregación de la superficie del óxido de cobalto y su tamaño de cristal proporciona el óptimo rendimiento catalítico de la muestra tratada a 650 °C. Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) del sistema CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> revelaron el efecto de la ceria sobre la movilidad del oxígeno en el óxido de cobalto mostrado esquemáticamente en la Figura 1.6.

Con respecto al hollín, también se han probado formulaciones de catalizadores que contienen ceria dopada con cobalto [67, 68]. Donde el cobalto generalmente está presente en la superficie de la ceria como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y la actividad está asociada con su reducción a CoO asistida por el intercambio de oxígeno en el soporte de la ceria. La actividad redox de la ceria también puede mejorar la reducibilidad del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, lo que a su vez influye en su actividad de oxidación.

#### *1.3.2 Metales nobles soportados en CeO<sub>2</sub>*

Se han publicado numerosos estudios sobre ceria, pura o dopada, asociada con un metal noble para impulsar la actividad en la combustión catalítica. Los principales metales que se estudian son esencialmente Pt y Pd, pero algunos estudios se refieren a Rh, Ag.

Entre todos los metales nobles, el paladio representa la fase activa más atractiva para la combustión de metano. Donde está bien establecido que funciona como óxido de PdO teniendo un rango de estabilidad limitado de 400 °C a aproximadamente 750/800 °C, y por lo tanto es un potente donador de oxígeno. Yu-Yao *et al.* [70] estudiaron la interacción del paladio sobre alúmina dopada con ceria asociado a la oxidación de CO, que ocurre entre 200 °C y 400 °C. Sin embargo, en cuanto a la oxidación de CO con paladio, se informó que la temperatura al 50% de conversión (T<sub>50</sub>) casi no se modificó con alguna carga de ceria; lo contrario se observó para platino o rodio. Cabe mencionar que los sitios de alta actividad

han sido asociados con la interfaz metal/soporte y los de baja actividad con el soporte. Los diferentes sitios se caracterizan por dos energías de activación diferentes. Además, en variación con el número estable de sitios de alta actividad, el número de sitios activos bajos aumenta con la temperatura de reacción [71].

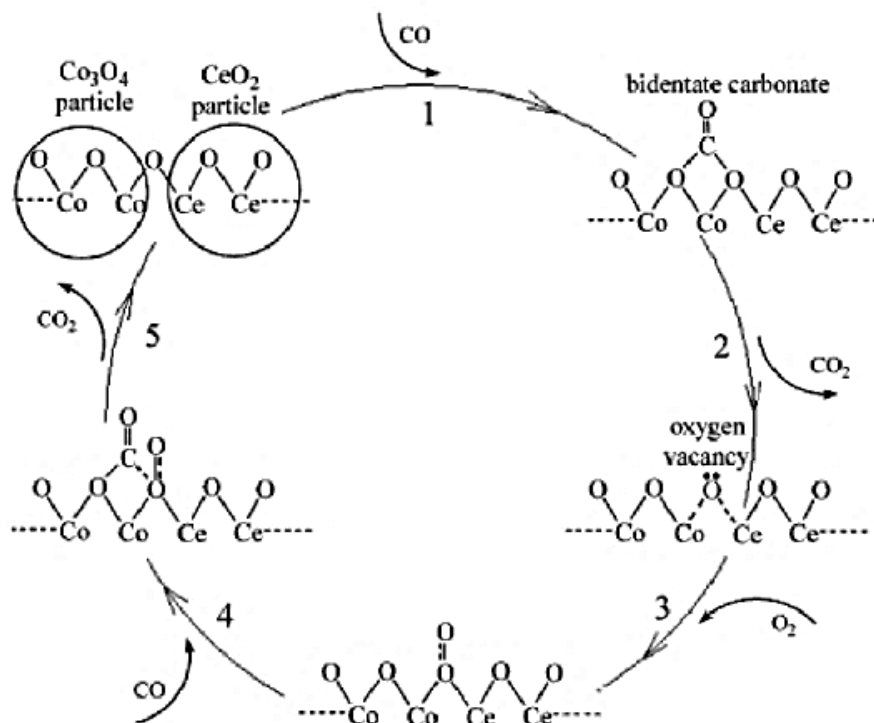


Figura 1.6. Mecanismo de reacción de oxidación CO con Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> propuesto por Luo *et al.* [69].

Los catalizadores basados en oro se han estudiado ampliamente desde la década de los 80's, encontrando una actividad sorprendentemente alta en la oxidación de CO a bajas temperaturas con partículas de oro pequeñas (3-5 nm) soportadas en varios óxidos [72]. En particular, la combinación de oro con ceria alcanzó la temperatura más baja para la oxidación de CO, muy por debajo de la temperatura alcanzada con otros metales nobles [73]. Además del tamaño de las partículas metálicas, la interacción entre el oro y el soporte es importante. Un tema discutible es la naturaleza de los sitios activos, ya sean Au metálicos o Au<sup>+</sup> y Au<sup>3+</sup> [72]. En el primero, el tamaño desempeñaría el papel principal, mientras que en el segundo la interacción con el soporte sería más importante.

Todos los estudios sobre metales nobles depositados en ceria revelan algunos comportamientos importantes que siempre se observan en condiciones oxidantes similar a los encontrados en la combustión catalítica:

- Hay una cierta activación de los catalizadores por un tratamiento térmico reductor que desaparece con condiciones oxidantes como para la combustión catalítica.
- La ceria estabiliza a los metales nobles en estados de oxidación altos que conducen a una mayor interacción.
- Existen vacantes aniónicas de oxígeno en la superficie. Estas vacantes inducen la formación de peróxido o superóxido de oxígeno en la superficie cerca de la interfaz metal-ceria y podrían ser las verdaderas especies activas, entonces, el papel del metal podría ser solo el de donante/receptor de electrones [70, 74, 75].

## 1.4 Sistemas bimetalicos Au-Pd soportados

Desde hace décadas, se ha investigado la dependencia de las propiedades de las nanopartículas con el tamaño en numerosos estudios tanto experimentales como teóricos, ya que se relacionan directamente con su composición química, tamaño, volumen, y características superficiales estructurales. En los últimos años, la síntesis de nanopartículas bimetalicas ha tenido excelentes resultados en la obtención de pequeñas partículas de múltiples elementos, seguido por el análisis de sus características, presentando rendimientos catalíticos superiores en comparación con sus contrapartes monometalicas [76], mostrando la existencia de un efecto sinérgico por la combinación de los metales [77]. Este efecto es generalmente atribuido a efectos electrónicos y geométricos, aunque también se han estudiado otros factores relacionados con los efectos del tamaño de partícula, los efectos de soporte y la estabilidad del catalizador [78], presentando en algunos casos resistencia a la sinterización, lo cual es particularmente útil en reacciones a altas temperaturas, por ejemplo, el tratamiento del gas de escape [79].

### 1.4.1 Au y sus propiedades catalíticas

La síntesis de nanopartículas de oro constituye uno de los más grandes desafíos de la investigación en nanotecnología. La dispersión estrecha del tamaño de partícula es esencial para el control de las propiedades que exhiben estos materiales, con especial interés en aplicaciones de abatimiento de la contaminación. Las propiedades catalíticas más notables del oro fueron observadas por Haruta [80], evidenciando que el oro es catalíticamente activo a bajas temperaturas en la oxidación de CO, al ser dispersado en partículas nanométricas, menores a 5 nm, sobre un óxido metálico (Fe, Co y Ni) [81], mediante el método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio.

La disminución del tamaño de partícula da como resultado que un mayor número de átomos se encuentren disponibles como sitios activos en la superficie de las partículas, ya que éstas tienen un número relativamente grande de átomos de baja coordinación en las

partículas de Au. Dichos átomos se encuentran principalmente en los bordes y en particular en las esquinas, los cuales son indispensables para que se genere una mayor actividad catalítica [35]. Estos sitios de baja coordinación han sido propuestos como los responsables de la actividad catalítica del oro a nanoescala [81, 82]. Para lograr estas características, el tamaño de partícula pequeño se puede lograr mediante un control de las condiciones de preparación (tiempo de contacto, pH, temperatura) [83,84], el tratamiento térmico usados para la reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  y de la interacción entre estas nanopartículas y el soporte [85].

Sin embargo, los catalizadores de oro presentan una baja estabilidad principalmente porque las nanopartículas de oro son propensas a la sinterización después del tratamiento térmico [86] y durante la reacción a temperaturas más altas, son muy sensibles a la humedad y bajo condiciones de reacción pueden sufrir envenenamiento por vapor de agua, lo cual limita la reproductibilidad de los rendimientos catalíticos [85]. Además, el oro es un compuesto fotosensible y este se reduce al estar expuesto a condiciones ambientales por lo cual debe almacenarse correctamente [35]. La interacción soporte-nanopartícula tiene una gran importancia en la estabilidad de las nanopartículas de oro; ya que este proporciona una especie de anclaje para evitar su sinterización.

En el caso del catalizador  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  ha sido estudiado en varias reacciones de importancia ambiental [87, 88]. En este material, la interacción de la primera capa de átomos de oro con el soporte es más fuerte que la interacción  $\text{Au-Au}$ , lo cual le otorga una pequeña carga parcial  $\text{Au}^{\delta+}$  [54]. Este efecto mejora la actividad catalítica del oro, ya que los sitios de la interfase  $\text{Au-CeO}_2$  han sido señalados como los responsables de la actividad en la reacción de oxidación de CO. Se sabe también que las nanopartículas de Au adsorben moléculas de CO en sus sitios de baja coordinación; no obstante, no pueden adsorber fuertemente moléculas de  $\text{O}_2$  y generar especies de oxígeno activo. Por lo tanto, el soporte, ceria, se encarga de la activación del oxígeno molecular [88, 89]. También, en la literatura se reporta que el método de preparación tiene una influencia importante en la actividad catalítica de

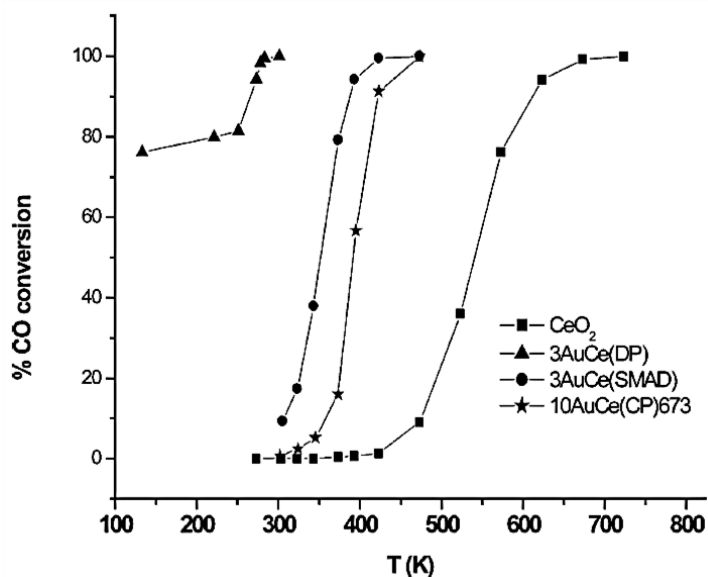


Figura 1.7. Porcentaje de conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores de  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  sintetizados por depósito-precipitación (DP), dispersión de átomos de metal solvatado (SMAD) y coprecipitación (CP) [73].



los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>, ya que afecta la dispersión del oro en el soporte. Los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> exhiben una mejor actividad en la combustión de tolueno que el óxido de cerio solo, porque en el primer caso el oro debilita la fuerza de los enlaces Ce-O superficiales [90]. Diversas investigaciones han mostrado que el oro es más efectivo para mejorar el comportamiento catalítico de los catalizadores a base de ceria cuando se agrega por depósito-precipitación (DP) también en la oxidación de monóxido de carbono, como se muestra en la Figura 1.7, porque promueve partículas más pequeñas [91, 73].

En resumen, el comportamiento notable de la muestra preparada por el método DP se atribuyó a la presencia de oro iónico en contacto íntimo con ceria, lo que contribuyó al debilitamiento del enlace Ce-O y al aumento de la movilidad del oxígeno.

#### 1.4.2 Pd y sus propiedades catalíticas

El catalizador de paladio soportado se ha propuesto como una alternativa al tradicional convertidor catalítico de tres vías (TWC), ya que muestra una excelente actividad a temperaturas bajas en la reacción de oxidación de CO e hidrocarburos. Además, se caracteriza por tener resistencia a la sinterización térmica en comparación con los catalizadores de Pt y Rh soportados. Adicionalmente, el paladio tiene grandes ventajas económicas comparado con algunos metales nobles [92, 93, 94].

Se han reportado varias investigaciones de paladio soportado en diferentes óxidos (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obteniendo buenas conversiones de CO [95, 96, 97, 98]. Esto se debe al tamaño de partícula del Pd, la morfología de superficie y la interacción de paladio-soporte; que promueven sitios activos en la interfaz (metal y óxido). Por otro lado, se ha reportado que el estado químico y la actividad de los catalizadores de paladio soportados, depende del tipo de soporte de óxido metálico y el proceso de preparación [99]. De esta manera, el soporte juega un rol importante al proporcionar un almacenamiento de oxígeno [100].

El Pd ha captado la atención debido a su extraordinario desempeño catalítico, principalmente en reacciones de hidrogenación [101]. Las disoluciones coloidales de paladio absorben hasta 3000 veces su volumen de hidrógeno. La misma alta capacidad de adsorción ocurre con el monóxido de carbono, lo que ha permitido la utilización de PdCl<sub>2</sub> como detector de CO primordialmente por su bajo costo. Por otra parte, se ha visto que el catalizador de paladio favorece la descomposición de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> (gas), ya que los átomos de Pd funcionan como los sitios activos en este proceso [79, 102].

Este metal permanece mayormente oxidado a bajas temperaturas (menores a 700 °C), mientras que a altas temperaturas se descompone a paladio metálico, Pd<sup>0</sup>, (mayores a 800 °C) [103, 104]. En general, existe consenso en que la actividad de los catalizadores de paladio radica fundamentalmente en la existencia del óxido de paladio, PdO, siendo el paladio metálico muy poco activo en la combustión. Sin embargo, no existe un consenso,

según Ribeiro *et al.* [105], en condiciones de reacción (temperaturas menores a 800 °C), el paladio metálico decrece formando el óxido, PdO, el cual se esparce en la superficie del soporte. Sin embargo, esta nueva capa de PdO no incidiría en un aumento de actividad. Por otra parte, Yang *et al.* [106] plantea que las moléculas de metano, reaccionan a baja temperatura con el O<sub>2</sub> unido a sitios Pd<sup>+</sup> reduciéndolos a PdO, mientras que a mayores temperaturas los sitios Pd<sup>+2</sup> se reducen a Pd<sup>+</sup> y/o PdO. Luego, en el momento de ocurrir la reacción existiría una relación PdO/PdO<sub>x</sub> (0 ≤ X ≤ 1), es decir, en la medida que existan fases mixtas de PdO<sub>x</sub> sobre PdO, más efectiva sería la reacción de combustión de metano.

En el caso de la reacción de oxidación de CO, las especies de Pd, como otros metales nobles, pueden activar el oxígeno al disociarlo incluso a bajas temperaturas. El oxígeno dissociado reacciona con el carbonato adsorbido sobre el soporte, como se muestra en la Figura 1.8. La sinergia entre el paladio, capaz de activar el oxígeno, y el óxido de Co-Ce, capaz de adsorber CO, produce un catalizador con un mejor rendimiento para la oxidación de CO a baja temperatura en comparación con el Pd soportado sobre ceria o sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [69].

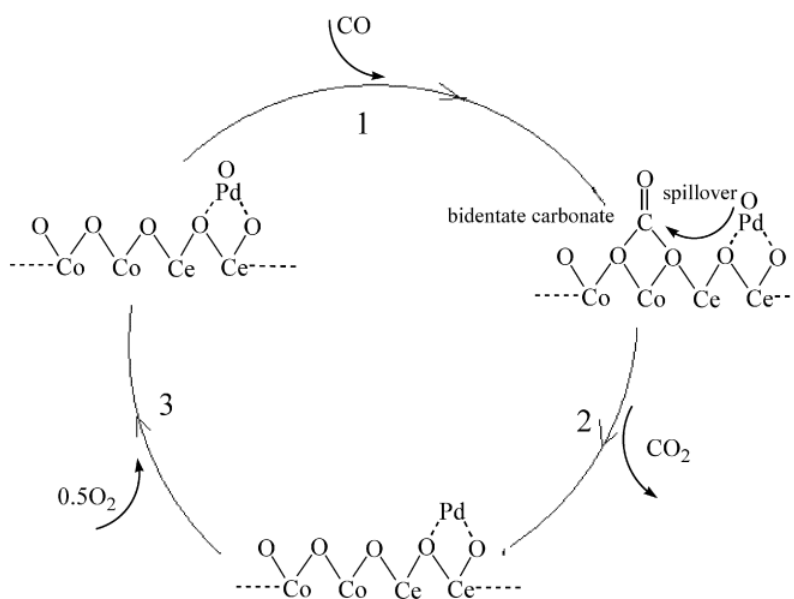


Figura 1.8. Mecanismo de reacción de oxidación CO con Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> propuesto por Luo *et al.* [69].

También es bien sabido que el paladio forma aleaciones dúctiles con muchos metales, siendo especialmente popular su aleación con oro [34], conocida como oro blanco, usada comúnmente en joyería. Otras aleaciones usadas son con plata y cobre; muy duras y estables a la corrosión. Al encontrarse con un segundo metal puede formar estructuras bimetalicas, las cuales se ha observado que poseen buena actividad catalítica en diversas reacciones, por ejemplo, dos de los sistemas más atractivos por su prometedor uso como catalizadores en la oxidación de CO son el sistema Au-Pd y Pd-Cu.

### 1.4.3 Sistema Au-Pd

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

La primera aplicación bien establecida del oro es el uso de catalizadores bimetálicos Au-Pd para la producción de monómeros de acetato de vinilo (VAM), etano, ácido acético, y oxígeno. Dan *et al.* [107] han demostrado recientemente que los catalizadores de Au-Pd soportado en TiO<sub>2</sub> dan muy alto número de frecuencias de rotación para la oxidación de alcoholes. En un trabajo reciente, Mingshu *et al.* [108] han informado que la alta actividad para la formación de VAM en el sistema de Au-Pd podría ser explicado por la presencia de átomos de Pd en la superficie que son aislados por átomos de oro. Con respecto a la oxidación catalítica de CO, se ha encontrado que no solo depende el tamaño de partícula Au-Pd, sino también la estructura de su superficie [109]; y que átomos de Pd contiguos rodeados de átomos de Au favorecen la oxidación de CO a baja temperatura [110], ya que el paladio promueve la activación del oxígeno molecular dando como resultado el incremento en la rapidez de la formación de CO<sub>2</sub>. Gao y col. [111] propusieron que los sitios contiguos de Pd en la superficie de la aleación AuPd (100) proporcionan O<sub>ads</sub>, mientras que los sitios Au, así como de Pd proporcionan CO<sub>ads</sub>, lo que ayuda para que la oxidación de CO pueda ocurrir con mayor facilidad en las nanopartículas Au-Pd soportadas, en comparación con las nanopartículas de Au o Pd soportadas. Se ha reportado también que átomos individuales de Pd aislados por átomos de Au promueven el rendimiento catalítico en la reacción de hidrogenación de butadieno [112].

Los catalizadores bimetálicos Au-Pd soportados se preparan generalmente con técnicas convencionales, como impregnación o técnicas de precipitación. Estos métodos conllevan a partículas de mayor tamaño con una distribución de tamaño amplia [111] que complica la comprensión de la relación entre la superficie de la aleación y su reactividad. La impregnación húmeda es el método más usado para la preparación de catalizadores de metales nobles, sin embargo, en el caso del oro presenta ciertas desventajas ya que genera una mayor distribución de tamaño, resultado de la aglomeración de las partículas. Para catalizadores bimetálicos Au-Pd se ha reportado que este método da como resultado un tamaño de partícula grande con distribución de tamaño también importantes [113].

## HIPÓTESIS

- La combinación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CeO}_2$  presentará mejoras en la actividad intrínseca en las reacciones de oxidación de CO y hollín debido al aumento de la capacidad redox de la ceria, generando vacancias de oxígeno por medio del aumento de especies  $\text{Ce}^{3+}$ .
- La adición de Au y Pd soportados en el óxido mixto de Co-Ce presentará un aumento en la estabilidad y actividad de este, gracias a que ambos metales presentan una buena interacción con el soporte y una alta capacidad de disociación del oxígeno molecular.
- La combinación de Au con Pd, formando una aleación, mostrará efectos sinérgicos en la reacción de oxidación de CO y promoverá la combustión del hollín a bajas temperaturas respecto a la combustión no catalítica, obteniendo también una combustión completa (hasta  $\text{CO}_2$ ) mayor que sus contrapartes monometálicas.

## OBJETIVOS

### *Objetivo principal*

El objetivo general de este proyecto será desarrollar catalizadores soportados para el control de la contaminación ambiental en espacios cerrados causada por hollín y monóxido de carbono provenientes de la combustión incompleta en los motores a diésel, por medio de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Pd y la modificación ya sea superficial o estructural del  $\text{CeO}_2$ , que será utilizado como soporte.

### *Objetivos particulares*

- Desarrollar catalizadores de óxidos mixtos de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  por el método de síntesis de coprecipitación, variando la cantidad de cobalto.
- Sintetizar catalizadores basados en nanopartículas mono- y bimetálicas de Au y Pd soportados en el óxido mixto de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  por los métodos DPU e impregnación incipiente, respectivamente.
- Evaluar el comportamiento catalítico, a las mejores condiciones de activación, de los catalizadores sintetizados en la combustión de hollín determinando el catalizador más prometedor.
- Evaluar el comportamiento catalítico, de los catalizadores más prometedores para la combustión de hollín, en la oxidación del monóxido de carbono.
- Caracterizar los materiales más prometedores para conocer sus propiedades químicas y superficiales y entender su desempeño catalítico

## 2

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se mencionó en el capítulo previo el método de preparación es determinante en la actividad catalítica, por lo que fueron seleccionados los métodos con los mejores resultados reportados para sintetizar los catalizadores a analizar en este trabajo. En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la síntesis del óxido mixto de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ , los catalizadores monometálicos,  $\text{Au/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  y  $\text{Pd/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ , así como el correspondiente catalizador bimetálico,  $\text{Au-Pd/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ , preparado mediante tres distintos métodos en fase líquida: coprecipitación, depósito-precipitación e impregnación incipiente. Además, se explican las técnicas de caracterización empleadas para entender el comportamiento de los materiales catalíticos sintetizados abordando los fundamentos de dichas técnicas.

## 2.1 Síntesis y tratamiento térmico

### 2.1.1 Óxido mixto $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

La síntesis tanto del  $\text{CeO}_2$  como del  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  se realizó mediante el método de coprecipitación con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , >47%, Sigma-Aldrich), como agente precipitante, se emplearon cuatro distintas cargas de cobalto (2, 10, 15 y 20% de relación molar) de acuerdo con la siguiente metodología:

9.5 mmol de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Sigma-Aldrich) fueron disueltos en 20 mL de agua desionizada; por otra parte 0.2 mmol de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Sigma-Aldrich) fueron disueltos en 2 mL de agua desionizada, manteniendo una relación de concentración molar 5:1 (variando las cantidades de cobalto a depositar); la disolución de cobalto fue añadida gota a gota a la disolución de cerio manteniendo una agitación constante en un reactor *batch* a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó el  $\text{NH}_4\text{OH}$  gota a gota hasta alcanzar un pH homogéneo de 11 [114], seguido de esto la suspensión obtenida se dejó en reposo durante 48 h a temperatura ambiente.

El precipitado resultante se recuperó mediante una serie de lavados con agua desionizada (100 mL/g catalizador preparado) y centrifugación a 10500 rpm durante 5 min, estos lavados se realizan con la finalidad de eliminar los nitratos provenientes de los precursores metálicos. Al término de estos lavados, el sólido fue secado durante 2 h en vacío a 80 °C. Finalmente el polvo obtenido fue calcinado en aire estático a 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los óxidos mixtos obtenidos fueron identificados como  $\text{Co}_x\text{-CeO}_2$  donde x representa el porcentaje de carga en peso de cobalto obtenido del análisis de EDS.



Figura 2.1. Reactor *batch* de doble pared con agitación magnética.

### 2.1.2 Catalizador monometálico de $\text{Au/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

El catalizador monometálico de Au fue preparado por el método de depósito precipitación con urea (DPU) en un reactor tipo *batch*, el cual se cubrió por completo con papel aluminio para evitar el paso de la luz dentro del sistema, debido a que el precursor de oro es fotosensible.

En el sistema reaccionante se agregaron una disolución del precursor metálico de oro ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) con una concentración de  $4.2 \times 10^{-3}$  M, la cantidad de oro a

depositar se determinó fijando una carga en peso del 3%, para la urea se mantuvo una relación molar Au:urea 1:100 [115] como agente precipitante, agua desionizada y el óxido mixto de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  como soporte; empleando una agitación constante durante 16 h a 80 °C. Después de haberse cumplido el tiempo de depósito del oro sobre el óxido mixto el precipitado fue sometido a una serie de lavados con agua desionizada (100 mL/g catalizador preparado) y centrifugación a 10500 rpm durante 5 min. El sólido en suspensión en el agua de lavado fue sometido a una agitación por 10 min a 50 °C en el mismo reactor *batch* y posteriormente la mezcla fue centrifugada. Estos lavados sirven para remover los iones, impurezas y residuos que no interactuaron con el soporte.

Al término de estos lavados, el sólido es secado durante 2 h en vacío a 80 °C, transcurrido este tiempo la muestra fue almacenada en ausencia de luz y a vacío en un desecador evitando así una posible evolución de los complejos metálicos. Obteniéndose el catalizador fresco de complejo de  $\text{Au}^{+3}$  con productos de descomposición de la urea [116] soportado en  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ . Finalmente el catalizador fresco de oro fue sometido a un tratamiento térmico *ex situ* a 300 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en una atmósfera reductora u oxidante con un flujo de 1 mL/min por mg de catalizador, previo a cada prueba catalítica.

### 2.1.3 Catalizador monometálico de Pd/ $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

El catalizador monometálico de Pd fue preparado por el método de impregnación incipiente (Imp) de acuerdo con la siguiente metodología: se realizó una prueba experimental para determinar el mínimo volumen de agua con el que se logra mojar el soporte, es decir, el volumen necesario para llenar todos los poros de este; por lo tanto se añadió gota a gota agua desionizada sobre el óxido mixto de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  mezclando de forma homogénea hasta obtener una pasta uniforme sin exceso de agua [112] obteniendo un valor de 0.4 mL/g.

Con base en el volumen anterior se sintetizó el catalizador de Pd en donde su precursor  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Sigma-Aldrich) fue disuelto en el volumen experimental de agua desionizada adecuada a la cantidad de catalizador que se va a preparar, determinando una cantidad del 1.6 % en peso de paladio a impregnar, añadiendo gota a gota la disolución precursora al soporte y mezclando hasta obtener una pasta homogénea. Finalmente, el sólido es secado durante 2 h en vacío a 80 °C. El catalizador fresco de paladio fue sometido a un tratamiento térmico *ex situ* a 300 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en una atmósfera reductora u oxidante con un flujo de 1 mL/min por mg de catalizador, previo a cada prueba catalítica.



#### 2.1.4 Catalizador bimetálico de Au-Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>

El catalizador bimetálico de Au-Pd se sintetizó mediante un proceso secuencial empleando los métodos de síntesis de los catalizadores monometálicos explicados párrafos arriba, es decir, primero se impregnó el paladio sobre el óxido mixto de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>, luego de recuperarlo en el secado a vacío se depositó el oro por DPU. Además, se invirtió la secuencia de síntesis, primero el oro y después el paladio partiendo de resultados previamente obtenidos en el grupo de Catálisis y Procesos de Superficie del ICAT [46]. Finalmente, el catalizador bimetálico fue sometido a un tratamiento térmico *ex situ* a 300 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en una atmósfera reductora u oxidante con un flujo de 1 mL/min por mg de catalizador, previo a cada prueba catalítica.

## 2.2 Pruebas catalíticas

### 2.2.1 Reacción de combustión de hollín

Considerando que las altas composiciones de compuestos volátiles, cenizas, nitrógeno y azufre pueden afectar de manera distinta la reactividad del hollín (de motores a diésel) durante su combustión catalítica al variar la composición del catalizador, resulta imprescindible la selección de un "hollín modelo" con el cual sea factible la evaluación y comparación de la actividad de catalizadores. Las características del hollín Printex U fueron extraídas del *Technical Data Sheet* proporcionada por el proveedor Orion [117]:

- Superficie específica BET: 92 m<sup>2</sup>/g
- Tamaño de partícula: 25 nm
- Composición: 99.7% Carbono, 0.3% impurezas

Habiendo tratado térmicamente a los catalizadores, ya sea con aire o H<sub>2</sub>, se realizó la prueba catalítica de oxidación a temperatura programada empleando una mezcla hollín/catalizador en proporción 1:5, esta relación fue elegida de acuerdo a resultados previos que demuestran una alta actividad catalítica en comparación con otras proporciones [118], sometiendo la mezcla reaccionante a dos tipos de contacto:

- 1) contacto débil o *loose*: el hollín y catalizador se mezclaron en un vaso de precipitados con ayuda de una espátula hasta obtener una mezcla homogénea.
- 2) contacto compacto o *tight*: la mezcla catalizador:hollín se molió durante un tiempo de 5 minutos en un mortero de ágata hasta que se obtuvo una mezcla homogénea.

A continuación, la mezcla reaccionante se introdujo a un reactor vertical de cuarzo tipo PFR o de lecho fijo con un plato poroso en el equipo *in-situ research RIG-150*, previamente calibrado, sobre una lana de cuarzo formando un lecho de aproximadamente 12 mm de alto. El flujo de gases de reacción fue de un total de 100 mL/min conteniendo 11.8% en volumen de O<sub>2</sub> con balance con N<sub>2</sub>. Donde el calentamiento continuo a 2 °C/min del sistema de reacción estuvo comprendido en un intervalo desde temperatura ambiente hasta 600°C a presión atmosférica, esta temperatura corresponde a las proximidades de la combustión no catalítica del hollín.

El efluente del reactor fue analizado en un cromatógrafo de gases (*Agilent Technologies 6890N*) a través de un metanizador y un detector de ionización de flama (FID). Se realizaron inyecciones automáticas cada 5 minutos correspondientes a incrementos de 10°C en la temperatura de reacción. Se identificaron y cuantificaron los productos CO y CO<sub>2</sub> para cada temperatura de reacción. Ver anexo 1 para los cálculos de conversión de hollín.

### 2.2.2 Reacción de oxidación de CO

Las pruebas catalíticas en la oxidación de monóxido de carbono se llevaron a cabo en un reactor vertical de cuarzo de lecho fijo con un plato poroso en el equipo *in-situ research RIG-150*, previamente calibrado; y el efluente del reactor fue analizado por un cromatógrafo de gases (*Agilent Technologies GC-7820A*) a través de un metanizador y un detector tipo FID.

El tratamiento térmico previo de los materiales catalíticos fue llevado a cabo *in situ* como se describe en el apartado 2.1, seguido de esto se hizo pasar a través del reactor y del material catalítico (40 mg), una mezcla de gases de CO y O<sub>2</sub> ambos al 1% en balance con N<sub>2</sub>: 60 mL/min del gas *carrier* (N<sub>2</sub>), 20 mL/min de CO/N<sub>2</sub> al 5% y 20 mL/min de una mezcla O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 5%. Para todas las pruebas catalíticas se hizo un barrido de temperatura desde -5 °C hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Cada 5 minutos se realizó una inyección de manera automática al cromatógrafo permitiendo monitorear el avance de reacción con respecto a la temperatura. Ver anexo 1 para los cálculos de conversión de CO.

## 2.3 Caracterización

### 2.3.1 Superficie específica BET

La superficie específica de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área pudiera determinar, por ejemplo, cuán rápido se quema

un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante [119].

La medida de la superficie específica de un sólido, expresado generalmente como metros cuadrados de superficie por gramo de sólido ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), es uno de los parámetros principales que caracterizan a una muestra sólida, particularmente catalizadores y adsorbentes [120]. La superficie específica se obtiene por adsorción física de nitrógeno utilizando el modelo método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, quienes en 1938 extendieron la teoría cinética de Langmuir a la adsorción de múltiples capas [121]. El modelo BET asume que capas adicionales de moléculas se pueden adsorber sobre la primera capa en contacto con la superficie, a diferencia del modelo de monocapa de Langmuir. El calor de adsorción de la segunda capa y capas subsecuentes, es igual al calor latente de vaporización del gas adsorbido. En la mayoría de casos, la segunda capa y la posterior comienzan a formarse antes de que la primera capa esté completa.

La muestra a analizar es colocada en una bureta donde se somete a pretratamiento, bajo vacío y a una temperatura de aproximadamente 300 °C, a fin de limpiar la superficie del agua presente o cualquier otra impureza que pudiese estar adsorbida. Seguidamente se realiza la medida de sucesivos volúmenes de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido (midiendo la adsorción física y desorción del nitrógeno a temperatura del nitrógeno líquido, 77 K), a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie; esto se representa en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular la superficie específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución [119].

El análisis BET para el  $\text{CeO}_2$  y el óxido mixto de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  fue realizado, calcinando previamente las muestras a 500 °C durante 2 h, en un equipo Quantachrome Autosorb en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del ICAT con el apoyo de la técnica académica M. en C. Viridiana Maturano Rojas.

### 2.3.2 *Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS*

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía del orden de decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^3$ . Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la

mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente. Según el sistema de detección de esta radiación, ya sea en energía (mediante un detector de estado sólido) o en longitud de onda (mediante cristales con parámetros de red específicos), la técnica se denomina, respectivamente, EDS o WDS [122].

Esta técnica de caracterización utiliza altas velocidades de procesamiento. En tanto, el detector genera pulsos de voltaje que son proporcionales a la energía de los rayos X, estos impulsos son procesados electrónicamente traduciendo la señal en un sistema de almacenamiento controlado por un ordenador. Los recuentos de los canales de energía se muestran como un espectro que muestra un perfil de composición cuantitativamente.

El análisis EDS de los materiales catalíticos sintetizados para conocer su composición elemental, previamente calcinados y tratados térmicamente como se describe en el apartado 2.1 de este trabajo. Estos se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900-LV con un detector EDS Oxford modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía Electrónica, USAII, del edificio Mario Molina de la UNAM.

### 2.3.3 *Microscopía electrónica de transmisión, TEM*

Mediante microscopía electrónica es posible observar la morfología de la superficie de los catalizadores, así como su estructura cristalina, obteniéndose los tamaños de partícula promedio, la forma de su superficie, la tendencia a la aglomeración y sus propiedades cristalinas. Entre los principales tipos de microscopios electrónicos se encuentran el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido, TEM y SEM, por sus siglas en inglés respectivamente.

El microscopio electrónico de transmisión está formado por una columna en alto vacío (10<sup>-9</sup> torr) dentro de la cual se encuentran una serie de lentes electromagnéticas, las cuales permiten dirigir y enfocar un haz de electrones, proveniente del calentamiento de un filamento generalmente de tungsteno, hacia la muestra donde una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada de la misma, es decir, los electrones pasan a través de una diferencia de potencial adquiriendo una energía cinética por lo que inciden con la muestra a una longitud de onda determinada. Los electrones que inciden en la muestra sufren dos procesos: el primero, los electrones se dispersan sin pérdida de energía (procesos elásticos) el cual al estar más localizado es empleado para la producción de imágenes de alta resolución; el segundo, los electrones ceden parte de su energía a los electrones internos del material (procesos inelásticos). La imagen final se recoge en una pantalla que se visualiza por una cámara digital. Cabe destacar que en esta técnica se puede aumentar hasta un millón de veces la imagen, es decir, hasta tener imágenes del orden de angstroms en intervalos de 10 a 1000 Å para TEM y de 5 a 100 Å para HRTEM [123].

Los análisis de los catalizadores tratados térmicamente *ex situ*, a 500 °C para los óxidos mixtos y a 300 °C para los mono y bimetálicos en un flujo de aire y durante 2 h, fueron obtenidos utilizando un Microscopio Electrónico TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) o contraste Z del Instituto de Física de la UNAM, con el fin de conocer el tamaño de partícula promedio.

#### 2.3.4 Difracción de rayos X, XRD

Esta técnica de caracterización es empleada con frecuencia en materiales catalíticos ya que con ella es posible identificar las diferentes fases cristalinas de los compuestos presentes en los sólidos, siendo factores limitantes el tamaño de partícula y la concentración de los compuestos a analizar.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas transversales, como luz visible, pero a una longitud de onda más corta, donde la producción de estos ocurre cuando un haz de electrones de alta energía choca con un blanco metálico y se difracta a una longitud de onda dada sólo a determinadas orientaciones específicas [124]. Esta técnica se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de la muestra y debido a la simetría en la agrupación de los átomos el haz se divide en varios haces difractados dando un patrón de intensidades características de cada red cristalina a determinados ángulos. La intensidad difractada en la muestra proporciona información promedio del volumen irradiado que depende de las disposiciones geométricas y las propiedades físicas de la muestra (coeficiente de absorción).

Si se dirige un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  a un material cristalino, los rayos X reflejados a determinados ángulos en cada plano experimentan interferencia constructiva satisfaciendo una relación la cual está descrita por la ley de Bragg, esta ley se emplea para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos y para medir las longitudes y los ángulos de enlace tomando como base la interferencia producida.

Para esta caracterización el CeO<sub>2</sub> y el óxido mixto de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> fueron calcinados previamente a 500 °C durante 2 h. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM; en un difractómetro Rigaku Ultima-IV, detector de centelleo, longitud Cu K- $\alpha$ , con los software MATCH! 3, con la base de datos ICDD PDF-2 2018 (Powder Diffraction File) para la identificación de fases.

#### 2.3.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa, DRIFTS

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo es ampliamente aplicada en la caracterización de sólidos catalíticos por su capacidad para identificar especies adsorbidas

sobre el catalizador activado y la forma en que estas especies interactúan con éste. Esta técnica se basa en el hecho de que los enlaces en las moléculas vibran a frecuencias características (modos normales de vibración), en donde existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR produciendo un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes del material analizado. Por ende, existe un comportamiento característico para un enlace, un entorno químico y una concentración de enlaces determinada, resultando así un espectro característico. Este tipo de análisis nos permite estudiar la adsorción de CO, como molécula sonda, sobre los sitios activos del material catalítico y su interacción con este. El método de reflectancia difusa mejor conocido como DRIFTS es una técnica donde se analiza la energía del infrarrojo dispersa, es decir, cuando la muestra es irradiada con radiación IR esta puede ser reflejada de la superficie de la partícula o transmitida a través de ella, y la energía que se dispersa es dirigida por un arreglo de espejos cóncavos hacia un detector.

Las pruebas DRIFTS realizadas en esta tesis, se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de IR (Nicolet Nexus IS50R FT-IR) equipado con una celda Praying Mantis para espectroscopia de reflectancia difusa y una cámara de reacción (Harrick) para altas temperaturas, en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT con el apoyo de la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez.

Dicho ensayo consistió en una reacción *in situ* de una mezcla del catalizador y hollín con proporción 5:1; en el que el catalizador fue previamente tratado térmicamente a 300 °C en un flujo de aire durante 2 h, la mezcla fue molida en mortero tal y como se describe en los apartados 2.2.1 del presente trabajo. Sin embargo, para este ensayo fue necesario diluir la mezcla de reacción con ceria comercial, manteniendo una proporción 5 veces mayor a la mezcla de reacción, con el fin de disminuir la coloración oscura de la mezcla y así tener una mejor detección y recolección de espectros. La reacción *in situ* fue llevada hasta una temperatura de 600 °C con una rampa de 2 °C/min en un flujo de 100 mL/min de aire, y así poder observar, a través de la aparición/desaparición de bandas en el espectro, la adsorción y la desorción de especies a lo largo de la reacción de combustión de hollín.

### 2.3.6 Espectroscopía UV-Visible

Esta técnica permite el estudio de las transiciones electrónicas, donde los electrones de valencia son promovidos a un estado de mayor energía [84], dichas transiciones se presentan en forma de bandas de absorción cuya posición, intensidad y anchura es característica de cada muestra.

Al ser irradiadas, nanopartículas metálicas en el intervalo del UV-visible (200-400 nm UV, 400-800 nm visible) se produce una oscilación coordinada de los electrones del metal teniendo como efecto una oscilación de la nube electrónica como resultado de la fuerza de

atracción entre el núcleo y los electrones. Esta oscilación colectiva de los electrones se denomina “resonancia bipolar de plasmón de la partícula” en donde la frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad electrónica, la masa del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga. En el caso de los metales y óxidos metálicos, la radiación electromagnética provoca la absorción selectiva de fotones, lo que permite que las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas de metales y óxidos metálicos puedan ser analizadas por espectroscopia UV-visible mediante la banda de absorción característica, mejor conocida como banda de plasmón o banda de resonancia plasmónica superficial (RPS).

Los catalizadores monometálicos fueron analizados en un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de Agilent Technologies equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis y una cámara de reacción para altas temperaturas, en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT con el apoyo de la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez.

Esta técnica fue empleada para seguir la aparición del plasmón como resultado del tratamiento térmico *in situ* con H<sub>2</sub>. De esta manera conocer la temperatura a la cual los catalizadores monometálicos se reducen completamente y de manera indirecta conocer su estado de oxidación. Estos catalizadores fueron tratados térmicamente *in situ* en un flujo de H<sub>2</sub> de 50 mL/min con una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C, manteniendo esa temperatura durante una hora y después se enfrió a temperatura ambiente bajo el mismo flujo. Los espectros fueron registrados durante el tratamiento térmico con H<sub>2</sub> *in situ* cada 5 min para poder observar la evolución de la banda de RPS y con ello conocer la temperatura a la cual se reducen los materiales analizados.

### 2.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (espectroscopía XPS) es una técnica analítica de superficie para análisis de la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material, adecuada para el estudio de superficies e interfases [125]. En dicha técnica, el análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 5 nm de profundidad) y permite detectar todos los elementos con números atómicos mayores a 2. Una gran ventaja respecto a otras técnicas es que permite determinar el estado químico de los átomos que se encuentran en la muestra (por ejemplo, si los átomos de carbono están unidos a átomos de oxígeno, estado de oxidación, etc.).

Este tipo de espectroscopía se produce bajo condiciones de ultravacío. Para analizar una muestra, se disparan haces de rayos X a un material, y estos rayos X expulsan electrones de los átomos que componen la muestra. Estos electrones expulsados se denominan

fotoelectrones, y son electrones que han sido emitidos debido a la absorción de la radiación electromagnética por la muestra. La energía de los rayos X se utiliza para proporcionar la energía necesaria para superar la atracción entre el electrón y el núcleo del átomo (energía de enlace del electrón), pero la energía de rayos X total no se utiliza completamente en este proceso. El exceso de energía de los rayos X que es mayor que la energía de enlace del electrón ahora es la energía del electrón que saldrá del átomo. Así, la energía se conserva, es decir, la energía de enlace es igual a la energía de los fotones de rayos X menos la energía cinética medida del electrón.

En otras palabras, si un fotón de energía  $h\nu$  penetra en la superficie y es absorbido por un electrón con una energía de enlace  $E_b$  en vacío (energía característica para cada elemento), el electrón emerge de este sólido con una energía cinética,  $E = h\nu - E_b$ . De una manera simplificada, la distribución de energía de los electrones fotoemitidos es igual a la distribución de energía de estado de los electrones en la superficie del sólido desplazada una cantidad de energía  $h\nu$ . Con los valores medidos de  $E$  y por consiguiente los medidos de  $E_b$  es posible identificar las distintas especies atómicas presentes en la superficie del material [126].

Los análisis de los catalizadores tratados térmicamente *ex situ*, a 500 °C para óxidos mixtos y a 300 °C los monometálicos, en flujo de aire y durante 2 h, se hicieron en un equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X JEOL JPS-9200, con una fuente monocromática de rayos X ( $h=1486.6$  eV). Con el apoyo de la Dra. Dora Alicia Solís Casados del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS, de la UAEM-UNAM.



### 3

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se describen los materiales catalíticos de  $\text{CeO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  y los catalizadores mono y bimetálicos ( $\text{Au/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au-Pd/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ) sintetizados por los métodos de precipitación, coprecipitación, impregnación incipiente y depósito-precipitación. Se presentan también los resultados obtenidos por BET, EDS, TEM y XRD con el objetivo de conocer la superficie específica, el porcentaje de cada uno de los metales depositados, el tamaño de partícula obtenido y la estructura cristalina de dichos materiales. Por otra parte, se presentan los resultados obtenidos de las evaluaciones catalíticas en las reacciones de oxidación de CO y combustión de hollín, los catalizadores más prometedores fueron caracterizados por las diferentes técnicas espectroscópicas (XPS, UV-Visible y DRIFTS), con la finalidad de comprender el comportamiento de los materiales sintetizados.

### 3.1 Combustión de hollín

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos de las caracterizaciones elementales y estructurales, así como de las pruebas catalíticas en la combustión de hollín fijando, para todas las pruebas, las siguientes variables:

- Flujo de 100 mL/min de una mezcla 21% de O<sub>2</sub> en balance con N<sub>2</sub>, como gas reaccionante (oxidación a temperatura programada con una rampa de 2 °C/min)
- Relación másica 1:5 hollín/catalizador
- Contacto compacto (*tight contact*) entre el hollín y el catalizador
- Tipo de hollín modelo Printex U (Orion)

Estas variables y el tipo de hollín fueron establecidos ya que han mostrado mejores resultados en estudios previos reportados [64, 118, 161, 163, 164 y 165] y por tanto son los parámetros más usados como se muestra en la Figura 3.1, a excepción de la relación másica hollín:catalizador para la que se han reportado más estudios [161, 162, 165 y 166] con la proporción 1:4, Figura 3.1 (a), sin embargo, en nuestro grupo de trabajo se optó por trabajar con la relación ya mencionada y con las condiciones descritas anteriormente.

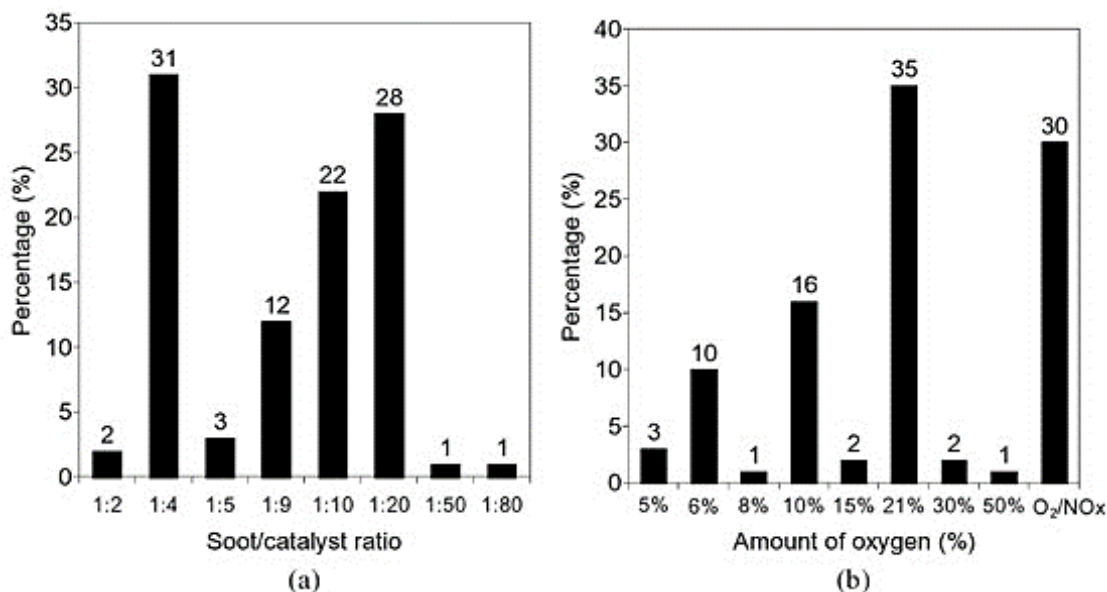


Figura 3.1. Porcentaje de número de estudios que emplean las variables de reacción: (a) relación hollín/catalizador. (b) Cantidad de oxígeno. (c) Tipo de hollín (real o sintético). De acuerdo con Aneghi y Trovarelli [63].

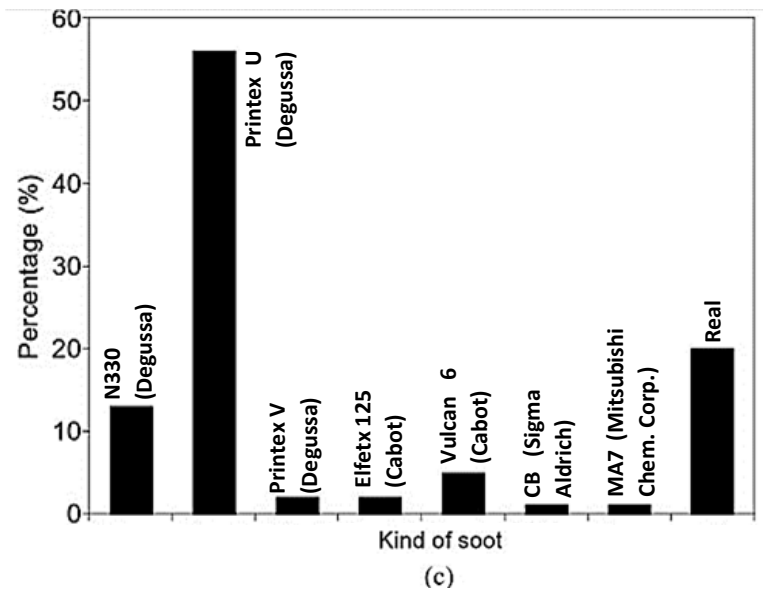


Figura 3.1 (continuación). Porcentaje de número de estudios que emplean las variables de reacción: (a) relación hollín/catalizador. (b) Cantidad de oxígeno. (c) Tipo de hollín (real o sintético). De acuerdo con Aneggi y Trovarelli [63].

### 3.1.1 $CeO_2$ y óxidos mixtos $Co_3O_4-CeO_2$

Como se mencionó en el capítulo II de este trabajo, el óxido de cerio fue sintetizado mediante el método de precipitación y los óxidos mixtos de  $Co_3O_4-CeO_2$  mediante coprecipitación, ambos con  $NH_4OH$  como agente precipitante, variando la cantidad de cobalto con relaciones molares  $Co/Ce$  de 0.02, 0.10, 0.15 y 0.21, calcinándolos a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h.

#### 3.1.1.1 Caracterización elemental EDS

Para conocer la cantidad de cobalto real presente en cada uno de los óxidos mixtos sintetizados, se llevó a cabo la caracterización del análisis elemental por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDS. En la Tabla 3.1 se expone la relación molar  $Co/Ce$  nominal y la carga en por ciento en peso, experimental correspondiente, identificando a cada uno de los óxidos mixtos sintetizados como  $Co_x-CeO_2$  donde  $x$  representa el por ciento en peso de cobalto de acuerdo con el análisis EDS.

Cabe mencionar que la cantidad de cobalto presente en el óxido mixto, de acuerdo al análisis EDS, resultó en un porcentaje menor al esperado. Esto posiblemente se debe a que, para lograr una alta homogeneidad en cuanto al pH del medio de la mezcla de sales precursoras de  $Co$  y  $Ce$ , las solubilidades de dichas sales deben tener valores cercanos ya que una diferencia considerable afecta la cinética de precipitación en este método de

síntesis, encontrando que la solubilidad del  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  es de 1754 g/L y del  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  de 2170 g/L. Esto se asume debido a que las demás variables que afectan este método de síntesis, como la concentración de los precursores, la temperatura, tiempo de añejamiento y la velocidad de adición del agente precipitante se mantuvieron constantes y homogéneas para todas las síntesis.

Tabla 3.1. Relación molar nominal y análisis elemental de los óxidos mixtos de Co-CeO<sub>2</sub>.

Material catalítico	Tratamiento térmico	relación molar nominal Co/Ce	% p/p de Co	
			nominal	experimental (EDS)
CeO <sub>2</sub>	500 °C (aire)	----	----	----
Co <sub>0.56</sub> -CeO <sub>2</sub>	500 °C (aire)	0.02	2.10	0.56 ± 0.25
Co <sub>1.14</sub> -CeO <sub>2</sub>	500 °C (aire)	0.10	9.20	1.14 ± 0.50
Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	500 °C (aire)	0.15	13.12	1.96 ± 0.16
Co <sub>2.29</sub> -CeO <sub>2</sub>	500 °C (aire)	0.21	16.5	2.29 ± 0.20

### 3.1.1.2 Pruebas catalíticas

A modo de referencia se comparó el desempeño catalítico de la ceria sintetizada por precipitación, con una ceria comercial de Alfa Aesar y con la combustión no catalítica del hollín. Con base en la Figura 3.2 se observa que la temperatura para alcanzar el 50% de conversión del hollín (T<sub>50</sub>) disminuye en 202 °C comparada con la observada en la combustión no catalítica y en 129 °C, comparada con la ceria comercial. Esto es un indicador de que la ceria sintetizada bajo este método presenta características estructurales más eficientes en su desempeño catalítico. También es importante señalar que la selectividad total hacia CO<sub>2</sub> incrementa considerablemente pasando del 54.0% en la combustión no catalítica al 99.2% con el CeO<sub>2</sub> sintetizado en este trabajo.

Es importante mencionar que, en la combustión catalítica de hollín, este cambia sus propiedades durante la reacción, como por ejemplo, el tamaño y forma de las partículas que lo componen, su estructura y superficie específica y la cantidad de oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión; lo cual afecta los parámetros cinéticos ya que dependen del grado de conversión del hollín y por lo tanto son válidos para condiciones de reacción muy específicas para poder ser comparables entre un experimento y otro. Sin embargo, para este tipo de reacción se ha optado por establecer un parámetro fácilmente comparable, la ya mencionada en este trabajo T<sub>50</sub> que es la temperatura para obtener 50% de conversión de hollín [59] y que, además, es a esta temperatura cuando se presenta la mayor producción de CO<sub>2</sub> y CO de acuerdo con el pico máximo de conteos obtenido en el análisis cromatográfico del efluente del reactor (Figura 3.3), es decir, la rapidez de reacción máxima.

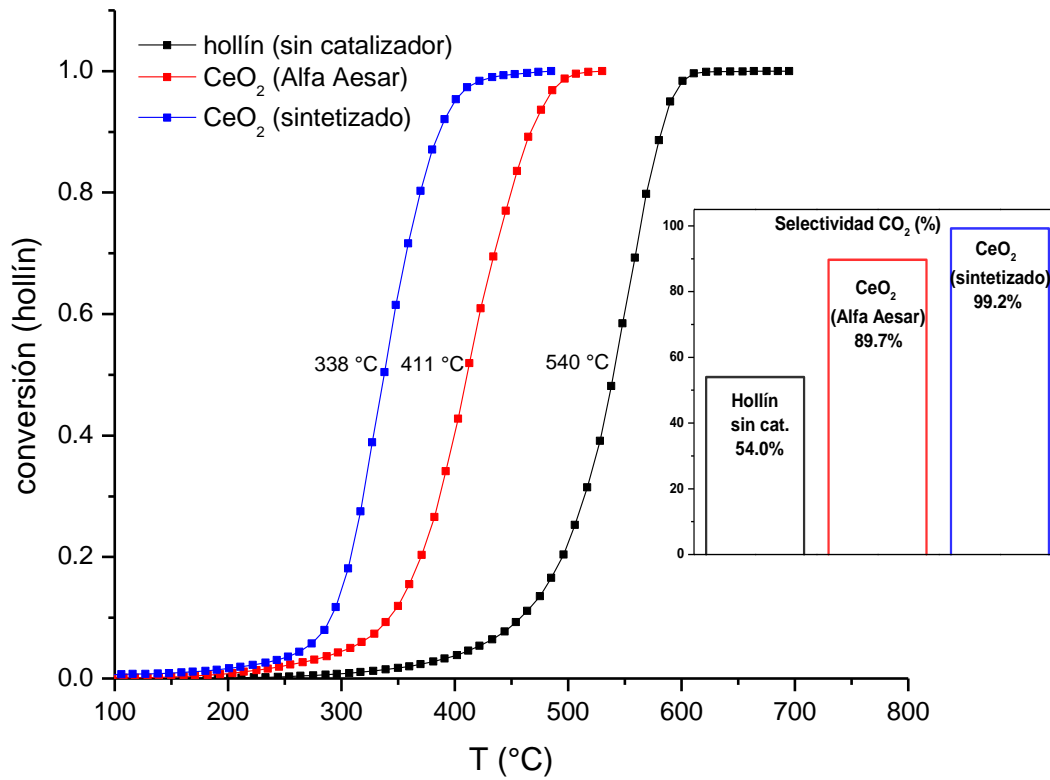


Figura 3.2. Conversión de hollín en función de la temperatura señalando la T<sub>50</sub> para la combustión no catalítica y catalítica con CeO<sub>2</sub> (sintetizada y comercial). En el recuadro se muestra también el porcentaje de selectividad hacia dióxido de carbono.

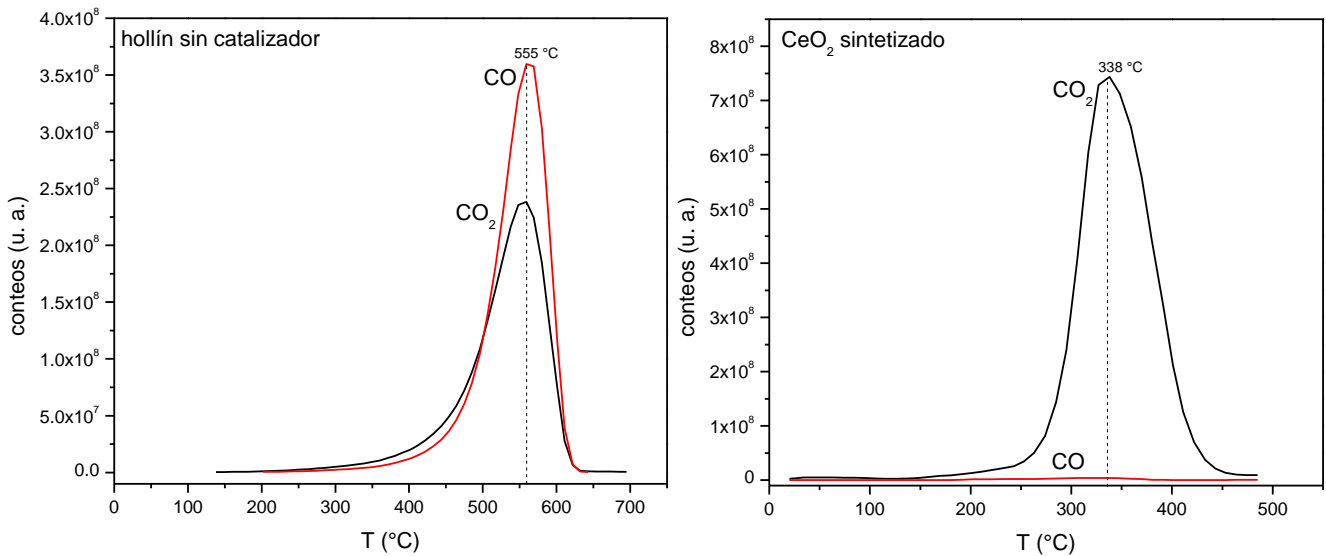


Figura 3.3. Resultados del análisis cromatográfico del efluente del reactor, conteos de CO y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para la combustión no catalítica y catalítica (con CeO<sub>2</sub>) del hollín.

Considerando las observaciones anteriores y teniendo un principal enfoque en la  $T_{50}$ , a continuación se muestran los resultados del desempeño catalítico de los óxidos mixtos de Co-Ce. Se obtuvo que la incorporación de cobalto en la ceria aumentó su desempeño catalítico desde cargas pequeñas. Sin embargo, al aumentar la cantidad de cobalto ya no se presentaron mejoras arriba del 1.96 %p/p, de acuerdo con la Figura 3.4, e incluso la selectividad total hacia  $\text{CO}_2$  tuvo una ligera disminución del 99.9 al 98.8%. Se obtuvo una mejora de la  $T_{50}$  la cual pasó de 338 a 266 °C con el catalizador de  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , representando así una reducción significativa de 274 °C en comparación con la combustión no catalítica del hollín.

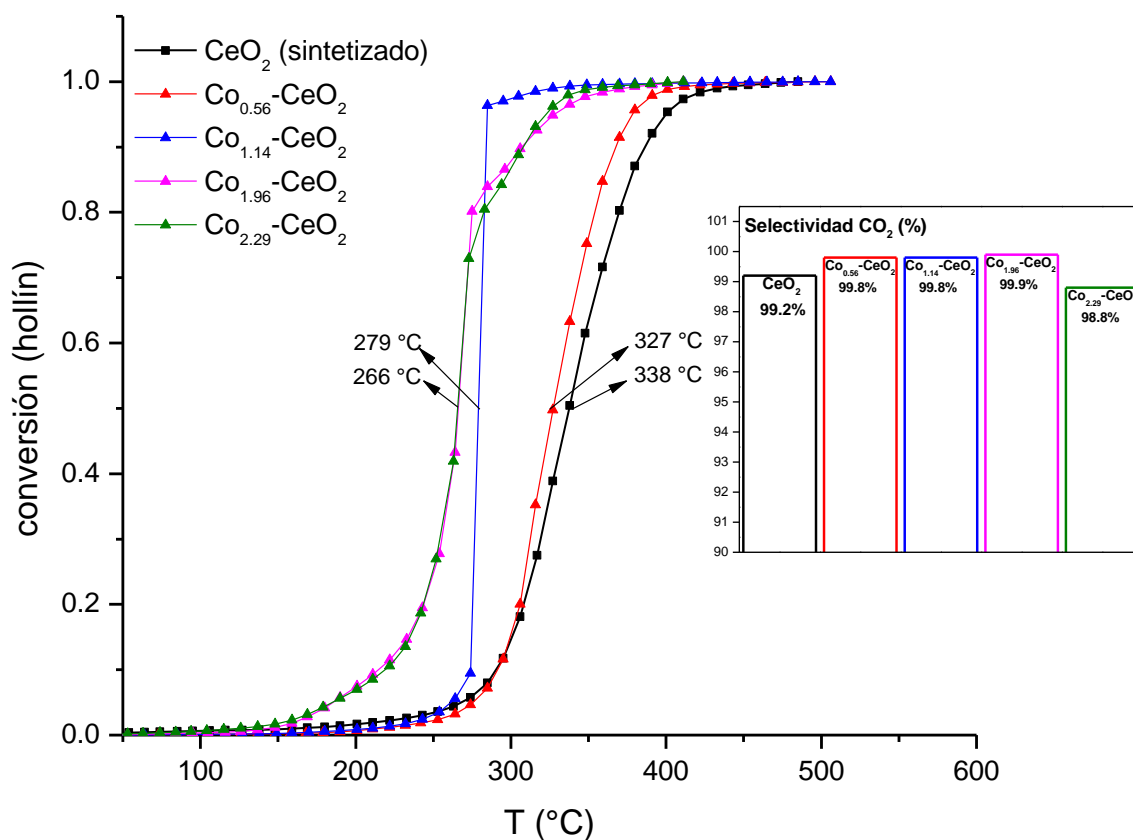


Figura 3.4. Conversión de hollín en función de la temperatura empleando los óxidos mixtos de  $\text{Co}_x\text{-CeO}_2$ , y selectividad total hacia dióxido de carbono.

Estos resultados nos indican que, en primer lugar, el  $\text{CeO}_2$  es un material muy activo para esta reacción, ya que la propiedad más significativa de este compuesto es la formación de vacancias de oxígeno la cual se produce por la conversión de iones  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ , propiciando así una adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno del gas reactante. En segundo lugar, la formación de vacantes en el dióxido de cerio se puede considerar un proceso dinámico, ya que la cantidad de estas vacancias puede cambiar de forma espontánea o en

respuesta a algún cambio físico como la temperatura, presión parcial de oxígeno o el dopado con otros iones [127]. Estas vacancias de oxígeno que se originan en esta conversión pudieron aumentarse mediante la incorporación del cobalto, el cual también propicia la movilidad del oxígeno en su estructura tipo espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [128], un óxido divalente de  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , esto es atribuido a la débil fuerza en el enlace  $\text{Co-O}$  la cual crea una fácil interacción entre los oxígenos de la red cristalina con los reactantes [128, 129].

Por tanto, el material que resultó ser más eficiente y el cual fue seleccionado como soporte para las nanopartículas de  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$  y  $\text{Au-Pd}$  es el óxido mixto identificado como  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , al cual junto con el  $\text{CeO}_2$  puro fueron caracterizados para conocer su estructura y superficie específica, y así poder entender el efecto sinérgico que presentan ambos óxidos y los principales factores que influyen en sus desempeños catalíticos en la combustión de hollín.

### 3.1.1.3 Caracterización estructural: BET, TEM y XRD

#### Superficie específica BET

Por medio de esta técnica se obtuvieron datos experimentales de la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y el diámetro promedio de poro ( $d_p$ ), de los óxidos metálicos sintetizados cuyos valores se encuentran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Propiedades texturales de los óxidos sintetizados.

Material catalítico	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_p$ (nm)
$\text{CeO}_2$	67	14.5
$\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$	75	10.3

De acuerdo con estos resultados se aprecia que la ceria sintetizada presenta una alta superficie específica, y es mayor que la del  $\text{CeO}_2$  Alfa Aesar para el cual los fabricantes reportan de  $30\text{-}50 \text{ m}^2/\text{g}$  [130]; en cuanto a la incorporación de cobalto se observa un aumento de la superficie específica a  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  y una disminución del diámetro de poro. Estos resultados sugieren que la reacción de combustión de hollín ocurre preferentemente en la superficie catalítica y que se necesita tener una mayor área expuesta para así generar un mayor número de vacancias de oxígeno.

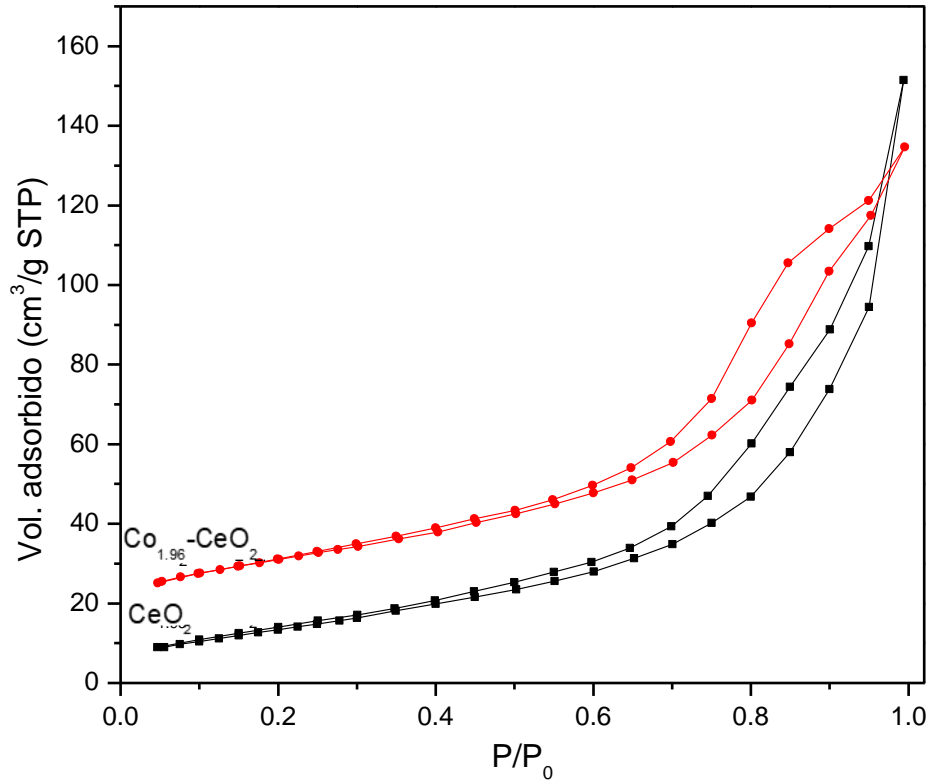


Figura 3.5. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del óxido de cerio y el óxido mixto Co-Ce con carga del 1.96 %p/p sintetizados.

En la Figura 3.5 se muestran las isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, se observa que ambos materiales muestran isoterma tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [131], y es característica de sólidos mesoporosos (con tamaño de poro de 2 a 50 nm). La histéresis es una consecuencia de la condensación capilar [131] (es decir, la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos es seguida por la condensación del gas en los poros), mientras que las isoterma tipo II son asociadas con adsorbentes no porosos. Por ende, las isoterma en la Figura 3.5 se clasifican como tipo IV.

No obstante, los ciclos de histéresis que presentan son distintos: en el CeO<sub>2</sub> se caracteriza por un lazo ancho, lo que se traduce en un *plateau* ligeramente pronunciado y corresponde a un ciclo de histéresis H<sub>2</sub>, la más común en óxidos inorgánicos constituidos por agregados o aglomerados de partículas de un tamaño y forma no uniforme, el cual está dado por estructuras de poro complejas [132]. En el Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> el ciclo de histéresis es más parecido a uno tipo H<sub>3</sub> asociado a agregados no rígidos de partículas en forma de placa o red de poros. Lo anterior nos da una idea de que los óxidos de cobalto pudieran estar presentes de manera intersticial en el óxido mixto.



### Difracción de rayos X, XRD

Con el fin de conocer la modificación estructural que pudiera haberse realizado con la incorporación de cobalto en la ceria, y corroborar que este se encuentra superficialmente o de manera intersticial, se realizó este análisis con el cual es posible determinar las fases cristalinas que muestran el  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

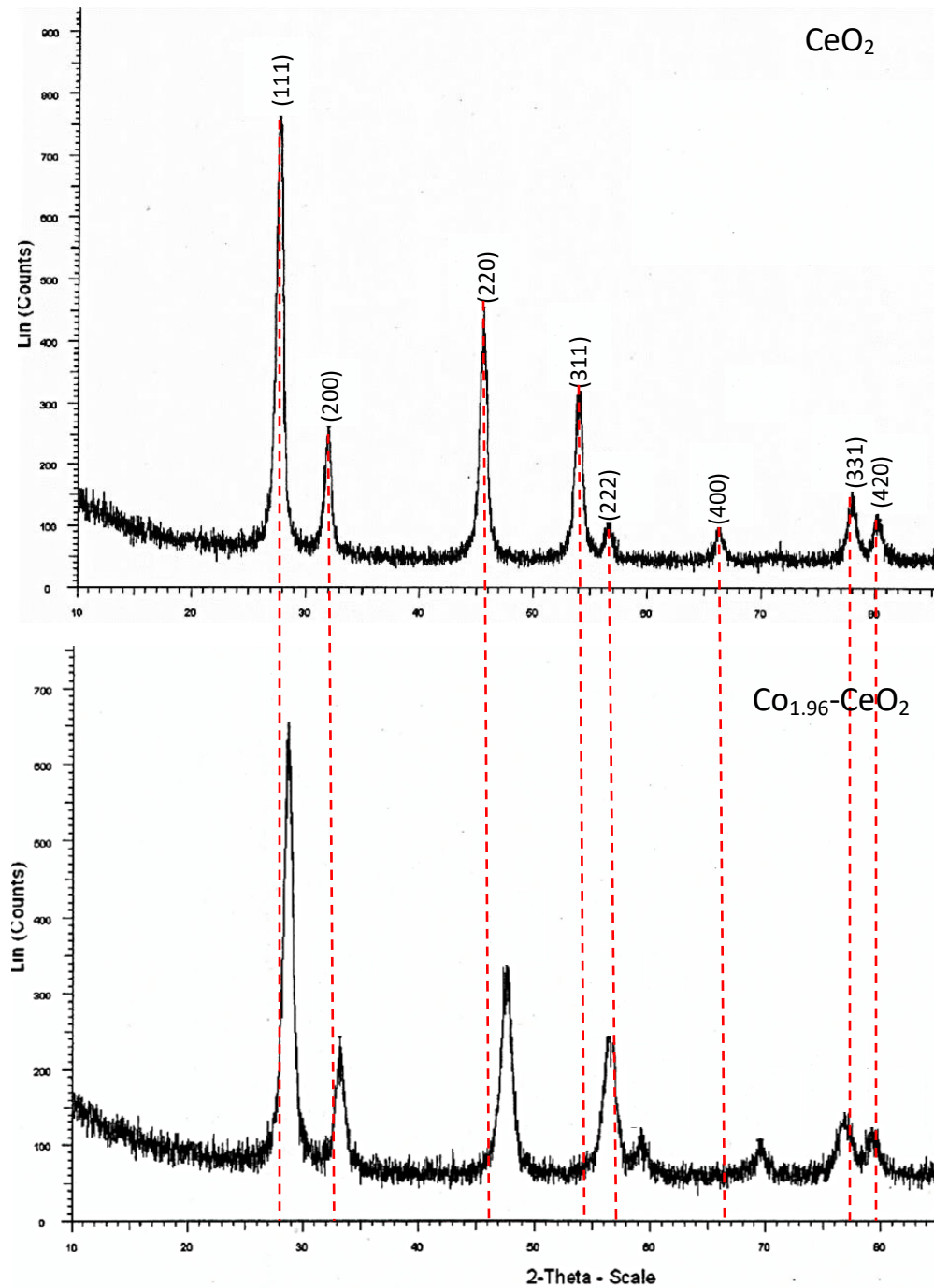


Figura 3.6. Difractogramas de los óxidos  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas de rayos X en donde cada familia de planos cristalinos está representada por un pico de difracción de acuerdo con la ficha 03-065-5923 (C) de la base de datos del ICDD, con parámetros de celda  $a=b=c= 5.4037 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$  y con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) para el  $\text{CeO}_2$ . De acuerdo a dicha figura, se deduce, para ambos difractogramas, que se ajustan a una estructura tipo fluorita de la cerianita [133], y no se presenta ninguna señal correspondiente al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , teóricamente presenta picos de gran intensidad a  $37^\circ$  (311) y  $65^\circ$  (440) [167], debido probablemente a que el óxido de cobalto precipitado es de un tamaño de partícula muy pequeño o el contenido de Co es menor al 2%, y no presenta difracción o no lo detecta XRD, o también a que el cobalto podría incorporarse dentro de la estructura de la cerianita. Sin embargo, ante la presencia de cobalto en la ceria hay un corrimiento evidente en la posición de los picos de difracción indicando la perturbación del retículo de la ceria, por lo que se puede decir que, la incorporación de cobalto modifica la estructura del óxido de cerio sustituyendo cationes de  $\text{Ce}^{4+}$  ( $0.97 \text{ \AA}$ ) por cationes de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  ( $0.74$  y  $0.65 \text{ \AA}$ ) y, como se puede observar también en el cambio del parámetro de celda  $a_0$  y disminución en el volumen de celda, reportado en la Tabla 3.3 (ver Anexo III para los cálculos realizados). Dicho cambio en la intensidad y anchura de los picos de las muestras indica un tamaño de cristal diferente para cada una.

Tabla 3.3. Parámetros de celda de los óxidos de Ce y Co-Ce.

Material catalítico	$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	Volumen de celda ( $\text{\AA}^3$ )
$\text{CeO}_2$	5.5515	171.0925
$\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$	5.3979	157.2804

#### *Microscopía electrónica de transmisión, TEM*

En la Figura 3.7 se muestran las micrografías de TEM y se puede observar que no se presentan nanopartículas de cobalto sobre la superficie de la ceria por tanto este se encuentra dentro de la red, y que además la incorporación de cobalto propicia una ligera disminución en el tamaño de partícula y de acuerdo con todas las micrografías analizadas, la morfología del  $\text{CeO}_2$  no se altera manteniendo su morfología facetada. Cabe mencionar que la formación de nanobarras, como se observa en la micrografía de la ceria con escala de  $50 \text{ nm}$ , fue despreciable y en el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  no se observó presencia de estas.

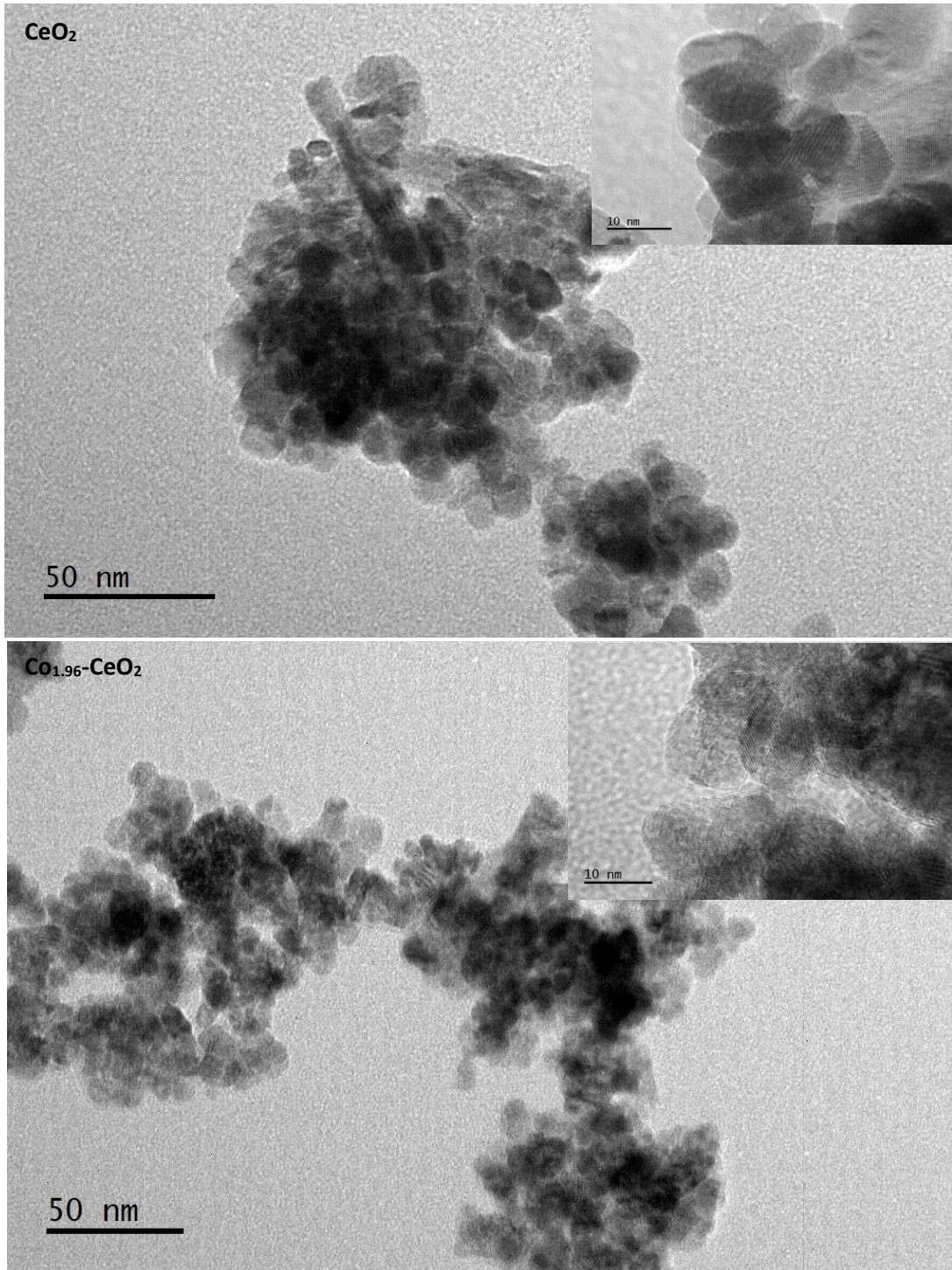


Figura 3.7. Micrografías de TEM del  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

### 3.1.2 Catalizadores mono y bimetalicos: Au/Co<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, Pd/ Co<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> y Au-Pd/ Co<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

Como se describe en el capítulo II de este trabajo, los catalizadores monometálicos de nanopartículas de Au y Pd soportadas en el óxido mixto de Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> fueron sintetizados mediante el método de DPU e impregnación incipiente, respectivamente; y el catalizador bimetalico Au-Pd soportado mediante una síntesis secuencial de ambos métodos, primero impregnando el paladio y después depositando el oro. La relación molar nominal Au/Pd se fijó en 1:1 obteniendo las cargas de 3.0 %p/p para el oro y de 1.6 %p/p para el paladio. El tratamiento térmico para estos catalizadores se realizó a 300 °C bajo un ambiente oxidante.

#### 3.1.2.1 Caracterización elemental EDS

En la tabla 3.4 se expone la carga nominal y experimental de los metales depositados en el óxido mixto. Identificando a cada uno de los catalizadores soportados como Au<sub>x</sub>/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub>, Pd<sub>x</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y Au<sub>x</sub>-Pd<sub>x</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub>, donde x representa el porcentaje en peso de cada metal de acuerdo con el análisis EDS.

Tabla 3.4. Relación molar nominal y análisis elemental los catalizadores mono y bimetalicos soportados.

Material catalítico	Carga (%p/p)			
	nominal		experimental	
	Au	Pd	Au	Pd
Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	3.0	----	2.28 ± 0.72	----
Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	----	1.6	----	2.31 ± 0.83
Au <sub>2.55</sub> -Pd <sub>1.96</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub> (Imp-DPU)	3.0	1.6	2.55 ± 0.69	1.96 ± 0.63

Es posible observar que los valores obtenidos de Au depositado, tanto en el catalizador monometálico como en el bimetalico, son ligeramente más bajos que la carga nominal debido a dos factores: pérdida de material principalmente durante los lavados en la síntesis y al porcentaje de error de la técnica que presenta de acuerdo con los valores de la desviación estándar, no obstante, se considera que prácticamente todo el oro fue depositado tal y como se reporta en diversos estudios que emplean este método de síntesis [80, 83, 134]. En cuanto al depósito de Pd<sup>2+</sup>, en ambos catalizadores, el valor obtenido es más alto que el nominal, esto debido a que durante la síntesis al preparar 1 g de catalizador se requirieron cantidades de agua de máximo 1 mL, lo que resultó difícil de agregar valores precisos de esta y del precursor metálico afectando, por consecuencia, la concentración de la solución de la sal de paladio empleada que fue mayor originando un aumento en la cantidad de Pd<sup>2+</sup> depositado.

### 3.1.2.2 Pruebas catalíticas

Se estableció una temperatura de 300 °C para el tratamiento térmico de los catalizadores en un flujo de aire durante 2 h, evaluando el comportamiento catalítico de los catalizadores monometálicos  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y comparándolos con el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , Figura 3.8 (a). Se obtuvo que ambos catalizadores no disminuyeron aún más la  $T_{50}$ , manteniendo valores aproximados al que se presentó con el óxido mixto de Co-Ce, 273 °C con catalizador de PdO y 278 °C para el de Au, y la selectividad hacia  $\text{CO}_2$  se mantuvo arriba del 99%. Sin embargo, el perfil de las curvas de conversión de hollín no fueron similares, principalmente con el catalizador de óxido de paladio el cual presenta bajas conversiones (menores al 3%) por debajo de los 250 °C y al llegar a los 273 °C la conversión aumenta drásticamente llegando prácticamente al 100%, a diferencia del óxido mixto y del catalizador de oro soportado donde la conversión completa del hollín se presenta hasta los 400 °C aproximadamente, a pesar de obtener conversiones del 10% antes de los 250 °C. Esto revela que el PdO aumenta la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) del óxido mixto, propiciando posiblemente la disociación de las moléculas de oxígeno, lo cual hace que aumente de manera considerable la rapidez de reacción a temperaturas arriba de los 260 °C. En cuanto al depósito de Au se observa que no tuvo una influencia positiva pero tampoco la actividad disminuyó considerablemente.

Con respecto al catalizador bimetálico  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  sintetizado de manera secuencial (Imp-DPU), primero impregnando al paladio y después depositando el oro, el cual fue comparado con sus contrapartes monometálicas e invirtiendo la secuencia de síntesis (DPU-Imp), como se muestra en la Figura 3.8 (b), se observa que, además de no presentar una diferencia significativa variando la secuencia de síntesis, la actividad de ambos catalizadores bimetálicos sintetizados disminuye hasta una  $T_{50}$  de 297 °C, 31 °C arriba de lo que presenta el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

Esto puede deberse a que la combinación Au-PdO produjo una reducción de la capacidad del óxido de paladio de disociar las moléculas de oxígeno ya que, además de una posible reducción de la proporción de átomos de paladio, la combustión catalítica de hollín se lleva a cabo mediante un mecanismo redox donde, de acuerdo a Inui y col. [137], uno de los metales u óxidos metálicos provee la activación del oxígeno molecular disociándolo, y el otro metal u óxido metálico debería estar en contacto directo con el hollín, y proveer el oxígeno activado al hollín. Sin embargo, el estado de oxidación de este segundo óxido metálico podría ser cambiado por la presencia del primer óxido metálico, alterando así su capacidad catalítica. Considerando, además, que se ha reportado que la activación de  $\text{O}_2$  no se produce en los átomos de Au [82]. Por ende, las nanopartículas de Au-PdO depositadas no resultan ser un catalizador más prometedor que el óxido de paladio depositado en el óxido mixto en la combustión de hollín.

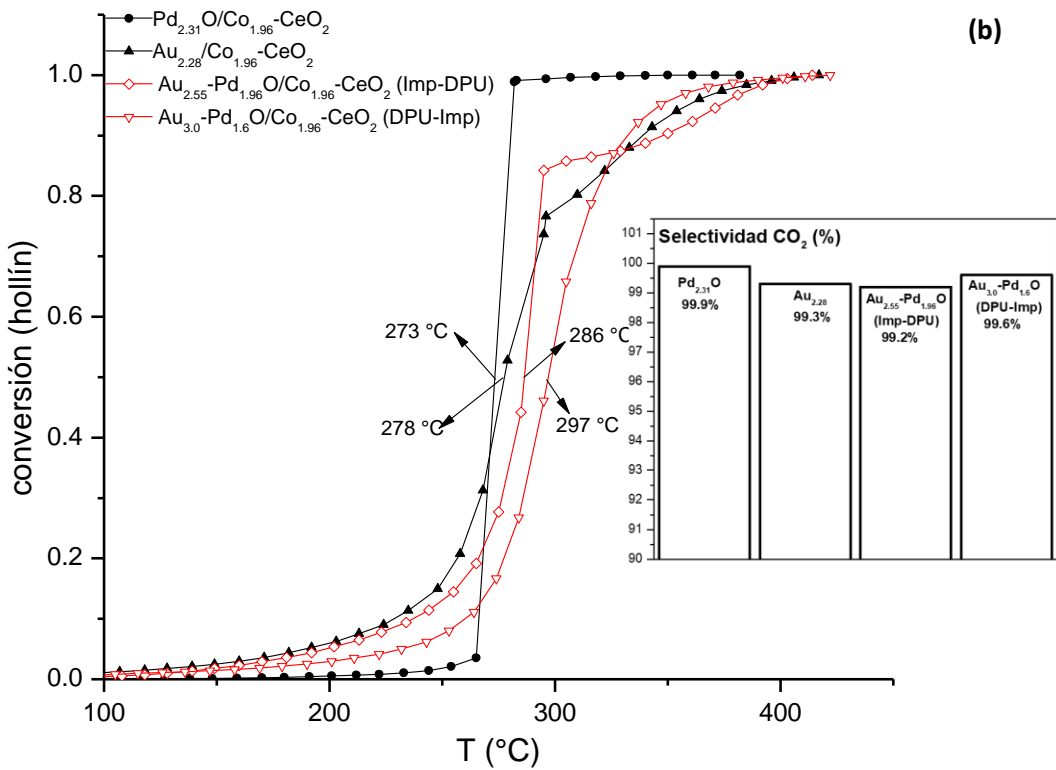
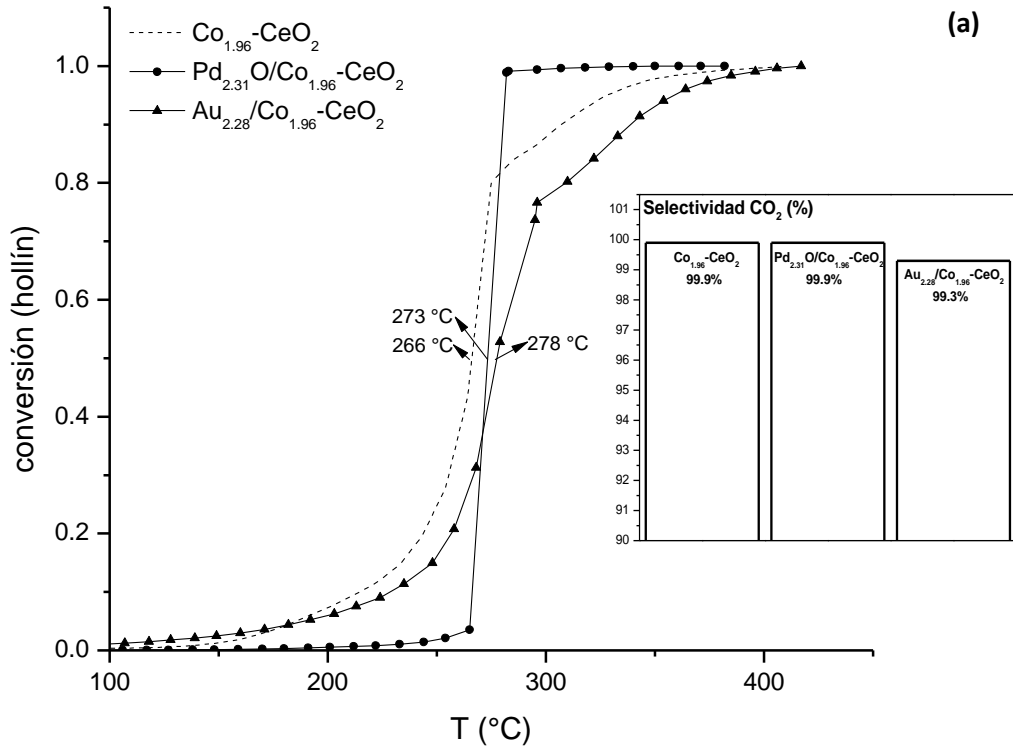


Figura 3.8. Conversión de hollín en función de la temperatura empleando los catalizadores soportados: (a) monometálicos de Au y PdO y (b) bimetalicos Au-PdO (comparando la secuencia de síntesis); y selectividad total hacia dióxido de carbono. Tratamiento térmico a 300 °C en aire.

Es importante mencionar dos aspectos con respecto a la influencia del tratamiento térmico en los catalizadores de oro y paladio:

- En los catalizadores soportados basados en Au, se presenta una reducción completa de este a  $Au^0$  durante el tratamiento térmico en presencia de una atmósfera ya sea oxidante o reductora, debido a que presenta una reducción espontánea a temperatura ambiente, presentando un valor de potencial de reducción  $E^\circ$  de 0.994 volts [135], además de ser fotosensible lo cual propicia también su reducción. Esto indica que el desempeño catalítico en la combustión de hollín será similar al tratarlo con uno u otro ambiente en el tratamiento térmico.
- En los catalizadores soportados basados en Pd, este se reduce por completo a temperaturas por debajo de los 120 °C, como reportan Agostini y col. [136] en sus análisis de TPR, por lo que se puede intuir que el desempeño catalítico para estos catalizadores no se verá influenciado por el ambiente reductor u oxidante en el tratamiento térmico, como se demostrará más adelante, ya que en las pruebas catalíticas el paladio posiblemente se oxidará antes del intervalo de temperaturas en donde es activo en la combustión de hollín.

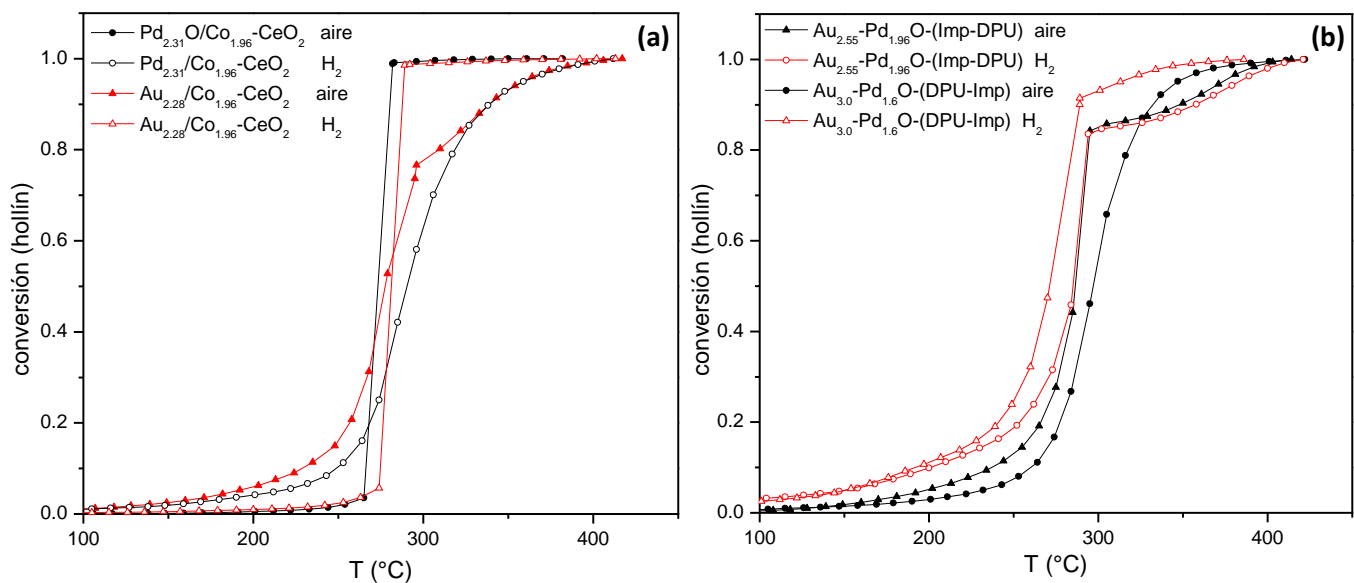


Figura 3.9. Influencia del tratamiento térmico en los catalizadores (a) monometallicos y (b) bimetallicos en la combustión de hollín.

En la Figura 3.9 se muestra el efecto de la atmósfera en el tratamiento térmico, y se puede observar que en el caso de los catalizadores monometallicos, Figura 3.9 (a), ocurre un comportamiento contrario en el desempeño catalítico cuando se comparan el oro y el paladio, es decir, cuando el catalizador de paladio es activado con aire y cuando el

catalizador de oro es activado con  $H_2$  presentan un perfil de conversión de hollín similar alcanzando prácticamente el 100% de conversión a los 300 °C, y de manera contraria cuando el paladio es reducido presenta un desempeño similar al catalizador de oro tratado térmicamente con aire, aunque la  $T_{50}$  se mantiene en valores cercanos a 270 °C. Esto nos deja ver que el tratamiento térmico influye en la actividad de los catalizadores monometálicos, en el caso del paladio presenta mejor desempeño en su forma oxidada ( $Pd^{2+}$ ) y el oro en su forma metálica,  $Au^0$ , reducido con  $H_2$ ; esto posiblemente debido a los planos cristalográficos que exponen preferencialmente bajo estas condiciones de activación, aunque en el análisis XRD realizado a estos materiales no fue posible observar las nanopartículas de oro y óxido de paladio.

En los catalizadores bimetalicos presentados en la Figura 3.9 (b), se aprecia que el perfil de conversión de hollín es similar en los catalizadores activados en ambas atmósferas, por lo tanto la influencia del gas de activación no es considerable, y aunque sí se presenta una ligera reducción del valor de la  $T_{50}$  al tratar térmicamente los catalizadores bimetalicos con  $H_2$  esta no llega a ser significativa en comparación con la  $T_{50}$  de 273 °C que presenta el catalizador de óxido de paladio soportado en el óxido mixto.

De esta manera, los catalizadores más prometedores para la combustión de hollín fueron aquellos tratados térmicamente a 300 °C en una atmósfera de aire para el  $Pd_{2.31}O/Co_{1.96}-CeO_2$  y en una atmósfera de  $H_2$  para el  $Au_{2.28}/Co_{1.96}-CeO_2$  y el catalizador bimetalico sintetizado mediante la secuencia (Imp-DPU),  $Au_{2.55}-Pd_{1.96}O/Co_{1.96}-CeO_2$ , destacando entre ellos el catalizador de óxido de paladio. Estos catalizadores fueron seleccionados para evaluar su desempeño en la reacción de oxidación de CO mostrado más adelante en el apartado 3.2.

### 3.1.2.3 Caracterización estructural TEM

Se realizó la caracterización por microscopía electrónica de transmisión, habiendo activado previamente a los materiales catalíticos como se describe en el párrafo inmediato anterior, para observar las variaciones en el tamaño de partícula que pudiera propiciar el sistema  $Au_{2.55}-Pd_{1.96}O$  depositado en comparación con sus contrapartes monometálicas. Cabe mencionar que se tuvo que medir las distancias interplanares de la transformada rápida de Fourier (FFT) tanto del Au como del PdO (Ver Anexo IV) para conocer si se trataba de partículas monometálicas de oro, paladio y bimetalicas ya que se presentó muy poco contraste entre las nanopartículas depositadas y el óxido mixto de  $Co_{1.96}-CeO_2$ , resultando difícil la observación de las nanopartículas.



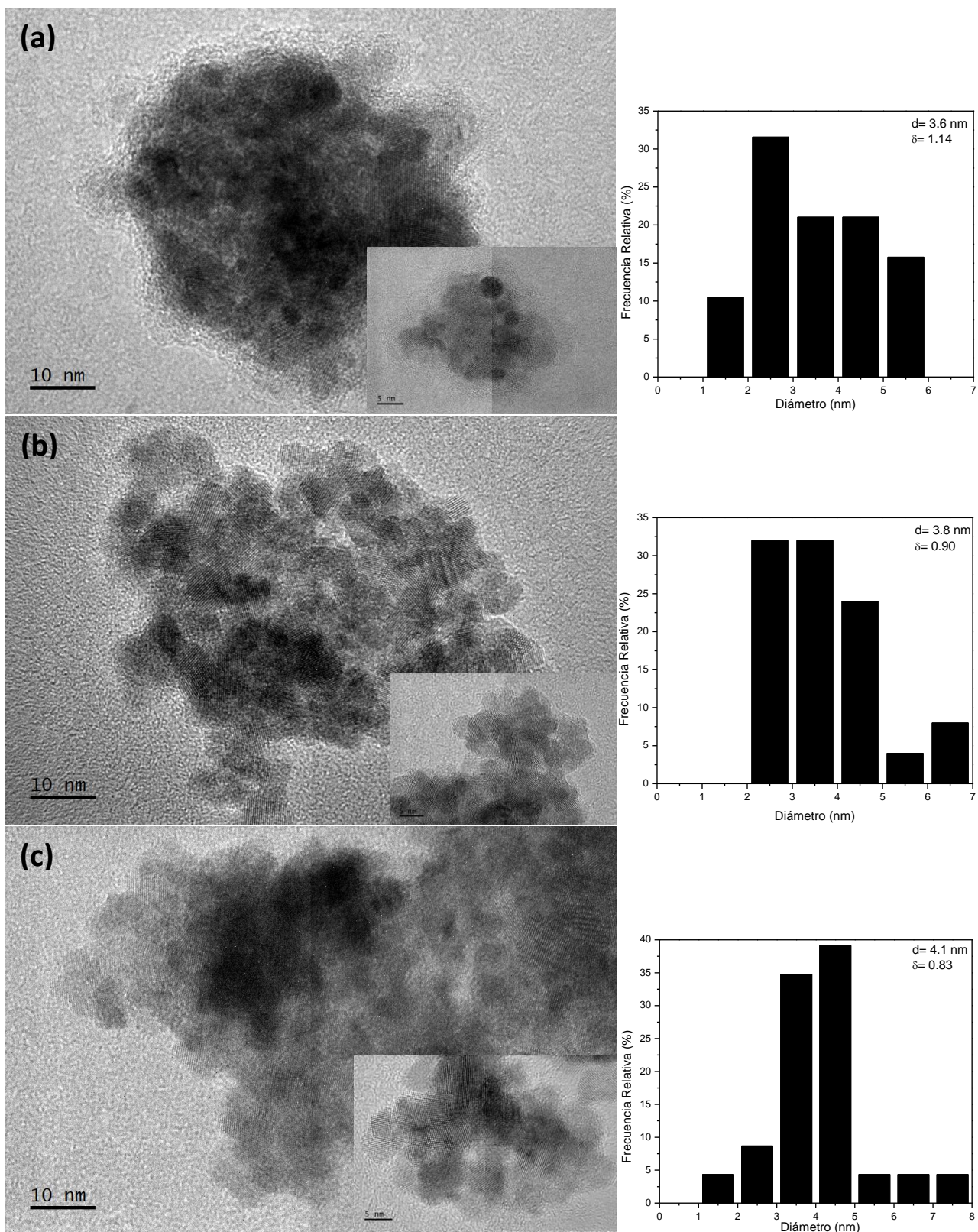


Figura 3.10. Micrografías de HRTEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas de Au, PdO y Au-PdO, correspondientes a los catalizadores: (a)  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , (b)  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y (c)  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

En la Figura 3.10 se muestran las micrografías más representativas en HRTEM y los histogramas correspondientes de los catalizadores  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  de los cuales se obtuvieron tamaños de partícula promedio ( $d$ ) de las nanopartículas de Au, PdO y Au-PdO de 3.6, 3.8 y 4.1 nm, respectivamente.

Se observa un ligero aumento del tamaño de partícula promedio en el catalizador bimetalico llegando a presentar nanopartículas de hasta 7.5 nm, aunque es importante resaltar que la distribución del tamaño de partícula es más estrecha (una menor desviación estándar,  $\delta$ ) en este que en los catalizadores monometálicos que presentan una distribución de tamaño de partícula más amplia y valores de desviación estándar más altos (1 nm aprox.).

### 3.1.3 Tipo de contacto hollín-catalizador

Como ya se mencionó en el primer capítulo existen dos tipos de contacto para la mezcla hollín-catalizador: un contacto compacto (*tight*) presentando un mayor contacto entre ambos compuestos en donde se busca disminuir las limitantes por transferencia de masa que pudiesen presentarse, y un contacto débil (*loose*) donde las condiciones de mezclado son más apegadas al proceso llevado a cabo en condiciones reales en la combustión de motores a diésel.

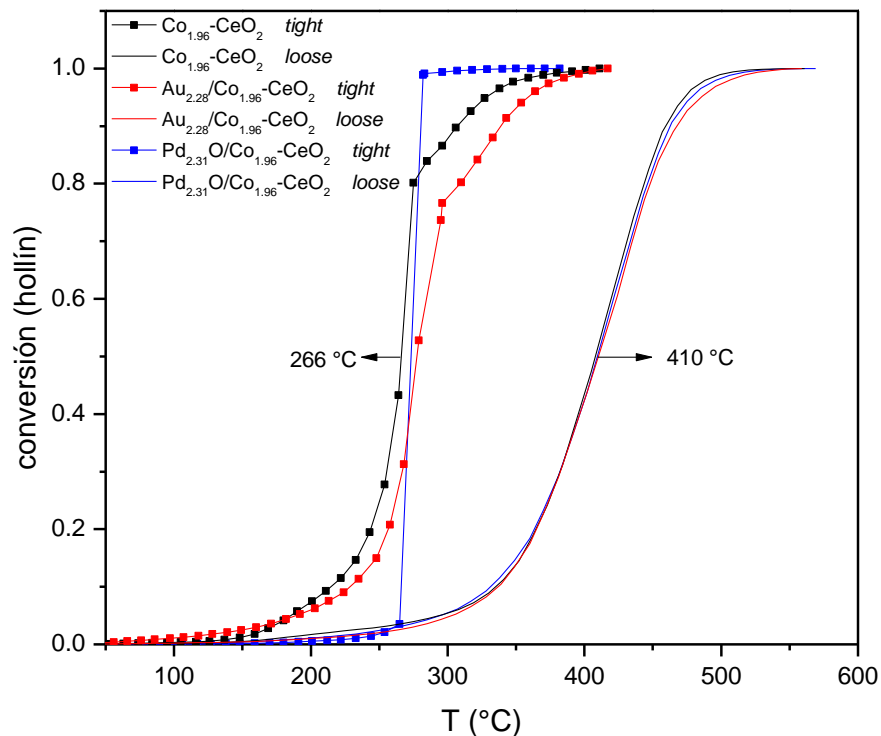


Figura 3.11. Influencia del tipo de contacto hollín-catalizador con los catalizadores monometálicos y el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

La comparación del tipo de contacto se hizo con los catalizadores monometálicos  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , obteniendo los resultados que se presentan en la Figura 3.11 y se observa que el contacto compacto (realizado con un macerado en mortero) efectivamente reduce los problemas de transferencia de masa disminuyendo el valor de la  $T_{50}$  144 °C por debajo de lo que se presenta con un contacto débil. Además, es interesante observar que con este tipo de contacto los perfiles de conversión de hollín para los tres catalizadores son muy similares, casi traslapándose entre ellos, a diferencia de los perfiles que se tienen con un contacto compacto con los cuales se puede entender mejor el efecto cinético de cada uno de los catalizadores mostrados en la Figura 3.11.

### 3.1.4 Pruebas de estabilidad

Para conocer la estabilidad de los catalizadores más prometedores en la combustión de hollín y la del  $\text{CeO}_2$  sintetizado se llevaron a cabo una serie de cinco pruebas catalíticas al mismo material, sin someterlo a alguna reactivación entre cada ciclo. La Figura 3.12 muestra la temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión de hollín en cada uno de los cinco ciclos de uso a los que fueron probados los catalizadores mencionados.

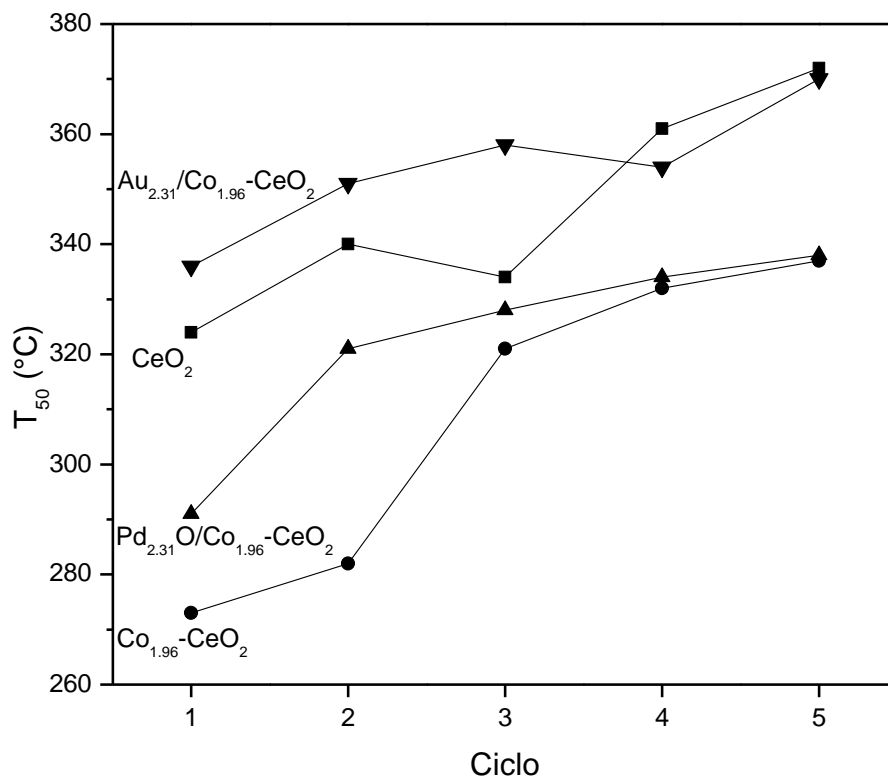


Figura 3.12.  $T_{50}$  en función de cada ciclo de uso, con los catalizadores  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y los óxidos sintetizados de  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ .

Los resultados muestran que a pesar de que la incorporación de cobalto en la ceria aumentó su actividad catalítica este no mejoró la estabilidad presentando un aumento en la  $T_{50}$ . Se observa un incremento más abrupto de la  $T_{50}$  entre los ciclos 2 y 3 en el perfil correspondiente al  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , y la  $T_{50}$  aumentó  $64\text{ }^\circ\text{C}$  del primer al quinto ciclo. A diferencia de los catalizadores monometálicos en los que la  $T_{50}$  aumentó  $47\text{ }^\circ\text{C}$  y  $34\text{ }^\circ\text{C}$  con los catalizadores de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , respectivamente. Esto muestra que indudablemente el depósito de un metal, Au, o un óxido metálico, PdO, sobre el óxido mixto aumenta su estabilidad frente a varios ciclos de uso.

De manera general, la disminución en la actividad puede deberse a un aumento en el tamaño de las partículas de Au y PdO o por la adsorción de carbonatos en la superficie que pudieran estar bloqueando sitios activos, así como por el reacomodo de los átomos en superficie, principalmente cuando ocurre un aumento considerable de la  $T_{50}$  de un ciclo a otro. En vista de esto, destaca el catalizador  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  en el cual a partir del segundo ciclo ya no hay un incremento importante de la  $T_{50}$  lo cual puede indicar que ya no hay un aumento significativo en el tamaño de las nanopartículas. Además, para los cuatro catalizadores evaluados, se sigue manteniendo un porcentaje de selectividad hacia  $\text{CO}_2$  arriba del 99% y la  $T_{50}$  no supera los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , temperaturas aún por debajo de las alcanzadas cuando la mezcla hollín-catalizador es sometida a un contacto débil.

### 3.2 Oxidación de CO

En la Figura 3.13 se muestran los resultados de las pruebas catalíticas en la oxidación de monóxido de carbono de los catalizadores que presentaron los mejores resultados en la combustión de hollín ( $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ) comparándolos con el catalizador bimetálico y los óxidos de cerio y de cobalto-cerio. En dicha figura se observa que el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  no mejora de manera significativa la actividad de la ceria presentando para ambos el 100% de conversión de CO a  $249\text{ }^\circ\text{C}$  y una nula conversión a temperatura ambiente, como se resume en la Tabla 3.5, a diferencia de los catalizadores soportados donde la oxidación completa se obtiene por debajo de los  $180\text{ }^\circ\text{C}$ .

Dentro de los materiales soportados, el catalizador de óxido de paladio a pesar de presentar una muy buena (y la más prometedora) actividad en la combustión de hollín, este no presentó un desempeño a temperatura ambiente en la oxidación de CO. En cuanto al catalizador bimetálico  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  tuvo una actividad a temperatura ambiente, 13% de conversión, sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura la actividad va disminuyendo alcanzando un perfil similar arriba del 90% de conversión al que se tiene el catalizador de óxido de paladio. Finalmente, el catalizador de oro presentó el desempeño catalítico más notable alcanzando conversiones altas arriba del 75% a temperatura ambiente y una oxidación completa del monóxido de carbono a menos de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

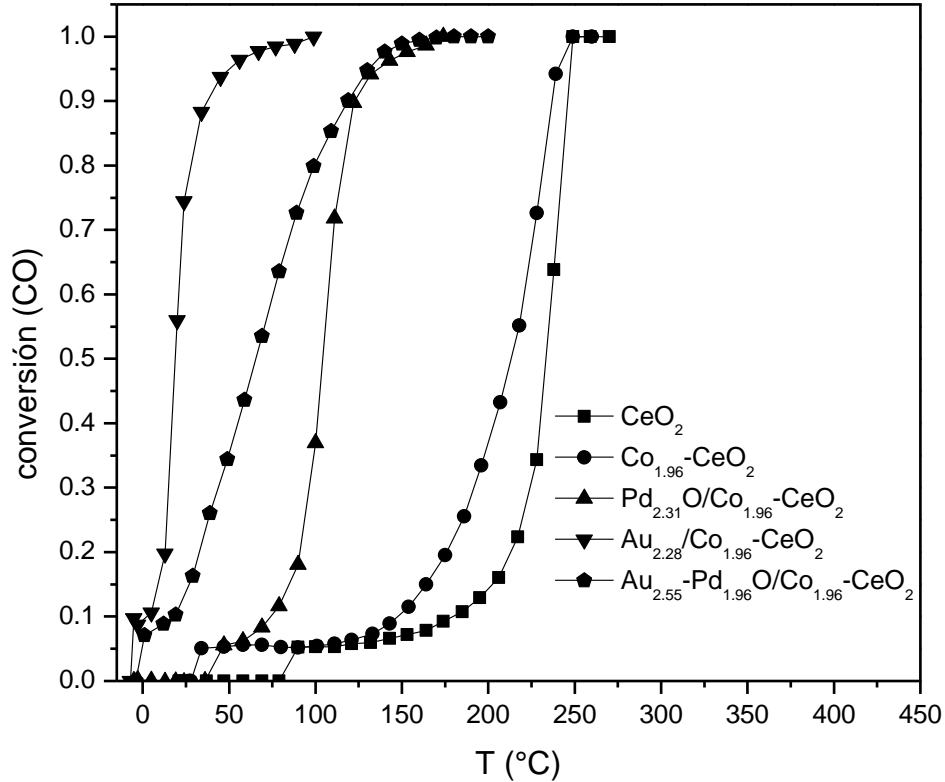


Figura 3.13. Conversión de CO en función de la temperatura con los catalizadores mono y bimetalógicos de oro y óxido de paladio y los óxidos de cerio y Co-Ce.

Tabla 3.5. Valores de conversión y temperatura más representativos en la conversión de monóxido de carbono con los catalizadores sintetizados.

Material	Conversión a 25 °C (%)	T al 100% de conversión (°C)
CeO <sub>2</sub>	0.0	249
Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.0	249
Pd <sub>2.31</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.0	174
Au <sub>2.55</sub> -Pd <sub>1.96</sub> O/Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	13.0	170
Au <sub>2.28</sub> /Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	75.0	99

Estos resultados de nuevo confirman que la combinación Au-PdO no mejora el desempeño catalítico respecto de sus contrapartes monometálicas. Se observa que a pesar de que el catalizador bimetalógico alcanza una conversión del 10% por debajo de los 25 °C este presenta un comportamiento similar arriba de los 125 °C y alcanzando el 100% de conversión de CO a la misma temperatura que el catalizador de PdO. Esto debido posiblemente a que, como se mencionó en el análisis de las pruebas de combustión de hollín, las nanopartículas bimetalógicas Au-PdO presentan una mayor proporción de especies de PdO expuestas en la

superficie. Lo anterior, evidentemente, explicaría también la disminución de la actividad del bimetalico en comparación con la actividad del catalizador de oro soportado.

La alta actividad del oro soportado concuerda con lo reportado previamente, donde se ha descrito que los catalizadores de oro son muy promisorios debido a que el metal en forma de nanopartículas presenta una alta actividad para la oxidación de CO [138]. Estos catalizadores deben presentar una fuerte interacción entre las nanopartículas de oro y el soporte, por lo que se debe realizar una buena selección del soporte y controlar el tamaño de partícula de la fase activa [139, 140].

### 3.3 Caracterización espectroscópica UV-Vis y XPS

#### *Espectroscopia UV-Visible*

La espectroscopia UV-visible se utilizó en la caracterización de los catalizadores monometálicos soportados y óxido mixto de Co-Ce para obtener información cualitativa sobre la presencia de nanopartículas de oro y paladio y sobre los diferentes estados de oxidación de la ceria en el óxido mixto.

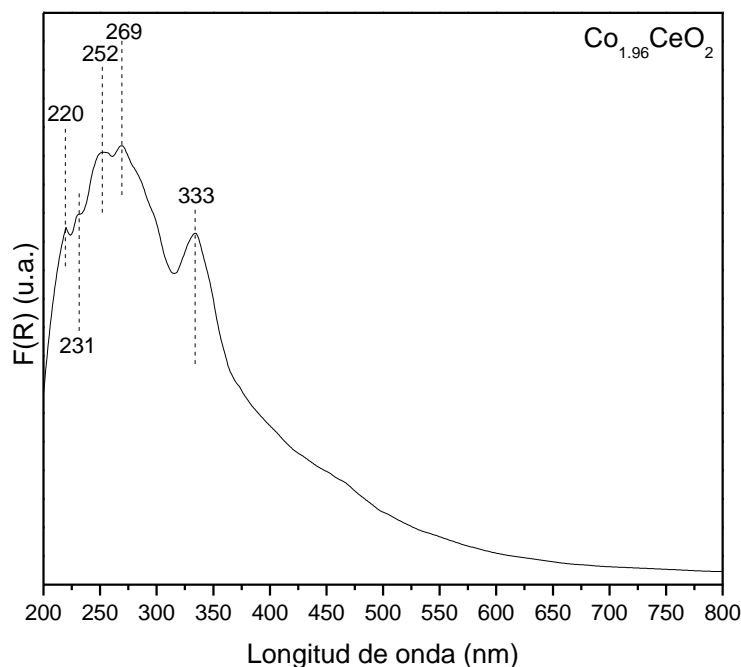


Figura 3.14. Espectro UV-visible del óxido mixto sintetizado de  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

En la Figura 3.14 se muestra el espectro de absorción del  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  en el cual se pueden identificar una banda de absorción a 220 nm que es correspondiente a una transferencia de carga  $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ , la banda localizada a 231 nm indica una transferencia de carga  $\text{Co}^{2+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  [168], las bandas localizadas en 252 y 269 nm corresponden a una transferencia de carga  $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  y una última localizada en 333 nm que es atribuida a transiciones interbanda. Sin embargo, esta última se encuentra desplazada a una longitud de onda menor en comparación con la banda presente en la ceria pura, sintetizada por precipitación, alrededor de 360 nm reportada en la literatura [141, 142, 143]; este desplazamiento puede ser atribuido a la presencia de cationes  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  en la red cristalina de la ceria incrementando el número de defectos y de cationes  $\text{Ce}^{3+}$  en la superficie. En las Figuras 3.15 y 3.16 se observa la evolución del espectro de los catalizadores de oro y paladio soportados a medida que se aumenta la temperatura desde temperatura ambiente,  $T_{\text{amb}}$ , hasta 400 °C durante el tratamiento térmico *in situ* con  $\text{H}_2$ . Dichos espectros corresponden a la evolución de la banda de resonancia plasmónica superficial (RPS) característica de materiales en estado metálico la cual es producto de la oscilación colectiva de los electrones libres en la banda de conducción, inducida por la radiación electromagnética incidente [144].

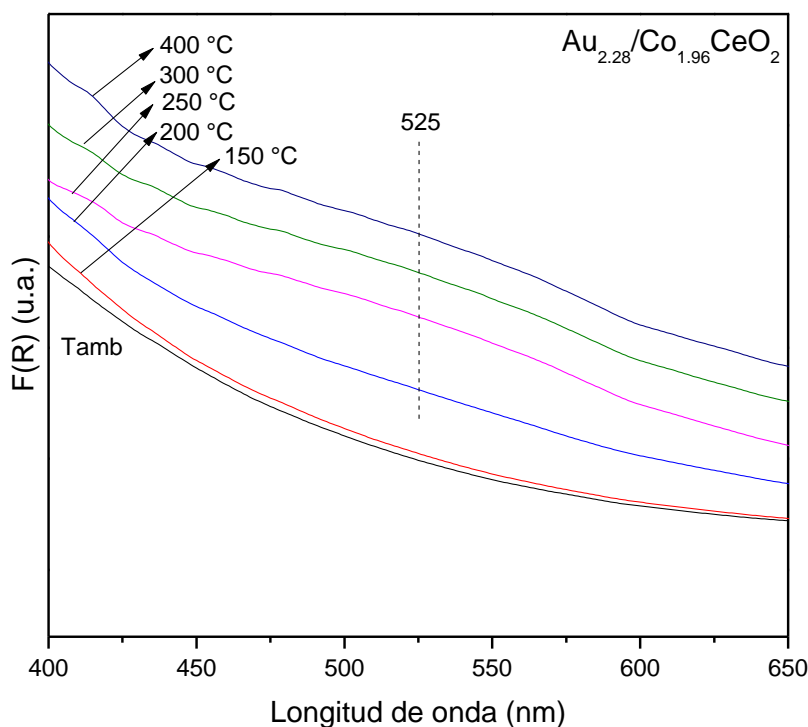


Figura 3.15. Espectro UV-visible del catalizador soportado de  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

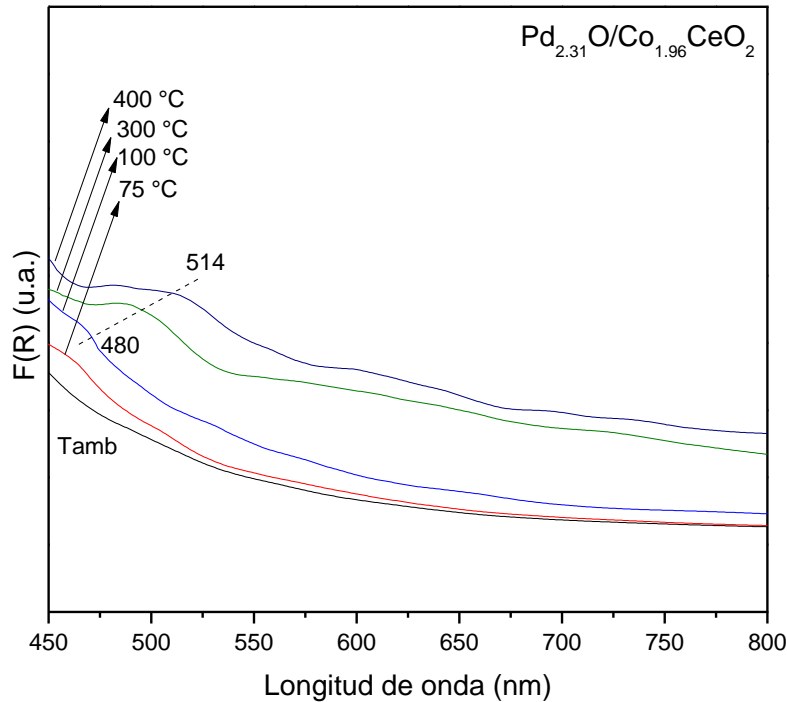


Figura 3.16. Espectro UV-visible del catalizador soportado de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

Con respecto al catalizador de  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, la banda de RPS se forma, con una baja intensidad, aproximadamente a 250 °C alrededor de los 525 nm y se mantiene a la misma intensidad hasta los 400 °C, dicha banda es característica de nanopartículas de  $\text{Au}^0$  [110]. Cabe recordar que la intensidad de la banda de resonancia plasmónica superficial depende de diversos factores como el contenido de oro, tamaño de partícula, morfología y el medio con el que interactúa [145], por lo que podría inferirse que no hubo un aumento significativo en el tamaño de partícula como se pudo observar en el análisis TEM.

Es importante destacar que la baja intensidad en la banda alrededor de 525 nm se debe a una posible existencia de especies de oro oxidado pueden deberse en parte a la transferencia de electrones desde las nanopartículas metálicas al soporte de Co-Ce, este es un fenómeno que se ha demostrado que tiene lugar en muchos sistemas catalíticos, incluidos los sistemas bimetálicos Au-Pd soportados en ceria [146] además se ha informado, que en la interface de las nanopartículas de oro con los grupos de ceria o nanopartículas muy pequeñas de Au ubicados cerca de una vacancia de oxígeno puede tener una carga positiva [147]. Por otra parte, Liu y col. [148] investigaron el sitio de unión más probable de oro soportado en ceria y descubrieron que los átomos de Au pueden ser oxidados por los átomos de Ce superficiales ( $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{\delta+}$  y  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ) a pesar de no haber una unión directa de Ce-Au. Si bien esta mayor presencia de especies oxidadas de oro no presentó una mejoría en la reacción de combustión de hollín sí lo fue en la oxidación de CO indicando que



las especies  $\text{Au}^{\delta+}$  son probablemente las especies más activas que  $\text{Au}^0$  para esta reacción. En cuanto al catalizador de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  (aunque en el tratamiento térmico *in situ* con  $\text{H}_2$  realizado en este análisis se obtuvo la reducción del paladio a  $\text{Pd}^0$  se mantiene etiquetado como paladio oxidado para su fácil identificación), se ha reportado que el paladio presenta una banda alrededor de 400 nm la cual se atribuye a la presencia de partículas de  $\text{Pd}^0$ , mientras una banda en 440 nm se puede atribuir a la presencia de partículas  $\text{PdO}$  [149]. Sin embargo, en la Figura 3.16 se observa la formación de una banda a 100 °C alrededor de 480 nm, que ha sido asociada a paladio metálico en otras investigaciones [150, 151], y presenta un corrimiento hacia 514 nm a 400 °C junto con un aumento de intensidad. Lo anterior podría indicar la formación y crecimiento de nanopartículas de  $\text{Pd}^0$ .

### *Espectroscopia XPS*

La caracterización de los catalizadores mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X fue empleada para obtener información sobre las especies oxidadas de Ce y la composición atómica en la superficie de estos. En la Tabla 3.6 se presentan las composiciones atómicas superficiales en porcentaje de los cuatro catalizadores analizados (previamente tratados térmicamente a 300 °C en un flujo de aire para los monometálicos). Se observa que el catalizador de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  presentó la composición superficial de Co más alta de 2.0% y la más baja de oxígeno de 94.1%, lo cual podría explicar su alto desempeño catalítico en la combustión de hollín asociado a un mayor número de vacancias de oxígeno.

Tabla 3.6. Composición atómica superficial determinada por XPS.

Catalizador	Composición atómica superficial (%)				
	O	Ce	Co	Pd	Au
$\text{CeO}_2$	97.5	2.5	-----	-----	-----
$\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$	95.9	2.9	1.2	-----	-----
$\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$	94.1	2.6	2.0	1.3	-----
$\text{Au}_{2.28}/\text{Ce}_{1.96}\text{-CeO}_2$	95.2	2.2	1.9	-----	0.7

Varios autores han reportado la complejidad de los espectros de Ce 3d en materiales basados en ceria [152, 153, 154], ya que los picos de energías de enlace, *binding energy* (BE), para el componente  $\text{Ce}^{4+}$  se superponen a los correspondientes a  $\text{Ce}^{3+}$ . Sin embargo, el pico bien definido alrededor de 918.2 eV es exclusivo de la especie  $\text{Ce}^{4+}$  [153, 154, 155]. Como una primera aproximación, en las Figuras 3.17 y 3.18 se realizó una deconvolución a los espectros del  $\text{CeO}_2$  y del  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  en la región de Ce 3d identificando a las especies

$Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ , y de acuerdo a Zong Hu y col. [156] la cantidad de iones  $Ce^{3+}$  en la superficie se puede determinar usando la siguiente relación:

$$C_{Ce^{3+}} = \frac{Ce^{3+}}{Ce^{3+} + Ce^{4+}}$$

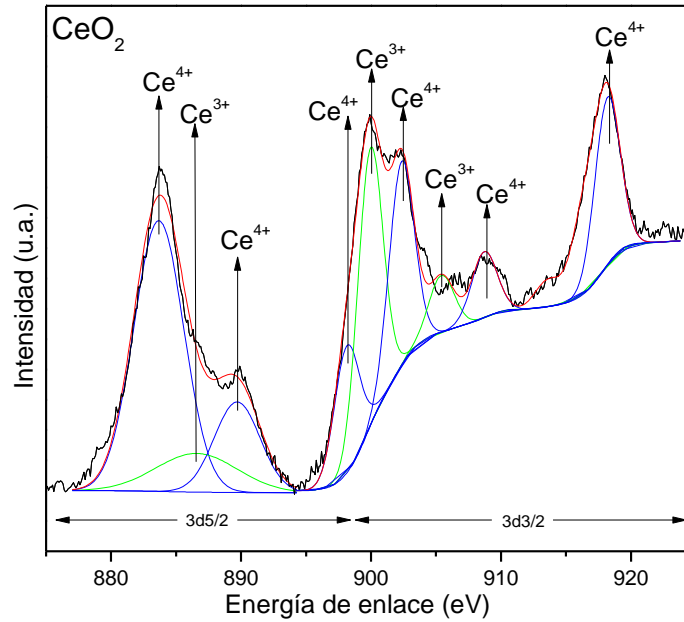


Figura 3.17. Espectros de XPS del  $CeO_2$  en las regiones de  $Ce 3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ .

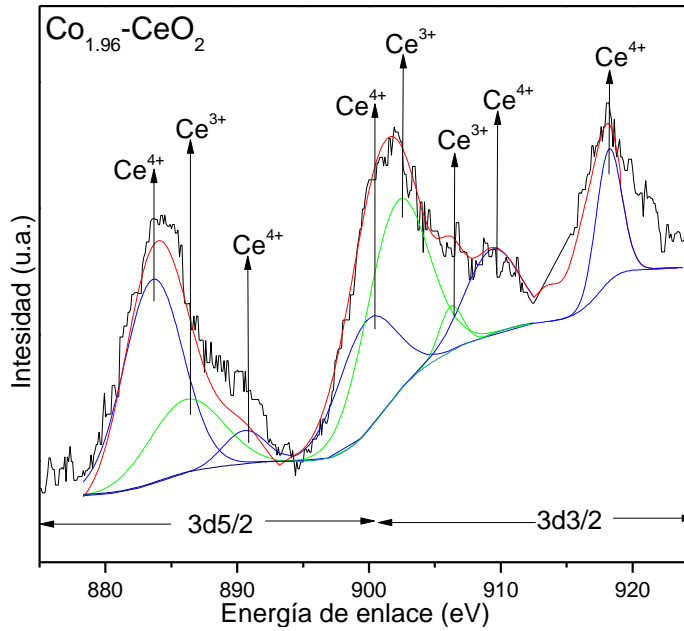


Figura 3.18. Espectros de XPS del  $Co_{1.96}-CeO_2$  en las regiones de  $Ce 3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ .

Se obtuvo que la concentración de iones  $\text{Ce}^{3+}$  en el  $\text{CeO}_2$  es del 24.1%, y se observa un aumento en el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  alcanzando una concentración del 37.1%. Esto indica una evidente modificación de las especies en superficie en la ceria, como se mostró en el análisis XRD. La concentración de especies  $\text{Ce}^{3+}$  puede estar correlacionado con las vacancias de oxígeno en la superficie, por lo tanto la incorporación de Co en la ceria propició un aumento de las vacancias de oxígeno, explicando la mejora en el desempeño catalítico en la combustión de hollín.

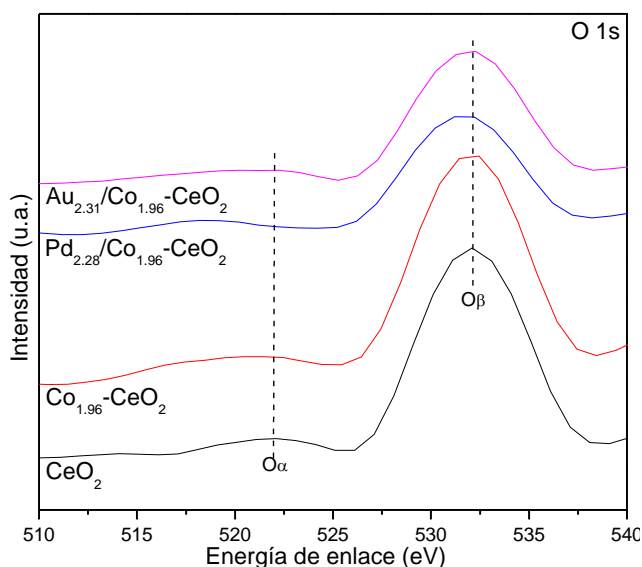


Figura 3.19. Espectros de XPS del  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_{1.96}\text{CeO}_2$  y monometálicos soportados en la región de O 1s.

Es importante también observar la región del espectro correspondiente al oxígeno, O 1s, la cual se muestra en la Figura 3.19. Se presentan dos picos, uno a 531.7 eV identificado como  $\text{O}_\beta$  el cual es asignado generalmente a vacancias de oxígeno, que son importantes para la estabilización de nanopartículas metálicas y promueven la actividad catalítica; y otro alrededor de 521.9 eV denotado como  $\text{O}_\alpha$  atribuido a los oxígenos de la red [156, 157]. En cada uno de los espectros se puede observar que la intensidad del pico de los  $\text{O}_\beta$  es considerablemente mayor que el de los  $\text{O}_\alpha$ , y de manera cualitativa se puede apreciar que el  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  presenta la mayor relación  $\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha$ , lo cual concuerda con el aumento de especies  $\text{Ce}^{3+}$ . En cuanto a los catalizadores de Au y PdO soportados se observa una menor relación  $\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha$ , lo que podría interpretarse como una disminución de las vacancias de oxígeno disponibles que se generaron con la incorporación de cobalto. Esto explicaría la reducción del desempeño catalítico en la combustión de hollín con el catalizador de  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  en comparación con el óxido mixto. En lo que se refiere al catalizador de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , en este podría haber una compensación de dicho efecto ya que se puede tener un aumento en vacancias de oxígeno pero propiciadas por la buena interacción

PdO-Ce, contribuyendo a la oxidación del paladio, lo que explica su alta actividad catalítica en la combustión de hollín. Cabe mencionar que las regiones correspondientes al Au 4f, Pd 3d y Co 2p no se muestran en este trabajo ya que presentaron muy baja intensidad y mucho ruido en los espectros debido a la baja concentración de estos elementos en cada una de las muestras, y la confiabilidad en el análisis de estos espectros es baja.

### 3.4 Caracterización espectroscópica DRIFT

Para investigar la reactividad de las especies en la superficie de los catalizadores soportados de Pd<sub>2.31</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y Au<sub>2.28</sub>/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y de los óxidos de Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> preparados, se llevaron a cabo estudios DRIFTS sobre estas muestras realizando una reacción *in situ* con hollín en contacto compacto, manteniendo la proporción hollín/catalizador 1:5 y diluyendo cada una de las mezclas de reacción con CeO<sub>2</sub>-comercial de Alfa Aesar (debido a su baja reactividad en comparación con la ceria sintetizada) con una proporción CeO<sub>2</sub>-comercial/mezcla de reacción de 5:1 con el objetivo de disminuir la coloración oscura de la muestra y así no presentar “ruido” en las señales de los espectros de IR. Antes de iniciar la reacción a temperatura programa se purgó el sistema con N<sub>2</sub> y se registró el espectro a 20 °C, seguido de esto se inició la reacción con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C y flujo de aire (21% de O<sub>2</sub>) de 100 mL/min, sin restar la señal de CO<sub>2</sub> en cada uno de los espectros, ya que se siguió la evolución del espectro de CO<sub>2</sub> gaseoso generado por la reacción a diferentes temperaturas, Figura 3.20.

Los resultados en la Figura 3.20 muestran los espectros de IR correspondientes al CO<sub>2</sub>, el cual presenta cuatro modos vibracionales, de los cuales uno es inactivo y dos degenerados. El modo vibracional activo es de tensión asimétrica y es el que se observa alrededor de un número de onda de 2342 cm<sup>-1</sup> [158]. A temperatura ambiente las muestras de CeO<sub>2</sub>, Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub>, Pd<sub>2.31</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y Au<sub>2.28</sub>/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> presentaron una banda de absorción de baja intensidad alrededor de 2360 cm<sup>-1</sup> perteneciente posiblemente al CO<sub>2</sub> producido por la reacción ya que estos presentaron actividad desde los 20 °C en las pruebas catalíticas de hollín, Figuras 3.4 y 3.8(a).

En los espectros obtenidos con el catalizador de CeO<sub>2</sub> se observa una banda a 2363 cm<sup>-1</sup> con mayor intensidad a 400 °C, esto concuerda con una temperatura aproximada a la T<sub>50</sub> de las pruebas catalíticas, y la intensidad disminuye a 500 °C esto debido a la ya baja producción de CO<sub>2</sub> a esta temperatura y no se debe olvidar que el experimento es en flujo continuo, lo que indica que el dióxido de carbono es continuamente removido de la celda de reacción, lo cual también disminuye la intensidad de la banda de absorción, ya que esta intensidad de absorción se ve afectada por el coeficiente de extinción molar el cual depende directamente de la concentración de la especie.

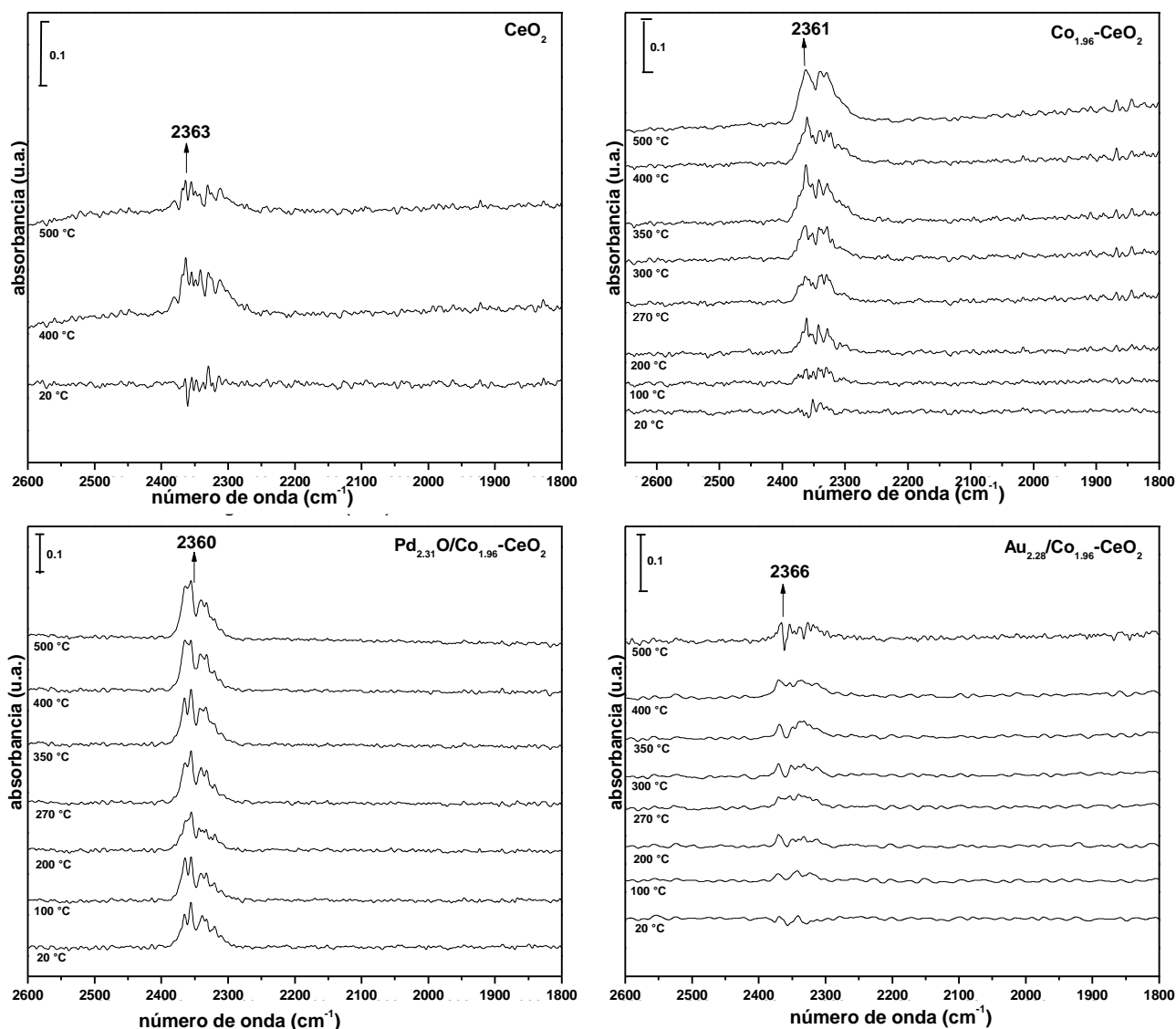


Figura 3.20. DRIFTS *in situ* con los catalizadores de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O/Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.28}\text{/Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , (región de  $\text{CO}_2$ ).

En el caso del catalizador de  $\text{Au}_{2.28}\text{/Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  se observa el aumento gradual hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$  de la banda de absorción a  $2366\text{ cm}^{-1}$ , aunque de muy baja intensidad, esto podría deberse a que se presenta una producción lenta de  $\text{CO}_2$  el cual es removido rápidamente de la cámara de reacción. A diferencia de los dos catalizadores anteriores, los espectros obtenidos con las muestras de  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Pd}_{2.31}\text{O/Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  presentaron intensidades considerablemente más altas a  $2361$  y  $2360\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esto corresponde a la alta actividad mostrada en las pruebas de combustión de hollín, destacando el catalizador de óxido de paladio soportado el cual desde temperatura ambiente y hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$  la

intensidad se mantuvo prácticamente constante, manteniendo una acelerada producción de  $\text{CO}_2$  generando así una alta concentración de este en la cámara de reacción.

Además de seguir la evolución de la banda de absorción del  $\text{CO}_2$ , es importante analizar la región del espectro donde se encuentran algunas bandas características atribuidas a las especies de carbonatos adsorbidos en la superficie catalítica, provenientes de  $\text{CO}$  producido en la combustión del hollín el cual es adsorbido en oxígenos superficiales (C-O) de forma mono y bidentada, que aparecieron en números de onda alrededor de 1540, 1519, 1496 y  $1338\text{ cm}^{-1}$ , como se muestra en la Figura 3.21. Las bandas entre 1560 y  $1540\text{ cm}^{-1}$  se asignan a carbonatos bidentados, mientras que las bandas en 1496, 1488, 1355, 1338, 1108 y  $1082\text{ cm}^{-1}$  corresponden a carbonatos monodentados [51, 159, 160]; y las bandas en 1519, 1508 y  $1418\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con carboxilatos inorgánicos provenientes posiblemente de la formación de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  adsorbido en átomos de Ce superficiales (C-Ce) [51, 160, 161]. En los espectros obtenidos con el  $\text{CeO}_2$  se observa que a temperatura ambiente hay presencia de carbonatos bidentados y carboxilatos inorgánicos, a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  aumenta la intensidad de la banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$  y aparecen nuevas bandas correspondientes a carbonatos mono y bidentados, al término de la reacción a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  las bandas en 1540 y  $1355\text{ cm}^{-1}$  disminuyen considerablemente y prevalecen las bandas en 1508 y  $1082\text{ cm}^{-1}$ .

En cuanto al óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  se observa que a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  hay un máximo en las bandas en 1560 y  $1540\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a carbonatos bidentados las cuales disminuyen rápidamente de intensidad arriba de  $270\text{ }^\circ\text{C}$  lo que sugiere que estas especies de carbonatos en la superficie del óxido mixto se desorben o descomponen transformándose en  $\text{CO}_2$ . Y a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  destacan las bandas a 1338 y  $1519\text{ cm}^{-1}$  propias de carbonatos monodentados y carboxilatos inorgánicos, respectivamente.

A diferencia de los óxidos anteriores, en los catalizadores soportados  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  no se presentan bandas correspondientes a carboxilatos inorgánicos, además, las bandas alrededor de 1540 y  $1496\text{ cm}^{-1}$  aparecen con muy baja intensidad, lo que podría indicarse que los carbonatos que pudieron haberse formado son rápidamente desorbidos o que reaccionan hasta formar  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  lo cual explica la alta reactividad de ambos catalizadores, especialmente el  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

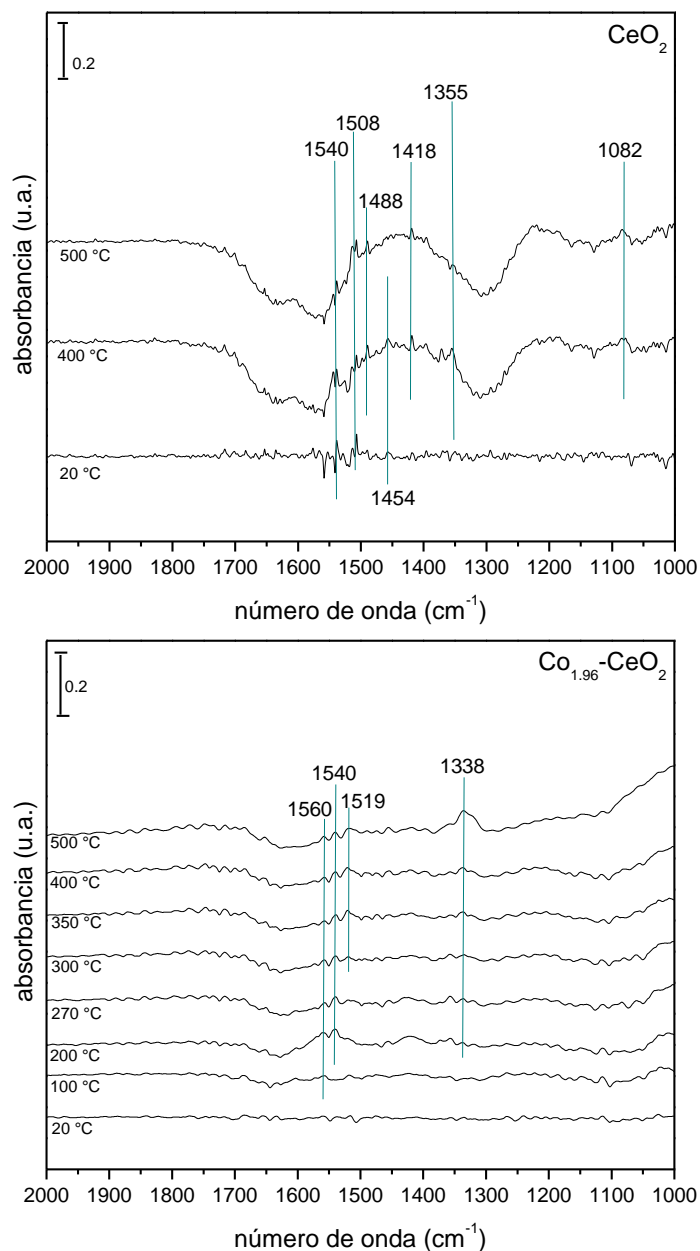


Figura 3.21. DRIFTS *in situ* con los catalizadores de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , (región de carbonatos).

Finalmente, los resultados anteriores evidencian que la formación de estas especies carbonatadas que actúan como intermediarios en la reacción de combustión del hollín son fundamentales. Sin embargo, es importante destacar que la banda que aparece alrededor de los  $1338\text{ cm}^{-1}$  está presente en los cuatro catalizadores y presenta una notable intensidad a los  $500\text{ °C}$ , lo que indica que las especies de carbonatos monodentados correspondientes con esta banda no fueron fáciles de desorber o descomponer, lo cual podría ser uno de los factores que contribuyen a la disminución de la actividad catalítica mostrada en las pruebas de estabilidad.

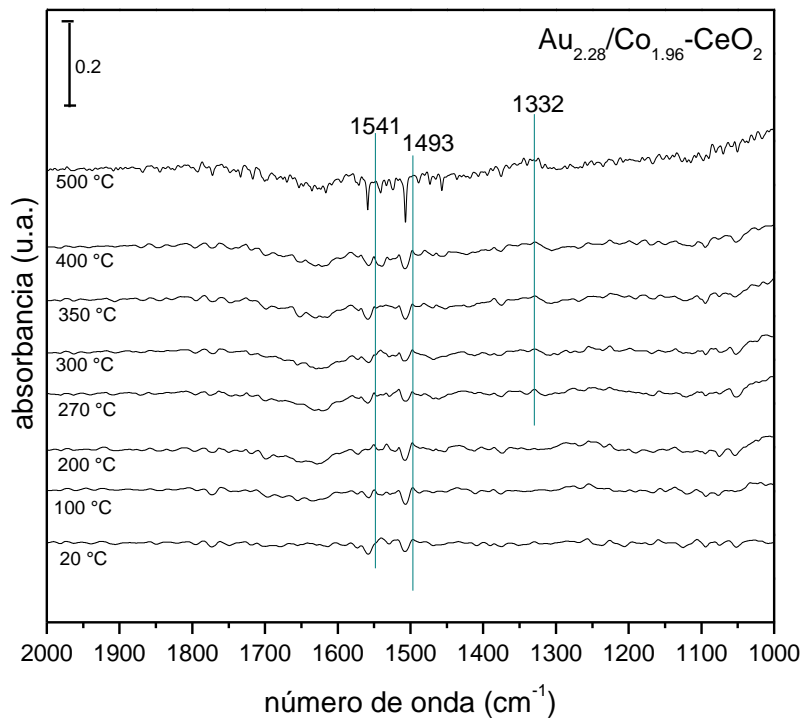
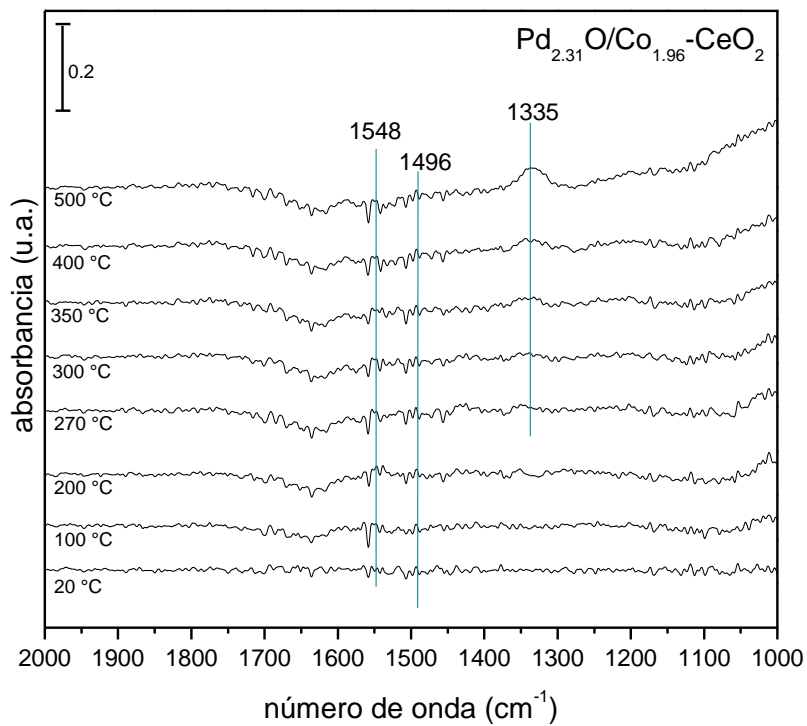


Figura 3.21 (continuación). DRIFTS *in situ* con los catalizadores de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , (región de carbonatos).



### 3.5 Discusión general

El método de preparación por precipitación y calcinación a 500 °C permitió la síntesis de nanocristales de CeO<sub>2</sub> con tamaños de partícula menores a 15 nm así como una superficie específica BET de 67 m<sup>2</sup>/g. Su desempeño catalítico en la combustión de hollín resultó mucho más eficiente alcanzando una temperatura al 50% de conversión de hollín, T<sub>50</sub>, a 338 °C en comparación con otros materiales basados en ceria, mostrados en el anexo I, además de una ceria comercial. La incorporación de cobalto por coprecipitación (calcinación a 500 °C) no implicó un cambio estructural significativo aumentando a 75 m<sup>2</sup>/g la superficie específica y manteniéndose la estructura tipo fluorita de la fase cerianita, constatando que el cobalto se encuentra dentro de la red cristalina y no migró hacia la superficie de la ceria, esto se entiende debido a la baja cantidad incorporada de cobalto, menor a la esperada, de acuerdo con el análisis EDS. Sin embargo, aún con cantidades bajas (menores al 3% en peso) sí se presentó una mejoría en el desempeño catalítico destacando el óxido mixto con carga del 1.96 %p/p identificado como Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> reduciendo la T<sub>50</sub> a 266 °C.

Con respecto a los catalizadores soportados sintetizados por depósito-precipitación con urea para el Au<sub>2.28</sub>/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y por impregnación incipiente para el Pd<sub>2.31</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> se obtuvieron cantidades depositadas de los metales de oro y paladio cercanas a lo esperado, tanto en los catalizadores monometálicos como en los bimetálicos; y de acuerdo con las micrografías analizadas de la caracterización por TEM se obtuvieron con el tratamiento térmico realizado a 300 °C en una atmósfera oxidante tamaños de partícula promedio de 3.6, 3.8 y 4.1 nm para los catalizadores Au<sub>2.28</sub>/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub>, Pd<sub>2.31</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y Au<sub>2.55</sub>-Pd<sub>1.96</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub>, respectivamente. En las pruebas catalíticas de combustión de hollín estos catalizadores no presentaron un desempeño catalítico más eficiente que el óxido mixto de Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub>, es decir, no se redujo más la T<sub>50</sub> y la conversión hacia CO<sub>2</sub> se mantuvo arriba del 99%, y cabe mencionar que el catalizador bimetálico fue el menos eficiente de estos catalizadores soportados ya que la T<sub>50</sub> aumentó hasta 297 °C, descartándolo así como un catalizador prometedor en la combustión de hollín para la presente investigación. Sin embargo, el catalizador que destacó como el más prometedor fue el Pd<sub>2.31</sub>O/Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> el cual presentó una conversión de hollín de prácticamente el 100% por debajo de los 350 °C y una rapidez de reacción notablemente más abrupta pasando del 4 al 99% de conversión de hollín a 273 °C, además de presentar una mejor estabilidad en comparación con los óxidos de cerio y Co-Ce.

En la Figura 3.22 se hace un resumen de los intervalos de temperatura en los cuales se presentan esencialmente el mayor efecto cinético de reacción y las T<sub>50</sub> presentadas por todos los catalizadores sintetizados en este trabajo comparándolos con la combustión no catalítica del hollín y con la T<sub>50</sub> alcanzada en contacto débil hollín-catalizador (línea

punteada). Entiéndase que mientras más pequeño es el rango de temperaturas mostrado más alta es la reactividad, donde el catalizador de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  presenta el intervalo más corto y los catalizadores de  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.55}\text{Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  los intervalos más largos. Cabe mencionar que las variaciones de la atmósfera gaseosa en el tratamiento térmico y secuencia de síntesis no fueron factores determinantes en la reactividad de los materiales catalíticos sintetizados.

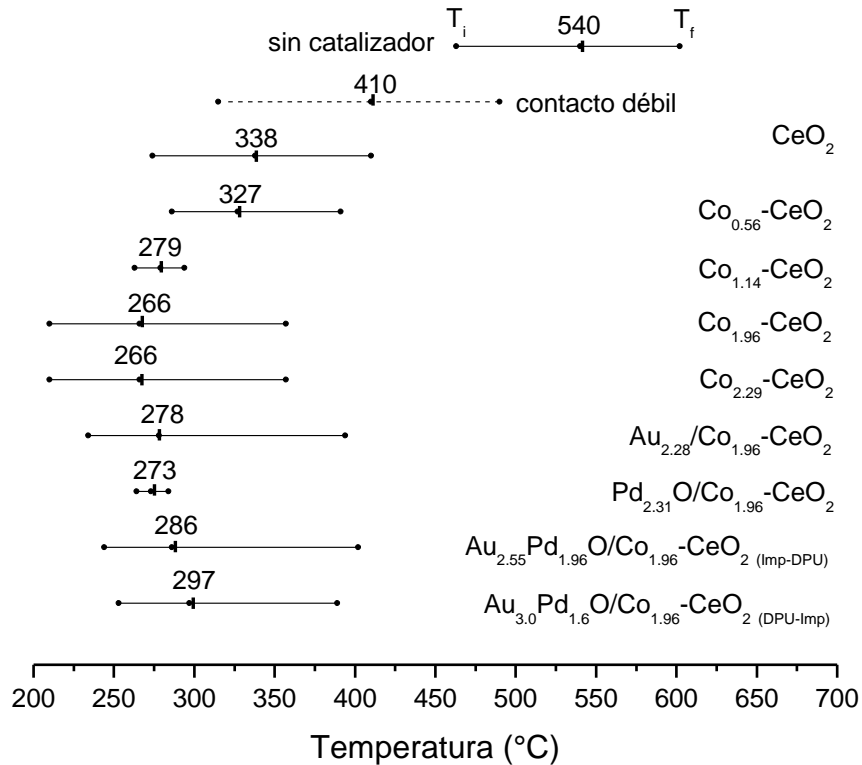


Figura 3.22. Intervalos de temperatura en los cuales presentaron el mayor efecto cinético los materiales catalíticos sintetizados en contacto compacto y el hollín sin catalizador, los valores corresponden a la T<sub>50</sub>.

En contraste al desempeño observado en la combustión de hollín, el catalizador de oro soportado presentó la reactividad considerablemente más alta en la oxidación de CO con una conversión del 75% de este a 25 °C, el catalizador bimetalico presentó una reactividad más parecido a la del catalizador de óxido de paladio. Estos resultados junto con los de las pruebas con hollín dejan claro que la combinación Au-Pd u Au-PdO no presentan ninguna mejora y resulta ser inhibitoria de las propiedades catalíticas respecto a las de sus contrapartes monometálicas.

En las pruebas de DRIFTS *in situ* se destacó la importancia de la formación de carbonatos durante la reacción de combustión de hollín los cuales fungen como intermediarios, y se

observó que los catalizadores más reactivos presentaron bajas intensidades de las bandas de absorción correspondientes a estos carbonatos que indica una fácil desorción de estos y rápida conversión a CO<sub>2</sub>, además se pudo deducir que la presencia de carbonatos monodentados adsorbidos a 500 °C, específicamente alrededor de 1338 cm<sup>-1</sup>, podrían ser uno de los factores que disminuyen la reactividad mostrada en las pruebas de estabilidad.

Los espectros de XPS indicaron que la mejora de la actividad catalítica del CeO<sub>2</sub> con la incorporación de cobalto y el depósito de nanopartículas de oro y paladio está relacionada con un aumento de cationes Ce<sup>3+</sup>, que promueve la movilidad de oxígeno en la red y mejora el proceso redox Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup>.

Es posible producir cantidades relativamente altas de CO durante la combustión no catalítica del hollín porque las cantidades de oxígeno en el aire pueden agotarse rápidamente, pero la formación de CO causaría un problema ambiental adicional. Sin embargo, el oxígeno altamente móvil, que se presenta en los catalizadores de Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> y Pd<sub>2.31</sub>O/ Co<sub>1.96</sub>-CeO<sub>2</sub> principalmente, puede ofrecer un aumento de la cantidad de oxígeno, lo que disminuye la cantidad de CO y aumenta la producción de CO<sub>2</sub> como se vio reflejado en las mayores selectividades hacia éste en las pruebas de combustión de hollín. Por lo tanto, este tipo de óxidos mixtos y nanopartículas soportadas en estos, con alta movilidad de oxígeno, pueden ser muy importantes en reacciones de oxidación catalítica.

## CONCLUSIONES

La modificación del óxido de cerio con cobalto provocó cambios estructurales principalmente en el incremento de la superficie específica BET y disminución en el parámetro de celda, lo que conllevó a un aumento importante en la actividad catalítica en la combustión de hollín siendo el más destacable el óxido mixto  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $T_{50}$  a 266 °C. Esto puede ser atribuido al incremento en la capacidad de almacenamiento de oxígeno, como se corroboró en el análisis por XPS, y por ende un incremento en la capacidad de intercambio de oxígeno disociado y oxígenos de la red del óxido mixto a causa de los defectos estructurales originados. Asimismo, se observó que el método de preparación por coprecipitación, aunque es un método sencillo, no es recomendable para la incorporación de cobalto en la ceria ya que se pierde una cantidad considerable de material como se mostró con el análisis EDS.

Los catalizadores monometálicos soportados de oro y óxido de paladio, sintetizados por DPU e impregnación incipiente respectivamente, si bien no disminuyeron la temperatura para el 50% de conversión de hollín sí presentaron una mejor estabilidad en los ciclos de uso. El análisis DRIFTS *in situ* mostró que puede deberse a la fácil desorción de especies de carbonatos mono y bidentados formados como intermediarios de reacción, liberando sitios activos para la disociación del  $\text{O}_2$ .

En cuanto a la combustión de hollín el catalizador de  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  resultó ser el más prometedor debido a su elevada actividad, alcanzando una conversión cercana al 100% a 273 °C, donde los resultados de XPS y UV-Vis indicaron que el paladio podría promover un aumento en la capacidad de disociación de oxígeno. Con respecto a la oxidación de monóxido de carbono, el catalizador de  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  presentó el mejor desempeño gracias a la oxidación parcial del Au por su interacción con el soporte. Y la combinación bimetalica de  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  no mostró efectos que promovieran un aumento en el desempeño catalítico, tanto para la combustión de hollín como para la oxidación de CO en comparación de los catalizadores monometálicos, además de que la secuencia de síntesis tampoco fue un factor importante para su desempeño catalítico.

El material seleccionado como el más prometedor dentro de los sintetizados en esta investigación, fue el  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  ya que si bien no superó el desempeño del catalizador de oro en la oxidación de CO presenta una actividad aceptable dentro del rango de temperatura en el que se trabaja en la combustión de hollín, recordando además que en los gases de escape de motores a diésel (principal fuente de emisión de hollín y CO) se tiene la presencia de material particulado, monóxido de carbono, entre otros.

## REFERENCIAS

- [1] Martínez, E. *Contaminación atmosférica*. Universidad de Castilla-La Mancha. ISBN8484273245, pag. 13, 2004
- [2] Legorreta, J. *La grave contaminación atmosférica de la ciudad de México*. Revista Ciencias, ISSN:0187-6376, no. 22, 1991
- [3] Aire CDMX. *¿Quién contamina el aire de la ZMVM?*. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZKBhnmI=%27>. [Consultado en febrero 2020].
- [4] Organización Mundial de la Salud. *Calidad del aire y salud*. [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Mayo 2018, [consultado en febrero 2020]
- [5] Organización Mundial de la Salud. *Contaminación del aire de interiores y salud*. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>. Mayo 2018, [consultado en febrero 2020]
- [6] Berenguer, M. *Nota técnica de prevención 243: Ambientes cerrados: calidad del aire*. <http://www.insht.es>, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. España, 1989. [consultado en febrero 2020]
- [7] Mendell, J. *Risk factors in heating, ventilating, and air-conditioning systems for occupant symptoms in US office buildings: the US EPA BASE study*. *Indoor Air*, 18, pp. 301-316, 2008
- [8] EPA-U.S. Environmental Protection Agency. *How Carbon Monoxide affects the way we live and breathe*. 2000, <http://www.epa.gov/air/urbanair/co>. [consultado en marzo 2020]
- [9] EPA-U.S. Environmental Protection Agency. *Particulate matter (PM) pollution*. <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>. [consultado en agosto 2017]
- [10] Ramanathan, V. *Global dimming by air pollution and global warming by greenhouse gases: global and regional perspectives*. no. 2006, pp. 1-10, 2007
- [11] Prasad, R. *A review on diesel soot emission, its effect and control*. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* Vol. 5 no. 2, pp. 69-86, 2011
- [12] Shuang, L. *Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review*. *Journal of rare earths*, vol. 33, no. 6, pp. 567, 2015
- [13] Rangaswamy, A. *Rare earth metal doped CeO<sub>2</sub>-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperaturas*. *Journal of rare earths*, vol. 33, no. 11, pp. 1162, 2015
- [14] Zarazaga, F. *Interacción de distintos tipos de hollín con CO<sub>2</sub>*. Universidad de Zaragoza, Centro Politécnico Superior, TAZ-PFC-2010-040, 2010
- [15] Setten-van, B. *Science and technology of catalytic diesel particulate filters*. *Catalysis Reviews - Science and Technology*, vol. 43-44, 2001

- [16] Deutschmann, O. *Catalytic technology for soot and gaseous pollution control*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010
- [17] World Health Organization. *Air Quality Guidelines*. <http://www.euro.who.int/Document/E90038>, 2005, [consultado en marzo 2020]
- [18] Kirchen, P. *Exhaust-stream and in-cylinder measurements and analysis of the soot emissions from a common rail diesel engine using two fuels*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2010
- [19] Schraml, S. *Simultaneous measurement of soot mass concentration and primary particle size in the exhaust of a DI diesel engine by time-resolved laser-induced incandescence*. (TIRE-LII), SAE paper, 1999
- [20] Konstandopoulos, A. *Handbook of combustion: catalytic technology for soot and gaseous pollution control*. vol. 2, no. X, 2010
- [21] Peralta, M. *Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diésel: estabilidad de catalizadores*. Universidad Nacional del Litoral, UNL, 2008
- [22] Stanmore, B. *Oxidation of carbon by NO<sub>x</sub>, with particular reference to NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O*, *Fuel*. vol. 87, 2008
- [23] Smith, I. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. Kluwer Academic Publishers, 1991
- [24] Neeft, J. *Kinetics of the oxidation of diesel soot*. *Fuel*, vol. 76, no. 12, 1997
- [25] Campbell, P. *The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon-oxygen reaction*. *Combustion and Flame*, vol. 154, 2008
- [26] Retailleau, L. *Catalytic oxidation of a diesel soot formed in the presence of a cerium additive. I. characterization of the cerium fraction using magnetic susceptibility and temperature programmed desorption*. *Energy & Fuels*, vol. 18, no. 3, 2004
- [27] Teraoka, Y. *Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzed by perovskite-type oxides*. *Applied Catalysis B Environmental*, no. 5, 1995
- [28] Shuang, L. *Soot oxidation over CeO<sub>2</sub> and Ag/CeO<sub>2</sub>: factors determining the catalyst activity and stability during reaction*. *Journal of Catalysis*, no. 337, pp. 188-198, 2016
- [29] Shangguan, F. *Kinetics of soot—O<sub>2</sub>, soot—NO and soot—O<sub>2</sub>—NO reactions over spinel-type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 1997
- [30] Bensaid, S. *CeO<sub>2</sub> catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: the importance of the soot-catalyst contact conditions*. *Catalysis today*, no. 216, pp. 57-63, 2013
- [31] Di Sarli, V. *Catalytic diesel particulate filters with highly dispersed ceria: effect of the soot-catalyst contact on the regeneration performance*. *Applied catalysis B: environmental*, 2016

- [32] Fundación Crana. *Monóxido de carbono*. Fundación Centro de Recursos Ambientales de Navarra, [http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion\\_3/monaxido-carbono](http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion_3/monaxido-carbono) [consultado en febrero 2020]
- [33] Gardini, D. *Visualizing the mobility of silver during catalytic soot oxidation*. *Appl. Catal. B. Environ.*, vol. 183, pp. 28-36, 2016
- [34] Knozinger, H. *Heterogeneous catalysis and solid materials*. *Ullmann's encycl. Ind Chem.*, pp. 2-110, 2009
- [35] Bond, G. *Catalysis by gold*. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 41, no. 3-4, pp. 319-388, 1999
- [36] Sadezky, A. *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*. *Carbon*, vol. 43, no. 8, 2005
- [37] Lox, E. *Deactivation of Co, K catalysts during catalytic combustion of diesel soot: Influence of the support*. *Studies Surf. Sci. Catal.*, vol. 71, no. 291, 1991
- [38] Ciambelli, *Catalytic combustion of carbon particulate*. *Catal. Today*, vol. 17, no. 71, 1993
- [39] Lowe, A. *Soot oxidation on supported catalysts: Effects of pretreatment at high temperatures*. *Appl. Catal.*, vol. 66, pp. L11, 1990
- [40] Ponzi, M. *Diesel soot combustion. KNO<sub>3</sub> and KOH catalysts supported on zirconia*. *React Kinet Catal Lett* 94, pp. 91-98, 2008
- [41] Querini, C. *Catalytic combustion of diesel soot particles. Activity and characterization of Co/MgO and Co,K/MgO catalysts*. *Applied Catálisis B.*, vol. 15, no. 5, 1998
- [42] Querini, C. *Catalytic diesel soot elimination on Co-K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Reaction mechanism and the effect of NO addition*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 130, pp. 731-736, 2000
- [43] Mims, C. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. Kluwer Academic Publishers, 1991
- [44] Neeft, J. *Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot*. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. vol. 64, pp. 295-302, 1996
- [45] Stanmore, B. *The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models*. *Carbon*, vol. 39, 2001
- [46] Mariana, S. *Síntesis y caracterización de nanocatalizadores bimetálicos Au-Pd soportados en TiO<sub>2</sub>; y su desempeño catalítico en la reacción de oxidación de monóxido de carbono y combustión de hollín*. Tesis licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2019
- [47] Mirna, R. *Catalizadores bimetálicos basados en oro y soportados en óxidos metálicos para la combustión de hollín*. Tesis maestría, Facultad de Química UNAM, 2018
- [48] Krishna, K. *Potential rare earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O<sub>2</sub>*. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 75, pp. 189-200, 2007

- [49] Gotte, A. *Molecular dynamics study of oxygen self-diffusion in reduced CeO<sub>2</sub>*. *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1421-1427, 2007
- [50] Trovarelli, A. *Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts*. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 323-324, pp. 584-591, 2001
- [51] Binet, C. *IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states*. *Catalysis Today*, vol. 50, pp. 207-225, 1999
- [52] Bueno-López, A. *Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La<sup>3+</sup>-doped CeO<sub>2</sub>*. *Journal of Catalysis*, vol. 230, pp. 237-248, 2005
- [53] Atribak, I. *Thermally stable ceria-zirconia catalysts for soot oxidation by O<sub>2</sub>*. *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 250-255, 2008
- [54] Trovarelli, A. *Ceria catalysts at nanoscale: How do crystal shapes shape catalysis?*. *ASC Catalysis*, vol. 7, pp. 4716-4735, 2017
- [55] Fino, D. *A review on the catalytic combustion of soot in diesel particulate filters for automotive applications: from powder catalysis to structured reactors*. *Applied catalysis A: general*, vol. 509, pp. 75-96, 2016
- [56] Ren, Z. *Morphology-dependent properties of Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts for the Water-Gas Shift reaction*. *Catalysts*, vol. 7, pp. 1-12, 2017
- [57] Zhou, X. *Processing of nanometer-scale CeO<sub>2</sub> particles*. *Chemistry of materials*, vol. 15(2), pp. 378-382, 2003
- [58] Taniguchi, T. *Tuning growth modes of ceria-based nanocubes by a hydrothermal method*. *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 3754-3760, 2011
- [59] Bueno-López, A. *Diesel soot combustion ceria catalysts*. *Applied catalysis B: Environmental*, vol. 146, pp. 1-11, 2014
- [60] Leandro, F. *Washcoating of cordierite honeycomb with ceria-copper mixed oxides for catalytic diesel soot combustion*. *Process Safety and Environmental Protection*, in press, 2016
- [61] Leandro, F. *Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite*. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, pp. 694-701, 2014
- [62] Aneggi, E. *Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*. *Catalysis Today*, vol. 114, pp. 40-47, 2006
- [63] Aneggi, E. *Ceria-based formulations for catalysts for diesel soot combustion*. *Catalytic Science Series, Catalysis by Ceria and Related Materials*, pp. 565-621, 2013
- [64] Liang, Q. *Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation*. *Catal. Today*, vol. 139, pp. 113-118, 2008
- [65] Atribak, I. *New insights into the performance of ceria-zirconia mixed oxides as soot combustion catalysts. Identification of the role of "active oxygen" production*. *Catal. Today*, vol. 176, pp. 404-408, 2011



- [66] Kang, M. *Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> composite catalysts*. Applied Catalysis A, vol. 251, pp. 143-156, 2003
- [67] Harrison, P. *Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate*. Chem. Eng. J. vol. 95, pp. 47-55, 2003
- [68] Dhakad, M. *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation*. Catal. Today, vol. 132, pp. 188-193, 2008
- [69] Luo, J. *Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation*. J. Catal. vol. 254, pp. 310-324, 2008
- [70] Yu-Yao, Y. *Ceria in Automotive Exhaust Catalysts*. J. Catal. vol. 106, pp. 307-310, 1987
- [71] Shekhtman, S. *CO multipulse TAP studies of 2% Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst: Influence of catalyst pretreatment and temperature on the number of active sites observed*. Journal of Catalysis, vol. 253, pp. 303-311, 2008
- [72] Haruta, M. *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide*. J. Catal., vol. 115, pp. 301-309, 1989
- [73] Venezia, A. *Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts*. J. Phys. Chem. B, vol. 109, pp. 2821-2827, 2005
- [74] Li, C. *Dioxygen adsorption on well-outgassed and partially reduced cerium oxide studied by FT-IR*. J. Am. Chem. Soc. vol. 111, pp. 7683-7687, 1989
- [75] Rossignol, S. *Effect of the preparation method on the properties of zirconia-ceria materials*. J. Mater. Chem., vol. 9, pp. 1615-1620, 1999
- [76] Liu, F. *RSC Advances*. R. Soc. Chemistry, vol. 4, pp. 1-27, 2014
- [77] Anderson, J. *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press, vol. 5, pp. 83-176, 2011
- [78] Liu, X. *Au-Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation*. ChemComm, vol. 27, pp. 3187-3189, 2008
- [79] Labhsetwar, N. *Perovskite-type catalytic materials for environmental applications*. Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 16, no. 3, pp. 1-13, 2015
- [80] Haruta, M. *Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C*. Chem. Lett., vol. 16, no. 2, pp. 405-408, 1987
- [81] Mohamed, A. *Frontiers in Gold Chemistry*. Inorganics, vol. 3, no. 3, pp. 370-373, 2016
- [82] Janssens, T. *Catalytic activity of Au nanoparticles Au is usually viewed as an inert metal, but surprisingly it has been found*. Nanotoday, vol. 2, pp. 14-18, 2007
- [83] Zanella, R. *Aplicación de los nanomateriales en catálisis*. MundoNano, vol. 7, no. 12, pp. 66-82, 2014

- [84] Kim, D. *Synergism between Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> in the low temperature oxidation of propene*. Catal. Lett., vol. 98, pp. 11–15, 2004
- [85] Zanella, R. *Actividad y estabilidad temporal en la reacción de oxidación de CO*. Nano Mex., pp. 11–13, 2011
- [86] Zanella, R. *Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples*. Catal. Today, vol. 107–108, pp. 768–777, 2005
- [87] Meilin, J. *Preparation of Au/CeO<sub>2</sub> catalyst and its catalytic performance for HCHO oxidation*. Journal of Rare Earths, vol. 26, pp. 528-531, 2008
- [88] Huang, X. *Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 90, pp. 224-232, 2009
- [89] Wu, Y. *Au-metal oxide support interface as catalytic active sites*. Catalysis Science & Technology, vol. 3, pp. 2881-2891, 2013
- [90] Sciré, S. *Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO*. Appl. Catal. B: Environ., vol. 101, pp. 109-117, 2010
- [91] Li, J. *Effect of preparation method on the catalytic activity of Au/CeO<sub>2</sub> for VOCs oxidation*. Rare earths, vol. 28, pp. 547-551, 2010
- [92] Zhu, H. *CO oxidation at low temperature over Pd supported on CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite oxide*. Catal. Today, vol. 126, pp. 382-386, 2007
- [93] Fornasiero, P. *Redox Behavior of High-Surface-Area Rh-, Pt-, and Pd-Loaded Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Mixed Oxide*. J. Catal., vol. 182, pp. 56-69, 1999
- [94] Anderson, J. *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press, London, pp. 285-297, 2005
- [95] Fernandez-García, M. *Influence of Ceria on Pd Activity for the CO+O<sub>2</sub> Reaction*. J. Catal., vol. 187, pp. 474-485, 1999
- [96] Abbet, S. *Pd<sub>1</sub>/MgO(100): a model system in nanocatalysis*. Surf. Sci., vol. 514, pp. 249-255, 2002
- [97] Yang, Y. *Vapor phase synthesis of supported Pd, Au, and unsupported bimetallic nanoparticle catalysts for CO oxidation*. Catal. Comm., vol. 7, pp.281-284, 2006
- [98] Pozdnyakova, O. *Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO<sub>2</sub> under reaction conditions, suggested reaction mechanism*. J. Catal., vol. 237, pp. 17-18, 2006
- [99] Shen, W. *The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation*. Appl. Catal. A, vol. 213, pp.225-232, 2001
- [100] Shen, M. *Pd/Support Interface-Promoted Pd-Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Automobile Three-Way Catalysts: Studying the Dynamic Oxygen Storage Capacity and CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and NO Conversion*. J. Phys. Chem. C, vol. 113, pp. 3212-3221, 2009

- [101] Blaser, H. *Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis*. J. Mol. Catal. A Chem., vol. 173, pp. 3–18, 2001
- [102] Liu, J. *A Linear Scaling Relation for CO Oxidation on CeO<sub>2</sub>-Supported Pd*. J. Am. Chem. Soc., vol. 140, pp. 4580–4587, 2018
- [103] Su, S. *A study of the dynamics of Pd oxidation and PdO reduction by H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>*. Journal of Catalysis, vol. 176, pp. 125-131, 1998
- [104] Datye, A. *Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\rightleftharpoons$ PdO transformation on alumina supports*. App.Catal. A, vol. 198, pp. 179-188, 2001
- [105] Ribeiro, F. *Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts*. Journal of Catalysis, vol. 146, p. 537, 1994
- [106] Yang, S. *Methane combustion over supported palladium catalysts I. Reactivity and active phase*. Applied Catalysis B, vol. 28, p. 223, 2000
- [107] Dan, I. *Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> Enache*. Science Catalysts, pp. 311-362, 2006
- [108] Mingshu, C. *The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold*. Science, vol. 310, pp. 291-293, 2005
- [109] Molina, L. *Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au*. Appl. Catal. A Gen., vol. 291, pp. 21–31, 2005
- [110] Wang, A. *Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts*. J. Catal., vol. 308, pp. 258–271, 2013
- [111] Gao, F. *The Critical Role of Contiguous Pd Atoms CO Oxidation over AuPd (100) from Ultrahigh Vacuum to Near- Atmospheric Pressures*. J. Am. Chem. Soc., vol. 131, pp. 5734–5735, 2009
- [112] Kolli, N. *Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties*. J. Catal., vol. 297, pp. 79–92, 2013
- [113] Edwards, J. *Au–Pd supported nanocrystals as catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*. Green Chem., vol. 10, pp. 388–394, 2008
- [114] Dhakada, M. *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CeO<sub>2</sub> mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation*, Catalysis Today, vol. 132, pp. 188-193, 2008
- [115] Zanella, R. *Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO<sub>2</sub> during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea*. Appl. Catal. A Gen., vol 291, no. 1-2, pp. 62-72, 2005
- [116] Tsubota, S. *Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO<sub>2</sub> and the structure sensitivity in low-Temperature oxidation of CO*. Stud. Surf. Sci. Catal., 91, 1995
- [117] The Cary Company. PRINTEX® U Powder - RCG, Carbon Black for Inks, Polymers & Coatings. Part #: 24W214. <https://www.thecarycompany.com/carbon-black-printex-u-powder-24w214>, 2020

- [118] Peralta, M. *Catalytic combustion of diesel soot: Experimental design for laboratory testing*, Chemical Engineering Journal 152, pp. 234-241, 2009
- [119] Gregg, S. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, San Diego, 1995
- [120] Busca, G. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, Amsterdam: Elsevier B.V. 2014
- [121] Lowell, S. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface and Area, Pore size and Density*, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004
- [122] Díaz, B. Enrique, *Síntesis y caracterización de nanoalambres con composiciones y propiedades microestructurales y magnéticas diseñadas*. Tesis Doctoral, Facultad de ciencias Físico matemáticas UANL, 2014
- [123] Boris, I. *CATALYST CHARACTERIZATION: Physical Techniques for Solid Materials*, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC, First Edition, pp. 510-550, 1994
- [124] Pielaszek, J. *X-ray diffraction from nanostructured materials*. Science & Technology, 8, p. 127-143, 2004
- [125] Hollander & Jolly, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Chem. Res., 3:6, pp 193-200, 1970
- [126] Mello, S. *Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 36 Num. 4, pp. 425-434, 1997
- [127] Jeyanthi, C. *Electrochemical and structural analysis of the RE<sup>3+</sup>: CeO<sub>2</sub> nanopowders from combustion synthesis*. J. Alloys Compd, vol. 614, pp. 118-125, 2014
- [128] Lou, Y. *Low-temperature CO oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based catalysts: Significant promoting effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst*. Appl. Catal. B, vol. 146, pp. 43-49, 2014
- [129] García, T. *Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route*. Appl. Catal. A, vol. 386, pp. 16-27, 2010
- [130] Alfa Aesar. *Cerium(IV) oxide, nanopowder, 99.5% min (REO)*. <https://www.alfa.com/en/catalog/044960/>, [consultado en marzo 2020]
- [131] Thommes, M. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, vol.87, no.9-10, pp.1051–1069, 2015
- [132] Kurajica, S. *High Surface Area Ceria Nanoparticles via Hydrothermal Synthesis Experiment Design*. Journal of Nanomaterials, vol. 3, pp. 1-8, 2016
- [133] Faria, P. *Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds*. Chemosphere, vol. 74, pp. 818–824, 2009.
- [134] Zanella, R. *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*. J. Catal., vol. 222, pp. 357–367, 2004
- [135] Harris, D. *Quantitative Chemical Analysis*. 4ta ed. USA, 1995

- [136] Agostini, G. *Preparation of supported Pd catalysts: From the Pd precursor solution to the deposited Pd<sup>2+</sup> phase*. Langmuir, vol. 26, pp. 11204–11211, 2010
- [137] Inui, T. *Gasification of active carbon by iron-based composite catalysts for obtaining directly a gas of optional h<sub>2</sub>co ratio time*. Carbon N. Y., vol. 23, pp. 193–208, 1984
- [138] Choudhary, T. *CO-Free Fuel Processing for Fuel Cell Applications*. Catal. Today, vol. 77, pp. 65–78, 2002
- [139] Haruta, M. *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. CAT. TECH., vol. 6, 2002
- [140] Remediakis, I. *CO Oxidation on Rutile-Supported Au Nanoparticles*. Heterogeneous Catalysis, vol. 44, pp. 1824–1826, 2005
- [141] Gamboa-Rosales, N. *Effect of Au in Au–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst during oxygen-enhanced water gas shift*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, Issue 42, pp. 19408-19417, 2016
- [142] Mukherjee, D. *CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 197, pp. 105-115, 2016
- [143] Katta, L. *Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 101, pp. 101-108, 2010
- [144] Mukherjee, S. *Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H<sub>2</sub> on Au*. NanoLett, vol. 40, p. 30, 2012
- [145] Kelly, K. *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. J. Phys. Chem. B, vol. 107, pp. 668-677, 2003
- [146] Thill, A. *Key Role Played by Metallic Nanoparticles on the Ceria Reduction*. J. Phys. Chem. C, vol. 121, pp. 25323–25332, 2017
- [147] Guzmán, J. *Catalysis by Supported Gold: Correlation between Catalytic Activity for CO Oxidation and Oxidation States of Gold*. J. Am. Chem. Soc., vol. 126, pp. 2672-2683, 2004
- [148] Liu, Z. *Origin and Activity of Oxidized Gold in Water-Gas-Shift Catalysis*. Phys. Rev. Lett. 94, pp. 196102, 2005
- [149] Leong, K. *Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO<sub>2</sub> for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity*. Beilstein J. Nanotechnol, vol. 6, pp. 428-437, 2015
- [150] Lee, Y. *Anodic aluminum oxide supported Pd@CeO<sub>2</sub> catalyst for organic gas pollutants removal with an enhanced performance*. Catalysis Today, In press, corrected proof, 2019
- [151] Liu, R. *Physically and chemically mixed TiO<sub>2</sub>-supported Pd and Au catalysts: unexpected synergistic effects on selective hydrogenation of citral in supercritical CO<sub>2</sub>*. J. Catal., vol. 269, pp. 191-200, 2010
- [152] Burroughs, P. *Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., vol. 17, pp. 1686-1698, 1976

- [153] Liu, G. *Electronic and Chemical Properties of Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>(111) Surfaces: Photoemission, XANES, Density-Functional, and NO<sub>2</sub> Adsorption Studies*. J. Phys. Chem. B., vol. 105, pp. 7762-7770, 2001
- [154] Larese, C. *Effects of CePO<sub>4</sub> on the oxygen storage and release properties of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> solid solution*. J. Catal., vol. 226, pp. 443-456, 2004
- [155] Del Ángel, G. *Toluene combustion on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared from boehmite and cerium nitrate*. Journal of Molecular Catalysis A: Chem., vol. 281, pp. 173-178, 2008
- [156] Hu, Z. *Effect of Ceria Crystal Plane on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/Ceria for CO and Propane Oxidation*. ACS Catal. vol. 6, pp. 2265-2279, 2016
- [157] López, J. *The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation*. Appl. Catal. B, vol. 174-175, pp. 403-412, 2015
- [158] Fernández, G. *Determinación estructural*. Academia Minas, Centro Universitario, 2014, <http://www.quimicaorganica.net/espectro-infrarrojo-dioxido-de-carbono.html> [consultado en abril 2020]
- [159] Li, C. *Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy*. J. Chem. Soc., vol. 85, pp. 929-943, 1989
- [160] Bera, P. *Comparative in situ DRIFTS-MS study of <sup>12</sup>CO- and <sup>13</sup>CO-TPR on CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst*. J. Phys. Chem. C, vol. 113, pp. 10689-10695, 2009
- [161] Trovarelli, A. *Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials*. Catal. Rev., vol. 38, pp. 439-520, 1996
- [162] Liang, Q. *Selective oxidation of soot over Cu doped ceria/ceria-zirconia catalysts*. Catal. Commun., vol. 9, pp. 202-206, 2008
- [163] Aouad, S. *Reactivity of Ru-based catalysts in the oxidation of propene and carbon black*. Catalysis Today, vol. 119, pp. 273-277, 2007
- [164] Reddy, B. *Copper promoted ceria-zirconia based bimetallic catalysts for low temperature soot oxidation*. Catal. Comm., vol. 10, pp. 1350-1353, 2009
- [165] Lamonier, J. *Combustion of Carbon Black Catalyzed by Transition Metal-Promoted Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions*. Kinet. Catal., vol. 45, pp. 429-435
- [166] Flouty, R. *Role of molybdenum against ceria sulphur poisoning in the combustion of soot particles and the oxidation of propene*. Appl. Catal. B, vol. 46, pp. 145-153, 2003
- [167] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-International Centre for Diffraction Data (ICDD). 42-1467 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 2020
- [168] Saranya, J. *Cobalt-doped cerium oxide nanoparticles: Enhanced photo catalytic activity under UV and visible light irradiation*. Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 26, pp.218-224, 2014

# **ANEXOS**

## Anexo I. Actividad catalítica de catalizadores basados en ceria en la combustión de hollín.

En la siguiente tabla se resumen los principales resultados que muestran la actividad catalítica (temperatura al 50% de conversión de hollín,  $T_m$ ) para distintas formulaciones de ceria dopada con metales u óxidos metálicos, junto con sus respectivas condiciones experimentales. Información extraída y adaptada de: Aneggi, E. *Ceria-based formulations for catalysts for diesel soot combustion*. Catalytic Science Series, Catalysis by Ceria and Related Materials, pp. 565-621, 2013

sample	Aging temperature (°C)	Soot/catalysts ratio (type of contact) of soot type	O <sub>2</sub> (%)	T <sub>m</sub> (°C)
Co/CeO <sub>2</sub>	400	1:20 (tight) real	6	300
20%Ag/CeO <sub>2</sub>	500	1:20 (tight) MA7	20	308
Cu-Ce	500	1:10 (tight) Printex U	9.5	324
5%Ag/CeO <sub>2</sub>	500	1:20 (tight) Printex U	20	334
1.5%Ru/CeO <sub>2</sub>	600	1:4 (tight) N330	20	345
0.05Mn/Ce	500	1:20 (tight) N330	20	346
12%Co,4.5%K/CeO <sub>2</sub>	400	1:20 (tight) real	6	350
7%K/CeO <sub>2</sub>	450	1:20 (tight) real	6	350
1Mo1000CeO <sub>2</sub>	500	1:4 (tight) N330	20	354
Cu-Ce (1:9)	500	1:10 (tight) Printex U	10	356
10%K/Ce <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	800	1:10 (tight) Printex U	10	359
KOH(4.5)/CeO <sub>2</sub>	400	1:5 (tight) Printex U	20	360
10%Cs/CeO <sub>2</sub>	500	1:20 (tight) Printex U	6	360
CuO(5%)CoO(5%)/CeO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	500	1:4 (tight) Printex U	20	363
Cu-Ce-Zr	500	1:10 (tight) Printex U	9.5	365



## Anexo I. (Continuación)

sample	Aging temperature (°C)	Soot/catalysts ratio (type of contact) of soot type	O <sub>2</sub> (%)	T <sub>m</sub> (°C)
22%Ba,7%K/CeO <sub>2</sub>	400	1:20 (tight) Printex U	6	365
Mn-Ce (1:9)	500	1:10 (tight) Printex U	10	368
7%K/Ce	400	1:20 (tight) real	6	369
10%K/Ce	500	1:20 (tight) Printex U	6	370
10%Cs/Ce	750	1:20 (tight) Printex U	6	370
5%Ag/CeO <sub>2</sub>	750	1:20 (tight) Printex U	20	371
CeO <sub>2</sub> +4.5%K	400	1:20 (tight) real	6	375
CeO <sub>2</sub> +10%K	600	1:10 (tight) Printex U	10	375
10%K/CeO <sub>2</sub>	750	1:20 (tight) Printex U	6	377
1%Cr/99%CeO <sub>2</sub>	650	1:9 (tight) Printex U	10	377
10%Rb/Ce	750	1:20 (tight) Printex U	6	378
Cu-Ce	800	1:10 (tight) Printex U	9.5	378
10%Rb/Ce	500	1:20 (tight) Printex U	6	380
Cu-Ce-Zr	800	1:10 (tight) Printex U	9.5	384
CuO(5%)-NiO (5%)/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	500	1:4 (tight) Printex U	20	388

## Anexo I. (Continuación)

sample	Aging temperature (°C)	Soot/catalysts ratio (type contact) of soot type	O <sub>2</sub> (%)	T <sub>m</sub> (°C)
22%Ba,7%K/CeO <sub>2</sub>	400	1:20 (tight) Printex U	6	365
5%Ag/Ce	700	1:20 (tight) CB Sigma	20	415
3%Cu/Ce <sub>10</sub> Zr <sub>80</sub> Y <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	250	1:4 (tight) N330	20	421
10%K/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	600	1:10 (loose) Printex U	10	396
10%K/CeO <sub>2</sub>	600	1:10 (loose) Printex U	10	398
10%K/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	800	1:10 (loose) Printex U	10	455
5%Ag/Ce	500	1:20 (loose) Printex U	20	460
CeO <sub>2</sub> +5%Ru	600	1:4 (loose) N330	20	490
5%Ag/Ce	750	1:20 (loose) Printex U	20	494
Cu-Ce	500	1:10 (loose) Printex U	9.5	496
Mn-Ce (1:9)	500	1:10 (loose) Printex U	10	503
Cu-Ce-Zr	500	1:10 (loose) Printex U	9.5	505
Cu-Ce	800	1:10 (loose) Printex U	9.5	519
Cu-Ce (1:9)	500	1:10 (loose) Printex U	10	522
Cu-Ce-Zr	800	1:10 (loose) Printex U	9.5	526
5%Ag/Ce	700	1:20 (loose) CB Sigma	20	528
10%K/CeO <sub>2</sub>	800	1:10 (loose) Printex U	10	545

## Anexo II. Algoritmo de cálculo de conversión de CO y hollín.

### Combustión de hollín

A continuación se presenta el algoritmo de cálculo correspondiente a la conversión para la combustión de hollín el cual se realizó calculando el área total bajo la curva de los gráficos de conteos totales de CO y CO<sub>2</sub> del análisis cromatográfico, considerando ese total como el 100% y obteniendo el porcentaje acumulado a cada temperatura en que se hizo un registro de los conteos cada 5 min, recordando que este 100% no corresponde a los mg totales de hollín empleados inicialmente debido a que no se contabiliza el efluente entre cada inyección al cromatógrafo. Sin embargo, es una buena aproximación y la temperatura al 50% de combustión (T<sub>50</sub>) no se modifica.

$$\begin{aligned} \text{conteo}_{total} &= \text{conteo}_{CO_{totales}} + \text{conteo}_{CO_2_{totales}} \\ \text{conversión}_{hollín}(\%) &= \frac{(\text{conteo}_{COTx} + \text{conteo}_{CO_2Tx})}{\text{conteo}_{total}} (100) \end{aligned}$$

Donde,

$\text{conteo}_{COTx}$ : conteo registrado de CO a la temperatura x, cada 10 °C

$\text{conteo}_{CO_2Tx}$ : conteo registrado de CO<sub>2</sub> a la temperatura x, cada 10 °C

$X_{hollín}(\%)$ : conversión de hollín a la temperatura x

### Oxidación de CO

Para el cálculo del avance de reacción de CO partimos de una concentración inicial registrada como conteos iniciales en el análisis cromatográfico, previamente medida antes de iniciada la reacción catalítica. Durante la reacción se registraron los conteos de CO a cada temperatura los cuales fueron restados del total de conteos iniciales y divididos sobre estos mismos, es decir:

$$X_{CO}(\%) = \frac{(\text{conteo}_{CO_{inicial}} - \text{conteo}_{COTx})}{\text{conteo}_{CO_{inicial}}} (100)$$

### ANEXO III. Cálculo del parámetro de celda $a_0$

Sabiendo que para las redes cúbicas, la distancia entre planos de índices hkl vale:

$$d_{hkl} = a_0(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$$

para los planos (200) se tiene:

$$d_{(200)} = a_0/2 = 2.8025 \text{ \AA}$$

de donde el parámetro de celda es

$$a_0 = 5.605 \text{ \AA}$$

Resumiendo así los siguientes valores para cada familia de planos cristalinos y el valor promedio resultante para el  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

Tabla 3.7. Valores de distancias interplanares y parámetros de celda obtenidos del análisis XRD.

índices klm	CeO <sub>2</sub>		Co <sub>1.96</sub> -CeO <sub>2</sub>	
	d <sub>hkl</sub> (Å)	a <sub>0</sub> (Å)	d <sub>hkl</sub> (Å)	a <sub>0</sub> (Å)
(111)	3.2315	5.5971	3.1156	5.3963
(200)	2.8025	5.6049	2.6987	5.3974
(220)	1.9911	5.6317	1.9082	5.3972
(311)	1.6966	5.6269	1.6267	5.3952
(222)	1.6277	5.6385	1.5589	5.4002
(400)	1.4083	5.6334	1.3502	5.4006
(331)	1.2238	5.3346	1.2387	5.3994
(420)	1.1951	5.3447	1.2068	5.3969
	promedio	<b>5.5515</b>	promedio	<b>5.3979</b>

#### Anexo IV. Transformada rápida de Fourier de las nanopartículas de los catalizadores: $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ , $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ y $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$

Debido al poco contraste obtenido en las micrografías de HRTEM fue difícil identificar las nanopartículas mono y bimetalicas soportadas, así que se hizo uso de la herramienta FFTIR incluida en el software *Digital Micrograph* con la cual se puede visualizar el patrón de difracción correspondiente a una zona seleccionada (recuadro en rojo mostrado en las siguientes micrografías). Para poder constatar que se trataba de los patrones de difracción propios de cada elemento se midieron las distancias interplanares obtenidas y se compararon con las reportadas, partiendo como referencia el  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

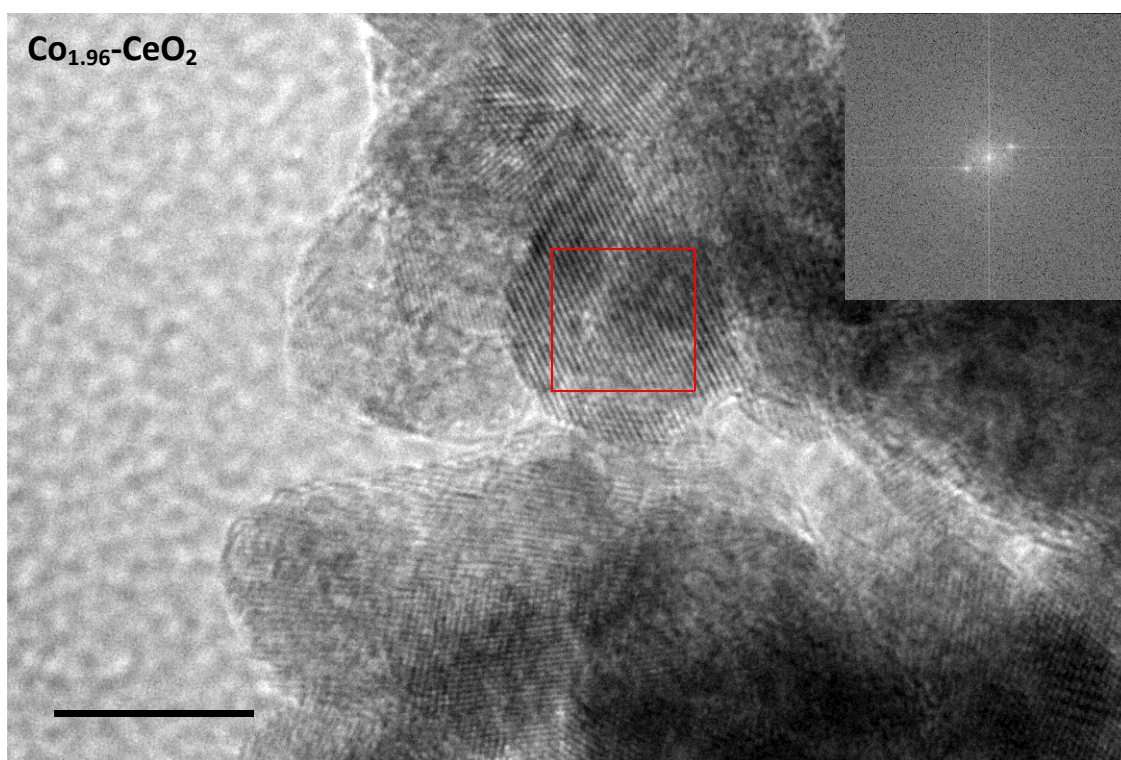


Figura 3.23. Transformada Rápida de Fourier (FFT) obtenidos a partir de las micrografías de los catalizadores  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

Anexo IV (continuación).

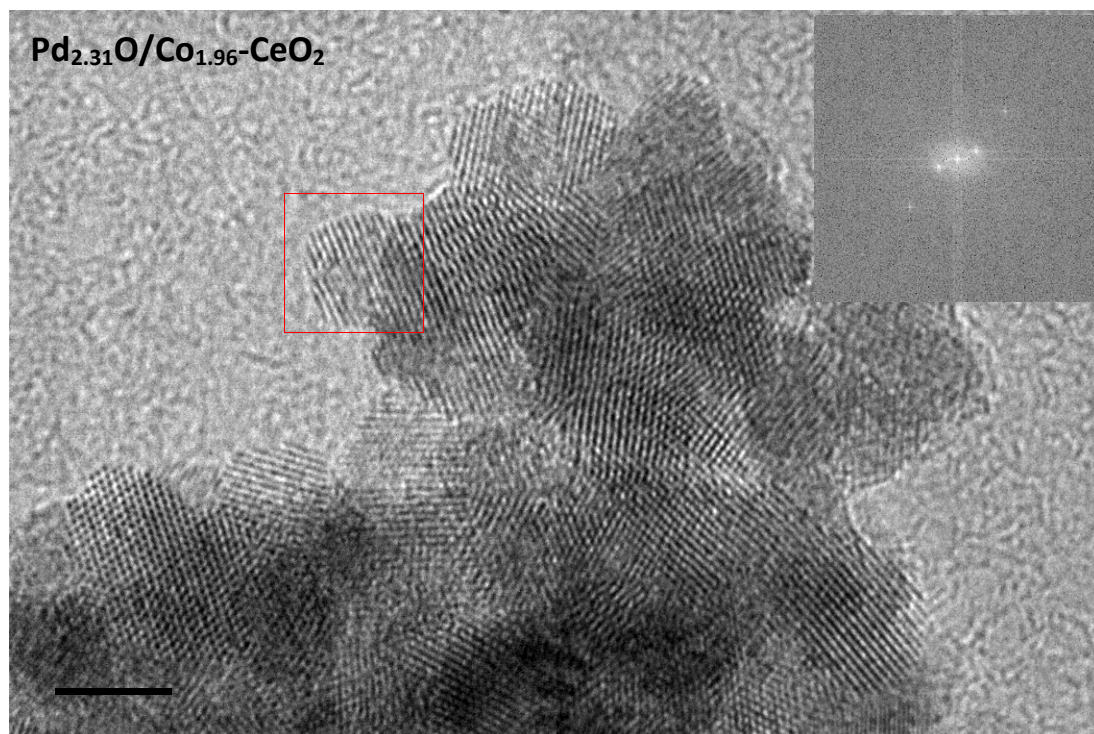
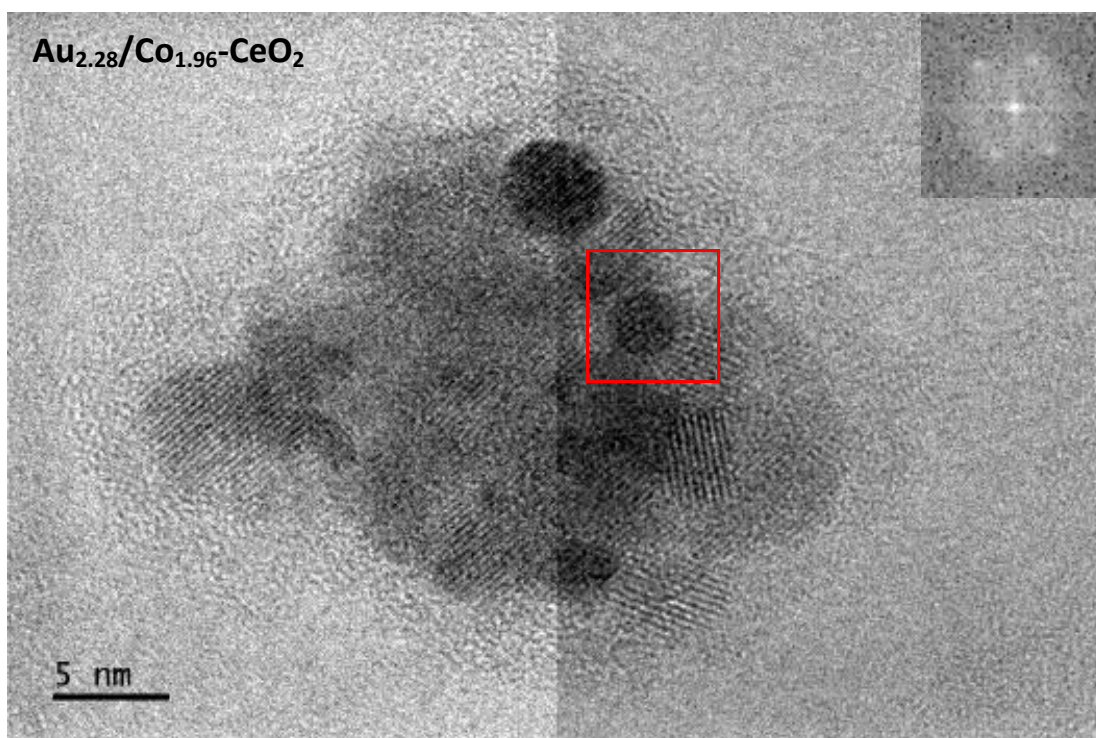


Figura 3.23 (continuación). Transformada Rápida de Fourier (FFT) obtenidos a partir de las micrografías de los catalizadores  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .

#### Anexo IV (continuación).

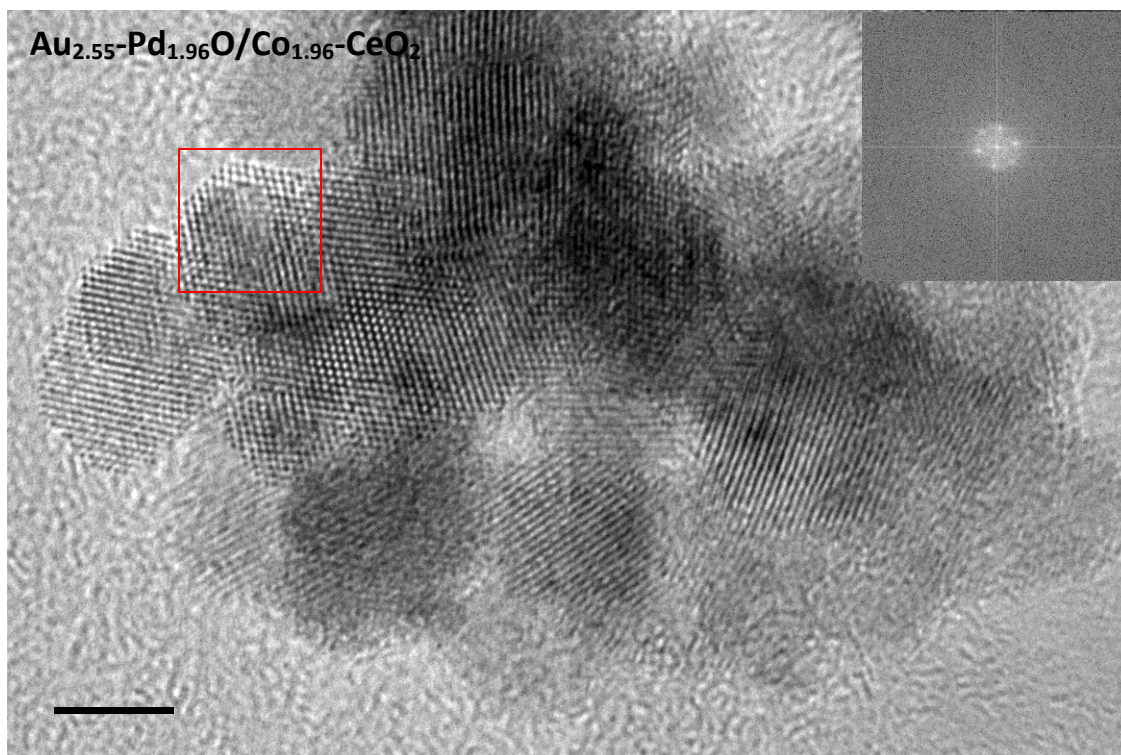


Figura 3.23 (continuación). Transformada Rápida de Fourier (FFT) obtenidos a partir de las micrografías de los catalizadores  $\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Au}_{2.28}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Pd}_{2.31}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$  y  $\text{Au}_{2.55}\text{-Pd}_{1.96}\text{O}/\text{Co}_{1.96}\text{-CeO}_2$ .