



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Propiedades de catalizadores Cu-Pt soportados en barras y cubos
de CeO₂: Efecto de la morfología del soporte.

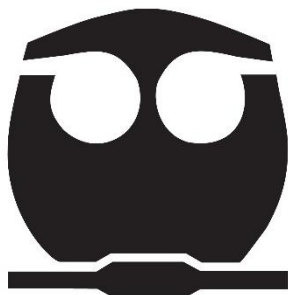
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Químico

P R E S E N T A:

Luis Antonio López Rodríguez



Ciudad de México 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Profesor: Dra. María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón

Vocal: Profesor: Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

Secretario: Profesor: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

Suplente 1 Profesor: Dra. Tania Ariadna García Mejía

Suplente 2 Profesor: M. en C. Arturo Antonio García Figueroa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales 9 y 112. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.

Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, Ciudad de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Diego Daniel González Araiza

SUSTENTANTE:

Luis Antonio López Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

A la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme las puertas de sus recintos y permitirme desarrollarme tanto académica como personalmente.

A la Facultad de Química por brindarme las herramientas necesarias para desarrollarme profesionalmente.

Al Instituto de Física de la UNAM, lugar en donde se desarrolló el presente trabajo.

Al CONACyT por la beca otorgada como Ayudante de Investigador SNI.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, tutor principal de este trabajo. Le agradezco la confianza de haberme brindado este proyecto, así como su instrucción en mi crecimiento académico y personal.

A los miembros del jurado: Dra. María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón, Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba y Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero. Les agradezco enormemente la asesoría brindada para el correcto desarrollo en la escritura del presente trabajo, así como su compromiso como jurado. Asimismo, a los dos sinodales suplentes: Dra. Tania Ariadna García Mejía y M. en C. Arturo Antonio García Figueroa por su disposición a participar en el examen

Al M. en C. Diego Daniel González Araiza, supervisor técnico que me ayudó en todo momento a lo largo de este proceso, le agradezco la asesoría en el desarrollo del proyecto y su alto compromiso.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés, por la asesoría brindada en el laboratorio para aprender todo lo necesario para desarrollar este proyecto.

Al Laboratorio Central de Microscopia del IF-UNAM y a las personas que me auxiliaron en la preparación de muestras y toma de micrografías SEM y TEM: Arq. Diego A. Quiterio

Vargas, Fis. Roberto Hernández Reyes, Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, M. en C. Manuel Aguilar Franco y al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala.

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

A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas, por su apoyo en la obtención de espectros Raman, así como por su asesoría en dicha técnica.

A mis compañeros de laboratorio: Diana Griselda Arcos Álvaro, Hugo Lara García, Juan Felipe Espino Ruiz y Melissa Méndez Galván, por su asesoría en temas concernientes al desarrollo del proyecto, así como por su amistad y compañía. Asimismo, al Sr. Pedro Huidobro Galán, por su gran apoyo en el laboratorio y por su amistad.

Figura 1.1. Representación de la demanda energética para la calefacción y refrigeración, transporte y electricidad.....	5
Figura 1.2. Distribución del suministro de energías primarias en el año 2017	6
Figura 1.3. Demanda anual de hidrógeno desde 1980 hasta 2018	8
Figura 1.4. Diagrama energético de reacción en ausencia y presencia de un catalizador. .	11
Figura 1.5. Arreglo cristalino del CeO ₂ . En amarillo se muestran los cationes Ce ⁴⁺ y en rojo los aniones O ²⁻	14
Figura 1.6. Tipos de nanopartículas bimetálicas: (a) aleación, (b) intermetálico, (c) heterodímeros, (d)núcleo-coraza, (e) multi núcleo-coraza, (f) múltiples materiales núcleo recubiertos por un solo material coraza	18
Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de ceria nanoestructurada.....	23
Figura 2.2. Sistema de reacción empleado en las pruebas catalíticas en la descomposición de metanol.	34
Figura 3.1. Espectro EDS representativo de los catalizadores soportados 4Cu-1Pt/Ce-m .	37
Figura 3.2. Micrografía SEM representativa donde se realizó el análisis EDS en los catalizadores soportados calcinados 4Cu-1Pt/Ce-p.	38
Figura 3.3. Micrografías SEM representativas del soporte CeO ₂ con morfología de barras.	40
Figura 3.4. Histograma de distribución de los tamaños de las barras (ancho y largo) en el soporte calcinado Ce-r.	41
Figura 3.5. Micrografías SEM representativas del soporte CeO ₂ con morfología de cubos.	41
Figura 3.6. Histograma de distribución de la longitud de arista de los cubos en el soporte calcinado Ce-c.	42

Figura 3.7. Micrografías TEM representativas del soporte CeO ₂ con morfología de poliedros.	43
Figura 3.8. Histograma de distribución de tamaño de partícula de los poliedros en el soporte calcinado Ce-p.	43
Figura 3.9. Imágenes típicas por microscopia TEM de catalizadores calcinados: A) Cu/Ce-p y B) Cu/Ce-c.	44
Figura 3.10. Histograma de distribución de tamaño de partícula en el catalizador calcinado: A) Cu/Ce-p, y B) Cu/Ce-c.	45
Figura 3.11. Imagen típica por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-r.	46
Figura 3.12. Histogramas de distribución de la longitud A), y del ancho B) de las barras en el catalizador calcinado Cu/Ce-r.	46
Figura 3.13. Imágenes típicas por microscopia TEM de catalizadores calcinados: A) Pt/Ce-p, B) Py/Ce-c.	47
Figura 3.14. Histogramas de distribución de tamaño de partícula en catalizadores calcinados: A) Pt/Ce-p y B) Pt/Ce-c.	47
Figura 3.15. Imagen típica por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Pt/Ce-r.	48
Figura 3.16. Histograma de distribución de la longitud y el ancho de las barras en el catalizador calcinado Pt/Ce-r.	48
Figura 3.17. Imagen típica por microscopia TEM de catalizadores calcinado 4Cu-1Pt/Ce-m. a) Soportado en poliedros, b) Soportados en cubos de ceria.	49
Figura 3.18. Histogramas de distribución de tamaño de partícula en catalizadores bimetálicos calcinados: a) 4Cu-1Pt/Ce-p, b) 4Cu-1Pt/Ce-c.	49
Figura 3.19. Imagen típica por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado 4Cu-1Pt/Ce-r.....	49
Figura 3.20. Histograma de distribución de la longitud y el ancho de las barras en el catalizador calcinado 4Cu-1Pt/Ce-r.....	50

Figura 3.21. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores calcinados: (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m. En el inserto se muestra la región del CuO o del Pt.	51
Figura 3.22. Espectros Raman normalizados de los soportes calcinados, Ce-p, Ce-r y Ce-c.	55
Figura 3.23. Espectros Raman normalizados de los catalizadores, A) Cu/Ce-m, B) Pt/Ce-m y C) Cu-Pt/Ce-m.....	57
Figura 3.24. Perfiles de reducción H ₂ -TPR de los soportes de CeO ₂ calcinados.....	59
Figura 3.25. Perfiles de reducción H ₂ -TPR de los catalizadores M/Ce-m calcinados: (A) a la misma escala, (B) Cu/Ce-m, (C) Pt/Ce-m y (D) 4Cu-1Pt/Ce-m	61
Figura 3.26. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de los carbonilos: (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m.....	65
Figura 3.27. Conversión de metanol en función de la temperatura de reacción en catalizadores reducidos <i>in-situ</i> : (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m.....	68
Figura 3.28. Evolución del rendimiento a H ₂ en función de la temperatura de reacción en los catalizadores reducidos <i>in-situ</i> : (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m.	69
Figura 3.29. Conversión de metanol en función del tiempo de reacción (24 h/350 °C) de los catalizadores soportados reducidos <i>in-situ</i> : (A) Cu/Ce-m y Pt/Ce-m y (B) 4Cu-1Pt/Ce-m	72
Figura 3.30. Rendimiento a H ₂ en función del tiempo de reacción (24 h/350 °C) de los catalizadores soportados: (A) Pt/Ce-m y (B) 4Cu-1Pt/Ce-m	73
Figura A.1. Representación gráfica de la Ley de Bragg.....	84
Figura A.2. Interacción del haz de electrones con la muestra.....	85
Figura A.3. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC.....	88
Figura A.4. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman.....	90
Figura A.5. Mecanismos que generan el espectro infrarrojo de un sólido	91
Figura A.6. Esquema típico de un cromatógrafo de gases	93

Tabla 1.1. Posibles rutas de reacción del metanol en procesos catalíticos.	10
Tabla 2.1. Condiciones del proceso hidrotermal para la síntesis de los soportes de CeO ₂ .	23
Tabla 2.2. Contenido metálico (% en peso) de los catalizadores soportados	24
Tabla 3.1. Composición metálica (% en peso) determinada mediante análisis EDS y área específica de los catalizadores calcinados: Cu/Ce-m, Pt/Ce-m y 4Cu-1Pt/Ce-m.....	39
Tabla 3.2. Dimensiones promedio de las nanoestructuras de CeO ₂ en los soportes y catalizadores soportados calcinados	45
Tabla 3.3. Tamaño de cristalito y parámetro de red del CeO ₂ en los soportes y en los catalizadores calcinados.	53
Tabla 3.4. Posición de las bandas Raman (cm ⁻¹) e intensidades relativas I _{2TA} /I _{F2g} e I _D /I _{F2g} de los soportes calcinados, Ce-p, Ce-r y Ce-c.	55
Tabla 3.5. Posición de las bandas Raman (cm ⁻¹) e intensidades relativas I _{2TA} /I _{F2g} e I _D /I _{F2g} de los catalizadores soportados, Cu/Ce-m, Pt/Ce-m y Cu-Pt/Ce-m	58
Tabla 3.6. Análisis cuantitativo del consumo de H ₂ en los perfiles de reducción de los catalizadores soportados	63
Tabla 3.7. Rendimiento a H ₂ en función de la temperatura de reacción de catalizadores reducidos mono y bimetálicos	71

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SIGLAS

θ	Ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red cristalina
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs
ΔH	Entalpía de reacción
a	Parámetro de red
A_i	Área bajo la curva en el perfil de reducción de la muestra i
A_{xi}	Área bajo el pico del compuesto i de un cromatograma
BET	Modelo Brunauer, Emmett y Teller
Ce_2O_3	Sesquióxido de cerio
CeO_2	Óxido de cerio (IV), Ceria
CH_3OH	Metanol
CNLQ	Combustibles Líquidos Neutros en Carbono
d_{hkl}	Distancia entre planos idénticos en la estructura cristalina / Índices de Miller
DRIFTS	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier
E_a	Energía de activación
EDS	Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva
F_c	Factor de calibración
FCC	Cúbica centrada en las caras
F_i	Flujo molar del compuesto i
GC	Cromatografía de gases
GHG	Gases de efecto invernadero
GLC	Cromatografía gas-líquido
GSC	Cromatografía gas-sólido
H_2CO	Formaldehído
HCOOH	Ácido fórmico
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

HT	Hidrotermal
I_{2TA}	Intensidad de la banda Raman 2TA de la ceria
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
I_D	Intensidad de la banda Raman D de la ceria
IEA	Agencia Internacional de Energía
$I_{F_{2g}}$	Intensidad de la banda Raman F_{2g} de la ceria
IPCC	Informe de Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático
kV	kiloVolt
mA	miliAmperio
MD	Descomposición de metanol
mg	miligramo
mmol	milimol
M_yO_x	Óxidos de metal
η	Cantidad de sustancia en mol
nm	nanómetro
NO_x	Óxidos de nitrógeno
NP	Nanopartícula
$n\lambda$	Múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente
p^0	Presión de saturación de gas
ppm	Partes por millón
PtO	Óxido de platino (II)
PtO ₂	Óxido de platino (IV)
PtO _x	Óxidos de platino
S_{BET}	Área específica
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
TPR	Reducción a temperatura programada
u.a.	Unidades arbitrarias
WGS	Reacción de desplazamiento agua-gas
XRD	Difracción de rayos X
Vö	Sitios vacantes

INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	3
1.1 Cambio climático.....	3
1.2. Panorama energético actual	4
1.3. Uso de H ₂ como combustible limpio	7
1.4. Producción de hidrógeno mediante la descomposición de metanol	9
1.5. Catalizadores heterogéneos para la descomposición de metanol	11
1.5.1. Definición de catalizador	11
1.5.2. Catalizadores soportados	12
1.6. Óxido de cerio IV (CeO ₂)	14
1.6.1. Propiedades del CeO ₂	14
1.6.2. Estructura cristalina	14
1.6.3. Sitios vacantes de oxígeno.....	15
1.7. Catalizadores bimetalicos	16
1.7.1 Sistema Cu-Pt/CeO ₂	18
HIPÓTESIS	21
OBJETIVOS	22
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
2.1 Síntesis de los materiales	23
2.1.1 Síntesis de soportes vía hidrotermal	23
2.1.2 Síntesis de los catalizadores soportados	25
2.2. Caracterización de los materiales por métodos físicos	26

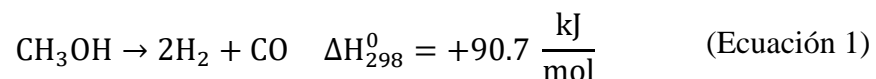
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
2.2.2 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)	27
2.2.3. Difracción de rayos X.....	28
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	30
2.2.5. Espectroscopía Raman	30
2.2.6. Adsorción física de nitrógeno.....	31
2.3. Caracterización de los materiales por métodos químicos.....	32
2.3.1. Reducción a temperatura programada	32
2.3.2. Adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja	33
2.4. Propiedades catalíticas de los materiales en la descomposición de metanol.....	35
2.4.1. Propiedades catalíticas en función de la temperatura de reacción.....	36
2.4.2. Estabilidad catalítica de los materiales	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
3.1. Contenido metálico. Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).....	38
3.2. Propiedades texturales: Adsorción física de nitrógeno	39
3.3 Microscopía electrónica.....	40
3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	43
3.4. Propiedades estructurales.....	51
3.4.1. Difracción de rayos X.....	51
3.4.2. Espectroscopía Raman.....	55
3.5. Propiedades de reducción	60
3.6. Propiedades superficiales: Adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja	65
3.7. Propiedades catalíticas en la descomposición de metanol.....	68
3.7.1 Actividad catalítica en función de la temperatura de reacción	68
3.7.2 Rendimiento a H ₂ en función de la temperatura de reacción.....	70
3.7.3. Actividad catalítica en función del tiempo de reacción.....	73
3.7.4 Rendimiento a H ₂ en función del tiempo de reacción	74

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	76
REFERENCIAS	78
APÉNDICE	85

La problemática ambiental a la cual nos enfrentamos actualmente se deriva principalmente del uso de combustibles fósiles debido a que su combustión genera contaminación atmosférica, provocando así el calentamiento global. Las principales causas del calentamiento global son los gases de efecto invernadero, tales como, el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O), que han propiciado un aumento en la temperatura del planeta ya que retienen el calor generado por la luz solar. Por lo anterior, existe la necesidad de buscar fuentes de energía alternas a los combustibles fósiles que permitan combatir dicho cambio climático.

Entre las principales opciones se tiene al etanol, la biomasa y el hidrógeno. Este último, no se encuentra como fuente de energía en la naturaleza, como los combustibles fósiles, sino que es un vector de energía. El hidrógeno puede ser producido de manera indirecta para su uso en motores de combustión interna a través de combustibles líquidos. Los combustibles líquidos son aceites, alcoholes y otros compuestos químicos producidos a partir de materia orgánica tal como la biomasa. Entre los principales combustibles líquidos se encuentran el metanol, el etanol y el biodiesel.

El metanol es la molécula que posee la relación hidrógeno/carbón más elevada comparada con otros hidrocarburos y se puede obtener de la biomasa. La reacción catalítica de descomposición de metanol (MD) es la reacción más sencilla que permite la obtención de hidrógeno:



En el campo de la catálisis heterogénea, el estudio de catalizadores bimetálicos ofrece un gran potencial ya que estos sistemas presentan efectos sinérgicos por la combinación de dos metales que desembocan en modificaciones de la actividad, la selectividad y/o la estabilidad catalítica en comparación con sus contrapartes monometálicas. Los catalizadores a base de cobre han sido utilizados ampliamente en reacciones que involucran al metanol, mostrando buenos resultados en términos de actividad y selectividad, sin embargo, la estabilidad de estos materiales a temperaturas elevadas necesita ser mejorada. Una alternativa que ha dado buenos resultados en la mejora de las propiedades catalíticas del sistema Cu/CeO₂ en la descomposición de metanol es la incorporación de Pt; una de las desventajas es que, al ser un metal noble, los costos son elevados en comparación al cobre, por lo que es deseable que su incorporación sea en pequeñas cantidades.

Además de la adición de un segundo metal, el soporte (CeO₂) juega un papel importante en el sistema catalítico de estudio. Una de sus propiedades más apreciadas es la capacidad del cerio de intercambiar fácilmente sus estados de oxidación (Ce⁴⁺/Ce³⁺) generando sitios vacantes de oxígeno, manteniendo su integridad estructural. Como soporte de metales, establece fuertes interacciones que influyen la actividad catalítica de las partículas metálicas depositadas en su superficie, además de participar en la reacción catalítica. Una de las formas en las que se pueden controlar las propiedades catalíticas de la ceria (CeO₂) es modificando el tamaño y morfología de los cristales a escala nanométrica, lo que conduce a la exposición de diferentes planos cristalinos.

Se hace notar que en este trabajo se incorporó una tercera morfología para su análisis; además de barras y cubos se estudiarán poliedros de CeO₂.

1.1 Cambio climático

El incremento en la quema de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) ha emitido y continuará emitiendo cantidades crecientes de gases de efecto invernadero (GHG, por sus siglas en inglés) en los que se incluye el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), dióxido de nitrógeno (N_2O), ozono (O_3), así como clorofluorocarbonos, los cuales se acumulan en la atmósfera, frenando la pérdida de radiación infrarroja (calor) desde la atmósfera al espacio, derivando así en un aumento del calentamiento global.

El aumento de calor ha llevado al efecto invernadero, resultando en un cambio a largo plazo en los patrones climáticos mundiales o regionales. Con frecuencia, el calentamiento global se refiere específicamente al aumento de las temperaturas globales desde mediados del siglo XX hasta el presente.

Las principales características del cambio climático son:

- 1) Aumento en la temperatura global promedio (calentamiento global).
- 2) Incremento de las temperaturas del océano, así como derretimiento de capas de hielo y glaciares. Una consecuencia adicional es el incremento de la frecuencia del blanqueamiento de los arrecifes de coral.
- 3) La acidez oceánica incrementa debido a que el agua de mar absorbe calor y dióxido de carbono de la atmósfera.

4) Un clima más cálido hace que los bosques en algunas regiones no se estén recuperando de los incendios forestales y los hábitats de vida silvestre en todo el mundo se están volviendo menos hospitalarios para los animales [1].

El Cuarto Informe de Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés. 2007) dispó mucha incertidumbre acerca del cambio climático. Actualmente, el sistema del cambio climático es inequívoco pues se sabe que el calentamiento global se debe principalmente a las emisiones de GHG (principalmente de CO₂).

Durante el último siglo, las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono aumentaron de un valor preindustrial de 278 a 379 partes por millón (ppm) en el año 2005, y el valor promedio mundial de la temperatura aumentó en 0.74 °C. Esta ha sido la tasa de calentamiento más grande y rápida que se ha podido discernir en la historia del planeta Tierra.

El IPCC ha ofrecido proyecciones detalladas para el siglo XXI, en donde se muestra que el calentamiento global continuará de una manera acelerada. Las mejores estimaciones indican que la Tierra podría calentarse en 3 °C para el 2100, incluso si se reduce la emisión de gases de efecto invernadero. Las predicciones para 2100 van desde un mínimo de 1.8 °C a un aumento de hasta 4 °C en las temperaturas medias globales [2]. Es necesario comprender correctamente las alteraciones que genera el cambio climático para poder tomar las medidas adecuadas basadas en predicciones futuras. Sin embargo, el impacto del cambio climático es altamente incierto y progresa durante un periodo largo de tiempo, por lo que existe una necesidad urgente de encontrar medios que nos proporcionen frenar dicho cambio.

1.2. Panorama energético actual.

El mundo está experimentando una transición del sector energético a un futuro más inclusivo, bajo en carbono, rentable y sostenible. La energía es un factor que determina la economía, la infraestructura, el transporte y el estándar de vida de un país. El problema que se enfrenta globalmente es la disparidad entre el consumo y la disponibilidad de energía debido a que

está muy marcada la dependencia que tienen las naciones con los combustibles fósiles para la producción de energía, los cuales son fuentes de energía no sostenibles. Es por ello, que es esencial tener fuentes de energías alternativas sostenibles que no afecten el medio ambiente para abastecer dichas demandas energéticas [3].

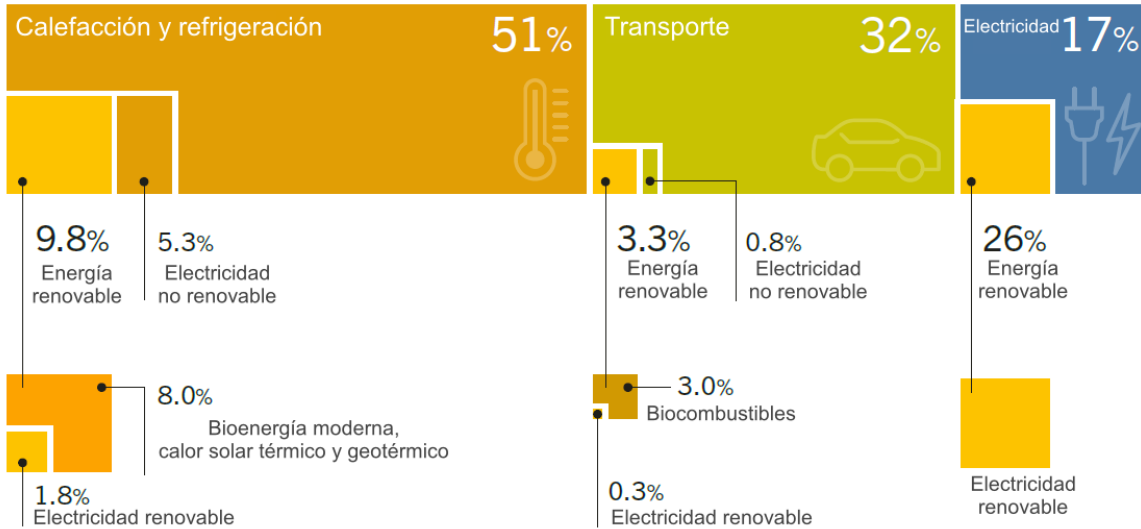


Figura 1.1. Representación de la demanda energética para la calefacción y refrigeración, transporte y electricidad [Adaptado de [4]].

A fines de 2016, la calefacción y la refrigeración representaban alrededor del 51% del uso final de energía, el transporte el 32% y la demanda final de electricidad (excluyendo los fines de calefacción, refrigeración o transporte) de alrededor del 17% (Figura 1.1.). El suministro de calor renovable moderno mantuvo alrededor del 10% de la demanda de calefacción y refrigeración y no ha crecido significativamente. Si bien la demanda de electricidad renovable aumentó un 25% entre 2013 y 2017, la demanda de calor renovable moderno creció un poco menos del 5% durante este período. En el transporte, el consumo de biocombustibles (principalmente etanol y biodiésel) aumentó alrededor del 18% entre 2013 y 2017 [4].

En la Figura 1.2. se muestra la distribución de suministro energético según las fuentes de energía que operaron en el año 2017. Se puede observar que aproximadamente el 80 % del suministro energético se abasteció con base en combustibles fósiles (petróleo, gas natural

y carbón), mientras que tan solo un poco más del 20 % del suministro energético provino de energías renovables. Hoy en día, la proporción de uso de combustibles fósiles sigue siendo alta, y se proyecta que representará aproximadamente el 75% de la producción de energía en 2050, según la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) [5].

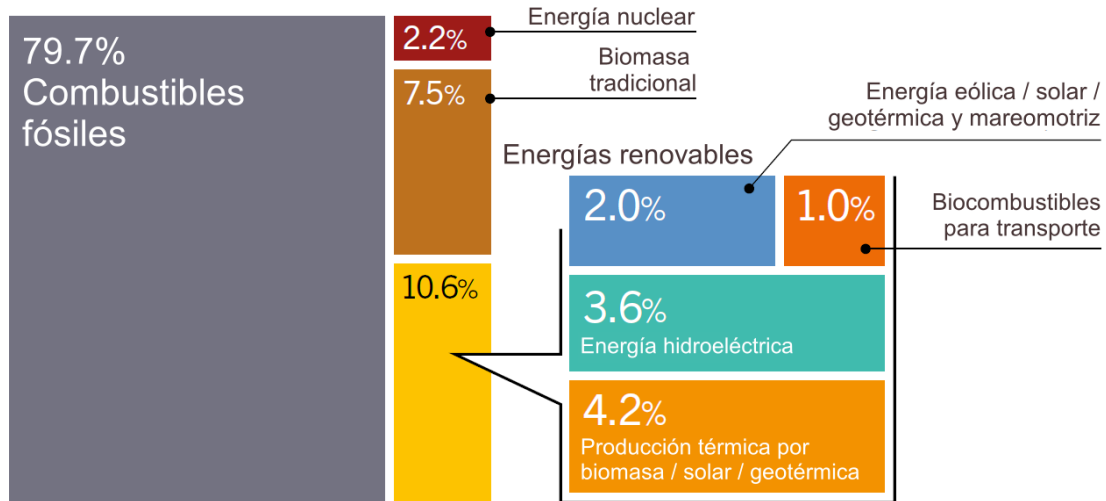


Figura 1.2. Distribución del suministro de energías primarias en el año 2017 [Adaptado de [4]].

Dada la creciente participación de las energías renovables en la generación de energía, la electrificación de la calefacción y el transporte pueden brindar una oportunidad para ampliar aún más el uso de energía renovable en estos sectores.

Entre las alternativas en el sector del transporte, podemos encontrar al hidrógeno el cual es de gran interés debido a su potencial como posible vector energético. Uno de los propósitos principales es desarrollar tecnologías escalables capaces de generar energía eléctrica o térmica a partir de energía química contenida en Combustibles Líquidos Neutros en Carbono (CNLQ, por sus siglas en inglés) que sean capaces de almacenar, transportar y posteriormente proveer hidrógeno como combustible para proporcionar energía en el sector del transporte, así como en la distribución de energía [6].

1.3. Uso de H₂ como combustible limpio.

Los cambios climáticos que son visibles hoy en día constituyen un desafío para la comunidad mundial de investigadores. Actualmente se está considerando aprovechar el potencial de las energías renovables en todo el mundo, para encontrar alternativas para obtener energía mediante el uso de tecnologías que ofrezcan la máxima eficiencia y la mínima contaminación. En este contexto, se necesitan nuevas tecnologías de generación de energía para producir bajas emisiones de carbono, así como para identificar, planificar e implementar las instrucciones para aprovechar el potencial de las fuentes de energía renovables.

Debido a la dependencia con la combustión de combustibles líquidos para uso como energía eléctrica y térmica se ha propuesto una variedad de combustibles alternativos que den solución a los problemas que su uso genera en el ambiente, incluyendo metanol, etanol, metano, líquidos sintéticos de gas natural o carbón e hidrógeno. Este último ofrece los mayores beneficios en comparación con los demás en cuanto a términos de reducción de gases contaminantes, del mismo modo que en cuestiones de un buen suministro de energías primarias [7].

Las características que hacen al hidrógeno ser considerado como un posible vector energético son:

- 1) **El hidrógeno puede ayudar a abordar varios desafíos energéticos críticos.** Ofrece formas de descarbonizar una gama de sectores, incluido el de transporte intensivo y de larga distancia, en donde está resultando difícil reducir las emisiones. Puede también ayudar a mejorar la calidad del aire y fortalecer la seguridad energética. Así como a aumentar la flexibilidad en los sistemas energéticos.
- 2) **El hidrógeno es versátil en términos de suministro y uso.** Es un portador de energía de alta calidad que puede utilizarse con una alta eficiencia y ser producido por muchas fuentes de energía, tal como la biomasa, desechos, recursos solares, entre otros.

3) **El hidrógeno puede permitir que las energías renovables proporcionen una contribución aún más grande.** El hidrógeno es una de las mejores opciones para almacenar grandes cantidades de electricidad durante días, semanas o incluso meses. Además, el hidrógeno y los combustibles a base de hidrógeno pueden transportar energía de fuentes renovables a largas distancias.

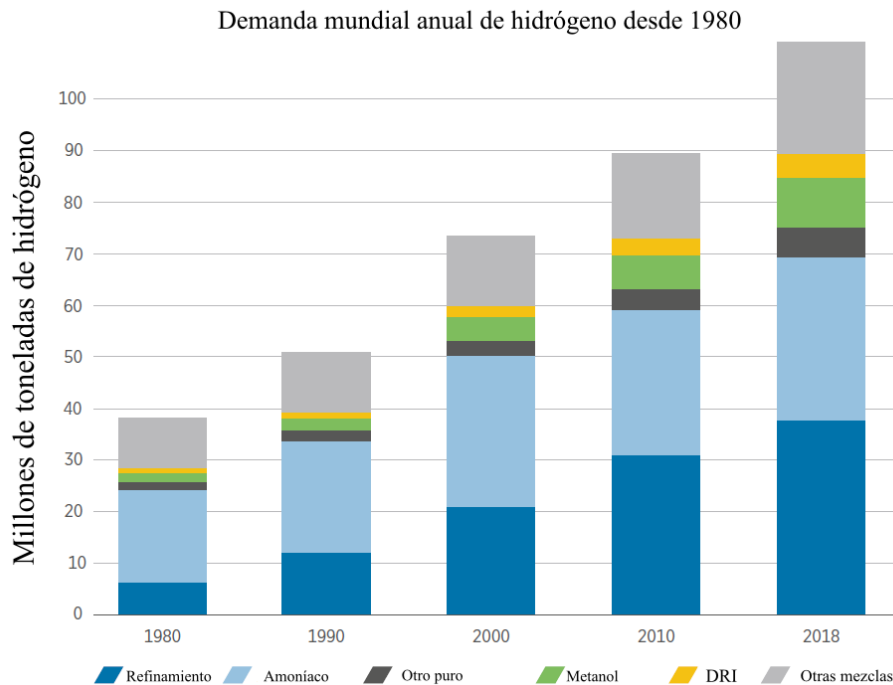


Figura 1.3. Demanda anual de hidrógeno desde 1980 hasta 2018 [Adaptado de [8]].

Hoy en día, se producen alrededor de 120 millones de toneladas de hidrógeno cada año (Figura 1.3), de las cuales dos tercios son hidrógeno puro y un tercio se mezcla con otros gases. Aproximadamente el 4% del uso final de energía mundial, según estadísticas de la Agencia Internacional de Energía (IEA). Alrededor del 95% de todo el hidrógeno se genera a partir del gas natural y el carbón. Alrededor del 5% se genera como un subproducto de la producción de cloro a través de electrólisis. En la industria del hierro y el acero, el gas del horno de coque también contiene una alta proporción de hidrógeno, parte de la cual se recupera. Actualmente no hay una producción significativa de hidrógeno a partir de fuentes renovables. Sin embargo, esto puede cambiar pronto [8].

Existen principalmente dos métodos de conversión de energía utilizando hidrógeno; como combustible, el hidrógeno puede ser utilizado en motores de combustión interna [9], así como en celdas de combustible. Debido a que el hidrógeno es un elemento ligero y volátil, existen desafíos importantes relacionados con los aspectos científicos y técnicos que se refieren a la producción, el almacenamiento, el transporte y el uso de hidrógeno como combustible. Una vez que se resuelvan dichos aspectos se debe construir la infraestructura requerida o se puede modificar y utilizar parte de la infraestructura energética existente para la transición a la economía del hidrógeno. La infraestructura necesaria debe acomodar todos los pasos técnicos desde la producción hasta el consumo de hidrógeno. Para que la economía del hidrógeno se convierta en una realidad, debe demostrarse, también, que el hidrógeno como portador de energía es competitivo en términos de costo unitario de energía [10].

1.4. Producción de hidrógeno mediante la descomposición de metanol.

Se hacen importantes esfuerzos para encontrar un proceso catalítico efectivo para la producción de hidrógeno con la menor contaminación posible.

La problemática del almacenamiento de hidrógeno para su uso como combustible se basa en la infraestructura actual, la tecnología de almacenamiento y las medidas de seguridad que deben de ser tomadas en cuenta es por ello por lo que una alternativa para que pueda ser utilizado en celdas de combustible es mediante el reformado de hidrocarburos líquidos. Recientemente, se ha prestado atención al uso de metanol y etanol como materias primas. Su descomposición y reformado con metales de transición soportados son procesos muy prometedores.

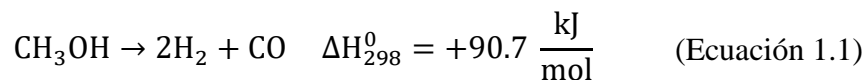
Con excepción del ácido fórmico, el metanol es el hidrocarburo más fácil de reformar. El reformado de metanol presenta ventajas sobre otros combustibles, como la gasolina o el Diesel; el metanol líquido se puede obtener fácilmente de la biomasa, se adapta fácilmente a la infraestructura actual, se almacena y transporta fácilmente, y una de las ventajas más

importantes es que posee una alta densidad de hidrógeno. En la Tabla 1.1. se muestran las posibles rutas que puede seguir el metanol en procesos catalíticos [11].

Tabla 1.1. Posibles rutas de reacción del metanol en procesos catalíticos.

Tipo de reacción	Reactivos	Productos
Descomposición	CH ₃ OH	CO + 2H ₂
		H ₂ CO + H ₂
		C + H ₂ O + H ₂
Oxidación	CH ₃ OH + $\frac{1}{2}$ O ₂	CO ₂ + 2H ₂
		CO + H ₂ O + H ₂
		H ₂ CO + H ₂ O
		C + 2H ₂ O
	CH ₃ OH + $\frac{3}{2}$ O ₂	CO ₂ + 2H ₂ O
Reformado húmedo	CH ₃ OH + H ₂ O	CO ₂ + 3H ₂
		HCOOH + 2H ₂

La manera más sencilla de generar hidrógeno es mediante la descomposición de metanol (MD, por sus siglas en inglés) puro, la cual se muestra en la Ecuación 1.1.



Debido a que la reacción es endotérmica, es necesario suministrarle energía para que el proceso pueda llevarse a cabo. Un punto de gran importancia para esta reacción es que el CO es producto de reacción que aparte de ser nocivo para la salud, es un contaminante atmosférico y un veneno para la celda de combustible. Debido a esto, se debe dar un tratamiento posterior a la MD para eliminarlo, como por ejemplo la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS), antes de liberar el flujo de producto a la celda de combustible. La MD también puede tener subproductos no deseados como dimetil éter y metano [12].

1.5. Catalizadores heterogéneos para la descomposición de metanol.

1.5.1. Definición de catalizador

El término catálisis acuñado por Berzelius en 1835 describe la propiedad de las sustancias que incrementan la rapidez de las reacciones químicas sin ser consumidas en el proceso. Un catalizador proporciona un nuevo camino a la reacción con una menor energía de activación para poder convertir los reactivos a productos. Mientras que los catalizadores pueden afectar en gran medida la rapidez de una reacción, la composición de equilibrio de los reactivos y productos en la reacción está determinada únicamente por la termodinámica [13].

En la Figura 1.4, el diagrama de energía potencial muestra el efecto de un catalizador en una reacción exotérmica hipotética:

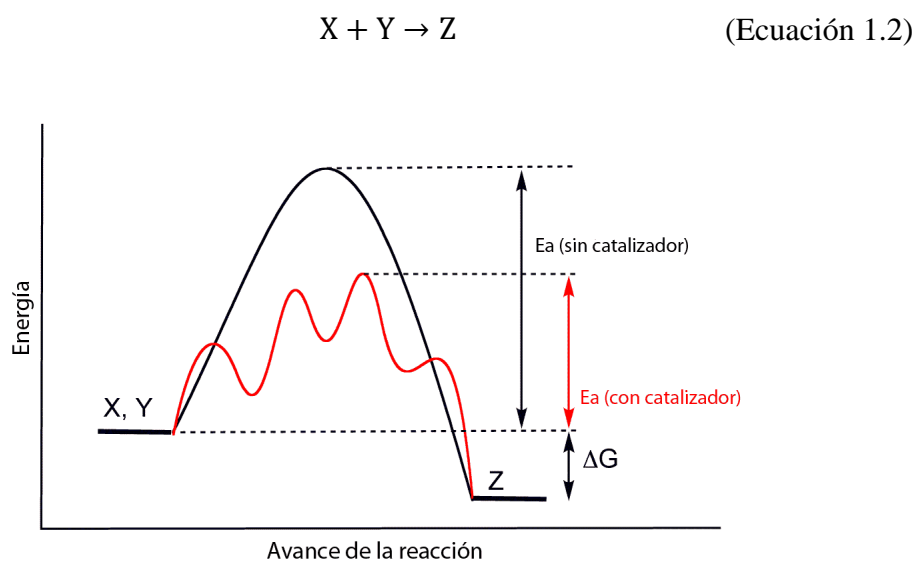


Figura 1.4. Diagrama energético de reacción en ausencia y presencia de un catalizador.

La presencia del catalizador abre un camino diferente con una energía de activación menor. El resultado final y la termodinámica global no son modificadas.

1.5.2. Catalizadores soportados.

En la catálisis heterogénea, el catalizador tiene un estado de agregación diferente al de los reactivos y productos; el catalizador es sólido, los reactivos y productos pueden encontrarse en una o más fases (gas o líquida) y la reacción catalítica se lleva a cabo en la superficie del sólido. Es decir, el catalizador provee un camino alternativo para la reacción, no presente en su ausencia [14].

Los catalizadores heterogéneos soportados son materiales que están constituidos por un soporte (generalmente un óxido) y una fase activa. El soporte es un material comúnmente poroso que posee un área superficial elevada que funge como medio para la dispersión de la fase activa. Asimismo, el soporte debe poseer propiedades fisicoquímicas tales como una elevada resistencia mecánica y térmica que le permitan soportar condiciones de reacción extremas. Por su parte, la fase activa la cual puede ser un metal, un óxido o un sulfuro, es responsable del fenómeno catalítico. Finalmente, a los catalizadores soportados se les puede incorporar en pequeñas cantidades una sustancia conocida como promotor que permite modificar las propiedades intrínsecas de la fase activa o del soporte.

La principal ventaja de usar un catalizador soportado es que, al ser un material sólido, es fácil de separar de los reactivos y productos gaseosos y/o líquidos de la reacción catalítica global. El corazón de un catalizador soportado involucra sitios activos en la superficie del sólido. El catalizador es típicamente un material de alta área específica (por ejemplo, 10 – 1000 m²/g).

Por otro lado, el catalizador posee una serie de características fundamentales que lo hacen atractivo al momento de su elección: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad catalítica es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una rapidez de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador.

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras se obtenga mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la rapidez total de formación de productos.

La estabilidad de un catalizador es la variable que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de precauciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente [15].

1.6. Óxido de cerio IV(CeO₂).

1.6.1. Propiedades del CeO₂

El cerio es el elemento más abundante de las llamadas tierras raras (aproximadamente 0.0046 % en peso de la corteza terrestre) [16]. Además, es el segundo elemento y el más reactivo de la serie de los lantánidos. Debido a su naturaleza electropositiva, el cerio presenta dos estados de oxidación, Ce³⁺ y Ce⁴⁺. El estado de oxidación 4+ es considerado más estable que el 3+ debido a que la configuración electrónica [Xe]4f⁰ del Ce⁴⁺ es más estable que la del Ce³⁺ [Xe]4f¹. Al combinarse con el oxígeno (O₂) resultan dos composiciones: CeO₂ (dióxido de cerio, ceria) y Ce₂O₃ (sesquióxido de cerio), siendo el primero de ellos el que más campo de aplicación presenta, como en la catálisis en donde funge como soporte no inerte o como promotor [17].

1.6.2. Estructura cristalina

El CeO₂ tiene en un arreglo cristalino tipo fluorita y una celda unitaria cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés), asociado a un grupo espacial Fm-3m (a = 0.541134 nm, ICDD 34-394).

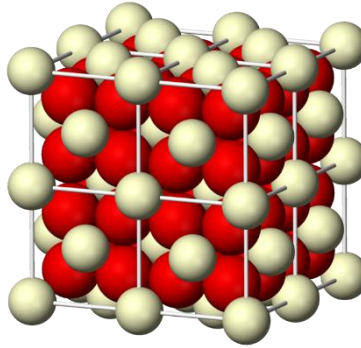


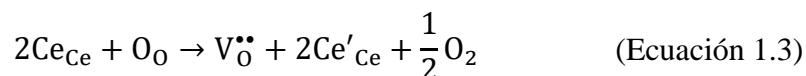
Figura 1.5. Arreglo cristalino del CeO₂. En amarillo se muestran los cationes Ce⁴⁺ y en rojo los aniones O²⁻.

El arreglo cristalino está conformado por un ión de cerio (Ce⁴⁺) situado en los vértices de un cubo rodeado por ocho iones de oxígeno (O²⁻) equivalentes; cada anión está coordinado a cuatro cationes Ce⁴⁺ formando así un tetraedro. En la Figura 1.5. se muestra el arreglo cristalino del CeO₂ tipo FCC.

1.6.3. Sitios vacantes de oxígeno

Las imperfecciones en las estructuras cristalinas se producen al desplazar los átomos de sus posiciones de red lo que conduce a romper la simetría de la red cristalina periódica perfecta. En la ceria, pueden existir defectos intrínsecos y extrínsecos.

Los defectos conocidos más dominantes y estables en la ceria están relacionados con la presencia de sitios vacantes de oxígeno en una amplia gama de condiciones. Una transición reversible en el estado de oxidación de dos iones de cerio de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ puede generar sitios vacantes de oxígeno neutro en la ceria. El proceso se muestra en la Ecuación 1.3 siguiendo la notación de Kröger-Vink [18].



en donde:

Ce_{Ce} : es el catión Ce^{4+}

O_{O} : se refiere al oxígeno que será removido de la red cristalina

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

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

El tamaño y la forma de los cristales de ceria son parámetros asociados a la regulación de la concentración de sitios vacantes de oxígeno, así como para promover su formación. Las diferentes formas del cristal pueden impulsar la formación de diferentes estructuras de sitios vacantes (grupos pequeños, grandes o lineares) que tiene importantes efectos en el comportamiento catalítico [19]. Generalmente, existen tres planos reticulares de bajo índice en la superficie de nanopartículas de ceria, (100), (110) y (111), donde la estabilidad en términos energéticos está dada por la tendencia: (111) > (110) > (100), en tanto que la actividad catalítica sigue el orden inverso.

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

1.7. Catalizadores bimetalicos

El campo de la catálisis heterogénea ha dirigido su atención al estudio de los catalizadores bimetalicos porque ofrecen una mejor respuesta catalítica en términos de actividad y selectividad acompañadas de una mayor estabilidad en comparación con sus contrapartes monometálicas. Se han comercializado varias familias de catalizadores bimetalicos para su uso en tratamientos ambientales industriales, síntesis química y procesos de refinación de petróleo.

Los catalizadores monometálicos están constituidos por un solo metal, cuyas propiedades determinan sus propiedades fisicoquímicas. Por su parte, en los catalizadores bimetalicos los metales constituyentes, así como el tamaño de partícula nanométrico determina sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades pueden diferir de las de las partículas elementales puras e incluyen efectos ópticos, electrónicos, térmicos y catalíticos.

Cuando se combinan dos metales se reconocen diferentes estructuras resultantes, como las mostradas en la Figura 1.6 [20]:

- Nano aleaciones mixtas A-B. Pueden presentarse de manera ordenada (Figura 1.6.(b)) o desordenada (Figura 1.6. (a)).
- Heterodímeros. Estructuras de A y B unidas mediante una o más interfases (Figura 1.6.(c)).
- Nano aleaciones núcleo-coraza. Consisten en una capa de un tipo de átomo (B) que rodea un núcleo de otro (A). (Figura 1.6.(d)). Multi núcleo coraza como se muestra en la Figura 1.6.(e) y múltiples materiales tipo A (núcleo) recubiertos por un solo material coraza (B) mostrado en la Figura 1.6.(f) [20].

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

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

Efectos electrónicos/magnéticos específicos. Los tamaños establecidos, las constituciones y/o los arreglos de segregación se podrían fijar mediante una estructura de carcaza electrónica o interacciones de espín electrónico.

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

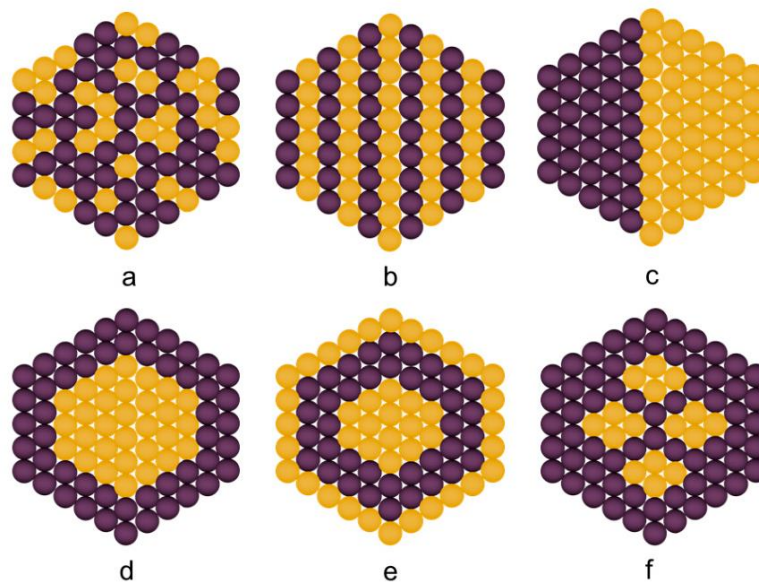


Figura 1.6. Tipos de nanopartículas bimetálicas: (a) aleación, (b) intermetálico, (c) heterodímeros, (d) núcleo-coraza, (e) multi núcleo-coraza, (f) múltiples materiales núcleo recubiertos por un solo material coraza [Adaptado de [21]].

1.7.1. Sistema Cu-Pt/CeO₂.

El sistema Cu/CeO₂ ha sido utilizado como catalizador en una gran variedad de reacciones, en donde una parte de los estudios se ha enfocado en conocer el efecto que tiene la morfología del soporte en las propiedades catalíticas del sistema. En diversos trabajos se ha mostrado que el cobre interactúa de manera directa con los planos superficiales que expone la ceria lo que repercute en las propiedades catalíticas de los materiales. Los planos superficiales de la ceria se pueden controlar modificando su morfología [22].

Z. Wu y colaboradores [23] reportan que para el sistema cobre/ceria la oxidación de CO depende de los planos superficiales que expone la ceria dando mejores resultados cuando la morfología es de barras que cuando se encuentra como cubos u octaedros. Por otro lado, S. Y. Yao y colaboradores [24] reportan que en el sistema cobre/CeO₂ las propiedades catalíticas como actividad y selectividad son mejores cuando la ceria tiene forma de poliedros

comparada con barras y cubos en la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS). En la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂, M. Monte y colaboradores [25] encuentran una mejor selectividad y actividad en la ceria en forma de cubos comparada con las barras. Por último L. Liu y colaboradores [26] reportan una mejor actividad y selectividad por parte del cobre soportado en barras de CeO₂ respecto de poliedros o cubos en la reacción de reducción de NO por medio de CO.

Recientemente se ha estudiado dicho efecto de la morfología de la ceria en el sistema Pt/CeO₂. N. Singhanía y colaboradores [27] reportan que, para la reacción de oxidación de CO, la ceria con morfología de barras presenta mejores resultados en cuestiones de actividad catalítica respecto a la ceria con forma de barras u octaedros. Del mismo modo, Y. Gao y colaboradores [28], reportan que el rendimiento catalítico de la ceria en barras es superior en la oxidación de CO y en la oxidación de CO en presencia de H₂ respecto a los cubos u octaedros.

El estudio de catalizadores bimetalicos soportados ofrece una mejora en las propiedades químicas, electrónicas y estructurales de los materiales respecto a sus contrapartes monometálicas. Se han encontrado propiedades catalíticas superiores en diversas reacciones para el sistema Cu-Pt [29][30], en donde la mayoría de las veces dicho efecto se ha asociado a los efectos sinérgicos relacionados con la formación de diferentes tipos de aleaciones de Cu-Pt.

Para la reacción de descomposición del metanol, se informaron resultados relacionados con el uso de catalizadores Pt/CeO₂ [31]. Por otro lado, el uso de catalizadores bimetalicos a base de Cu para la descomposición del metanol también se ha abordado [32][33] con otros metales y soportes. Hasta donde sabemos, no existe un estudio sistemático que involucre la combinación de ambos, es decir, catalizadores bimetalicos de Cu-Pt soportados en CeO₂ nanoestructurada.

Los catalizadores a base de Cu han sido ampliamente estudiados en reacciones catalíticas. Para la descomposición de metanol, además de una actividad moderada, los catalizadores presentan problemas de estabilidad en función de la temperatura y el tiempo. Los metales nobles como el platino son muy activos y más estables, pero de elevado costo. Por otra parte, es conocido el efecto que tiene la exposición de planos específicos con actividades químicas diferentes en el soporte ceria, interaccionando con las partículas de fase activa.

De esta forma, implementando las dos estrategias simultáneamente, es decir, adicionar un segundo metal (Pt) y modificar la morfología del soporte (ceria), que conlleva a la exposición de planos con reactividad diferente, se esperan efectos que mejoren las propiedades catalíticas del sistema a base de cobre.

Objetivo general

Estudiar al sistema Cu-Pt/CeO₂ como catalizador para la descomposición de metanol como vía de obtención de hidrógeno.

Objetivos particulares

- Sintetizar por vía hidrotermal CeO₂ con nanoestructura de barras, cubos y poliedros.
- Sintetizar catalizadores Cu-Pt/CeO₂ mediante co-impregnación húmeda, manteniendo una composición metálica rica en cobre.
- Realizar la caracterización física y química de los catalizadores
- Conocer el efecto de la adición de Pt al sistema Cu/CeO₂ en la reacción de descomposición de metanol (CH₃OH).
- Estudiar el efecto de la morfología de la ceria en las propiedades catalíticas del sistema Cu-Pt/CeO₂.

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Síntesis de soportes vía hidrotermal

Un proceso solvotermal tiene lugar al disolver un precursor metálico en un líquido dentro de un recipiente cerrado, mientras es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El disolvente típicamente utilizado es el agua, dando pie al nombre de “síntesis hidrotermal” [34]. Se propone la siguiente definición para síntesis hidrotermal, “cualquier reacción química heterogénea en presencia de un disolvente acuoso en un sistema cerrado a una temperatura superior a la del ambiente y presión mayor a 1 atm” [35].

La modificación de las condiciones de síntesis permite el control del tamaño y forma de las partículas. Los materiales que se obtuvieron controlando estos parámetros presentan propiedades únicas y pueden ser utilizados en diversas aplicaciones tecnológicas.

Protocolo experimental

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

La mezcla se trasvasa a un recipiente de teflón, mismo que es introducido en un reactor Parr en donde se lleva a cabo el tratamiento hidrotermal. Una vez concluido el proceso, el precipitado se separa mediante centrifugación y se lava con agua desionizada hasta obtener

un pH neutro. Posteriormente el precipitado se seca en flujo de aire a 70 °C durante 12 h. Finalmente, la muestra es calcinada en atmósfera estática de aire en dos etapas: en la primera con una tasa de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a 120 °C durante 30 minutos; en la segunda a 10 °C/min hasta llegar a 600 °C durante 4 horas. En la tabla 2.1 se muestran los parámetros que se modificaron en la síntesis.

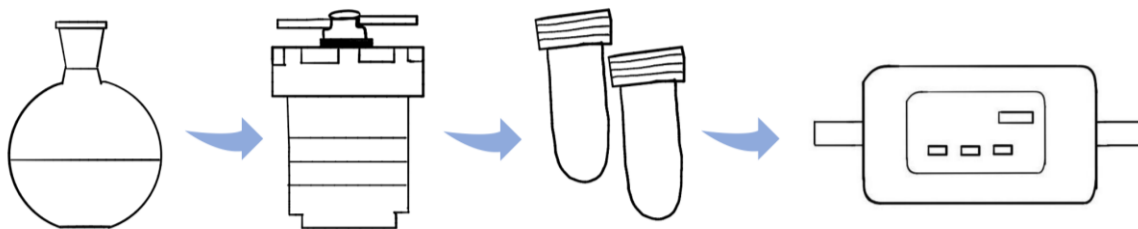


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de ceria nanoestructurada.

Los soportes serán identificados como Ce-*m*, en donde la *m* representa la morfología del material, siendo p para poliedros, r para barras y c para cubos.

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

Soporte	Ce-p	Ce-r	Ce-c
Temperatura HT (°C)	100	120	160
Tiempo (h)	24		
Agente precursor	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O [Ce ³⁺] = 0.2 M		
Agente precipitante	NaOH [OH ⁻] = 0.3 M		NaOH [OH ⁻] = 9 M

2.1.2 Síntesis de los catalizadores soportados

En la impregnación y co-impregnación húmeda, una disolución que contiene el precursor o precursores metálicos se pone en contacto con el soporte, en donde el volumen de la disolución es mucho mayor que el volumen del poro del soporte. La impregnación se lleva a

cabo por fenómenos de difusión. El producto seco se somete a tratamientos de activación (por ejemplo, calcinación y/o reducción) para obtener el catalizador deseado. Es importante que se encuentren los parámetros de síntesis óptimos, debido a que la eficiencia de un catalizador se define por el tamaño de las partículas metálicas activas, así como su accesibilidad y distribución sobre el soporte [36].

Procedimiento experimental

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

En un procedimiento típico, se realiza la suspensión del soporte en agua desionizada. Por otro lado, las sales precursoras de los metales se disuelven en agua desionizada bajo agitación magnética. Para los catalizadores monometálicos, la disolución del precursor metálico se adiciona gota a gota a la suspensión del soporte bajo agitación magnética, mientras que, para los catalizadores bimetálicos, las disoluciones de ambos precursores se agregan gota a gota simultáneamente a la suspensión del soporte. En ambos casos, la mezcla se mantiene bajo agitación magnética constante en un baño de temperatura controlada a 60 °C, hasta lograr la evaporación total del disolvente. Finalmente, las muestras se calcinan en flujo de aire en dos etapas: la primera, con una tasa de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a 120 °C durante 30 minutos y la segunda a 10 °C/min hasta llegar a 400 °C durante 4 horas.

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

Catalizador	Contenido metálico (% en peso)	
	Cu	Pt
Cu/Ce-m	5	-
Pt/Ce-m	-	5
4Cu-1Pt/Ce-m	4	1

Se prepararon tres series de catalizadores para las cuales la carga nominal del metal o metales se fijó en 5 % total en peso. En la tabla 2.2 se especifica el contenido metálico de cada uno de los catalizadores. La nomenclatura para identificar a los catalizadores soportados será la siguiente: Cu/Ce-*m*, Pt/Ce-*m* y 4Cu-1Pt/Ce-*m*, en donde *m* representa la morfología del soporte siendo p para poliedros, r para barras y c para cubos.

Para el catalizador bimetalico, se mantuvo el contenido metálico total en 5% en peso, con una composición de 4% para cobre y 1% para platino. El catalizador monometálico de Pt al 5 % en peso constituye únicamente una referencia, ya que el objetivo es conocer la influencia de la adición de un segundo metal (Pt) en pequeñas proporciones al sistema catalítico Cu/CeO₂.

2.2. Caracterización de los materiales por métodos físicos

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización física que proporciona imágenes de alta resolución de un material mediante un barrido empleando un haz de electrones. Además, el contraste en las imágenes proporciona información sobre la topología de la superficie de la muestra, debido a que cada uno de los elementos constituyentes de la muestra emiten diferentes cantidades de electrones característicos [37]. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recopilan los electrones generados por la interacción con la muestra. De esta manera se genera una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de la morfología, texturas y composición química de sus constituyentes.

La formación de la imagen depende de la recolección de diferentes señales que se dispersan como consecuencia del haz de alta energía que interactúa con la muestra. La primera señal proviene de electrones retro dispersados, que brinda un mapa con información

superficial de la muestra. Por otro lado, la segunda señal proviene de electrones secundarios que proporcionan información topográfica de la muestra [38].

Protocolo experimental

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

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

2.2.2 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica semicuantitativa que permite identificar y cuantificar composiciones elementales de un material. Los experimentos se realizan en un microscopio electrónico de barrido SEM, en donde los átomos superficiales de la muestra son excitados por un haz de electrones, emitiendo longitudes de onda específicas de rayos X características de la estructura atómica de los elementos. El microscopio electrónico tiene acoplado un detector de energía dispersiva capaz de analizar dichas emisiones de rayos X. El resultado de la medición es la asignación de elementos apropiados, produciendo la composición de los átomos en la superficie de la muestra [39].

Protocolo Experimental

El análisis elemental EDS de los materiales se efectúa empleando un sistema de microanálisis ThermoNoran que está acoplado a un microscopio electrónico de barrido JOEL, modelo JSM5600LV. Las condiciones de trabajo son: bajo vacío, voltaje de

aceleración de 200 kV, amplificación de 500x y diámetro de apertura de 45. Las muestras se depositaron sobre una cinta de carbón amorfo que está colocada sobre un porta-muestras cilíndrico de aluminio el cual es introducido al microscopio para su posterior análisis.

2.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de polvos, es una técnica no destructiva que permite caracterizar materiales policristalinos. Proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones cristalinas preferenciales y otros parámetros estructurales, como el tamaño promedio de cristalito, el parámetro de red y las deformaciones de las estructuras. Los picos de difracción de rayos X se generan por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersado en ángulos específicos de cada conjunto de planos reticulares en una muestra. Las intensidades máximas están determinadas por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de disposiciones atómicas periódicas en un material dado [40].

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

La ecuación de Sherrer es la siguiente:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

en donde:

t: es el tamaño de cristalito

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

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

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

θ : es el ángulo de Bragg

La ecuación de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

$$a = (d) \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right) \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

en donde:

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

a: es el parámetro de red

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

Protocolo experimental

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

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) un haz de electrones de alta energía es transmitido a través de la muestra para generar la imagen. Las interacciones entre electrones y átomos se pueden usar para observar características tales como el tamaño y morfología de nanopartículas. El equipo es capaz de realizar el análisis químico de la muestra con un detector EDS acoplado. En su modalidad de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) se pueden analizar propiedades estructurales de las muestras [41].

Protocolo experimental

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

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

2.2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica basada en la dispersión inelástica de luz monocromática, generalmente proveniente de una fuente láser. En la dispersión inelástica la frecuencia de los fotones de la luz monocromática cambia al interactuar con la muestra.

Los fotones de la luz láser son absorbidos por la muestra y luego reemitidos. La frecuencia de los fotones reemitidos se desplaza hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original, dando lugar a lo que se denomina efecto Raman. Este cambio proporciona información sobre las transiciones vibracionales, rotacionales y otras de baja frecuencia en las moléculas o estructuras cristalinas. Los resultados experimentales pueden ser relacionados con la estructura, ambiente electrónico, los enlaces y la simetría presentes en los átomos de la muestra [42].

Protocolo experimental

Para realizar los experimentos de espectroscopía Raman se empleó un equipo MicroRaman ThermoScientific modelo DRX Raman Microscope, operando con una longitud de onda de 532 nm proveniente de una fuente de diodo DPSS y una potencia de 10 mA. Se tiene un microscopio óptico acoplado al sistema.

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

2.2.6. Adsorción física de nitrógeno

La adsorción de gases es de gran importancia para la caracterización de una amplia gama de materiales porosos, y proporciona información sobre las propiedades texturales de dichos materiales, tales como área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. En la medición de la isoterma de adsorción-desorción se miden varios puntos para hacer uso de la ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller) que sirve para calcular el área específica a partir de estos datos. La ecuación BET se usa para obtener el volumen de gas necesario para formar una monocapa en la superficie de la muestra [43].

Protocolo experimental

La adsorción física de nitrógeno se llevó a cabo en un equipo Quianochrome Autosorb-1MP el cual está constituido por celdas de vidrio de baja porosidad, desgasificadores de muestras y un baño líquido de nitrógeno. El equipo cuenta con el software AS1WIN Autosorb-1 1.5 que permite realizar cálculos como área BET, volumen y diámetro de poro. Para la medición de dichas propiedades, 0.050 g de muestra son pesados y colocados en una celda de vidrio. Se lleva a cabo una desgasificación del sistema celda-muestra a 200 °C durante 2 h a alto vacío; al finalizar dicho proceso se determina la cantidad de masa pérdida por desgasificación. Finalmente, la celda se coloca en el baño de nitrógeno líquido para obtener la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

2.3. Caracterización de los materiales por métodos químicos

2.3.1. Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en partículas de óxidos metálicos depositadas en un soporte. Proporciona información cuantitativa de la reducción del material y cualitativa acerca de la temperatura óptima para el proceso, brinda información acerca de la interacción soporte-metal y metal-metal en caso de catalizadores bimetálicos [44].

Protocolo experimental

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

El protocolo para el experimento consiste en pesar 0.050 g de muestra (soporte o catalizador) que se coloca sobre el lecho del reactor. Inicialmente, la muestra se somete a un pretratamiento térmico de oxidación *in-situ* en atmósfera de aire (30 mL/min) a 300 °C durante 1 h, para ello se emplea un programa de calentamiento desde temperatura ambiente a una tasa de 10 °C/min. Una vez concluido el proceso, el reactor se enfría hasta temperatura ambiente en flujo de nitrógeno (30 mL/min). El gas reductor empleado para el estudio TPR es una mezcla hidrógeno/nitrógeno (5% H₂/N₂, 30 mL/min), operando con una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 800 °C.

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

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

en donde:

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

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

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

2.3.2. Adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés) es una técnica que proporciona información tanto química como estructural de la superficie de una muestra. El estado de oxidación de la fase activa del catalizador, así como la interacción metal-soporte se estudia mediante la adsorción superficial de una molécula sonda como el CO [45].

Protocolo experimental

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

Los experimentos inician con un pretratamiento térmico de reducción *in-situ* utilizando hidrógeno/nitrógeno como agente reductor (5% H₂/He, 30 mL/min) durante 1 h a 300 °C. Una vez concluido el proceso, la muestra es purgada con He (30 mL/min) manteniendo la

temperatura de 300 °C durante 30 min. Posteriormente, el sistema es enfriado hasta temperatura ambiente, 25 °C, mientras se toman espectros del sólido a temperaturas definidas (200, 150, 125, 100, 75, 50 y 25 °C) los cuales funcionan como referencia antes de la adsorción de CO. Para llevar a cabo la adsorción de CO se deja pasar una mezcla gaseosa CO/He (5% CO/He, 30 mL/min) a temperatura ambiente (25 °C) durante 10 minutos y posteriormente el sistema se purga durante 10 minutos con un flujo de He (30 mL/min). Al finalizar dicho proceso, se toma un espectro a temperatura ambiente y se calienta el sistema en flujo de He, tomando espectros a diferentes temperaturas (50, 75, 100, 125, 150 y 200 °C).

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

2.4. Propiedades catalíticas de los materiales en la descomposición de metanol

El desempeño catalítico de los catalizadores monometálicos a base de cobre y platino, así como del sistema bimetalico Cu-Pt soportado sobre CeO₂ con diferentes morfologías se probó en la reacción de descomposición de metanol, siguiendo tanto productos como reactivos mediante cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés).

Protocolo experimental

Los experimentos fueron realizados en un sistema dinámico equipado de 1): alimentación de gases de reacción, 2) sistema de alimentación del líquido de reacción, 3) sistema de vaporización, 4) reactor de lecho fijo y horno; 5) sistema de análisis de reactivos y productos (cromatógrafo de gases)

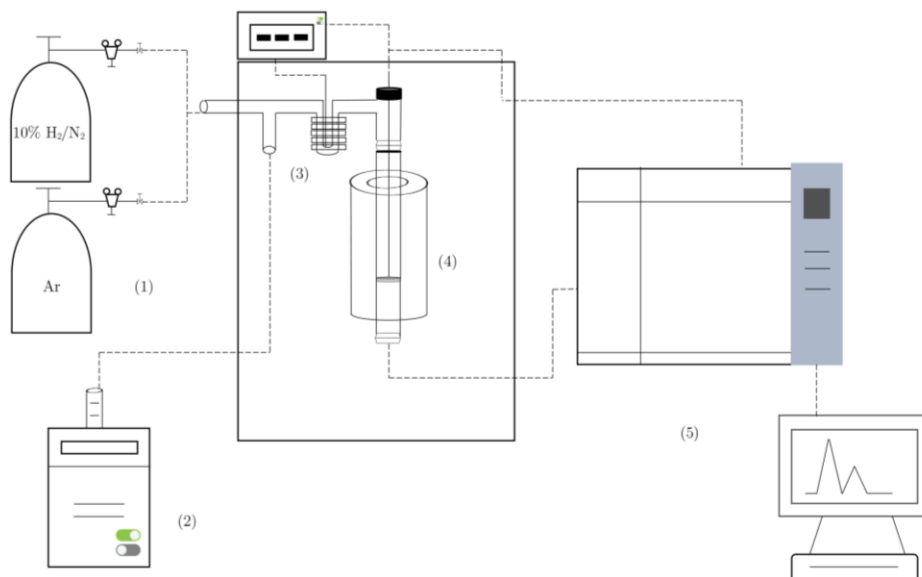


Figura 2.2. Sistema de reacción empleado en las pruebas catalíticas en la descomposición de metanol.

2.4.1. Propiedades catalíticas en función de la temperatura de reacción

Se utilizaron dos metodologías para el estudio de las propiedades catalíticas de las muestras (soportes y catalizadores). La primera, para estudiar la actividad y selectividad en función de la temperatura, operando en un intervalo de temperatura de 100 – 450 °C.

Para efectuar las pruebas, se colocan 0.200 g de catalizador sobre el lecho de cuarzo del reactor. Se realiza un pretratamiento térmico de reducción *in-situ* a 300 °C (10 °C/min) utilizando como agente reductor una mezcla H₂/N₂ (10% H₂/N₂, 60 mL/min) durante 1 h. En una segunda etapa el sistema es purgado con Ar (60 mL/min) durante 30 minutos para posteriormente ser enfriado hasta 100 °C. Por medio de una bomba de inyección se alimentan 0.020 mL/min de metanol, ingresados al sistema con ayuda de Ar como gas acarreador. El seguimiento de los productos se realiza con ayuda de un cromatógrafo de gases Agilent 7890 (Split 1:5), equipado con una columna capilar HP-PLOT Q. Para garantizar la reproducibilidad de los resultados, se realizaron 4 repeticiones de inyecciones de metanol a cada una de las temperaturas del experimento (incrementos de 50 °C en el intervalo de 100

– 450 °C) con un tiempo de estabilización de alrededor de 30 –35 min entre cada una de las temperaturas.

2.4.2. Estabilidad catalítica de los materiales

La segunda metodología fue utilizada para estudiar la estabilidad de los catalizadores en función del tiempo de reacción operando a temperatura constante (350 °C). La metodología es similar a la anterior y se utiliza una masa de catalizador de 0.100 g. Una vez purgado el sistema con Ar (60 mL/min) después de la reducción, la temperatura se incrementa a 350 °C. El experimento tiene una duración de 24 h y las inyecciones de metanol, 0.020 mL, se efectúan cada 20 min.

Para lograr identificar los productos de reacción en la descomposición de metanol previo a los experimentos se efectúa una calibración con muestras estándares a concentraciones conocidas. Se calcula el flujo molar de cada uno de los productos a la salida del reactor con base en la Ecuación 2.5.

$$F_i = (A_{xi})(FR_i) \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

en donde:

F_i : es el flujo molar a la salida del reactor del compuesto i

A_{xi} : es el área bajo el pico del compuesto i en el cromatograma correspondiente

FR_i : es el factor de respuesta del compuesto i , correspondiente a cada uno de los estándares utilizados

De los resultados experimentales se puede realizar el cálculo de la conversión de metanol mediante la ecuación siguiente:

$$\text{Conversión de MeOH (\%)} = \frac{\eta_{\text{MeOH}} \text{ consumido}}{\eta_{\text{MeOH}} \text{ alimentado}} * 100 \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

El rendimiento a H₂ y la selectividad del producto i:

$$\text{Rendimiento a H}_2 (\%) = \frac{\eta_{\text{H}_2} \text{ producido}}{(2)(\eta_{\text{MeOH}} \text{ consumido})} * 100$$

(Ecuación 2.7)

$$\text{Selectividad de i (\%)} = \frac{\eta_i \text{ producido}}{(2)(\eta_i \text{ alimentado} - \eta_i \text{ producido})} * 100$$

(Ecuación 2.8)

en donde:

η representa la cantidad de sustancia en mol de la especie correspondiente en cada una de las ecuaciones.

3.1. Contenido metálico. Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La composición metálica de los catalizadores se determinó mediante espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS). El estudio se llevó a cabo en los catalizadores recién sintetizados y calcinados, analizando al menos 5 zonas para cada muestra.

La Figura 3.1 muestra un espectro representativo del análisis EDS efectuado. En el espectro se observan los elementos correspondientes a las fases del CeO_2 (Ce y O) así como los correspondientes elementos metálicos (Cu y Pt); en los espectros también se observa carbono, correspondiente a la cinta donde están colocadas las muestras para su análisis. Lo anterior indica que la preparación de los catalizadores fue adecuada, descartando la presencia de impurezas u otras fases en los catalizadores, por esta técnica.

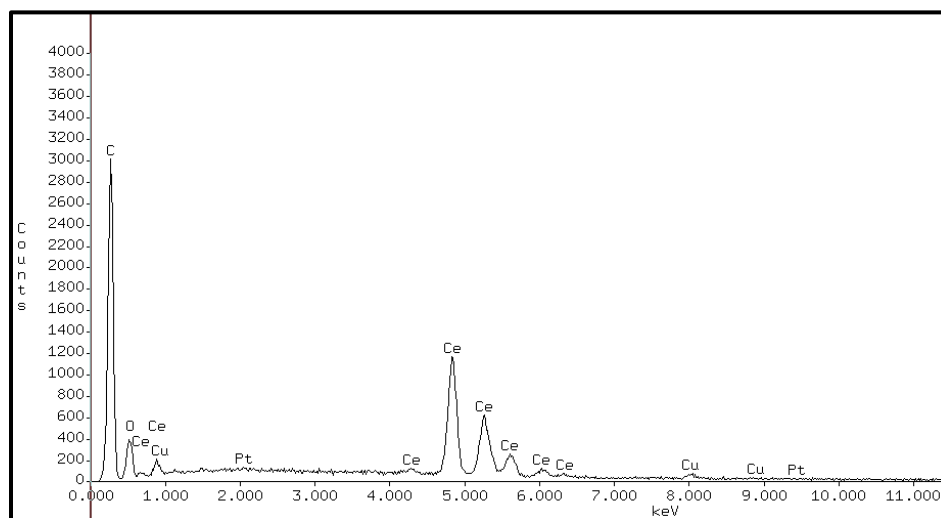


Figura 3.1. Espectro EDS representativo de los catalizadores soportados 4Cu-1Pt/Ce-m.

En la Figura 3.2 se presenta una micrografía SEM representativa de la zona donde se realizó uno de los análisis EDS realizados a los catalizadores. Las zonas escogidas para realizar el análisis elemental contenían una cantidad considerable de material.

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados numéricos de los análisis EDS para los catalizadores bimetálicos y sus contrapartes monometálicas. Se observa un buen acuerdo entre el valor nominal y el experimental.

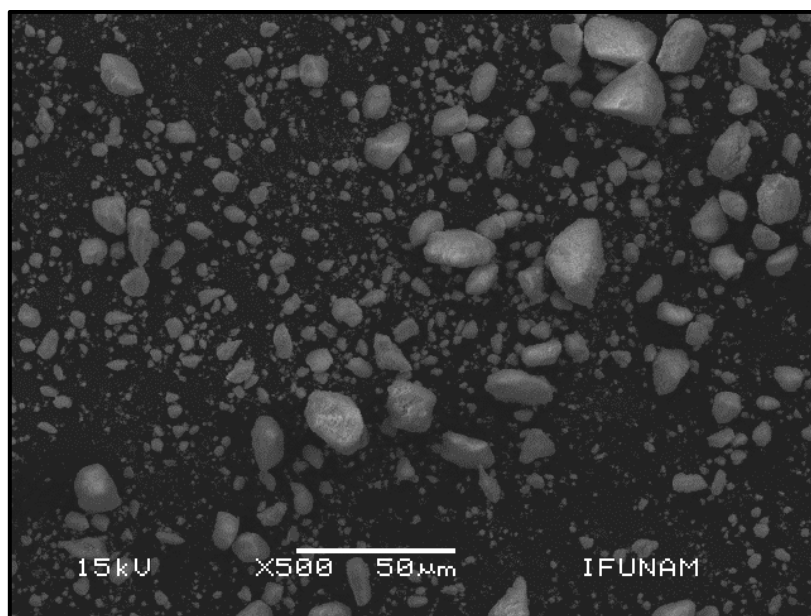


Figura 3.2. Micrografía SEM representativa donde se realizó el análisis EDS en los catalizadores soportados calcinados 4Cu-1Pt/Ce-p.

3.2. Propiedades texturales: Adsorción física de nitrógeno

La determinación del área específica (S_{BET}) se realizó utilizando el algoritmo BET. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados, en donde se observa que los materiales soportados en nanoestructuras de CeO_2 en forma de poliedros y barras presentan valores de área específica en el intervalo $60 - 70 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la ceria en forma de cubos solo presenta $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

La incorporación de los metales tanto en los catalizadores monometálicos como en los bimetálicos no modifica significativamente los valores del área específica, ya que estos son similares a aquellos de los soportes calcinados.

Tabla 3.1. Composición metálica (% en peso) determinada mediante análisis EDS y área específica de los catalizadores calcinados: Cu/Ce-m, Pt/Ce-m y 4Cu-1Pt/Ce-m.

Material	S _{BET} (m ² /g)	Contenido metálico (% en peso)	
		Cu	Pt
Ce-p	58	-	-
Ce-r	68	-	-
Ce-c	10	-	-
5Cu/Ce-p	59	5.2	-
5Cu/Ce-r	68	5.0	-
5Cu/Ce-c	10	4.7	-
5Pt/Ce-p	62	-	5.2
5Pt/Ce-r	66	-	5.0
5Pt/Ce-c	10	-	4.8
4Cu-1Pt/Ce-p	64	4.2	1.0
4Cu-1Pt/Ce-r	63	4.2	1.2
4Cu-1Pt/Ce-c	14	3.9	1.1

3.3 Microscopía electrónica

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El control de la morfología de las nanoestructuras de CeO₂ en forma de barras y cubos utilizadas como soporte de los catalizadores 4Cu-1Pt/Ce-m y sus contrapartes monometálicas (Cu/Ce-m y Pt/Ce-m), se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se analizaron diversas zonas de las muestras calcinadas para verificar tanto morfología como tamaño.

En la Figura 3.3 se identifican nanoestructuras de CeO₂ con morfología de barras cuyas dimensiones promedio son 131 nm de largo y 12 nm de ancho y una relación de aspecto (largo/ancho) de 11. No se observaron otro tipo de morfologías, pero sí una aglomeración de las barras. La Figura 3.4. presenta el histograma de distribución de los tamaños de las barras

(ancho y largo), calculados a partir de las mediciones de los tamaños de partícula en las micrografías correspondientes.

En la Figura 3.5. se identifican cubos de ceria los cuales tienen una longitud promedio de arista de 47 nm. En la Figura 3.5(A). se observa una aglomeración de las nanopartículas, pero a medida que se amplifican (Figura 3.5(B) y Figura 3.5(C).) se observa que las partículas poseen formas cúbicas. No se encontraron morfologías diferentes a la esperada y se observa la homogeneidad de la muestra. La Figura 3.6. presenta el histograma de distribución de la longitud de arista de los cubos, calculados a partir de las mediciones de los tamaños de partícula en las micrografías correspondientes.

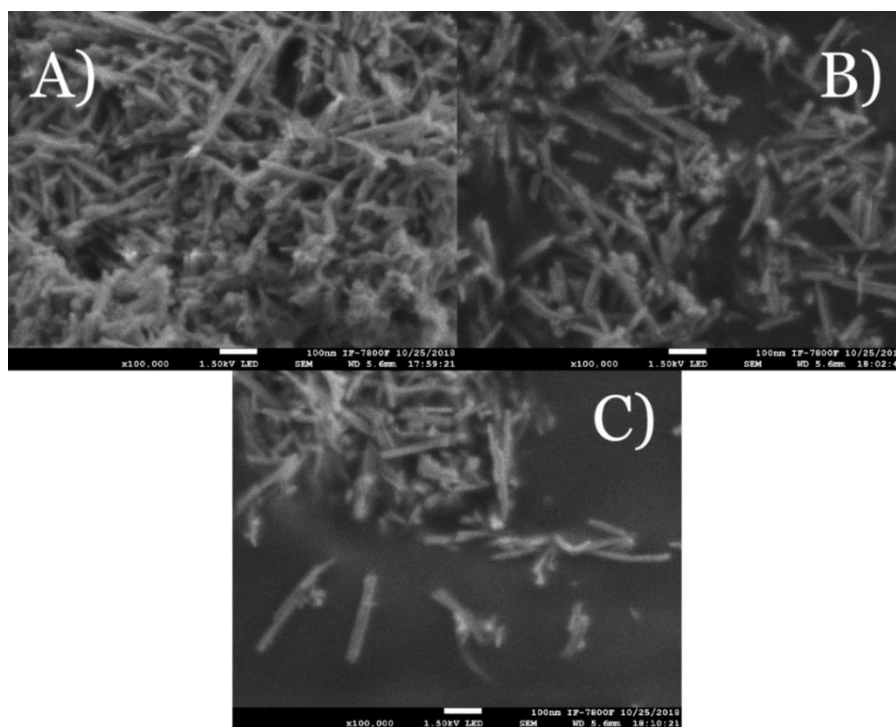


Figura 3.3. Micrografías SEM representativas del soporte CeO₂ con morfología de barras.

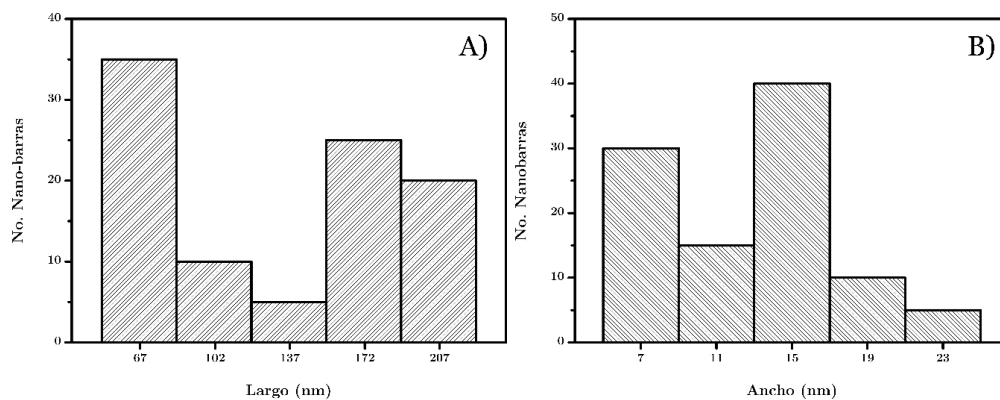


Figura 3.4. Histograma de distribución de los tamaños de las barras (ancho y largo) en el soporte calcinado Ce-r.

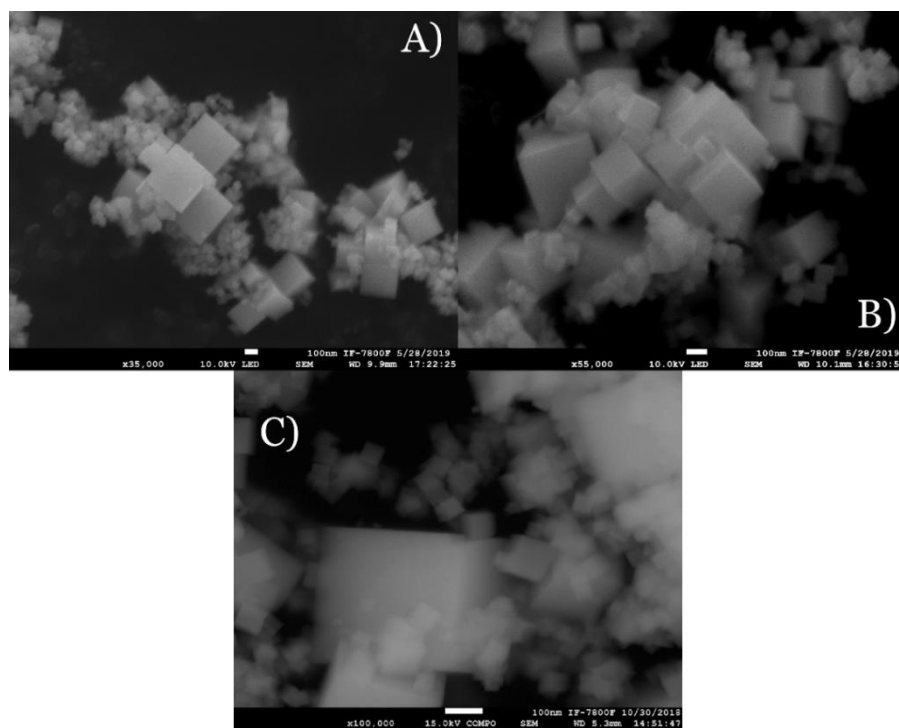


Figura 3.5. Micrografías SEM representativas del soporte CeO₂ con morfología de cubos.

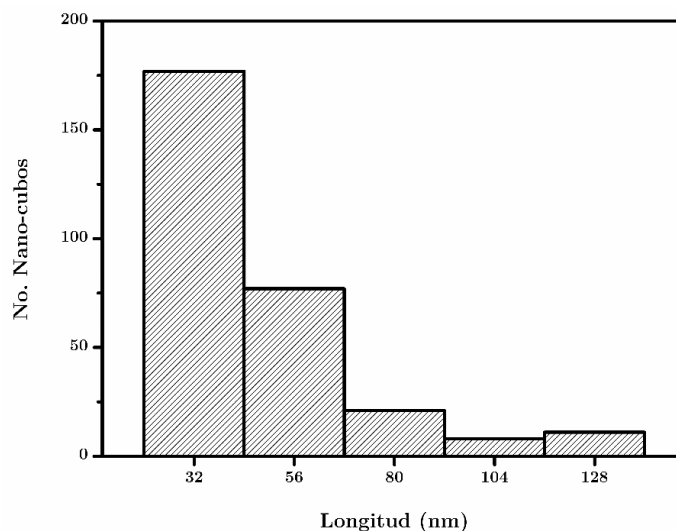


Figura 3.6. Histograma de distribución de la longitud de arista de los cubos en el soporte calcinado Ce-c.

3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía TEM se utilizó, en primer lugar, para verificar la morfología de la nanoestructura de CeO_2 con forma de poliedros. En la Figura 3.7 se muestran como ejemplo, poliedros de ceria con un diámetro promedio de 10 nm. No se identificó otro tipo de morfología. La Figura 3.8 presenta el histograma de distribución del tamaño de los poliedros, calculado a partir de mediciones en las micrografías correspondientes.

Con base en las micrografías obtenidas por SEM y TEM se pudo verificar la obtención de las diferentes nanoestructuras de CeO_2 , es decir, poliedros, barras y cubos, mostrando que la modificación de parámetros en la síntesis hidrotérmal (como temperatura de reacción y concentración de los precursores), lleva a la obtención de las diferentes morfologías de CeO_2 .

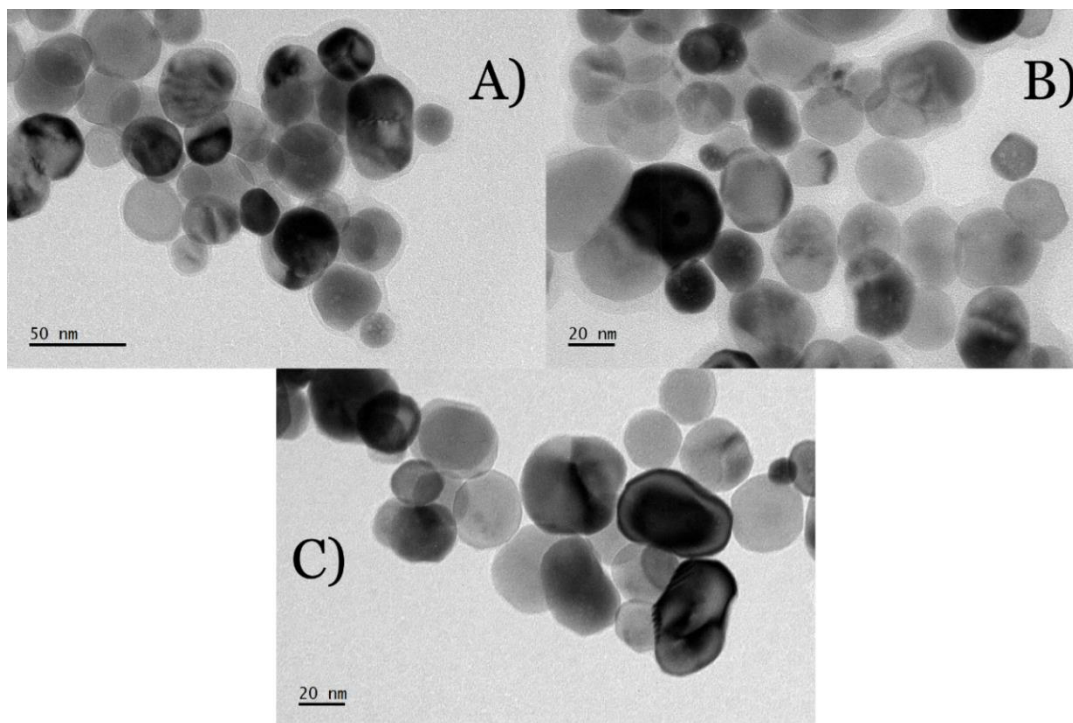


Figura 3.7. Micrografías TEM representativas del soporte CeO_2 con morfología de poliedros.

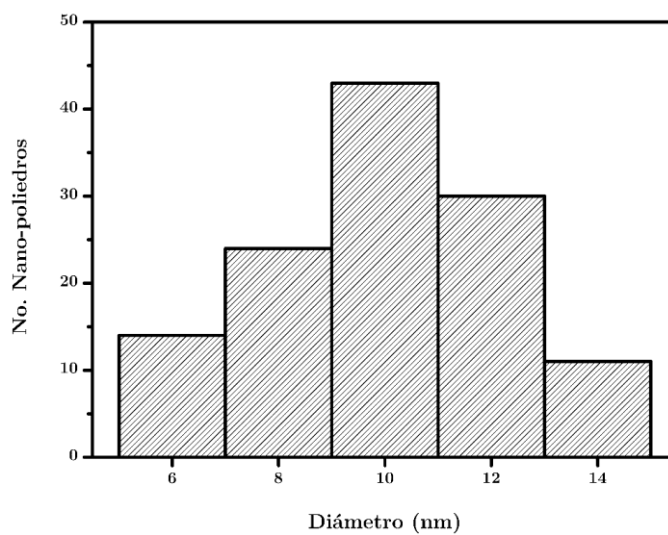


Figura 3.8. Histograma de distribución de tamaño de partícula de los poliedros en el soporte calcinado Ce-p.

Catalizadores soportados

La caracterización de los catalizadores soportados 4Cu-1Pt/Ce-m y sus contrapartes monometálicas (Cu/Ce-m y Pt/Ce-m) calcinados, se llevó a cabo por microscopia TEM. Para todos los catalizadores soportados se observa que después de la impregnación de la fase o fases metálicas y de tratamientos térmicos, la morfología del soporte de ceria se conserva. La Tabla 3.2. presenta la comparación de tamaño entre el soporte de ceria y los catalizadores soportados.

Catalizadores monometálicos

Para la serie de catalizadores soportados Cu/Ce-m, el tamaño promedio de partícula de la ceria es muy semejante al del soporte correspondiente en el caso de los poliedros y los cubos, 12 y 42 nm, respectivamente. En la Figura 3.9 se presentan imágenes TEM representativas de estos catalizadores y en la Figura 3.10 los histogramas de distribución de tamaño, correspondientes.

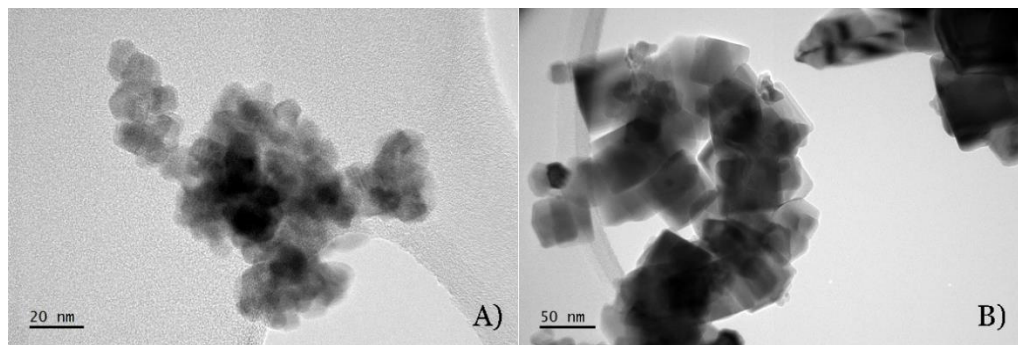


Figura 3.9. Imágenes típicas por microscopia TEM de catalizadores calcinados: A) Cu/Ce-p y B) Cu/Ce-c.

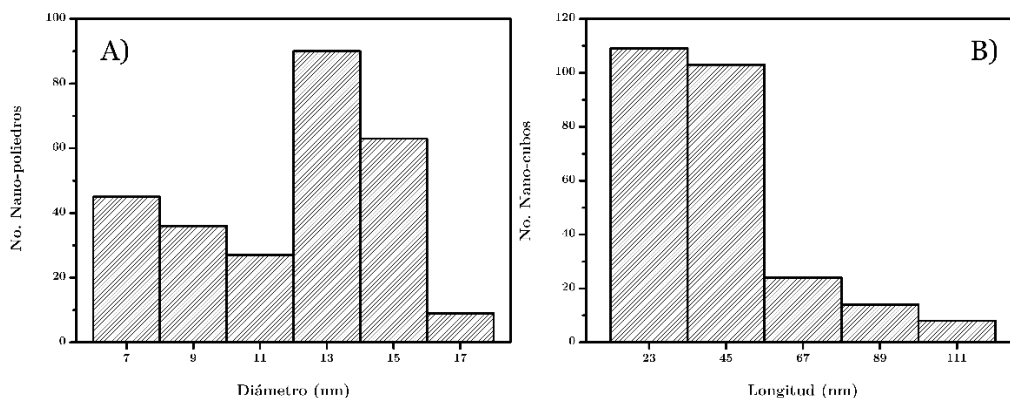


Figura 3.10. Histograma de distribución de tamaño de partícula en el catalizador calcinado: A) Cu/Ce-p, y B) Cu/Ce-c.

Con respecto al catalizador Cu/Ce-r (Figura 3.11.), el tamaño promedio de la longitud de las barras es de 83 nm y el ancho promedio es de 12 nm. Se observa una disminución en la longitud comparada con el soporte Ce-r. La Figura 3.12. presenta el histograma de distribución de tamaño de la longitud y el ancho de las barras en el catalizador calcinado Cu/Ce-r.

Tabla 3.2. Dimensiones promedio de las nanoestructuras de CeO₂ en los soportes y catalizadores soportados calcinados.

Muestra	Diámetro (nm)	Longitud (nm)	Anchura (nm)	Arista (nm)
Ce-p	10	-	-	-
Ce-r	-	131	12	-
Ce-c	-	-	-	47
Cu/Ce-p	12	-	-	-
Cu/Ce-r	-	83	12	-
Cu/Ce-c	-	-	-	42
Pt/Ce-p	13	-	-	-
Pt/Ce-r	-	83	12	-
Pt/Ce-c	-	-	-	45
4Cu-1Pt/Ce-p	12	-	-	-
4Cu-1Pt/Ce-r	-	87	13	-
4Cu-1Pt/Ce-c	-	-	-	42



Figura 3.11. Imagen típica por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Cu/Ce-r.

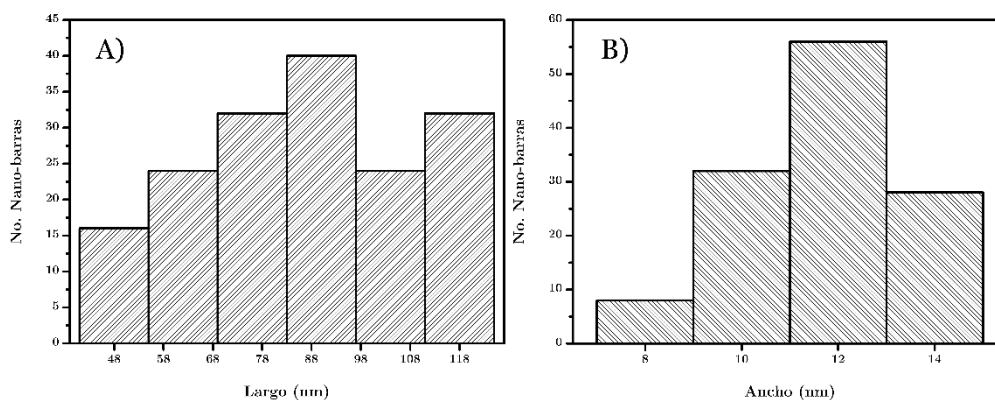


Figura 3.12. Histogramas de distribución de la longitud A), y del ancho B) de las barras en el catalizador calcinado Cu/Ce-r.

La misma tendencia de los resultados anteriores se observa en los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m, como se aprecia en la Tabla 3.2. En las Figuras 3.13 y 3.14 se presentan, respectivamente, imágenes representativas de los catalizadores soportados en poliedros y cubos de ceria y de los histogramas de tamaño correspondientes.

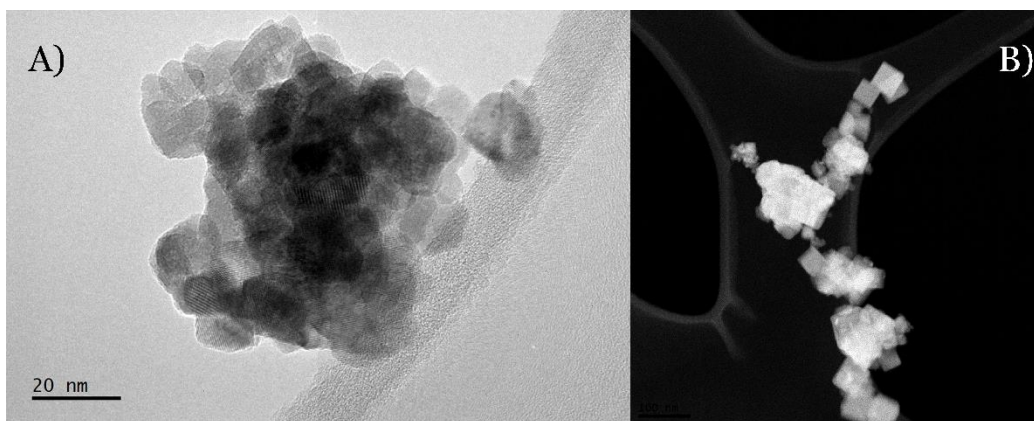


Figura 3.13. Imágenes típicas por microscopia TEM de catalizadores calcinados: A) Pt/Ce-p, B) Pt/Ce-c.

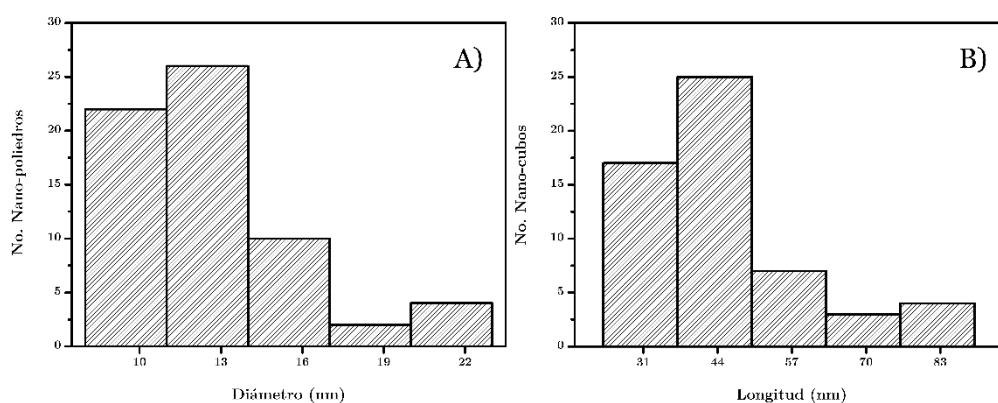


Figura 3.14. Histogramas de distribución de tamaño de partícula en catalizadores calcinados: A) Pt/Ce-p y B) Pt/Ce-c.

Como en el caso de los catalizadores monometálicos de cobre, se observa una disminución en la longitud de las barras de ceria en el catalizador Pt/Ce-r. Por su parte, el ancho de las barras se conserva con respecto al presentado por el soporte correspondiente. La Figuras 3.15 y 3.16 presentan, respectivamente, una imagen típica del catalizador y el histograma de distribución de tamaño de la longitud y el ancho de las barras en el catalizador calcinado Pt/Ce-r.

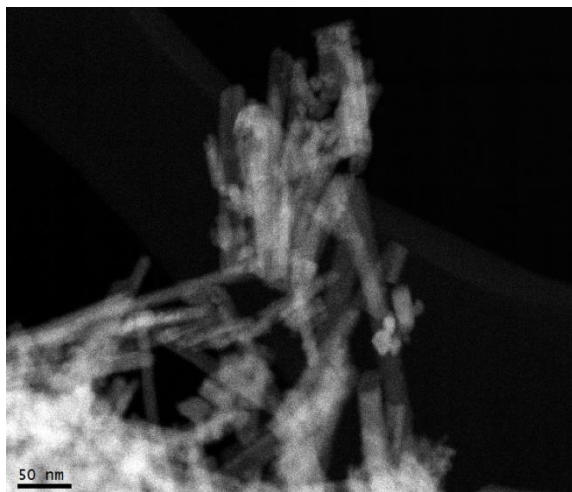


Figura 3.15. Imagen típica por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado Pt/Ce-r.

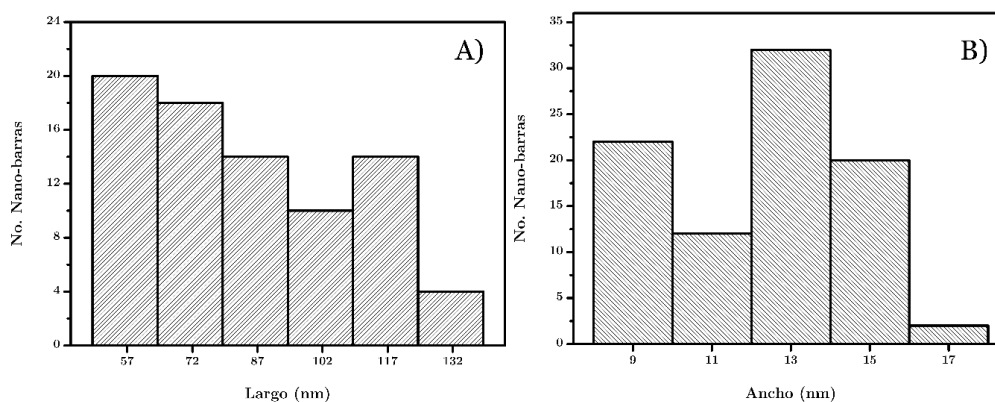


Figura 3.16. Histograma de distribución de la longitud y el ancho de las barras en el catalizador calcinado Pt/Ce-r.

Catalizadores bimetálicos

En la serie de catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m, se observan las mismas tendencias descritas anteriormente para los catalizadores monometálicos. En las Figuras 3.17-3.20 se presentan imágenes representativas por TEM y los correspondientes histogramas de distribución de tamaños.

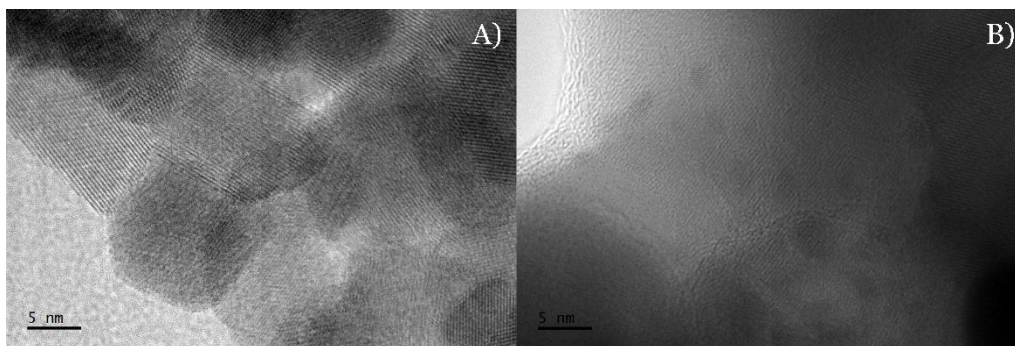


Figura 3.17. Imagen típica por microscopia TEM de catalizadores calcinado 4Cu-1Pt/Ce-m. a) Soportado en poliedros, b) Soportados en cubos de ceria.

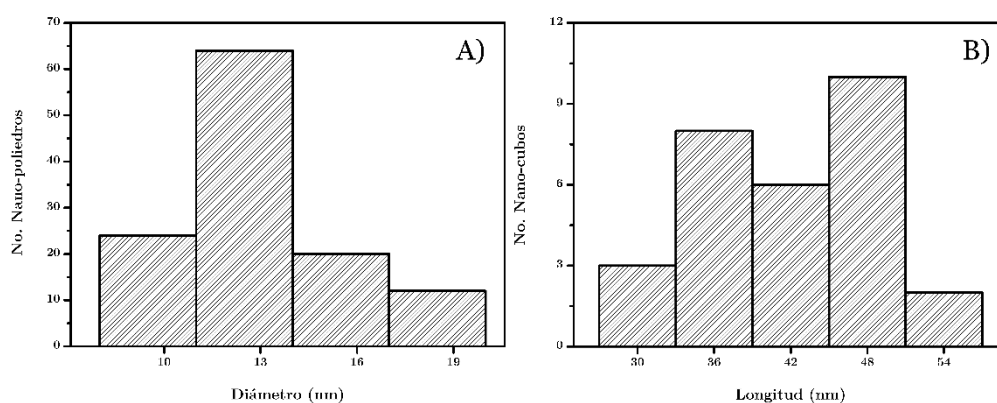


Figura 3.18. Histogramas de distribución de tamaño de partícula en catalizadores bimetalicos calcinados: a) 4Cu-1Pt/Ce-p, b) 4Cu-1Pt/Ce-c.

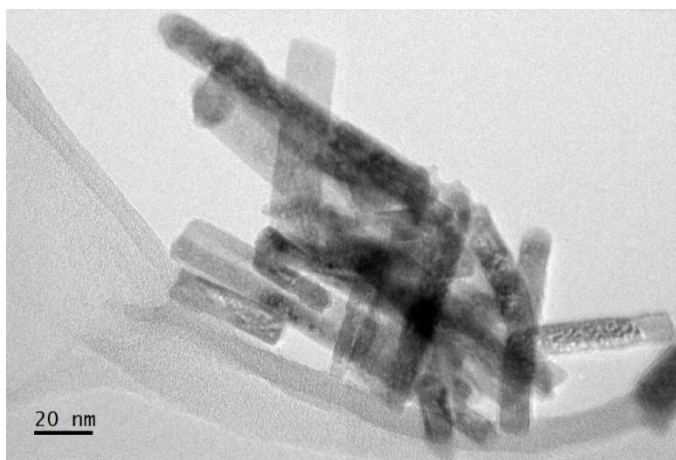


Figura 3.19. Imagen típica por microscopia TEM del catalizador soportado calcinado 4Cu-1Pt/Ce-r.

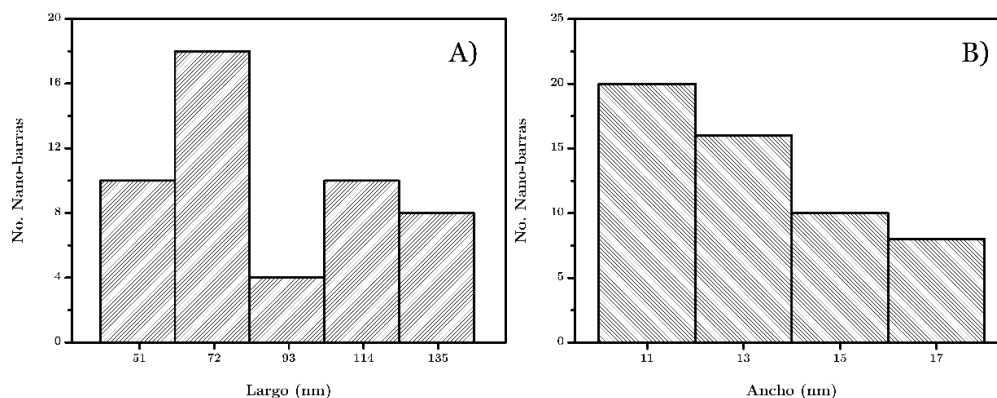


Figura 3.20. Histograma de distribución de la longitud y el ancho de las barras en el catalizador calcinado 4Cu-1Pt/Ce-r.

De los resultados anteriores se muestra como tendencia general, que al incorporar los metales a los soportes se producen modificaciones en los tamaños de partícula asociados a la ceria, siendo la longitud de las barras la que presenta una disminución de alrededor del 40%, mientras que para los cubos es del orden del 10-20%. Este comportamiento posiblemente esté asociado a una fragmentación de las nanoestructuras cuando se realiza la impregnación con los metales de fase activa y subsecuentes tratamientos. Por el contrario, en el caso de los poliedros se observa un aumento en el diámetro de partícula del soporte de alrededor del 20-30%, que posiblemente esté asociado a la medición del diámetro de partícula del soporte que involucre partículas de la fase metálica.

3.4. Propiedades estructurales

3.4.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m calcinados, así como de sus contrapartes monometálicas (Cu/Ce-m y Pt/Ce-m) son presentados en la Figura 3.21. En todos los casos se observan señales características de la fase CeO_2 con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) tipo fluorita (Ceria, grupo F_{m-3m} con base en la ficha ICDD 34-0394); la fase CeO_2 se observa antes y después de la adición de los metales en la superficie del soporte y subsecuentes tratamientos térmicos.

En la Figura 3.21(A) se presentan los patrones de difracción correspondientes a los catalizadores monometálicos Cu/CeO₂. En la ampliificación de la zona 2θ = 35 - 40 ° mostrada en el inserto de la figura se observan señales de baja intensidad, rotuladas con “+” correspondientes a la fase monoclinica CuO (Tenorita, grupo C_{2/c} con base en la ficha ICDD 45-0937). Los picos de difracción localizados a 35.49 ° y 38.73 ° (en los tres catalizadores) están relacionados con los planos cristalograficos (002) y (111), respectivamente. Con base en la intensidad de los picos de difracción antes mencionados, cualitativamente el tamaño de cristalito del CuO presenta la siguiente tendencia Cu/Ce-c >> Cu/Ce-p > Cu/Ce-r.

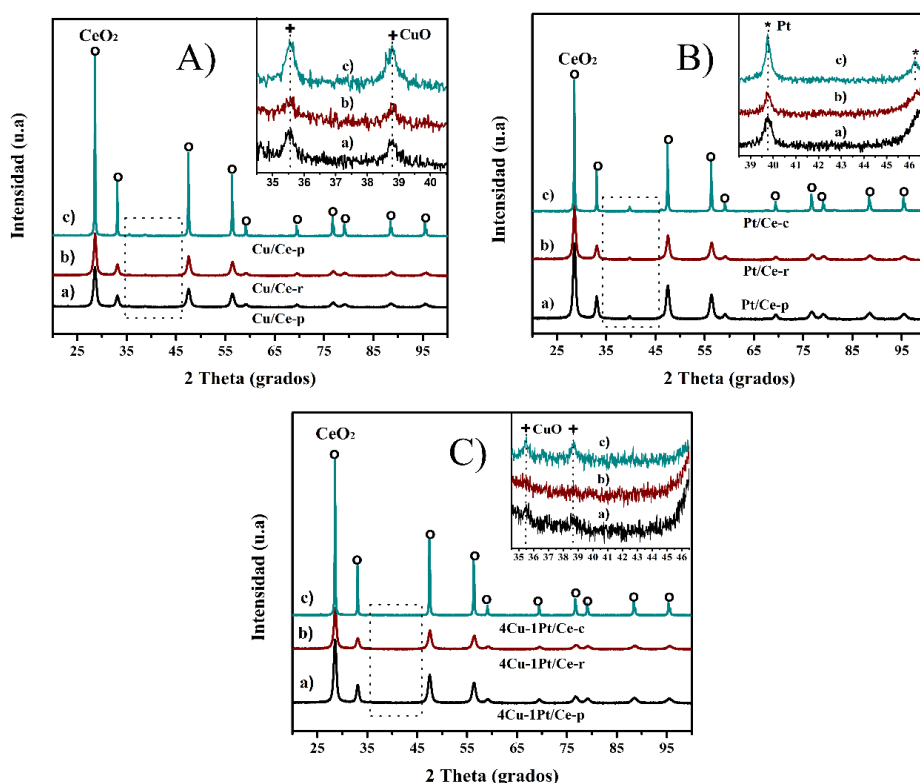


Figura 3.21. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores calcinados: (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m. En el inserto se muestra la región del CuO o del Pt.

Por otro lado, en la Figura 3.21(B) se presentan los difractogramas de la serie de catalizadores monometálicos Pt/CeO₂. En la ampliificación del intervalo 2θ = 39 – 46 ° se observan señales de difracción rotuladas como “*” relacionadas con la fase metálica de platino (Pt, grupo F_{m-3m} con base en la ficha ICDD 4-0802). El pico localizado en 39.76 ° corresponde al plano cristalino (111) y aquel en 46.24 ° se asocia al plano cristalografico

(200); ya que el segundo pico presenta una menor intensidad es posible que se traslape con el pico de difracción relacionado al plano (220) de la ceria (posicionado en 47.47°).

Aunque uno de los pasos en la preparación de los catalizadores es la calcinación en flujo de aire, únicamente se identifica la fase metálica del Pt. En la literatura se ha reportado [46] la aparición de la fase Pt metálico al calcinar el precursor que se emplea para realizar la síntesis del material. Con base en la intensidad de los picos de difracción observados en la serie Pt/CeO₂, cualitativamente el tamaño de cristal de la fase metálica presenta la siguiente tendencia Pt/Ce-c >> Pt/Ce-p > Pt/Ce-r.

Finalmente, en la Figura 3.21(C) se presentan los patrones de difracción correspondientes a la serie de catalizadores bimetalicos 4Cu-1Pt/CeO₂. En el inserto en la figura (amplificación de la zona $2\theta = 35 - 46^\circ$), se observan señales asociadas a la fase CuO, rotuladas como “+”, las cuales presentan una menor intensidad comparadas con las señales de los catalizadores Cu/CeO₂ (Figura 3.21(A)), lo que podría indicar que la adición del platino promueve la dispersión de especies cobre y que esta mejora es más significativa en las muestras 4Cu-1Pt/Ce-r y 4Cu-1Pt/Ce-p. Sin embargo, no se puede descartar que la disminución en la intensidad de la señal se deba a la menor cantidad de cobre presente en el material bimetalico.

La intensidad de las señales es mayor para el catalizador soportado en cubos, lo que indicaría una menor dispersión de esta fase, comparada con aquella en las otras dos muestras. Por otra parte, la ausencia de señales correspondientes a la fase Pt pudiera ser indicativo de la presencia de partículas muy pequeñas y, por ende, muy dispersas. No obstante, no se descarta la posibilidad de que el contenido de Pt esté por debajo del límite de detección del equipo.

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

En la Tabla 3.3 se muestra el tamaño de cristalito y los parámetros de red correspondientes a los soportes con morfología definida, así como los de los catalizadores soportados. De manera general, el tamaño de cristalito sigue la tendencia $Ce-c > Ce-r \approx Ce-p$, tanto para los soportes como para los catalizadores soportados.

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

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de red (Å)
Ce-p	24	5.4179
Ce-r	24	5.4155
Ce-c	116	5.4210
Cu/Ce-p	22	5.4095
Cu/Ce-r	25	5.4125
Cu/Ce-c	140	5.4152
Pt/Ce-p	24	5.4185
Pt/Ce-r	25	5.4130
Pt/Ce-c	114	5.4230
4Cu-1Pt/Ce-p	24	5.4167
4Cu-1Pt/Ce-r	24	5.4139
4Cu-1Pt/Ce-c	115	5.4230

Para la serie de catalizadores monometálicos Cu/Ce-m se observa una contracción del parámetro de red que bien podría asociarse a la incorporación de iones Cu^{2+} en la red cristalina de la ceria, donde un ión Ce^{4+} estaría siendo sustituido por un ión Cu^{2+} . La disminución en el parámetro de red, así como la baja intensidad de los picos de difracción en los catalizadores soportados en poliedros y barras confirmaría una mejor dispersión de la fase metálica comparado al catalizador soportado en cubos.

Por otra parte, en la serie de catalizadores monometálicos Pt/Ce-m no se observa dicho comportamiento. El parámetro de red solo varía ligeramente comparado con el reportado para los soportes de ceria, lo que podría indicar que la incorporación de platino al catalizador no perturba significativamente la red cristalina de la ceria.

Finalmente, para la serie de catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m los valores del parámetro de red tienen el mismo comportamiento que el observado en los monometálicos Pt/Ce-m. Este resultado podría indicar que posiblemente la presencia del platino genera una especie de compensación en el retículo haciendo que no se observe el efecto que produce la incorporación de cobre en los catalizadores Cu/Ce-m.

3.4.2. Espectroscopía Raman

Soportes

El estudio de las propiedades estructurales tanto de los soportes como de los catalizadores soportados (Cu/Ce-m, Pt/Ce-m y 4Cu-1Pt/Ce-m) se complementó mediante espectroscopía Raman. Los espectros obtenidos fueron normalizados para poder llevar a cabo una comparación clara entre ellos. En la Figura 3.22 se presentan los espectros de los soportes calcinados.

De acuerdo con la literatura [47], la banda principal de la estructura del CeO₂, denominada F_{2g}, está situada alrededor de los 466 cm⁻¹ y se relaciona con el modo activo Raman de la estructura tipo fluorita atribuido al modo de estiramiento simétrico de la unidad de vibración [Ce-O₈]. Por otro lado, las bandas situadas en ~ 260 cm⁻¹ y ~ 600 cm⁻¹ están asociadas al modo acústico de vibración transversal de segundo orden (modo 2TA) y a los defectos tipo Frenkel (modo D), respectivamente [48].

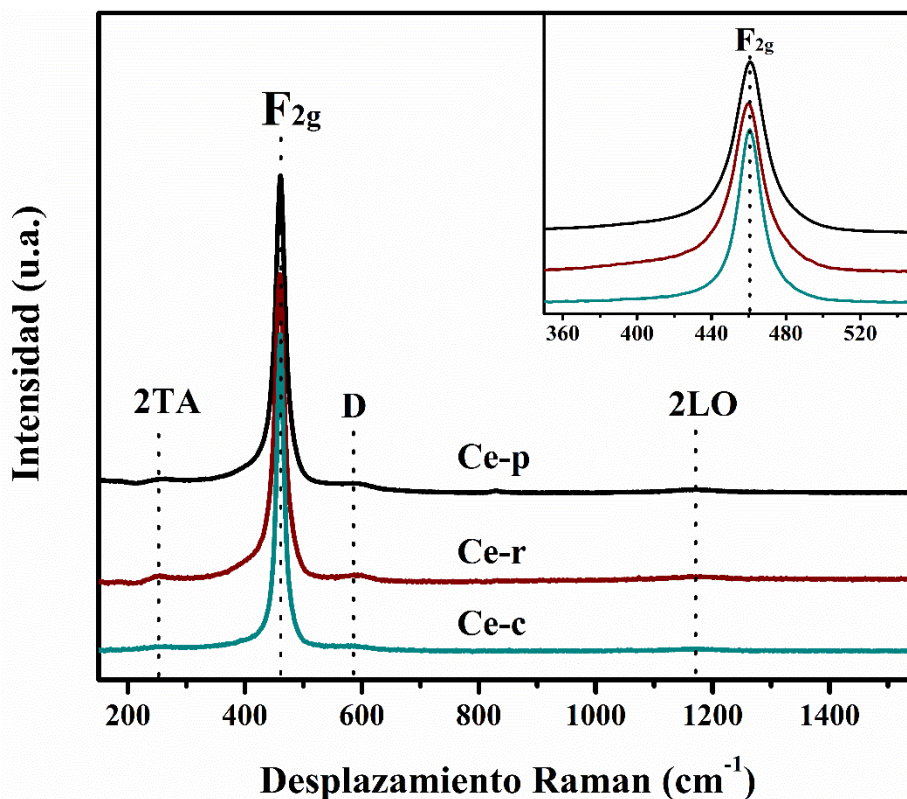


Figura 3.22. Espectros Raman normalizados de los soportes calcinados, Ce-p, Ce-r y Ce-c.

En la Tabla 3.4. se presentan las posiciones de cada una de las bandas de los soportes de CeO₂ nanoestructurados. La posición de la banda F_{2g} es similar en las tres muestras (≈ 460 cm⁻¹), mientras que para las otras bandas se observa un desplazamiento dependiendo de la morfología del soporte.

Tabla 3.4. Posición de las bandas Raman (cm⁻¹) e intensidades relativas $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$ de los soportes calcinados, Ce-p, Ce-r y Ce-c.

Soporte		Ce-p	Ce-r	Ce-c
Posición de la banda (cm ⁻¹)	2TA	268	272	266
	F _{2g}	461	459	461
	D	590	592	581
Relación de intensidad	$I_{2TA}/I_{F_{2g}}$	0.020	0.022	0.016
	$I_D/I_{F_{2g}}$	0.027	0.032	0.018

Las bandas correspondientes a los modos 2TA y D están relacionadas con la formación de sitios vacantes de oxígeno en los materiales [47]. De un desplazamiento de la banda F_{2g} hacia frecuencias menores y de un incremento en los valores de la relación de intensidades $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$, se infiere una mayor cantidad de estos sitios. Por lo anterior, la siguiente tendencia describe la formación de sitios vacantes de oxígeno en los soportes de ceria: Ce-r > Ce-p > Ce-c.

Catalizadores soportados

Los catalizadores monometálicos soportados (Cu/Ce-m y Pt/Ce-m) y bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m, también fueron estudiados por medio de espectroscopía Raman. Los espectros de los catalizadores Cu/Ce-m (Figura 3.23(A)) así como aquellos de los catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m (Figura 3.23(C)) presentan un perfil similar y en ambos casos se observa un ensanchamiento del pico F_{2g} , en comparación con el observado en cada uno de los correspondientes soportes (Figura 3.22).

Con base a la literatura, las bandas Raman de la fase CuO se presentan en 293, 335 y 628 cm^{-1} [49]. La ausencia aparente de dichas bandas podría estar asociada a una buena dispersión de las especies cobre sobre la superficie de los materiales.

Por su parte, los espectros de los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m se presentan en la Figura 3.23(B). Con base en la literatura, la fase PtO_2 presenta dos bandas características Raman en 514 (A_{1g}) y 560 cm^{-1} (E_g); el PtO exhibe bandas Raman en 438 (E_g) y 657 cm^{-1} (B_{1g}) [50]; mientras que Pt^0 no es activo en Raman [51]. En la Figura 3.29(B) se observan además de los tres modos característicos (2TA, F_{2g} y D), tres señales adicionales que podrían corresponder a la fase PtO. La señal 3 para la serie de catalizadores corresponde al modo Raman esperado para PtO, asociada a movimiento de átomos de oxígeno contra átomos metálicos estacionarios. Por difracción de rayos-X se observa solo la fase metálica del Pt; los resultados antes presentados sugieren, a partir de las señales en el espectro Raman, la presencia de una fase óxido no detectada por XRD. Esto puede deberse a que ésta se

encuentra por debajo del límite de detección de la técnica o a que se encuentra altamente dispersa.

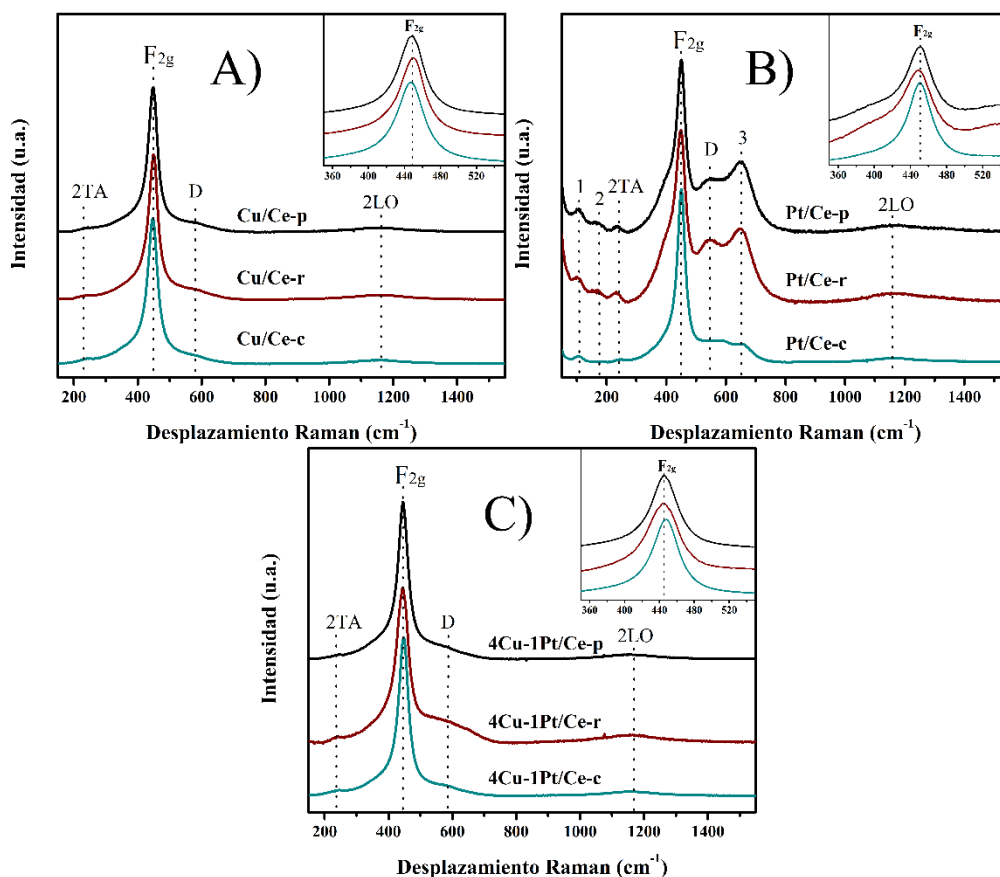


Figura 3.23. Espectros Raman normalizados de los catalizadores, A) Cu/Ce-m, B) Pt/Ce-m y C) Cu-Pt/Ce-m.

Finalmente, en la Figura 3.23(C) se presentan los espectros Raman de los catalizadores bimetalicos 4Cu-1Pt/Ce-m. Se puede observar que el perfil de los espectros es similar al del correspondiente monometálico Cu/Ce-m, pero los valores de las posiciones de las bandas Raman se desplazan a frecuencias menores.

Hay que hacer notar que la cuantificación de la intensidad de las bandas 2TA, F_{2g} y D puede verse perturbada debido a la presencia de más de una fase (Cu, Pt o Cu-Pt) por lo que el análisis presentado se centrará únicamente en las tendencias generadas al analizar la relación de intensidades de dichas bandas (particularmente de la relación $I_D/I_{F_{2g}}$)

Tabla 3.5. Posición de las bandas Raman (cm^{-1}) e intensidades relativas $I_{2TA}/I_{F_{2g}}$ e $I_D/I_{F_{2g}}$ de los catalizadores soportados, Cu/Ce-m, Pt/Ce-m y Cu-Pt/Ce-m.

Material	Posición de la banda (cm^{-1})			Relación de intensidad	
	2TA	F _{2g}	D	$I_{2TA}/I_{F_{2g}}$	$I_D/I_{F_{2g}}$
Cu/Ce-p	251	448	585	0.032	0.065
Cu/Ce-r	246	449	587	0.032	0.069
Cu/Ce-c	247	447	588	0.038	0.055
Pt/Ce-p	235	450	551	0.034	0.313
Pt/Ce-r	230	448	547	0.055	0.365
Pt/Ce-c	248	450	581	0.017	0.128
Cu-Pt/Ce-p	247	445	580	0.030	0.082
Cu-Pt/Ce-r	247	444	568	0.039	0.151
Cu-Pt/Ce-c	246	447	581	0.036	0.066

Como se expresó anteriormente, los modos Raman 2TA y D están asociados con la formación de sitios vacantes de oxígeno en los materiales. Comparando los resultados presentados en la Tabla 3.4 para el soporte ceria, se puede observar que los resultados en la Tabla 3.5 muestran un claro incremento en la relación de intensidades de estos modos, así como el desplazamiento de la banda F_{2g} hacia frecuencias menores. Se puede concluir que la formación de sitios vacantes de oxígeno es mayor en los catalizadores soportados, en particular, cuando el soporte es en forma de barras. Dicho fenómeno podría estar asociado con los planos superficiales que expone la ceria en cada una de las morfologías, y va de la mano con lo observado por XRD.

3.5. Propiedades de reducción

Soportes

Las propiedades de reducción de los soportes (CeO_2) con diferente morfología, así como la de los catalizadores soportados fueron estudiadas mediante un proceso de reducción a temperatura programada en atmósfera de H_2 .

En la literatura [52], el CeO_2 presenta dos picos de reducción, el primero alrededor de los $500\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a la reducción de la superficie del material y el segundo, alrededor de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ relacionado con la reducción del bulto. En ambos casos, el proceso involucra la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} .

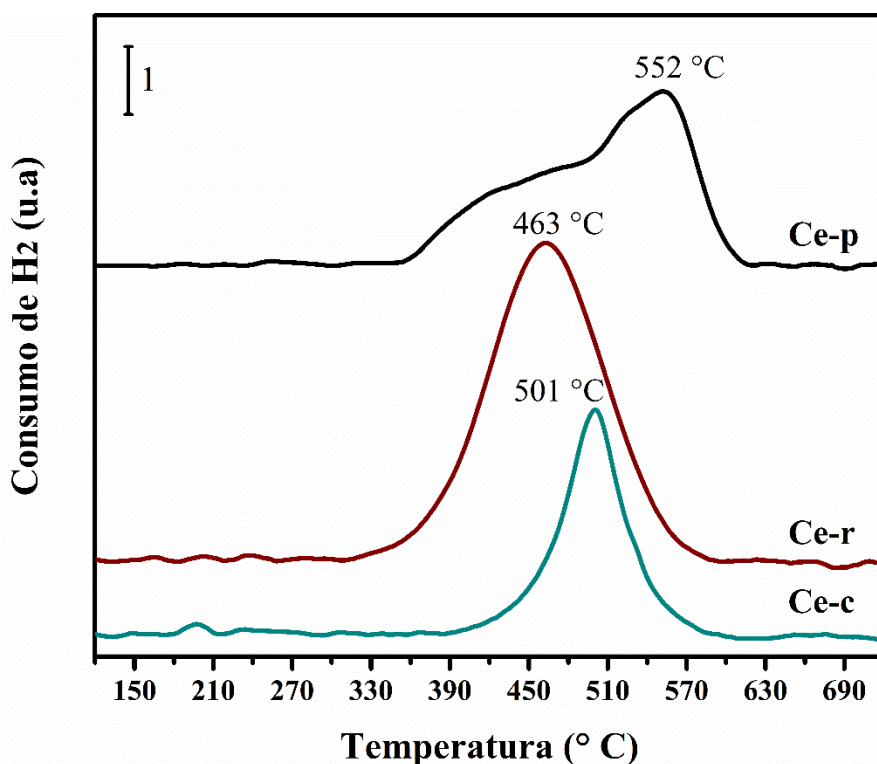


Figura 3.24. Perfiles de reducción H_2 -TPR de los soportes de CeO_2 calcinados.

Con base a lo anterior, y entendiendo al proceso catalítico como un fenómeno superficial, la Figura 3.24 presenta los perfiles de reducción solo hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$,

correspondientes a los tres diferentes soportes de CeO₂: poliedros, barras y cubos. La ceria en forma de poliedros presenta dos consumos de hidrógeno, a 480 y 552 °C. Por su parte, en las otras dos morfologías, barras y cubos, se observa solo un consumo de hidrógeno 463 y 501 °C, respectivamente.

Como se observa en la Figura 3.24, la modificación de la morfología del CeO₂ da como resultado diferencias en los perfiles de reducción. Cualitativamente el consumo de hidrógeno tiene la siguiente tendencia: Ce-r > Ce-p > Ce-c. Es probable que estas diferencias estén asociadas con el área superficial expuesta, ya que tanto poliedros como barras exponen una mayor área específica, sin embargo, no se descarta la influencia de los diferentes planos cristalográficos expuestos por cada nanoestructura.

Catalizadores soportados

En la Figura 3.25 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores soportados. Los experimentos fueron realizados después de haber calcinado *in-situ* los materiales a 300 °C (el mismo protocolo que en los soportes). En la Figura 3.25(A), se presentan los perfiles de reducción de los catalizadores soportados monometálicos (Cu/Ce-m y Pt/Ce-m) y bimetalico (4Cu-1Pt/Ce-m) a la misma escala; se observa que el consumo de hidrógeno para la serie de catalizadores Pt/Ce-m es muy bajo comparado con el resto de los catalizadores soportados. Como se observó en la caracterización por XRD, el platino se encuentra en su forma metálica después del proceso de calcinación, por lo que el bajo consumo de hidrógeno observado podría ser indicativo de la reducción de especies PtO_x (puestas en evidencia por Raman) que se encuentran en muy baja concentración.

En la Figura 3.25(B) se presenta una ampliación de los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos Cu/Ce-m. Los materiales soportados en poliedros y barras presentan dos picos de reducción a 156 y 196 °C, asociados a la reducción de especies cobre con alta y baja dispersión, respectivamente [53]. Por otro lado, únicamente la contribución a alta temperatura se observa en el catalizador soportado en cubos.

Por otra parte, la amplificación de los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m, se presenta en la Figura 3.25(C). En los tres catalizadores se observa un pico de reducción a baja temperatura (alrededor de los 78 °C) probablemente asociado a la reducción de especies PtO_x [54]. En el intervalo de temperaturas entre 100 – 300 °C las señales observadas podrían estar asociadas a ruido por parte del equipo. Finalmente, el pico de reducción observado a altas temperaturas (alrededor de 360 °C) se puede relacionar a la reducción del soporte promovida por especies platino [54], siendo esta contribución más importante en el catalizador soportado en barras.

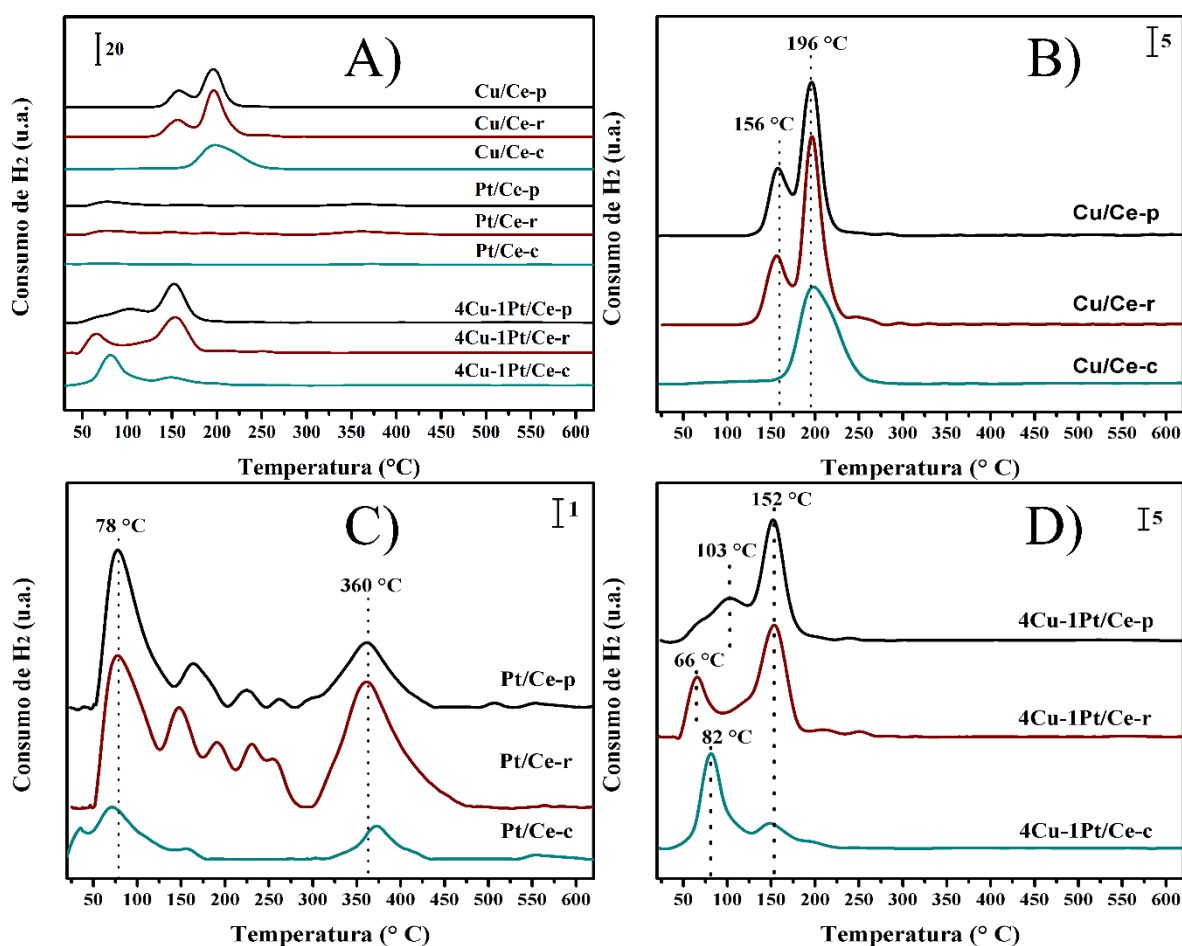


Figura 3.25. Perfiles de reducción H₂-TPR de los catalizadores M/Ce-m calcinados: (A) a la misma escala, (B) Cu/Ce-m, (C) Pt/Ce-m y (D) 4Cu-1Pt/Ce-m.

Finalmente, la amplificación de los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos se presenta en la Figura 3.25(D). En los tres catalizadores se observa, a

temperaturas bajas (66 – 100 °C), consumos de H₂ probablemente relacionados con la reducción de especies Cu-Pt interaccionando con el soporte CeO₂ [54]. Las diferencias en el perfil de reducción de cada uno de los catalizadores pudieran estar asociadas a las interacciones del sistema bimetalico con las diferentes facetas superficiales derivadas de las morfologías del soporte. A mayor temperatura, un segundo pico de reducción es identificado en los tres catalizadores alrededor de los 152 °C. Como se mencionó anteriormente, este pico está asociado a especies cobre altamente dispersas. La presencia del pico a alta temperatura está relacionada con una mejor dispersión del cobre en presencia de Pt.

Los perfiles de reducción de la serie de catalizadores bimetalicos no son la suma de los perfiles de reducción de sus contrapartes monometalicas, lo que indica la presencia de interacciones bimetalicas (es decir, alteración de los ambientes químicos de las especies).

Desde un punto de vista cuantitativo, los perfiles TPR informan acerca de la cantidad de hidrógeno utilizado en el proceso de reducción de las especies en el catalizador. Los procesos de reducción para cada uno de los metales involucrados en el sistema catalítico de estudio se muestran a continuación, utilizando para el platino la fase óxido comúnmente reportada en la literatura [55].



Considerando la reducción del CuO → Cu⁰, la relación de consumo de hidrógeno por mol de CuO reducido es igual a 1 (H₂/CuO=1), del mismo modo que, para la reducción de PtO → Pt⁰, esta es igual a 1 (H₂/PtO=1). En la Tabla 3.6. se muestran las relaciones molares H₂/MO_x para cada uno de los catalizadores soportados, tomando en cuenta la estequiometria de las correspondientes reacciones.

Tabla 3.6. Análisis cuantitativo del consumo de H₂ en los perfiles de reducción de los catalizadores soportados.

Catalizador	Metal	Consumo H ₂ (mmol)	Contenido MO _x (mmol)	Relación molar H ₂ /MO _x
5Cu/Ce-p	Cu	0.0311	0.0409	0.7608
5Cu/Ce-r	Cu	0.0383	0.0393	0.9745
5Cu/Ce-c	Cu	0.0273	0.0370	0.7390
5Pt/Ce-p	Pt	0.0083	0.0133	0.6206
5Pt/Ce-r	Pt	0.0151	0.0128	1.1757
5Pt/Ce-c	Pt	0.0040	0.0123	0.3231
4Cu-1Pt/Ce-p	Cu	0.0448	0.0330	1.2578
	Pt		0.0026	
4Cu-1Pt/Ce-r	Cu	0.0505	0.0330	1.3975
	Pt		0.0031	
4Cu-1Pt/Ce-c	Cu	0.0311	0.0307	0.9276
	Pt		0.0028	

Para la serie de catalizadores Cu/Ce-m se observa que solo en el caso del catalizador Cu/Ce-r, el valor de la relación de reducción se acerca al valor teórico de 1. De lo anterior se infiere la presencia de especies no reducidas de cobre en los catalizadores soportados en poliedros y cubos.

En el caso de los catalizadores de platino, la relación molar del catalizador soportado en barras está por arriba de la relación estequiométrica lo que estaría indicando una reducción total de las especies PtO además de reducción del soporte. Para los catalizadores soportados en poliedros y cubos se infiere la presencia de especies no reducidas de platino.

Cuantitativamente, el consumo de H₂ en las muestras 4Cu-1Pt/Ce-p y 4Cu-1Pt/Ce-r es superior al de la muestra soportada en cubos, lo que indicaría una mejora en las propiedades de reducción en estas muestras.

De manera general, podemos concluir que la técnica H₂-TPR ha puesto en evidencia los siguientes aspectos de los catalizadores: i) la interacción cercana entre los dos metales en los catalizadores bimetalicos, y ii) que la reducibilidad de la muestra varía en función del tipo

de soporte, siguiendo la tendencia, $M/Ce-r > M/Ce-p > M/Ce-c$ (en donde M representa a la fase metálica Cu, Pt o Cu-Pt). La serie de catalizadores que están soportados en barras presentan las mejores propiedades de reducción lo que podría estar relacionado con el tipo de planos expuestos por el soporte.

3.6. Propiedades superficiales: Adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja.

La adsorción de CO como molécula sonda sobre la superficie de los catalizadores soportados se realizó con el objetivo de obtener información acerca de los posibles arreglos de las estructuras metálicas en la superficie de los materiales. La posición de las bandas de vibración del CO adsorbido puede relacionarse con el tipo de estructuras metálicas (Cu y Pt) disponibles en la superficie de los catalizadores, así como los sitios de adsorción en el soporte (CeO_2).

En la Figura 3.26 se muestran los espectros IR, resultado de los experimentos realizados. En general en todos los catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos, la banda de vibración asociada a la adsorción de carbonilos en sitios metálicos es de mucha menor intensidad en los catalizadores soportados en CeO_2 en forma de cubos. Esta característica indicaría la presencia de un menor número de sitios de adsorción disponibles y, por ende, una menor dispersión de la fase metálica sobre la superficie de los materiales respecto a aquellos soportados en barras y en poliedros. Lo que concuerda con lo observado en XRD.

Los espectros DRIFT de los catalizadores monometálicos Cu/Ce-m se muestran en la Figura 3.26(A). Se identifican dos bandas de vibración a 2116 y 2058 cm^{-1} asociadas a especies carbonilo adsorbidas linealmente sobre sitios $Cu^{\delta+}$ [56] con diferente número de coordinación. Con base en la similitud de los espectros que presentan los catalizadores soportados en poliedros y barras, se infiere que ambos materiales presentan una mejor dispersión de la fase metálica comparada con aquella del catalizador soportado en cubos. Dichos resultados concuerdan con la caracterización por XRD y H_2 -TPR.

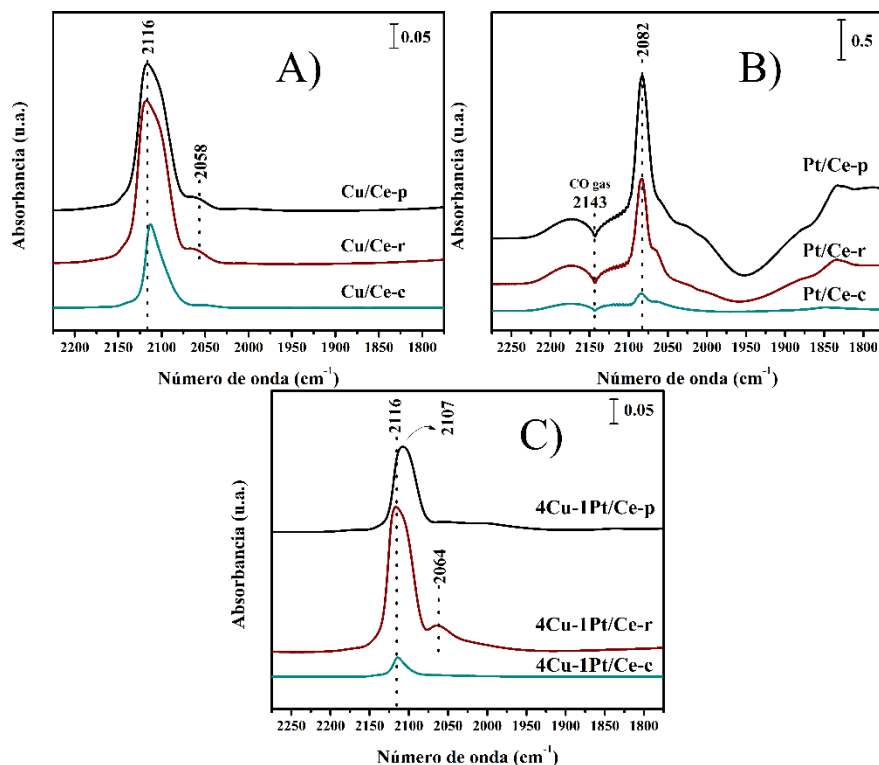


Figura 3.26. Espectros DRIFT de la adsorción de CO a 25 °C. Bandas de absorción en la zona de los carbonilos: (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m.

En la Figura 3.26(B) se presentan los espectros de los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m. En todos los casos se identifica una banda a 2082 cm^{-1} correspondiente a la vibración de especies carbonilo lineales adsorbidas en sitios Pt^0 [54]. Se identifican también las bandas características de la fase CO gas a 2143 cm^{-1} [57] que no se eliminaron por completo del sistema al momento de realizar el experimento. Este resultado es inesperado ya que el protocolo es el mismo para todas las muestras. Se puede sugerir que la presencia de CO en la fase gas se trata en realidad de especies fisisorbidas debido a la fuerte interacción de estas con el platino. Respecto a las bandas negativas que se identifican en el espectro de absorción, estas representarían especies adsorbidas en el sólido que se desorbieron al pasar la molécula sonda [58].

Finalmente, los espectros IR para los catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m se presentan en la Figura 3.26(C). En las tres morfologías se observa una banda alrededor de 2116 cm^{-1} correspondiente a especies carbonilo adsorbidas sobre sitios $\text{Cu}^{\delta+}$ [56]. La

intensidad de esta banda es diferente para cada una de las muestras, mayor en el catalizador 4Cu-1Pt/Ce-r y mucho menor para la muestra 4Cu-1Pt/Ce-c.

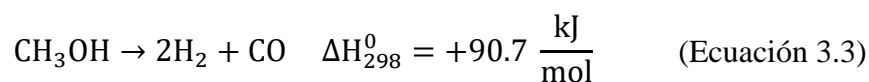
Como se mencionó anteriormente, la intensidad de la banda está asociada al número de sitios disponibles para la adsorción, por lo que los resultados indican que la dispersión de cobre presenta la siguiente tendencia: 4Cu-1Pt/Ce-r > 4Cu-1Pt/Ce-p >> 4Cu-1Pt/Ce-c; estos resultados se correlacionan bien con la caracterización por XRD y H₂-TPR.

Por otro lado, la adsorción de carbonilos lineales en sitios Pt⁰ se caracteriza por una banda alrededor de 2084 cm⁻¹ [54], por lo que el desplazamiento de la banda CO-Cu^{δ+} en la muestra 4Cu-1Pt/Ce-p, pudiera indicar una interacción entre átomos de cobre y platino en la superficie de la ceria. Los efectos electrónicos pueden estar presentes ya que Cu podría transferir electrones a Pt debido a su menor electronegatividad, haciendo que la frecuencia de vibración de CO cambie a un número de onda más alto. Por último, solo en el catalizador soportado en barras se observa una evidente banda alrededor de 2064 cm⁻¹ que, de acuerdo con la literatura, pudiera estar asociada a CO adsorbido en un sitio de aleación Cu-Pt [59].

Podemos concluir, que en todos los catalizadores la interacción de la fase activa con planos superficiales de la ceria derivados de su morfología, conduce a modificaciones en la dispersión de las especies superficiales, siendo notorio el caso de las nanobarras.

3.7. Propiedades catalíticas en la descomposición de metanol

Las propiedades catalíticas de los catalizadores (mono y bimetalicos) soportados en CeO₂ con morfología nanoestructurada (poliedros, barras y cubos) se estudiaron en la reacción de descomposición de metanol (DM), Ecuación (3.3),



3.7.1 Actividad catalítica en función de la temperatura de reacción

La conversión de metanol en función de la temperatura de reacción en los catalizadores reducidos *in-situ* se presenta en la Figura 3.27. En los catalizadores monometálicos Cu/Ce-m, Figura 3.27(A), se observa un comportamiento similar en todos los casos: aumento de la conversión en función de la temperatura hasta alcanzar un máximo a 250 °C, seguido de un descenso en la conversión cuando la temperatura llega a 350 °C y finalmente un repunte en la actividad hasta llegar a un máximo de conversión a la temperatura final.

Los catalizadores Cu/Ce-p y Cu/Ce-r se comportan de manera similar en todo el intervalo de temperatura, alcanzando una conversión total a 450 °C, mientras que para el catalizador Cu/Ce-c la conversión de metanol a la temperatura final es mucho menor ($\approx 40\%$). Lo anterior se explica debido a las diferencias en el área específica (menor en cubos), así como a las diferencias en la dispersión de las especies cobre (mayor en poliedros y barras). Por otro lado, la actividad de los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m se presenta en la Figura 3.27(B). Las tres morfologías presentan una curva similar del tipo sigmoidal, donde en todos los casos el punto de inflexión se presenta en 250 °C.

La actividad en los catalizadores Pt/Ce-p y Pt/Ce-r es similar en todo el intervalo de temperatura, alcanzando una conversión total de metanol a partir de 350 °C. Por su parte, el catalizador Pt/Ce-c presenta una menor actividad a lo largo del experimento y alcanza una conversión total solo hasta los 400 °C; la menor actividad exhibida por parte de este catalizador está relacionada con su menor área específica y dicho comportamiento coincide con aquel exhibido por los catalizadores Cu/Ce-m.

Finalmente, la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m se presenta en la Figura 3.27(C). Los tres materiales presentan un comportamiento similar al observado en los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m (Figura 3.27(B)), lo que indica que la adición de Pt en pequeñas cantidades mejora sustancialmente la actividad de los catalizadores cobre-ceria.

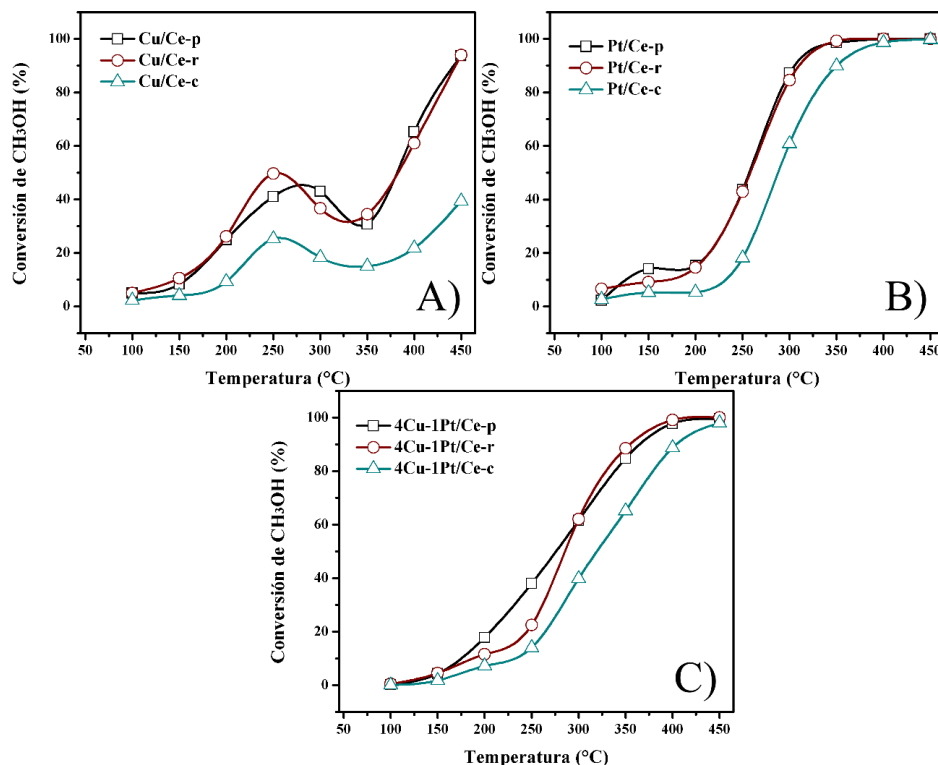


Figura 3.27. Conversión de metanol en función de la temperatura de reacción en catalizadores reducidos *in-situ*: (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m.

A temperaturas menores a los 300 °C, el catalizador soportado en poliedros presenta una mejor conversión de metanol respecto al catalizador soportado en barras, mientras que, a temperaturas superiores a 300 °C, no hay diferencias entre ellos. Por su parte, en todo el intervalo de temperatura, la actividad del catalizador soportado en cubos es menor, esto debido a su baja área superficial comparada a la de los otros dos catalizadores. En todos los casos, la conversión total se alcanza a 450 °C.

Es importante señalar que el comportamiento catalítico observado parece no tener una relación directa con la diferencia en el área superficial de la ceria. Como se mostró en los experimentos anteriores, aunque los catalizadores soportados en cubos tienen un área superficial de alrededor de cinco a seis veces más baja que los catalizadores soportados en barras o poliedros, los resultados de actividad no siguen esta tendencia. Los factores determinantes para la actividad catalítica estarían relacionados con las características de las partículas de fase activa interaccionando con los planos superficiales que expone la ceria

haciendo que la serie de catalizadores soportados en cubos pueda compararse en términos de actividad catalítica con aquellos soportados en barras o poliedros.

3.7.2 Rendimiento a H_2 en función de la temperatura de reacción

Uno de los productos principales de la reacción DM es el hidrógeno, por lo que evidenciar cuanto se está produciendo resulta de gran importancia. La Figura 3.28 presenta la evolución del rendimiento a hidrógeno en función de la temperatura de reacción por parte de los catalizadores soportados reducidos *in-situ*.

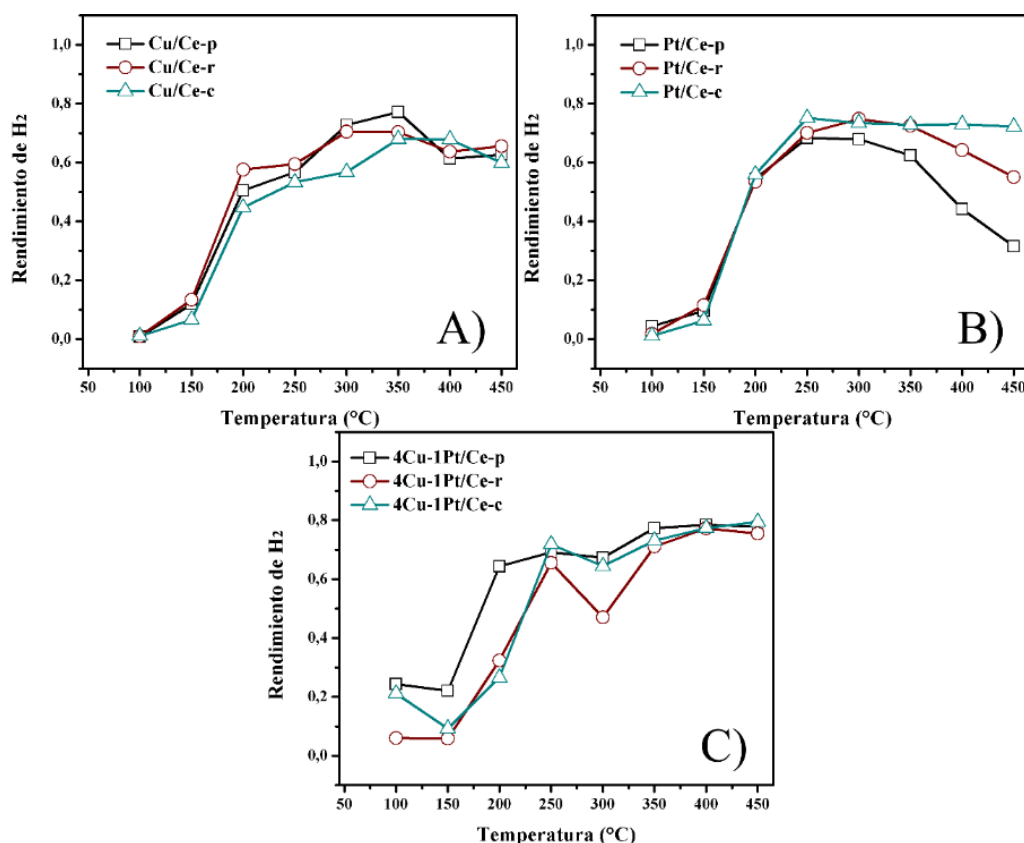


Figura 3.28. Evolución del rendimiento a H_2 en función de la temperatura de reacción en los catalizadores reducidos *in-situ*: (A) Cu/Ce-m, (B) Pt/Ce-m y (C) 4Cu-1Pt/Ce-m.

La Figura 3.28(A) muestra los resultados para los catalizadores monometálicos Cu/Ce-m. Los catalizadores presentan un comportamiento similar donde a medida que aumenta la

temperatura el rendimiento a H₂ aumentan hasta estabilizarse alrededor de los 350 °C. A temperaturas menores de 300 °C se observa un ligero aumento en el rendimiento a H₂ por parte de las muestras soportadas en poliedros y barras, sin embargo, a mayores temperaturas las tres muestras presentan valores similares.

El rendimiento a H₂ de los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m se presenta en la Figura 3.28(B). De nueva cuenta, a medida que aumenta la temperatura el rendimiento a H₂ aumenta, sin embargo, a partir de 300 °C las tres morfologías presentan un comportamiento diferente. Mientras que el catalizador soportado en cubos mantiene constante el rendimiento a hidrógeno (≈ 0.7), los valores presentados por las muestras soportadas en poliedros y barras disminuyen sustancialmente, alcanzando valores finales de 0.3 y 0.55, respectivamente. A partir de estos resultados, dos consideraciones son importantes: i) a temperaturas elevadas (>300 °C) los catalizadores platino-ceria presentan baja selectividad a H₂ y ii) a pesar de la baja área específica y pobre dispersión metálica, el rendimiento a H₂ no cae en la muestra soportada en cubos.

Finalmente, el rendimiento a H₂ para los catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m se presenta en la Figura 3.28(C). A temperaturas menores de 350 °C, los materiales presentan variaciones en sus valores de rendimiento a H₂, siendo la muestra soportada en poliedros aquella que presenta un comportamiento más estable. A partir de 350 °C las tres morfologías presentan un incremento gradual en el rendimiento hacia hidrógeno, alcanzando valores máximos de alrededor de 0.8 a temperaturas altas.

La Tabla 3.7 presenta los valores de rendimiento a H₂ en el intervalo de temperatura de 350-450 °C. A medida que la temperatura de reacción aumenta, el rendimiento a H₂ se mantiene relativamente estable en los catalizadores bimetálicos, con valores incluso superiores a aquellos mostrados por el sistema Pt/Ce-m. Lo anterior evidencia el efecto sinérgico positivo entre el Cu y Pt, mejorando el rendimiento a H₂, sobre todo a altas temperaturas.

Tabla 3.7. Rendimiento a H₂ en función de la temperatura de reacción de catalizadores reducidos mono y bimetálicos.

Catalizador	Rendimiento a H ₂		
	Temperatura (°C)		
	350	400	450
Cu/Ce-p	0.77	0.61	0.63
Cu/Ce-r	0.70	0.64	0.66
Cu/Ce-c	0.68	0.68	0.60
Pt/Ce-p	0.62	0.44	0.31
Pt/Ce-r	0.72	0.64	0.55
Pt/Ce-c	0.73	0.73	0.72
4Cu-1Pt/Ce-p	0.77	0.78	0.78
4Cu-1Pt/Ce-r	0.71	0.77	0.76
4Cu-1Pt/Ce-c	0.73	0.77	0.79

3.7.3. Actividad catalítica en función del tiempo de reacción

Un aspecto fundamental para el buen funcionamiento de un catalizador es la evaluación de su estabilidad. La Figura 3.29 muestra la conversión de metanol en función del tiempo de reacción (24 h) a 350 °C de los catalizadores soportados reducidos *in-situ*.

La conversión de metanol de los catalizadores monometálicos Cu/Ce-m y Pt/Ce-m se presenta en la Figura 3.29(A). En los catalizadores Cu/CeO₂, las tres morfologías presentan valores bajos de conversión de metanol, caracterizado por un comportamiento decreciente y semejante en todo el intervalo de tiempo. Por su parte, la conversión en los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m es superior, con valores prácticamente del 100 % para los materiales soportados en barras y en poliedros los cuales no se desactivan, en comparación con el catalizador soportado en cubos quien presenta valores de conversión de metanol ente 70-80 % a lo largo del experimento.

La conversión de metanol de los catalizadores bimetalicos 4Cu-1Pt/Ce-m se presenta en la Figura 3.29(B). Comparada con los valores de los catalizadores monometalicos Cu/Ce-m (Figura 3.29(A)), la conversión en los catalizadores bimetalicos mejora sustancialmente, como resultado de la adición de Pt en pequeñas cantidades. Todas las muestras bimetalicas presentan desactivación a lo largo del experimento disminuyendo su conversión en un 50%, mientras que en los catalizadores monometalicos Cu/Ce-m, la pérdida de actividad es del orden del 80%. Se puede notar que la conversión de metanol en los materiales 4Cu-1Pt/Ce-r y 4Cu-1Pt/Ce-p es superior a la que presenta la muestra 4Cu-1Pt/Ce-c.

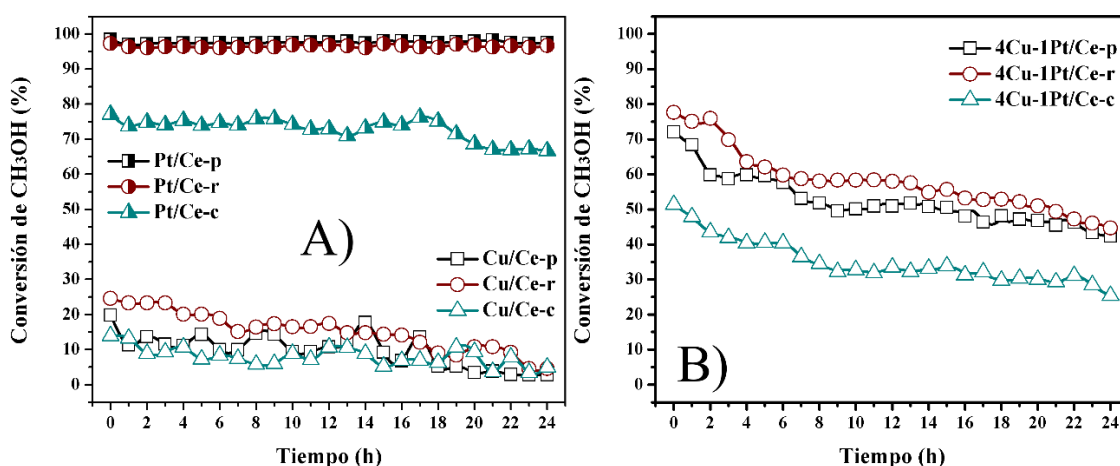


Figura 3.29. Conversión de metanol en función del tiempo de reacción (24 h/350 °C) de los catalizadores soportados reducidos *in-situ*: (A) Cu/Ce-m y Pt/Ce-m y (B) 4Cu-1Pt/Ce-m.

Este comportamiento se podría explicar tomando en cuenta los resultados de caracterización por XRD y DRIFTS. A partir de los primeros se evidenció que la dispersión de las especies cobre es superior en las muestras soportadas en barras y poliedros. Por su parte, la adsorción de CO seguida por DRIFTS para caracterizar la superficie de los catalizadores, mostró la presencia de especies Pt en el catalizador soportado en barras, constatada por la evidente banda correspondiente a la adsorción de CO en forma lineal sobre este tipo de sitios. Si bien en la muestra soportada en poliedros no se observa de forma evidente esta banda, no podría descartarse la presencia de Pt en la superficie. En el catalizador soportado en cubos, la dispersión sería el factor predominante. Lo anterior explicaría el incremento en la conversión de metanol en las pruebas de estabilidad y de actividad.

3.7.4 Rendimiento a H₂ en función del tiempo de reacción

En la Figura 3.30 se muestra el rendimiento a hidrógeno en la DM en función del tiempo de reacción (24 h/ 350 °C) de los catalizadores soportados reducidos *in-situ*.

El rendimiento a hidrógeno en los catalizadores monometálicos Cu/Ce-m es tan bajo que no es presentado además de que ninguno de los catalizadores es estable a lo largo del tiempo de reacción del experimento. Los resultados para los catalizadores monometálicos Pt/Ce-m se presentan en la Figura 3.30(A). Todos los materiales presentan un perfil prácticamente igual en todo el intervalo de tiempo situado en valores de rendimiento a hidrógeno alrededor de 0.7-0.8. Respecto a los catalizadores bimetálicos 4Cu-1Pt/Ce-m presentado en la Figura 3.37(B) se observa que la adición de platino en pequeñas cantidades a los catalizadores a base de cobre supera ligeramente en rendimiento a hidrógeno respecto a su homólogo monometálico Pt/Ce-m. A lo largo del tiempo de experimento se observa una buena estabilidad respecto al rendimiento en hidrógeno de los materiales, el cual incluso se observa que va aún en aumento cuando se finaliza el experimento.

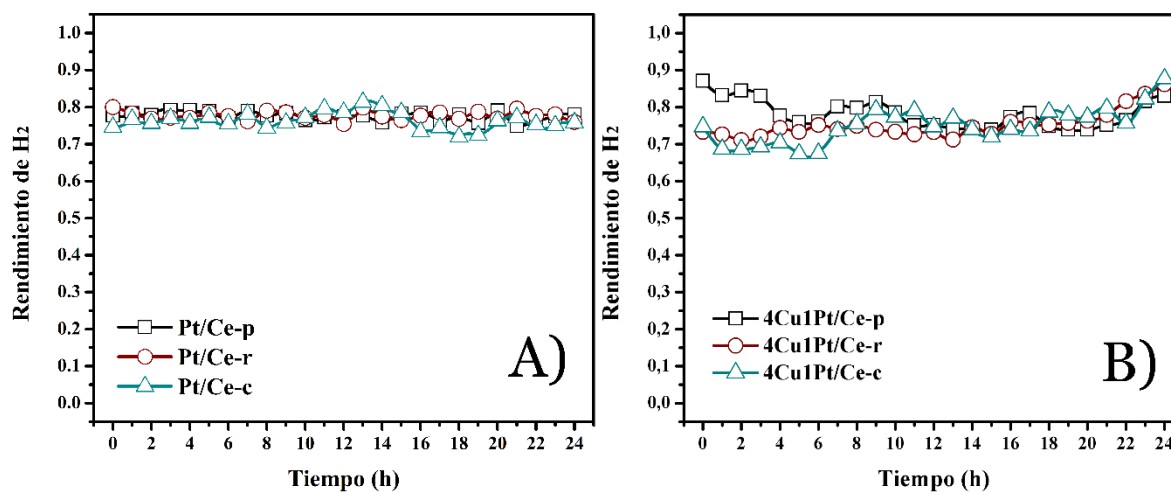


Figura 3.30. Rendimiento a H₂ en función del tiempo de reacción (24 h/350 °C) de los catalizadores soportados: (A) Pt/Ce-m y (B) 4Cu-1Pt/Ce-m.

Conclusiones

La morfología del CeO_2 puede controlarse mediante la ruta hidrotérmica como muestra la síntesis de poliedros, barras y cubos de ceria. El área específica de dichos materiales presentó la siguiente tendencia: poliedros y barras > cubos. Dichos materiales fueron empleados como soporte de tres series de catalizadores: Cu/Ce-m, Pt/Ce-m (sistemas monometálicos, 5 % en peso de metal) y Cu-Pt/Ce-m (sistema bimetálico, 4% en peso de Cu y 1 % en peso de Pt).

De manera general, tanto las propiedades fisicoquímicas como las catalíticas que exhiben los catalizadores de cobre soportados mejoran con la presencia del platino y difieren según la morfología de la ceria. Con base en las pruebas de caracterización por XRD, H_2 -TPR, Raman y adsorción de CO seguida por DRIFTS, la presencia del platino se manifiesta en una aparente mejora de la dispersión de especies cobre y una interacción del metal noble con sitios cobre de baja coordinación, que depende del tipo de morfología del CeO_2 . Estas características tienen impacto en el desempeño catalítico de los materiales.

En todas las muestras bimetálicas (Cu-Pt/Ce-m), el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) es superior al observado en los catalizadores monometálicos Cu/Ce-m. El catalizador monometálico Pt/Ce-m tiene muy buenas propiedades catalíticas, sin embargo, al ser un metal noble su costo es elevado. Dado que la composición del sistema bimetálico es rica en cobre, la adición de un poco de platino mejora significativamente las propiedades catalíticas del sistema cobre-ceria debido a la interacción sinérgica entre los dos metales.

Los catalizadores soportados en barras y poliedros presentan mejor desempeño catalítico que los soportados en cubos. Aunque el área específica del soporte es un elemento importante que impacta en el desempeño catalítico de la fase activa, la interacción de esta (Cu, Pt, Cu-Pt) con los planos expuestos por las nanoestructuras de ceria, parece ser el factor que determina su comportamiento.

Las conclusiones presentadas indican que el sistema 4Cu-1Pt/Ce-m tiene potencial como catalizador para la reacción de descomposición de metanol (MD). La hipótesis se comprobó y los objetivos presentados al inicio de este estudio fueron alcanzados.

Perspectivas

Con base en los resultados presentados en este trabajo, como perspectivas de trabajo a futuro se pueden citar las siguientes:

- Reducir el contenido de platino en el catalizador bimetálico y en general el contenido metálico total a 1% en peso. Esto permitiría economizar en el costo de la fase activa.
- Estudiar otras reacciones catalíticas que involucren al metanol dada la importancia de esta molécula como reactivo en muchas otras reacciones.

- [1] IPCC Climate Change and Land: Summary for Policymakers. *An IPCC Special Report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems* **2019**, 1542.
- [2] Dale, A. , Fant, C. , Strzepek, K. , Lickley, M. , and Solomon, S. Climate model uncertainty in impact assessments for agriculture: A multi-ensemble case study on maize in sub-Saharan Africa. *Earth's Future* **2017**, 5, 337–353.
- [3] Manoharan, Y. , Hosseini, S. E. , Butler, B. , Alzahrani, H. , Senior, B. T. F. , Ashuri, T. , and Krohn, J. Hydrogen fuel cell vehicles; Current status and future prospect. *Applied Sciences (Switzerland)* **2019**, 9
- [4] Kusch-Brandt Urban Renewable Energy on the Upswing: A Spotlight on Renewable Energy in Cities in REN21's "Renewables 2019 Global Status Report." *Resources* **2019**, 8, 139.
- [5] Ranganadham, M. V. S. Energy Statistics. **2018**, 101.
- [6] Felseghi, R. A. , Carcadea, E. , Raboaca, M. S. , Trufin, C. N. , and Filote, C. Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications. *Energies* **2019**, 12
- [7] Ogden, J. M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. *Annual Review of Energy and the Environment* **1999**, 24, 227–279.
- [8] IRENA Hydrogen: a renewable energy perspective. **2019**.
- [9] Weber, A. Z. and Lipman, T. E. Fuel Cells and Hydrogen Production: Introduction. **2019**.
- [10] Staffell, I. , Scamman, D. , Velazquez Abad, A. , Balcombe, P. , Dodds, P. E. , Ekins, P. , Shah, N. , and Ward, K. R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy and Environmental Science* **2019**, 12, 463–491.
- [11] Mallen, M. P. Zum and Schmidt, L. D. Oxidation of methanol over polycrystalline Rh and Pt: Rates, OH desorption, and model. *Journal of Catalysis* **1996**, 161, 230–246.

-
- [12] Brown, J. C. and Gulari, E. Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al₂O₃ and ceria promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications* **2004**, 5, 431–436.
- [13] Schlögl, R. Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie - International Edition* **2015**, 54, 3465–3520.
- [14] Kolb, G. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany **2008**.
- [15] Ross, J. Heterogeneous Catalysis. **2012**.
- [16] Natile, M. M. , Boccaletti, G. , and Glisenti, A. Properties and reactivity of nanostructured CeO₂ powders: Comparison among two synthesis procedures. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 6272–6286.
- [17] Younis, A. , Chu, D. , and Li, S. Cerium Oxide Nanostructures and their Applications. *Functionalized Nanomaterials* **2016**.
- [18] Montini, T. , Melchionna, M. , Monai, M. , and Fornasiero, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chemical Reviews* **2016**, 116, 5987–6041.
- [19] Trovarelli, A. and Llorca, J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catalysis* **2017**, 7, 4716–4735.
- [20] Ferrando, R. , Jellinek, J. , and Johnston, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 845–910.
- [21] Srinoi, P.; Chen, Y. T.; Vittur, V.; Marquez, M. D.; and Lee, T. R. Bimetallic nanoparticles: Enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. **2018**.
- [22] Yuan, Q. , Duan, H. H. , Li, L. Le , Sun, L. D. , Zhang, Y. W. , and Yan, C. H. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 335, 151–167.
- [23] Gouadec, G. and Colomban, P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and*

Characterization of Materials **2007**, 53, 1–56.

[24] Yao, S. Y. , Xu, W. Q. , Johnston-Peck, A. C. , Zhao, F. Z. , Liu, Z. Y. , Luo, S. , Senanayake, S. D. , Martínez-Arias, A. , Liu, W. J. , and Rodriguez, J. A. Morphological effects of the nanostructured ceria support on the activity and stability of CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 17183–17195.

[25] Monte, M. , Gamarra, D. , López Cámara, A. , Rasmussen, S. B. , Gyorffy, N. , Schay, Z. , Martínez-Arias, A. , and Conesa, J. C. Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support. *Catalysis Today* **2014**, 229, 104–113.

[26] Liu, L. , Yao, Z. , Deng, Y. , Gao, F. , Liu, B. , and Dong, L. Morphology and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of CuO/CeO₂ for NO Reduction by CO. *ChemCatChem* **2011**, 3, 978–989.

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

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

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

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

[31] Imamura, S. , Higashihara, T. , Saito, Y. , Aritani, H. , Kanai, H. , Matsumura, Y. , and Tsuda, N. Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria. *Catalysis Today* **1999**, 50, 369–

380.

[32] Marbán, G. , López, A. , López, I. , and Valdés-Solís, T. A highly active, selective and stable copper/cobalt-structured nanocatalyst for methanol decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 99, 257–264.

[33] Tsoncheva, T. , Vankova, S. , Bozhkov, O. , and Mehandjiev, D. Effect of rhenium on copper supported on activated carbon catalysts for methanol decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 225, 245–251.

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

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

[36] Sietsma, J. R. A.; Jos van Dillen, A.; Jongh, P. E. de; and Jong, K. P. de Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying. Elsevier Masson SAS: **2006**.

[37] Liu, K.; Ostadhassan, M.; and Cai, J. Characterizing Pore Size Distributions of Shale. Elsevier Inc.: **2019**.

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

[39] Kohli, R. Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces. Elsevier: **2012**.

[40] Saccucci, M. , Ierardo, G. , Carlo, G. Di , Polimeni, A. , and Sfasciotti, G. L. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications Myeongkyu Lee. *MRS Bulletin* **2017**, 42, 163.

[41] Fultz, B. and Howe, J. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg **2013**.

[42] McCreery, R. L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. **2001**.

[43] Sing, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187–188, 3–9.

- [44] Fadoni, M. and Lucarelli, L. Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1999**, 120 A, 177–225.
- [45] Accardo, G. , Cioffi, R. , Colangelo, F. , d'Angelo, R. , Stefano, L. De , and Paglietti, F. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy for the determination of asbestos species in bulk building aterials. *Materials* **2014**, 7, 457–470.
- [46] Hernandez, J. O. and Choren, E. A. Thermal stability of some platinum complexes. *Thermochimica Acta* **1983**, 71, 265–272.
- [47] Romero-Núñez, A. and Díaz, G. High oxygen storage capacity and enhanced catalytic performance of NiO/Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} nanorods: synergy between Ni-doping and 1D morphology. *RSC Advances* **2015**, 5, 54571–54579.
- [48] Filtschew, A. , Hofmann, K. , and Hess, C. Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 6694–6703.
- [49] Li, C. , Yamahara, H. , Lee, Y. , Tabata, H. , and Delaunay, J. J. CuO nanowire/microflower/nanowire modified Cu electrode with enhanced electrochemical performance for non-enzymatic glucose sensing. *Nanotechnology* **2015**, 26, 305503.
- [50] Graham, G. W. , Weber, W. H. , McBride, J. R. , and Peters, C. R. Raman investigation of simple and complex oxides of platinum. *Journal of Raman Spectroscopy* **1991**, 22, 1–9.
- [51] McBride, J. R. , Graham, G. W. , Peters, C. R. , and Weber, W. H. Growth and characterization of reactively sputtered thin-film platinum oxides. *Journal of Applied Physics* **1991**, 69, 1596–1604.
- [52] Trovarelli, A. and Fornasiero, P. Catalysis by Ceria and Related Materials. Imperial College Press: **2013**.
- [53] Araiza, D. G. , Gómez-Cortés, A. , and Díaz, G. Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production. *Catalysis Today* **2017**, 282, 185–194.

- [54] Araiza, D. G. , Gómez-Cortés, A. , and Díaz, G. Methanol decomposition over bimetallic Cu-M catalysts supported on nanoceria: Effect of the second metal on the catalytic properties. *Catalysis Today* **2019**, 1–16.
- [55] Pitchon, V. , Zins, J. F. , Hilaire, L. , and Maire, G. Influence of platinum on the reductibility of rare earth oxides supported on alumina. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1996**, 59, 203–209.
- [56] Gómez-Cortés, A. , Márquez, Y. , Arenas-Alatorre, J. , and Díaz, G. Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts. *Catalysis Today* **2008**, 133–135, 743–749.
- [57] Baidya, T. , Bera, P. , Mukri, B. D. , Parida, S. K. , Kröcher, O. , Elsener, M. , and Hegde, M. S. DRIFTS studies on CO and NO adsorption and NO + CO reaction over Pd₂₊-substituted CeO₂ and Ce_{0.75}Sn_{0.25}O₂ catalysts. *Journal of Catalysis* **2013**, 303, 117–129.
- [58] Pereira-Hernández, X. I. , De La Riva, A. , Muravev, V. , Kunwar, D. , Xiong, H. , Sudduth, B. , Engelhard, M. , Kovarik, L. , Hensen, E. J. M. , Wang, Y. , and Datye, A. K. Tuning Pt-CeO₂ interactions by high-temperature vapor-phase synthesis for improved reducibility of lattice oxygen. *Nature Communications* **2019**, 10
- [59] Chandler, B. D. and Pignolet, L. H. DRIFTS studies of carbon monoxide coverage on highly dispersed bimetallic Pt-Cu and Pt-Au catalysts. *Catalysis Today* **2001**, 65, 39–50.
- [60] Guinebretière, R. Diffraction, X-ray Materials, Polycrystalline. **2007**.
- [61] Pérez-Arantequi, J. and Mulvey, T. Microscopy Techniques - Electron Microscopy. *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition* **2004**, 114–124.
- [62] Renau-piqueras, J. and Faura, M. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. *Centro de investigación hospital “La Fé”* **1965**, 73–92.
- [63] Nanyang Technological University Transmission Electron Microscope Training module. *MyScope* **2013**, 86.
- [64] Goodhew, P. J. General Introduction to Transmission Electron Microscopy TEM. *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy* **2011**, 1–19.

- [65] Thommes, M. , Kaneko, K. , Neimark, A. V. , Olivier, J. P. , Rodriguez-Reinoso, F. , Rouquerol, J. , and Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051–1069.
- [66] McNair, H. M. and Miller, J. M. Basic Gas Chromatography. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA **2009**.
- [67] Jacobsson, P. and Johansson, P. Measurement Methods | Vibrational Properties: Raman and Infra Red. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **2009**, 802–812.
- [68] Niemantsverdriet, J. W. Spectroscopy in Catalysis. **2007**.
- [69] Armaroli, T. , Bécue, T. , and Gautier, S. Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ analysis of catalysts. *Oil and Gas Science and Technology* **2004**, 59, 215–237.
- [70] Malet, P. and Caballero, A. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1988**, 84, 2369–2375.
- [71] Yagües, G. V. Cromatografía de gases. *Cromatografía* **2008**, 1–19.

FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A.1. Difracción de rayos X.

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

Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones crean interferencias de tipo destructivo, cancelándose entre sí. Sin embargo, en determinadas condiciones, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. La difracción de rayos X es una herramienta

muy poderosa y no destructiva para analizar materiales y se puede deducir una variedad de información del patrón de difracción obtenido [40].

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

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Ecuación A.1})$$

en donde:

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

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

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

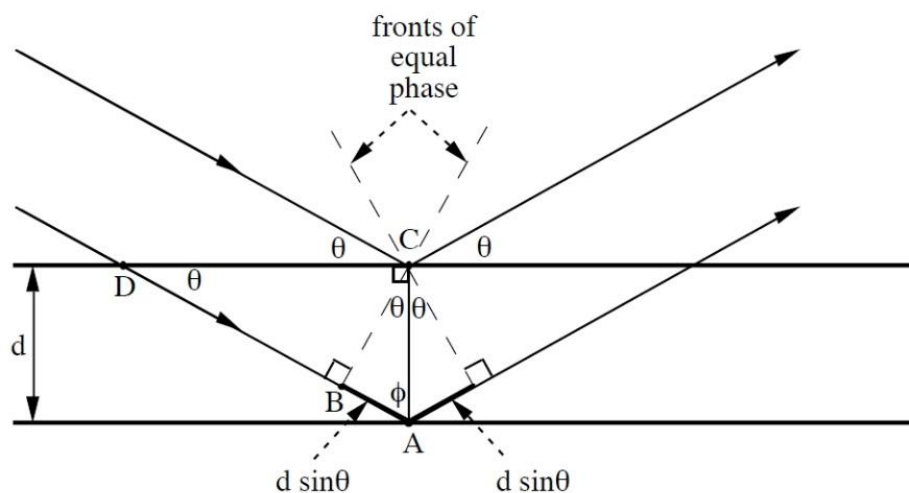


Figura A.1. Representación gráfica de la Ley de Bragg.

La difracción de rayos en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de cristalito, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X [60].

A.2. Microscopía electrónica

En microscopía electrónica, se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra de interés. La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, electrones transmitidos, radiación X, entre otros (Figura A.2.). El uso de una u otra nos permite obtener distintas informaciones acerca de la muestra [61].

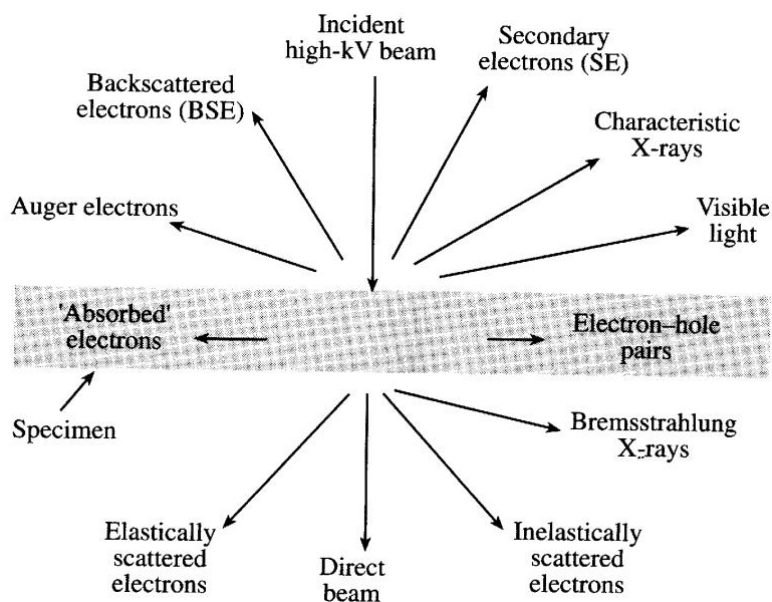


Figura A.2. Interacción del haz de electrones con la muestra.

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

En la microscopía SEM se hace un barrido sobre la muestra con un haz de electrones enfocado, generando señales de electrones secundarios y/o retro-dispersados que se utilizan para determinar la morfología de la muestra, y mediante EDS la composición química [62].

Por otro lado, en la microscopía TEM el haz de electrones se hace pasar a través de la muestra generando señales de electrones transmitidos, utilizados para formar tanto las imágenes como los patrones de difracción. Existen diferentes modos de formación de la imagen en un microscopio de transmisión: si la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello, estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro y en campo oscuro respectivamente, la primera es la más utilizada [63][64].

A.3. Adsorción física de nitrógeno

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

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

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

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

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

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

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

Los instrumentos que miden la cantidad adsorbida en un intervalo estrecho de presión relativa $P/P^0 = 0.05-0.3$ proporcionan evaluaciones útiles del área superficial. La determinación adicional del volumen total de poro y las distribuciones de su tamaño

requieren instrumentos capaces de medir isothermas en un intervalo más amplio de presiones relativas moderadas ($P/P^0 = 0.05$ a 0.99). Para una medición precisa de mesoporos grandes que se llenan cerca de la saturación (es decir, cerca de $P/P^0 = 1$), la presión de saturación debe registrarse para cada punto por medio de un transductor de presión de saturación.

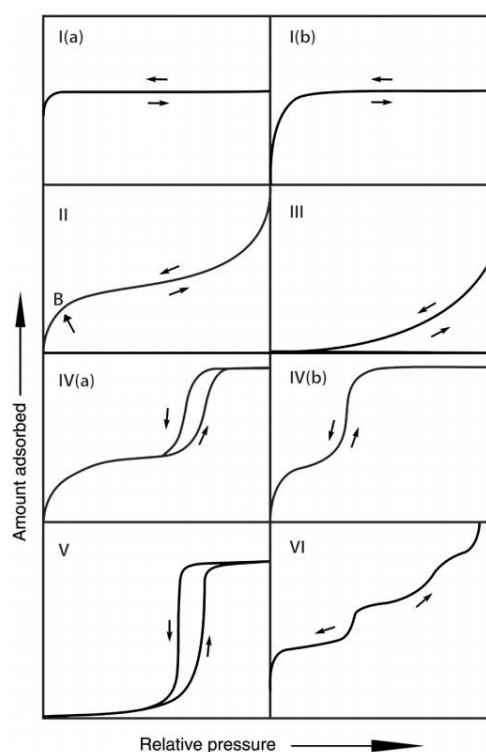


Figura A.3. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [65].

El tratamiento de los datos que arroja una isoterma generalmente comienza con la determinación del área superficial BET. El método Brunauer-Emmet-Teller (BET), a pesar de las debilidades en sus fundamentos teóricos, sigue siendo el procedimiento más utilizado para evaluar la superficie de los materiales porosos [66].

A.4. Técnicas espectroscópicas.

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

A.4.1. Espectroscopía Raman.

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

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

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

energía de la luz incidente [67][68]. La Figura A.4 ejemplifica el fenómeno de dispersión Raman.

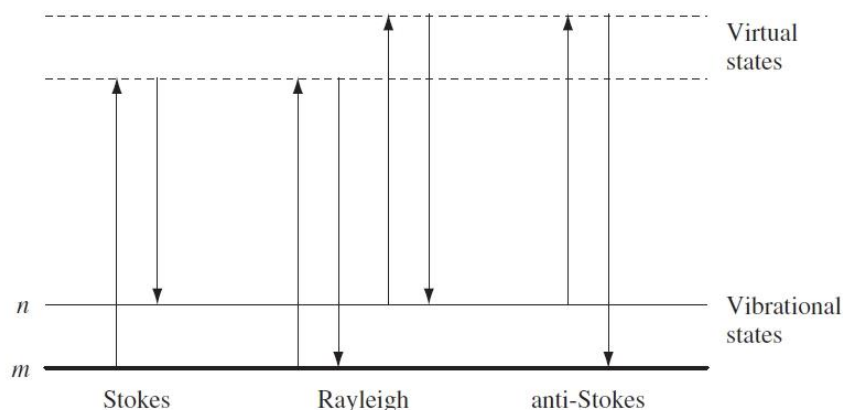


Figura A.4. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman.

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

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

La espectroscopía infrarroja se basa en la capacidad de absorción de radiación infrarroja por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas presentes en la muestra y en particular asociadas al fenómeno catalítico, aquellas adsorbidas sobre un sólido, donde cada sustancia está caracterizada por un espectro característico de absorción en el infrarrojo. Una regla de selección general para la adsorción de un fotón es que el momento dipolar de la molécula debe cambiar. El número de vibraciones fundamentales que tiene una molécula depende del número N de átomos y de si esta es lineal o no lineal. Para moléculas no-lineales el número de vibraciones fundamentales es $3N-6$, en el caso de moléculas lineales es $3N-5$ [23].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$, y se divide en tres zonas, siendo la zona del IR medio, $4000-400\text{ cm}^{-1}$, la más utilizada para fines

catalíticos. El avance más significativo del IR ha sido la incorporación de un interferómetro de Michelson y la aplicación de la transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos.

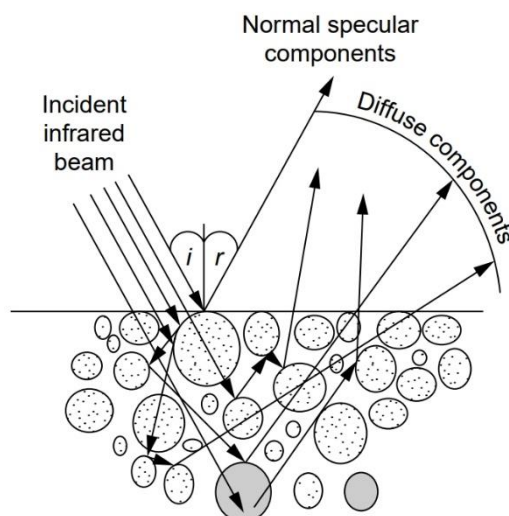


Figura A.5. Mecanismos que generan el espectro infrarrojo de un sólido [69].

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

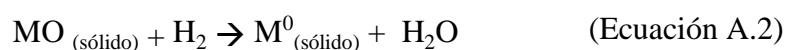
A.5. Métodos termo-programados.

Reducción a temperatura programada.

En la técnica TPR, un precursor de catalizador oxidado, aunque no exclusivamente, se somete a un aumento de temperatura programado, mientras que una mezcla de gases reductores fluye sobre él (generalmente, hidrógeno diluido en algún gas inerte como nitrógeno o argón).

La disminución en la concentración de H₂ en el gas efluente con respecto al porcentaje inicial controla el progreso de la reacción. Una aplicación interesante de la técnica TPR es que puede usarse para obtener evidencia de la interacción entre los átomos de dos componentes metálicos, en el caso de un sistema bimetálico o una aleación. En general, los estudios TPR se llevan a cabo a baja presión parcial del gas reactivo. De esta manera, es posible observar las reacciones intermedias, dependiendo de las condiciones analíticas como la velocidad de calentamiento, el flujo y la concentración de gas reactivo. El método TPR se utiliza para análisis cuantitativo y cuantitativo [70][44].

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



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

A.6. Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es una técnica de separación de mezclas en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil, llamado gas de arrastre, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas - sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC). La cromatografía gas-sólido es ampliamente utilizada en muchos campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente como cromatografía de gases (GC) [71].

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

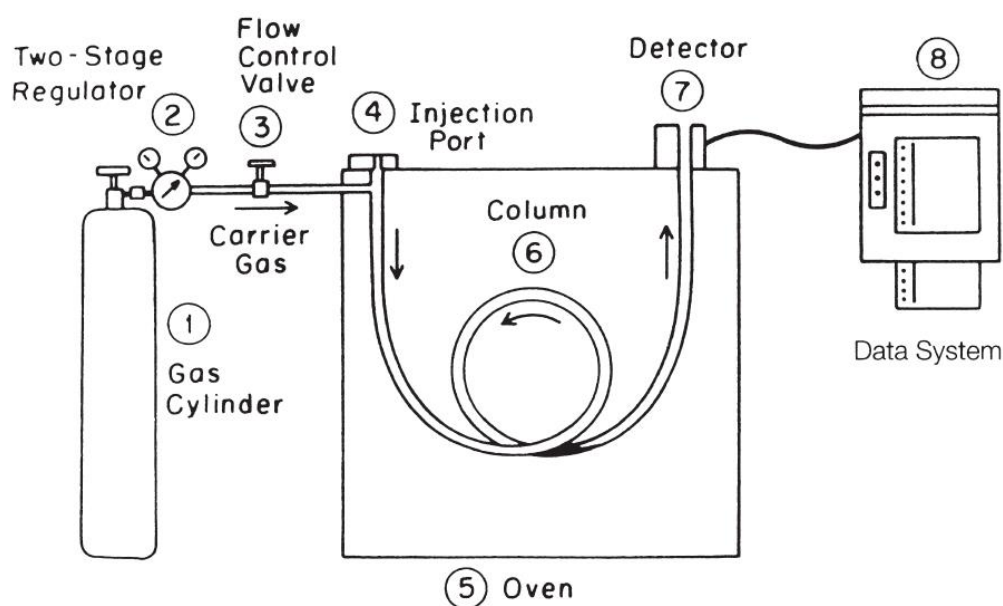


Figura A.5. Esquema típico de un cromatógrafo de gases [66].

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

Gas acarreador:

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

Columnas:

En cromatografía de gases se usan, en general, dos tipos de columnas, las empacadas o de relleno, y las tubulares abiertas, o capilares. La mayor parte de la cromatografía de gases se ha realizado, históricamente, con columnas de relleno, sin embargo, en la actualidad esta situación está cambiando rápidamente y parece probable que, en un futuro próximo, excepto para ciertas aplicaciones especiales, las columnas de relleno serán sustituidas por las más eficaces y rápidas columnas capilares. Las columnas cromatográficas varían en longitud desde menos de 2 hasta 50 m, o más. Se construyen de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida, o Teflón. A fin de poder colocarse en el interior de un termostato, normalmente se configuran como helicoides con diámetros de 10 a 30 cm.

Detectores:

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

1. Adecuada sensibilidad. Lo que constituye una adecuada sensibilidad no se puede evaluar de forma cuantitativa. En general, las sensibilidades de los detectores actuales se encuentran en el intervalo de 10^{-8} a 10^{-15} g de analito/s.
2. Buena estabilidad y reproducibilidad.
3. Una respuesta lineal para los analitos que se extienda a varios órdenes de magnitud.
4. Un intervalo de temperaturas de trabajo comprendido desde la temperatura ambiente hasta al menos 400°C.
5. Un tiempo de respuesta corto que lo haga independiente del caudal.

6. Alta fiabilidad y manejo sencillo. Hasta el punto de estar a prueba de la impericia de operadores inexpertos.
7. Respuesta semejante para todos los analitos o, por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para una o más clases de analitos.
8. No destructivo de la muestra.