

Relación estructura de defectos – actividad catalítica en sistemas sólidos tipo $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ y MnO_x . Aplicación en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2

Willinton Yesid Hernández Enciso

Tesis Doctoral

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Centro Mixto Universidad de Sevilla - CSIC



Relación estructura de defectos – actividad catalítica en sistemas sólidos tipo $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ y MnO_x . Aplicación en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2

Willinton Yesid Hernández Enciso

Memoria de Investigación presentada para optar al
grado de Doctor en Ciencias Químicas

Sevilla, Octubre de 2010

Fdo. Willinton Yesid Hernández Enciso

Directores,

Fdo. José Antonio Odriozola

Fdo. Miguel Angel Centeno

Índice general

<u>1. Introducción general</u>	1
<u>2. Objetivos y estructura de la tesis</u>	3
<u>3. Referencias</u>	5
<u>Capítulo I. Técnicas experimentales de caracterización y evaluación catalítica</u>	7
1. Técnicas de Caracterización Fisicoquímica	10
1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	10
1.2 Difracción de rayos X (DRX)	10
1.2.1 Medidas “in situ”	12
1.3 Medidas de superficie específica y porosidad (BET)	12
1.4 Análisis térmico (TGA/DSC)	13
1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	13
1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	14
1.7 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (DRUV-Vis)	14
1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	15
1.9 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	16
1.10 Desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD-O ₂)	17
1.11 Espectroscopía Raman	18
1.11.1 Análisis por “mapping”	18
1.11.2 Medidas “in situ”	18
1.12 Espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFT)	19
2. Evaluación de la Actividad Catalítica	19
2.1 Reacciones estudiadas	19
2.2 Experimental	20

2.2.1 Montaje experimental TOX	20
2.2.2 Montaje experimental PROX	20
3. Referencias	22
<u>Capítulo II. Modificación estructural de CeO₂ con elementos lantánidos, para ser empleado como soporte activo en el diseño de catalizadores de oro soportado</u>	25
1. Introducción	29
1.1 Características estructurales y propiedades del CeO ₂	30
1.2 CeO ₂ dopado con elementos lantánidos. Consideraciones estructurales y catalíticas	32
1.3 Catalizadores de Au soportado	34
2. Síntesis de los sólidos	37
2.1 Materiales	37
2.2 Síntesis de soportes tipo Ce _{1-x} M _x O _{2-x/2} (M = La ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺)	37
2.3 Síntesis de soportes tipo Ce _{1-x} Eu _x O _{2-x/2} . Efecto de la concentración del dopante	37
2.4 Síntesis de catalizadores Au/CeO ₂ y Au/Ce_Eu(10)	38
3. Estudio preliminar de la modificación de CeO₂ con elementos lantánidos M³⁺ (La³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺), y su empleo como soportes catalíticos.	39
3.1 Resultados y discusión	39
3.1.1 Análisis elemental y área superficial	39
3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	41
3.1.3 Espectroscopía Raman	43
3.1.4 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	47
3.2 Aspectos relevantes	49
4. Efecto de la concentración de Eu₂O₃ sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de soluciones sólidas tipo Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}	51
4.1 Resultados y discusión	51
4.1.1 Análisis elemental y área superficial	51

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	53
4.1.3 Espectroscopía DRUV-Vis	56
4.1.4 Espectroscopía Raman	57
4.1.4.1 Análisis semi-cuantitativo del número de vacantes de oxígeno en las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$	61
4.1.4.2 Modificación de los parámetros del modo de vibración F_{2g} en las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ (ancho a altura media de pico y desplazamiento Raman) en función al contenido de Eu_2O_3	65
4.1.5 Análisis XPS	67
4.1.5.1 Nivel Ce 3d	69
4.1.5.2 Nivel Eu 4d	70
4.1.5.3 Nivel O 1s	72
4.1.6 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	75
4.2 Aspectos relevantes	77
5. Estudio comparativo de los sistemas Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10). Efecto de las vacantes de oxígeno sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de catalizadores de oro soportado.	78
5.1 Resultados y discusión	78
5.1.1 Análisis elemental y área superficial	78
5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	79
5.1.3 Análisis TPR-H ₂	80
5.1.4 Espectroscopía Raman	83
5.1.5 Espectroscopía DRUV-Vis	92
5.1.6 Análisis XPS nivel Au 4f	94
5.1.7 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	96
5.1.8 Estudio “in situ” DRIFT-MS de las propiedades superficiales del sólido Au/Ce_Eu(10). Influencia de la atmósfera de activación	100
5.1.8.1 Au/Ce_Eu(10) activado en atmósfera de O ₂	101
5.1.8.2 Au/Ce_Eu(10) activado en atmósfera de H ₂	106
5.2 Aspectos relevantes	110
6. Conclusiones capítulo II	110

7. Referencias	111
-----------------------	------------

Capítulo III. Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano (OMS-2). Materiales alternativos para la oxidación catalítica de CO 119

1. Introducción	123
------------------------	------------

1.1 Óxidos de Manganeso	124
-------------------------	-----

1.1.1 Óxidos de Manganeso con estructura tipo criptomelano	125
--	-----

1.1.1.1 Dopaje de estructuras tipo criptomelano	126
---	-----

2. Síntesis de los sólidos	128
-----------------------------------	------------

2.1 Materiales	128
----------------	-----

2.2 Síntesis de los criptomelanos por el método de reflujo	128
--	-----

2.3 Síntesis de los criptomelanos por el método de molienda	128
---	-----

3. Estudio comparativo de los métodos de síntesis empleados para la obtención de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano. Reflujo Vs. Molienda	130
--	------------

3.1 Resultados y discusión	130
----------------------------	-----

3.1.1 Estudio morfológico. Microscopias electrónicas SEM y TEM	130
--	-----

3.1.2 Análisis elemental y área superficial	132
---	-----

3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)	133
-----------------------------------	-----

3.1.4 Espectroscopía Raman	136
----------------------------	-----

3.1.5 Desorción de oxígeno a temperatura programada (DTP-O ₂)	138
---	-----

3.1.6 Análisis TPR-H ₂	140
-----------------------------------	-----

3.1.7 Análisis XPS	142
--------------------	-----

3.1.8 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	147
---	-----

3.2 Aspectos relevantes	149
-------------------------	-----

4. Influencia de algunos metales de transición (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺) sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano	150
--	------------

4.1 Resultados y discusión	150
----------------------------	-----

4.1.1	Análisis elemental y área superficial	150
4.1.2	Análisis estructural: DRX y Espectroscopía Raman	153
4.1.3	Análisis térmico (TGA/DSC)	155
4.1.4	Análisis TPR-H ₂	157
4.1.5	Análisis XPS	158
4.1.6	Actividad catalítica. Oxidación total de CO	160
4.1.6.1	Estabilidad catalítica del sólido CM-Cu-M frente a la reacción de oxidación de CO, bajo condiciones de temperatura sub-ambiente	162
4.2	Aspectos relevantes	165
5.	Conclusiones capítulo III	165
6.	Referencias	166
<u>Capítulo IV. Reactividad catalítica. Oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX)</u>		171
1.	Introducción	174
1.1	Oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX)	175
1.1.1	Sistemas catalíticos para la reacción PROX	177
1.1.1.1	Catalizadores de Au soportado	177
1.1.1.2	Catalizadores basados en óxidos de metales de transición	179
2.	Ensayos preliminares	181
2.1	Aspectos relevantes	182
3.	Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX) sobre óxidos de manganeso tipo criptomelano, dopados con metales de transición (Síntesis por molienda)	183
3.1	Efecto del CO ₂ y/o H ₂ O en el flujo de reacción	186
3.1.1	Efecto del CO ₂ (caso I)	187
3.1.2	Efecto del H ₂ O (caso II)	189
3.1.3	Efecto de CO ₂ + H ₂ O (caso III)	190
3.2	Aspectos relevantes	191

4. Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX) sobre catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)	193
4.1 Efecto del CO ₂ y/ó H ₂ O en el flujo de reacción	200
4.1.1 Efecto del CO ₂ (caso I)	200
4.1.2 Efecto del H ₂ O (caso II)	202
4.1.3 Efecto de CO ₂ + H ₂ O (caso III)	204
4.2 Aspectos relevantes	206
5. Comparación de la eficiencia catalítica de los sólidos CM-Cu-M y Au/Ce_Eu(10) frente a la reacción PROX	207
6. Conclusiones	209
7. Referencias	209
<u>Capítulo V. Empleo de monolitos metálicos (AISI 304) de microcanales en la reacción PROX. Estudio preliminar sobre el depósito y actividad catalítica del sólido Au/Ce_Eu(10)</u>	213
1. Introducción	216
1.1 Catalizadores estructurados sobre sustrato metálico	217
2. Preparación de sistemas catalíticos estructurados	219
2.1 Conformado y pretratamiento de monolitos de microcanales	219
2.1.1 Construcción mecánica de monolitos metálicos de microcanales	219
2.1.2 Pretratamiento térmico de los monolitos	220
2.2 Recubrimiento del monolito	220
2.2.1 Preparación de las suspensiones	220
2.2.2 Recubrimiento por inmersión o “washcoating”	221
3. Resultados y discusión	222
3.1 Análisis de la superficie metálica: morfología y estructura	222

3.2 Propiedades texturales	225
3.3 Actividad catalítica. Efecto de la velocidad espacial sobre la oxidación preferencial de CO en presencia de H ₂ (PROX)	226
4. Conclusiones	228
5. Referencias	229
<u>Conclusiones generales</u>	230

1. Introducción general

La creciente preocupación sobre el impacto ambiental causado por la actividad doméstica e industrial, ha generado un enorme interés en el desarrollo de nuevos procesos químicos cuya aplicación favorezca tanto la reducción del consumo energético, como la minimización de la contaminación asociada a los procesos de síntesis química y desarrollo industrial.

Un método alternativo para generar energía y, al mismo tiempo, reducir las emisiones e incrementar la eficiencia global de los sistemas de producción de energía, es el empleo de pilas de combustible¹⁻³. En la actualidad, se encuentran en desarrollo una gran variedad de dichos sistemas para diversas aplicaciones⁴⁻⁶. En la tabla 1.1 se resumen los diferentes tipos de pilas de combustible, así como sus principales características.

Tabla 1.1 Tipos de pilas de combustible

Tipo de pila	Electrolito	Electrodo	T operación (°C)
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Nafión	Platino	60-100 °C
Alcalina (AFC)	KOH _{aq.}	Níquel	90-100 °C
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	Platino	175-200 °C
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos Li, Na, K	Níquel	600-1000 °C
Óxido sólido (SOFC)	Zr _{1-x} Y _x O _{2-x/2}	Perovskitas	800-1000 °C
Conversión directa de metanol (DMFC)	Nafión	Platino	60-100 °C

Dentro de estos tipos de pilas de combustible, las PEMFC se caracterizan por poseer una serie de ventajas que las hacen especialmente llamativas para aplicaciones móviles (vehículos) y en pequeñas unidades de generación de energía, en las que se favorece un cierre positivo del ciclo energético. Estas características son: baja temperatura de operación, operación sostenida con alta densidad de corriente, bajo peso y estructura compacta⁷.

A excepción de las pilas de combustible de conversión directa de metanol (DMFC), el combustible ideal para las pilas de intercambio de protones es el hidrógeno, con una concentración de CO inferior a 50 ppm, necesaria para evitar el envenenamiento del ánodo de platino y subsecuente pérdida de eficiencia en la pila⁸. No obstante, la baja capacidad de almacenamiento, problemas de seguridad, fugas e infraestructura, se constituyen como las mayores desventajas para el empleo de dicho gas como portador energético. En los últimos años, con el fin de superar las dificultades asociadas a la distribución y almacenamiento de hidrógeno, numerosas investigaciones se han enfocado hacia la producción de H₂ “in situ”,

empleando unidades de procesamiento de combustible^{9,10}. De esta manera, el H₂ puede generarse a través de procesos químicos de reformado u oxidación parcial de combustibles tales como gas natural, gasolina, propano (LPG) y metanol, y posteriormente ser procesado mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) para minimizar la concentración de CO, e incrementar la producción de H₂. Sin embargo, la concentración de CO proveniente de una unidad de reformado/WGS se encuentra típicamente alrededor del 1% mol, limitada por la condición de equilibrio termodinámico de la reacción WGS. Para emplear dicha corriente gaseosa rica en hidrógeno en una pila de combustible, es necesario eliminar o transformar el CO remanente en un producto inerte para el ánodo de la pila. Entre los numerosos métodos empleados para la eliminación de CO de mezclas gaseosas de reformado, la oxidación selectiva ó preferencial de CO a CO₂ (PROX) se presenta como el método más sencillo y económicamente eficiente para reducir la concentración de CO a los niveles aceptables para la pila^{3,11,12}. Así, los sistemas catalíticos útiles en esta reacción deben ser altamente activos para la oxidación de CO a bajas temperaturas (~ 100 °C), selectivos hacia la formación de CO₂, y estables bajo las condiciones de atmósfera y temperatura en las cuales se lleva a cabo la reacción (presencia de CO₂ y H₂O). Obviamente, se debe evitar la oxidación de H₂ a H₂O.

En tal sentido, el estudio de la reacción de oxidación de CO, sobre materiales de diversa naturaleza, se constituye como una base fundamental en el diseño de sistemas catalíticos que cumplan con los requisitos anteriormente expuestos.

En general, existen tres clases fundamentales de sistemas catalíticos empleados para la oxidación de CO a bajas temperaturas y que también son activos para la reacción PROX: **i)** óxidos simples u óxidos mixtos de metales de transición, **ii)** metales del grupo del platino, y más recientemente, **iii)** sistemas de oro altamente dispersos sobre soportes de óxidos metálicos^{7,8,13-25}. No obstante, los requerimientos del proceso de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX), abren un gran número de perspectivas para el estudio de nuevos sistemas catalíticos, donde la modulación de las propiedades químicas superficiales, estructurales y/o morfológicas pueden jugar un papel muy importante para la obtención de sistemas catalíticos con propiedades mejoradas de actividad, selectividad y estabilidad.

Así, el diseño de sistemas catalíticos eficientes en la reacción PROX parte del estudio detallado de las propiedades de estado sólido y catalíticas de diferentes tipos de materiales,

permitiendo un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción involucrados en el proceso.

2. Objetivos y estructura de la tesis

Dentro del contexto descrito previamente, el principal objetivo trazado para el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral, se orientó hacia la síntesis y caracterización de sistemas catalíticos activos frente a la reacción de oxidación total de CO (TOX), y su posterior implementación en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX).

El desarrollo de dicho objetivo general se abordó a través del planteamiento de diversas fases de trabajo:

1. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos basados en CeO_2 modificado con cationes lantánidos (Gd^{3+} , Eu^{3+} y La^+): establecimiento de la relación entre la estructura de defectos del soporte (generación de vacantes de oxígeno), y la actividad catalítica de los mismos.
2. Evaluación del efecto del contenido de dopante sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$.
3. Síntesis y caracterización de las propiedades electrónicas y geométricas de los catalizadores de oro, obtenidos por el método de precipitación-depósito.
4. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, dopados con diferentes cationes de metales de transición (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}).
5. Estudio de la reactividad de los catalizadores sintetizados, frente a la reacción PROX. Evaluación del efecto de la atmósfera de activación y la composición de la mezcla de reacción sobre las propiedades catalíticas (conversión y selectividad) de los materiales estudiados.
6. Fabricación y evaluación catalítica en la reacción PROX de sistemas monolíticos de microcanales. Efecto de la velocidad espacial sobre las propiedades catalíticas del sistema.

7. Aproximación a los procesos de interacción dinámica de la fase gaseosa con la superficie de catalizadores de oro soportados sobre CeO_2 dopado, bajo condiciones de reacción TOX y PROX.

La memoria se ha estructurado en cinco capítulos, cuyo contenido se describe a continuación:

El **capítulo primero** describe brevemente los métodos de caracterización fisico-química empleados en este trabajo, así como las condiciones experimentales y de análisis empleadas para llevar a cabo la evaluación catalítica de los materiales frente a las reacciones TOX y PROX.

En el **capítulo segundo** se presentan los principales resultados obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica y catalítica (frente a la reacción PROX) de los sistemas catalíticos de oro soportados en óxidos mixtos tipo CeO_2 dopado. En este capítulo se hace especial énfasis en las propiedades de estado sólido de los soportes (formación de soluciones sólidas y generación de vacantes de oxígeno), y la forma como dichas propiedades afectan a la reactividad superficial de los sistemas estudiados. Adicionalmente, se presenta estudios catalíticos “in situ” sobre los catalizadores de oro sintetizados, con el fin de evaluar la dinámica superficial del sistema bajo condiciones cercanas a las condiciones de reacción.

El **capítulo tercero** centra su atención en la síntesis y caracterización de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, empleando dos rutas de síntesis diferentes. A su vez, se evalúa el efecto del dopaje de dichas estructuras con cationes de metales de transición, estableciéndose correlaciones entre la estructura de defectos del material, la movilidad de oxígeno, la reducibilidad y la actividad catalítica de los mismos.

En el **capítulo cuarto** se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los sólidos sintetizados frente a la reacción PROX. En éste, se evalúa el efecto de la atmósfera de activación y la composición de la mezcla de reacción sobre las propiedades catalíticas de los materiales.

En el **capítulo cinco** se muestran los resultados de caracterización y evaluación catalítica en la reacción PROX, obtenidos para el catalizador Au/Ce_Eu(10) soportado sobre monolitos metálicos (acero AISI 304) de microcanales.

Finalmente, se recogen las conclusiones más relevantes, producto del presente trabajo de investigación.

3. Referencias

- (1) Gray, P. G.; Petch, M. I. *Platinum Metals Review* **2000**, *44*, 108.
- (2) Golunski, S. *Platinum Metals Review* **1998**, *42*, 2.
- (3) Edwards, N.; Ellis, S. R.; Frost, J. C.; Golunski, S. E.; Van Keulen, A. N. J.; Lindewald, N. G.; Reinkingh, J. G. *Journal of Power Sources* **1998**, *71*, 123.
- (4) Acres, G. J. K.; Frost, J. C.; Hards, G. A.; Potter, R. J.; Ralph, T. R.; Thompsett, D.; Burstein, G. T.; Hutchings, G. J. *Catalysis Today* **1997**, *38*, 393.
- (5) Ahmed, K.; Föger, K. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 7239.
- (6) Tucker, M. C. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4570.
- (7) Ghenciu, A. F. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, *6*, 389.
- (8) Korotkikh, O.; Farrauto, R. *Catalysis Today* **2000**, *62*, 249.
- (9) Hufschmidt, D.; Bobadilla, L. F.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A.; Montes, M.; Falabella, E. *Catalysis Today* **2009**, *149*, 394.
- (10) Burch, R. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **2004**, *46*, 271.
- (11) Höhle, B.; Boe, M.; Bøgild-Hansen, J.; Bröckerhoff, P.; Colman, G.; Emonts, B.; Menzer, R.; Riedel, E. *Journal of Power Sources* **1996**, *61*, 143.
- (12) Emonts, B.; Bøgild Hansen, J.; Loegsgaard Jørgensen, S.; Höhle, B.; Peters, R. *Journal of Power Sources* **1998**, *71*, 288.
- (13) Choudhary, T. V.; Goodman, D. W. *Catalysis Today* **2002**, *77*, 65.
- (14) Bion, N.; Epron, F.; Moreno, M.; Mariño, F.; Duprez, D. *Topics in Catalysis* **2008**, *51*, 76.
- (15) Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C. *Catalysis Today* **2009**, *139*, 280.
- (16) Beckers, J.; Rothenberg, G. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 939.
- (17) Landon, P.; Ferguson, J.; Solsona, B. E.; Garcia, T.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Golunski, S. E.; Hutchings, G. J. *Chemical Communications* **2005**, 3385.
- (18) Martínez T, L. M.; Sanz, O.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162*, 1082.
- (19) Domínguez, M. I.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *87*, 245.
- (20) Avellaneda, R. S.; Ivanova, S.; Sanz, O.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 140.
- (21) Laguna, O. H.; Centeno, M. A.; Arzamendi, G.; Gandía, L. M.; Romero-Sarria, F.; Odriozola, J. A. *Catalysis Today* **2010**.
- (22) Domínguez, M. I.; Barrio, I.; Sánchez, M.; Centeno, M. A.; Montes, M.; Odriozola, J. A. *Catalysis Today* **2008**, *133-135*, 467.
- (23) Martínez T, L. M.; Frías, D. M.; Centeno, M. A.; Paull, A.; Montes, M.; Odriozola, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *136*, 390.
- (24) Romero-Sarria, F.; Martínez, L. M. T.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14469.
- (25) Centeno, M. A.; Hidalgo, M. C.; Domínguez, M. I.; Navío, J. A.; Odriozola, J. A. *Catalysis Letters* **2008**, *123*, 198.

Capítulo I

Técnicas experimentales de caracterización y evaluación catalítica

El presente capítulo describe en forma general el conjunto de métodos experimentales empleados, tanto en la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados, como en la evaluación de la actividad catalítica de los mismos frente a distintos procesos de reacción.

Con la aplicación de estas técnicas se busca obtener información sobre las principales características químicas, estructurales, texturales y morfológicas de los materiales sintetizados, así como su influencia en los procesos catalíticos estudiados. En el mismo sentido, con el empleo de técnicas de caracterización “in situ” se busca establecer nexos directos entre las modificaciones fisicoquímicas sufridas por los materiales, y la atmósfera gaseosa circundante, pudiendo incluso obtener información (tanto de la superficie del material, como de la fase gaseosa) en condiciones de reacción.

Tabla de Contenido

1. Técnicas de Caracterización Fisicoquímica	10
1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	10
1.2 Difracción de rayos X (DRX)	10
1.2.1 Medidas “in situ”	12
1.3 Medidas de superficie específica y porosidad (BET)	12
1.4 Análisis térmico (TGA/DSC)	13
1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	13
1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	14
1.7 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (DRUV-Vis)	14
1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	15
1.9 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	16
1.10 Desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD-O ₂)	17
1.11 Espectroscopía Raman	18
1.11.1 Análisis por “mapping”	18
1.11.2 Medidas “in situ”	18
1.12 Espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFT)	19
2. Evaluación de la Actividad Catalítica	19
2.1 Reacciones estudiadas	19
2.2 Experimental	20
2.2.1 Montaje experimental TOX	20
2.2.2 Montaje experimental PROX	20
3. Referencias	22

1. Técnicas de Caracterización Fisicoquímica

A continuación se hace una breve descripción de los aspectos más relevantes de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo, así como los detalles experimentales para el empleo de las mismas.

1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. El análisis elemental de los distintos materiales sintetizados, así como la presencia de posibles impurezas, fueron determinados por esta técnica.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro de dispersión de longitud de onda AXIOS PW4400, fabricado por Panalytical, con ánodo de rodio como fuente de radiación. Las muestras fueron soportadas sobre pastillas de ácido bórico, sobre las cuales se depositó y prensó la muestra diluida al 10 % p/p en cera.

1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X ofrece información sobre la composición cristalina, los parámetros de red y los tamaños promedio de dominios de cristal de sólidos con orden a largo alcance. El fenómeno de difracción consiste en la dispersión coherente y elástica (difusión de Rayleigh), que se produce cuando los rayos X (ondas electromagnéticas) interactúan con los electrones de los átomos de distintos planos cristalinos de un material. La onda difractada resulta de interferencias constructivas y destructivas de las ondas dispersadas por cada átomo del sólido y por lo tanto depende de la estructura cristalográfica del mismo. Este fenómeno es observable gracias a que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que las variaciones geométricas de la estructura periódica del cristal¹. Las direcciones para las cuales las interferencias son constructivas, conocidas como reflexiones cristalográficas, están dadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (1.1)$$

Donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda del rayo incidente, θ el ángulo de difracción y $d_{(hkl)}$ es la distancia entre dos planos sucesivos, caracterizados por los índices de Miller (hkl) . La reflexión de Bragg, acorde a la ecuación (1.1), se ilustra en la figura 1.1

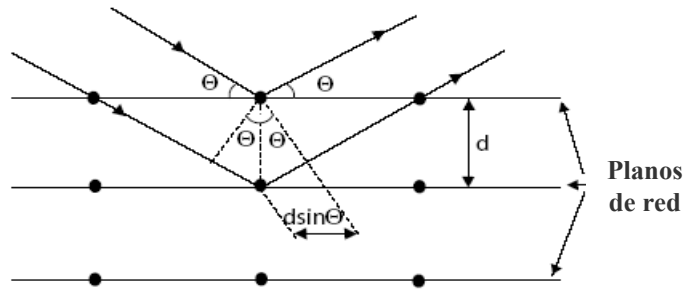


Figura 1.1 Reflexión de Bragg de un conjunto de planos de red.

Para la radiación $\text{Cu K}\alpha$, la longitud de onda (λ) correspondiente es $1,542 \text{ \AA}$.

El tamaño de partícula de un sólido puede ser estimado a partir del cálculo de tamaño de dominio cristalino, empleando la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.2)$$

Donde d es el tamaño de cristalito, K es la constante de la ecuación de Scherrer que depende del factor de forma de cada material y que usualmente toma un valor entre $0,87$ y $1,0$, típicamente $0,9^2$; λ es la longitud de onda de la radiación incidente y β es el ancho a altura media de la reflexión en 2θ (FWHM). Este valor usualmente se calcula con respecto a una muestra estándar (muy cristalina = tamaño de dominio de cristal grande) con un valor de $\beta_{\text{estándar}}$ en un ángulo 2θ determinado. La expresión que se utiliza para calcular el valor de β es la siguiente:

$$\beta = \beta_{\text{muestra}} - \beta_{\text{estándar}} \quad (1.3)$$

Para los cálculos realizados en este trabajo, el material base utilizado es Si, con un $\beta_{\text{estándar}} = 0,1$ tomado en un ángulo $2\theta = 28,37^\circ$. Los valores de β_{muestra} se obtuvieron a partir del software de análisis de patrones difracción X'pert HighScore 1,0 (2001).

El análisis de las muestras por difracción de rayos X se realizó empleando un difractómetro SIEMENS DIFFRACTOMETER D500, con ánodo de Cu, generador de rayos X de 3.000 W y detector de centelleo. Las medidas se llevaron a cabo con radiación $\text{CuK}\alpha$, con

monocromador de grafito de haz difractado, trabajando a 40 kV y 40 mA. Se trabajó en modo de barrido continuo, desde 10 a 80 °2θ empleando un tamaño de paso de 0,01° y un tiempo por paso de 7 segundos.

Para cada patrón de difracción, la determinación estructural se realizó por comparación con la base de datos PDF2 ICDD2000 (Powder Diffraction File 2, International Center for Diffraction Data, año 2.000)

En el caso de los óxidos de cerio modificados, los parámetros de red de las soluciones sólidas fueron calculados ajustando el patrón de difracción por refinamiento Rietveld a una estructura cristalina cúbica, tipo fluorita, grupo espacial Fm3-m. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo empleando el software X'pert Plus, en modo “semi-automático”.

1.2.1 Medidas “in situ”

Las medidas de difracción de rayos X, bajo diferentes atmósferas y en función de la temperatura, fueron tomadas empleando una cámara de alta temperatura, ANTON PAAR HTK 1200, acoplada a un difractómetro X'Pert Pro Philips, provisto de un detector X'Celerator, con apertura de 2.18°, trabajando con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo equivalente de adquisición de 30 s. Los gases empleados para este análisis fueron alimentados a través de una unidad mezcladora de gases, provista con controladores de flujo másico Bronkhorst.

1.3 Medida de superficie específica y porosidad (BET)

La estructura porosa de un sólido puede ser caracterizada en función a los siguientes aspectos principales:

- **Superficie específica (m^2/g)**, que representa la superficie accesible del material, para un adsorbato dado, por unidad de masa. Dicha característica corresponde a la suma de la superficie interna de los poros y la superficie externa de los granos.
- **Volumen de poro (cm^3/g)**, que comprende el volumen intra y extra granular.
- **Forma de poro**. Aunque este parámetro es difícil de evaluar, es posible realizar una comparación a partir de la clasificación propuesta por De Boer³, de acuerdo con la forma de las isothermas de adsorción-desorción.

- **Distribución de tamaño de poro**, correspondiente a la distribución de volumen de poro en función a su tamaño promedio. Este parámetro es muy importante para la catálisis.
- **Diámetro promedio de poro**. Se obtiene dividiendo el volumen de poro por la superficie específica, y multiplicando el resultado por un coeficiente que depende de la forma de los poros.

Las propiedades texturales de los sólidos fueron obtenidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010, aplicando el método BET⁴. Se realizó la degasificación previa de las muestras durante 2 horas a 150 °C en vacío. Los tamaños y distribución de poros se calcularon a partir de la curva de desorción de la isoterma por el método BJH⁵.

1.4 Análisis térmico (TGA/DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA) consiste en la medida “in situ” de las pérdidas de masa sufridas por un sólido en función de la temperatura y de la naturaleza de la fase gaseosa empleada. Dicha técnica generalmente se acopla a un análisis térmico diferencial (ATD) ó calorimetría diferencial de barrido (DSC), que permite evaluar los flujos de energía (reacciones exo ó endotérmicas) que sufre la muestra durante el aumento controlado de la temperatura.

Las medidas se llevaron a cabo en un analizador térmico SDT Q600 de TA Instruments, evaluando simultáneamente los cambios en peso (ATG) y flujo diferencial de calor (DSC) sobre la muestra, desde temperatura ambiente hasta 900 °C. El calentamiento se llevó a cabo a una velocidad de 10 °C/min. en presencia de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min. Los datos de flujo de calor son normalizados dinámicamente empleado el peso instantáneo de la muestra a la temperatura respectiva.

1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica particularmente importante en el estudio localizado de materiales, partiendo de escalas de unos pocos nanómetros (microscopía de baja resolución), hasta llegar a magnitudes del orden de los angströms (microscopía de alta resolución). Dicha técnica permite evaluar la micromorfología de los sólidos estudiados y, eventualmente, la presencia de fases cristalinas, deformaciones, límites de grano, fases

amorphas, etc. La microscopía electrónica de transmisión y la difracción de electrones son a menudo combinadas para el estudio de materiales cristalinos.

Las observaciones por microscopía electrónica de transmisión se realizaron en un microscopio Hitachi H800, operando a 200 kV. Las muestras se dispersaron en etanol con la ayuda de ultrasonido y se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono amorfo.

1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se puede observar la morfología de las muestras en la escala de las micras.

Las imágenes SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800 SEM-FEG, provisto de detectores de electrones secundarios y retrodispersados. La preparación de las muestras se realizó de la misma forma descrita en la microscopía electrónica de transmisión. No es necesaria la metalización de la muestra para su posterior observación.

1.7 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (DRUV-Vis)

La absorción de radiación en el rango de longitudes de onda del ultravioleta ó el visible (UV = 200-400 nm, visible = 400-800 nm) se corresponde con la excitación de los electrones mas externos de la estructura atómica de los elementos que conforman un material. Cuando un átomo o molécula absorbe energía, sus electrones saltan de un estado basal a un estado excitado. Existen tres tipos de transiciones que pueden ser consideradas:

- Transiciones d-d, que ocurren en el caso de iones de metales de transición.
- Transiciones de transferencia de carga, que suponen una transferencia de electrones desde orbitales ocupados hacia orbitales desocupados.
- Transiciones $\pi \rightarrow \mathbf{n}^*$ y $\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$, que implican saltos de electrones π o de electrones \mathbf{n} entre orbitales moleculares de moléculas orgánicas.

La absorción de plasmones de superficie en nanopartículas metálicas se debe a las oscilaciones colectivas de banda libre de conducción que son inducidas por la radiación electromagnética incidente. Tales resonancias son observadas cuando la longitud de onda de la radiación incidente es muy superior al diámetro de la partícula. El oro metálico presenta

distintos y bien definidos plasmones de absorción en la región visible del espectro electromagnético ($\lambda \sim 550$ nm). Adicionalmente, el plasmon de absorción de oro nanoparticulado es sensible al entono electrónico que rodea la partícula⁶.

Las medidas de espectroscopía UV-Vis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Varian, modelo Cary 100 de doble haz, equipado con una esfera integradora para las medidas en modo de reflectancia difusa, usando BaSO₄ como referencia.

Los espectros fueron recogidos en un rango de longitudes de onda entre 200 y 800 nm, con corrección de línea de fondo.

Los datos de las medidas de reflectancia difusa de sólidos se han expresado mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$), que relaciona la reflectancia difusa del material (R), con los coeficientes de absorción (κ) y de dispersión (σ):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} \propto \frac{\kappa}{\sigma} \quad (1.4)$$

En esta relación, R_∞ corresponde a la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito (> 2 mm) de material no transparente ($0 < R_\infty < 1$), la absorbancia κ está expresada en unidades cm^{-1} y σ , el factor de dispersión, se supone independiente de la longitud de onda para partículas con tamaño de grano mayor a la longitud de onda de la luz.

Una vez transformados con la función de Kubelka-Munk, los espectros fueron normalizados para evitar las diferencias debidas a la concentración de la muestra en la pastilla de BaSO₄ utilizada para su medida. A partir de los espectros de reflectancia, se calculó el ancho de la banda de energías prohibidas para transiciones directas (band gap directo) de todas las muestras, por representación de la función $(FR \times hv)^2$ frente a la energía de la radiación (hv), y el ancho de la banda de energías prohibidas indirectas (band gap indirecto a partir de la gráfica de $(FR \times hv)^{1/2}$ Vs. (hv) . La extrapolación de la porción lineal de esta función a absorbancia igual a cero da una estimación del valor de la energía de la banda prohibida⁷⁻⁹.

1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se emplea dicha radiación electromagnética para eyectar electrones de orbitales internos de los átomos. La energía cinética, E_k , de estos fotoelectrones está determinada por la energía de la radiación de rayos X, hv , y la energía de enlace del electrón, E_b , según la ecuación:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (1.5)$$

Los valores de energía medidos experimentalmente para los fotoelectrones viene dado por la ecuación:

$$E_k = h\nu - E_b - E_w \quad (1.6)$$

Donde E_w es la función trabajo del espectrómetro.

Las energías de enlace del electrón dependen del entorno químico del átomo, lo que hace a la técnica XPS especialmente útil en la identificación de estados de oxidación y coordinación de un átomo. Los electrones eyectados sólo pueden escapar de profundidades cercanas a los 3 nm o menos, haciendo que la versatilidad de esta técnica espectroscópica se enfoque principalmente al análisis de superficies de materiales sólidos.

Los análisis de XPS fueron llevados a cabo en un espectrómetro SSI X-probe (SSX-100/206), trabajando con una radiación de Al K_α (1486,6 eV) monocromática (10 kV; 22 mA). La cámara de análisis fue operada bajo condiciones de ultra-alto vacío, con una presión cercana a 5×10^{-9} Torr. La compensación de carga se logró mediante el uso de un cañón de electrones de inundación, ajustado a 8 eV, y colocando una rejilla de Ni a 3 mm por encima de la muestra. Para éstas medidas, los valores de energía enlazante fueron referidos al pico de C 1s en 284,8 eV.

Los espectros analizados corresponden a los niveles Ce 3d, Eu 4d, Au 4f, O 1s, C 1s Mn 3s, Mn 2p, Fe 2p, Cu 2p, Co 2p, Ni 2p, Zn 2p y K 2p.

Las concentraciones atómicas superficiales fueron calculadas a partir de las intensidades de los picos XPS, corregidos con los factores de sensibilidad teóricos, basados en las secciones transversales de Scofield¹⁰.

1.9 Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

La reducción a temperatura programada es una técnica muy útil para la caracterización de óxidos metálicos. Durante un experimento TPR típico, el sólido es expuesto a una mezcla reductora, mientras que la temperatura se incrementa de acuerdo a un programa de temperatura que puede ser lineal o escalonado. La diferencia entre la concentración de entrada y salida de la mezcla gaseosa se mide en función del tiempo, empleando generalmente para ello un detector de conductividad térmica (TCD). El perfil de reducción resultante provee información sobre el estado de oxidación de la especies reducibles presentes en el material¹¹.

El gas reductor empleado con mayor frecuencia es el hidrógeno, sin embargo se pueden llevar a cabo análisis empleando otro tipo de gases como el CO.

Los perfiles de reducción fueron obtenidos en un equipo de diseño propio y construido por la empresa PID Eng & Tech. El protocolo de análisis empleado fue el siguiente:

Aproximadamente 50 mg del catalizador fueron cargados en un reactor de cuarzo en forma de U, y calentado desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min. El calentamiento se llevó a cabo en presencia de una mezcla gaseosa de H₂ en Ar al 5% v/v, con un flujo de 50 mL/min. La composición de la mezcla gaseosa a la entrada y salida del reactor se analizó en un detector de conductividad térmica, operando a 140 °C. El agua producida durante el tratamiento térmico y los procesos de reducción de la muestra, fue eliminada antes de entrar al TCD por adsorción en tamiz molecular. El consumo de hidrógeno fue determinado calibrando el sistema con una masa conocida de CuO (Strem Chemicals 99,999%-Cu).

1.10 Desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD-O₂)

En general, las técnicas de desorción térmica se basan en el seguimiento de la evolución de los gases provenientes de una muestra sólida, sometida a un proceso de calentamiento. A medida que la temperatura de la superficie del sólido se incrementa, la velocidad de salida de los gases también lo hace, incrementando su concentración. A partir de dicho incremento, es posible derivar información sobre la naturaleza y número de especies adsorbidas, así como la cinética de su evolución¹².

Para los análisis de desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD-O₂), 80 mg del sólido fueron depositados en un reactor de cuarzo en forma de U, sobre un lecho de lana de cuarzo. A continuación, se elevó la temperatura del sistema a una velocidad de 10 °C/min., hasta llegar a 250 °C, en presencia de una mezcla de 5% v/v de O₂ en He (flujo total de 30 mL/min). Luego de 0,5 horas bajo estas condiciones, el sistema fue llevado hasta temperatura ambiente en un flujo de 30 mL/min de He, y a continuación se elevó su temperatura hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La desorción de oxígeno fue seguida mediante espectrometría de masas, empleando un espectrómetro de masas Balzers OmnistarTM, controlado por un programa Balzers QuadstarTM 422.

1.11 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que proporciona información química y estructural de materiales, tanto de origen orgánico como inorgánico, a partir de sus transiciones vibracionales. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el estudio de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando pequeños cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica se considera complementaria junto con la espectroscopía infrarroja para la caracterización de las frecuencias vibracionales de una molécula. Transiciones que involucran cambios en el momento dipolar de una molécula con respecto a su movimiento vibracional son activas en el infrarrojo (la absorción es evento de un solo fotón), mientras que para la dispersión Raman, la propiedad involucrada se corresponde con el cambio en la polarizabilidad de la molécula con respecto a su movimiento vibracional (evento bi-fotónico).

Las medidas de espectroscopia Raman se realizaron en un microscopio dispersivo Horiva Jobin Yvon (HR800) con apertura confocal ajustable entre 0 y 1000 μm , y provisto de dos láseres: verde ($\lambda = 532,14 \text{ nm}$) y rojo (784,56 nm). El empleo de filtros neutros de densidad óptica y objetivos (10x, 20x, 50x ó 100x) se adecuó teniendo en cuenta la naturaleza de la muestra.

1.11.1 Análisis por “mapping”

Empleando el software LabSpec (Jobin Yvon) y un microscopio de placa XY motorizada, se tomaron espectros de la muestra, punto a punto, manteniendo la coordenada Y en (0,0) y realizando el barrido (mapping) a lo largo del eje X. Se emplearon incrementos de 10 μm , con 10 posiciones en total.

1.11.2 Medidas “in situ”

Se realizaron análisis Raman “in situ” empleando una celda catalítica Linkam CCR1000 acoplada al equipo Raman. La celda permite el control de la atmósfera, temperatura y rampa de calentamiento, e implica la utilización de un objetivo 20x, de larga distancia, para el enfoque de la muestra. Los gases empleados para el análisis fueron alimentados con el mismo tipo de unidad mezcladora descrito en el punto 1.2.1.

1.12 Espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFTS)

Por medio de la espectroscopía infrarroja es posible obtener información sobre la estructura de compuestos químicos, estudiando esencialmente las energías de vibración de enlace. En aplicaciones catalíticas, esta técnica permite caracterizar la estructura del material, sus propiedades de superficie y adicionalmente, sometiendo el catalizador a una atmósfera gaseosa reactiva, establecer la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente e identificar intermedios de reacción.

En el fenómeno de reflectancia difusa, la energía que penetra una o más partículas de un substrato sólido, es reflejada en todas direcciones. La espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) permite realizar el análisis de muestras en polvo, haciendo incidir un haz de luz infrarrojo sobre la muestra, y recolectando la energía reflejada sobre un gran ángulo.

Los espectros DRIFTS se obtuvieron en un equipo Nexus de Thermo Nicolet, equipado con una fuente infrarroja estándar ($9600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$), divisor de haz Ge/KBr ($7400\text{-}350\text{ cm}^{-1}$), óptica de KBr encapsulada, y detector MCT (teluro de cadmio y mercurio) de tipo B ($11700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) enfriado con N_2 líquido. La resolución máxima del equipo es de $0,5\text{ cm}^{-1}$ y la precisión en longitud de onda menor de $0,01\text{ cm}^{-1}$ para cada punto, medida a 2000 cm^{-1} y controlada por el láser. Para la adquisición de datos por reflectancia, así como para el control del comportamiento de las muestras en diversas condiciones de atmósfera y temperatura, se empleó una cámara DRIFTS medioambiental (Spectra-Tech 0030-101), equipada con ventanas de ZnSe, un sistema de flujo de gases que atraviesan el sólido verticalmente, un equipo de control térmico basado en un controlador de corriente eléctrica y un termopar (TC22), y un sistema de refrigeración por agua. El software encargado de registrar los datos usado es el Omnic (6.1 Thermo-Nicolet Coop.) Para cada espectro se tomaron un total de 64 barridos, con una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad del espejo móvil de $0,1581\text{ cm/s}$. Los espectros son presentados en unidades de absorbancia.

2. Evaluación de la Actividad Catalítica

2.1 Reacciones estudiadas

La eficiencia catalítica de los sólidos sintetizados se evaluó empleando dos procesos diferentes:

- Oxidación total de CO (TOX)

- Oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX)

La reacción de oxidación total de CO (TOX) se empleó como primer criterio de evaluación catalítica y punto de partida para la selección de los materiales más activos para ser evaluados en el proceso PROX.

2.2 Experimental:

Los gases empleados para las diferentes reacciones y técnicas de análisis fueron: CO (Air Liquide; 99,997%), O₂ (Air Liquide; 99,999), H₂ (Abelló Linde; 99,999%), N₂ (Abelló Linde; 99,999%), He (Abelló Linde; 99,999%), aire sintético (Abelló Linde 21% O₂, 79% N₂ ± 0,5% absoluto) y CO₂ (Air Liquide; ≥ 99,98%).

2.2.1 Montaje experimental TOX

La actividad catalítica de los sólidos frente a la oxidación de CO fue medida a presión atmosférica, empleando para el seguimiento de la reacción un espectrómetro de masas Balzers Omnistar™, controlado por un programa Balzers Quadstar™ 422 que permite el análisis cuantitativo.

En un reactor de vidrio en forma de U (diámetro interno 7 mm) se depositaron 80 mg de la fracción entre 100 y 200 μm del catalizador sobre un lecho de lana de vidrio. Posteriormente se realizó un pretratamiento de activación sobre las muestras a su temperatura de calcinación, haciendo pasar un flujo de O₂ al 21 % v/v en He (flujo total 30 mL/min) durante 1 hora. Con el sistema a temperatura ambiente, se hizo pasar la mezcla de reacción (3,4% CO, 21% O₂ y balance con He) a través del catalizador, con un flujo total de 42 mL/min, y se siguió la reacción de oxidación de CO en función de la temperatura, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Las mezclas de alimentación se prepararon usando controladores de flujo másico Bronkhorst.

La representación del sistema de reacción TOX, empleado en este trabajo, se encuentra esquematizada en trabajos previos presentados por el grupo de investigación¹³⁻¹⁵.

2.2.2 Montaje experimental PROX

La oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno se llevó a cabo a presión atmosférica, en un reactor tubular de acero inoxidable (diámetro interno 9 mm), de lecho fijo. La composición de la mezcla de reacción fue: 2% CO, 1% O₂, 50% H₂ y N₂ como balance,

con un flujo total de 100 mL/min, lo cual, teniendo en cuenta la masa de catalizador (100 mg) corresponde a una velocidad espacial $WHSV = 60.000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

En el caso de la evolución catalítica de los monolitos, se emplearon tres flujos diferentes de reacción: 100, 300 y 400 mL/min, correspondientes a velocidades espaciales $WHSV$ de 24.000, 72.000 y 96.000 $\text{mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Eventualmente, se evaluó el efecto de la presencia de CO_2 y/o H_2O introduciendo un 10% v/v del respectivo componente en la mezcla de reacción. El H_2O fue introducido como flujo líquido, empleando una bomba de pistón Gilson 307.

Las medidas de actividad se llevaron a cabo en un sistema de reacción ([®]Microactivity Reference), diseñado por la empresa PID Eng & Tech, representado en la figura 1.2.

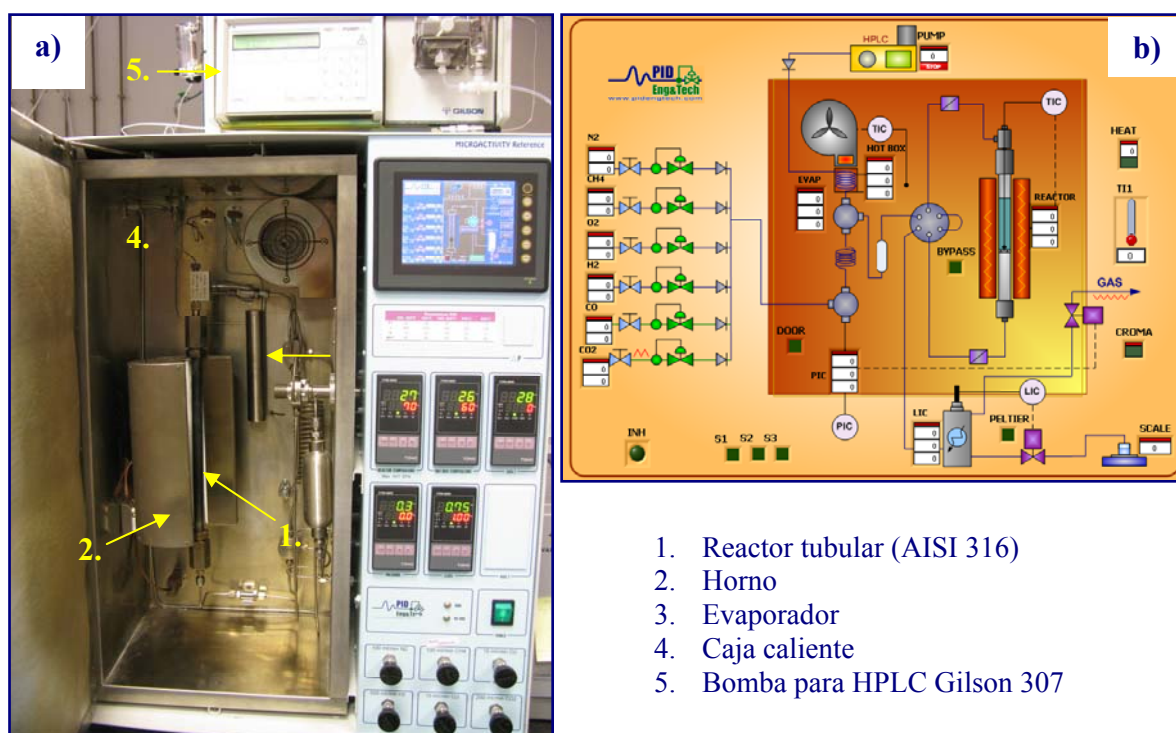


Figura 1.2 Unidad de evaluación catalítica para el proceso PROX. **a)** Sistema de reacción [®]Microactivity Reference. **b)** Representación esquemática del sistema de reacción.

El catalizador (100 mg, $100 < \phi < 200 \mu\text{m}$) se diluyó en vidrio molido (de igual tamaño de partícula que el catalizador), en cantidad suficiente para alcanzar una altura de lecho de 5 mm. Previo a los ensayos catalíticos, se activaron las muestras en una mezcla de O_2 en N_2 al 21% v/v (30 mL/min) a 300 °C durante 1 hora. Adicionalmente, en el caso del catalizador Au/Ce_Eu(10), la activación se llevó a cabo bajo flujo de H_2 (15 mL/min), a 300 °C durante 1 hora.

Los productos de reacción fueron analizados y cuantificados, en línea, por cromatografía de gases en un equipo Agilent 7890A, provisto de columnas [®]Haysep Q, [®]Porapak Q y tamiz molecular (Mole-Sieve), y sistemas de detección TCD y FID. Los factores de respuesta de los detectores TCD se establecieron a partir de una mezcla de calibrado, provista por Abelló Linde, de composición nominal: 2% O₂, 2% CO, 6% CO₂, 50% H₂ y resto N₂.

Las conversiones de CO y O₂ y la selectividad de oxígeno del proceso se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Conv. CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100 \quad (1.7)$$

$$\% \text{ Conv. O}_2 = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \times 100 \quad (1.8)$$

$$\% \text{ Select. O}_2 = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{2[O_2]_{in} - 2[O_2]_{out}} \times 100 \quad (1.9)$$

3. Referencias

- (1) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 5 th ed.; Oxford University Press., 1994.
- (2) Warren, B. E. *X-Ray diffraction*; Dover publications. Inc: New York, 1990.
- (3) Boer, J. H. D. *The Structure and Properties of Porous Materials*; D.H. Everett and F.S. Stone Ed.: London, 1958.
- (4) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.
- (5) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373.
- (6) Claus, P.; Bruckner, A.; Mohr, C.; Hofmeister, H. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11430.
- (7) Tandon, S. P.; Gupta, J. P. *Phys Status Solidi* **1970**, *38*, 363.
- (8) Weber, R. S. *Journal of Catalysis* **1995**, *151*, 470.
- (9) Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, E. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 630.
- (10) Scofield, J. H. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8*, 129.
- (11) Robertson, S. D.; McNicol, B. D.; De Baas, J. H.; Kloet, S. C.; Jenkins, J. W. *Journal of Catalysis* **1975**, *37*, 424.
- (12) D.P. Woodruff, T. A. D. *Modern techniques of surface science*, First ed. New York 1986.
- (13) Domínguez, M. I. *Diseño de materiales a partir de residuos industriales. Aplicaciones catalíticas*, Universidad de Sevilla, 2006.

- (14) Martínez, L. M. Deposición de catalizadores sobre superficies metálicas para aplicaciones catalíticas, Universidad de Sevilla, 2008.
- (15) Sánchez, R. Estudio e influencia del itrio y otros modificadores superficiales en el comportamiento de catalizadores soportados en TiO₂, Universidad de Sevilla, 2010.

Capítulo II

Modificación estructural de CeO₂ con elementos lantánidos, para ser empleado como soporte activo en el diseño de catalizadores de oro soportado

En el presente capítulo se muestran y discuten los principales resultados obtenidos a partir de la síntesis y caracterización de un conjunto de óxidos de cerio, dopados con diferentes cationes lantánidos (La³⁺, Eu³⁺ y Gd³⁺). Adicionalmente, se evalúa el efecto de la concentración del catión dopante (Eu³⁺) sobre las propiedades estructurales de los sólidos, haciendo especial énfasis en la formación de las soluciones sólidas, y el incremento en el número de vacantes de oxígeno del material. Por otro lado, se valora el efecto de las vacantes de oxígeno sobre las propiedades tanto de los soportes, como de los catalizadores de oro, tomando como modelo la reacción de oxidación total de CO.

En general, los resultados muestran que el dopaje del CeO₂ con elementos lantánidos conduce a la formación de vacantes de oxígeno, conservando la estructura tipo fluorita del óxido de cerio. Estos defectos puntuales se constituyen como centros activos en la reacción de oxidación de CO y favorecen el anclaje de especies de oro sobre la superficie de la solución sólida. La energía de interacción oro-vacante de oxígeno se refleja en la dinámica de interacción de dichas especies, modificando la dispersión del oro en función de la atmósfera en la cual se encuentre el material.

Tabla de contenido

1. Introducción	29
1.1 Características estructurales y propiedades del CeO ₂	30
1.2 CeO ₂ dopado con elementos lantánidos. Consideraciones estructurales y catalíticas	32
1.3 Catalizadores de Au soportado	34
2. Síntesis de los sólidos	37
2.1 Materiales	37
2.2 Síntesis de soportes tipo Ce _{1-x} M _x O _{2-x/2} (M = La ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺)	37
2.3 Síntesis de soportes tipo Ce _{1-x} Eu _x O _{2-x/2} . Efecto de la concentración del dopante	37
2.4 Síntesis de catalizadores Au/CeO ₂ y Au/Ce _{1-x} Eu _x O _{2-x/2}	38
3. Estudio preliminar de la modificación de CeO₂ con elementos lantánidos M³⁺ (La³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺), y su empleo como soportes catalíticos.	39
3.1 Resultados y discusión	39
3.1.1 Análisis elemental y área superficial	39
3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	41
3.1.3 Espectroscopía Raman	43
3.1.4 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	47
3.2 Aspectos relevantes	49
4. Efecto de la concentración de Eu₂O₃ sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de soluciones sólidas tipo Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}	51
4.1 Resultados y discusión	51
4.1.1 Análisis elemental y área superficial	51
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	53
4.1.3 Espectroscopía DRUV-Vis	56
4.1.4 Espectroscopía Raman	57
4.1.4.1 Análisis semi-cuantitativo del número de vacantes de oxígeno en las soluciones sólidas Ce _{1-x} Eu _x O _{2-x/2}	61

4.1.4.2 Modificación de los parámetros del modo de vibración F_{2g} en las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ (ancho a altura media de pico y desplazamiento Raman) en función al contenido de Eu_2O_3	65
4.1.5 Análisis XPS	67
4.1.5.1 Nivel Ce 3d	69
4.1.5.2 Nivel Eu 4d	70
4.1.5.3 Nivel O 1s	72
4.1.6 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	75
4.2 Aspectos relevantes	77
5. Estudio comparativo de los sistemas Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10). Efecto de las vacantes de oxígeno sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de catalizadores de oro soportado.	78
5.1 Resultados y discusión	78
5.1.1 Análisis elemental y área superficial	78
5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	79
5.1.3 Análisis TPR-H ₂	80
5.1.4 Espectroscopía Raman	83
5.1.5 Espectroscopía DRUV-Vis	92
5.1.6 Análisis XPS nivel Au 4f	94
5.1.7 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	96
5.1.8 Estudio “in situ” DRIFT-MS de las propiedades superficiales del sólido Au/Ce_Eu(10). Influencia de la atmósfera de activación	100
5.1.8.1 Au/Ce_Eu(10) activado en atmósfera de O ₂	101
5.1.8.2 Au/Ce_Eu(10) activado en atmósfera de H ₂	106
5.2 Aspectos relevantes	110
6. Conclusiones capítulo II	110
7. Referencias	111

1. Introducción

Desde la década de los 90, el creciente interés por las propiedades catalíticas del oro ha generado un gran número de trabajos científicos y publicaciones de diversa naturaleza, focalizados en el estudio de la química del estado sólido y la reactividad de dicho metal. A partir de estos reportes, se ha demostrado que los sistemas catalíticos a base de oro, sintetizados de la forma apropiada, son altamente activos y selectivos para un gran número de reacciones, generalmente a más bajas temperaturas que los catalizadores comerciales comúnmente empleados¹⁻⁷. Dentro del conjunto de reacciones catalizadas por este tipo de sistemas, la oxidación de monóxido de carbono ha adquirido especial interés, no sólo por su importancia en procesos de remediación ambiental y control de emisiones, sino también en lo que hoy se conoce como la “economía del hidrógeno”, en el proceso de purificación de dicho gas, previo a su uso en pilas de combustible⁵. Así, esta reacción se ha constituido como un sistema modelo para el estudio de procesos catalíticos, gracias a que procede a través de un mecanismo relativamente simple, en el cual sólo se encuentran involucradas moléculas simples.

La actividad catalítica de sistemas a base de oro depende de diversos factores, entre los se pueden destacar: el tipo de soporte empleado, el tamaño de partícula de Au, el precursor de Au, el estado de oxidación de Au en el soporte, las condiciones de preparación, las condiciones de pretratamiento y de reacción, entre muchas otras^{1,7-11}. Entre estos factores, la naturaleza y propiedades del soporte juegan un papel fundamental, no sólo en la influencia que puedan tener sobre las partículas de oro en su superficie, sino por su participación directa en el mecanismo de reacción.

Entre muchos otros soportes empleados para la síntesis de catalizadores de oro, el CeO₂ se constituye como uno de los más estudiados debido a su elevada actividad intrínseca y versatilidad de síntesis. De esta manera, los sistemas tipo Au/CeO₂ se caracterizan por ser extremadamente activos en reacciones tales como la oxidación total de CO, la oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), entre otras¹²⁻²⁰. No obstante, con el fin de mejorar las propiedades de estabilidad durante la reacción, y tolerancia a otros gases en este tipo de catalizadores, se han planteado diversos estudios para la modificación tanto de la fase metálica como del soporte. Entre los estudios reportados sobre el Au/CeO₂, destacada la modificación del soporte mediante la introducción de otros cationes metálicos, con el fin de incrementar la estabilidad

térmica del mismo, a la vez que se modifica la capacidad de almacenamiento de oxígeno del material, asociada a la presencia de vacantes de oxígeno estructurales²¹⁻²⁵.

A la luz de la literatura científica actual, y con el fin de modificar las propiedades de estado sólido del CeO₂, en el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre las síntesis, caracterización y evaluación catalítica de óxidos de cerio dopados con elementos lantánidos, y la influencia que el proceso de dopaje genera tanto sobre las propiedades fisicoquímicas del soporte, como sobre las partículas de oro depositadas. Los resultados obtenidos son presentados en tres secciones diferentes: La primera hace referencia al estudio comparativo de tres cationes lantánidos diferentes, empleados para llevar a cabo el dopaje de la estructura del CeO₂. En la segunda sección se evalúa el efecto de la concentración del catión dopante sobre las propiedades de estado sólido y catalíticas de los soportes sintetizados, haciendo especial énfasis en la caracterización de las vacantes de oxígeno (mediante espectroscopía Raman) generadas en la solución sólida. Finalmente, en la tercera sección, se comparan los catalizadores de oro sintetizados empleando dos soportes diferentes: el CeO₂, usado como catalizador de referencia, y el CeO₂ dopado con Eu³⁺, que se caracteriza por poseer un elevado número de vacantes de oxígeno en su estructura.

1.1 Características estructurales y propiedades del CeO₂

El CeO₂ se caracteriza por poseer una estructura cristalina cúbica tipo fluorita (figura 2.1-a)), en cuya celda primitiva los iones Ce ocupan los vértices y las caras del cubo, mientras que todas las posiciones tetraédricas están ocupadas por iones oxígeno (N.C._{Ce} = 8; N.C._O = 4). Vista de otra manera, la estructura cristalina del CeO₂ puede ser considerada como una fila de celdas cúbicas de iones oxígeno, cuyo centro se encuentra alternativamente ocupado por iones Ce (figura 2.1-b) y c)). De esta manera, la red cristalina del óxido presenta un gran número de vacantes octaédricas, las cuales influyen significativamente en la movilidad iónica a través de los defectos estructurales²⁶.

En los últimos años, el empleo del CeO₂ en aplicaciones catalíticas ha tomado gran interés debido a una serie de aspectos fundamentales asociados a su estructura, naturaleza química y composición. En primer lugar, el potencial propio del par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, permite que la estructura del óxido cambie fácilmente de la forma estequiométrica (CeO₂) a la forma no estequiométrica (CeO_{2-x}) en un ciclo redox reversible, dependiendo de la atmósfera de reacción. Esta característica confiere al material la capacidad de almacenar oxígeno en su estructura, en presencia de atmósferas oxidantes, y liberarlo con la subsecuente generación de

vacantes de oxígeno, en condiciones de reacción reductoras (buffer de oxígeno)²⁷. Adicionalmente, debido a su empleo en diversos procesos catalíticos, se ha establecido que el uso de CeO₂ puede afectar la dispersión de fases metálicas, promover reacciones como el reformado con vapor y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), además de favorecer los procesos de oxidación-reducción de metales nobles soportados^{27,28}.

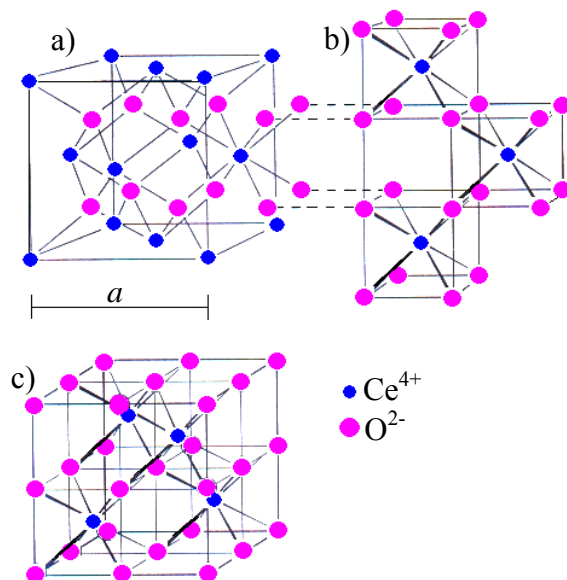


Figura 2.1 Estructura cristalina del CeO₂. a) Celda unidad representada como un ordenamiento fcc de átomos de Ce; b) y c) estructura cristalina representada como una fila de celdas cúbicas de oxígeno

De las características mencionadas anteriormente, destaca la fácil creación, estabilización y difusión de vacantes de oxígeno, especialmente en la superficie del CeO₂. Esta propiedad es importante no sólo por las propiedades de movilidad iónica y almacenamiento de oxígeno que confieren estos defectos puntuales al material, sino por la capacidad que tienen para participar en mecanismos de reacción, generando especies reactivas a partir de la fase gaseosa (formación de especies peróxido y superóxido)²⁹⁻³¹, y la posibilidad de actuar como centros de nucleación de nanopartículas metálicas^{13,14,32-40}.

Con el fin de aumentar el número de vacantes de oxígeno en el CeO₂, la eliminación de O²⁻, ya sea de la superficie o del seno del óxido, puede promoverse mediante procesos diversos, tales como: tratamientos térmicos⁴¹, irradiación con electrones⁴², exposición a rayos X⁴³, ó reducción química⁴⁴. Sin embargo, el dopaje del óxido de cerio con cationes aliovalentes, es una forma no solo eficiente, sino versátil, de generar vacantes de oxígeno en la red del material, además de influir positivamente en características tales como la estabilidad térmica y el área superficial frente al CeO₂ sin dopar. Entre los cationes más empleados para dicho fin

se encuentran metales de transición tales como el itrio⁴⁵ y el zirconio⁴⁶, y metales de la serie de las tierras raras, tales como Gd, Pr, Sm, Nd y Eu⁴⁷⁻⁵² entre otros, obteniéndose materiales cuyas características de conductividad iónica apuntan principalmente a su aplicación como electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxido sólido.

1.2 CeO₂ dopado con elementos lantánidos. Consideraciones estructurales y catalíticas

Como se mencionó anteriormente, la modificación estructural del óxido de cerio mediante la inserción de cationes aliovalentes, tiene como principal objetivo incrementar el número de vacantes de oxígeno propias del material. Esta característica se ve reflejada en el aumento de la capacidad de almacenamiento de oxígeno intrínseca del óxido, promueve notoriamente su conductividad iónica, y adicionalmente, favorece su actividad en diversos procesos catalíticos.

El reemplazo de un catión Ce⁴⁺ por otro dentro de la red cristalina del CeO₂, se debe ver acompañado de la formación de una solución sólida en la cual se conserve la estructura cúbica tipo fluorita del óxido de cerio. De hecho, la no estequiometría del CeO₂ y su estructura de defectos pueden ser consideradas como consecuencia de la formación de una solución sólida de Ce₂O₃ en CeO₂^{53,54}, en la que el parámetro de red del óxido se modifica por la presencia de Ce³⁺ (de mayor tamaño que el Ce⁴⁺) en la estructura del CeO₂.

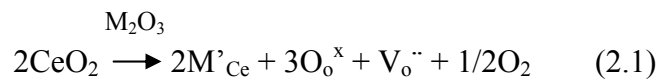
De acuerdo con las reglas de Hume-Rothery para la formación de soluciones sólidas⁵⁵, el catión candidato a ser empleado como dopante debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- 1) La diferencia entre los radios iónicos del catión dopante y del catión huésped debe ser inferior al 15 %.
- 2) La electronegatividad debe ser similar.
- 3) Los óxidos de los cationes respectivos deben poseer la misma estructura cristalina.
- 4) La valencia debe ser la misma.

Teniendo en cuenta que el incremento en el número de vacantes de oxígeno en la estructura del CeO₂ está asociado con una compensación de carga debida a la introducción de un catión aliovalente, la regla 4) queda insatisfecha. De esta manera, para que se favorezca la miscibilidad del catión dopante en la estructura del CeO₂, se debe promover el cumplimiento de las demás reglas. Así, el empleo de cationes de elementos lantánidos para el dopaje de la

estructura del CeO₂ surge como una de las opciones más adecuadas, dada la afinidad química entre los elementos y la similitud en sus propiedades, tales como la electronegatividad y la tendencia a formar óxidos con estructura principalmente cúbica⁵⁶.

En general, la obtención de una solución sólida tipo Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} con la formación de vacantes de oxígeno puede ser representada mediante la ecuación 2.1, empleando la notación de Kröger-Vink.



Donde, por cada dos átomos tipo M³⁺ ocupando posiciones de red del Ce⁴⁺ (2M'_{Ce}), se forma una vacante de oxígeno (V_o^{··}). En la figura 2.2 se representan las modificaciones estructurales asociadas a la formación de la solución sólida, sin tener en cuenta las distorsiones propias de la red cristalina debidas a dicha sustitución.

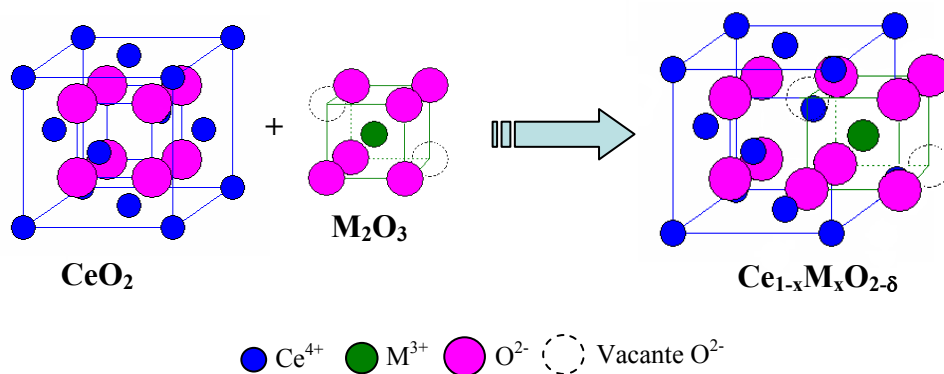


Figura 2.2 Formación de vacantes de oxígeno en la estructura de CeO₂ por la inserción de cationes aliovalentes

Existe un gran número de reportes en la literatura sobre la formación de soluciones sólidas de CeO₂ con otros cationes lantánidos^{47-53,57,58}. Para este tipo de sistemas, se ha establecido que el porcentaje de inserción del catión dopante en la estructura del CeO₂ depende de diversos factores, entre los cuales se destacan: **i)** el radio iónico del catión, **ii)** el método de síntesis empleado, y **iii)** los tratamientos térmicos aplicados sobre el sistema mixto^{48,50,57,59-61}. En términos generales, se observa que la formación de la solución sólida genera modificaciones en el parámetro de red del CeO₂ (de acuerdo a lo predicho por la ley de Vegard), aumenta el número de vacantes de oxígeno del óxido, y favorece significativamente su conductividad iónica.

Desde el punto de vista de la catálisis, la importancia del CeO₂ dopado con elementos lantánidos se asocia a dos aspectos fundamentales: el incremento en el número de vacantes de

oxígeno del CeO₂ (confiriendo al material una elevada movilidad de oxígeno y capacidad de almacenamiento del mismo), y la mejora en la estabilidad térmica del sólido con respecto al óxido sin dopar (obteniendo áreas superficiales mayores). Así por ejemplo, para la oxidación de hollín en presencia de O₂, se ha establecido que la modificación de CeO₂ con cationes como Pr^{4+/3+} y La³⁺ (formando soluciones sólidas), conduce a una disminución significativa de la temperatura máxima de conversión sobre dichos materiales⁶²⁻⁶⁵. Por un lado, se atribuyó la mejora en la actividad catalítica a un aumento en el área superficial e incremento de la micro-meso porosidad de los sólidos sintetizados, debido a la presencia del catión dopante^{62,63}. Esta situación facilita la transferencia de “oxígeno activo” desde la superficie de la solución sólida hacia la partícula de hollín, promoviendo su oxidación en una mayor extensión. Adicionalmente, se atribuyó la superior actividad catalítica mostrada por los óxidos dopados con Pr^{4+/3+} a la mejora de las propiedades redox de superficie del material, que facilita la movilidad del oxígeno de red del catalizador⁶³. En el caso de la reacción de oxidación total de CO, aunque el área superficial y la estructura porosa asociada al CeO₂ dopado con elementos como Y, La, Zr, Pr y Sn puede influir sobre la actividad catalítica del sólido⁶⁶, es el incremento en el número de vacantes de oxígeno la característica que afecta en mayor proporción el mecanismo de oxidación de CO sobre el óxido de cerio dopado. Estudios llevados a cabo sobre soluciones sólidas Ce-Pr muestran que la actividad catalítica de dichos materiales frente a la reacción de oxidación de CO se correlaciona con el contenido de vacantes de oxígeno determinado por espectroscopía Raman^{49,67}. Resultados similares han sido reportados por Bao y col.⁶⁸ sobre soluciones sólidas CeO₂/Fe₂O₃ para las cuales el sólido más activo es el que presenta el mayor contenido de vacantes de oxígeno.

Estudios teóricos llevados a cabo mediante DFT sobre la adsorción de CO en superficies de CeO₂ y CeO₂ dopado con lantano, muestran que dicha molécula se adsorbe con mayor fortaleza sobre la cara (111) del óxido dopado, resultando en la formación directa de CO₂ enlazado a la superficie⁶⁹.

1.3 Catalizadores de Au soportado

En la actualidad, es bien sabido que los catalizadores de Au altamente disperso sobre óxidos metálicos, son materiales con una actividad sobresaliente en reacciones de oxidación catalítica, en particular, la oxidación de CO a bajas temperaturas^{1,70,71}. Diversos modelos han sido propuestos para explicar esta actividad elevada: desde las propiedades químicas específicas, resultantes del tamaño de partícula nanométrico del oro (usualmente menor a 10

nm), hasta los efectos asociados a la interacción metal-soporte (por ejemplo, transferencias de carga entre el óxido y las partículas de oro)^{12,14,71,72}. En principio, los sitios activos de este tipo de catalizadores podrían estar asociados exclusivamente a la partícula de oro, ó al perímetro de la intercara oro-soporte^{1,12,73-75}. La intercara Au-soporte puede ser vista como un modelo de unión metal-semiconductor ó metal-aislante, lo cual podría tener un papel en el origen de la actividad catalítica del sólido⁷⁶.

Los soportes, en su gran mayoría óxidos metálicos, pueden dividirse en dos categorías: soportes reducibles (Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_2O_3 , CeO_2) y no reducibles (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO). En el caso de los óxidos de metales no reducibles, la principal función del soporte se limita a la estabilización de partículas de oro nanométricas y/ó clusters de oro con sitios altamente reactivos⁷⁴. Por otro lado, los soportes a base de óxidos reducibles son considerados como “activos” en la reacción de oxidación de CO, ya que son capaces de proporcionar especies activas durante la reacción desde su estructura, ya sea gracias a la alta movilidad del oxígeno de red del material ó a la adsorción de oxígeno desde la fase gaseosa^{77,78}. En ambos casos, la presencia de vacantes de oxígeno en el soporte es muy importante en el mecanismo de la reacción de oxidación de CO, además que dichos defectos puntuales pueden actuar como centros de nucleación de las nanopartículas de oro en este tipo de catalizadores^{13,14,34,35,38}. De esta manera, la presencia de vacantes de oxígeno afecta tanto la reactividad intrínseca del soporte, como la dispersión del oro sobre el material, modificando las propiedades electrónicas de las partículas de oro depositadas. Es por dicha razón que el CeO_2 dopado con cationes aliovalentes se presenta como un material muy interesante para ser empleado como soporte en catalizadores de oro.

Recientemente, algunos trabajos han sido enfocados hacia el diseño de sistemas catalíticos a base de oro, empleando como soporte el CeO_2 dopado con cationes de diversa naturaleza^{21,23-25}. Para la oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX), se estableció que la capacidad que presentan los sistemas de oro soportados sobre CeO_2 dopado para tolerar la presencia de H_2O y CO_2 en el flujo de reacción, es muy superior a la del sistema convencional Au/CeO_2 , en especial para soportes dopados con Zn y Sm^{22,24}. En el caso de la reducción de NO_x con CO, se ha obtenido un incremento en la actividad y selectividad hacia N_2 , empleando cationes lantánidos como dopantes de CeO_2 en el soporte²³. En general, estos resultados se discuten en función de la reducibilidad mostrada por los soportes, y de la interacción interfacial oro-soporte a través de las vacantes de oxígeno. La naturaleza de la interacción oro-vacante de oxígeno sobre superficies de CeO_2 ha sido objeto de múltiples

estudios, muchos de ellos empleando cálculos DFT^{32,33,37,39}. Estos trabajos revelan que la nucleación de las partículas de oro está energéticamente favorecida sobre vacantes de oxígeno en superficies reducidas de CeO_x, lo cual permite la obtención de pequeños y bien dispersos agregados de oro, y facilita la reactividad de los catalizadores. Como es de esperar, la interacción Au-vacante de oxígeno promueve cambios en el ambiente electrónico del oro debido a los procesos de transferencia de carga desde y hacia la vacante. Experimentalmente, dicho efecto se observa por espectroscopía infrarroja mediante la detección de una banda a 2060 cm⁻¹, asignada al CO adsorbido sobre un sitio Au^{δ-}^{14,36}. En el mismo sentido, mediante el uso de espectroscopía XPS, se ha reportado un desplazamiento hacia valores superiores de energía de enlace del nivel 4f del Au debido al enriquecimiento electrónico de los átomos de oro al soportarse en CeO₂ y CeO₂-Al₂O₃⁴⁰, correlacionando este efecto con la presencia de una gran cantidad de vacantes de oxígeno en el soporte.

2. Síntesis de los sólidos

2.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis de los soportes fueron: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99,5%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka $\geq 99,0\%$), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,999%), amoníaco en solución al 32 % p/p (Panreac, reactivo grado analítico) y agua destilada.

Para los catalizadores de oro se empleó $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99,9%),) como precursor del metal.

2.2 Síntesis de soportes tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{M} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)

Los soportes mixtos tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$ fueron sintetizados por el método de coprecipitación. Dicha metodología favorece la formación de polvos con tamaños de partícula pequeño, de buena homogeneidad y a un costo relativamente moderado⁷⁹.

Inicialmente se preparó una disolución 0,1 M de los cationes Ce^{3+} y M^{3+} a partir de los nitratos correspondientes, en cantidades adecuadas para establecer una relación porcentual peso a peso de M_2O_3 en CeO_2 del 10 %. Posteriormente se precipitaron los hidróxidos mediante adición lenta, a temperatura ambiente y agitación constante, de una solución de amoníaco al 32% p/p, hasta alcanzar un valor de $\text{pH} \approx 9,0$. Los sólidos fueron lavados varias veces hasta que el pH del agua de lavado fuese aproximadamente igual a la del agua destilada, secados a 100°C durante toda la noche, y finalmente, calcinados a 300°C , 2 horas. La nomenclatura de los sólidos se describe en la figura 2.3.

2.3 Síntesis de soportes tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$. Efecto de la concentración del dopante

Los soportes a base de CeO_2 y Eu_2O_3 se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento de síntesis descrito anteriormente para los soportes mixtos tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$. En este caso, se emplearon cantidades adecuadas de los precursores para establecer relaciones porcentuales peso a peso de Eu_2O_3 en CeO_2 del 3; 6,5; 10; 13,5; 17; 20; 40 y 70 %.

Los soportes obtenidos se nombran $\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{X})$, donde X corresponde al porcentaje nominal en peso de óxido de europio empleado en cada caso. A efectos de comparación, se obtuvieron los óxidos simples de CeO_2 y Eu_2O_3 usando la misma metodología.

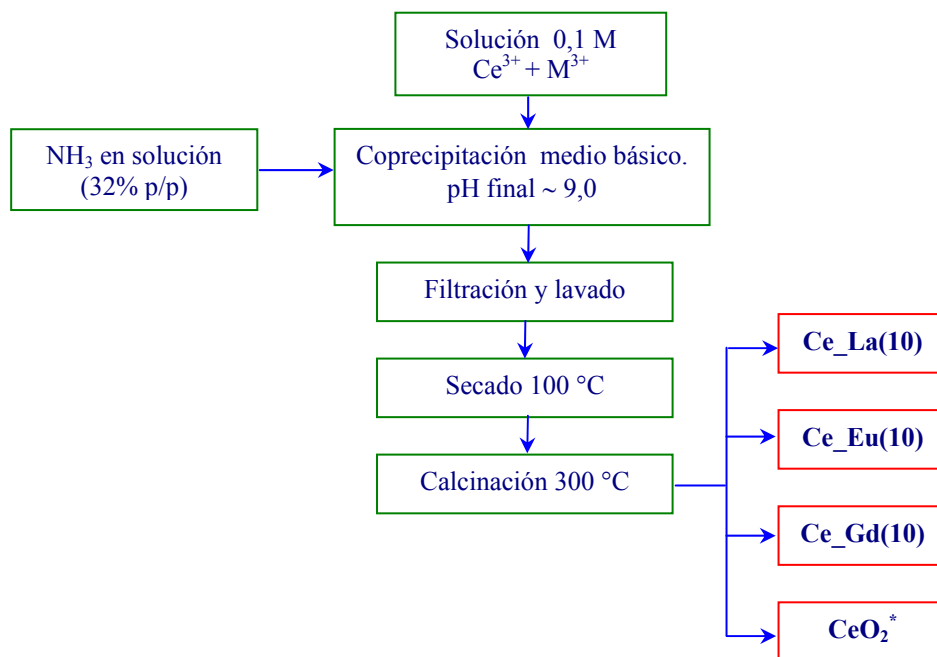


Figura 2.3 Esquema general del procedimiento de síntesis empleado para los soportes tipo $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$.
*Sólido de referencia obtenido por el mismo método de síntesis.

2.4 Síntesis de catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

Los catalizadores de oro se sintetizaron mediante la técnica de precipitación-depósito descrita inicialmente por Haruta⁸⁰, y en las condiciones reportadas en la bibliografía para el CeO₂¹². Para este procedimiento se preparó una solución de oro con una concentración $\sim 6,1 \times 10^{-4}$ M a partir de HAuCl₄.3H₂O, y se ajustó su pH a un valor cercano a 8 (**solución I**) mediante la adición de NaOH 0,1M. El volumen empleado de la solución I fue el adecuado para generar catalizadores con porcentajes de oro de aproximadamente el 1%. Los soportes anteriormente sintetizados se adicionaron sobre la solución I, a una temperatura de 70 °C y agitación constante, manteniendo dichas condiciones durante 1 hora. Después, la suspensión se enfría a temperatura ambiente y se repiten los pasos de lavado (hasta fin de cloruros), secado y calcinación descritos anteriormente para los soportes.

3. Estudio preliminar de la modificación de CeO₂ con elementos lantánidos M³⁺ (La³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺), y su empleo como soportes catalíticos.

En esta sección se describen los resultados de la caracterización de soluciones sólidas tipo Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2} (M = La³⁺, Eu³⁺ ó Gd³⁺) sintetizadas por el método de coprecipitación. Los resultados obtenidos se discuten haciendo especial énfasis en las modificaciones estructurales inducidas en el cristal de CeO₂ por la inserción de los cationes dopantes empleados (específicamente, la generación de vacantes de oxígeno), así como su influencia sobre las propiedades catalíticas de los soportes frente a la reacción de oxidación de CO.

3.1 Resultados y discusión

3.1.1 Análisis elemental y área superficial

Los resultados de análisis elemental y medidas de área superficial de los sólidos sintetizados se reportan en la tabla 2.1. El porcentaje de incorporación de los cationes dopantes en la estructura del óxido de cerio presenta valores similares a la cantidad nominal empleada para la síntesis.

Tabla 2.1 Análisis químico y área superficial BET de los soportes estudiados

Sólido	Composición (%p/p)		S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)	Tamaño cation dopante (Å)**
	CeO ₂	M ₂ O ₃ *				
CeO ₂	100	-	69	0,141	76,5	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ (0,97/1,14)
Ce_La(10)	91,6	8,4	98	0,115	43,8	La ³⁺ (1,16)
Ce_Eu(10)	92,2	7,8	84	0,143	62,3	Eu ³⁺ (1,07)
Ce_Gd(10)	89,2	10,8	96	0,138	53,3	Gd ³⁺ (1,05)

*M = La, Eu, Gd.

**Radio iónico para los cationes M³⁺ en coordinación VIII⁸¹.

V_p = Volumen de poro

D_p = Diámetro de poro

Las propiedades texturales de los soportes fueron analizadas por adsorción/desorción de N₂ a 77K. La presencia del catión dopante promueve el aumento del área superficial de los sólidos sin una modificación significativa del volumen de poro. Sólo en el caso del sólido Ce_La(10), dicho valor tiende a ser menor que los demás. En general, diversos autores han reportado que el dopaje de la estructura de CeO₂ con cationes tetravalentes como el Zr⁴⁺, o cationes trivalentes como el La³⁺, Tb³⁺ ó Y³⁺^{60,62,82}, promueve el aumento del área superficial como resultado de una mayor estabilidad térmica que dificulta la sinterización de las nanopartículas que lo conforman. En el caso de soluciones sólidas Ce-Zr dopadas con itrio, el incremento en la estabilidad térmica se debe a la segregación del itrio en las fronteras de grano, haciendo que

su aglomeración o sinterización se dificulte durante el proceso de calcinación⁸². Para los soportes analizados en este estudio, dicho resultado se debería ver reflejado en el tamaño de dominio de cristal, analizado por difracción de rayos X.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de tamaños de poro para cada una de las muestras se presentan en las figuras 2.4 y 2.5 respectivamente.

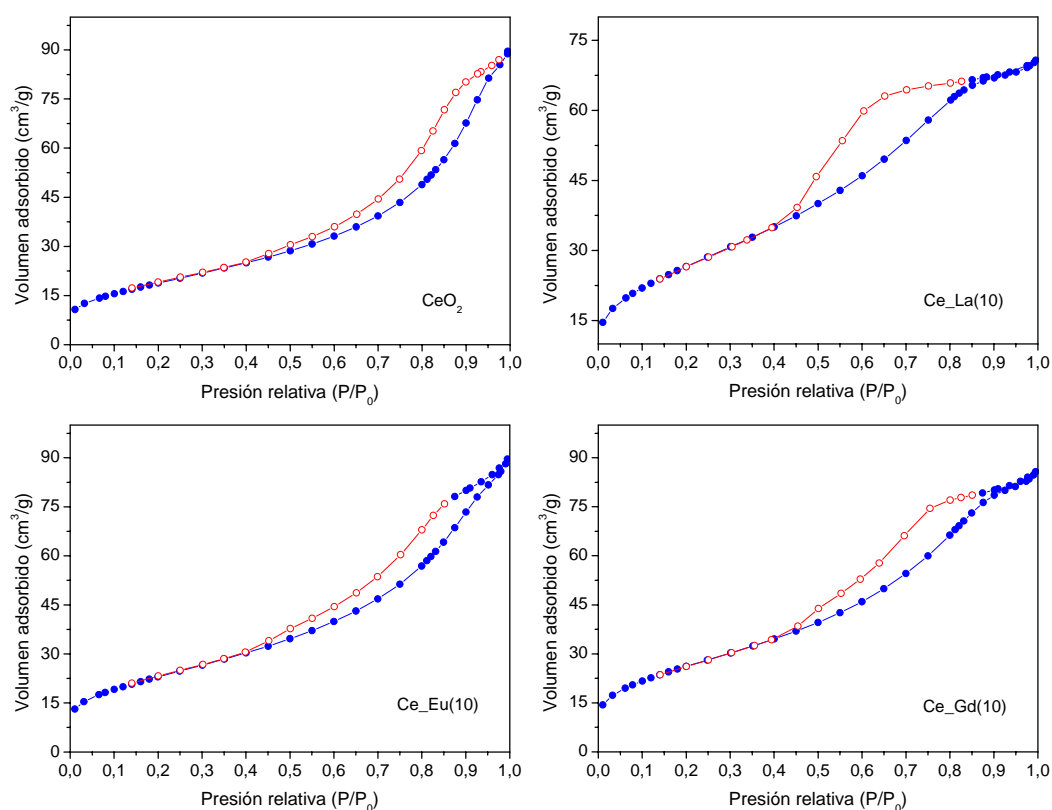


Figura 2.4 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes estudiados.

En todos los casos, los materiales presentan isothermas de adsorción correspondientes al tipo IV (IUPAC), con ciclos de histéresis entre el tipo H1 y H2, característicos de sólidos mesoporosos formados por partículas atravesadas por canales cuasi-cilíndricos, o constituidos por agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esféricas^{83,84}. Para sólidos con porosidad uniforme en tamaño y forma, se favorece el ciclo de histéresis tipo H1, mientras que el tipo H2 es característico en poros de baja uniformidad⁸⁴. Características texturales similares han sido reportadas anteriormente para CeO₂ y otros óxidos de elementos de tierras raras tales como La₂O₃, obtenidos por precipitación en medio básico y/o descomposición térmica de los precursores⁸⁵⁻⁸⁷. En nuestro caso, los sólidos CeO₂, Ce_Eu(10) y Ce_Gd(10) presentan un ciclo de histéresis más cercano al tipo H1, mientras que el observado en el sólido Ce_La(10) se acerca un poco más al tipo H2. Estas observaciones

correlacionan con el diámetro de poro promedio reportado para estos materiales (tabla 2.1), encontrándose que el tipo de histéresis H1 es afín a los poros de mayor diámetro, mientras que la tipo H2 correlaciona con el material de diámetro de poro más pequeño.

La distribución de tamaños de poro obtenida para estos materiales (figura 2.5) muestra comportamientos diferentes, dependiendo del catión dopante empleado para la modificación del CeO_2 . Así, mientras que los soportes $\text{Ce_Eu}(10)$ y $\text{Ce_Gd}(10)$ presentan una distribución bimodal de poros, semejante a la observada en el CeO_2 , pero con tendencia a incrementar el volumen adsorbido en los poros de menor tamaño, el sólido $\text{Ce_La}(10)$ muestra una distribución mucho más estrecha, centrada alrededor de los poros de diámetro más pequeño ($\sim 37 \text{ \AA}$).

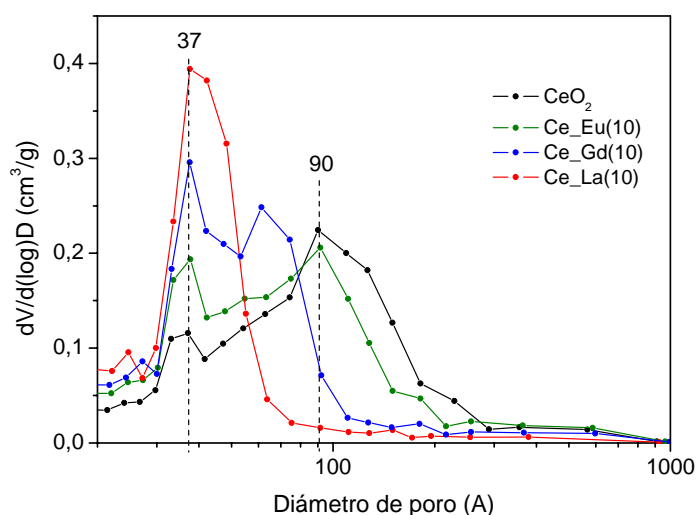


Figura 2.5 Distribución de tamaño de poro para cada sólido.

Resultados análogos han sido reportados en el estudio de las propiedades texturales de soluciones sólidas Ce-Zr, calcinadas a diferentes temperaturas, respecto a la distribución de tamaños de poro⁸⁸, pero obviando cualquier correlación con la modificación estructural del material.

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados del análisis elemental de los materiales sintetizados revelan una incorporación eficiente del catión dopante en la estructura de los soportes. Sin embargo, con el fin de establecer si dicha incorporación se favorece en la estructura del óxido de cerio (formación de la solución sólida tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$), o por el contrario, se encuentra acompañada por la segregación de los óxidos de los metales, se realizó el análisis de las fases cristalinas empleando la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los patrones de difracción obtenidos para los sólidos se presentan en la figura 2.6.

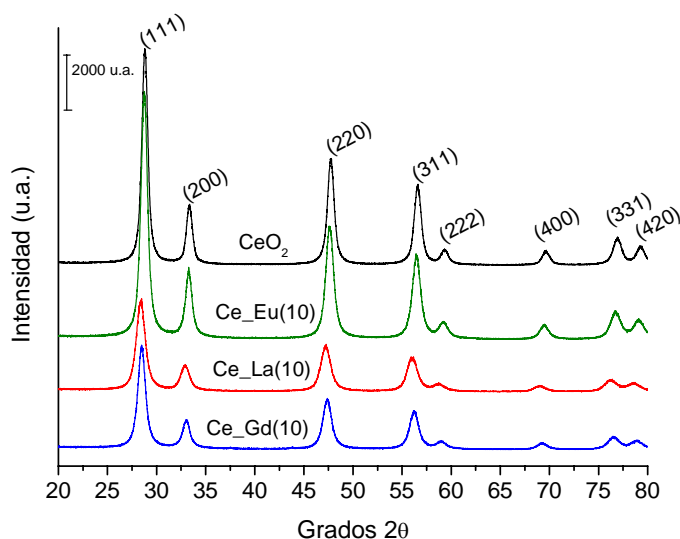


Figura 2.6 Patrones DRX de los soportes sintetizados

Todos los materiales obtenidos conservan la estructura cristalina cúbica tipo-F propia del CeO_2 (grupo espacial Fm-3m; JCPDS 43-1002), caracterizada por la presencia de los planos indexados (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) a valores de $2\theta \approx 28,7; 33,2; 47,7; 56,6; 59,4; 69,7; 77,1$ y $79,5$ respectivamente. La ausencia de otras fases cristalinas asociadas a los metales dopantes puede ser debida a la sustitución estructural de los mismos en posiciones de Ce^{4+} en la estructura del CeO_2 y/o a la generación de fases cristalinas altamente dispersas en su superficie.

La magnitud de la posible alteración estructural del cristal de CeO_2 por la inserción de los cationes dopantes fue analizada a partir de los valores de tamaños de dominio cristalino y parámetros de red de los soportes. Los resultados se encuentran reportados en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Análisis de fases, tamaño de cristalito y parámetros de red de los soportes estudiados

Sólido	Tamaño de cristalito, D (nm)	Fase analizada *	Parámetro de red, a (Å)
CeO_2	15	F	5,4142
Ce_La(10)	11	F	5,4378
Ce_Eu(10)	13	F	5,4251
Ce_Gd(10)	11	F	5,4209

*F: Cúbica tipo-F

Se observa un aumento lineal del parámetro de red, **a**, de la estructura cúbica, acompañado de la disminución del radio iónico de los cationes dopantes usados (figura 2.7).

Este resultado pone de manifiesto que se produce la sustitución isomórfica del Ce^{4+} en la estructura cristalina del óxido, por cationes M^{3+} de mayor tamaño ($\text{M} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$), provocando una expansión de la red con la consecuente formación de la solución sólida tipo

$Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$. Asimismo, respecto a la modificación del tamaño de dominio cristalino, se ha reportado que el dopaje de estructuras como el CeO_2 con metales trivalentes promueve la disminución de dicho parámetro, asociándose este comportamiento a un efecto retardante y/o estabilizante del catión trivalente sobre el crecimiento del cristal^{60,62}. Algunos trabajos sugieren que, en materiales como el óxido de cerio nanoparticulado, la disminución en el tamaño de dominio cristalino puede correlacionarse con efectos energéticos por “micro-deformación”, debidos a la expansión de la red cristalina en presencia de cationes M^{3+} de tamaño mayor al Ce^{4+} ^{89,90}.

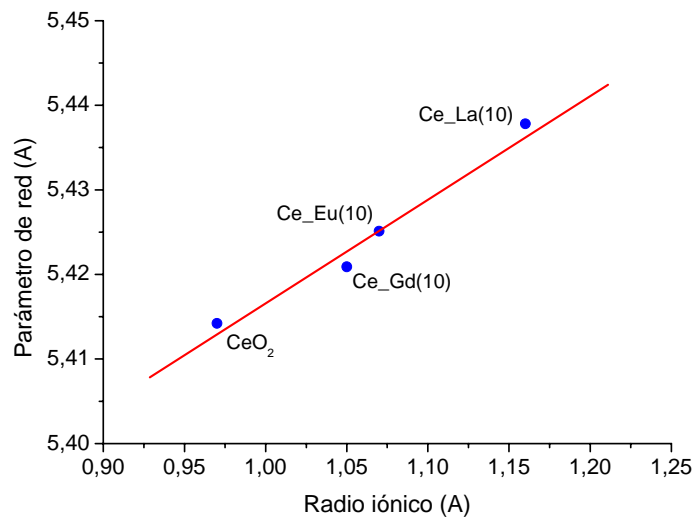


Figura 2.7 Relación entre el parámetro de red de la solución sólida y el radio iónico del cation dopante

3.1.3 Espectroscopía Raman

Los sólidos cristalinos con estructura cúbica tipo fluorita (simetría O_h^5) presentan una estructura vibracional excepcionalmente simple, con un fonón de simetría T_{1u} , activo en IR, y un fonón de simetría F_{2g} a $k = 0$, activo en Raman⁹¹. En el caso del CeO_2 , el espectro Raman de primer orden se caracteriza por la presencia de dicho fonón (F_{2g}), correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico, triplemente degenerada, de la unidad vibracional CeO_8 a valores de número de onda cercanos a los 465 cm^{-1} . En este modo de vibración, únicamente los átomos de oxígeno se mueven alrededor de cada catión Ce^{4+} ⁹¹⁻⁹³, lo que lo hace extremadamente sensible a desordenes inducidos en las sub-redes de oxígeno, debido a modificaciones estructurales y/o a la no estequiometría del óxido.

En la figura 2.8 se muestran los espectros Raman obtenidos para los sólidos estudiados. El CeO_2 sin dopar presenta dos señales localizadas alrededor de los 462 y 1050 cm^{-1} . La banda de mayor intensidad ($\sim 462\text{ cm}^{-1}$) corresponde con el modo de vibración F_{2g} , característico de

la estructura cristalina del óxido de cerio. Por otro lado, la señal de menor intensidad, ubicada hacia los 1050 cm^{-1} , correlaciona con un modo de vibración primario A_{1g} asimétrico, en combinación con pequeñas contribuciones adicionales de simetrías E_g y F_{2g} , analizadas a partir del espectro Raman de segundo orden^{90,94,95}.

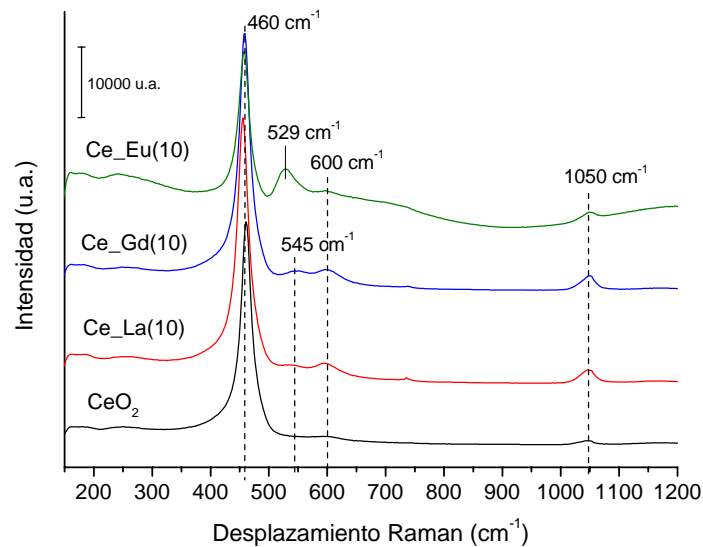


Figura 2.8. Espectros Raman de los soportes estudiados

En el caso de los materiales dopados, junto con los modos de vibración descritos anteriormente para el CeO_2 , aparecen otras dos señales en el espectro, centradas alrededor de los 600 y 545 cm^{-1} para los sólidos Ce_Gd(10) y Ce_La(10) , y 600 y 529 cm^{-1} para el sólido Ce_Eu(10) . En el caso del sólido CeO_2 , la banda a 600 cm^{-1} , aunque de menor intensidad, está igualmente presente. Estas señales pueden ser asociadas con la existencia de vacantes de oxígeno en la estructura de los soportes^{58,96}. Como fue discutido anteriormente por DRX, el cristal de CeO_2 dopado con especies M^{3+} (La, Eu y Gd) conserva su estructura cúbica tipo fluorita, en la que iones Ce^{4+} son parcialmente reemplazados por el catión dopante en posiciones al azar del cristal. Esta situación conduce a la creación de vacantes de oxígeno en las sub-redes de iones O^{2-} del sólido, compensando la carga negativa efectiva generada por la presencia del catión dopante de menor carga.

Teniendo en cuenta que el óxido de cerio dopado generalmente pierde la simetría translacional del cristal, lo que conduce a la pérdida de la regla de selección del vector de onda $K=0$ para la dispersión Raman, fonones de todas partes en la zona de Brillouin contribuyen al espectro óptico⁹⁶. Trabajos pioneros en el estudio de curvas fonón-dispersión sobre toda la zona de Brillouin, empleando el modelo de ión rígido, muestran que para el CeO_2 dopado con cationes trivalentes, la generación de defectos puntuales en el cristal se ve

reflejada en un ensanchamiento asimétrico y un desplazamiento del modo de vibración F_{2g} , característico del CeO_2 , así como la aparición de nuevos modos de vibración a valores de números de onda entre los 500 y 600 cm^{-1} ^{58,96}. Así, el modo de vibración a 600 cm^{-1} en estos materiales ha sido atribuido a la presencia de las vacantes de oxígeno intrínsecas del CeO_2 , debidas a su condición de óxido no estequiométrico (presencia de Ce^{3+} en la red cristalina)^{58,97}. Por otro lado, los modos de vibración centrados alrededor de los 545 cm^{-1} en los sólidos Ce_Gd(10) y Ce_La(10), y 529 cm^{-1} en el sólido Ce_Eu(10), pueden ser asignados a la generación de vacantes de oxígeno, debidas a la inserción de los cationes dopantes en la estructura del óxido de cerio^{58,97,98}. La presencia de esta banda confirma la formación de la solución sólida⁹⁵.

La razón por la cual la señal a 600 cm^{-1} , presente en el espectro Raman de los materiales dopados, se encuentra menos marcada en el sólido CeO_2 , podría estar asociada con el tamaño de dominio cristalino de los respectivos materiales. Kosacki y col.⁹² en un estudio Raman sobre CeO_2 nanocristalino (tamaño de grano ≤ 100 nm), establecieron que la no estequiometría del cristal puede ser controlada por su microestructura. En dicho trabajo, se observó que la concentración de defectos en el CeO_2 aumenta con la disminución en el tamaño de grano, lo cual se asoció con una reducción en la entalpía de formación de vacantes de oxígeno. En el mismo sentido, Tsunekawa y col.⁸⁹ establecieron que la disminución en el tamaño de cristal en CeO_2 nanoparticulado, se ve acompañado de un incremento en el parámetro de red debido al enriquecimiento superficial de Ce^{3+} , concomitante al aumento de la relación superficie-volumen de los nanocristales. Esta situación conduce de igual manera a la modificación del espectro Raman del material^{90,99}. De esta manera, la disminución en el tamaño de dominio cristalino en los sólidos dopados (tabla 2.2), podría favorecer un incremento en la concentración superficial de Ce^{3+} , remarcando la no estequiometría del cristal. Otra posible explicación para dicha tendencia podría asociarse con el cambio en la entalpía de formación de vacantes, debido a la interacción electrónica entre el cation dopante y el CeO_2 . Esta situación se favorece por la introducción de nuevos niveles electrónicos aceptores en la estructura del óxido, y que modifican su reducibilidad¹⁰⁰.

A partir de la relación de intensidades y/o áreas de las señales asociadas a la presencia de vacantes de oxígeno y al modo de vibración F_{2g} del CeO_2 en el espectro Raman, puede realizarse un análisis semicuantitativo de la concentración de vacantes de oxígeno en estos materiales^{31,67,68,101,102}. Sin embargo, teniendo en cuenta que la polarizabilidad cambia para las diferentes clases de enlaces⁹³, y que la absorción óptica, propia de cada material, puede

modificar la intensidad de las señales Raman^{66,101}, una comparación directa de dicha relación entre materiales dopados con cationes de diferente naturaleza podría resultar errónea. Para los soportes estudiados en este trabajo, la alta intensidad de la señal de vacantes de oxígeno en el espectro Raman del material Ce_Eu(10), lo perfila como una candidato adecuado para el estudio de dichos defectos puntuales, empleando esta técnica espectroscópica.

Por otro lado, y atendiendo a las modificaciones producidas en el modo F_{2g} del CeO_2 , se puede observar que la presencia del cation dopante provoca una disminución en la frecuencia de vibración de dicho fonón (figura 2.8). Spanier y col.⁹⁰ establecieron que, para CeO_2 nanoparticulado, el aumento del parámetro de red, acompañado de la disminución en el tamaño de partícula, puede explicar el desplazamiento hacia el rojo en el espectro Raman del modo de vibración F_{2g} . De la aplicación de diferentes modelos, dichos autores encontraron que el desplazamiento de la señal Raman con el tamaño de partícula se ve principalmente influenciado por las tensiones de red, mientras que los efectos atribuidos al confinamiento de los fonones, defectos e inhomogeneidad se ven reflejados esencialmente en el ensanchamiento de la señal. En un estudio reciente sobre vibraciones atómicas en semiconductores de banda estrecha y ancha, Yang y col.¹⁰³ desarrollaron un modelo termodinámico para investigar la influencia que tiene el tamaño de cristal sobre el desplazamiento hacia el rojo de la frecuencia Raman. A partir de dicho modelo, se estableció que el desplazamiento Raman es causado por la combinación de los efectos asociados al confinamiento de fonones y a la relajación superficial, inducidos por la disminución en el tamaño de partícula. Esta condición genera un incremento en el estado energético de los átomos superficiales, aumentando la amplitud vibracional atómica junto con la disminución de la frecuencia. McBride y col.⁵⁸ establecieron que, en el caso del CeO_2 dopado con elementos de tierras raras, existen al menos dos mecanismos que pueden contribuir al desplazamiento de la frecuencia de vibración del modo F_{2g} : **i)** el incremento en la concentración de vacantes de oxígeno en la estructura; y **ii)** la dilatación o contracción de la red del cristal. Teniendo en cuenta el efecto **ii)**, el desplazamiento de la frecuencia de un modo de vibración Raman ($\Delta\omega$) producido por un cambio en el parámetro de red del cristal (Δa), puede ser descrito en términos del parámetro de Grüneisen empleando la siguiente ecuación¹⁰⁴:

$$\Delta\omega = -3\gamma\omega_0\Delta a/a_0 \quad (2.2)$$

Donde ω_0 es la frecuencia Raman en el CeO_2 sin dopar; a_0 su respectivo parámetro de red; y γ es la constante de Grüneisen, cuyo valor puede ser tomado como 1,24⁵⁸.

En la figura 2.9 se representa el desplazamiento del modo de vibración F_{2g} del espectro Raman (experimental y calculado), en función al valor del parámetro de red de los sólidos obtenidos en este trabajo.

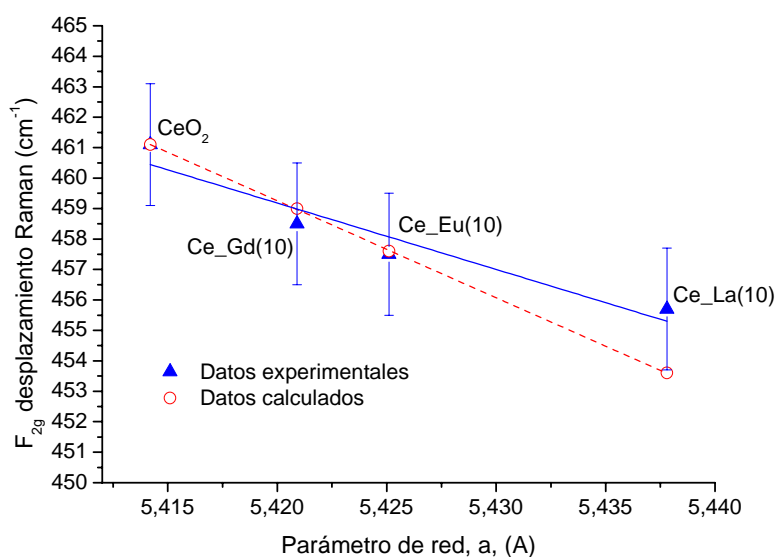


Figura 2.9 Desplazamiento Raman (modo F_{2g}) Vs. parámetro de red de los soportes sintetizados.

Considerando que tanto los cambios en el parámetro de red como el incremento en la concentración de vacantes de oxígeno y la modificación del tamaño de partícula afectan la posición de la señal Raman, el desplazamiento del modo F_{2g} calculado a partir de la ecuación 2.2 presenta una muy buena correlación con el valor encontrado experimentalmente para los soportes estudiados. Dicho resultado permite correlacionar la efectiva incorporación de los elementos dopantes en la red cristalina del CeO_2 , con la modificación de la energía de interacción atómica, producto de los cambios estructurales generados en los materiales.

3.1.4 Actividad catalítica. Oxidación total de CO

Teniendo en cuenta la naturaleza activa de los soportes catalíticos a base de CeO_2 , y la influencia de las modificaciones estructurales inducidas por la presencia de los elementos dopantes sobre la reactividad superficial de lo mismos, se evaluó la actividad catalítica de los sólidos sintetizados frente a la reacción de oxidación total de CO.

En la figura 2.10 se muestran las curvas de conversión de CO obtenidas para los soportes sintetizados, así como para el CeO_2 , tomado como referencia.

Todos los sólidos se caracterizan por ser activos frente a la reacción de oxidación total de CO, incrementando significativamente su conversión con el aumento de la temperatura. Este efecto es mucho mas marcado para temperaturas superiores a los 300 °C, donde la conversión

de CO se incrementa desde valores cercanos a un 10 %, hasta alcanzar valores superiores al 80 %, a 400 °C.

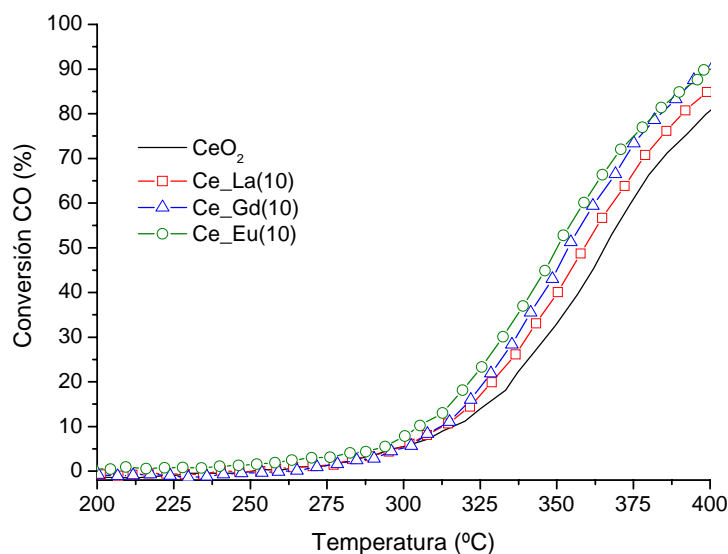


Figura 2.10 Actividad frente a la reacción de oxidación total de CO de los soportes estudiados.

En general, se puede observar que la presencia del catión dopante en la estructura del óxido de cerio promueve un aumento en el valor máximo de conversión de CO alcanzado por los soportes. Resultados similares han sido reportados para sistemas de CeO₂ dopados con metales de naturaleza variada, tales como Zr⁴⁺^{105,106}, La³⁺^{62,69,100}, Pr^{4+/3+}^{31,49,67} y Fe³⁺⁶⁸, entre otros. En todos los casos, el aumento en la actividad catalítica de los soportes se correlaciona con un incremento en la concentración de vacantes de oxígeno en la solución sólida. La modificación con cationes isovalentes como el Zr⁴⁺ favorece el incremento en la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, del nombre en inglés oxygen storage capacity) propia del CeO₂, gracias a la disminución en la energía de reducción del par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺. Esta situación permite un aumento en la creación y difusión de vacantes de oxígeno, a la vez que se incrementa la estabilidad térmica del material^{107,108}. En el caso del dopaje del CeO₂ con cationes aliovalentes (M³⁺), la generación de vacantes de oxígeno se ve altamente favorecida debido al efecto de compensación de carga en la estructura del óxido, tal y como fue descrito en la sección 3.1.3, a través de la notación de Kröger-Vink (eq. 2.1). Este tipo de vacantes pueden ser deslocalizadas (móviles), ó altamente localizadas alrededor de los cationes dopantes, dependiendo de su naturaleza química¹⁰⁹⁻¹¹¹.

El papel de las vacantes de oxígeno durante la reacción de oxidación de CO es aún tema de controversia en el ámbito científico. Diversos estudios apuntan hacia la participación directa de las vacantes en la activación del oxígeno molecular del medio gaseoso, generando especies

reactivas tales como peróxidos (O_2^{2-}) ó superóxidos (O_2^-), que provocan la oxidación directa del monóxido de carbono^{29-31,77}. Por otro lado, se ha propuesto que la distorsión de la estructura, debida a la presencia del cation dopante, facilita la remoción de los átomos de oxígeno superficiales (oxígeno de red), promoviendo la reactividad del CeO_2 para la adsorción de CO ^{68,69,112}. En dicho mecanismo, la variación de la naturaleza del catión dopante permite correlacionar la actividad catalítica con la movilidad de oxígeno inducida por el dopante¹¹³. La participación de uno u otro mecanismo depende en gran medida del tipo de conducción (iónica y/o electrónica) que caracterice al material¹⁰⁰.

En el caso de los soportes sintetizados en este trabajo, tanto la naturaleza del catión dopante como las características del procedimiento de síntesis, favorecen la generación de defectos estructurales (vacantes de oxígeno), afectando a la actividad catalítica de los sólidos frente a la reacción de oxidación de CO , independientemente del catión empleado para la modificación estructural del CeO_2 . No obstante, el sistema $Ce_Eu(10)$, aun teniendo un área superficial inferior a la de los demás sólidos estudiados (ver tabla 2.1), presenta una actividad catalítica ligeramente superior a la de los demás materiales. Esta característica se refleja en los valores de T_{50} (temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión de CO) consignados en la tabla 2.3, y que es inferior en el caso del CeO_2 dopado con Eu^{3+} .

Tabla 2.3 Valores de T_{50} obtenidos para los óxidos de cerio dopados

Sólido	T_{50} (°C)
CeO_2	366
$Ce_La(10)$	359
$Ce_Gd(10)$	354
$Ce_Eu(10)$	350

Este resultado podría estar correlacionado con una mayor concentración de vacantes de oxígeno, principalmente superficiales, en dicho material, y que se intuye a partir de los resultados de espectroscopía Raman presentados en la sección 3.1.3.

3.2 Aspectos relevantes

Los resultados presentados en esta sección sobre los sistemas mixtos $Ce_Gd(10)$, $Ce_Eu(10)$ y $Ce_La(10)$ permiten establecer que, para los tres casos, la modificación de la estructura del óxido de cerio se caracteriza por la formación de soluciones sólidas tipo $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$, en las que se conserva la estructura cúbica tipo fluorita del material, y se consigue un incremento en el número de vacantes de oxígeno del mismo. Este efecto puede ser asociado ya sea a la introducción directa de un catión dopante, aliovalente (M^{3+}), en posiciones de red del Ce^{4+} y/o

a la promoción de la no estequiometría del óxido por la presencia de Ce^{3+} . El incremento en el número de vacantes de oxígeno influye positivamente en la actividad catalítica de los soportes frente a la reacción de oxidación total de CO. Esta situación es más evidente en el caso del sólido Ce_Eu(10).

4. Efecto de la concentración de Eu_2O_3 sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de soluciones sólidas tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$

Teniendo en cuenta que tanto la actividad catalítica como la intensidad relativa de la señal Raman, asociada a la presencia de vacantes de oxígeno en el sólido $\text{Ce}_x\text{Eu}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$, es la mayor de los soportes estudiados, dicho sistema fue escogido como modelo para evaluar las modificaciones estructurales inducidas en el óxido de cerio, debidas al cambio en la concentración del catión dopante. En este caso, se plantea la correlación entre la concentración de vacantes de oxígeno obtenida a partir del análisis de los espectros Raman, y su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación total de CO.

4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Análisis elemental y área superficial

En la tabla 2.4 se presentan los resultados de composición química y área superficial BET obtenidos para los sólidos sintetizados. El análisis químico revela que no existen diferencias importantes en los valores de Eu_2O_3 incorporados en los sistemas mixtos $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$, respecto al valor nominal empleado para la síntesis. Este resultado pone de manifiesto la idoneidad del método de coprecipitación para la formación de una fase sólida a partir de la precipitación básica de los iones Ce^{3+} y Eu^{3+} en medio acuoso, teniendo en cuenta que los valores del producto de solubilidad de sus respectivos hidróxidos están muy cercanos entre sí ($\text{pKps Ce(OH)}_3 = 21,19 - 24,40$ y $\text{pKps Eu(OH)}_3 = 26,55$)¹¹⁴.

Tabla 2.4 Análisis químico y área superficial BET de los sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$

Sólido	Composición (%p/p)		S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (\AA)
	CeO ₂	Eu ₂ O ₃			
CeO ₂	100	-	69	0,141	76,5
Ce_Eu(3)	97,1	2,9	82	0,150	69,2
Ce_Eu(6,5)	93,9	6,0	87	0,135	58,9
Ce_Eu(10)	92,2	7,8	84	0,143	62,3
Ce_Eu(13,5)	87,2	12,8	89	0,133	56,1
Ce_Eu(17)	84,6	15,2	85	0,120	52,5
Ce_Eu(20)	81,4	18,7	79	0,091	41,7
Ce_Eu(40)	64,1	35,9	40	0,022	26,9
Ce_Eu(70)	32,2	67,8	4	0,006	23,8
Eu ₂ O ₃	-	100	29	0,098	126,4

Respecto al área superficial de los soportes, se puede observar que existe un incremento en su valor (comparado con el CeO₂ puro), debido a la presencia del europio en la matriz del óxido mixto, para contenidos de Eu₂O₃ entre el 3 y el 20%. Dicha observación sugiere que la adición

de Eu^{3+} evita la sinterización de las partículas del oxo-hidróxido, precursor del sistema mixto, las cuales tienden a aumentar de tamaño durante el proceso de calcinación. Resultados similares han sido reportados para la modificación de óxidos mixtos tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ con metales de tierras raras tales como La^{3+} y Tb^{3+} ^{60,62} y correlacionados con el efecto ejercido por el catión trivalente sobre el crecimiento del dominio de cristal. En nuestro caso, aunque existe un incremento en el área superficial acompañado de una disminución del tamaño de dominio cristalino en el intervalo de porcentajes de Eu_2O_3 mencionado anteriormente (tabla 3.3 y 3.4), para contenidos superiores al 40% de Eu_2O_3 , el área superficial BET disminuye a la vez que también lo hace el tamaño de cristalito (figura 2.11). Este efecto podría asociarse con la aglomeración de las finas nanopartículas que constituyen el material⁶¹, disminuyendo su área externa, y que se hace aún más evidente teniendo en cuenta el valor prácticamente despreciable de volumen de poro que se observa en el sólido Ce_Eu(70) ($0,006 \text{ cm}^3/\text{g}$).

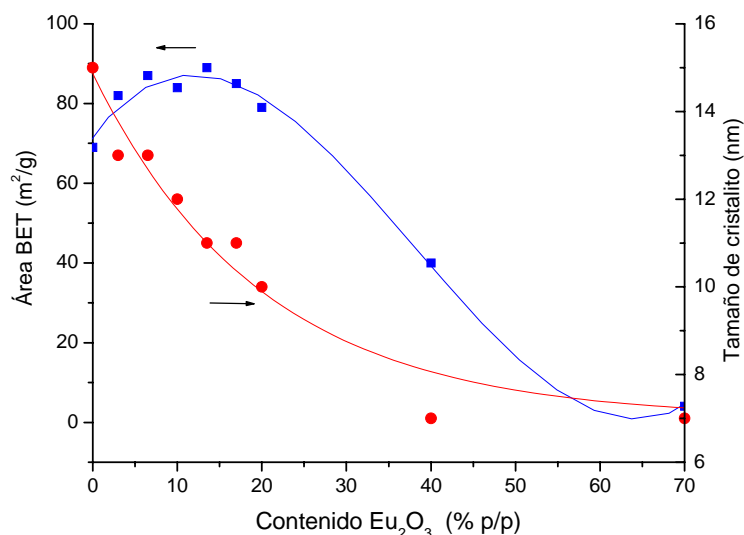


Figura 2.11 Relación del área superficial BET y tamaño de dominio cristalino en función al contenido de Eu_2O_3 de los sistemas mixtos

Por otro lado, en sistemas tipo Cu/CeO_2 dopados con Al^{3+} ¹¹⁵, se ha descrito un efecto negativo en el área superficial del catalizador al incrementar el contenido de dopante, atribuyéndose a la formación de una monocapa de la espinela CuAl_2O_4 que desfavorece la accesibilidad del adsorbato a la superficie porosa del material. De la misma manera, un aumento en el contenido de Eu_2O_3 podría promover la formación de una capa de óxido de europio, afectando la medida del área superficial y el volumen de poro de los respectivos soportes.

4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los soportes $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ sintetizados, se presentan en la figura 2.12-a). Para contenidos de $Eu_2O_3 \leq 20\%$ p/p los sólidos conservan la estructura cristalina cúbica tipo-F característica del CeO_2 (estructura fluorita).

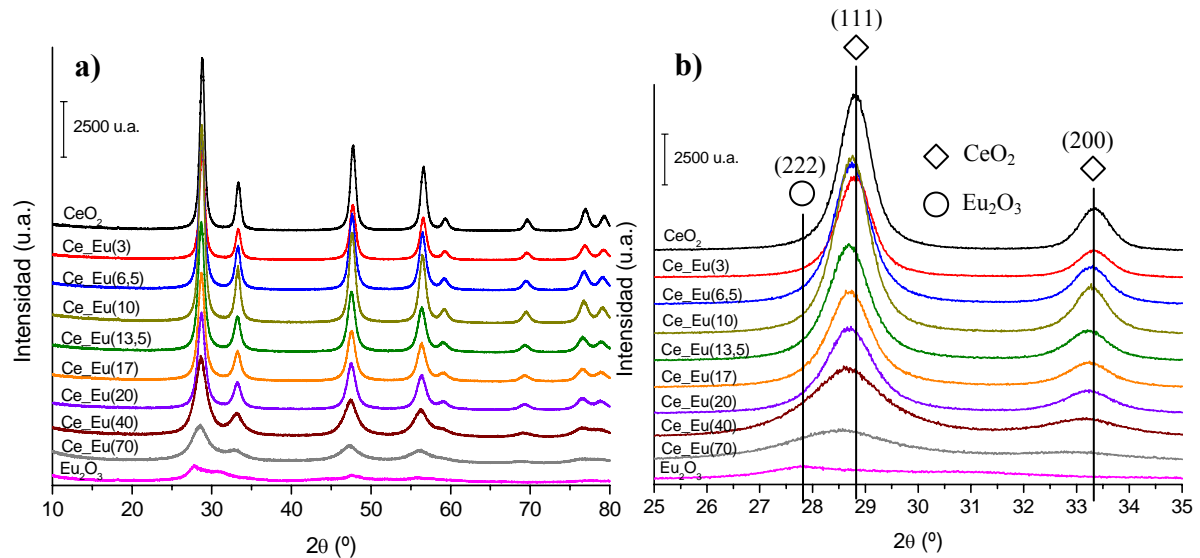


Figura 2.12 a) Patrones DRX de los soportes mixtos Ce_Eu, calcinados a 300 °C. **b)** Ampliación gráfica de los patrones DRX entre 25 y 35 °2θ

Sin embargo, para contenidos del óxido del catión dopante $\geq 40\%$ p/p, los patrones de difracción tienden a ser notoriamente más anchos, a la vez que disminuye su intensidad. Dicha tendencia podría atribuirse a la diferenciación de las fases cristalinas que conforman el sistema mixto, y que en este caso correspondería a la estructura cúbica tipo-F del CeO_2 y cúbica tipo-C del Eu_2O_3 . Con el fin de esclarecer este resultado, y teniendo en cuenta que la identificación de las posibles fases cristalinas presentes en los sólidos se dificulta por la similitud de sus respectivos patrones de difracción, se realizó una ampliación gráfica de la zona del patrón de DRX para valores de $^{\circ}2\theta$ entre 25 y 35 (figura 2.12-b)). De esta manera, se hace mucho más claro que la presencia de la fase cúbica tipo-C, proveniente del Eu_2O_3 , comienza a ser evidente en el sólido Ce_Eu(40), debido al ensanchamiento de la reflexión (111) del CeO_2 y su desplazamiento hacia ángulos menores como consecuencia de la superposición de la reflexión (222) del óxido de europio. De acuerdo con estas observaciones, se puede concluir que la formación de la solución sólida tipo $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ (bajo las condiciones de síntesis y calcinación empleadas en el presente trabajo) se favorece hasta contenidos de Eu_2O_3 cercanos al 20% p/p.

Teniendo en cuenta que la presencia de Eu^{3+} conlleva la formación de la solución sólida con el CeO_2 en el rango de composiciones discutido anteriormente, se realizó un análisis de las fases respectivas, calculando los parámetros de red correspondientes para cada sólido. Los resultados se presentan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Tamaños de cristalito, análisis de fases y parámetros de red obtenidos para los sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$

Sólido	Tamaño de cristalito, D (nm)	Fase analizada *	Parámetro de red, a (Å)
CeO_2	15	F	5,4142
Ce_Eu(3)	13	F	5,4189
Ce_Eu(6,5)	13	F	5,4239
Ce_Eu(10)	13	F	5,4251
Ce_Eu(13,5)	11	F	5,4320
Ce_Eu(17)	12	F	5,4364
Ce_Eu(20)	10	F	5,4382
Ce_Eu(40)	7	C	10,875
Ce_Eu(70)	7	C	10,873
Eu_2O_3	9	C	10,755

*F: Cúbica tipo-F; C: Cúbica tipo-C

Para el intervalo de composiciones en el cual se favorece la formación de la solución sólida, el valor de parámetro de red calculado aumenta linealmente con la cantidad de Eu_2O_3 incorporado (figura 2.13).

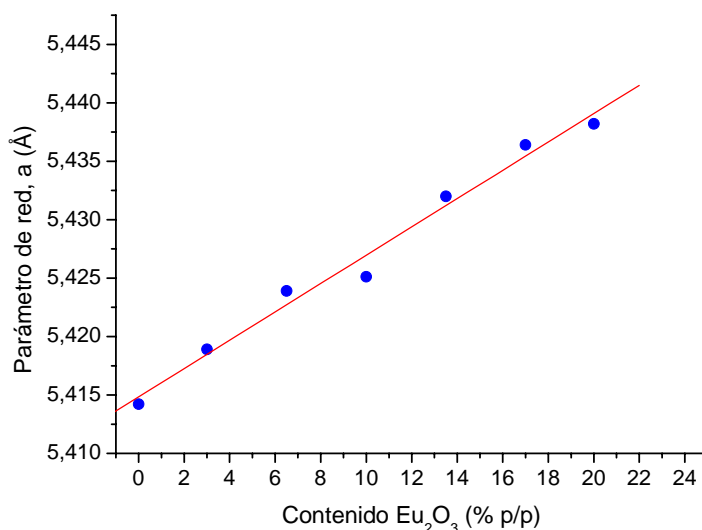


Figura 2.13 Relación existente entre el parámetro de red, a, y la composición de la solución sólida tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ (Ley de Vegard)

Este resultado puede ser explicado teniendo en cuenta la relación existente entre los radios iónicos del catión dopante (Eu^{3+}) y el catión director de la estructura del óxido mixto (Ce^{4+}). Los radios iónicos del Eu^{3+} y el Ce^{4+} en coordinación octaédrica son 1,07 y 0,97 Å

respectivamente⁸¹. De esta manera, al introducir el catión dopante en la estructura, y debido al tamaño relativamente mayor del Eu^{3+} respecto al Ce^{4+} , se produce una expansión de la red cúbica tipo fluorita. En este caso, la situación termodinámicamente más estable, es la sustitución del Ce^{4+} por Eu^{3+} en las posiciones octaédricas de la red cristalina⁵³.

Esta observación se ajusta a lo predicho por la Ley de Vegard, que establece una relación lineal, a temperatura constante, entre el parámetro de red cristalino de una aleación o solución sólida y la concentración de los elementos constituyentes⁵⁵. Los presentes resultados muestran que bajo las condiciones de síntesis empleadas, el Eu^{3+} se incorpora de forma efectiva a la red del CeO_2 para contenidos de $\text{Eu}_2\text{O}_3 \leq 20\%$ p/p.

En el caso de los sólidos $\text{Ce_Eu}(40)$ y $\text{Ce_Eu}(70)$ el análisis de fases se realizó teniendo en cuenta la formación de la estructura cúbica tipo-C característica del Eu_2O_3 . Se podría esperar que el parámetro de red del óxido de europio decreciera por la inclusión de Ce^{4+} debido a su radio iónico ligeramente inferior. Sin embargo, como se muestra en la tabla 2.5, dicho valor permanece aproximadamente constante. Observaciones similares se han reportado con anterioridad para este mismo tipo de óxidos mixtos $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$, sintetizados por reacción en estado sólido a altas temperaturas, explicándose por la competitividad entre dos posibles factores: **(i)** el decrecimiento del parámetro de red asociado a la inclusión del Ce^{4+} y **(ii)** la expansión de la red del óxido debido a la repulsión entre los aniones extra-intersticiales que acompañan la sustitución de Eu^{3+} por Ce^{4+} ⁴⁸.

En cuanto al tamaño de dominio cristalino, en la tabla 2.5 se observa que éste decrece a medida que aumenta el contenido de Eu_2O_3 en el óxido mixto, disminuyendo desde 15 nm en el CeO_2 hasta 7 nm en el sólido $\text{Ce_Eu}(70)$. Este mismo efecto fué discutido y analizado previamente en la sección 3.1.2 para los soportes dopados con diferentes cationes lantánidos.

Recientemente se ha sugerido que, en materiales como CeO_2 nanoparticulado, la disminución en el tamaño de dominio cristalino puede correlacionarse con efectos energéticos por “micro-deformación”, debidos a la expansión de la red cristalina en presencia de cationes $(3+)$ ⁸⁹. De la misma forma, el incremento en el parámetro de red de la solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ estudiada en el presente capítulo, podría promover la disminución en el tamaño de dominio cristalino que se observa por DRX.

4.1.3 Espectroscopía DRUV-Vis

Los espectros UV-Vis obtenidos para los óxidos sintetizados, tomados en modo de reflectancia difusa, son mostrados en la figura 2.14. En general, todos los espectros presentan una fuerte banda de absorción por debajo de los 500 nm debida a una transición de transferencia de carga desde los orbitales del O^{2-} (2p) hacia el Ce^{4+} (4f) en la estructura del óxido de cerio¹¹⁶. En el caso de los óxidos mixtos se observa que dicha banda de absorción sufre un desplazamiento batocrómico con respecto al CeO_2 puro. Observaciones similares fueron reportadas por Wang y col.¹¹⁷ en la caracterización de las propiedades ópticas de nanocristales de CeO_2 y CeO_2 dopado con Eu^{3+} , en suspensión. Dichos autores concluyen que el desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción UV-Vis se debe a la disminución de la cantidad de Ce^{3+} en la estructura del sólido dopado, debido al reemplazo de dicho catión por Eu^{3+} . Esta condición de la solución sólida CeO_2/Eu_2O_3 genera cambios en la transición de transferencia de carga a través de los enlaces O (2p) y Ce (4f) (debido al cambio de la relación Ce^{4+}/Ce^{3+}), haciendo que la magnitud de ésta disminuya y se presente el efecto batocrómico observado¹¹⁸.

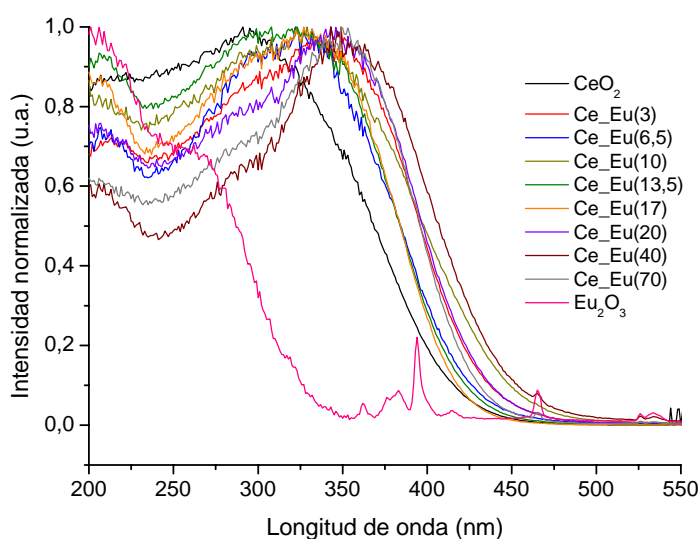


Figura 2.14 Espectros UV-Vis obtenidos para los óxidos sintetizados

Con respecto al Eu_2O_3 las bandas de absorción observadas por debajo de los 300 nm (~ 260 y 210 nm) corresponden a las transiciones de transferencia de carga debidas a la interacción $Eu-O$ ¹¹⁹. La banda ubicada alrededor de los 210 nm es igualmente evidente en todos los óxidos mixtos CeO_2/Eu_2O_3 sintetizados (figura 3.12). Por otro lado, las bandas estrechas y de menor intensidad, ubicadas entre los 500 y 350 nm han sido asignadas principalmente a las transiciones intraconfiguracionales entre los niveles 4f-4f del Eu^{3+} ^{120,121}.

A partir de los espectros de absorción, el ancho de banda de energías prohibidas de estos materiales (band gap directo e indirecto) se calculó siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2, sección 1.6. Los resultados se resumen en la tabla 2.6. En el caso del band gap directo el electrón sólo necesita la concurrencia de un fotón para saltar de la banda de conducción a la banda de valencia. En el caso del band gap indirecto el electrón necesita la concurrencia simultánea de un fotón y de un fonón para saltar de la banda de conducción a la banda de valencia⁵⁵.

Tabla 2.6 Energía de las transiciones directas e indirectas de los soportes sintetizados

Sólidos	Band gap directo, E_d (eV)	Band gap indirecto, E_i (eV)
CeO ₂	3,22	2,97
Ce_Eu(3)	3,04	2,87
Ce_Eu(6,5)	3,07	2,92
Ce_Eu(10)	3,00	2,77
Ce_Eu(13,5)	3,15	2,95
Ce_Eu(17)	3,14	2,96
Ce_Eu(20)	3,04	2,88

El valor de E_d determinado para el sólido CeO₂ presenta una buena correlación con los valores generalmente reportados en la literatura para dicho óxido, considerado como un semiconductor tipo-n^{117,118,122,123}. Los valores E_d calculados para las soluciones sólidas CeO₂/Eu₂O₃, independientemente de la cantidad de Eu₂O₃ presente, son menores que la del CeO₂ sin dopar. Tendencias similares son descritas en la literatura para óxidos de cerio dopados con cationes lantánidos (Eu³⁺, Sm³⁺ y Tb³⁺)¹¹⁷ y cationes de metales de transición (Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ y Fe³⁺)^{124,125}. Dichos trabajos sugieren que la introducción de un catión dopante en la estructura de CeO₂ induce la presencia de niveles energéticos en el nivel de Fermi, que se ven reflejados en una disminución en el band gap¹²⁴. Los valores de energía de gap indirecto (E_i) siguen la misma tendencia descrita para las energías de gap directo (E_d) en toda la serie de sólidos analizados.

4.1.4 Espectroscopía Raman

En la figura 2.15 se pueden observar los espectros Raman obtenidos para los sistemas mixtos Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}, calcinados a 300 °C. La mayoría de los sólidos estudiados presentan las mismas bandas descritas anteriormente en el espectro Raman del soporte Ce_Eu(10) (sección 3.1.4), a valores de números de onda cercanos a 465, 532 y 1050 cm⁻¹. Adicionalmente, para los sólidos Ce_Eu(17), Ce_Eu(20), Ce_Eu(40) y Eu₂O₃, aparecen nuevos modos de vibración, muy débiles, alrededor de los 610 y 734 cm⁻¹. Al ampliar el intervalo de medida del espectro,

se hace evidente la presencia de otra señal, alrededor de los 1275 cm^{-1} , cuya intensidad varía dependiendo del material analizado.

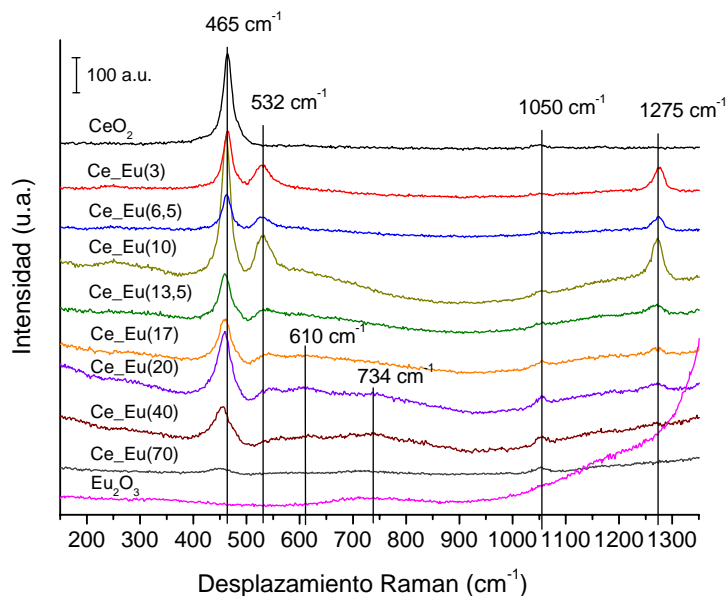


Figura 2.15 Espectros Raman obtenidos para los óxidos mixtos $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ calcinados a 300°C

La banda centrada a 1050 cm^{-1} aumenta ligeramente su intensidad para contenidos de $\text{Eu}_2\text{O}_3 \geq 17\%$ p/p, a la vez que la señal a 610 cm^{-1} comienza a ser visible. En reportes previos sobre la caracterización de capas de Eu_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 amorfa¹²⁶, la señal Raman a 1050 cm^{-1} fué asignada a la generación de especies Eu-O bidimensionales, ubicadas en la superficie de la capa del óxido, mientras que la banda a 610 cm^{-1} correlaciona con la formación de Eu_2O_3 cristalino. Dicha observación podría sugerir que, para los materiales presentados en este estudio, el incremento en la concentración de Eu_2O_3 favorece el crecimiento de una capa del óxido sobre la solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$, lo cual es claro para contenidos de Eu_2O_3 cercanos al 17% p/p. Este resultado muestra una buena correlación con el intervalo de formación de la solución sólida (sin segregación de las fases cristalinas) establecido para este sistema a partir de los resultados de DRX (sección 4.1.2)

En el espectro Raman del Eu_2O_3 puro, no se observa la banda a 610 cm^{-1} característica del óxido cristalino. Sin embargo se detecta una banda muy ancha, centrada alrededor de los 734 cm^{-1} , no sólo en este material, sino también en los sólidos $\text{Ce_Eu}(20)$, $\text{Ce_Eu}(40)$ y $\text{Ce_Eu}(70)$. Teniendo en cuenta el bajo grado de cristalinidad obtenido para el sólido Eu_2O_3 por el método de síntesis empleado (ver figura 2.12, patrón DRX), la presencia de dicha señal Raman podría ser tentativamente asignada a la generación de especies tipo $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con orden a corto alcance. Adicionalmente, en el espectro Raman del Eu_2O_3 puro se observa un

incremento brusco de la línea base para valores de desplazamiento Raman por encima de 950 cm^{-1} . Esta característica del espectro es debida al fenómeno de luminiscencia propio de materiales que contienen europio en su estructura¹²⁷.

En cuanto al modo de vibración del espectro Raman a 532 cm^{-1} , característico de la formación de vacantes de oxígeno en este tipo de materiales^{58,96}, su presencia es evidente en el intervalo de composiciones de Eu_2O_3 entre el 3 y el 17% p/p. La aparición e intensidad de dicha señal correlaciona con la presencia del modo de vibración a 1275 cm^{-1} , referido anteriormente, y que aún no ha sido descrito en la literatura. Con el fin de establecer el grado de correlación entre estas dos señales, en la figura 2.16 se representa la relación de áreas de las mismas (A_{532}/A_{1275}) en función del contenido en Eu_2O_3 del material.

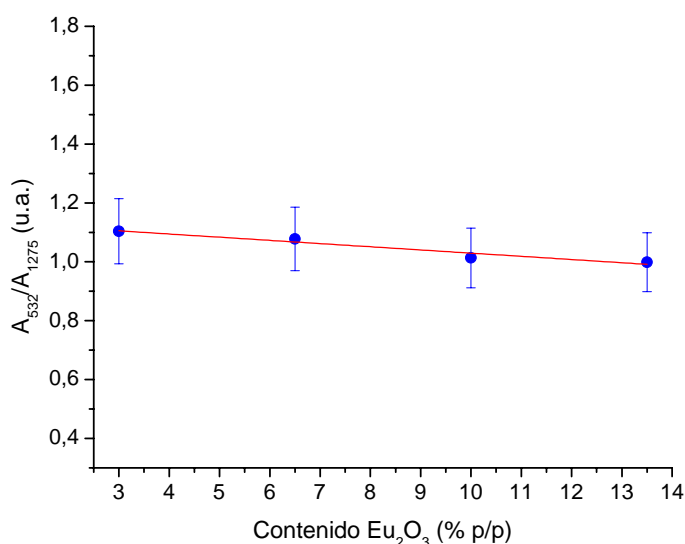


Figura 2.16 Correlación de las señales Raman a 532 y 1275 cm^{-1}

Como puede observarse, la relación A_{532}/A_{1275} presenta un valor constante (cercano a 1,1) en el conjunto de sólidos analizados, lo cual sugiere que la presencia del modo de vibración a 1275 cm^{-1} puede ser igualmente asignado a la formación de vacantes de oxígeno en la estructura del CeO_2 .

De forma similar, en sistemas tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$, se ha observado junto con la señal Raman alrededor de los 570 cm^{-1} , una segunda banda hacia 195 cm^{-1} correlacionada con la formación de vacantes de oxígeno en el material⁹⁵. En dicho trabajo, los autores atribuyen la señal a 195 cm^{-1} a algún modo de vibración asimétrico, característico de la solución sólida, pero sin proporcionar mayores detalles al respecto.

En el presente trabajo, aunque los datos presentados ponen de manifiesto la relación existente entre los modos de vibración a 532 y 1275 cm^{-1} , asociados a la presencia de vacantes de

oxígeno, la elucidación de la geometría estructural responsable del modo de vibración a 1275 cm^{-1} resulta compleja. No obstante, en un estudio recientemente publicado por Chen y col.¹²⁸ empleando la técnica DFT (Density Functional Theory) sobre la adsorción y difusión de especies de oxígeno en superficies de CeO_2 completamente oxidadas y/o reducidas, se estableció que para superficies de CeO_2 reducidas, la adsorción de O_2 sobre Ce^{4+} , Ce^{3+} y vacantes de oxígeno puede alterar los parámetros geométricos y resultar en la formación de O_2 fisisorbido, O_2^{a-} ($0 < a < 1$), especies superóxido (O_2^-) y especies peróxido (O_2^{2-}). En dicho trabajo los autores concluyen que las adsorciones de O_2 , energéticamente más favorables, se llevan a cabo sobre las vacantes de oxígeno, cuya coordinación conduce a las configuraciones descritas como *side-on-V* y *end-on-V*, asignadas a la presencia de especies superóxido y peróxido respectivamente. La representación gráfica de dichas configuraciones se presenta en la figura 2.17.



Figura 2.17 Posible coordinación de especies de oxígeno adsorbidas sobre vacantes de oxígeno en configuraciones **a)** *side-on-V* y **b)** *end-on-V*¹²⁸

Para éstas, se establecieron valores de energía de adsorción de O_2 de -1,34 y -1,86 eV, con frecuencias de vibración esperadas a 1234 y 897 cm^{-1} respectivamente. Por otro lado, sobre muestras de CeO_2 tratadas sucesivamente con He y O_2 , Long y col.¹²⁹ reportaron la aparición de señales a 952 y 1176 cm^{-1} en el espectro Raman, debidas a la presencia de especies peróxido y superóxido adsorbidas en superficie, mientras que bandas alrededor de 1300 cm^{-1} fueron asignadas a la presencia de especies $\text{O}_2^{\delta-}$ intermedias ($0 < \delta < 1$). De esta manera, para los sólidos estudiados en esta sección, el modo de vibración Raman a 1275 cm^{-1} , estrechamente ligado a la presencia de vacantes de oxígeno en el material, podría deberse a la presencia de especies superóxido provenientes de la adsorción de O_2 del aire, en configuración *side-on-V*. La presencia de dichas especies debería marcar la actividad catalítica de este tipo de soportes, teniendo en cuenta la reactividad descrita para las especies peróxido y superóxido en procesos de oxidación²⁹⁻³¹. En tal sentido, Guzman y col.¹³⁰, empleando espectroscopias IR y Raman, establecieron que para catalizadores de oro soportado sobre nanocristales de CeO_2 , la superficie del soporte estabiliza especies tipo peróxido y superóxido, reactivas durante el proceso de oxidación de CO.

Con los resultados presentados hasta el momento, se puede establecer que la formación de soluciones sólidas y la respectiva creación de vacantes de oxígeno, se favorece en aquellos materiales en los que el contenido de Eu_2O_3 no supera el 20% p/p. Para contenidos mayores, la banda del espectro Raman asociada a la presencia de vacantes de oxígeno desaparece, a la vez que el patrón de DRX evidencia la superposición de los planos (111) y (222) de las estructuras cristalinas del CeO_2 y el Eu_2O_3 respectivamente, debido a la segregación de fases.

4.1.4.1 Análisis semi-cuantitativo del número de vacantes de oxígeno en las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$

Con el objetivo de establecer una relación semi-cuantitativa entre el número de vacantes de oxígeno presentes en estos soportes y el contenido de Eu_2O_3 , se evaluó la relación existente entre el área del modo de vibración que caracteriza la formación de vacantes (532 cm^{-1}), y el área del modo F_{2g} , propio del CeO_2 (A_{532}/A_{465}). El planteamiento de dicha relación como herramienta de cuantificación se debe a que la intensidad de las señales Raman puede modificarse por diversos factores, tales como la penetración del láser, absorción óptica del material, potencia del láser, etc.⁹³. Por lo tanto, la forma más adecuada de correlacionar la señal de vacantes de oxígeno con la concentración de dichos defectos puntuales, es normalizar el área de su banda Raman en función al área de la señal característica del CeO_2 (modo F_{2g}), ya que los factores mencionados anteriormente afectarán de igual manera a todo el espectro Raman. De esta manera, se puede establecer una relación de proporcionalidad directa entre el cociente A_{532}/A_{465} y el número de vacantes de oxígeno presente en estos materiales^{31,67,68,101,102}.

La relación entre el cociente de áreas A_{532}/A_{465} y el contenido de Eu_2O_3 en los materiales estudiados, se presenta en la figura 2.18.

En general, se puede observar que la relación A_{532}/A_{465} tiende a disminuir a medida que aumenta el porcentaje de Eu_2O_3 . A primera vista, este resultado indica que el número de vacantes de oxígeno decrece con el incremento en el contenido de europio del soporte. Sin embargo, factores como la profundidad de penetración de la radiación Raman y el perfil de concentración superficial del dopante en el sólido, pueden influir en el valor de dicha relación¹⁰¹. En sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ se ha demostrado que, empleando una línea de excitación láser en la cual existe absorción óptica, la gran mayoría de la excitación láser y luz dispersada son absorbidas por la muestra, debilitando la señal Raman¹⁰¹. En consecuencia, la información obtenida del espectro proviene esencialmente de la superficie del material. Por

otro lado, para el mismo sistema, se encontró que los cambios en la superficie del material debidos a la modificación en el contenido superficial de Pr, genera cambios en la relación A_{532}/A_{465} calculada. Así, superficies de CeO_2 enriquecidas en Pr presentan valores más altos en la relación A_{532}/A_{465} , mientras que para contenidos bajos de Pr, dicha relación disminuye¹⁰¹.

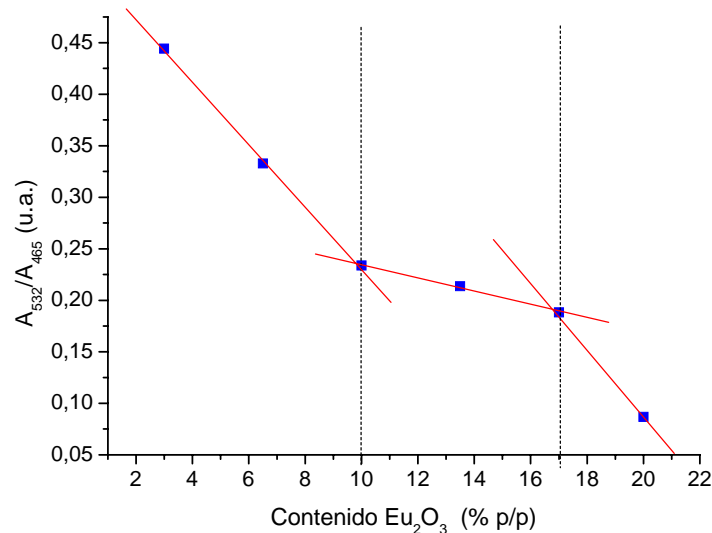


Figura 2.18 Relación de áreas A_{532}/A_{465} calculadas a partir del espectro Raman de las soluciones sólidas, empleando un láser verde (532,14 nm) como fuente de excitación

En el caso de los sólidos sintetizados en este trabajo, la resultante negativa observada en la figura 2.18 podría atribuirse a la modificación en la profundidad de penetración de la radiación Raman, debido a alteraciones en la absorción óptica de una muestra a otra, alterando la relación A_{532}/A_{465} . En tal sentido, cuando el espectro UV-Vis de los soportes (mostrado en la figura 2,14), se detalla en la región de longitudes de onda entre 515 y 550 nm (figura 2.19), se hace evidente la presencia de bandas de absorción, una de ellas centrada alrededor de 533 nm, muy cerca de la línea de excitación láser usado (532,14 nm). La intensidad de dicha banda incrementa con el aumento en el contenido de europio de las muestras.

Como se mencionó anteriormente, cuando la radiación láser y la luz dispersada son fuertemente adsorbidas por la muestra, sólo una pequeña parte de la radiación escapa de la superficie, haciendo que la señal Raman se debilite y se obtenga información principalmente superficial^{101,131}. En este caso, el posible enriquecimiento de Eu en la superficie de las muestras sintetizadas, con el aumento en el contenido de Eu_2O_3 , podría generar una mayor adsorción de la luz dispersada, afectando negativamente la relación A_{532}/A_{465} . De esta manera, la tendencia de dicha relación sería resultado de la competencia entre el efecto positivo debido

a la presencia de vacantes de oxígeno en el material, y el efecto negativo generado por los cambios de absorción de la muestra por la presencia de Eu en superficie.

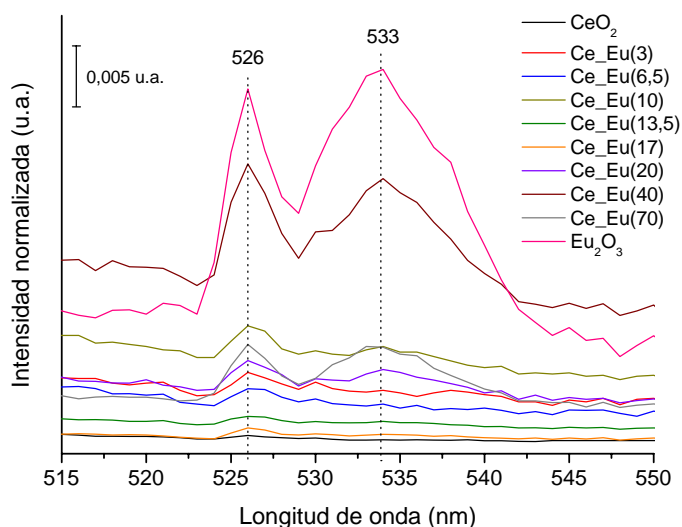


Figura 2.19 Espectro UV-Vis de los soportes Ce_Eu en el intervalo de longitudes de onda entre 515 y 550 nm

A pesar de la tendencia decreciente en la relación A_{532}/A_{465} con el incremento de la concentración de Eu_2O_3 , para composiciones entre el 10 y 17 % (p/p), la pendiente en la caída de los datos parece ser “suavizada”, ajustándose gráficamente a valores de pendiente cercanos a cero (figura 2.18). Esta observación podría indicar que, en el intervalo de concentraciones mencionado, el efecto positivo debido a una mayor concentración de vacantes de oxígeno sobre la relación A_{532}/A_{465} de los sólidos Ce_Eu(10), Ce_Eu(13,5) y Ce_Eu(17), prevalece en mayor medida que para los demás materiales evaluados, lo cual correspondería con una concentración más alta de defectos.

Para aclarar esta observación, se evaluó el espectro Raman de los soportes empleando una línea de excitación láser de 784,56 nm (láser rojo), en condiciones experimentales similares a las empleadas con el láser verde. Los espectros se muestran en la figura 2.20.

Para esta longitud de onda no se produce absorción en el espectro UV-Vis, por lo cual, los espectros Raman correspondientes proveen información tanto de la superficie como del volumen del material^{68,101,102}. La primera observación interesante en este nuevo conjunto de espectros es que la banda Raman a 532 cm^{-1} , atribuida a la generación de vacantes de oxígeno, disminuye significativamente su intensidad. Este resultado podría ser interpretado como una indicación del carácter superficial de las vacantes presentes en estos materiales. Adicionalmente, cuando se calcula la relación entre la señal de vacantes y el modo F_{2g} de

CeO₂ (figura 2.21), se observa que, ahora, los valores de dicha relación tienden a aumentar con el incremento en el contenido de Eu₂O₃ de los materiales.

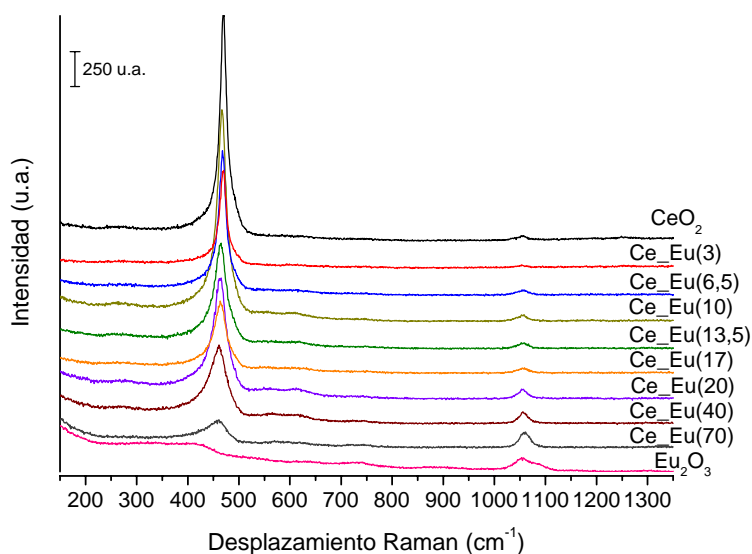


Figura 2.20 Espectros Raman obtenidos para los óxidos mixtos Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}, calcinados a 300°C, empleando una línea de excitación láser de 784,56 nm

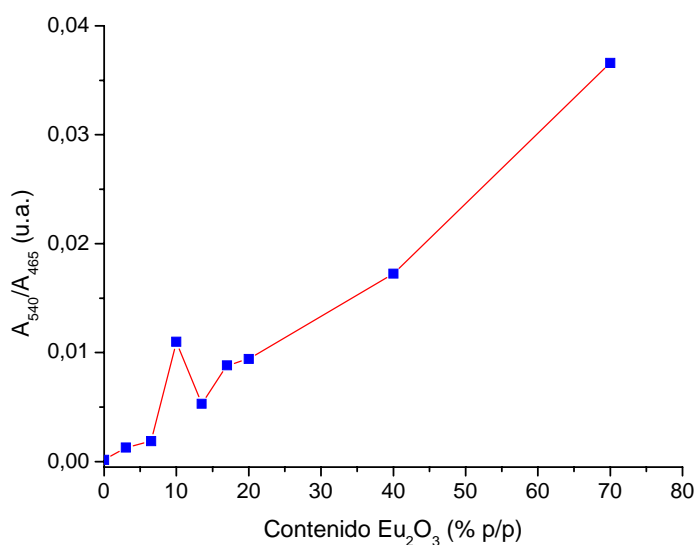


Figura 2.21 Relación de áreas A₅₃₂/A₄₆₅ calculadas a partir del espectro Raman de las soluciones sólidas, empleando un láser verde (532,14 nm) como fuente de excitación

De la misma forma que fue descrito anteriormente para los datos obtenidos con el láser verde, esta tendencia debería ser el resultado de todos los factores, positivos y negativos, considerados anteriormente. Sin embargo, en este caso, el enriquecimiento superficial de Eu con el incremento de la concentración de Eu₂O₃, no afectará en la misma medida que lo hacía con el láser verde, teniendo en cuenta que, empleando el láser rojo, se recolecta información tanto del volumen como de la superficie del material. Por otra parte, al igual que en la figura 2.18 se observaba un comportamiento diferente para las relaciones A₅₃₂/A₄₆₅ calculadas entre

el 10 y 17 % (p/p) de Eu_2O_3 en los soportes, en el mismo intervalo de composiciones, en la figura 2.21 se observa que dicha relación alcanza valores que salen de la linealidad de los datos, alcanzando un valor especialmente alto para el sólido Ce_Eu(10). Esta observación confirma la existencia de un valor máximo en el número de vacantes de oxígeno en los sólidos con dichas composiciones (10-17 % p/p de Eu_2O_3), lo cual debería correlacionar con otras propiedades de los materiales tal como su actividad catalítica en la oxidación de CO, dado que en los mecanismos descritos para dicha reacción, las vacantes de oxígeno juegan un papel relevante⁷⁸. Bao y col.⁶⁸ han reportado resultados muy similares para óxidos mixtos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, para los cuales el valor máximo de conversión en dicha reacción se consigue en el soporte que posee un mayor número de vacantes de oxígeno (10 % p/p de Eu_2O_3), determinado por espectroscopía Raman.

4.1.4.2 Modificación de los parámetros del modo de vibración F_{2g} en las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ (ancho a altura media de pico y desplazamiento Raman) en función al contenido de Eu_2O_3 .

Como fue discutido previamente en la sección 3.1.3 del presente capítulo, factores tales como el confinamiento de fonones, tensiones de superficie, baja homogeneidad en la distribución de tamaños de partícula, presencia de defectos y variación en la relajación del fonón debido a cambios en los tamaños de partícula, generan modificaciones tanto en el desplazamiento como en el ancho del modo de vibración F_{2g} , característico del espectro Raman de materiales basados en CeO_2 ^{98,99}.

En el caso de los óxidos mixtos $\text{CeO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ estudiados en esta sección, la modificaciones sufridas en el modo de vibración F_{2g} con el aumento en el contenido de Eu_2O_3 fueron evaluadas para el conjunto de sólidos en el cual se estableció la formación de soluciones sólidas tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\leq 20\%$ p/p Eu_2O_3), figura 2.22.

Como puede observarse, con el aumento en el contenido de Eu_2O_3 la señal Raman sufre un leve desplazamiento hacia el rojo, a la vez que aumenta el ancho de la banda y pierde simetría. Aplicando el modelo de Campbell y las curvas de dispersión de fonones de Nakajima, Spanier y col.⁹⁰ realizaron la modelización de la modificación del modo de vibración F_{2g} en el espectro Raman de nanopartículas de tamaños determinados, teniendo en cuenta cuatro factores diferentes: 1) el confinamiento de fonones, 2) las tensiones promedio, 3) la inhomogeneidad de tensiones y 4) la combinación de las anteriores. Dichos autores concluyeron que el incremento en el parámetro de red con el decrecimiento en el tamaño de

partícula explica relativamente bien el desplazamiento de la señal Raman, mientras que los cambios en el ancho de la banda se ajustan a la inhomogeneidad de las tensiones, asociada con la dispersión en tamaños de partícula y confinamiento de fonones.

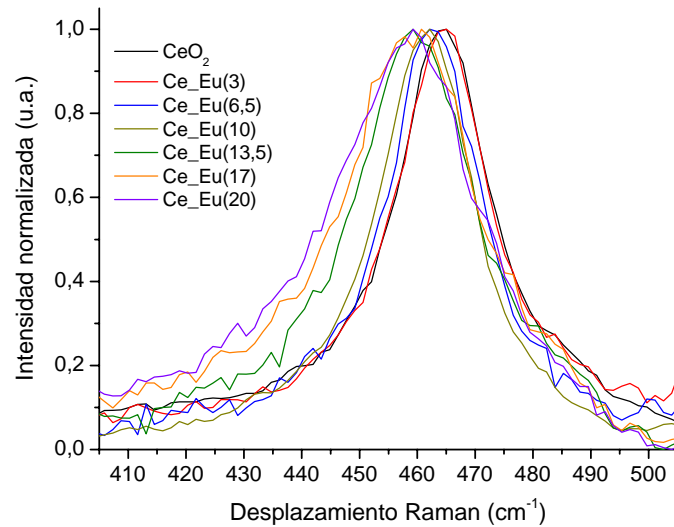


Figura 2.22 Espectros Raman normalizados, obtenidos para las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$. Detalle del modo de vibración F_{2g}

A la luz de dichos resultados y teniendo en cuenta que la formación de la solución sólida en los sistemas CeO_2/Eu_2O_3 estudiados sigue la Ley de Vegard (sección 4.1.2), los cambios asociados al parámetro de red de la estructura del óxido se ven reflejados en el desplazamiento del modo de vibración F_{2g} en el espectro Raman. Aplicando la ecuación (2.2) descrita en la sección 3.1.3 del presente capítulo, es posible evaluar la magnitud y tendencia en el desplazamiento de la señal Raman en función del parámetro de red. En la figura 2.23 los resultados se presentan y se comparan frente a los valores experimentales obtenidos.

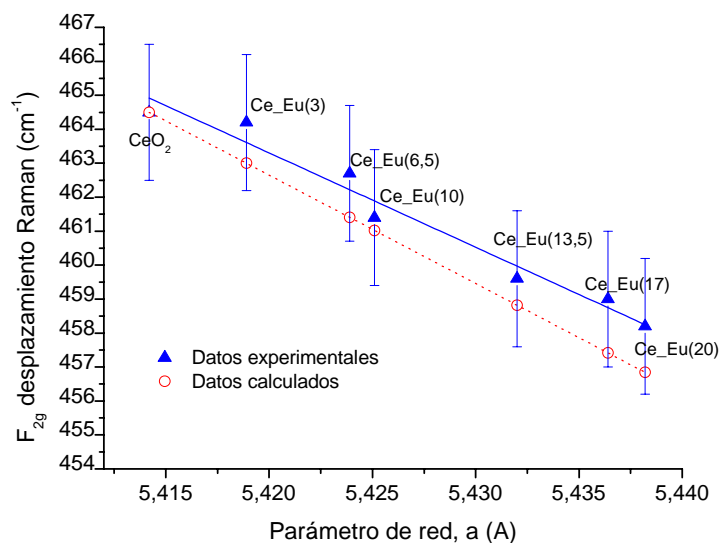


Figura 2.23 Desplazamiento Raman (modo F_{2g}) Vs. parámetro de red de las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$.

Aunque los valores calculados distan ligeramente de los datos experimentales, la tendencia de éstos se ajusta a una línea recta de pendiente negativa y de magnitud semejante a la que muestran el conjunto de datos calculados. Es importante aclarar que con la aplicación de la ecuación (2.2), únicamente se tienen en cuenta los efectos de desplazamiento asociados a las tensiones promedio de las partículas que conforman el material⁹⁰.

Por otro lado, al evaluar la evolución del ancho a altura media de pico (w) obtenido para el modo de vibración F_{2g} , se observa que dicho parámetro tiende a aumentar con el % de Eu_2O_3 en los óxidos mixtos (figura 2.24), principalmente en el intervalo de composiciones comprendido entre el 13,5 y 20%.

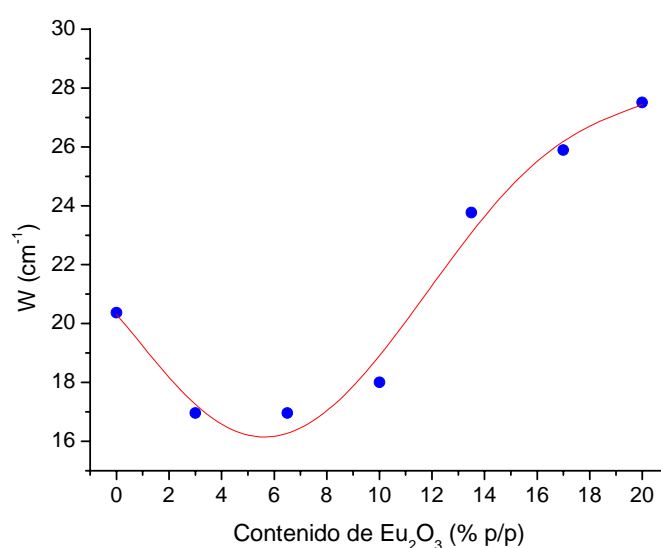


Figura 2.24 Ancho a altura media de pico del modo de vibración F_{2g} Vs. contenido de Eu_2O_3 , para los sólidos en los cuales se establece la formación de solución sólida $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$

Teniendo en cuenta la complejidad de los sistemas estudiados y la interconexión entre los factores que afectan a uno u otra característica de las señales Raman, se podrían establecer diferentes tipos de asociaciones entre la modificación del ancho a altura media de pico del modo F_{2g} y los diferentes parámetros que lo pueden afectar. Sin embargo, el análisis detallado de la física y química del estado sólido involucrado en el proceso de dispersión Raman sobre este tipo de materiales no constituye el objetivo principal del presente trabajo, y por lo tanto la información obtenida de la figura 2.24 es meramente descriptiva.

4.1.5 Análisis XPS

La técnica XPS se empleó con el fin de evaluar la composición, estado químico de los iones Ce y Eu, y la naturaleza de las especies de oxígeno presentes en la superficie de los sólidos

sintetizados (en el intervalo de composiciones correspondiente a la formación de la solución sólida).

En la figura 2.25 se muestra a manera de ejemplo, el espectro general XPS obtenido para el sólido Ce_Eu(10).

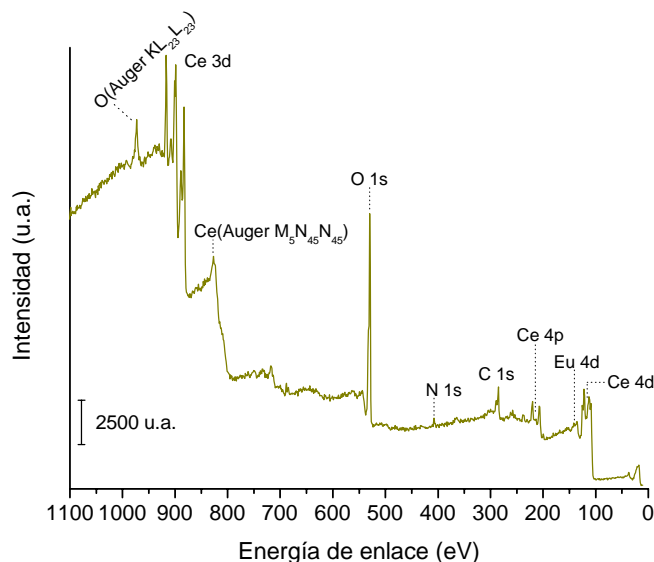


Figura 2.25 Espectro general XPS obtenido para el sólido Ce_Eu(10)

Las señales presentes en el espectro corresponden principalmente a los niveles de energía de los elementos que componen el óxido mixto $\text{CeO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ (Ce, Eu y O). Sin embargo, también se observan señales debidas a la presencia de N y C como elementos contaminantes. En el caso del N, dicho elemento puede provenir del anión de las sales precursoras empleadas para la síntesis de los óxidos mixtos (nitratos) y que prevalece aún después del proceso de calcinación, mientras que el C se debe fundamentalmente a la carbonatación superficial de la muestra por la interacción del CO_2 atmosférico con los centros básicos del CeO_2 ^{132,133}, y a la presencia de carbón grafitico.

En la figura 2.25 se presenta la relación establecida entre la composición superficial de los sólidos analizados, obtenida por XPS, y la composición en el volumen de las mismas, determinadas por FRX. La modificación de la relación atómica Eu/Ce de la superficie con respecto al volumen evidencia un ligero enriquecimiento superficial de Eu, mayor cuanto mayor es el contenido en Eu_2O_3 del material. Este resultado corrobora las observaciones llevadas a cabo a partir del análisis Raman de los sólidos estudiados (sección 4.1.4), y la forma como se afecta la concentración de vacantes de oxígeno establecida a partir de la relación de intensidades entre los modos de vibración á 465 y 532 cm^{-1} en el espectro Raman.

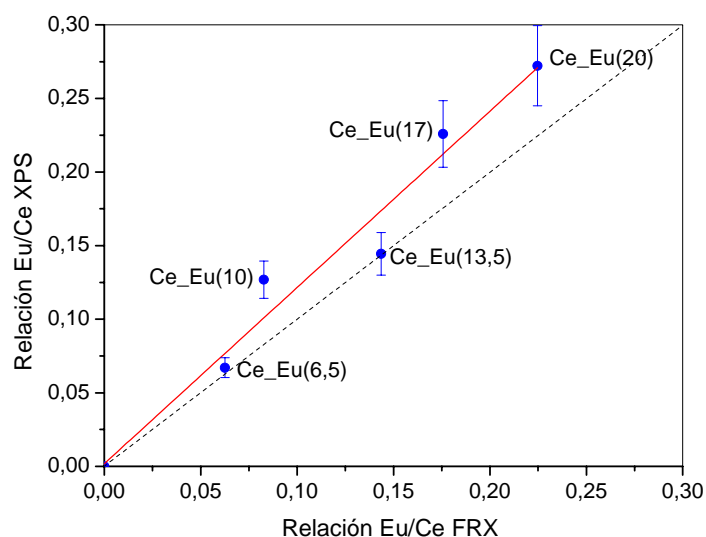


Figura 2.25 Relación Eu/Ce obtenida en superficie frente a la relación Eu/Ce obtenida en la masa de las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$.

4.1.5.1 Nivel Ce 3d

De acuerdo con la literatura, en el espectro del CeO_2 , el nivel Ce 3d se caracteriza por su complejidad debido a la superposición de una serie de picos en el intervalo de 875 a 925 eV, causado por la hibridación de la banda de valencia del O 2p con el nivel Ce 4f^{134,135}. Así, para el ión Ce^{4+} el estado elemental es el 4f⁰, mientras que en el Ce^{3+} el estado fundamental correspondería al 4f¹, ya que en este caso la diferencia de energía no haría posible la hibridación de la banda de valencia del oxígeno. Sin embargo, luego de la extracción del electrón en el proceso de ionización, el sistema se relaja y los niveles 4f del CeO_2 y Ce_2O_3 se hibridan con mayor facilidad, permitiendo diferentes configuraciones en ambos óxidos. El conjunto de configuraciones electrónicas características del Ce^{4+} y Ce^{3+} se representan en la tabla 2.7^{18,136}.

Tabla 2.7 Compilación de picos en el espectro XPS del nivel Ce 3d y los estados inicial y final relacionados (V representa la banda de valencia)

Ión	Pico	Estado inicial	Estado final
Ce^{3+}	u, u_0	$3d^{10} 4f^1$	$3d^9 4f^2 V^{n-1}$
	v, v'	$3d^{10} 4f^1$	$3d^9 4f^1 V^n$
	v, u	$3d^{10} 4f^0$	$3d^9 4f^2 V^{n-2}$
Ce^{4+}	v'', u''	$3d^{10} 4f^0$	$3d^9 4f^1 V^{n-1}$
	v''', u'''	$3d^{10} 4f^0$	$3d^9 4f^0 V^n$

El acoplamiento spín-órbita da lugar a un desdoblamiento de estos tránsitos, de tal manera que los picos v corresponden al nivel Ce 3d_{5/2} y los picos u al nivel Ce 3d_{3/2}, con una

constante de acoplamiento cercana a los 18,3 eV¹³⁶. La nomenclatura empleada corresponde con la originalmente descrita por Burroughs y col.¹³⁷ para el CeO₂.

En la figura 2.26 se presentan los espectros XPS del nivel Ce 3d obtenidos para el conjunto de óxidos mixtos CeO₂/Eu₂O₃ estudiados. Como puede observarse, la presencia de Eu en la estructura del CeO₂ no modifica en forma apreciable el estado químico de los iones Ce presentes en la red cristalina de la solución sólida.

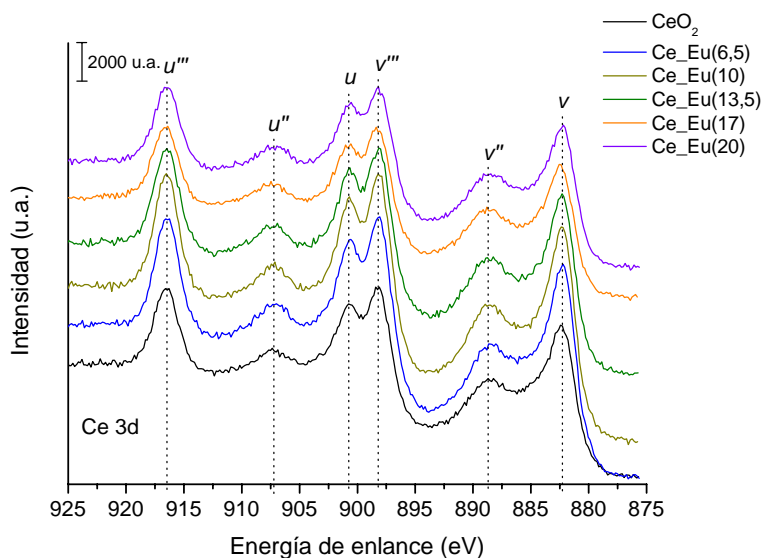


Figura 2.26 Espectros XPS del nivel Ce 3d obtenidos para las soluciones sólidas Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} estudiadas

Por otro lado, teniendo en cuenta que la asignación de los picos de mayor intensidad en los espectros XPS obtenidos corresponde con la establecida para la presencia de Ce⁴⁺, se puede decir que dicho catión es mayoritario en la superficie de estos materiales, aunque la presencia de Ce³⁺, intrínseca a este tipo de sólidos, no puede ser descartada. Las energías de enlace obtenidas para los picos de Ce⁴⁺ (nivel Ce 3d) en los sólidos estudiados se presentan en la tabla 2.8.

4.1.5.2 Nivel Eu 4d

El espectro XPS del nivel Eu 4d se caracteriza por presentar un doblete asociado a la ionización de los niveles Eu 4d_{3/2} y Eu 4d_{5/2}, para el cual se conserva la relación de intensidades teórica 2:3. Para compuestos con Eu trivalente (configuración de estado final 4d⁹ 4f⁶), se ha reportado que la energía de enlace correspondiente al desdoblamiento spín-órbita del Eu³⁺ en Eu₂O₃ se encuentra entre los 135 y 142,5 eV^{138,139}. Para compuestos con Eu divalente (4d⁹ 4f⁷), los valores de energía de enlace para Eu²⁺ 4d_{5/2} y Eu²⁺ 4d_{3/2} han sido reportados entre 125 y 134 eV en materiales como Ba_{1-x}Eu_xTiO₃ y EuPd₂P₂^{140,141}.

Tabla 2.8 Energías de enlace obtenidas para los picos de Ce^{4+} en las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ estudiadas

Sólido	Pico	Energía de enlace (eV)
CeO₂	<i>v, u</i>	882,2; 900,8
	<i>v''', u'''</i>	888,8; 907,4
	<i>v''', u'''</i>	898,1; 916,4
Ce_Eu(6,5)	<i>v, u</i>	882,2; 900,7
	<i>v''', u'''</i>	888,8; 907,4
	<i>v''', u'''</i>	898,0; 916,3
Ce_Eu(10)	<i>v, u</i>	882,2; 900,7
	<i>v''', u'''</i>	888,7; 907,3
	<i>v''', u'''</i>	898,0; 916,3
Ce_Eu(13,5)	<i>v, u</i>	882,3; 900,8
	<i>v''', u'''</i>	888,6; 907,2
	<i>v''', u'''</i>	898,0; 916,3
Ce_Eu(17)	<i>v, u</i>	882,3; 900,8
	<i>v''', u'''</i>	888,8; 907,4
	<i>v''', u'''</i>	898,1; 916,4
Ce_Eu(20)	<i>v, u</i>	882,2; 900,7
	<i>v''', u'''</i>	888,7; 907,3
	<i>v''', u'''</i>	898,0; 916,3

En la figura 2.27 se presentan los espectros XPS normalizados, correspondientes al nivel Eu 4d de los sólidos en los cuales se estableció la formación de la solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$.

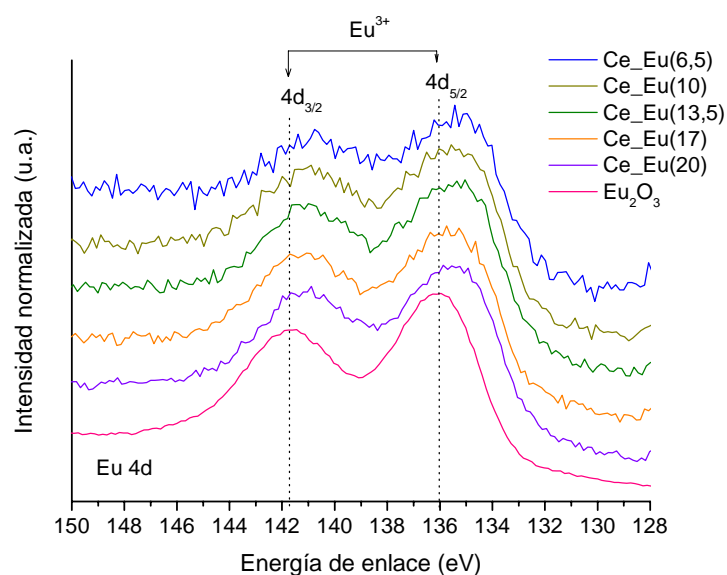


Figura 2.27 Espectros XPS del nivel Eu 4d obtenidos para las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ estudiadas

Adicionalmente, en la tabla 2.9 se presentan los valores de energía para el doblete Eu 4d establecidos en cada caso. Los espectros XPS y valores de energía de enlace son comparados frente a los obtenidos para el sólido Eu_2O_3 .

La constante de acoplamiento obtenida para el doblete Eu 4d es de $\sim 5,4$ eV, que está de acuerdo con el valor teórico establecido para el desdoblamiento spín-órbita de los componentes $4d_{3/2}$ y $4d_{5/2}$ en el Eu_2O_3 sólido¹⁴².

Tabla 2.9 Energías de enlace obtenidas para los picos de Eu^{3+} en las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ estudiadas

Sólido	Pico Eu 4d	Energía de enlace (eV)
Ce_Eu(6,5)	$4d_{3/2}; 4d_{5/2}$	140,5; 135,1
Ce_Eu(10)	$4d_{3/2}; 4d_{5/2}$	140,9; 135,5
Ce_Eu(13,5)	$4d_{3/2}; 4d_{5/2}$	140,8; 135,4
Ce_Eu(17)	$4d_{3/2}; 4d_{5/2}$	141,0; 135,5
Ce_Eu(20)	$4d_{3/2}; 4d_{5/2}$	140,9; 135,5
Eu_2O_3	$4d_{3/2}; 4d_{5/2}$	141,5; 136,1

Por otro lado, al comparar las energías de enlace obtenidas para las soluciones sólidas Ce_Eu estudiadas, se observa un claro desplazamiento del nivel Eu 4d hacia valores de energía inferiores (~ 1 eV), comparado con el sólido Eu_2O_3 . Dicho desplazamiento es aún más evidente en el material con menor contenido de Eu_2O_3 (Ce_Eu(6,5)), pero igualmente presente en todo el conjunto de sólidos analizados. Esta tendencia puede asociarse al cambio en el ambiente geométrico y químico del Eu^{3+} , ocupando posiciones de red del Ce^{4+} en la estructura del CeO_2 . Dicha situación conlleva cambios de estado inicial en el Eu^{3+} debido a las contribuciones extra-atómicas en la estructura de la solución sólida (cambio en el potencial de Madelung), provocando el desplazamiento químico observado^{143,144}. Este fenómeno de estado sólido podría sumarse al conjunto de factores que afectan el desplazamiento del modo de vibración F_{2g} del CeO_2 en los espectros Raman de las soluciones sólidas, discutidos en las secciones 3.1.3 y 4.1.4.2.

La posible existencia de especies catiónicas Eu^{2+} en la estructura de la solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ también podría ser tomada en cuenta. Sin embargo, dada la superposición de los picos $\text{Eu}^{3+} 4d_{5/2}$ con $\text{Eu}^{2+} 4d_{3/2}$ y $\text{Eu}^{2+} 4d_{5/2}$ con los del nivel Ce 4d, la asignación de los picos de Eu en estado de oxidación (2+) resulta compleja, especialmente para concentraciones muy bajas de dicho catión.

4.1.5.3 Nivel O 1s

Los espectros XPS correspondientes al nivel 1s del O se presentan en la figura 2.28. En todas las muestras analizadas, el espectro consiste principalmente de dos picos, uno de mayor intensidad, a valores de energía ~ 529 eV, debido al oxígeno de red, propio del CeO_2 , y otro, a valores más altos de energía, cercano a 531,5 eV, atribuido a la presencia de grupos OH en la superficie del material^{145,146}.

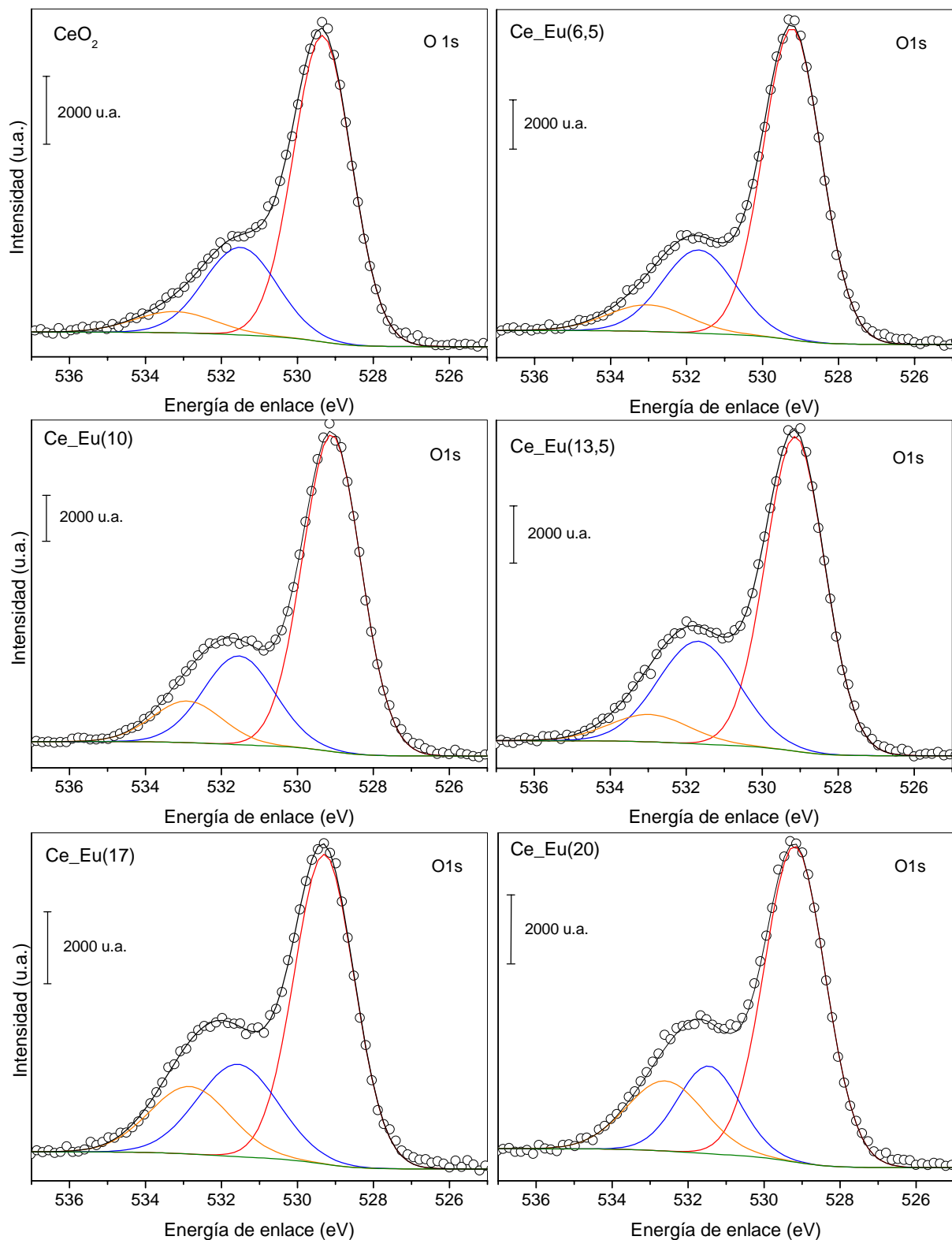


Figura 2.28 Espectros XPS del nivel O 1s obtenidos para las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ estudiadas

Con el aumento en el contenido de Eu_2O_3 en los sólidos, la componente del nivel O 1s a mayor valor de energía incrementa su intensidad, a la vez que se hace más ancha. Estudios XPS llevados a cabo por Pfau y col.¹⁴⁷ sobre la reducción superficial de CeO_2 con H_2 ,

muestran que el incremento de especies Ce^{3+} en la superficie del material, conduce a la aparición de una señal débil en el nivel O 1s, desplazada 2,4 eV hacia mayores valores de energía con respecto al oxígeno de red, debida a la interacción de grupos O-H con las vacantes de oxígeno generadas en la estructura del óxido por la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} .

En el mismo, en un estudio llevado a cabo sobre la modificación de CeO_2 cationes tales como Ca^{2+} , Nd^{3+} y Pb^{2+} , Palmqvist y col.¹⁴⁸ encontraron que la introducción de los cationes dopantes en la red del CeO_2 genera defectos estructurales (vacantes de oxígeno), provocando la aparición de un pico en el nivel O 1s, desplazado entre 2,0 y 2,5 eV por encima de la señal correspondiente al oxígeno de red del CeO_2 . Estos autores atribuyeron dicha señal al oxígeno proveniente de las especies tipo carbonatos ó hidróxidos, en interacción directa con las vacantes de oxígeno de la superficie de la solución sólida. Venezia y col.¹⁴⁶ reportaron la presencia de una débil señal a $\sim 533,5$ eV en el espectro XPS del nivel O 1s de catalizadores de Au soportado sobre CeO_2 , debida a la presencia de defectos superficiales.

Teniendo en cuenta los reportes presentados en la literatura, el nivel O 1s de los sólidos estudiados en esta sección se dividió en tres componentes, cuyos valores de energía se presentan en la tabla 2.10. En la nomenclatura empleada en la tabla, O-Ce corresponde al oxígeno de red del CeO_2 , O-H a los grupos hidroxilo en superficie, y O-R a las especies de oxígeno asociadas a la presencia del Eu^{3+} en la red del CeO_2 (generación de vacantes de oxígeno y/o interacciones O-Eu)

Tabla 2.10 Energías de enlace obtenidas para los picos de O, nivel 1s, en las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ estudiadas

Sólido	Energía de enlace (eV)		
	O-Ce	O-H	O-R
CeO₂	529,3	531,5	533,2
Ce_Eu(6,5)	529,2	531,7	533,0
Ce_Eu(10)	529,1	531,5	532,9
Ce_Eu(13,5)	529,1	531,7	533,0
Ce_Eu(17)	529,3	531,6	532,8
Ce_Eu(20)	529,2	531,5	532,6

Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente, el aumento en la intensidad de las señales O-H y O-R observado en la figura 2,28, implicaría un aumento en el número de vacantes de oxígeno en la superficie de los sólidos. Sin embargo, es importante tener en cuenta la posible participación en el espectro de señales debidas a la interacción de especies de oxígeno con Eu. Mercier y col.¹⁴⁹ reportaron que el nivel O 1s en el Eu_2O_3 se compone de dos señales: la de mayor intensidad, ubicada a 531, eV, y un hombro hacia energías de enlace menores (529,0

eV). La señal de mayor intensidad fue atribuida a la adsorción de agua en la superficie del Eu_2O_3 (implicando la presencia de $\text{Eu}(\text{OH})_3$) durante la preparación de la muestra. Así, la relación de intensidades de los picos que componen el espectro XPS del nivel 1s del O en el Eu_2O_3 es inverso a la relación observada en el CeO_2 . Esta misma tendencia se observó en los sólidos CeO_2 y Eu_2O_3 sintetizados en este trabajo (figura 2.29).

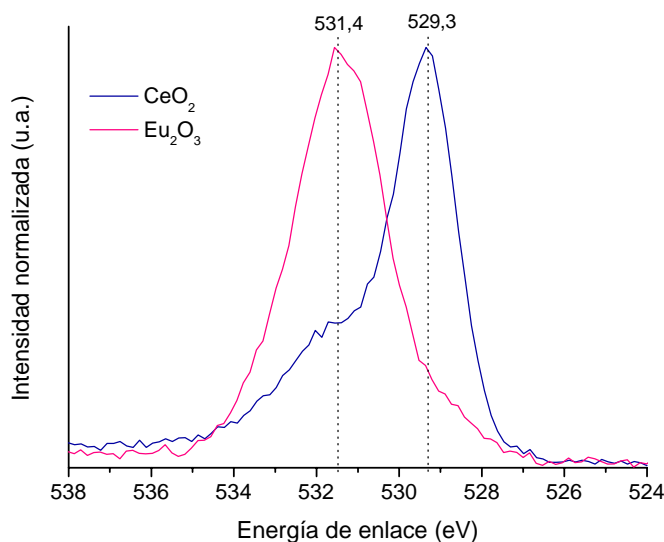


Figura 2.29 Espectros XPS del nivel O 1s obtenidos para los sólidos CeO_2 y Eu_2O_3

De esta manera, el incremento en la intensidad de los componentes del nivel 1s del O, ubicados a mayor energía de enlace, no puede ser exclusivamente atribuido al aumento en el contenido de vacantes de oxígeno en el caso de los sólidos estudiados en este trabajo. Sin embargo, teniendo en cuenta que en el intervalo de composiciones analizadas prevalece la formación de solución sólida (con un ligero enriquecimiento superficial de Eu), el incremento en la concentración de vacantes de oxígeno en la misma es evidente, y correlaciona con las observaciones llevadas a cabo por espectroscopía Raman.

4.1.6 Actividad catalítica. Oxidación total de CO

En la figura 2.28-a) se presentan los resultados de conversión de CO en función de la temperatura para los sólidos sintetizados. Con el fin de evaluar la eficiencia catalítica de éstos en función del contenido de Eu_2O_3 , en la figura 2.28-b) se representa el porcentaje de conversión de CO a una temperatura dada de reacción (375 °C), en función del contenido de dopante.

Como puede observarse, únicamente los óxidos cuyo contenido de Eu_2O_3 se encuentra entre el 3 y 17 % (p/p) presentan una actividad catalítica superior a la del CeO_2 , encontrando un

valor máximo en el sólido Ce_Eu(10), para el cual se alcanza una conversión de CO cercana al 100% a 400°C.

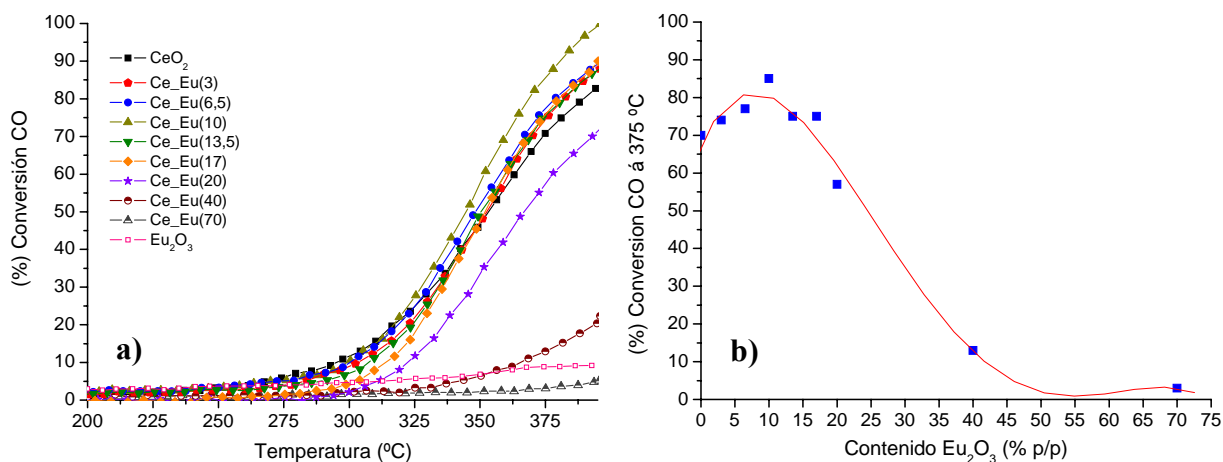


Figura 2.28 Resultados de actividad catalítica de los sistemas mixtos Ce_Eu sintetizados. **a)** (%) Conversión de CO en función de la temperatura. **b)** (%) Conversión de CO a 375 °C en función del contenido de Eu₂O₃

Este resultado pone de manifiesto la estrecha relación existente entre la cantidad de vacantes de oxígeno asociadas al soporte catalítico, y su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de CO, pues como se discutió en la sección 4.1.4 a través de los resultados de espectroscopía Raman, son precisamente los materiales con mayor número de vacantes de oxígeno los que presentan actividades catalíticas más significativas.

Adicionalmente, teniendo en cuenta la posible presencia de especies superóxido (O₂⁻) asociadas a las vacantes de oxígeno del material, dicha especie sería la principal responsable en el proceso de oxidación del CO.

Aunque en el sólido CeO₂ la presencia de vacantes de oxígeno, estudiadas por espectroscopía Raman, no es tan evidente como en el caso de los materiales dopados con Eu³⁺, su actividad catalítica puede ser considerada relevante comparada con aquellos soportes en los cuales se obtienen el número más alto de vacantes. Esta característica podría ser atribuida a la fácil creación de vacantes de oxígeno en el óxido de cerio bajo condiciones de reacción (condiciones reductoras), y que favorecen el rápido y repetible ciclo redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ ^{28,76}.

Los sólidos con contenidos de Eu₂O₃ ≥ 20 % (p/p) presentan una actividad catalítica inferior a la del CeO₂, decreciendo sistemáticamente con el aumento en el contenido del dopante. Este resultado sugiere que la presencia de Eu₂O₃ pobremente cristalizado en estos materiales afecta sus propiedades catalíticas, lo cual podría estar ligado al bloqueo de los sitios activos propios

de la solución sólida (vacantes superficiales), y/o a la baja actividad catalítica del Eu_2O_3 en superficie. Resultados similares han sido reportados para los sistemas Ce-Pr y Ce-La frente a la oxidación de CO y hollín respectivamente^{49,62}.

4.2 Aspectos relevantes

A partir del conjunto de resultados presentados y discutidos en esta sección se estableció que para los sistemas mixtos $\text{CeO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ sintetizados se favorece la formación de soluciones sólidas tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ en el intervalo de composiciones de Eu_2O_3 entre el 3 y el 20 % p/p. La formación de soluciones sólidas se acompaña del incremento en el contenido de vacantes de oxígeno de carácter principalmente superficial, cuya concentración favorece notablemente la actividad catalítica de los soporte frente a la reacción de oxidación de CO. En principio, este efecto puede deberse a la activación del oxígeno molecular sobre dichos defectos puntuales, generando especies altamente reactivas tipo $\text{O}_2^{\delta-}$ (peróxidos y superóxidos).

Se estableció que el soporte Ce_Eu(10) presenta la mas alta actividad catalítica, con una mayor concentración de vacantes de oxígeno en su estructura. Por esta razón, el soporte Ce_Eu(10) se escogió para llevar a cabo los estudios de deposición de oro, con el fin de establecer la interacción de metal noble con una superficie rica en defectos puntuales de dicha naturaleza.

5. Estudio comparativo de los sistemas Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10). Efecto de las vacantes de oxígeno sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de catalizadores de oro soportado.

Teniendo en cuenta los resultados y conclusiones presentados en la sección 4 sobre la caracterización fisicoquímica y catalítica de los sistemas mixtos Ce_Eu, se escogió el sólido Ce_Eu(10) por su relevancia en número de vacantes de oxígeno y actividad catalítica, para ser empleado como soporte de nanopartículas de oro. Los resultados de caracterización y actividad catalítica fueron comparados y analizados tomando el sistema Au/CeO₂ como referencia.

5.1 Resultados y discusión

5.1.1 Análisis elemental y área superficial

En la tabla 2.10 se muestra un resumen del contenido de oro, propiedades texturales y tamaños de cristalito promedio (T.C.), tanto del soporte como de la fase metálica, de los catalizadores sintetizados.

Tabla 2.10 Contenido de oro, propiedades texturales y tamaños de cristalito obtenidos para los soportes y catalizadores de oro estudiados

Sólido	Contenido Au (% p/p)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)	T.C. (nm)	
					CeO ₂	Au
CeO ₂	-	69	0,141	76,5	15	-
Ce_Eu(10)	-	84	0,143	62,3	13	-
Au/CeO ₂	1,3	79	0,149	70,9	14	20
Au/Ce_Eu(10)	1,1	86	0,144	61,7	12	16

La cantidad de oro depositada es aproximadamente igual al valor nominal empleado para la síntesis (1 % p/p Au metal), lo que indica la idoneidad del procedimiento de precipitación-depósito para la obtención de catalizadores de oro empelando este tipo de soportes.

Los resultados de área BET, volumen de poro y diámetro de poro obtenidos para los catalizadores no muestran cambios significativos frente a los respectivos soportes. Sólo en el caso del sólido Au/CeO₂ se presenta un ligero incremento en dicho valor (~ 12%) sin modificaciones significativas en el volumen de poro y diámetro de poro.

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los sólidos estudiados se presentan en la figura 2.29. Se puede observar que tanto la estructura cristalina como los tamaños de dominio cristalino promedio de los soportes CeO_2 y $\text{Ce}_x\text{Eu}_{1-x}$ se conservan luego de la deposición del oro (Tabla 2.10).

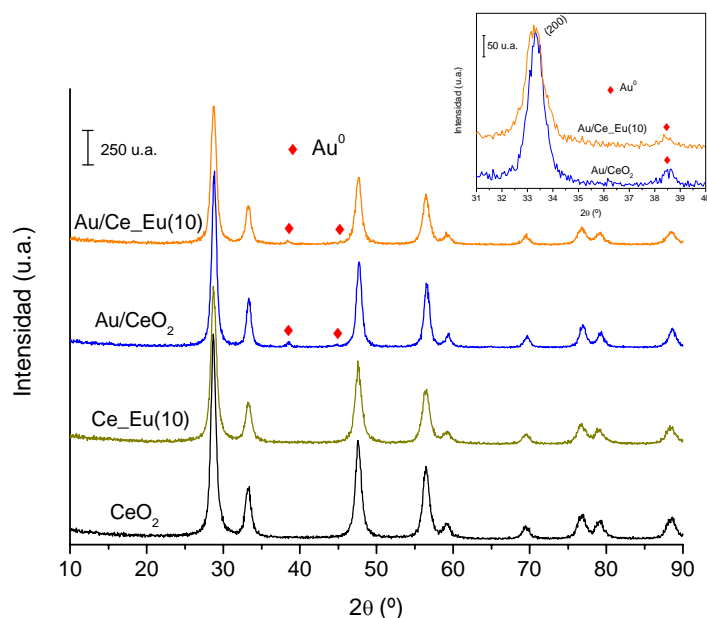


Figura 2.29 Patrones DRX de los soportes y catalizadores de oro estudiados. En el inserto se muestra la zona del patrón de difracción, ampliada entre 31 y 40 °2θ para los catalizadores de oro

Sin embargo, aparecen nuevas reflexiones alrededor de 38,5 y 44,8 °2θ, correspondientes a los planos (111) y (200) del oro metálico (JCPDS No. 04-0784). Aplicando la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño promedio de dominio cristalino de oro, se obtienen valores de 20 y 16 nm para los sólidos Au/CeO_2 y $\text{Au}/\text{Ce}_x\text{Eu}_{1-x}$ respectivamente (tabla 2.10). Aunque en ambos catalizadores el tamaño de dominio de cristal encontrado para el Au es muy similar, la tendencia a disminuir dicho valor en el sólido $\text{Au}/\text{Ce}_x\text{Eu}_{1-x}$ podría asociarse al efecto que genera la presencia de vacantes de oxígeno sobre la dispersión de la fase metálica en este tipo de catalizadores¹⁴.

El tamaño de partícula de oro encontrado en estos materiales es relativamente grande con respecto a lo reportado comúnmente para catalizadores activos de oro^{1,150}. Sin embargo, un tamaño de partícula mayor puede facilitar estudios sobre la dinámica superficial de las especies de oro depositadas (procesos de redispersión), en función a cambios en la atmósfera de reacción y/o modificación superficial del soporte.

5.1.3 Análisis TPR-H₂

La reducibilidad de los soportes CeO₂ y Ce_Eu(10), y los catalizadores de oro correspondientes (Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)), fue analizada a partir de los perfiles de reducción de los materiales. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 2.30-a (para los soportes) y 2.30-b (para los catalizadores de oro). En la tabla 2.11 se muestra un resumen de los valores máximos de temperatura encontrados para los picos de reducción, así como sus respectivos consumos de hidrógeno.

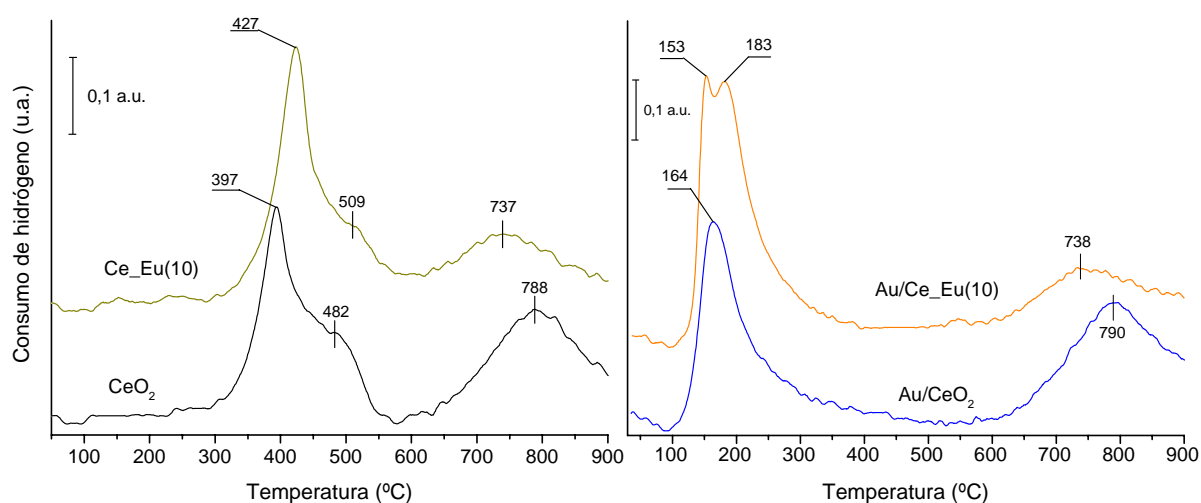


Figura 2.30 Perfiles de reducción obtenidos para: **a)** soportes CeO₂ y Ce_Eu(10); **b)** catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

Como ha sido reportado previamente en la literatura, los soportes catalíticos a base de CeO₂ se caracterizan por presentar dos picos principales de reducción: uno de baja temperatura (LT), por debajo de los 600 °C, atribuido a la reducción de las especies superficiales de oxígeno, y otro de alta temperatura (HT), centrado entre los 700 y 800 °C asociado a la reducción de las especies de oxígeno en el volumen del sólido^{22,151}.

Tabla 2.11 Temperatura de reducción y consumos de hidrógeno obtenidos para los soportes y catalizadores de oro estudiados

Sólido	Posición pico de reducción (°C)		Consumo de H ₂ (μmol/g CeO ₂ .m ²)	
	T _{LT}	T _{HT}	η _{LT}	η _{HT}
CeO ₂	397; 482	788	8,28	6,23
CeEu(10)	427; 509	737	9,53	6,37
Au/CeO ₂	164	790	8,79	8,47
Au/CeEu(10)	153; 183	738	12,27	5,12

En el caso de los soportes estudiados, se puede observar que la temperatura máxima de reducción del pico LT, en el sólido Ce_Eu(10), presenta un valor ligeramente superior al observado en el sólido CeO₂, a la vez que consume una mayor cantidad de hidrógeno durante el proceso (tabla 2.11). Es bien conocido que defectos puntuales tales como vacantes de oxígeno pueden promover la adsorción y disociación de la molécula de H₂^{152,153}. Así, teniendo en cuenta que el soporte Ce_Eu(10) presenta un elevado número de vacantes de oxígeno, principalmente superficiales (sección 4.1.4), la mayor intensidad del proceso de reducción de baja temperatura puede deberse a la interacción entre dichos defectos y las moléculas de H₂ de la fase gaseosa. Por otro lado, la temperatura máxima de reducción del pico HT en el sólido Ce_Eu(10) disminuye significativamente en comparación al sólido CeO₂ (737 °C frente a 788 °C). Esta tendencia puede asociarse con un incremento de la reducibilidad de las especies del volumen del material, debido a una mejora en la movilidad de oxígeno por la presencia del catión dopante en la estructura de la solución sólida junto con la creación de vacantes de oxígeno. En sistemas ternarios tipo Ce-Zr-Pr y Ce-Zr-Nd, se ha reportado un aumento en el número de vacantes de oxígeno debido a la presencia tanto del Pr como del Nd en su estructura. Sin embargo, sólo en los materiales dopados con Pr, la movilidad de oxígeno se vió favorecida debido a que dicho elemento presenta el par redox Pr⁴⁺/Pr³⁺, lo cual no sucede con el Nd³⁺¹⁵⁴. En nuestro caso, la presencia del Eu³⁺ no sólo favorece el incremento en la concentración de vacantes de oxígeno, sino que también promueve la movilidad de oxígeno en la solución sólida (como lo sugieren los resultados de TPR), lo que podría verse relacionado con la posibilidad que tiene el europio de generar un par redox Eu³⁺/Eu²⁺ termodinámicamente estable.

Respecto a los consumos de hidrógeno asociados al proceso de reducción HT, los valores encontrados para ambos soportes son muy similares entre sí (tabla 2.11). Teniendo en cuenta que tales consumos han sido calculados y normalizados en función del área superficial de los materiales, resulta lógico pensar que el proceso de reducción correspondiente a las especies del volumen no se modifique significativamente en ambos soportes.

En el caso de los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10) (figura 2.30-b), el pico HT permanece prácticamente inalterado con respecto a los soportes, mientras que el pico LT presenta un desplazamiento considerable hacia bajas temperaturas, lo cual es indicativo de un incremento en la reducibilidad superficial de oxígeno debido a la presencia del oro¹⁷. En cuanto al pico LT, en el sólido Au/CeO₂ se caracteriza por ser ligeramente asimétrico, centrado a valores de T_{max} = 164 °C, mientras que en el

catalizador Au/Ce_Eu(10) se presenta la superposición de dos picos, con temperaturas máximas de reducción a 153 y 183 °C. En ambos casos, el pico LT muestra una caída suave de la señal con el aumento de la temperatura (cola hacia altas temperaturas), que puede ser asociada con un proceso de reducción complejo debido a la heterogeneidad de la superficie de los catalizadores. De hecho, la diferenciación de dos picos de reducción superpuestos en el catalizador Au/Ce_Eu(10), uno de ellos a más baja temperatura que el observado para el sólido Au/CeO₂, sugiere que la reducción del oxígeno superficial puede ser afectada de manera diferente por la interacción entre las especies reducibles y las vacantes de oxígeno presentes en mayor concentración en el soporte Ce_Eu(10). De esta manera, la reducción superficial del catalizador Au/Ce_Eu(10) resulta notoriamente intensificada a través de un proceso de reducción “escalonado”, en el que la interacción oro-vacantes de oxígeno, y la movilidad de oxígeno en el volumen del material, permiten la fácil reducción de la superficie, junto con una rápida renovación de la misma empleando el oxígeno proveniente de las subredes del sólido. Este proceso se representa gráficamente en la figura 2.31.

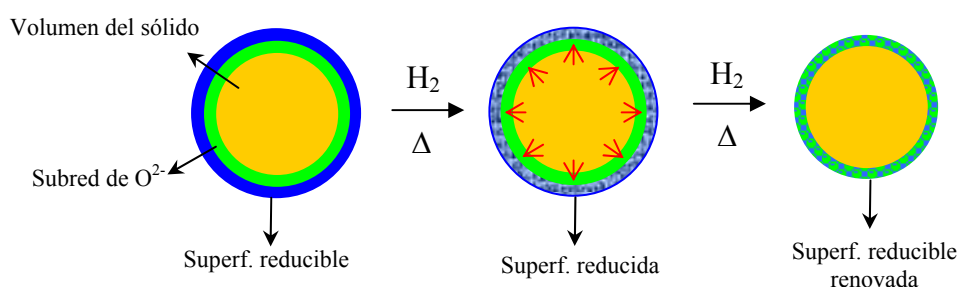


Figura 2.31 Representación gráfica del proceso de reducción “escalonado”, descrito para el catalizador Au/Ce_Eu(10)

El resultado del análisis cuantitativo de los procesos de reducción evaluados en los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10), se encuentran igualmente consignados en la tabla 3.10. Estudios previos sobre catalizadores de oro, soportados en óxido de titanio y óxido de zirconio poco reducibles^{155,156}, mostraron que los procesos de reducción asociados a las especies oxidadas de oro, ocurren en el mismo intervalo de temperaturas que las observadas para el pico LT. Sin embargo, en el caso de los catalizadores estudiados en este trabajo (~1% Au p/p sobre un soporte reducible), el consumo de hidrógeno debido a las especies de oro en estados de oxidación positivos, puede considerarse insignificante comparado al necesario para llevar a cabo la reducción superficial del óxido de cerio.

Para los catalizadores estudiados se observa que, en ambos casos, el proceso de reducción asociado al pico LT consume una cantidad de hidrógeno superior a la calculada para el pico HT. Esta tendencia puede asociarse a un incremento en la reducibilidad superficial de los sólidos, debido a la presencia de nanopartículas de oro^{22,151}. Por otro lado, en el catalizador Au/Ce_Eu(10), el consumo de hidrógeno calculado para el pico de reducción LT es superior al encontrado en el sólido Au/CeO₂. Resultados similares fueron reportados para catalizadores de oro soportados sobre óxido de cerio dopado con metales de tierras raras (Sm³⁺, La³⁺ y Gd³⁺)^{22,25} y correlacionados con efecto que genera la presencia de vacantes de oxígeno sobre la movilidad de oxígeno del soporte, y consecuentemente, los procesos de reducción. De hecho, la disminución en el consumo de hidrógeno del pico HT en el sólido Au/Ce_Eu(10) frente al Au/CeO₂, resalta la intensificación de la reducción superficial de este catalizador, promoviendo que parte de las especies reducibles del volumen pasen a hacer parte del proceso de reducción de su superficie (figura 2.31).

Los análisis TPR de los sistemas estudiados, tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo, muestran claramente el incremento en la reducibilidad del catalizador Au/Ce_Eu(10) debido a un aumento en el número de vacantes de oxígeno, inducidas por la presencia de Eu³⁺ en el soporte. Esta característica debería verse reflejada en ciertas propiedades del catalizador de oro, así como su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación total de CO.

5.1.4 Espectroscopía Raman

La figura 2.32 muestra los espectros Raman obtenidos para los soportes y catalizadores de oro estudiados en esta sección.

En el caso de los catalizadores de oro, la señal Raman atribuida al modo de vibración F_{2g} del óxido de cerio permanece prácticamente inalterada luego del proceso de deposición del oro. Sólo se observa una ligera disminución de su frecuencia de vibración frente a la posición observada en los soportes. Sin embargo, en el sólido Ce_Eu(10), los modos de vibración asignados a la creación de vacantes de oxígeno por la presencia del Eu³⁺ (~532 y 1275 cm⁻¹), son notoriamente afectadas en su intensidad (llegando incluso a desaparecer) cuando se deposita la fase metálica de oro. Este efecto puede interpretarse como el resultado de una interacción directa oro-soporte a través de las vacantes de oxígeno presentes en el sólido Ce_Eu(10), ocasionando el “llenado” de los defectos por la presencia de nanopartículas de oro. Numerosos estudios experimentales y/o teóricos han establecido que la interacción del

oro con la superficie de un soporte se ve energéticamente favorecida a través de las vacantes de oxígeno, modificando las propiedades electrónicas del metal depositado, así como su dispersión³²⁻⁴⁰.

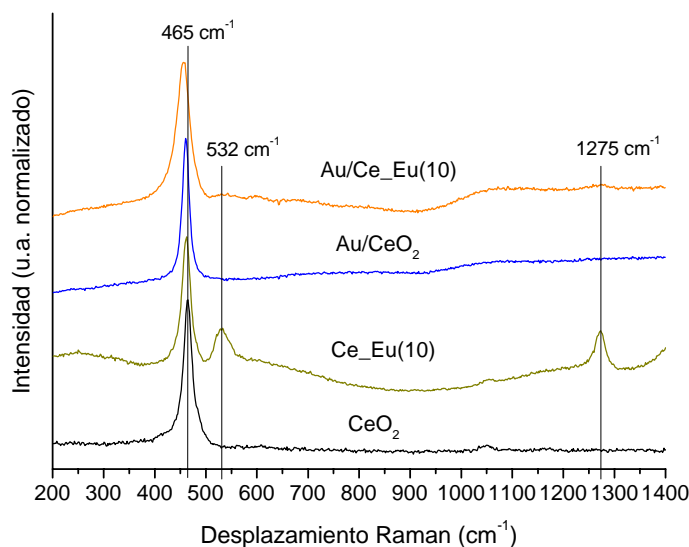


Figura 2.32 Espectros Raman obtenidos para los soportes CeO₂ y Ce_Eu(10), y los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

De esta manera, cuando se pone en contacto el soporte con la solución de oro durante el proceso de precipitación-depósito, un átomo individual de Au puede ocupar una vacante de oxígeno, actuando como centro de nucleación para el crecimiento de un cluster de oro. Como consecuencia, el modo vibracional en el espectro Raman, generado por la presencia de defectos en la red cristalina del material, tiende a desaparecer debido al efecto de “llenado” de la vacante. Sánchez y col.¹⁵⁷ describieron este efecto como “metal nesting” en su modelo de interacción fuerte metal-soporte a través de vacantes de oxígeno, para átomos de metales como Rh, Ir, Pd y Pt en contacto directo con estructuras tipo fluorita y casiterita.

Como fue descrito en la sección 5.1.2 de este capítulo, el menor tamaño de cristal de oro calculado para el catalizador Au/Ce_Eu(10) frente al Au/CeO₂, podría correlacionarse con una mayor dispersión de la fase metálica, inducida por la presencia de una alta concentración de vacantes de oxígeno en el soporte Ce_Eu(10), y su interacción con el oro.

A la luz de los resultados presentados y discutidos en esta sección, una evidencia adicional de la interacción entre las nanopartículas de oro y la superficie de un óxido de cerio dopado, a través de las vacantes de oxígeno, se pone de manifiesto empleando como herramienta la espectroscopía Raman. La naturaleza química específica de dicha interacción va más allá de las posibilidades de esta técnica vibracional. Sin embargo, por medio de un análisis Raman

“in situ”, es posible obtener información sobre la estabilidad de la interacción oro-soporte, dependiendo de factores tales como la atmósfera y temperatura de reacción.

Antes de presentar y discutir los resultados obtenidos del análisis Raman “in situ”, la homogeneidad superficial de los materiales considerados (Ce_Eu(10) y Au/Ce_Eu(10)) se evaluó llevando a cabo un barrido en línea (mapping) de espectros Raman sobre una zona de la muestra de 100 μm de longitud. Los espectros obtenidos para el soporte Ce_Eu(10) y el catalizador Au/Ce_Eu(10) se presentan en las figuras 2.33 y 2.34 respectivamente.

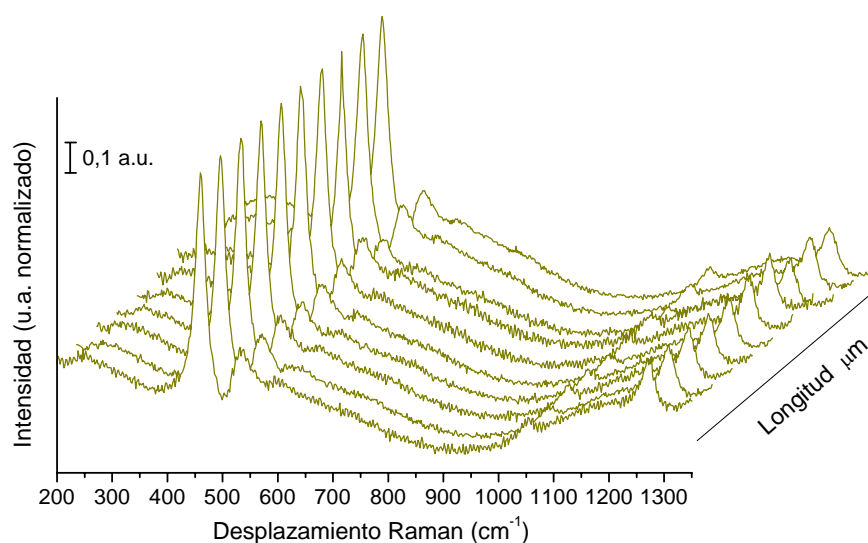


Figura 2.33 Análisis “mapping” por espectroscopía Raman del soporte Ce_Eu(10), en función de la longitud

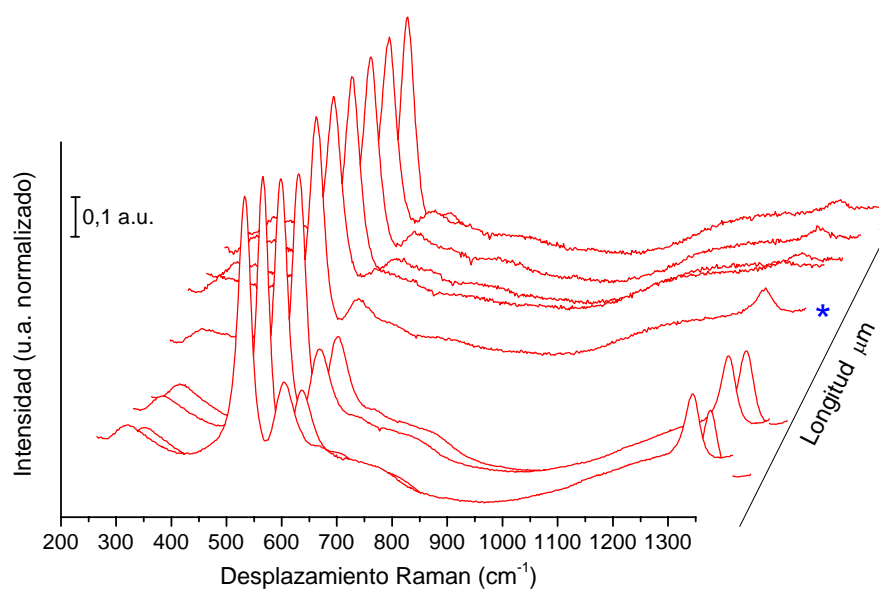


Figura 2.34 Análisis “mapping” por espectroscopía Raman del catalizador Au/Ce_Eu(10), en función de la longitud

En el caso del soporte Ce_Eu(10), la relación de áreas obtenida a partir de los espectros de la figura 2.33 entre el modo de vibración F_{2g} del óxido de cerio y la señal a 532 cm^{-1} , de vacantes de oxígeno, es prácticamente constante a lo largo de la región analizada (ver figura 2.35). Este resultado indica una buena homogeneidad de las características superficiales del soporte Ce_Eu(10), teniendo en cuenta que la relación de áreas A_{532}/A_{465} puede estar influenciada por un conjunto de factores tales como el contenido de europio, tamaño de partícula, cambios en las propiedades de absorción óptica, presencia de defectos, etc.¹⁰¹. Sin embargo, en los espectros Raman obtenidos a partir del análisis de barrido en línea sobre el catalizador Au/Ce_Eu(10), la relación A_{532}/A_{465} calculada cambia significativamente a lo largo de la región analizada (figura 2.35).

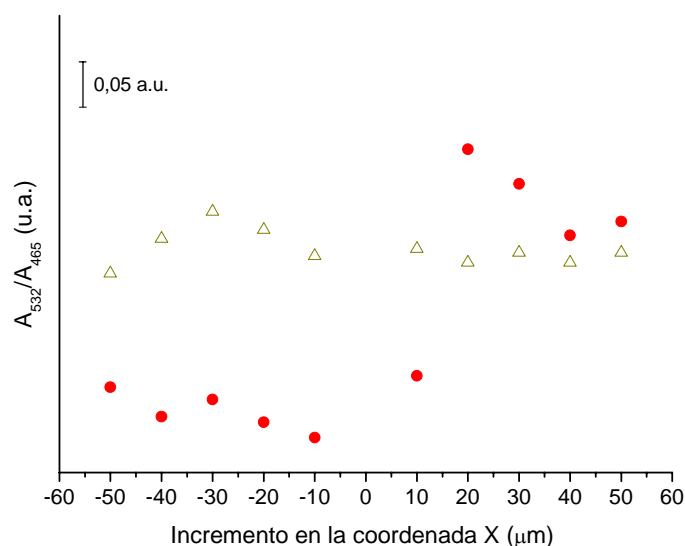


Figura 2.35 Variación de la relación A_{532}/A_{465} en función de la longitud de muestra analizada.
Soporte Ce_Eu(10) ● y catalizador Au/Ce_Eu(10) Δ

Esta observación pone de manifiesto una distribución irregular de vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador, lo que puede asociarse de igual manera a una distribución heterogénea de las nanopartículas de oro sobre el soporte. De hecho, las imágenes obtenidas empleando el microscopio óptico, acoplado al equipo Raman, muestran zonas de diferente contraste en el sólido Au/Ce_Eu(10) (figura 2.36). Las zonas más oscuras se caracterizan por presentar una relación de áreas A_{532}/A_{465} muy baja, evidenciando un bajo contenido de vacantes de oxígeno, mientras que las zonas más claras muestran una relación de áreas A_{532}/A_{465} cercana a la obtenida para el soporte Ce_Eu(10). Por lo tanto, y teniendo en cuenta la interacción oro-soporte a través de las vacantes de oxígeno, las zonas claras visibles en el

catalizador Au/Ce_Eu(10) pueden ser consideradas pobres en oro, mientras que las zonas mas oscuras poseen una concentración mayor del metal.

Considerando las observaciones anteriormente expuestas, los análisis Raman “in situ” se llevaron a cabo en una zona de la muestra de coloración intermedia, donde es posible evaluar los cambios en el número de vacantes de oxígeno en función a la atmósfera empleada y la temperatura, así como el efecto sobre la interacción oro-vacante. En la figura 2.34 se resalta con un asterisco un espectro representativo de dicha área.

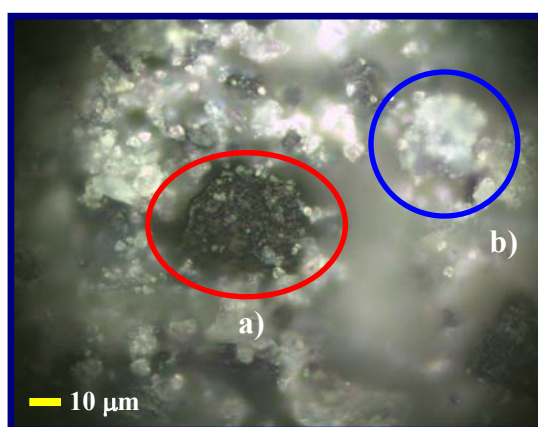


Figura 2.36 Imagen de la superficie de la muestra Au/Ce_Eu(10) obtenida con el microscopio óptico, acoplado al equipo Raman. a) Zona rica en Au y b) zona empobrecida en Au

Las figuras 2.37 y 2.38 muestran la evolución de la relación de áreas A_{532}/A_{465} en función de la temperatura, para los sólidos Ce_Eu(10) y Au/Ce_Eu(10) respectivamente.

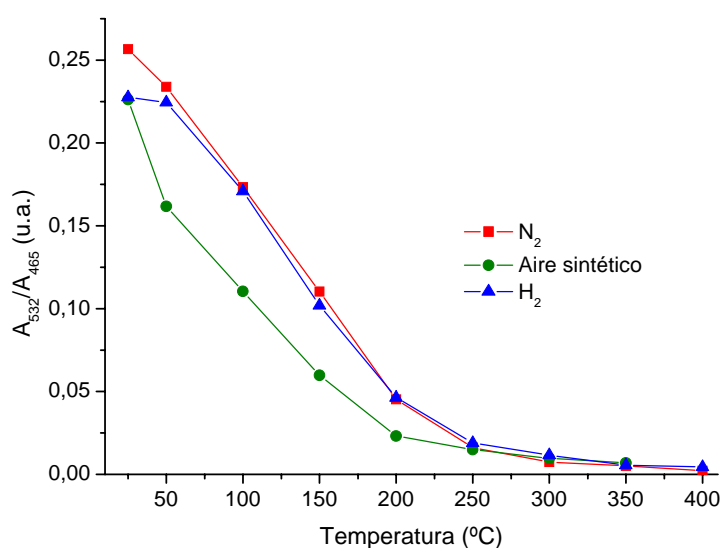


Figura 2.37 Relación entre el número de vacantes de oxígeno (A_{532}/A_{465}) y la temperatura para el sólido Ce_Eu(10), empleando diferentes atmósferas

Para los dos materiales, fueron empleadas tres atmósferas diferentes: N₂, H₂ y aire sintético (A.S.). En el caso del soporte Ce_Eu(10), la relación A₅₃₂/A₄₆₅ decrece con el incremento de la temperatura, para cada una de las atmósferas de reacción empleadas. Tendencias similares fueron descritas previamente por Pu y col.¹⁰¹ en estudios Raman “in situ” llevados a cabo sobre una solución sólida Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-δ} en presencia de O₂, He y H₂. Para estos autores, la disminución de la relación de áreas entre la señal Raman de vacantes de oxígeno y el modo de vibración F_{2g} del CeO₂, tiene que ver con cambios en el contenido superficial de Pr, debido a un proceso de redistribución del catión dopante por efecto de la temperatura. En la sección 4.1.4 del presente capítulo, se estableció que la tendencia decreciente en la relación A₅₃₂/A₄₆₅ cuando incrementa el contenido de Eu₂O₃ en los sistemas mixtos Ce_Eu, puede ser atribuida al efecto negativo generado por el enriquecimiento superficial de Eu en los soportes (corroborado por XPS, sección 4.1.5), lo cual modifica sus propiedades de absorción óptica. En este caso, el efecto negativo de la temperatura sobre la concentración de vacantes de oxígeno en el soporte Ce_Eu(10) es claro, independientemente de la atmósfera empleada, y podría correlacionarse con la migración de cationes Eu³⁺ a la superficie de la solución sólida por efectos térmicos. Esta situación afecta enormemente la relación A₅₃₂/A₄₆₅, a pesar de que se espera un incremento en el contenido de vacantes de oxígeno en el sólido a causa del tratamiento térmico, especialmente en presencia de una atmósfera reductora.

Por otro lado, aunque el efecto de la naturaleza de la atmósfera gaseosa sobre la relación A₅₃₂/A₄₆₅ es muy similar en el sólido Ce_Eu(10), se observan algunas diferencias principalmente cuando se utiliza A.S. en el medio. Bajo esta atmósfera, la relación A₅₃₂/A₄₆₅ presenta valores inferiores a los observados en presencia de N₂ y H₂, para temperaturas entre 50 y 200 °C. Esto quiere decir que la concentración de vacantes de oxígeno del soporte se modifica en mayor proporción cuando hay oxígeno presente en la atmósfera de tratamiento. Esta observación puede interpretarse teniendo en cuenta las posibles interacciones que se generan entre la superficie y la atmósfera gaseosa durante el proceso de calentamiento, y que podrían afectar la concentración de vacantes. Así, cuando se emplea A.S. durante el tratamiento térmico, la presencia de oxígeno en el medio podría modificar principalmente dos procesos asociados a la generación de vacantes de oxígeno: i) la cinética de salida de oxígeno de la estructura del óxido por efecto de la temperatura, y ii) el proceso de reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺ en la red cristalina. Cuando el N₂ ó el H₂ se encuentran presentes en el medio, estos dos procesos no deberían verse afectados, al menos en forma negativa.

En el caso del catalizador Au/Ce_Eu(10) (figura 2.38), la evolución y modificación de la relación A_{532}/A_{465} es diferente en función de la temperatura y la atmósfera, frente a lo observado en el soporte.

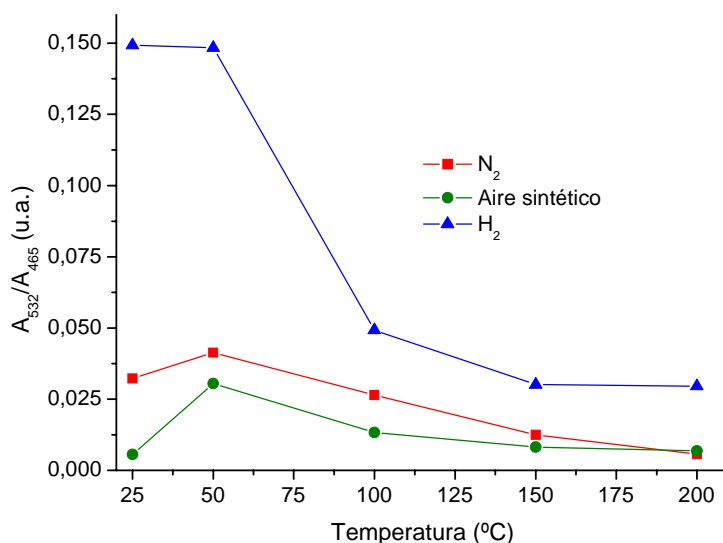


Figura 2.38 Relación entre el número de vacantes de oxígeno (A_{532}/A_{465}) y la temperatura para el catalizador Au/Ce_Eu(10), empleando diferentes atmósferas

Como se expuso anteriormente, las relaciones A_{532}/A_{465} obtenidas para este material son mas bajas a las observadas en el sólido Ce_Eu(10), debido a que la presencia de oro disminuye significativamente la señal Raman asociada a la formación de vacantes de oxígeno.

Para dicho catalizador, la concentración de vacantes es mayor en presencia de H₂, seguido por N₂, y finalmente en A.S., en todo el intervalo de temperaturas analizadas. Con el incremento de la temperatura, la variación de la relación A_{532}/A_{465} es mucho menos marcada que en el caso del soporte, especialmente en presencia de N₂ y A.S., donde se observa un ligero incremento de su valor alrededor de los 50 °C. Teniendo en cuenta que la información obtenida empleando el láser de 532,14 nm proviene principalmente de la superficie del material (sección 4.1.4), la presencia del oro podría dificultar el análisis de las modificaciones superficiales inducidas por el tratamiento térmico, como fue discutido para el sólido Ce_Eu(10). Sin embargo, de los resultados presentados en la figura 2.38, es claro que la presencia de hidrógeno en el medio promueve la creación y estabilización de vacantes de oxígeno en comparación con las demás atmósferas evaluadas. Así, la presencia de hidrógeno provee una atmósfera reductora sobre el catalizador de oro, facilitando la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, e incrementando el contenido de vacantes de oxígeno. Por otra parte, como fue establecido de los análisis TPR (sección 5.1.3), tanto la presencia de Eu³⁺ en el soporte, como

de Au en el catalizador, promueven la reducibilidad del material. En analogía con otros metales nobles, el oro metálico puede activar la molécula de hidrógeno que, por efecto Spillover sobre el soporte, favorece la reducción del óxido de cerio, aún a bajas temperaturas¹⁵⁸. Por otro lado, la reducibilidad del soporte puede mejorarse gracias a las sustituciones en la red del Eu^{3+} , lo que conlleva a la formación de vacantes e incremento en la movilidad de oxígeno¹⁷. El incremento en el número de vacantes de oxígeno en el soporte puede verse acompañado de cambios en la distribución del oro sobre la superficie del catalizador, debido a una disminución de la energía de interacción oro-soporte a través de las vacantes de oxígeno. En tal sentido, sobre un catalizador Au/CeO₂, Romero-Sarria y col.¹⁵⁹ han establecido mediante estudios DRIFTS “in situ” que una reducción profunda de la superficie de catalizador (creación de vacantes de oxígeno), inducida por la atmósfera de reacción, provoca cambios en la dispersión de oro, además de la migración de átomos de oxígeno del volumen del sólido a la superficie, generando especies oxidadas. Este resultado fue corroborado mediante análisis DRX del catalizador tras la reacción de oxidación de CO, donde se observó una pérdida en intensidad de todas las reflexiones asociadas al oro metálico, indicando la disminución en el tamaño de partícula del mismo. Por otro lado, la redispersión del oro podría verse igualmente influenciada por el grado de hidroxilación de la superficie del catalizador. En tal sentido, la competencia entre grupos hidroxilo y nanopartículas de oro por las vacantes de oxígeno conllevaría cambios en la dispersión del oro durante la reacción^{33,160}. Esto es, el incremento de la temperatura a lo largo del test catalítico puede conducir a la dehidroxilación parcial de la superficie, liberando las vacantes y permitiendo que la interacción oro-vacante favorezca la dispersión de la fase metálica. Goguet y col.¹⁶¹ establecieron la redispersión del oro bajo condiciones de reacción para catalizadores de oro soportados sobre carbón. Empleando técnicas de análisis como DRX, TEM y EXAFS, estos autores encontraron que el tamaño de partícula del oro se modifica durante el periodo inicial de la reacción (carbonilación de metanol en presencia de yoduro de metilo), y correlacionaron el periodo de inducción del catalizador con el tiempo necesario para alcanzar el tamaño de partícula de oro más activo para el proceso catalítico.

Con el fin de establecer el grado de modificación del tamaño de partícula del oro en el catalizador, dependiendo de la atmósfera y la temperatura de reacción empleadas, se llevaron a cabo estudios DRX “in situ” sobre el sólido Au/Ce_Eu(10), desde temperatura ambiente hasta 400 °C, empleando una atmósfera oxidante (aire sintético) ó reductora (H₂). Los

patrones de difracción obtenidos de dicho estudio se presentan en las figuras 2.39 y 2.40 para aire sintético e hidrógeno respectivamente.

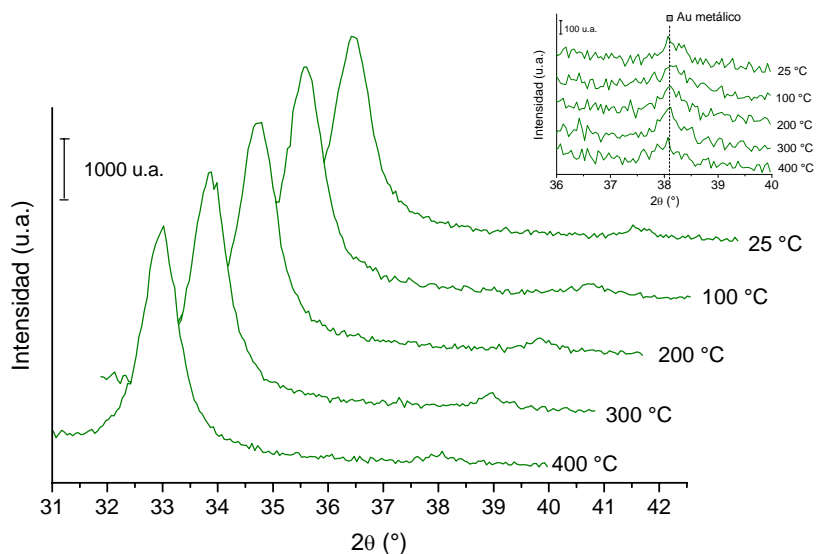


Figura 2.39 Patrones DRX del catalizador Au/Ce_Eu(10), obtenidos a diferentes temperaturas y en presencia de aire sintético. El inserto corresponde a la ampliación del patron en la zona del oro.

En presencia de una atmosfera oxidante, la reflexión del patrón DRX asociada a la fase metálica de oro (alrededor de $38,5^\circ 2\theta$), no se afecta notoriamente con el incremento de la temperatura. Sin embargo, cuando se intercambia el aire sintético por hidrógeno en la cámara DRX (figura 2.40), se observa que la intensidad del patrón de difracción del oro disminuye, cerca de desaparecer, en todo el intervalo de temperaturas analizadas.

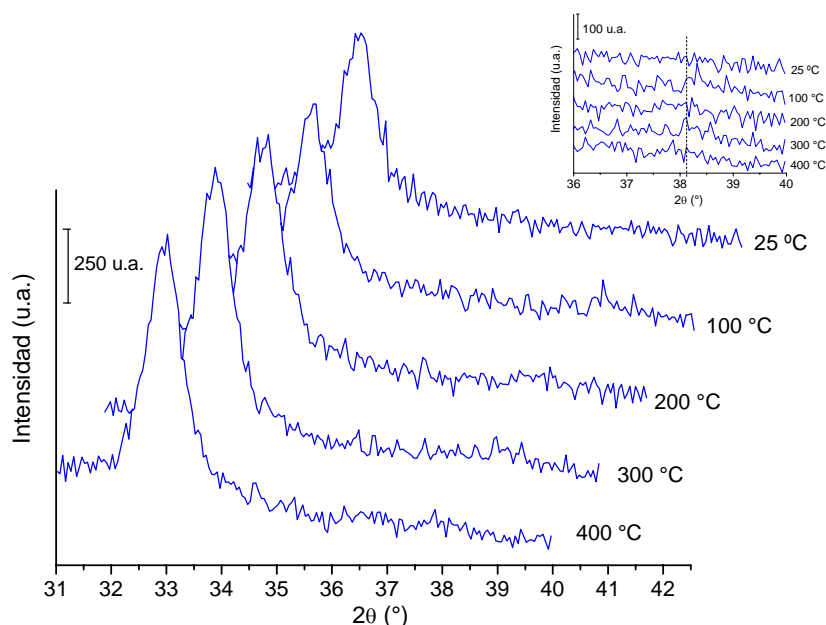


Figura 2.40 Patrones DRX del catalizador Au/Ce_Eu(10), obtenidos a diferentes temperaturas y en presencia de hidrógeno. El inserto corresponde a la ampliación del patron en la zona del oro.

Este resultado indica que, en presencia de hidrógeno, la dispersión del oro en el catalizador Au/Ce_Eu(10) se incrementa debido a la rotura y redispersión de las partículas metálicas iniciales, lo cual correlaciona con los resultados previamente reportados en la literatura^{159,161}. Cuando se sustituye la atmósfera de reacción nuevamente por aire sintético, los patrones de difracción debidos a la presencia del oro metálico reaparecen, recobrando su posición e intensidad. Esto indica que el proceso de redispersión del metal en la superficie del sólido es completamente reversible.

A la luz de los resultados presentados en esta sección, especialmente los obtenidos de los análisis Raman y DRX “in situ”, se hace evidente que la interacción oro-soporte en el sistema Au/Ce_Eu(10) es dinámica, y depende enormemente del número de vacantes de oxígeno presentes en el material. De esta manera, bajo atmósfera de hidrógeno, un incremento en la concentración de vacantes de oxígeno (inherente a la reducibilidad propia del material) es acompañado de la redispersión del oro sobre el catalizador. Por otro lado, la presencia del oxígeno provoca un proceso de “curado” de las vacantes, impidiendo la modificación del tamaño de partícula del oro, y/o alterando el grado de interacción con el soporte, lo cual se ve reflejado en la reversibilidad del proceso de redispersión. Esta característica podría asociarse a la mejora de la interacción oro-oro (especies metálicas y/o iónicas) frente a la interacción de la fase metálica con la superficie del sólido, cuando la asociación oro-soporte, energéticamente favorable a través de las vacantes de oxígeno, desaparece. Todos estos cambios ocurren sobre el catalizador Au/Ce_Eu(10), incluso a temperatura ambiente.

5.1.5 Espectroscopía DRUV-Vis

Los espectros UV-Vis de los catalizadores de oro considerados en esta sección se presentan en la figura 2.41.

Como puede observarse, ambos catalizadores muestran una estructura similar en el espectro de absorción, con bandas ubicadas alrededor de los 215, 260, 296 y 550 nm. Trabajos reportados en la literatura sobre la caracterización electrónica de especies de oro soportadas en diversos óxidos indican que la banda a 215 nm puede ser atribuida a la presencia de especies de oro oxidadas (Au^{3+} y/o Au^{1+}), mientras que las bandas ubicadas entre los 250 y 400 nm pueden deberse a la formación de pequeños clusters de oro, ya sea cargados positivamente ó en estado neutro (Au_n^{m+} ó Au_n^0)¹⁶²⁻¹⁶⁴. Sin embargo, en el caso de los materiales estudiados en esta sección, la banda de absorción ubicada alrededor de los 296 nm puede atribuirse principalmente a la superposición de las bandas de transferencia de carga O^{2-}

→ Ce^{4+} y las transiciones interbanda reportadas para el CeO_2 ¹¹⁶, mientras que las bandas por debajo de dicho valor, pueden superponerse con las bandas de absorción propias del soporte.

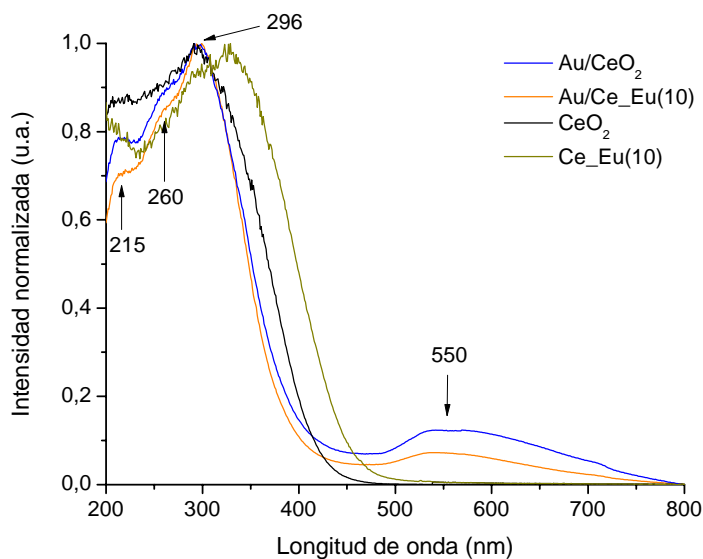


Figura 2.41 Espectros UV-Vis obtenidos para los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

Por otra parte, la banda ancha, centrada alrededor de los 550 nm ha sido ampliamente reportada para nanopartículas de oro soportado, y corresponde con la resonancia superficial del plasmón asociado a las nanopartículas de oro metálico. Este fenómeno se debe a una oscilación colectiva de los electrones de conducción del Au en respuesta a la excitación óptica y puede verse afectada por factores tales como la dispersión del metal, el tamaño y forma de las partículas, y las propiedades dieléctricas del material que las rodea^{165,166}. Por lo tanto, se puede decir que en ambos catalizadores existe la presencia de especies metálicas de oro que coexisten con especies oxidadas de dicho metal. La presencia de especies de Au en diferentes estados de oxidación sobre soportes de CeO₂ ha sido ampliamente reportada para este tipo de catalizadores, sintetizados por el método de precipitación-depósito^{15,16,130,166}.

En ambos catalizadores, tanto el número como la posición de las bandas de absorción no presentan grandes diferencias entre sí. Sin embargo, en el sólido Au/Ce_Eu(10) se puede apreciar que la banda de 550 nm es de menor intensidad que la observada para el catalizador Au/CeO₂. Teniendo en cuenta los resultados anteriormente discutidos sobre la mejora de la interacción oro-soporte a través de las vacantes de oxígeno, dicha condición, especialmente favorecida en el sistema Au/Ce_Eu(10), podría afectar la magnitud del efecto de resonancia del conjunto de electrones de la banda de conducción del oro metálico, dada la fuerte interacción de la partícula metálica con las vacantes de oxígeno. Por otro lado, dicha banda de absorción puede verse igualmente afectada por el tamaño de las nanopartículas de oro,

disminuyendo su intensidad con la disminución en el tamaño de partícula¹⁶⁷. Como se estableció a partir de la ecuación de Scherrer, el tamaño de dominio de cristal de Au en el catalizador Au/Ce_Eu(10) es menor que en el sólido Au/CeO₂, lo cual se relaciona con el mayor número de centros de nucleación (vacantes de oxígeno) presentes en el soporte Ce_Eu(10).

Así, la mejora de la interacción oro-soporte a través de las vacantes de oxígeno claramente modifica las propiedades electrónicas de las nanopartículas de oro depositadas, ya sea debido al intercambio electrónico entre el oro y la vacante, y/o a la dispersión de la fase metálica, promovida igualmente por la presencia de dichos defectos puntuales.

5.1.6 Análisis XPS nivel Au 4f

Los sólidos objeto de estudio, Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10), fueron estudiados por XPS con objeto de determinar las especies de oro presentes en dichos catalizadores.

En la figura 2.42 se presentan los espectros XPS obtenidos para el nivel Au 4f de los materiales estudiados, y su respectiva deconvolución*. Dependiendo del soporte analizado, el nivel Au 4f presenta un número y posición de picos diferente (tabla 2.12).

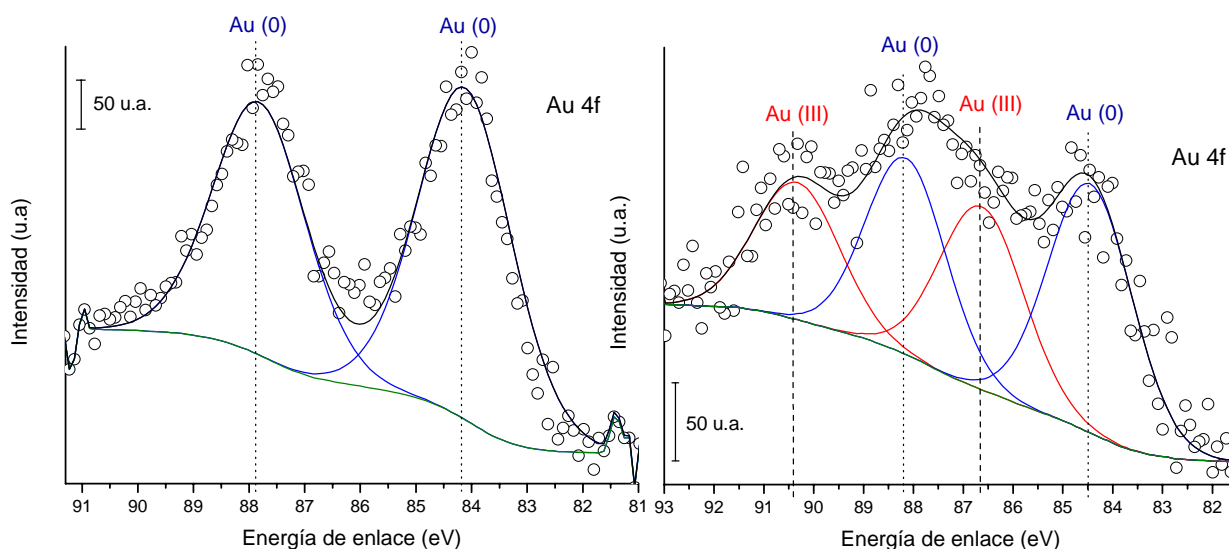


Figura 2.42 Espectros XPS obtenidos para el nivel Au 4f de los sólidos **a)** Au/CeO₂ y **b)** Au/Ce_Eu(10)

En el caso del sólido Au/CeO₂ (figura 2.42-a)) se observan dos picos intensos, ubicados en 84,1 y 87,8, característicos de Au en fase metálica¹⁶⁸⁻¹⁷⁰.

*Software: CasaXPS; Relación I(Au 4f_{5/2}):I(Au 4f_{7/2}) = 3:4 ; Constante de acoplamiento Au 4f_{5/2} - Au 4f_{7/2} = 3,7 eV ; Anchura máxima de pico a altura media : 1,9-2 eV; Forma de pico: Gaussiana-Lorentziana 15%

Tabla 2.12 Energías de enlace obtenidas para los componentes del nivel Au 4f de los sólidos estudiados

Sólido	Energía de enlace (eV)	
	4f _{7/2}	4f _{5/2}
Au/CeO ₂	84,1	87,8
Au/Ce_Eu(10)	84,4	88,1
	86,6	90,3

Por otro lado, el espectro XPS del nivel Au 4f obtenido para el sólido Au/Ce_Eu(10) (figura 2.42-b)) se caracteriza por ser mucho más complejo, con señales más anchas y de menor intensidad, frente al analizado previamente para el catalizador Au/CeO₂. De esta manera, la deconvolución de la señal se llevó a cabo teniendo en cuenta la presencia de dos especies de Au diferentes. Los picos establecidos a 84,4 y 88,1 pueden ser atribuidos a la presencia de oro metálico en la superficie del material como componente mayoritario, con un desplazamiento de 0,4 eV con respecto a los picos observados en el sólido Au/CeO₂ para el Au⁰. En tal sentido, trabajos llevados a cabo sobre catalizadores de Au soportado, establecieron que el desplazamiento de los picos Au 4f hacia valores mayores de energías de enlace puede ser explicado no sólo por la presencia de especies catiónicas de Au, sino por efectos de estado final, inducidos por el tamaño de la partícula de oro^{168,171,172}. En catalizadores de Au/TiO₂, dicho efecto es responsable del desplazamiento positivo de 0,6 á 0,9 eV de la energía de enlace de los picos Au 4f, frente a lo comúnmente reportado para el oro metálico^{173,174}. Así, teniendo en cuenta que el tamaño de dominio de cristal de Au calculado por DRX para el sólido Au/Ce_Eu(10) es inferior al observado en el catalizador Au/CeO₂ (tabla 2.10), el efecto de estado final asociado al tamaño de partícula podría ser responsable del desplazamiento de la señal XPS de Au⁰. Este resultado puede correlacionarse de igual manera con la menor resonancia del plasmón de Au observada en el sólido Au/Ce_Eu(10) frente al sólido Au/CeO₂, teniendo en cuenta los datos anteriormente discutidos mediante espectroscopía UV-Vis (sección 5.1.5).

Por otro lado, la presencia de dos componentes adicionales a valores de energía de 86,6 y 90,3 eV sugiere la presencia de especies de oro oxidadas en el catalizador¹⁷⁵, confirmando lo discutido en la sección anterior por medio de la espectroscopía UV-Vis. Existen múltiples reportes en la literatura sobre la presencia de Au^{δ+} en este tipo de catalizadores^{14,17,18,176-178}, no obstante, en estudios llevados a cabo por XPS, se estableció que los picos desplazados ~2,0 eV por encima de las señales características de Au⁰, corresponden a especies de Au³⁺^{17,18,176,177}. Por lo tanto, en el catalizador Au/Ce_Eu(10), existe una clara contribución de

especies Au^{3+} en superficie, frente a las especies Au^0 , justificando de esta manera el claro ensanchamiento de la señal.

En su conjunto, los resultados del análisis por espectroscopía XPS del nivel Au 4f realizado sobre los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10) muestran que, a pesar de que en ambos sólidos predomina la presencia de Au^0 , la existencia de Au^{3+} es igualmente evidente en el caso del sólido Au/Ce_Eu(10). Este resultado implica una dinámica de transferencia de carga Au-soporte mucho más activa en dicho material, favorecida probablemente por la presencia de vacantes de oxígeno y/o las especies de Eu^{3+} en la estructura de la solución sólida. Trabajos realizados sobre catalizadores de Au soportados en CeO₂ modificado con lantano, muestran que la presencia del catión dopante puede favorecer la estabilización de especies catiónicas de Au, aun en condiciones de reacción^{17,177}. Estudios llevados a cabo por Arena y col.²⁰ sobre catalizadores de Au/CeO₂ muestran que, dependiendo el método de preparación del sólido, la presencia de especies Au^{3+} altamente dispersas implica una mejora en la reducibilidad del material pero, como consecuencia de una fuerte interacción con el soporte, también una difícil reducción de la fase activa. Estas observaciones correlacionan con los resultados obtenidos a partir del análisis TPR-H₂ del sólido Au/Ce_Eu(10) presentados y discutidos en la sección 5.1.3.

La transferencia de carga de la vacante de oxígeno hacia las nanopartículas de Au generando especies $\text{Au}^{\delta-}$ no pudo ser establecida a partir de los espectros XPS. Sin embargo, la complejidad del espectro XPS del nivel 4f del Au obtenido para el sólido Au/Ce_Eu(10), sugiere que la modificación en las propiedades electrónicas de la partícula de oro puede deberse principalmente a la formación de complejos Au-vacante de oxígeno, teniendo en cuenta que dicha interacción es altamente favorecida en este tipo de materiales (sección 5.1.4).

5.1.7 Actividad catalítica. Oxidación total de CO

En la figura 2.43 se observan las curvas de conversión de CO en función de la temperatura obtenidas para los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10). Los sólidos fueron pretratados en una atmósfera oxidante ó reductora como paso previo a la reacción de oxidación de CO (tratamiento de activación). Cuando los catalizadores fueron activados en presencia de oxígeno, el sólido Au/CeO₂ presenta una actividad catalítica superior al Au/Ce_Eu(10), alcanzando un 100% de conversión de CO a temperaturas inferiores.

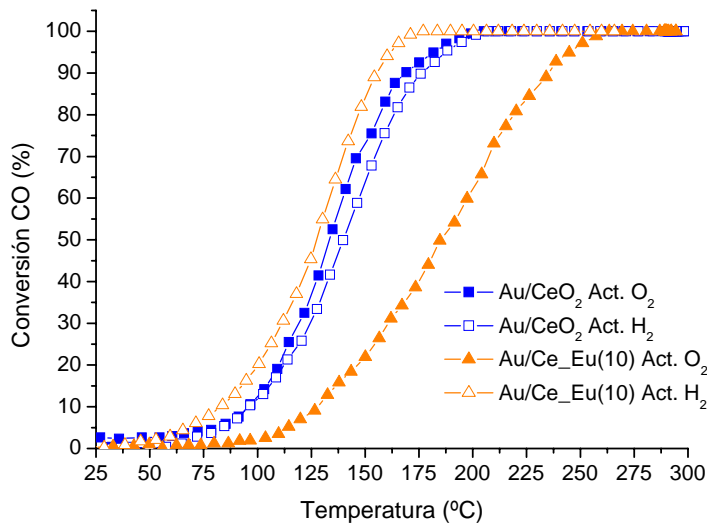


Figura 2.43 Actividad frente a la reacción de oxidación total de CO de los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10). Símbolos rellenos, activación en oxígeno; símbolos vacíos, activación en hidrógeno.

A partir de los datos presentados y discutidos en la sección 4 del presente texto, se concluyó que la formación de soluciones sólidas tipo Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} implican un incremento en el contenido de vacantes de oxígeno, que a su vez favorecen la actividad catalítica del soporte frente a la reacción de oxidación total de CO. Sin embargo, en el caso de los catalizadores de oro, los resultados de actividad no muestran una tendencia análoga a los soportes, encontrando que el sólido Au/Ce_Eu(10) es menos activo que el catalizador de referencia Au/CeO₂, a pesar de que ambos materiales presentan propiedades similares (tamaño de partícula de oro, estructura cristalina, área superficial).

Teniendo en cuenta que en el catalizador Au/Ce_Eu(10) la interacción oro-soporte se favorece a través de las vacantes de oxígeno (puesto de manifiesto por espectroscopía Raman), su actividad catalítica, relativamente baja, podría atribuirse a dos causas fundamentales: **a)** la pérdida de sitios activos en el soporte (vacantes de oxígeno) debido a la presencia de especies de oro interactuando con la superficie del material, y **b)** los posibles cambios electrónicos inducidos sobre las partículas de oro en interacción directa con las vacantes de oxígeno de la superficie del sólido. Respecto a la consideración **a)**, resultados similares han sido reportados para la oxidación de CO, a temperatura ambiente, sobre catalizadores tipo Au_n/TiO₂, preparados por deposición del metal sobre monocristales de rutilo (110)¹⁷⁹. Para estos sistemas, una baja actividad sobre pequeños clusters de oro (Au_n para n = 1 y 2) fue correlacionada con un efecto de bloqueo de los sitios activos del soporte, debido a la presencia de especies Au⁺ interactuando fuertemente con la superficie. Por otro lado, referente

a la consideración **b**), se ha establecido que sobre las vacantes de oxígeno (sitios ricos en electrones), las partículas de oro depositadas presentan una densidad electrónica elevada, lo cual modifica sus propiedades de adsorción. Sin embargo, teniendo en cuenta la diversidad de reportes presentados en la literatura, no existe un consenso claro respecto al papel de la carga del oro en este tipo de catalizadores. Por ejemplo, algunos estudios llevados a cabo sobre sistemas de Au/CeO₂, para la identificación de las especies activas en la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), han establecido la participación de nanopartículas de oro en contacto directo con vacantes de oxígeno, asumiendo la presencia de especies Au^{δ-}^{36,39,180}. No obstante, estudios llevados a cabo mediante técnicas como CO-TPD, XPS y cálculos DFT, establecen que la interacción del CO con un átomo de oro unido a una vacante, es relativamente débil¹⁸¹⁻¹⁸³. Este resultado ha sido explicado como una consecuencia de la transferencia de carga negativa de la vacante de oxígeno a los átomos de oro, y que se ve reflejado en el debilitamiento del componente σ en el enlace CO-Au. En algunos casos, dicha tendencia ha sido igualmente asociada con el tamaño del cluster de oro en el catalizador¹⁸³. Así, en el sólido Au/Ce_Eu(10) estudiado en este trabajo, una débil adsorción del CO sobre las partículas de oro implicaría una baja reactividad del catalizador frente a la reacción de oxidación total de CO, a la vez que la reactividad de las vacantes de oxígeno del soporte se ve desfavorece por su interacción con la fase metálica.

Por otro lado, cuando los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10) son pretratados en presencia de hidrógeno, la actividad del sólido Au/Ce_Eu(10) mejora significativamente con respecto a lo observado, bajo las mismas condiciones, para el sólido Au/CeO₂ (figura 2.43). Con el objetivo de expresar dichos resultados cuantitativamente, en la tabla 2.13 se presentan los valores de T₅₀ y T₁₀₀, correspondientes a la temperatura en la cual los catalizadores alcanzan un 50 y 100 % de conversión de CO, respectivamente.

Tabla 2.13 Parámetro de evaluación catalítica para la reacción de oxidación total de CO

Sólido	Atmosf. de activación	T ₅₀	ΔT_{50}	T ₁₀₀	ΔT_{100}
		(°C)			
Au/CeO ₂	O ₂	134	+ 6	196	+ 4
	H ₂	140		200	
Au/Ce_Eu(10)	O ₂	185	- 57	252	- 82
	H ₂	128		170	

Mientras que en el sólido Au/CeO₂ la diferencia en los valores de T₅₀ y T₁₀₀ (ΔT_{50} y ΔT_{100}), dependiendo de la atmósfera de activación, es muy pequeña (6 y 4 °C respectivamente), para

el catalizador Au/Ce_Eu(10), estos valores disminuyen alrededor de 57 y 82 °C, cuando la activación se lleva a cabo en una atmósfera reductora. Como se discutió a partir de los estudios Raman “in situ” llevados a cabo sobre este catalizador (sección 5.1.4), el notable incremento en su actividad catalítica debido a la activación en presencia de hidrógeno, podría estar relacionado con un incremento en la concentración de vacantes de oxígeno en su estructura. Como consecuencia, la movilidad de oxígeno de soporte podría incrementarse, a la vez que se favorece la redistribución y/o redispersión de las partículas de oro en el catalizador, como se estableció a partir de los análisis DRX “in situ”. Domínguez y col.⁷⁷ reportaron una alta conversión de CO, a temperatura ambiente, en catalizadores de oro soportado sobre hidroxiapatito cálcico, como resultado de la generación de vacantes estructurales debidas a la interacción del monóxido de carbono con el sólido, favoreciendo la formación de especies activas de oxígeno (peróxidos) en presencia del O₂ de la fase gaseosa. Widmann y col.¹⁸⁴, empleando la técnica cuantitativa de análisis temporal de productos (conocida como TAP de su nombre en inglés *Temporal Analysis Products*), correlacionaron un incremento en la actividad catalítica de un catalizador Au/CeO₂ frente a la reacción de oxidación total de CO, con la eliminación de alrededor de un 7% de oxígeno superficial, luego de un pretratamiento reductor del sólido. Por otro lado, para catalizadores tipo Au/TiO₂, se ha encontrado que la reducción del material a 250 °C en presencia de hidrógeno, previo a la reacción de oxidación de CO, promueve considerablemente su actividad catalítica. Este hecho fue correlacionado con la formación de grupos OH en la superficie del soporte (siendo el proceso de hidroxilación aparentemente benéfico para la oxidación de CO), y a la reducción parcial del mismo^{185,186}.

De esta manera, la presencia de Eu³⁺ en la formulación de catalizadores de oro soportados sobre óxido de cerio modificado, facilita la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ en la estructura, incrementando la concentración de vacantes de oxígeno en presencia de una atmósfera reductora. Esta característica permite una mejora en las propiedades catalíticas del material debido, por un lado, a la mejora de la actividad del soporte en sí mismo, y por otra parte, a un incremento en la dispersión de las partículas de oro, gracias al favorecimiento de la interacción oro-soporte a través de las vacantes generadas.

5.1.8 Estudio “in situ” DRIFT-MS de las propiedades superficiales del sólido Au/Ce_Eu(10). Influencia de la atmósfera de activación.

Con el objetivo de obtener mayor información sobre las modificaciones superficiales sufridas por el sólido Au/Ce_Eu(10) durante los diferentes procesos de activación, y la forma como éstas afectan la reactividad de dicho material frente a la reacción de oxidación de total de CO, se llevaron a cabo estudios “in situ” DRIFT-MS, haciendo especial énfasis en la forma como se afecta los grupos hidroxilo asociados a la superficie del catalizador.

La región de hidroxilos en el óxido de cerio es compleja y la frecuencia de vibración (O-H) es fuertemente dependiente de la coordinación y del estado de oxidación de los iones cerio. La figura 2.44 muestra los diferentes tipos de grupos hidroxilo detectados en este óxido así como sus frecuencias de vibración, información de gran utilidad para poder identificar los cambios producidos en el sólido estudiado.

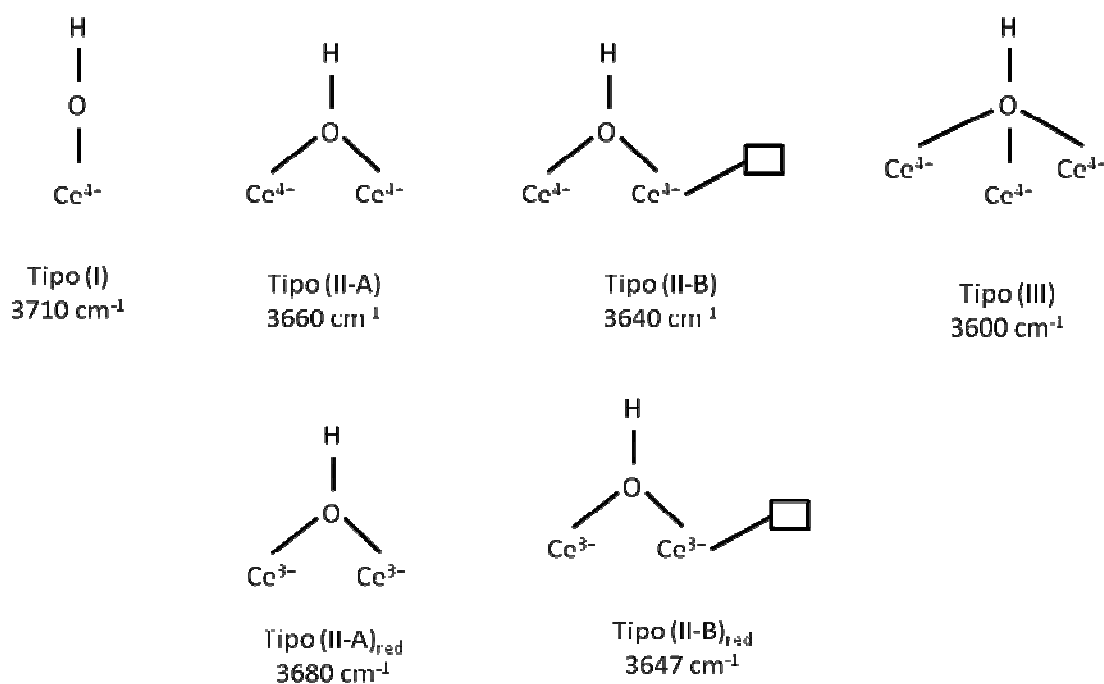


Figura 2.44 Tipos de grupos hidroxilo detectados en el óxido de cerio¹⁵³

Es importante aclarar que en el sistema estudiado (Au/Ce_Eu(10)), debido a la similitud existente entre el Eu^{3+} y el Ce^{3+} , no resulta fácil distinguir entre los hidroxilos asociados a uno u otro catión.

5.1.8.1 Au/Ce_Eu(10) activado en atmósfera de O₂

En la figura 2.45 se presenta la región de hidroxilos del catalizador oxidado en flujo de activación a 300°C, y bajo el mismo flujo, cuando la temperatura se disminuye a la ambiente. Cuando la temperatura es de 300°C, se observan $\nu(\text{OH})$ a 3712, 3640 y 3510 cm^{-1} . Estas bandas son debidas a hidroxilos tipo (I), tipo (II-B) y a especies oxihidróxido respectivamente¹⁵³.

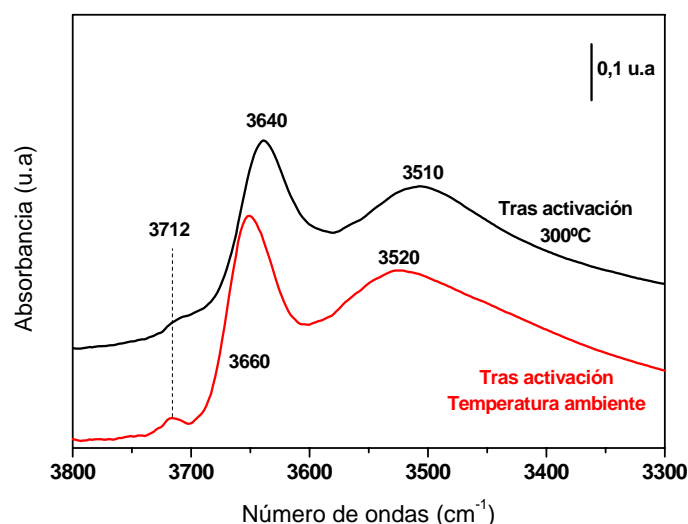


Figura 2.45 Región de hidroxilos del catalizador tras la activación a diferentes temperaturas

Cuando la temperatura desciende (en el mismo flujo de oxidación), se observa que la intensidad de la banda correspondiente a los hidroxilos tipo (I) aumenta, y que el máximo encontrado anteriormente a 3640, se desplaza hasta 3660 cm^{-1} .

Para explicar estas observaciones es importante tener en cuenta que el enfriamiento de la muestra supone una cierta hidratación de la misma debido a las trazas de agua que pueden estar presentes en el flujo de gases. La adsorción de agua sobre una superficie estequiométrica de CeO_2 se da principalmente sobre el cerio, pero en el caso de existir vacantes de oxígeno, la disociación de la misma sobre estos defectos se convierte en un proceso termodinámicamente favorable¹⁶⁰. Considerando estos hechos, se puede intuir en este caso (solución sólida) un proceso similar al propuesto por Badri y col.¹⁵³ para la disociación de hidrógeno en vacantes de oxígeno (figura 2.46). Este proceso implica la desaparición de los hidroxilos tipo (II-B) y el aumento de los de tipo (II-A) y tipo (I), tal y como se observa en la figura 2.45.

La banda a 3510 cm^{-1} ha sido atribuida por algunos autores a especies oxihidróxido dentro de los poros del óxido de cerio (impurezas)¹⁵³, mientras que otros asignan las bandas en esta región a hidroxilos tipo (III)¹⁸⁷.

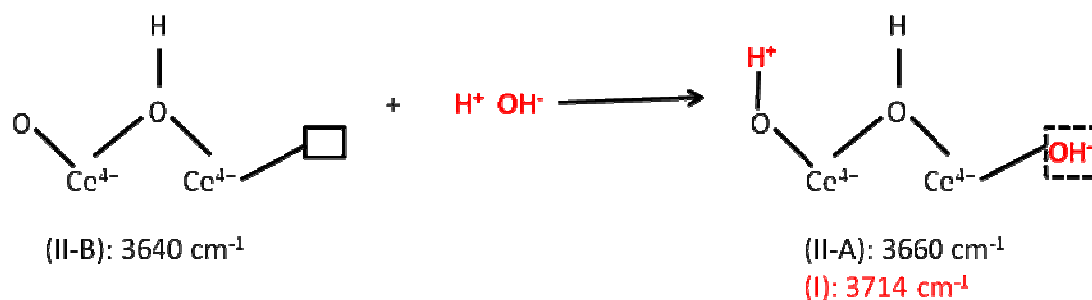


Figura 2.46 Posibilidad para la disociación de agua en las vacantes

Hay que considerar que los óxidos de tierras raras forman láminas entre las cuales se pueden ubicar aniones que interactúan con las mismas y que actúan de manera similar a como lo haría un anión de compensación de carga. En nuestro caso, atribuir la banda a estas especies parece apropiado, dado que la modificación del estado de la superficie producido por la adsorción de agua (evidenciado por el cambio de frecuencia de la banda a 3640 cm^{-1}) hace que la frecuencia de vibración de estas especies se desplace desde 3510 hasta 3520 cm^{-1} . Si se tratara de impurezas dentro de los poros, su frecuencia de vibración no tendría que verse afectada por el estado de la superficie.

Reacción TOX

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante ~ 15 minutos, tras los cuales se inició la rampa de temperatura. Se tomaron espectros de la superficie a lo largo de todo el proceso. Para estudiar las modificaciones que se producen, se analizan los espectros diferencia, tomando como referencia el espectro de la superficie a temperatura ambiente tras la activación del sólido. Estos espectros se muestran en la figura 2.47

En forma general, se observa que la oxidación de CO a CO_2 se produce a temperatura ambiente (banda a 2350 cm^{-1}), tras introducir el flujo reactivo en la celda. Hay que tener en cuenta que tanto el CO como el CO_2 pueden interactuar con los grupos hidroxilos de la superficie de un óxido metálico para generar formiatos y bicarbonatos respectivamente. Adicionalmente, el CO_2 puede interactuar con los centros básicos (O^{2-}) dando origen a la formación de carbonatos (monodentados, bidentados, puente, ...). Todas estas especies presentan bandas en la región $1800\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, por lo que si todas ellas están presentes, pueden solapar unas con otras y su identificación resulta muy difícil. Sin embargo, existen bandas características de cada una de ellas (formiatos, carbonatos y bicarbonatos) en zonas en las que no se da interacción con otras, y que por lo tanto pueden seguirse para determinar la

evolución de cada una de las especies a lo largo de la reacción. Los formiatos pueden ser identificados por la presencia de la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C-H})$ centrada a 2876 cm^{-1} ¹⁵⁹. Los bicarbonatos presentan una banda característica a 3616 cm^{-1} debida a la vibración $\nu(\text{O-H})$ y otra alrededor de 830 cm^{-1} . Y la vibración $\pi(\text{CO}_3^{2-})$ de los carbonatos se observa a 850 cm^{-1} .

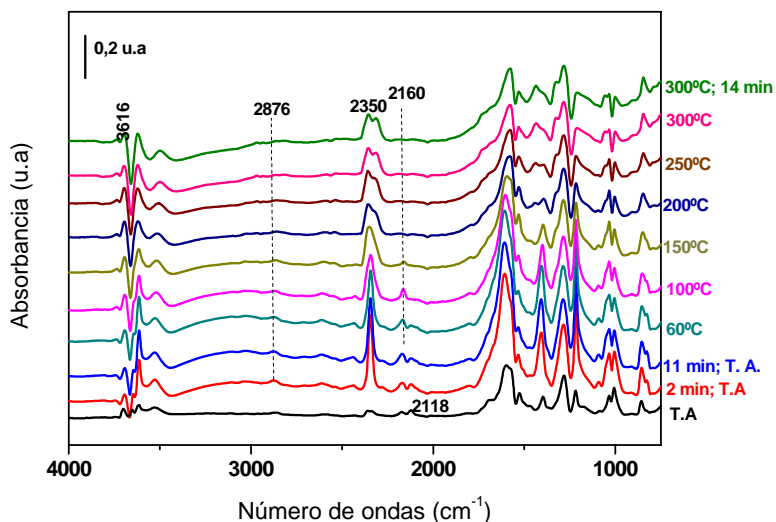


Figura 2.47 Espectros diferencia (respecto al activado) a lo largo de la reacción

Dada la complejidad de los espectros diferencia mostrados en la figura 2.47, se realizó una ampliación gráfica de las regiones en las que se pueden observar los principales cambios (figuras 2.48 y 2.49), y apreciarlos con mayor claridad.

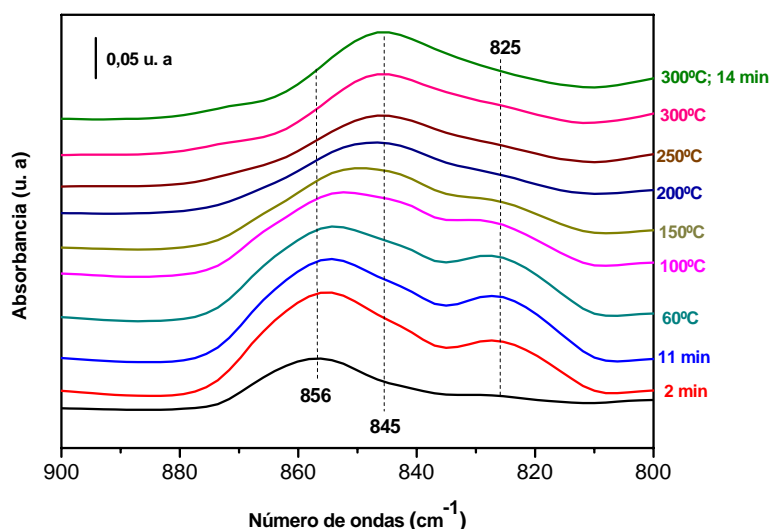


Figura 2.48 Espectros diferencia en la región de $900\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$

En la región comprendida entre $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (figura 2.48) se observan bandas a $845\text{ y }825\text{ cm}^{-1}$ que evidencian la formación carbonatos y bicarbonatos respectivamente. Además, la

presencia de bicarbonatos se confirma por la presencia de la banda a 3616 cm^{-1} (figura 2.49). La presencia de estas especies confirma la interacción del CO_2 con los sitios básicos y los hidroxilos de la superficie incluso a temperatura ambiente.

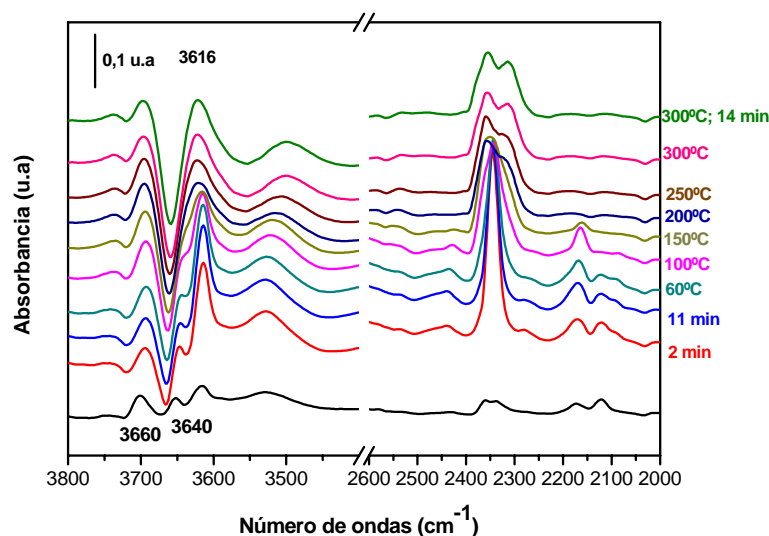


Figura 2.49 Espectros diferencia en la región de hidroxilos

En la figura 2.48 se observa otra banda, más intensa que las anteriores, a 856 cm^{-1} , atribuida a especies peróxido (O_2^{2-})⁷⁷. Estas especies, fuertemente oxidantes, se forman por reacción entre el oxígeno gaseoso y las vacantes de oxígeno de la superficie del material. Es importante aclarar que aunque la composición del sólido induce la presencia de vacantes de oxígeno, las especies peroxídicas no se han observado durante la activación en oxígeno, debido posiblemente a su inestabilidad térmica, y a que durante el descenso de la temperatura, el agua se ha dissociado en las mismas. Sin embargo, dichas especies se observan cuando el flujo reactivo se introduce en la celda. Este resultado sugiere que la oxidación de CO a CO_2 observada a temperatura ambiente, debe ocurrir tras adsorberse el CO en los centros Au , con un oxígeno de la superficie, generándose así vacantes de oxígeno capaces de dar especies peróxido. Como se mencionó anteriormente, resulta difícil deducir si estas vacantes están asociadas a un centro Ce^{3+} o Eu^{3+} , pero dado que también se detecta en este primer momento una banda a 2118 cm^{-1} , indicativa de la presencia de Ce^{3+} en posiciones cercanas a centros de oro (figura 2.47), se puede pensar que las especies peróxido estarían asociadas a sitios ocupados por el dopante. En definitiva, se puede pensar que la reacción del oxígeno gaseoso con vacantes, posiblemente cercanas a Eu^{3+} , provoca la formación de especies peróxido, capaces de seguir oxidando el CO a CO_2 . Adicionalmente, hay que tener en cuenta que las vacantes de oxígeno en soportes para catalizadores de oro, provocan la redispersión de este metal sobre la superficie, por lo que este efecto no puede ser descartado¹⁴.

La presencia de formiatos, evidenciada por la presencia de una banda a 2876 cm^{-1} (figura 2.47), demuestra que en estas condiciones el CO no solamente se oxida sino que interacciona con los grupos hidroxilo de la superficie. De acuerdo a datos previos¹⁵⁹, la aparición de formiatos en el óxido de cerio tiene lugar cuando éste se encuentra reducido, probablemente debido a que la “activación” del CO (para que interaccione con los OH) tiene lugar en centros con un exceso de carga negativa. Teniendo en cuenta que una cesión de electrones desde un centro con densidad de carga negativa hacia el CO (a su orbital π^*) provoca que el átomo de C de la molécula de CO quede con una carga parcial negativa, y de esta forma, puede interaccionar con el hidrógeno de los grupos OH (con carácter ácido), dando lugar a los formiatos. De acuerdo a lo planteado anteriormente (creación de vacantes de oxígeno y posibilidad de que se dé una redispersión del oro) se puede pensar que alguno de los centros reducidos, creados tras la oxidación del CO, son los que facilitan que se formen las especies formiato.

En la región de hidroxilos se observa la desaparición de bandas a 3660 y 3640 cm^{-1} (figura 2.49). A través de un estudio de derivadas sucesivas (no mostrado en el texto) se puede deducir que los bicarbonatos se forman tras la interacción del CO_2 con los hidroxilos a 3660 cm^{-1} . Por lo tanto, la desaparición de hidroxilos a 3640 cm^{-1} (asociados a vacantes, figura 2.46) tiene que ser debida a la formación de especies formiato. Esto está de acuerdo con el hecho apuntado anteriormente: la presencia de sitios con alta densidad electrónica favorece que el CO interaccione con los hidroxilos de carácter más ácido. De acuerdo con lo expuesto hasta ahora, se puede decir que durante la redispersión del metal sugerida antes (y activada por la oxidación del CO), la ocupación de vacantes de oxígeno por partículas metálicas se ve altamente favorecida^{14,161}, y en este caso, la partícula de oro quedaría cargada negativamente. Por lo tanto, se puede sugerir que son estas partículas las que permiten la formación de los formiatos.

De manera general, se han observado hechos que están de acuerdo con los datos bibliográficos: los OH tipo (II) son los más reactivos, el CO_2 interacciona con los hidroxilos más básicos (con una frecuencia de vibración más alta), y el CO lo hará con los más ácidos (menor frecuencia).

Tras los 15 minutos a temperatura ambiente y para temperaturas menores de 100°C , las cantidades de carbonatos, bicarbonatos y peróxidos van aumentando (figura 2.48). Es decir, se siguen dando los procesos descritos anteriormente en mayor o menor medida. Cuando se llega

a 100°C, las bandas de bicarbonatos empiezan a disminuir debido a la baja estabilidad térmica de estas especies^{188,189}; se recuperan los hidroxilos a 3640 cm⁻¹ (y disminuyen las bandas de formiatos) y se hace evidente la presencia de especies Au⁺ (2160 cm⁻¹, figura 2.49). La banda correspondiente a especies peróxido es también menos importante debido probablemente a su inestabilidad térmica. Por lo tanto, se puede pensar que esta “desaparición” de especies peróxido provoca la oxidación del oro a esta temperatura.

Es importante resaltar que la banda correspondiente a las especies oxihidróxido (3530 cm⁻¹) no modifica demasiado su intensidad durante la reacción, pero el máximo de esta banda se desplaza hacia menores números de onda, lo que podría ser indicativo de una modificación en el estado de oxidación de los centros superficiales.

5.1.8.2 Au/Ce_Eu(10) activado en atmósfera de H₂

Al igual que en el caso del catalizador oxidado, se evaluó el estado de la superficie del sólido tras la activación en hidrógeno, y los cambios producidos cuando la muestra se enfría en la propia atmósfera de activación (figura 2.50).

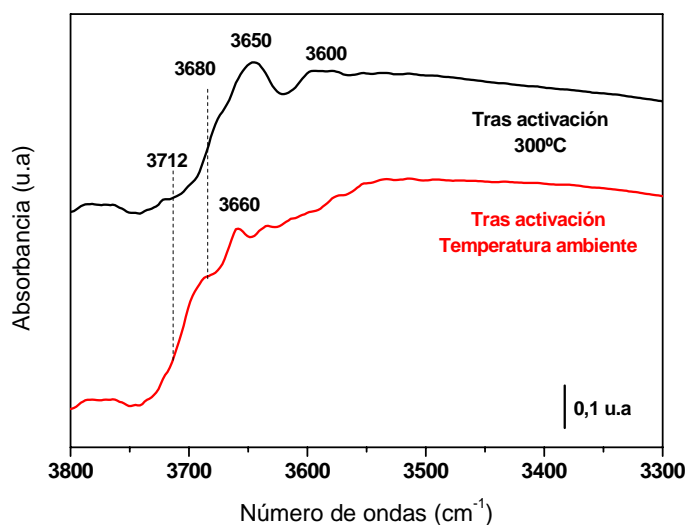


Figura 2.50 Espectros tras la activación en H₂ a 300°C, y temperatura ambiente

En la figura 2.50 se puede observar que a 300°C las principales bandas se encuentran a 3712, 3680, 3650 y 3600 cm⁻¹, que corresponden a hidroxilos tipo (I), (II-A)_{red}, (II-B)_{red}, y (III) respectivamente. Durante el proceso de enfriamiento se observa una disminución importante de la intensidad de la banda a 3650 cm⁻¹ (asociados a centros reducidos próximos a vacantes de oxígeno), siendo ahora la más notable la de 3660 cm⁻¹ (centros Ce⁴⁺ sin vacantes asociadas). Este hecho indica claramente que el agua se disocia en las vacantes. La presencia

de la banda a 2127 cm^{-1} (no mostrada) así como de las bandas a 3680 y restos de la de 3650 cm^{-1} indican que la oxidación de la superficie por hidratación, es parcial.

Al comparar los espectros de las figuras 2.45 (catalizador oxidado) y 2.50 (catalizador reducido), vemos que en el último caso, la cantidad de agua adsorbida sobre la superficie tras el enfriamiento es mayor que en el caso del catalizador oxidado (banda ancha alrededor de 3500 cm^{-1} más intensa) lo que indica que tras la reducción, los centros superficiales no disocian el agua de manera tan eficaz como la oxidada, es decir, que el número de vacantes disponibles para que se de este proceso debe ser menor. Esta observación está de acuerdo con los resultados de DRX en flujo, a partir de los cuales se estableció que en atmósfera de hidrógeno se produce una rápida redispersión del oro. Esto se traduce en que, tras el tratamiento con hidrógeno, una parte de las vacantes están ocupadas por partículas de oro. De esta forma, la disociación del agua resulta más difícil y queda interaccionando por puentes de hidrógeno con los hidroxilos superficiales. Sin embargo, para corroborar dicha afirmación, se necesitaría un estudio cuantitativo, difícil de llevar a cabo en este caso.

Los espectros diferencia tomados durante la reducción de la muestra se muestran en la figura 2.51. Hay que tener en cuenta que el proceso de reducción de este óxido puede ser muy complicado, puesto que la eliminación de agua y la reducción del Ce^{4+} en superficie conlleva la formación de vacantes de oxígeno. Esta situación favorece la difusión de oxígenos desde el volumen del sólido hasta la superficie, y puede provocar una gran modificación de las especies superficiales, luego del tratamiento de reducción (análisis TPR, sección 5.1.3).

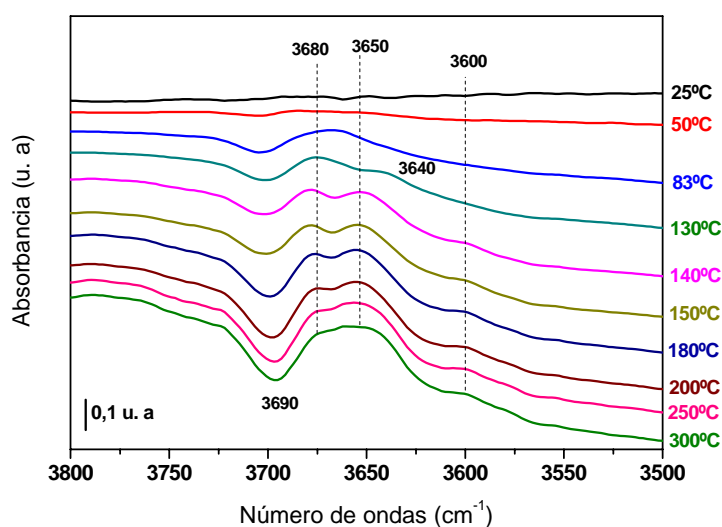
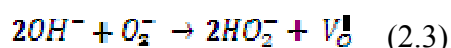


Figura 2.51 Evolución de los grupos hidroxilos durante la reducción del sólido

En la figura 2.51 se puede observar que ya desde 70°C se presenta una desorción de agua (banda alrededor de 3690 cm⁻¹, correspondiente a la vibración ν(O-H) de la misma) junto con la aparición de hidroxilos a 3680 y 3650 cm⁻¹ (hidroxilos asociados a sitios reducidos sin vacantes y con vacantes próximas respectivamente). A 83°C, la desorción de agua provoca un crecimiento de la banda a 3680 cm⁻¹ y la disminución de la de 3650 cm⁻¹. Esto indica que en estas condiciones, el número de vacantes de oxígeno ha disminuido. Esto puede ser debido a la ocupación de las vacantes por las partículas de oro, descartando que se trate de un fenómeno térmico, debido a que dicha banda aparece nuevamente a temperaturas más altas.

Entre 130 y 140°C, la banda a 3640 cm⁻¹, correspondiente a hidroxilos tipo (II-B), va desapareciendo con el aumento de la temperatura, y la de 3650 cm⁻¹ va apareciendo. Esto indica que el cerio se está reduciendo. También se detecta en este rango de temperaturas otra banda a 2230 cm⁻¹ (no mostrado) que se atribuye a especies superóxido (O₂⁻). La reducción de Ce⁴⁺ → Ce³⁺ supone la formación de vacantes de oxígeno (con 1 electrón) que por reacción con el oxígeno gaseoso dan especies superóxido (vale la pena resaltar que en catalizador oxidado se observaron peróxidos, pero no superóxidos, lo que sugiere que este proceso podría ser secuencial). Al final del proceso (140°C), esta banda desaparece y se empieza a detectar otra a 3750 cm⁻¹ que se atribuye a hidropéroxidos¹⁹⁰, y que pueden formarse por reacción de las especies superóxido con grupos hidroxilo de acuerdo a un proceso similar al siguiente:



La vacante de oxígeno formada estaría asociada a un Ce³⁺ y sería por lo tanto la responsable del aumento de la banda a 3650 cm⁻¹ que se observa a partir de esta temperatura. A partir de 140°C, se continua perdiendo agua de la superficie de forma que los hidroxilos tipo (III) empiezan a ser detectados (banda alrededor de 3600 cm⁻¹). Dado que este tipo de hidroxilos es el más ácido, la interacción de los mismos con agua por puentes de hidrógeno debe ser la más fuerte y por lo tanto, se hacen visibles cuando la temperatura es suficiente como para romper dichas interacciones.

Reacción TOX

En el caso del sólido previamente reducido, cuando éste entra en contacto con la mezcla reactiva, se produce igualmente la reacción del CO para dar CO₂, y se detecta en este momento la presencia de especies oro reducido (banda 2064 cm⁻¹). En este caso, además de los hidroxilos tipo (II), también es importante la disminución de los OH tipo (I). Es además

destacable el hecho de que a pesar de que hay CO_2 en la celda, los bicarbonatos se producen en una proporción mucho menor que en el caso anterior y las especies carbonato parecen ser las mayoritarias. No se detectan especies peróxido en estos primeros momentos de reacción a pesar de que el tratamiento previo debería haber favorecido la formación de vacantes de oxígeno. En trabajos previos, se ha observado que el tratamiento con hidrógeno (generación de vacantes de oxígeno) provoca la redistribución del oro en la superficie del sólido¹⁵⁹. Así, en el caso del sólido estudiado en esta sección, se tendría una situación en la que el oro ocupa las vacantes de oxígeno, y por tanto, los sitios para la oxidación del CO introducido son exclusivamente los sitios oro, llevándose a cabo la reacción con los oxígenos de la superficie.

Dado que la interacción del CO con un OH para generar formiatos requiere que éste sea “activado” por el oro (cesión de electrones desde un $\text{Au}^{\delta-}$ hasta el CO que provoca una carga parcial negativa sobre el C del CO pudiendo así interactuar con el OH), se puede pensar que la mejor dispersión del oro aumentará el número de centros capaces de comportarse de esta forma, y por lo tanto, los formiatos serán la especie preferentemente formada en este caso.

Esta situación coincide con las observaciones hechas anteriormente: las especies bicarbonato se forman a partir de los hidroxilos cuya frecuencia de vibración está a 3660 cm^{-1} , hidroxilos de tipo (II) asociados a centros Ce^{4+} , mientras que la formación de formiatos se debe a la interacción del CO con otros hidroxilos, probablemente cercanos a centros oro y que propician la interacción del monóxido de carbono con los OH. Dado que, como se ha visto anteriormente en el estudio de DRX en flujo, el tratamiento de reducción provoca la redistribución del oro, es de esperar que el número de centros capaces de activar el CO para la formación de formiatos sea mayor. Es interesante destacar que existe una diferencia entre las especies formiato, formadas en atmósfera de reacción después de cada pretratamiento. Mientras que en el caso del catalizador oxidado se forman diferentes tipos de formiatos (diferentes bandas correspondientes a $\nu(\text{C-H})$, bandas de combinación $\delta(\text{CH})+\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$ y el sobretono $2 \delta(\text{CH})$), en el caso del catalizador reducido se detectan solamente tres bandas en esta región, lo que indica una mayor homogeneidad en el tipo de sitios superficiales. Esto está provocado por una mejor dispersión del oro en la superficie.

5.2 Aspectos relevantes

Con el estudio en paralelo llevado a cabo entre los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10) analizados en esta sección, se ha podido establecer la importancia y participación de las vacantes de oxígeno en la dinámica de interacción oro-superficie sobre dichos sistemas. La interacción oro-superficie, energéticamente favorecida a través de las vacantes de oxígeno, promueve una mayor dispersión de las especies de oro depositadas sobre el soporte Ce_Eu(10), y permite una alta movilidad de éstas dependiendo de la atmósfera bajo la cual se encuentre el catalizador. Así, en presencia de una atmósfera reductora, la redispersión de las especies de oro tiene lugar debido a un aumento en el número de vacantes de oxígeno superficiales del soporte. Esta situación se refleja en la actividad catalítica de los sólidos y en la forma como dicha actividad se modifica dependiendo de la atmósfera empleada para llevar a cabo la activación del catalizador, previa a la reacción.

6. Conclusiones capítulo II

A partir de los resultados presentados y discutidos en este capítulo se pudo establecer mediante espectroscopía Raman, que el número de vacantes de oxígeno en la estructura del CeO₂ puede incrementarse mediante el dopaje del óxido con cationes lantánidos como el La³⁺, Eu³⁺ y Gd³⁺. Para el caso del CeO₂ dopado con Eu³⁺, el efecto de la concentración del catión dopante en la estructura fue evaluado, estableciendo un máximo de incorporación sin segregación de otras fases cristalinas (formación de solución sólida) para concentraciones de Eu₂O₃ ≤ 20 % p/p. La formación de la solución sólida modifica algunas propiedades estructurales del óxido, aumentando su parámetro de red (de acuerdo a lo predicho por la ley de Vegard), e incrementando el número de vacantes de oxígeno.

A partir del análisis semi-cuantitativo por espectroscopía Raman, se pudo correlacionar la concentración de vacantes de oxígeno en las soluciones sólidas con la actividad catalítica de las mismas frente a la reacción de oxidación de CO. Un mayor número de dichos defectos puntuales puede asociarse a una mayor actividad catalítica de los óxidos. En principio, dicho comportamiento podría atribuirse a la generación de especies reactivas sobre las vacantes de oxígeno, debido a la adsorción de oxígeno gaseoso y posterior generación de especies altamente oxidantes, tales como peróxidos y superóxidos.

Finalmente, se estableció que la presencia de un número elevado de vacantes de oxígeno en el sólido Ce_Eu(10) favorece la interacción de la superficie con las especies de oro depositadas.

Así, la interacción oro-vacante de oxígeno en el catalizador Au/Ce_Eu(10) beneficia notoriamente los procesos de dispersión y redispersión de las especies de oro, dependiendo de la atmósfera bajo la cual se encuentre el catalizador. Una atmósfera reductora provoca el aumento en el número de vacantes de oxígeno del material, conduciendo a una redispersión de las especies de oro depositadas y a una mejoría notable en la actividad catalítica del sólido. Esta situación se confirmó mediante los análisis “in situ” DRIFTS-MS llevados a cabo sobre el sólido Au/Ce_Eu(10).

7. Referencias

- (1) Haruta, M. *Catalysis Today* **1997**, *36*, 153.
- (2) Haruta, M.; Daté, M. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 427.
- (3) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45*, 7896.
- (4) Haruta, M. *CATTECH* **2002**, *6*, 102.
- (5) Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 253.
- (6) Min, B. K.; Friend, C. M. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2709.
- (7) Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Gold Bulletin* **2000**, *33*, 41.
- (8) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Science* **2004**, *306*, 252.
- (9) Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1999**, *41*, 319.
- (10) Hutchings, G. J. *Gold Bulletin* **1996**, *29*, 123.
- (11) Camellone, M. F.; Fabris, S. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10473.
- (12) Centeno, M. A.; Portales, C.; Carrizosa, I.; Odriozola, J. A. *Catalysis Letters* **2005**, *102*, 289.
- (13) Romero-Sarria, F.; Penkova, A.; Martínez T, L. M.; Centeno, M. A.; Hadjiivanov, K.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 119.
- (14) Romero-Sarria, F.; Martínez, L. M. T.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14469.
- (15) Bera, P.; Hegde, M. S. *Catalysis Letters* **2002**, *79*, 75.
- (16) Concepción, P.; Carrettin, S.; Corma, A. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *307*, 42.
- (17) Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Science* **2003**, *301*, 935.
- (18) Leppelt, R.; Schumacher, B.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2006**, *244*, 137.
- (19) Part; Ko, E. Y.; Park, E. D.; Lee, H. C.; Lee, D.; Kim, S. Nano-sized Au/CeO₂ catalysts for total and selective CO oxidation. In *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, 2007; Vol. 124-126; pp 1749.
- (20) Arena, F.; Famulari, P.; Trunfio, G.; Bonura, G.; Frusteri, F.; Spadaro, L. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *66*, 81.
- (21) Penkova, A.; Chakarova, K.; Laguna, O. H.; Hadjiivanov, K.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1196.

- (22) Ilieva, L.; Pantaleo, G.; Ivanov, I.; Zanella, R.; Venezia, A. M.; Andreeva, D. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6505.
- (23) Ilieva, L.; Pantaleo, G.; Ivanov, I.; Nedyalkova, R.; Venezia, A. M.; Andreeva, D. *Catalysis Today* **2008**, *139*, 168.
- (24) Avgouropoulos, G.; Manzoli, M.; Boccuzzi, F.; Tabakova, T.; Papavasiliou, J.; Ioannides, T.; Idakiev, V. *Journal of Catalysis* **2008**, *256*, 237.
- (25) Andreeva, D.; Ivanov, I.; Ilieva, L.; Abrashev, M. V.; Zanella, R.; Sobczak, J. W.; Lisowski, W.; Kantcheva, M.; Avdeev, G.; Petrov, K. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *357*, 159.
- (26) Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College: London, 2002; Vol. 2.
- (27) Trovarelli, A. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1996**, *38*, 439.
- (28) Ganduglia-Pirovano, M. V.; Hofmann, A.; Sauer, J. *Surface Science Reports* **2007**, *62*, 219.
- (29) Carrettin, S.; Hao, Y.; Aguilar-Guerrero, V.; Gates, B. C.; Trasobares, S.; Calvino, J. J.; Corma, A. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 7771.
- (30) Chen, H. T.; Chang, J. G.; Chen, H. L.; Ju, S. P. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, 2433.
- (31) Pu, Z. Y.; Liu, X. S.; Jia, A. P.; Xie, Y. L.; Lu, J. Q.; Luo, M. F. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 15045.
- (32) Zhang, C.; Michaelides, A.; King, D. A.; Jenkins, S. J. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2009**, *79*.
- (33) Zhang, C.; Michaelides, A.; King, D. A.; Jenkins, S. J. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 6411.
- (34) Wang, Y.; Hwang, G. S. *Surface Science* **2003**, *542*, 72.
- (35) Wahlström, E.; Lopez, N.; Schaub, R.; Thosttrup, P.; Ronnau, A.; Africh, C.; Laegsgaard, E.; Norskov, J. K.; Besenbacher, F. *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 026101/1.
- (36) Tabakova, T.; Boccuzzi, F.; Manzoli, M.; Andreeva, D. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *252*, 385.
- (37) Nolan, M. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*.
- (38) Lopez, N.; Norskov, J. K. *Surface Science* **2002**, *515*, 175.
- (39) Liu, Z. P.; Jenkins, S. J.; King, D. A. *Physical Review Letters* **2005**, *94*.
- (40) Ilieva, L.; Pantaleo, G.; Ivanov, I.; Venezia, A. M.; Andreeva, D. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *65*, 101.
- (41) Tuller, H. L.; Nowick, A. S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1977**, *38*, 859.
- (42) Wuilloud, E.; Delley, B.; Schneider, W. D.; Baer, Y. *Physical Review Letters* **1984**, *53*, 202.
- (43) Panhans, M. A.; Blumenthal, R. N. *Solid State Ionics* **1993**, *60*, 279.
- (44) Binet, C.; Badri, A.; Lavalley, J. C. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 6392.
- (45) Song, X.; Jiang, N.; Li, Y.; Xu, D.; Qiu, G. *Journal of Rare Earths* **2007**, *25*, 428.
- (46) Varez, A.; García-Gonzalez, E.; Jolly, J.; Sanz, J. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 3677.
- (47) Tianshu, Z.; Hing, P.; Huang, H.; Kilner, J. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 567.
- (48) Mandal, B. P.; Grover, V.; Tyagi, A. K. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *430*, 120.

- (49) Luo, M.-F.; Yan, Z.-L.; Jin, L.-Y. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *260*, 157.
- (50) Shuk, P.; Greenblatt, M.; Croft, M. *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *303-304*, 465.
- (51) Panagiotopoulou, P.; Papavasiliou, J.; Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Kondarides, D. I. *Chemical Engineering Journal* **2007**, *134*, 16.
- (52) Yamazaki, S.; Matsui, T.; Ohashi, T.; Arita, Y. *Solid State Ionics* **2000**, *136-137*, 913.
- (53) Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A. *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 63.
- (54) Kim, D.-J. *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, *72*, 1415.
- (55) West, A. R., , *Solid State Chemistry and Its Applications* John Wiley and Sons: New York 1990.
- (56) Adachi, G. Y.; Imanaka, N. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1479.
- (57) Hong, S. J.; Virkar, A. V. *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78*, 433.
- (58) McBride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. *Journal of Applied Physics* **1994**, *76*, 2435.
- (59) Hong, S. J.; Mehta, K.; Virkar, A. V. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145*, 638.
- (60) Guodong, F.; Changgen, F.; Zhao, Z. *Journal of Rare Earths* **2007**, *25*, 42.
- (61) Tok, A. I. Y.; Du, S. W.; Boey, F. Y. C.; Chong, W. K. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *466*, 223.
- (62) Bueno-López, A.; Krishna, K.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Journal of Catalysis* **2005**, *230*, 237.
- (63) Krishna, K.; Bueno-López, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *75*, 189.
- (64) Krishna, K.; Bueno-López, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *75*, 210.
- (65) Krishna, A.; Bueno-López, K.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Topics in Catalysis* **2007**, *42-43*, 221.
- (66) Xiao, G.; Li, S.; Li, H.; Chen, L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *120*, 426.
- (67) Reddy, B. M.; Thrimurthulu, G.; Katta, L.; Yamada, Y.; Park, S. E. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15882.
- (68) Bao, H.; Chen, X.; Fang, J.; Jiang, Z.; Huang, W. *Catalysis Letters* **2008**, *125*, 160.
- (69) Yeriskin, I.; Nolan, M. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*.
- (70) Centeno, M. A.; Hidalgo, M. C.; Domínguez, M. I.; Navío, J. A.; Odriozola, J. A. *Catalysis Letters* **2008**, *123*, 198.
- (71) Centeno, M. A.; Carrizosa, I.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *246*, 365.
- (72) Vijay, A.; Mills, G.; Metiu, H. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 6536.
- (73) Molina, L. M.; Hammer, B. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 21.
- (74) Schubert, M. M.; Hackenberg, S.; Van Veen, A. C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2001**, *197*, 113.
- (75) Avellaneda, R. S.; Ivanova, S.; Sanz, O.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 140.
- (76) Sandoval, A.; Gómez-Cortés, A.; Zanella, R.; Díaz, G.; Saniger, J. M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *278*, 200.

- (77) Domínguez, M. I.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *87*, 245.
- (78) Liu, H.; Kozlov, A. I.; Kozlova, A. P.; Shido, T.; Iwasawa, Y. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 2851.
- (79) Cousin, P.; Ross, R. A. *Materials Science and Engineering: A* **1990**, *130*, 119.
- (80) Haruta, M. *Gold Bulletin* **2004**, *37*, 27.
- (81) Shannon, R. D. *Acta Crystallographic* **1976**, *A32*.
- (82) Li, M.; Liu, Z.; Hu, Y.; Wang, M.; Li, H. *Journal of Rare Earths* **2008**, *26*, 357.
- (83) Sing, K. S. W. "Reporting physisorption data for gas/solid systems", 1984.
- (84) Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207.
- (85) Mekhemer, G. A. H.; Ismail, H. M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *235*, 129.
- (86) Fierro, J. L. G.; Mendioroz, S.; Olivan, A. M. *Journal of Colloid and Interface Science* **1985**, *107*, 60.
- (87) Fierro, J. L. G.; Mendioroz, S.; Olivan, A. M. *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, *100*, 303.
- (88) Hirano, M.; Suda, A. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 2209.
- (89) Tsunekawa, S.; Sivamohan, R.; Ito, S.; Kasuya, A.; Fukuda, T. *Nanostructured Materials* **1999**, *11*, 141.
- (90) Spanier, J. E.; Robinson, R. D.; Zhang, F.; Chan, S. W.; Herman, I. P. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2001**, *64*, 2454071.
- (91) Keramidis, V. G.; White, W. B. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 1561.
- (92) Kosacki, I.; Suzuki, T.; Anderson, H. U.; Colomban, P. *Solid State Ionics* **2002**, *149*, 99.
- (93) Gouadec, G.; Colomban, P. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2007**, *53*, 1.
- (94) Weber, W. H.; Hass, K. C.; McBride, J. R. *Physical Review B* **1993**, *48*, 178.
- (95) Luo, M. F.; Yan, Z. L.; Jin, L. Y. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *260*, 157.
- (96) Nakajima, A.; Yoshihara, A.; Ishigame, M. *Physical Review B* **1994**, *50*, 13297.
- (97) Dohcevic-Mitrovic, Z. D.; Radovic, M.; Šćepanovic, M.; Grujic-Brojcin, M.; Popovic, Z. V.; Matovic, B.; Boskovic, S. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*.
- (98) Dohcevic-Mitrovic, Z. D.; Šćepanovic, M. J.; Grujic-Brojcin, M. U.; Popovic, Z. V.; Boskovic, S. B.; Matovic, B. M.; Zinkevich, M. V.; Aldinger, F. *Solid State Communications* **2006**, *137*, 387.
- (99) Zhang, F.; Chan, S. W.; Spanier, J. E.; Apak, E.; Jin, Q.; Robinson, R. D.; Herman, I. P. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 127.
- (100) Ying, J. Y.; Tschöpe, A. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* **1996**, *64*, 225.
- (101) Pu, Z. Y.; Lu, J. Q.; Luo, M. F.; Xie, Y. L. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 18695.
- (102) Luo, M. F.; Yan, Z. L.; Jin, L. Y.; He, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13068.
- (103) Yang, C. C.; Li, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 14193.
- (104) Wang, R. P.; Zhou, Y. L.; Pan, S. H.; Zhang, H.; Quo, X. X.; Xiong, X. M.; Lu, H. B.; Zhen, Z. H.; Yang, G. Z. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 1994.

- (105) Nolan, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 2425.
- (106) Varez, A.; García-Gonzalez, E.; Jolly, J.; Sanz, J. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 3677.
- (107) Balducci, G.; Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Islam, M. S.; Gale, J. D. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 1750.
- (108) Mamontov, E.; Egami, T.; Brezny, R.; Koranne, M.; Tyagi, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11110.
- (109) Rossignol, S.; Gérard, F.; Mesnard, D.; Kappenstein, C.; Duprez, D. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 3017.
- (110) Ryan, K. M.; McGrath, J. P.; Farrell, R. A.; O'Neill, W. M.; Barnes, C. J.; Morris, M. A. *Journal of Physics Condensed Matter* **2003**, *15*, L49.
- (111) Vidmar, P.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Gubitosa, G.; Graziani, M. *Journal of Catalysis* **1997**, *171*, 160.
- (112) Trovarelli, A. *Comments on Inorganic Chemistry* **1999**, *20*, 263.
- (113) Liu, W.; Sarofim, A. F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Applied Catalysis B, Environmental* **1994**, *4*, 167.
- (114) Lite, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84 ed. New York, 2003-2004.
- (115) Li, L.; Zhan, Y.; Zheng, Q.; Zheng, Y.; Lin, X.; Li, D.; Zhu, J. *Catalysis Letters* **2007**, *118*, 91.
- (116) Zaki, M. I.; Hussein, G. A. M.; Mansour, S. A. A.; Ismail, H. M.; Mekhemer, G. A. H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *127*, 47.
- (117) Wang, Z.; Quan, Z.; Lin, J. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 5237.
- (118) Tsunekawa, S.; Fukuda, T.; Kasuya, A. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 1318.
- (119) Wakefield, G.; Keron, H. A.; Dobson, P. J.; Hutchison, J. L. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *215*, 179.
- (120) Singh, M. P.; Shivashankar, S. A. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *276*, 148.
- (121) Binnemans, K.; GorllerWalrand, C. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1997**, *9*, 1637.
- (122) Sundaram, K. B.; Wahid, P. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **1990**, *161*, K63.
- (123) Masui, T.; Fujiwara, K.; Machida, K. I.; Adachi, G. Y.; Sakata, T.; Mori, H. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2197.
- (124) Reddy, B. M.; Khan, A. *Catalysis Surveys from Asia* **2005**, *9*, 155.
- (125) Brito, P. C. A.; Santos, D. A. A.; Duque, J. G. S.; Macedo, M. A. *Physica B-Condensed Matter* **2010**, *405*, 1821.
- (126) Lui, R.; Yan, Q.; Zhai, Y.; Qi, H.; Hsia, Y.; Jiang, J.; Gonser, U. *Hyperfine Interactions* **1992**, *69*, 847.
- (127) Fujihara, S.; Oikawa, M. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 8002.
- (128) Chen, H. T.; Chang, J. G.; Chen, H. L.; Ju, S. P. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, 2433.
- (129) Long, R. Q.; Huang, Y. P.; Wan, H. L. *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, *28*, 29.
- (130) Guzman, J.; Carrettin, S.; Corma, A. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3286.
- (131) Li, M.; Feng, Z.; Xiong, G.; Ying, P.; Xin, Q.; Li, C. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8107.

- (132) Appel, L. G.; Eon, J. G.; Schmal, M. *Catalysis Letters* **1998**, *56*, 199.
- (133) Binet, C.; Jadi, A.; Lavalley, J. C. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1992**, *89*, 1779.
- (134) Le Normand, F.; El Fallah, J.; Hilaire, L.; Légaré, P.; Kotani, A.; Parlebas, J. C. *Solid State Communications* **1989**, *71*, 885.
- (135) Mullins, D. R.; Overbury, S. H.; Huntley, D. R. *Surface Science* **1998**, *409*, 307.
- (136) Romeo, M.; Bak, K.; Fallah, E.; Le Normand, F.; Hilaire, L. *Surface and Interface Analysis* **1993**, *20*, 508.
- (137) Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard, A. F.; Thornton, G. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 1686.
- (138) Schneider, W. D.; Laubschat, C.; Nowik, I.; Kaindl, G. *Physical Review B* **1981**, *24*, 5422.
- (139) Osterwalder, J.; Wisard, A.; Jilek, E.; Wachter, P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1985**, *47-48*, 586.
- (140) Lu, D.-Y.; Sugano, M.; Sun, X.-Y.; Su, W.-H. *Applied Surface Science* **2005**, *242*, 318.
- (141) Wertheim, G. K.; Sampathkumaran, E. V.; Laubschat, C.; Kaindl, G. *Physical Review B* **1985**, *31*, 6836.
- (142) Fadley, C. S.; Shirley, D. A. *Physical Review A* **1970**, *2*, 1109.
- (143) Cole, R. J.; Macdonald, B. F.; Weightman, P. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2002**, *125*, 147.
- (144) Briggs, D.; Grant, J. T. *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* IM Publications Machester, UK, 2003.
- (145) Papparazzo, E.; Ingo, G. M.; Zacchetti, N. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1991**, *9*, 1416.
- (146) Venezia, A. M.; Pantaleo, G.; Longo, A.; Di Carlo, G.; Casaletto, M. P.; Liotta, F. L.; Deganello, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2821.
- (147) Pfau, A.; Schierbaum, K. D. *Surface Science* **1994**, *321*, 71.
- (148) Palmqvist, A. E. C.; Wirde, M.; Gelius, U.; Muhammed, M. *Nanostructured Materials* **1999**, *11*, 995.
- (149) Mercier, F.; Alliot, C.; Bion, L.; Thromat, N.; Toulhoat, P. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, *150*, 21.
- (150) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. *Journal of Catalysis* **1993**, *144*, 175.
- (151) Fu, Q.; Weber, A.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Catalysis Letters* **2001**, *77*, 87.
- (152) Göpel, W.; Rocker, G.; Feierabend, R. *Physical Review B* **1983**, *28*, 3427.
- (153) Badri, A.; Binet, C.; Lavalley, J. C. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1996**, *92*, 1603.
- (154) Mikulova, J.; Rossignol, S.; Gérard, F.; Mesnard, D.; Kappenstein, C.; Duprez, D. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 2511.
- (155) Andreeva, D.; Tabakova, T.; Ilieva, L.; Naydenov, A.; Mehanjiev, D.; Abrashev, M. V. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *209*, 291.
- (156) Ilieva, L.; Sobczak, J. W.; Manzoli, M.; Su, B. L.; Andreeva, D. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 85.
- (157) Sánchez, M. G.; Gazquez, J. L. *Journal of Catalysis* **1987**, *104*, 120.

- (158) Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T. *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 176.
- (159) Romero-Sarria, F.; Martínez, L. M. T.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14469.
- (160) Fronzi, M.; Piccinin, S.; Delley, B.; Traversa, E.; Stampfl, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 9188.
- (161) Goguet, A.; Hardacre, C.; Harvey, I.; Narasimharao, K.; Saih, Y.; Sa, J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6973.
- (162) Pestryakov, A. N.; Lunin, V. V.; Kharlanov, A. N.; Bogdanchikova, N. E.; Tuzovskaya, I. V. *European Physical Journal D* **2003**, *24*, 307.
- (163) Simakov, A.; Tuzovskaya, I.; Pestryakov, A.; Bogdanchikova, N.; Gurin, V.; Avalos, M.; Fariás, M. H. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *331*, 121.
- (164) Pestryakov, A. N.; Lunin, V. V.; Kharlanov, A. N.; Kochubey, D. I.; Bogdanchikova, N.; Stakheev, A. Y. *Journal of Molecular Structure* **2002**, *642*, 129.
- (165) Deki, S.; Aoi, Y.; Yanagimoto, H.; Ishii, K.; Akamatsu, K.; Mizuhata, M.; Kajinami, A. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6*, 1879.
- (166) Centeno, M. A.; Paulis, M.; Montes, M.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *234*, 65.
- (167) Iwamoto, M.; Kuroda, K.; Kanzow, J.; Hayashi, S.; Faupel, F. *Advanced Powder Technology* **2005**, *16*, 137.
- (168) Wertheim, G. K.; Diczko, S. B.; Youngquist, S. E. *Physical Review Letters* **1983**, *51*, 2310.
- (169) Pireaux, J. J.; Chtaib, M.; Delrue, J. P.; Thiry, P. A.; Liehr, M.; Caudano, R. *Surface Science* **1984**, *141*, 211.
- (170) Boyen, H. G.; Kästle, G.; Weigl, F.; Koslowski, B.; Dietrich, C.; Ziemann, P.; Spatz, J. P.; Riethmüller, S.; Hartmann, C.; Möller, M.; Schmid, G.; Garnier, M. G.; Oelhafen, P. *Science* **2002**, *297*, 1533.
- (171) Boyen, H. G.; Ethirajan, A.; Kästle, G.; Weigl, F.; Ziemann, P.; Schmid, G.; Garnier, M. G.; Bättner, M.; Oelhafen, P. *Physical Review Letters* **2005**, *94*.
- (172) Zafeiratos, S.; Kennou, S. *Surface Science* **1999**, *443*, 238.
- (173) Willneff, E. A.; Braun, S.; Rosenthal, D.; Bluhm, H.; Hävecker, M.; Kleimenov, E.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Schroeder, S. L. M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12052.
- (174) Denkwitz, Y.; Zhao, Z.; Hörmann, U.; Kaiser, U.; Plzak, V.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 363.
- (175) Moulder J.A., S. W. F., Sobol P.E. Bomben K.D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* Eden Prairie, 1992.
- (176) Karpenko, A.; Leppelt, R.; Plzak, V.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2007**, *252*, 231.
- (177) Manzoli, M.; Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Vindigni, F.; Deng, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Journal of Catalysis* **2007**, *245*, 308.
- (178) Centeno, M. A.; Hadjiivanov, K.; Venkov, T.; Klimev, H.; Odriozola, J. A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *252*, 142.
- (179) Lee, S.; Fan, C.; Wu, T.; Anderson, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5682.

- (180) Rodríguez, J. A.; Wang, X.; Liu, P.; Wen, W.; Hanson, J. C.; Hrbek, J.; Pérez, M.; Evans, J. *Topics in Catalysis* **2007**, *44*, 73.
- (181) Lee, S.; Fan, C.; Wu, T.; Anderson, S. L. *Surface Science* **2005**, *578*, 5.
- (182) Wörz, A. S.; Heiz, U.; Cinquini, F.; Pacchioni, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 18418.
- (183) Weststrate, C. J.; Westerström, R.; Lundgren, E.; Mikkelsen, A.; Andersen, J. N.; Resta, A. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 724.
- (184) Widmann, D.; Leppelt, R.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 437.
- (185) Cant, N. W.; Ossipoff, N. J. *Catalysis Today* **1997**, *36*, 125.
- (186) Lin, S. D.; Bollinger, M.; Vannice, M. A. *Catalysis Letters* **1993**, *17*, 245.
- (187) Laachir, A.; Perrichon, V.; Badri, A.; Lamotte, J.; Catherine, E.; Lavalley, J. C.; El Fallah, J.; Hilaire, L.; Le Normand, F.; Quéméré, E.; Sauvion, G. N.; Touret, O. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 1601.
- (188) Deng, W.; Jesus, J. D.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 126.
- (189) Schubert, M. M.; Venugopal, A.; Kahlich, M. J.; Plzak, V.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2004**, *222*, 32.
- (190) Vacque, V.; Sombret, B.; Huvenne, J. P.; Legrand, P.; Suc, S. *Spectrochimica Acta - Part A Molecular Spectroscopy* **1997**, *53*, 55.

Capítulo III

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano (OMS-2). Materiales alternativos para la oxidación catalítica de CO

En el presente capítulo se analizan los principales resultados obtenidos a partir de la síntesis y modificación de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, correlacionando las propiedades estructurales, químicas y morfológicas de los sólidos sintetizados con su potencial empleo como catalizadores en reacciones de oxidación de CO. La presentación y análisis de los resultados se divide en dos secciones principales: la primera, en la cual se evalúa el efecto de dos métodos de síntesis diferentes (molienda reactiva y reflujo), sobre las propiedades fisicoquímicas del material. La segunda, en la cual se valoran las posibles rutas de modificación estructural del criptomelano debidas a la introducción de algunos metales de transición (Cu, Co, Ni y Zn) durante el proceso de síntesis.

En su conjunto, los resultados indican que las características morfológicas del material, derivadas del proceso de síntesis empleado, influyen notoriamente sobre la movilidad de oxígeno y actividad catalítica del criptomelano. Adicionalmente, aunque la presencia de metales de transición no modifica considerablemente las propiedades estructurales, texturales y morfológicas de los sólidos, el empleo de metales como Cu y Co modifica las propiedades redox del material y de la misma manera, promueve su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de CO.

Tabla de contenido

1. Introducción	123
1.1 Óxidos de Manganeso	124
1.1.1 Óxidos de Manganeso con estructura tipo criptomelano	125
1.1.1.1 Dopaje de estructuras tipo criptomelano	126
2. Síntesis de los sólidos	128
2.1 Materiales	128
2.2 Síntesis de los criptomelanos por el método de reflujo	128
2.3 Síntesis de los criptomelanos por el método de molienda	128
3. Estudio comparativo de los métodos de síntesis empleados para la obtención de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano. Reflujo Vs. Molienda	130
3.1 Resultados y discusión	130
3.1.1 Estudio morfológico. Microscopias electrónicas SEM y TEM	130
3.1.2 Análisis elemental y área superficial	132
3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)	133
3.1.4 Espectroscopía Raman	136
3.1.5 Desorción de oxígeno a temperatura programada (DTP-O ₂)	138
3.1.6 Análisis TPR-H ₂	140
3.1.7 Análisis XPS	142
3.1.8 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	147
3.2 Aspectos relevantes	149
4. Influencia de algunos metales de transición (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺) sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano	150
4.1 Resultados y discusión	150
4.1.1 Análisis elemental y área superficial	150
4.1.2 Análisis estructural: DRX y Espectroscopía Raman	153

4.1.3 Análisis térmico (TGA/DSC)	155
4.1.4 Análisis TPR-H ₂	157
4.1.5 Análisis XPS	158
4.1.6 Actividad catalítica. Oxidación total de CO	160
4.1.6.1 Estabilidad catalítica del sólido CM-Cu-M frente a la reacción de oxidación de CO, bajo condiciones de temperatura sub-ambiente	162
4.2 Aspectos relevantes	165
5. Conclusiones capítulo III	165
6. Referencias	166

1. Introducción

Como se mencionó en el capítulo anterior, el empleo de catalizadores de Au soportado sobre óxidos de metales reducibles como el CeO_2 se presenta como un sistema eficiente y relativamente económico para la oxidación de monóxido de carbono en fase gaseosa¹⁻³. Dichos sistemas se caracterizan por una elevada actividad catalítica, incluso a temperatura ambiente, y buena selectividad hacia la oxidación de CO en procesos tales como la oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS). La alta selectividad de este tipo de catalizadores ha sido atribuida a la presencia de clusters de oro nanométricos, altamente dispersos en la superficie del soporte, mientras que la actividad puede ser correlacionada con la interacción oro-soporte, la cual modifica las propiedades de adsorción de CO de la fase metálica y a su vez, promueve la movilidad y disponibilidad de oxígeno activo proveniente del soporte^{4,5}.

No obstante, el empleo de catalizadores de oro para reacciones de oxidación puede verse limitado por dos razones fundamentales: **i)** su escasa resistencia a la presencia de CO_2 y H_2O en la corriente gaseosa, lo que afecta enormemente su eficiencia catalítica y limita su aplicación en un proceso bajo condiciones “reales” de reacción, y **ii)** la dificultad asociada a los métodos de preparación para la obtención de catalizadores con la fase metálica altamente dispersa, y con tamaños de partícula nanométricos (inferior a los 10 nm) de forma reproducible⁶.

Como alternativa al empleo de catalizadores basados en metales nobles, la implementación de algunos óxidos de metales de transición en reacciones de oxidación despierta gran interés debido a su elevada actividad catalítica (comparable a los catalizadores de metales nobles soportados), y a su costo de producción relativamente inferior⁷. Por otro lado, estudios recientes sobre el empleo de óxidos de manganeso y cobalto como catalizadores de oxidación muestran la posibilidad de modular la reactividad de este tipo de materiales a partir de modificaciones estructurales y/o morfológicas que permitan una mayor accesibilidad de los sitios activos del sólido⁸⁻¹⁰. En general, este tipo de sistemas presentan una mayor resistencia a la presencia de H_2O en el flujo de reacción que los catalizadores de oro soportado, sin embargo, tienden a la formación de carbonatos en presencia de CO_2 , los cuales pueden bloquear los sitios activos del catalizador¹¹.

Para catalizadores de oxidación a base de óxidos de metales de transición, la actividad catalítica se encuentra estrechamente relacionada con las propiedades redox del material. De

esta manera, los sólidos más reducibles y/o los que presenten un mayor número de posibles estados de oxidación del catión en la estructura, son los que presentan una actividad catalítica superior^{8,12}. En el mismo sentido, a partir de la modificación de óxidos simples de metales de transición con cationes como Cu^{2+} (ej. hopcalita: óxidos mixto Cu-Mn), se logran obtener materiales con propiedades catalíticas mejoradas, asociadas a la reducibilidad inducida por la presencia de Cu en la estructura, y a la mejora de la adsorción de CO durante la reacción¹³.

El conjunto de combinaciones descrito en la literatura sobre la modificación de óxidos de metales de transición y su aplicación en reacciones de oxidación es bastante amplio y diverso^{7,14}. Sin embargo, los elementos más comúnmente empleados y sus posibles combinaciones en composición y estructuras son el Ni, Co, Fe, Mn y Cu, en ocasiones en forma de óxidos mixtos, o eventualmente, soportados sobre materiales de alta área superficial como Al_2O_3 ó SiO_2 ^{15,16}.

Teniendo en cuenta la variedad de estructuras y la alta eficiencia de los materiales a base de MnO_x en procesos de oxidación catalítica, en el presente capítulo se describe la síntesis, caracterización y modificación de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano y su empleo como catalizadores en la oxidación total de monóxido de carbono. La discusión de los resultados obtenidos y presentados en este capítulo se divide en dos secciones principales: la primera, en la cual se evalúa la influencia del método de preparación del criptomelano sobre algunas de sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas, y la segunda, que aborda la modificación del criptomelano de partida mediante la presencia de otros metales de transición (Cu, Co, Ni y Zn), con el fin de modificar las propiedades redox y catalíticas del material.

1.1 Óxidos de manganeso

Los óxidos de manganeso y sólidos afines se consideran materiales de gran importancia para diversas aplicaciones tecnológicas, entre las cuales destacan la fabricación de dispositivos de magneto-resistencia gigante, para su aplicación en catálisis heterogénea y la producción de baterías de litio recargables¹⁷⁻¹⁹. La unidad estructural de este tipo de materiales es el octaedro MnO_6 , cuya variabilidad en conectividad conduce a diferentes formas estructurales tales como las de tipo α -, β -, γ -, δ -, y ϵ ²⁰. Esta característica es muy interesante ya que ofrece una amplia selección de materiales basados sobre un solo compuesto, el MnO_2 . Entre los polimorfos del MnO_2 , las fases relacionadas con α - MnO_2 son de especial interés debido a su estructura de túneles y al conjunto de propiedades y aplicaciones que ello conlleva²⁰⁻²².

Estructuralmente hablando, los materiales tipo $\alpha\text{-MnO}_2$ se constituyen a partir de hileras apiladas de octaedros MnO_6 que comparten aristas y generan túneles de dimensión variable en función del catión que ocupe el interior del canal. Dependiendo del tamaño y la forma del canal, se han descrito en la literatura diverso tipo de materiales, entre los cuales se encuentran la ramsdelita (2×1), la holandita (2×2) y la todorokita (3×3)²³⁻²⁵. Estas y otras estructuras se presentan en la figura 3.1.

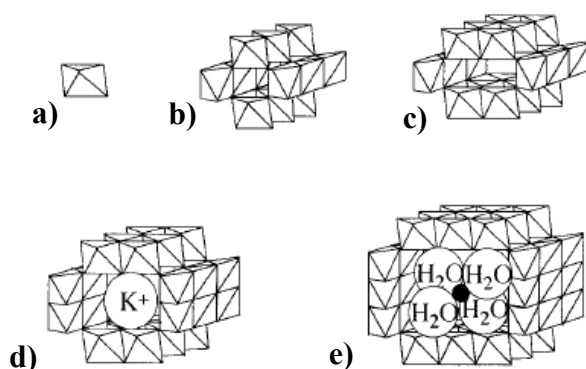


Figura 3.1 Representación de las estructuras tipo tamiz molecular. **a)** Octaedro de MnO_6 , **b)** pirolusita, **c)** ramsdelita, **d)** holandita y **e)** todorokita

La fórmula general de estos sólidos se describe como $\text{A}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (donde A representa el catión presente en los túneles del material; $0 \leq x \leq 2$)²⁶. La presencia de cationes en el interior de los canales permite la compensación de carga de la estructura debida a la coexistencia del manganeso en diversos estados de oxidación, principalmente Mn^{4+} , pero con pequeñas cantidades de Mn^{3+} y Mn^{2+} ²¹. No obstante, los cationes en los túneles son intercambiables, lo cual ofrece la posibilidad de modificar el material variando las especies en su interior²³. El conjunto de características estructurales descritas hacen de este tipo de sólidos buenos candidatos para ser empleados como catalizadores²⁷⁻²⁹ y materiales de electrodos en baterías de litio^{19,30,31}.

1.1.1 Óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano

Los óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano se encuentran dentro de los de forma estructural $\alpha\text{-MnO}_2$ con estructura de canales (2×2) como la holandita (llamados OMS del inglés “Octahedral Molecular Sieves”). Su estructura cristalina se compone de hileras apiladas de octaedros MnO_6 que comparten aristas y generan túneles de dimensión variable en función del tamaño y naturaleza del catión que ocupe el canal. Los criptomelanos se caracterizan por crecer a manera de fibras de longitud diversa y poseer túneles cuadrados de $\sim 4,6 \text{ \AA}$ de lado, con cationes K^+ hidratados en su interior³². En la figura 3.2 se presenta la

estructura cristalina del criptomelano con la celda unidad resaltada (en rojo), descrita comunmente como una estructura tetragonal de grupo espacial $I4/m$, con $a = 9,84 \text{ \AA}$ y $c = 2,85 \text{ \AA}$ ^{33,34}. El ordenamiento estructural de este tipo de materiales se refleja en sus características morfológicas y de crecimiento de los microdominios cristalinos (figura 3.3).

En los últimos años, el estudio de estos materiales ha tomado gran interés debido a su obtención relativamente fácil por rutas de síntesis diversas^{35,36} y a su versatilidad como catalizadores, especialmente en reacciones de oxidación^{28,29,37,38}. Esta última característica se asocia fundamentalmente a tres aspectos claves del material: **i)** la presencia del manganeso en diferentes estados de oxidación en la estructura del criptomelano^{32,39}, **ii)** su habilidad para transferir oxígeno⁴⁰, y **iii)** la posibilidad de incorporar otros metales de transición como dopantes⁴¹.

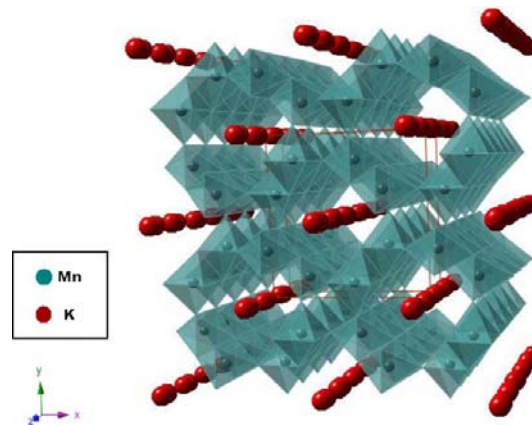


Figura 3.2 Estructura cristalina de materiales $\alpha\text{-MnO}_2$ tipo criptomelano

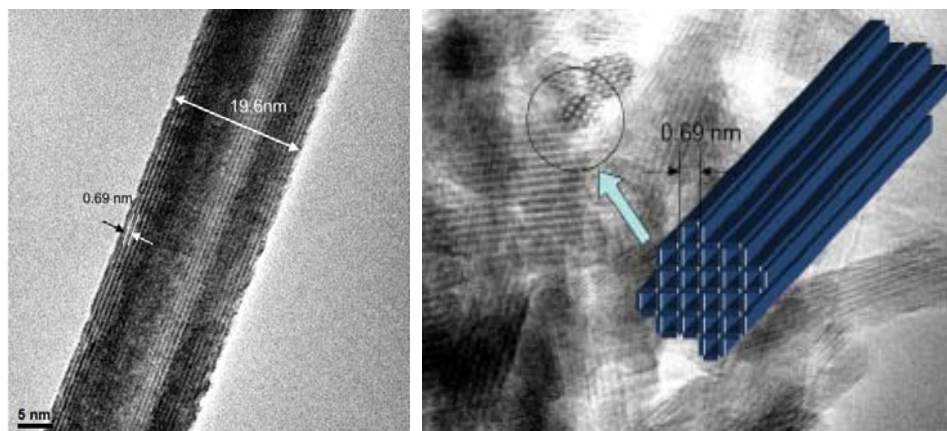


Figura 3.3 Imagen obtenida por TEM de alta resolución de un óxido de manganeso tipo criptomelano⁴².

1.1.1.1 Dopaje de estructuras tipo criptomelano

En los últimos años, el dopaje o modificación de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano ha ganado gran interés en el campo de la catálisis, dada la capacidad que tienen este tipo de materiales de alojar cationes ajenos a su estructura, ya sea ocupando posiciones del Mn en la red cristalina, ó intercambiando posiciones con el K^+ en el interior de los túneles⁴¹. Dependiendo del catión empleado para llevar a cabo la modificación y del método de síntesis empleado, la presencia del catión dopante se favorece en una u otra posición, acompañado generalmente de un incremento en las prestaciones catalíticas del material. En tal sentido, estudios acerca de la modificación de este tipo de estructuras con metales como Cu, Co^{27,43}, Ag^{44,45}, Ti⁴⁶, Ce⁴⁷ y Fe⁴⁸, muestran la promoción de su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de CO y la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

En general, para los sistemas dopados, un incremento en la actividad catalítica del criptomelano se correlaciona con un aumento en la reducibilidad de la estructura debido a la presencia del catión dopante. En el caso de modificaciones estructurales llevadas a cabo con metales de transición (Cu, Co, Ni, etc), el incremento en la reducibilidad del sistema se encuentra estrechamente ligado con la electronegatividad del catión dopante empleado⁴⁹. Así, elementos de mayor electronegatividad en la estructura del material promueven una mayor deslocalización electrónica sobre el enlace Mn-O, causando el debilitamiento del mismo, e incrementando la labilidad del oxígeno estructural. Esta característica no sólo se ve reflejada en las propiedades redox del sistema, sino que, a temperaturas relativamente bajas (≤ 300 °C), promueven la generación de vacantes de oxígeno^{50,51}, especialmente útiles en la activación del oxígeno molecular y/o en la movilidad de oxígeno estructural durante procesos de oxidación catalítica⁸. Resultados similares han sido reportados por Gac y col.^{44,45} para estructuras dopadas con Ag. Por otro lado, Xia y col.²⁷ establecieron que para estructuras tipo criptomelano, dopadas con cationes $M = Cu^{2+}$, Co^{2+} y Ag^+ , la transferencia de carga a lo largo del enlace M-O-Mn puede ser responsable de la oxidación de CO. En este mecanismo la transferencia reversible de electrones a lo largo del puente M-O-Mn supone la reducción y reoxidación del catión dopante junto con el Mn^{4+} de la estructura del óxido, todo ello en un ciclo redox completo en el que se ve involucrado el O_2 quimisorbido, proveniente de la fase gaseosa. Así, el dopaje de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano supone cambios importantes tanto en las propiedades estructurales como catalíticas de este tipo de sistemas, lo cual, sumado a la versatilidad de rutas de síntesis para su obtención, los hacen muy interesantes para aplicaciones catalíticas, especialmente en reacciones de oxidación.

2. Síntesis de los sólidos

2.1 Materiales

Los reactivos empleados para la síntesis de los sólidos estudiados fueron: ácido acético glacial (Merck 100%), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Panreac 99,0%), $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ (Panreac 98,0%), KMnO_4 (Panreac 99,0%), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich >98,0%), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals > 98,0%), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka \geq 99,0%), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich \geq 98,0%) y agua destilada.

2.2 Síntesis de criptomelanos por el método de reflujo

Para esta síntesis se adoptó el procedimiento descrito por Luo y col.³⁶ para la obtención de óxidos de manganeso con estructura OMS 2x2. Así, 5,50 g de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, disueltos en 20 mL de agua, se adicionaron sobre una solución buffer compuesta por 2,5 mL de ácido acético glacial y 2,50 g de $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ en 20 mL de agua destilada. Dicha mezcla se puso en agitación y posteriormente, se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo ($\sim 95^\circ\text{C}$). En ese momento, se añadieron lentamente 3,25 g de KMnO_4 disueltos en 75 mL de agua destilada. La mezcla se mantuvo en condiciones de reflujo durante 24 horas. El material resultante se lavó por filtración con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado fuese cercano al del agua destilada, se secó a 120°C toda la noche y se calcinó a 450°C , 2 horas.

2.3 Síntesis de criptomelanos por el método de molienda

En este procedimiento, los óxidos de manganeso fueron sintetizados por reacción en estado sólido de especies Mn^{7+} y Mn^{2+} ³⁵, mediante un proceso de molienda en un molino planetario de bolas Retsch PM4, con jarros de acero inoxidable de ~ 300 mL de volumen y bolas del mismo material (12 bolas, 20 mm de diámetro). El procedimiento fue el siguiente: 0,0759 moles de KMnO_4 y 0,1142 moles de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (relación estequiométrica de 2:3) se molieron a 300 rpm, durante una hora. El sólido obtenido fue sometido 4 horas a un tratamiento hidrotérmico a 80°C . Posteriormente, se puso en agitación, con agua destilada, durante toda la noche y a continuación, se lavó de la misma manera que en el procedimiento de síntesis por reflujo. Finalmente, el material se secó a 80°C , 12 horas, y se calcinó a 450°C , 2 horas.

Los criptomelanos modificados con metales de transición fueron sintetizados siguiendo el mismo procedimiento, pero adicionando, previo al proceso de molienda, el acetato del metal

correspondiente (Cu, Co, Ni, Zn) a la mezcla de KMnO_4 y $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En todos los casos se empleó una relación $\text{Metal}/\text{Metal} + \text{Mn}^{2+} = 0,1$.

En la figura 3.4 se presenta un esquema resumido de los procedimientos de síntesis empleados y la nomenclatura de los sólidos obtenidos a partir de cada uno de ellos.

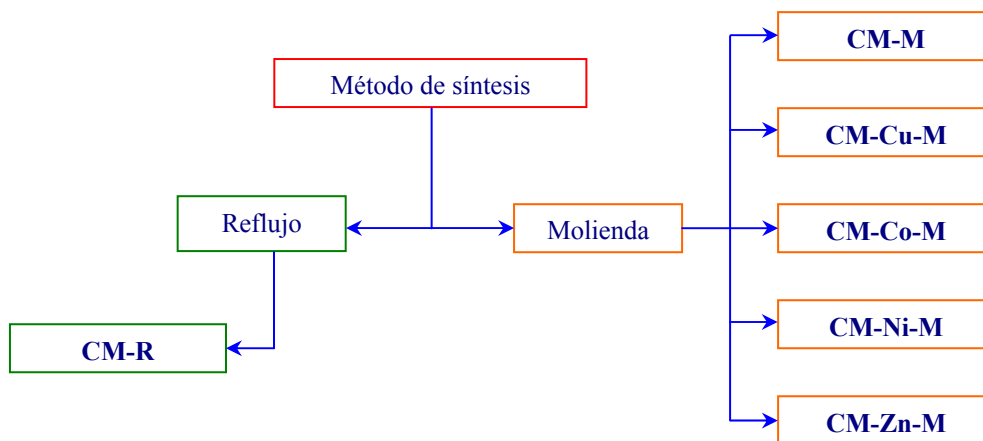


Figura 3.4 Esquema general de métodos de síntesis empleados para la obtención de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, y nomenclatura de los materiales obtenidos.

3. Estudio comparativo de los métodos de síntesis empleados para la obtención de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano. Reflujo *versus* Molienda.

En esta sección se presentan y discuten los principales resultados obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica de los sólidos CM-R y CM-M. A partir de los datos obtenidos, se pretende establecer un paralelo entre los dos métodos de síntesis utilizados, y correlacionar propiedades tales como estructura, textura, morfología, entre otras, con la actividad catalítica de los materiales sintetizados.

3.1 Resultados y discusión

3.1.1 Estudio morfológico. Microscopías electrónicas de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

En la figura 3.5 se presentan las imágenes de SEM obtenidas para los sólidos CM-R y CM-M, donde se muestra la morfología representativa del material obtenido por el método de reflujo, **a)**, y el método de molienda, **b)**.

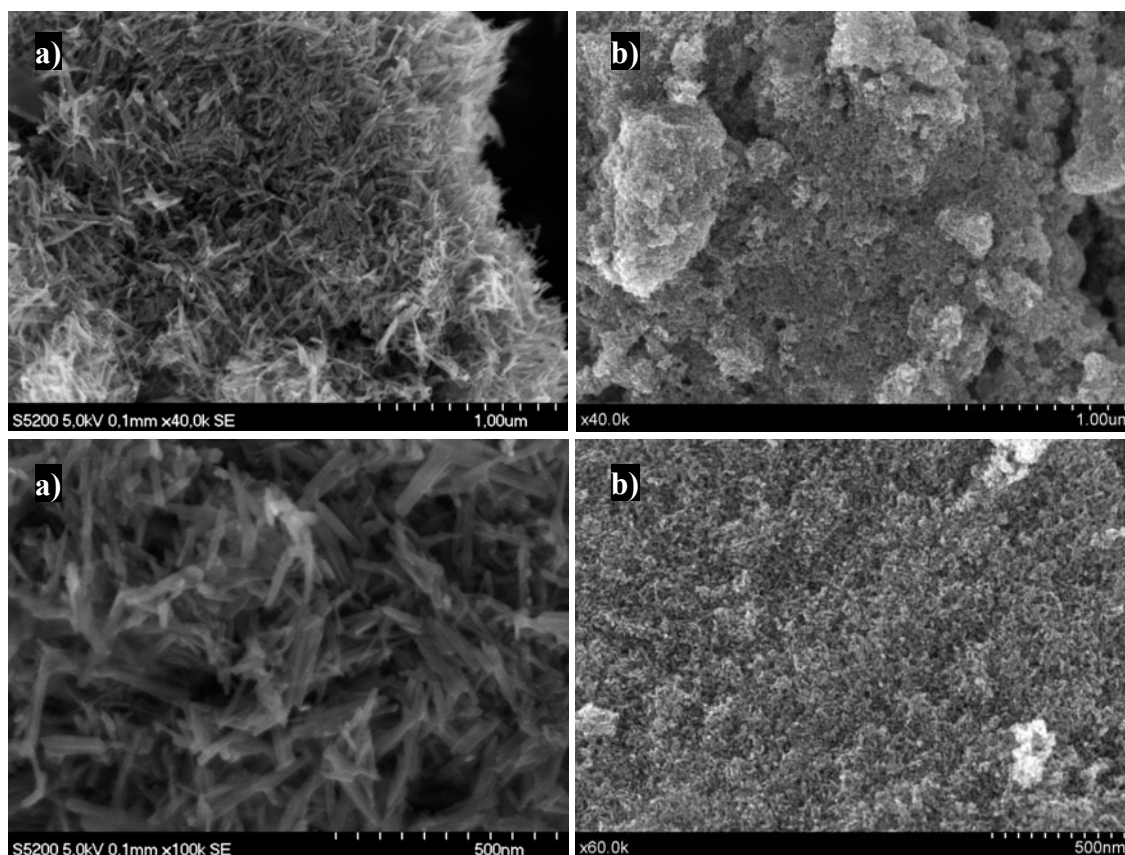


Figura 3.5 Imágenes SEM obtenidas para los sólidos **a)** CM-R y **b)** CM-M

El método de síntesis por reflujo favorece la formación de estructuras a manera de fibras entrecruzadas, cuya longitud puede alcanzar incluso el orden de las micras, típico en los criptomelanos obtenidos por esta metodología³⁶. Sin embargo, los sólidos sintetizados por el método de molienda presentan una morfología mucho más compacta, producto de la aglomeración de estructuras de menor tamaño a las obtenidas por el método de reflujo³⁵. Esta característica morfológica es inherente al método de síntesis empleado, teniendo en cuenta que, mediante la molienda reactiva, se promueve la presencia de tamaños de dominio de cristal pequeños y, en ocasiones, áreas superficiales mayores⁵².

En la figura 3.6 se muestran observaciones más detalladas, realizadas por microscopía electrónica de transmisión para estos mismos materiales. El sólido sintetizado por el método de molienda (figura 3.6-b)) presenta una morfología donde el tamaño de las estructuras generadas es mucho menor, tanto en diámetro como en longitud, al del criptomelano sintetizado por el método de reflujo (figura 3.6-a)).

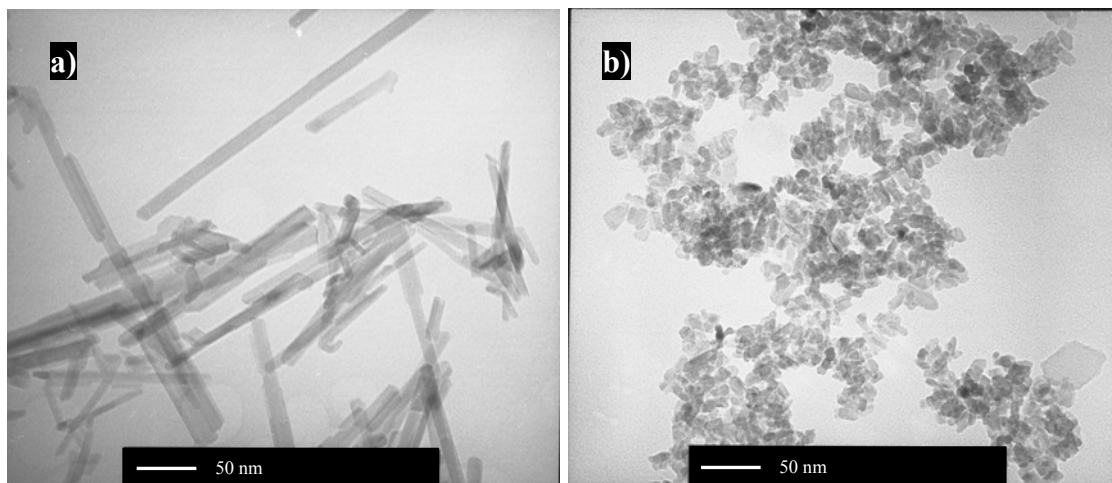


Figura 3.6 Imágenes TEM obtenidas para los sólidos a) CM-R y b) CM-M

Mientras que el sólido CM-R está conformado por subestructuras a manera de fibras, de longitudes entre los 100 y, al menos 500 nm, y anchura alrededor de 15 nm, el sólido CM-M está compuesto por nanopartículas cuasi-esféricas, con longitudes máximas de ~ 22 nm y anchos entre los 7 y 12 nm.

En conclusión, las observaciones llevadas a cabo por SEM y TEM muestran que en los sólidos sintetizados, el crecimiento de su estructura puede verse favorecido o no dependiendo del método de síntesis empleado. Así, el material CM-R refleja una morfología de crecimiento preferencial en la dirección el plano (001) de los cristales que los componen,

mientras que en el sólido CM-M la morfología de crecimiento tiende a ser equivalente en todas las direcciones.

3.1.2 Análisis elemental y área superficial

Los resultados de análisis químico obtenidos por fluorescencia de rayos X (FRX) muestran que, en el caso del sólido sintetizado por el método de molienda (CM-M), existe una clara contaminación con Fe, procedente de las bolas y jarros empleados para la síntesis mecanoquímica. Sin embargo, la relación atómica K/Mn se mantiene prácticamente constante en ambos materiales (tabla 3.1), indicando que la compensación de carga debida a la presencia de K^+ en los túneles del criptomelano, es similar para los sólidos CM-R y CM-M.

Los resultados del análisis de área superficial, volumen de poro (V_p) y diámetro promedio de poro (D_p) obtenidos para los sólidos sintetizados se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Análisis químico y propiedades texturales obtenidas para los sólidos CM-R y CM-M

Sólido	Relaciones atómicas (FRX)		S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
	K/Mn	Fe/Mn			
CM-R	0,093	-	95	0,81	288,9
CM-M	0,097	0,15	124	0,34	77,8

El área superficial del sólido obtenido por molienda (CM-M) es superior a la presentada por el material de reflujo (CM-R). Este resultado puede asociarse con el tamaño de partícula inferior del criptomelano CM-M, teniendo en cuenta que el área total calculada, empleando N_2 como adsorbato, es principalmente debida a la superficie externa y expuesta de las fibras y nanopartículas que lo conforman. Por el contrario, el volumen de poro y diámetro promedio de poro obtenidos para el criptomelano CM-M son menores respecto a los valores presentados por el material CM-R. Por otra parte, las isotermas de adsorción de los respectivos sólidos (figura 3.7) indican que ambos materiales presentan una estructura mesoporosa, caracterizada por isotermas tipo IV (clasificación IUPAC)^{53,54}. Por el contrario, los ciclos de histéresis son diferentes para cada sólido, e indican que la forma de los poros se afecta por la morfología de las partículas que conforman el material. Así, según la clasificación de De Boer, el ciclo de histéresis observado en el sólido CM-R puede ajustarse a un tipo H2, mientras que el criptomelano CM-M se caracteriza por un ciclo de histéresis más cercano al H3. Estos resultados indican que la mesoporosidad de los materiales es debida probablemente a los poros que son generados entre los espacios de la nanofibras y/o nanopartículas²⁸.

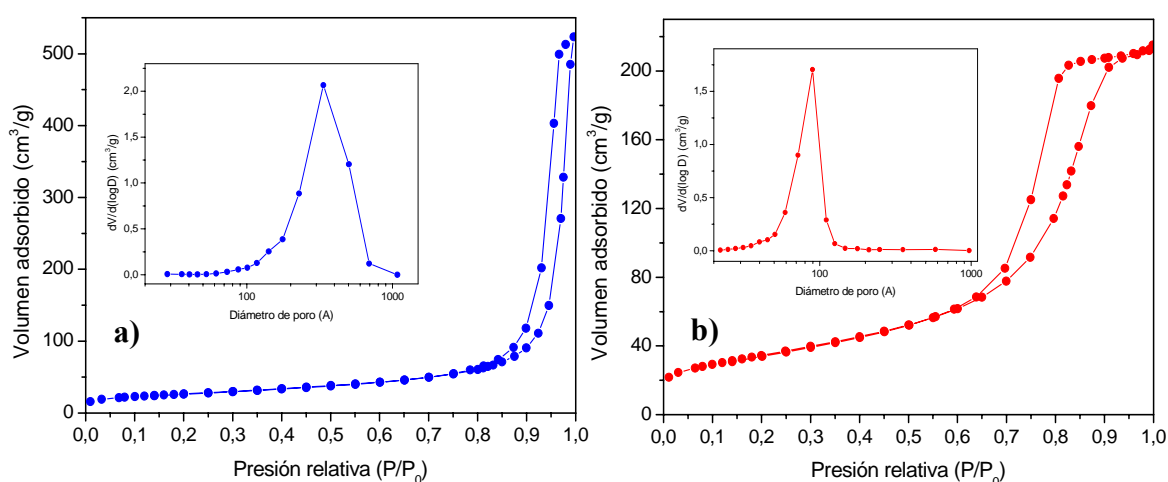


Figura 3.7 Isotermas de adsorción de N_2 y distribución de volumen de poro obtenidos para los sólidos **a)** CM-R y **b)** CM-M

De la misma forma, las distribuciones de tamaño de poro (insertas en la figura de la isoterma correspondiente) muestran una distribución más ancha y centrada hacia valores mayores para el sólido CM-R ($\sim 300 \text{ \AA}$), mientras que el sólido CM-M presenta una distribución más estrecha y centrada a valores cercanos a los 100 \AA . Estos resultados correlacionan con lo discutido anteriormente para el volumen de poro promedio y confirman que el “empaquetamiento” de las nanofibras (dependiendo de su morfología), influencia fuertemente la porosidad de este tipo de materiales.

3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M se presentan en la figura 3.8. Independientemente del método de síntesis empleado, los sólidos analizados presentan la estructura de la fase tetragonal pura, criptomelano-Q (grupo espacial I4/m), con las reflexiones más características en $12,9; 18,3; 28,9; 37,8; 42,2; 50,1; 56,4 \text{ } ^\circ 2\theta$ (JCPDS 29-1020).

A excepción del ancho a la altura media y la intensidad de las diferentes reflexiones asociadas con la formación de la estructura del criptomelano, no se observan diferencias significativas en función del método de síntesis empleado, ni de la presencia de impurezas provenientes de otras fases cristalinas. El sólido CM-R presenta una cristalinidad superior al material sintetizado por el método de molienda (CM-M), lo que implica que el primero posee un tamaño de dominio de cristal mayor. Los tamaños de cristalito calculados a partir de la línea de difracción (211), usando la ecuación de Scherrer, son de 17 y 11 nm para los sólidos CM-R

y CM-M respectivamente. Desde el punto de vista estructural, esta observación indica que el método de preparación empleado en cada caso (ya sea por reflujo o molienda), afecta fundamentalmente la cristalinidad de los sólidos obtenidos^{35,52}.

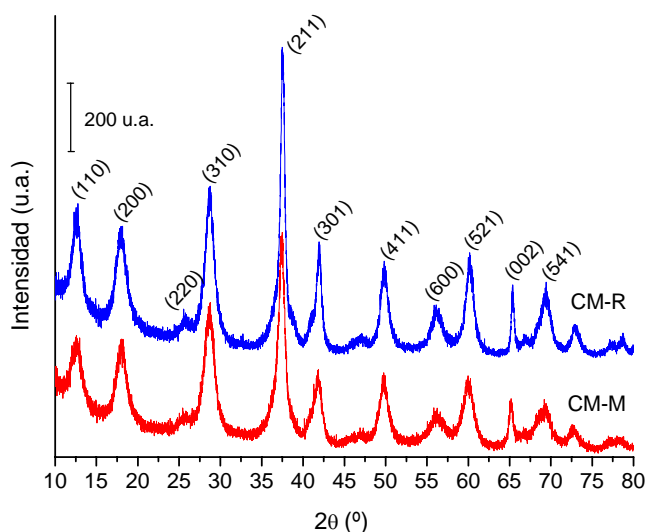


Figura 3.8 Patrones DRX obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M

Otro aspecto a resaltar en los patrones DRX obtenidos para estos materiales, es el cambio en la relación de intensidades para algunas líneas de difracción, dependiendo del método de síntesis empleado. Así, por ejemplo, mientras que en el sólido CM-R el plano (110) es más intenso que el (200), en el sólido CM-M la situación es a la inversa. Este resultado puede interpretarse como un cambio en la relación de aspecto de las fibras que conforman el material, y que favorece la presencia de uno u otro plano cristalográfico, tal y como se observó a partir de las microscopías electrónicas SEM y TEM (sección 3.1.1).

Así por ejemplo, al calcular los tamaños de dominio cristalino de los materiales mediante la ecuación de Scherrer, empleando la reflexión asociada al plano (200), se obtienen tamaños de cristal alrededor de 6 nm para ambos materiales. Esto significa que dicha reflexión puede asociarse al ancho de las fibras del criptomelano, mientras que el plano (211) correlaciona con el eje de crecimiento de la fibra.

Al realizar una comparación detallada de los patrones DRX obtenidos (figura 3.9), se observa que en el sólido CM-M, en general, las reflexiones (hkl) con componente en “l” diferente de cero, los planos (211), (301), (521) y (002) presentan un leve desplazamiento hacia valores de 2θ inferiores, mientras que la posición de las demás reflexiones permanece prácticamente inalterada frente al sólido CM-R. Teniendo en cuenta que el crecimiento de las fibras se

produce a lo largo del eje $[001]$ ⁵⁵, los planos que sufren cambios en su espaciado son principalmente aquellos paralelos al eje de la fibra.

A partir de los resultados de fluorescencia de rayos X (FRX), se puso de manifiesto la presencia de hierro en el sólido CM-M como contaminación, proveniente de las bolas y jarros empleados para el proceso de molienda. La ausencia de patrones de difracción asociados a dicha contaminación podría indicar que el hierro se encuentra incorporado en el sólido CM-M en una o varias de las siguientes situaciones: **i)** en forma de óxidos de hierro altamente dispersos en la superficie del criptomelano, **ii)** reemplazando posiciones del Mn en la estructura del material, y **iii)** ocupando y/o compartiendo posiciones del K^+ dentro de los canales que caracterizan la estructura del óxido.

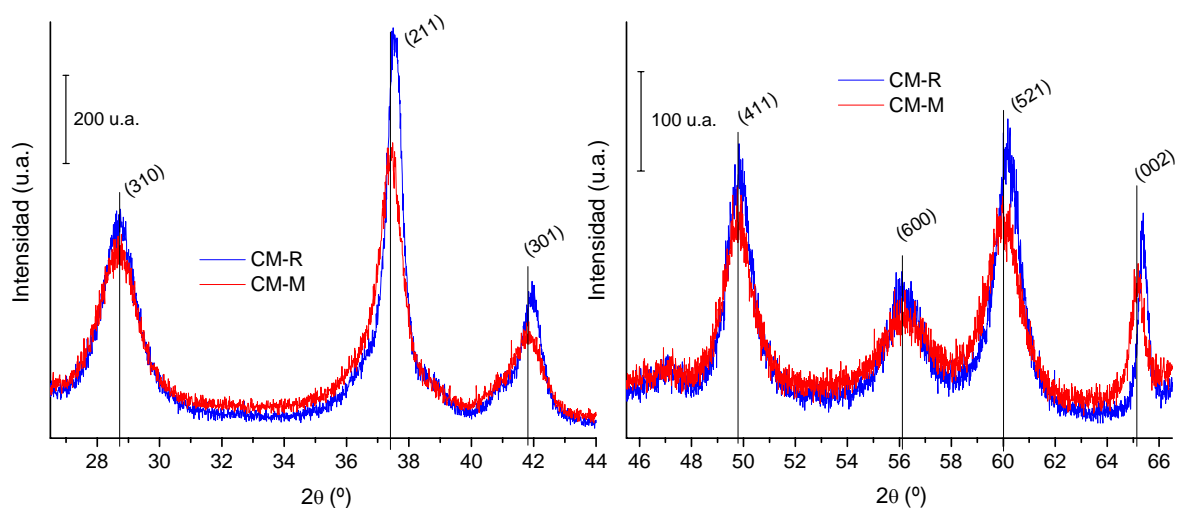


Figura 4.8 Ampliación gráfica de los patrones DRX obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M

En un trabajo previo sobre el dopaje con Fe de estructuras tipo criptomelano, Cai y col.⁴⁸ establecieron que la sustitución de Mn por Fe en el material, no genera modificaciones apreciables en el patrón de difracción de rayos X. Este resultado se asocia con la similitud en tamaño, carga y coordinación existente entre las especies catiónicas de manganeso y hierro presentes en el sólido. Empleando el método denominado “sol-gel-assisted solid-state reaction”, Liu y col.⁵⁶ encontraron que en la síntesis de óxidos de manganeso con estructura criptomelano, dopados con diferentes metales de transición (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+}), únicamente el hierro se introduce en la estructura del material sin provocar amorfización ó presencia de otras fases cristalinas. Así, la contaminación con hierro sobre el sólido CM-M, implícita al proceso de síntesis empleado, podría generar un material en el que se conserve la estructura del criptomelano, pero con la posible sustitución de especies de Mn^{3+} y/o Mn^{4+} por Fe^{3+} en la red del óxido (situación **ii**). Por otro lado, en criptomelanos modificados con plata,

Gac⁴⁵ estableció que el aumento en el contenido de dicho elemento durante la síntesis incrementa el desorden de la estructura del óxido, lo cual se refleja en una disminución de la intensidad y ensanchamiento de los patrones de difracción. Para dichos materiales, se observaron pequeños cambios en las reflexiones correspondientes a los planos (301) y (211) (paralelos al eje de la fibra), y que fueron correlacionados con la formación parcial de fases separadas tales como $\text{Ag}_{1,8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, de estructura tetragonal y grupo espacial I4/m. Dicho material, al igual que el criptomelano, es una estructura tipo OMS 2x2, en cuyos canales se encuentran presentes iones de Ag^+ en lugar de K^+ . En analogía, el sólido CM-M podría presentar una situación estructural similar, en la que el Fe ocupa sitios del K en los túneles del material (situación **iii**), ya que como se discutió anteriormente, los planos mayormente afectados de éste sólido respecto al CM-R, son aquellos que son paralelos al eje de la fibra.

3.1.4 Espectroscopía Raman

Los patrones DRX obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M, pusieron de manifiesto que estos materiales poseen una estructura cristalina tetragonal, de grupo espacial I4/m. Asumiendo que en este tipo de estructuras, las señales Raman pueden ser atribuidas a vibraciones de red Mn-O de los octaedros MnO_6 , el análisis de factor de grupos propuesto en la literatura para óxidos de manganeso con estructura criptomelano, conduce al siguiente conjunto de representaciones irreducibles (luego de abstraer los modos acústicos para $k=0$)⁵⁵:

$$\Gamma_{\text{Mn-O}} = 6A_g + 6B_g + 3E_g + 2A_u + 3B_u + 5E_u$$

donde los modos A_g , B_g y E_g (doblemente degenerados) son activos en Raman, los modos A_u y E_u (doblemente degenerados) son activos en IR, y el modo B_u es inactivo en IR y Raman. Sobre muestras policristalinas, resulta difícil observar el conjunto completo de los modos de vibración predichos, debido a la baja polarizabilidad de algunos de ellos y a la superposición de otros, incompletamente resueltos. Adicionalmente, en materiales tipo MnO_2 , se ha reportado que algunos modos de vibración pueden tener muy poca intensidad, haciéndolos poco visibles por espectroscopía Raman⁵⁷. Sin embargo, cuando los materiales se encuentran bien cristalizados, se observan un número relativamente grande de bandas⁵⁵.

Los espectros Raman obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M se presentan en la figura 3.10. En general, el número e intensidad de los modos de vibración obtenidos en ambos óxidos reflejan una buena cristalinidad de los mismos. Teniendo en cuenta la intensidad y el

ancho de las señales Raman en el sólido CM-R, éste resulta ser más cristalino que el sólido CM-M, lo que está de acuerdo con DRX.

En el sólido CM-R se observan cuatro bandas principales a 186, 394, 584 y 643 cm^{-1} , y 5 modos de vibración de menor intensidad alrededor de 290, 336, 485, 520 y 755 cm^{-1} . La presencia de los dos modos de mayor intensidad (584 y 643 cm^{-1}) es indicativa del desarrollo de una estructura tetragonal, con un espaciado intersticial constituido de túneles de $2 \times 2^{55,58}$, y son debidas a vibraciones de estiramiento simétricas Mn-O, asignadas a modos de vibración A_g . Por otra parte, la intensidad relativa de estos dos modos de vibración ha sido correlacionada con la naturaleza de las especies presentes en los túneles del material^{55,59,60}.

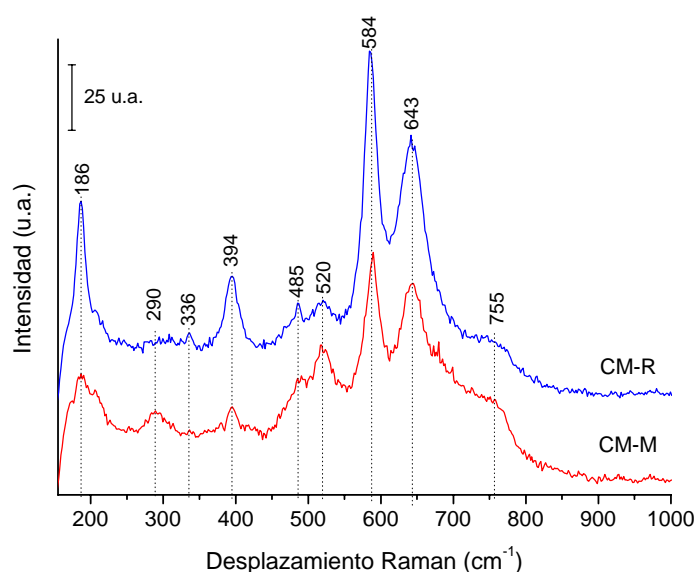


Figura 3.10 Espectros Raman obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M

De las bandas principales, la de 186 cm^{-1} se asigna a una vibración externa que deriva del movimiento translacional de los octaedros MnO_6 , mientras que la banda Raman a 394 cm^{-1} se adscribe a vibraciones de flexión Mn-O-Mn⁵⁵. Respecto a los modos de vibración de menor intensidad, aquellos que aparecen por encima de 500 cm^{-1} pueden atribuirse generalmente a vibraciones de estiramiento simétricas y antisimétricas Mn-O, mientras los modos de vibración entre 200 y 500 cm^{-1} se asignan a movimientos de flexión Mn-O-Mn^{55,59}.

En el caso del sólido CM-M, el número y posición de las bandas se conservan con respecto al material obtenido por el método de reflujo. Sin embargo, la intensidad relativa de las mismas parece estar modificada. Mientras que en el sólido CM-M los modos de vibración ubicados a 186 y 394 cm^{-1} disminuyen significativamente su intensidad con respecto al sólido CM-R, las bandas a 290 y 520 cm^{-1} se incrementan. Por otra parte, la relación de intensidades observada

entre los dos modos principales, a 584 y 643 cm^{-1} , parece ser más pequeña en el material obtenido por el método de molienda que en el sólido de reflujo.

Teniendo en cuenta las diferencias en morfología y relación de aspecto descritas para estos materiales a partir de los resultados de difracción de rayos X y microscopía SEM y TEM, en principio, puede pensarse que aquellos modos de vibración de mayor intensidad en el sólido CM-M (290 y 520 cm^{-1}), respecto al sólido CM-R, se deben a vibraciones de especies Mn-O ubicadas en la boca de las fibras del criptomelano (sitios donde el Mn se encuentra coordinativamente insaturado). Asumiendo que en el material CM-M, un tamaño de partícula menor implica un número mucho mayor de este tipo de sitios, las señales Raman provenientes de la vibración Mn-O se incrementarán con respecto al material de reflujo. Por otra parte, la presencia de Fe como contaminante en el sólido CM-M, podría generar la aparición de señales Raman propias de compuestos de dicho elemento. Por ejemplo, el espectro Raman del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta un modo de vibración característico, ubicado alrededor de los 292 cm^{-1} ⁶¹, que podría superponerse con la banda Raman descrita para la estructura del criptomelano. En el espectro Raman del sólido CM-M, no se identifican otras señales atribuibles a la presencia de dicho compuesto de hierro.

Respecto a la diferencia en la intensidad relativa de las bandas a 584 y 643 cm^{-1} , dependiendo del método de síntesis, la menor relación observada en el sólido CM-M podría asociarse a la presencia de parte del Fe, incorporado como contaminación, en los canales del material, como se discutió previamente mediante análisis DRX.

3.1.5 Desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD-O₂)

Una propiedad importante en el empleo de los criptomelanos como catalizadores para reacciones de oxidación, es la capacidad que tienen este tipo de materiales de proveer oxígeno activo de su estructura, acompañado de la generación de vacantes de oxígeno. Con el objetivo de evaluar esta característica, se realizó el seguimiento de la desorción de oxígeno, en función de la temperatura, para los materiales sintetizados. En la figura 3.11 se muestran los perfiles de desorción de O₂ obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M.

Para este tipo de sistemas, se describe en la literatura al menos dos intervalos de temperatura en los cuales se puede llevar a cabo la desorción de oxígeno: **i)** a bajas temperaturas, zona I (≤ 500 °C), donde se libera el oxígeno molecular, débilmente adsorbido sobre la superficie del material, y el oxígeno estructural, cercano a la superficie del óxido, y que puede asociarse con

la formación de vacantes de oxígeno; y **ii**) a altas temperaturas, zona II (500-800 °C), donde se lleva a cabo la desorción del oxígeno estructural, responsable de la estabilización de la estructura de los óxidos formados (ej. Mn_2O_3)^{35,39,44,62,63}.

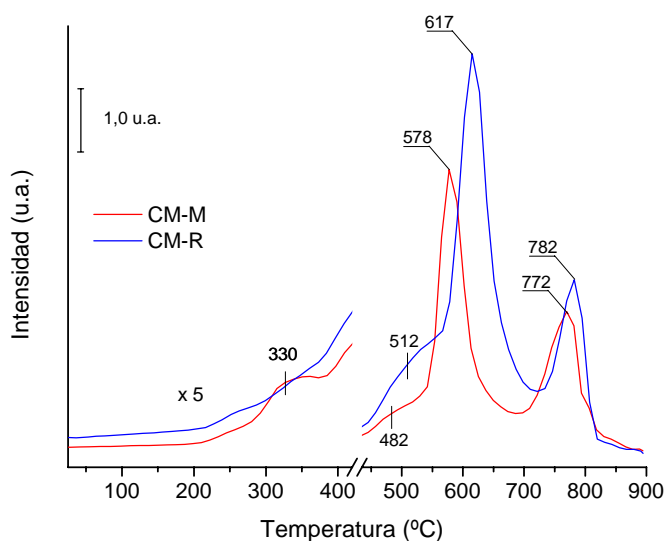


Figura 4.10 Perfiles de desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD- O_2) obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M

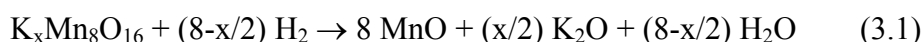
En el intervalo de temperaturas correspondiente a la zona I, el sólido CM-M presenta una señal de intensidad relativamente baja, centrada alrededor de los 330 °C, y que no es evidente en el sólido CM-R. Teniendo en cuenta que el criptomelano obtenido por el método de molienda presenta un área superficial superior al material de reflujo (124 m^2/g para CM-M frente a 95 m^2/g para CM-R), el volumen de gas fisisorbido sobre éste será igualmente superior. Por otro lado, a temperaturas cercanas a los 500 °C, aparece una señal débil, a manera de hombro, centrada en 512 °C para el sólido CM-R, y en 482 °C para el sólido CM-M, y que podría asociarse con la pérdida estructural de oxígeno de red de la superficie, acompañado de la generación de vacantes de oxígeno en la estructura del criptomelano. La distribución ancha de dicha señal en el perfil de desorción puede indicar la coexistencia de dos o más tipos de oxígeno con una fortaleza similar en el enlace Mn-O^{44} . Teniendo en cuenta que en el sólido CM-M dicha pérdida de oxígeno se favorece a menores temperaturas frente al sólido CM-R, una mayor movilidad y reactividad de oxígeno podría inferirse del material obtenido por el método de molienda. Esta característica estaría estrechamente ligada a la morfología y/o presencia de Fe en los sólidos estudiados. De esta manera, como se discutió a partir de las imágenes de microscopía electrónica SEM y TEM, las nanofibras del criptomelano sintetizado por el método de molienda son mucho más cortas que las obtenidas por el método de reflujo. Teniendo en cuenta que las especies de oxígeno ubicadas sobre los

átomos de manganeso coordinativamente insaturados (límites de las nanofibras) presentan una labilidad superior, y por lo tanto son más reactivas, el incremento de tales defectos de superficie por la ruta de síntesis mecanoquímica promueve la presencia de especies de oxígeno activas a menores temperaturas. Respecto a la presencia de Fe en la estructura del sólido CM-M, la reactividad del oxígeno estructural podría verse influenciada por el debilitamiento del enlace Mn-O debido a un efecto de deslocalización electrónica generado por la electronegatividad relativamente elevada del Fe (1,8). Resultados similares han sido reportados para óxidos de manganeso con estructura tipo todorokita, dopados con metales de transición tales como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} , en los cuales la presencia del catión dopante favorece la disponibilidad de oxígeno del material⁴⁹.

Finalmente, en la zona II, se presentan las dos señales de mayor intensidad en el perfil de desorción de ambos sólidos, correspondientes a la desestabilización completa de la estructura del criptomelano y la subsecuente formación de los óxidos Mn_2O_3 y MnO^{39} . Al igual que en la pérdida del oxígeno superficial, el cambio de estructura se favorece a temperaturas más bajas para el sólido CM-M (máximos de desorción a 578 y 772 °C) frente al sólido CM-R (máximos de desorción a 617 y 782 °C), lo cual puede correlacionarse de igual manera con las consideraciones morfológicas y estructurales descritas anteriormente.

3.1.6 Análisis TPR- H_2

Al igual que los análisis de desorción de oxígeno a temperatura programada, la técnica de reducción a temperatura programada, empleando hidrógeno como agente reductor (TPR- H_2), permite evaluar la reactividad de los materiales obtenidos en función de su reducibilidad. Por otro lado, el estado de oxidación promedio del Mn en la estructura del criptomelano (EOP) puede ser calculado a partir del hidrógeno total consumido por la muestra durante el análisis TPR. Así, asumiendo que la estructura final del material, luego del proceso de reducción, corresponde únicamente a MnO, el proceso total de reducción se puede representar mediante la ecuación 3.1:



Una vez conocido el consumo de hidrógeno, se puede realizar el cálculo de la cantidad de K en el criptomelano (x), encargado de compensar al Mn en estado de oxidación menor a IV. De acuerdo con lo reportado por Frías⁶⁴, el valor EOP puede calcularse aplicando las ecuaciones 3.2 y 3.3:

$$x = (8m - 696nH_2)/(39,1nH_2 + m/2) \quad (3.2)$$

$$EOP = (32 - x)/8 \quad (3.3)$$

donde nH_2 corresponde con los moles de hidrógeno calculados a partir del análisis TPR, y m es la masa de material analizado, expresada en gramos.

Los perfiles de reducción obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M se muestran en la figura 3.12. Para ambos sólidos, el proceso de reducción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas semejante, entre los 100 y 500 °C. Sin embargo, los perfiles de reducción son diferentes entre sí. Mientras que el perfil mostrado por el sólido CM-R se caracteriza por un pico de consumo de hidrógeno ancho y relativamente simétrico, centrado alrededor de los 314 °C, en el perfil de reducción del sólido CM-M se diferencian al menos cuatro señales asociadas al proceso de reducción de dicho material (191, 259, 301 y 354 °C). Adicionalmente, en este material se observa un consumo de hidrógeno relativamente pequeño pero constante, en un intervalo de temperaturas entre 550 y 900 °C, que no se observa en el sólido CM-R.

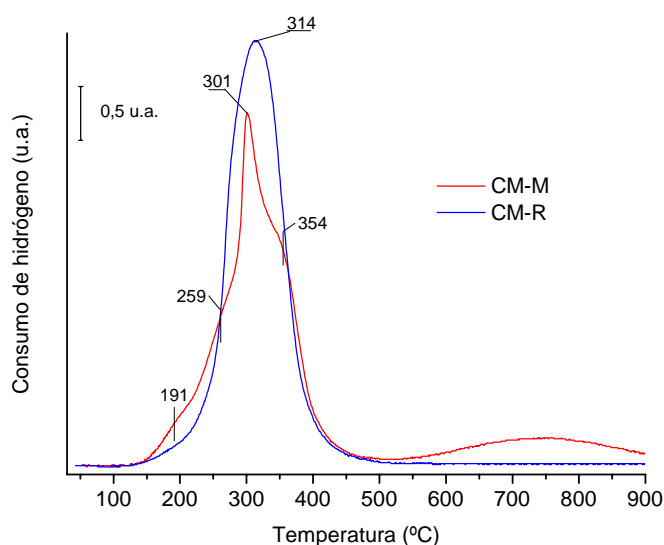


Figura 4.11 Perfiles de reducción obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M

En general, la reducción de óxidos de manganeso se describe por los procesos de reducción sucesivos: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO^{50}$. En el caso de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, se correlaciona la presencia de cuatro picos en el análisis TPR con los siguientes procesos de reducción: uno de baja temperatura, correspondiente al consumo de oxígeno de red cercano a la superficie, y que no involucra cambios estructurales del material, y tres procesos de reducción adicionales, correspondientes a los diferentes

cambios de estructura del sólido, desde MnO_2 hasta $\text{MnO}^{50,51}$. De los materiales sintetizados, sólo en el sólido CM-M se intuyen estos cuatro procesos de reducción. Este resultado pone de manifiesto la diferencia en número y reactividad de especies reducibles, presentes en cada sólido, y que es fuertemente influenciada por la morfología del material. Así, una mayor cantidad de especies reducibles a baja temperatura en el sólido CM-M, provenientes probablemente de la boca de los túneles del material (como se discutió en la sección 3.1.5), afecta el proceso global de reducción, marcando diferencias entre los cambios estructurales sufridos por el criptomelano de partida. Por otro lado, el consumo de hidrógeno observado para el sólido CM-M en el intervalo de temperaturas entre los 550 y 900 °C, podría correlacionarse con la presencia de Fe en dicho material, teniendo en cuenta que la reducción de Fe_3O_4 a FeO , y posterior reducción a Fe metálico, ha sido reportado para un intervalo similar de temperaturas^{65,66}.

Respecto al cálculo del estado de oxidación promedio (EOP) obtenido para el Mn a partir de los análisis TPR, en la tabla 3.2 se presentan los consumos de hidrógeno correspondientes para cada sólido y el respectivo valor EOP encontrado. En ambos casos, el cálculo fue realizado empleando el hidrógeno consumido en el intervalo completo de temperaturas analizado (entre 100 y 900 °C).

Tabla 3.2 Estado de oxidación promedio de Mn calculado a partir de los consumos de H_2

Sólido	Consumo de H_2 (mol)	EOP (TPR)
CM-R	$4,21 \times 10^{-4}$	3,67
CM-M	$4,16 \times 10^{-4}$	3,66

Los valores de EOP calculados para los sólidos CM-R y CM-M son muy cercanos entre sí, y se corresponden con aquellos generalmente reportados en la literatura para este tipo de materiales (empleando diversas metodologías de análisis)^{28,29,67,68}. Teniendo en cuenta que través de esta metodología se determina indirectamente el estado de oxidación promedio del Mn, correlacionándolo con la carga compensada por el K^+ presente en los túneles del material, un valor de EOP similar en ambos sólidos implica una compensación de carga de igual magnitud, debida a los cationes presentes en el interior de los túneles.

3.1.7 Análisis XPS

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se empleó fundamentalmente para evaluar la composición superficial de los sólidos sintetizados, así como el estado de oxidación promedio del Mn, contrastando los resultados con los obtenidos a partir de los

análisis por fluorescencia de rayos X, y TPR respectivamente. El paralelo establecido entre dichos resultados permite obtener información principalmente de la homogeneidad de la muestra, así como datos complementarios del ambiente químico y geométrico de los elementos que conforman los materiales. En la figura 3.13 se presentan los espectros generales XPS, obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M.

La principal diferencia entre ambos materiales es la presencia de picos de Fe 2p (2p 3/2 á 710,8 eV y 2p 1/2 á 724,3 eV) en el espectro XPS registrado para el sólido CM-M, lo cual indica que al menos una parte de dicho elemento (proveniente de las bolas y jarros empleados para la molienda) se encuentra ubicado en la superficie del material, y con un estado de oxidación Fe^{3+69} .

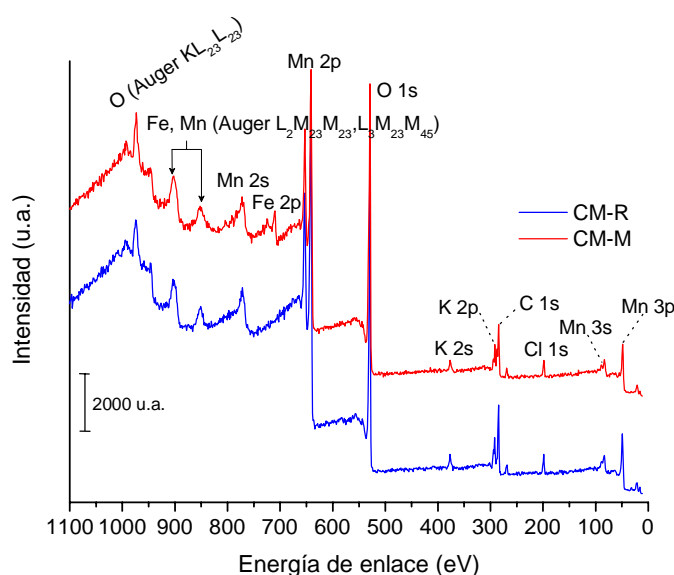


Figura 4.12 Espectros generales XPS obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M

A partir de los espectros XPS registrados para cada región de elementos analizados, se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo de la composición superficial de los sólidos. Un resumen de los resultados se presenta en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Resumen análisis XPS sobre los sólidos sintetizados

Sólido	Relaciones atómicas (XPS)			EOP (XPS)
	K/Mn	O/Mn	Fe/Mn	
CM-R	0,16	2,27	-	3,29
CM-M	0,12	2,68	0,19	3,36

Al comparar las relaciones atómicas obtenidas en superficie para los sólidos CM-R y CM-M, con aquellas establecidas a partir de los análisis FRX (ver tabla 3.1), se puede observar que tanto la relación K/Mn como Fe/Mn reportadas en la tabla 3.3 presentan valores ligeramente

superiores a los establecidos para la masa total de ambos sólidos. Teniendo en cuenta que la relación K/Mn no varía significativamente entre los sólidos CM-R y CM-M, la condición previamente descrita para la superficie sería consecuencia de la disposición estructural del material, más no del método de síntesis empleado (es decir, relacionado con la morfología y/o presencia de Fe en la estructura).

En cuanto a la relación atómica O/Mn obtenida para la superficie de estos materiales, se observa que el valor establecido para el sólido CM-M es superior al presentado por el sólido CM-R (tabla 4.3). Teniendo en cuenta la morfología establecida por SEM y TEM para estos materiales, el sólido CM-M, caracterizado por poseer fibras más cortas (~ nanopartículas), debería presentar una mayor cantidad de “bocas” de fibra, caracterizadas por la presencia de átomos de manganeso cuya posición estructural los hace coordinativamente insaturados, favoreciendo la presencia de enlaces tipo Mn-OH. De esta manera, una mayor proporción de grupos hidroxilo en el sólido CM-M frente al sólido CM-R, explicaría la mayor relación atómica O/Mn observada. Para aclarar dicha situación, en la figura 3.14 se presenta el espectro XPS del nivel O 1s obtenidos para los sólidos CM-M y CM-R.

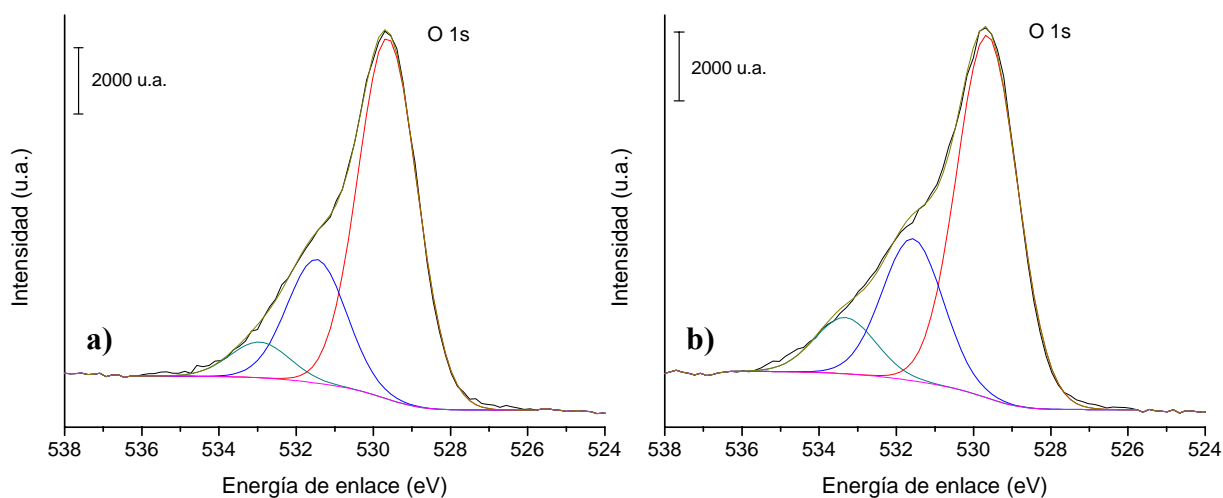


Figura 3.14 Espectros XPS obtenidos para la región del Mn 3s en los sólidos a) CM-R y b) CM-M

Para ambos sólidos, tanto el número de componentes del nivel O 1s como su respectiva energía de enlace parecen ser similares. Sin embargo, al analizar la proporción de especies de oxígeno que componen cada uno de los espectros (tabla 3.4), se observa que los porcentajes de oxígeno de cada especie difieren de un sólido a otro. La asignación de especies de oxígeno se realizó de acuerdo a lo descrito por Yang y col.⁷⁰ en su trabajo sobre estructuras tipo criptomelano, dopadas con Pb. Como se observa en la tabla 3.4, la proporción de oxígeno proveniente de grupos OH⁻ es superior en el caso del sólido CM-M, corroborando que una

mayor cantidad de grupos hidroxilo puede ser favorecida por la morfología de dicho material. Por otro lado, también se observa que la componente de oxígeno atribuida al agua fisisorbida, es igualmente mayor en el sólido CM-M frente al sólido CM-R. Esta situación podría ser consecuencia de la mayor área superficial exhibida por el material obtenido por el método de molienda, facilitando así la adsorción de agua en su superficie.

Tabla 3.4 Proporción de especies de oxígeno diferentes derivadas del espectro XPS del nivel O 1s

Sólido	O 1s (eV)	%O	Asignación
CM-R	529,6	69,3	O ²⁻
	531,5	23,8	OH ⁻
	533,0	6,9	H ₂ O
CM-M	529,6	64,6	O ²⁻
	531,6	25,3	OH ⁻
	533,3	10,1	H ₂ O

Por otra parte, el estado de oxidación promedio del Mn en este tipo de estructuras puede calcularse a partir del espectro XPS obtenido para el nivel Mn 3s. Dicha determinación se lleva a cabo teniendo en cuenta que la presencia de satélites puede ser usada para la identificación de estados de oxidación, debido a la importancia relativa de efectos intra e inter-atómicos^{28,71,72}. El desdoblamiento del nivel 3s en el espectro XPS de metales de transición y sus compuestos, se origina del intercambio y acoplamiento entre los electrones del nivel 3d y huecos del nivel 3s⁷². Esto significa que la energía de enlace en el desdoblamiento del multiplete 3s de iones manganeso depende del número de electrones 3d y del estado de valencia de los iones Mnⁿ⁺. De esta manera, el desdoblamiento del nivel 3s del Mn en el espectro XPS (Δ de energía entre la señal de Mn 3s y su satélite) puede ser empleado para determinar el estado de oxidación promedio del Mn en la estructura del criptomelano, calibrando previamente el valor del desdoblamiento con patrones de óxidos de manganeso^{28,71}. En la figura 3.15 se presenta el desdoblamiento del nivel 3s del Mn, obtenido para los sólidos CM-R y CM-M. En el caso del sólido CM-M se observa la presencia de una componente de baja intensidad, atribuida al Fe 3s.

En el mismo sentido, en la figura 3.16 se presenta la calibración del desdoblamiento del nivel 3s, empleando como patrones MnO₂, Mn₂O₃ y Mn₃O₄. A partir de dicha figura se interpolaron los valores de estado de oxidación promedio del Mn en los sólidos CM-R y CM-M. Los valores obtenidos se encuentran consignados en la tabla 3.3.

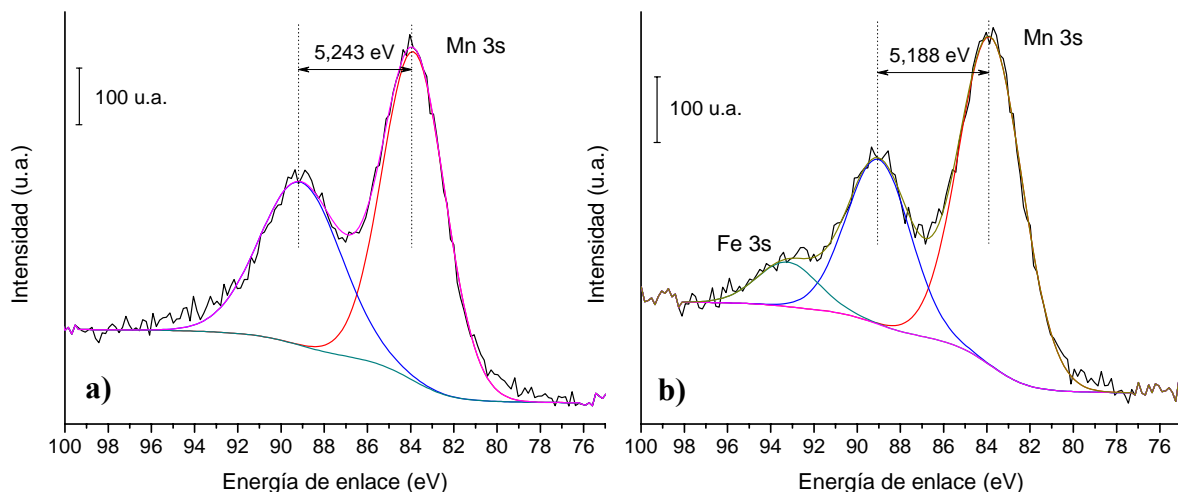


Figura 3.15 Espectros XPS obtenidos para la región del Mn 3s en los sólidos a) CM-R y b) CM-M

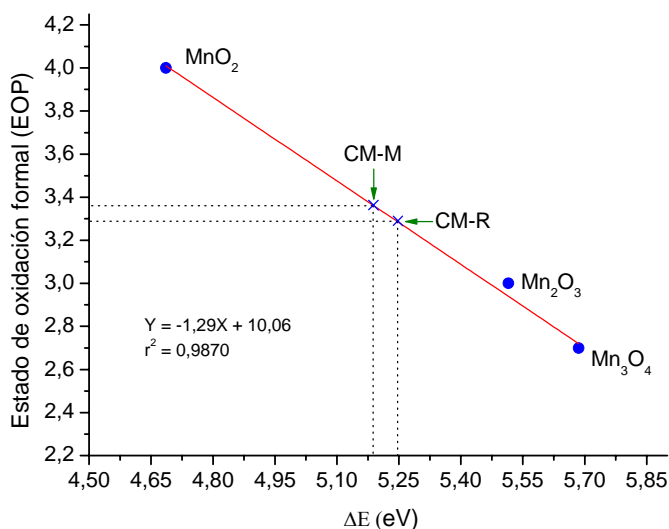
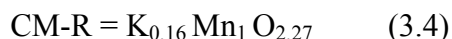


Figura 3.16 Correlación entre el ΔE obtenido para el Mn 3s por XPS, frente al estado de oxidación formal del Mn en los sólidos sintetizado

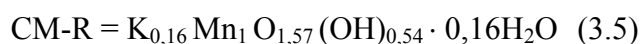
Los valores EOP obtenidos por XPS no muestran grandes diferencias entre los dos sólidos analizados. Aunque estos valores son relativamente más bajos a los obtenidos a partir de los análisis TPR (tabla 2.2), el error cometido en las medidas por XPS (típicamente entre 10-15%) permite que los valores EOP determinados por TPR y XPS se ajusten relativamente bien.

Por otro lado, teniendo en cuenta los resultados de análisis químico en superficie (tabla 3.3), y la proporción de especies de oxígeno derivadas del espectro XPS del nivel O 1s (tabla 3.4), se establecieron las fórmulas químicas de los materiales CM-R y CM-M, y se asignaron los estados de oxidación aparente del Mn en cada estructura.

En el caso del sólido CM-R, teniendo en cuenta las relaciones atómicas reportadas en la tabla 3.3, la fórmula química se puede escribir de la siguiente manera:

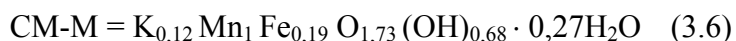


No obstante, asumiendo la distribución de especies de oxígeno presentada en la tabla 3.4, la expresión más adecuada para la ecuación (3.4) sería:



Considerando el estado de oxidación formal para cada una de las especies involucradas en la estructura del sólido, el principio de conservación de su electronetralidad sugiere que el Mn presenta un estado de oxidación aparente de 3,52 en el material CM-R.

Siguiendo el mismo procedimiento, se estableció la fórmula química del sólido CM-M teniendo en cuenta la presencia de Fe^{3+} en su estructura. La fórmula obtenida se presenta en la ecuación (3.6):



A partir de esta expresión, el estado de oxidación aparente del Mn en la estructura del sólido CM-M es de 3,46.

De esta manera, es claro que tanto los resultados de EOP calculados a partir de los análisis TPR como del nivel Mn 3s en el espectro XPS, corresponden con la fórmula química, derivada del análisis elemental de cada uno de los materiales analizados.

3.1.8 Actividad catalítica. Oxidación total de CO

Los resultados de actividad catalítica obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M son presentados en la figura 3.17.

Como se observa, la actividad catalítica del sólido CM-M es superior a la del sólido CM-R, alcanzando un 100 % de conversión de CO a temperaturas inferiores a los 100 °C. En general, se ha reportado que la actividad catalítica de materiales tipo MnO_x frente a la reacción de oxidación de monóxido de carbono, puede estar influenciada principalmente por tres factores: **i)** la variación del estado de oxidación del Mn, **ii)** la presencia de especies de oxígeno fácilmente extraíbles de la red y **iii)** la retención de algún producto de oxidación sobre la superficie del material (CO_2 y/o CO_3^{2-})^{8,12}.

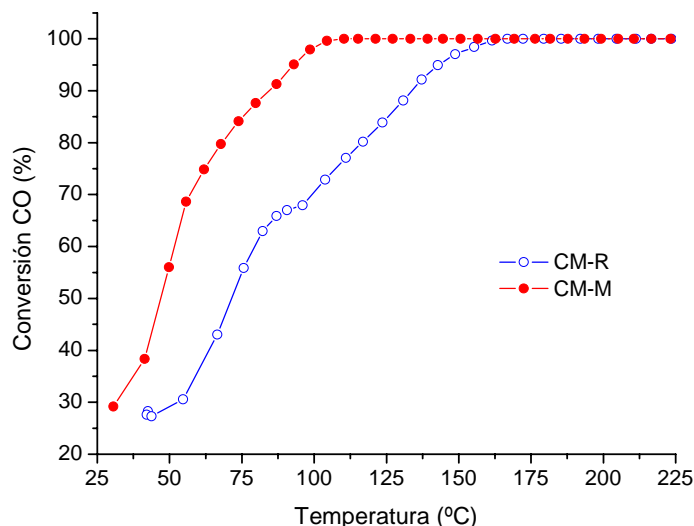


Figura 3.17 Actividad frente a la reacción de oxidación total de CO de los sólidos CM-R y CM-M.

Teniendo en cuenta que el estado de oxidación promedio establecido para el Mn a partir de los análisis TRP y XPS no muestra grandes diferencias entre ambos sólidos, la opción **i**) podría descartarse. Sin embargo, como se demostró en la sección 3.1.5 a partir de los análisis DTP-O₂, en el sólido CM-M se favorece la movilidad del oxígeno de red y la presencia de especies de oxígeno débilmente enlazadas a la estructura del material. Dicha condición se relacionó principalmente con la morfología del sólido, además de la presencia de Fe en la estructura del criptomelano, incorporado como contaminación durante el proceso de molienda.

Así, el CO adsorbido sobre la superficie del material reaccionaría principalmente con el oxígeno de red disponible, dando lugar a un mecanismo de reacción tipo Mars-van-Krevelen, que ha sido previamente reportado sobre óxidos tipo MnO_x^{12,73}. No obstante, trabajos llevados a cabo sobre óxidos de manganeso como el MnO₂ y Mn₂O₃ han puesto de manifiesto que sobre dichos materiales, se favorece un gran número de defectos superficiales capaces de promover la adsorción de O₂^{8,74}. Esta condición hace que la reacción se lleve a cabo entre especies de CO y O adsorbidas, mediante un mecanismo de reacción tipo Langmuir–Hinshelwood⁸. Cualquiera de estos dos mecanismos podría presentarse sobre el sólido CM-M, teniendo en cuenta que éste presenta una mayor labilidad de oxígeno y abundancia de defectos superficiales, promovidos por el proceso de síntesis empleado.

En el mismo sentido, Malinger y col.²⁹ reportaron la síntesis de estructuras tipo criptomelano (OMS-2) mediante el uso de microondas. Los materiales obtenidos empleando microondas de alta frecuencia (5,5 GHz), se caracterizaron por poseer una morfología a manera de fibras

cortas, con una alta actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de 2-tiofenometanol. La gran eficiencia catalítica de dichos materiales se atribuyó al tipo de porosidad generada por las fibras de menor tamaño, y a la disponibilidad de oxígeno proveniente de la estructura de los materiales.

De esta manera, los resultados de actividad catalítica obtenidos para los sólidos CM-R y CM-M muestran que la morfología de las partículas que conforman el material obtenido por el método de molienda y/o la presencia de Fe en su estructura, influyen de manera positiva en su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de CO.

3.2 Aspectos relevantes

A la luz de los resultados presentados y discutidos en esta sección sobre los sólidos CM-R y CM-M, se pudo establecer que, tanto el método de síntesis por reflujo como el método de molienda reactiva, permiten la formación de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano. Sin embargo, las características morfológicas y la posible influencia de la contaminación con Fe en la estructura del sólido CM-M, favorecen considerablemente la reactividad del oxígeno estructural, y a su vez, la actividad catalítica del material frente a la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

4. Influencia de algunos metales de transición (Cu, Co, Ni y Zn) sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la sección anterior, el método de síntesis por moliendo reactiva se escogió con el fin de obtener óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, dopados con metales de transición tales como Cu, Co, Ni y Zn. A partir de este estudio se pretende aclarar el efecto que el metal dopante genera sobre algunas de las propiedades fisicoquímicas del material, y correlacionarlo con su actividad catalítica. El empleo del método de síntesis por molienda no sólo favorece la generación de estructuras altamente activas, sino que permite una incorporación relativamente fácil del metal dopante durante la síntesis del material.

4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Análisis elemental y área superficial

Los resultados de análisis químico y propiedades texturales obtenidos para los sólidos sintetizados se resumen en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Resumen de análisis químico y propiedades texturales obtenidos para los sólidos sintetizados

Sólido	Relaciones atómicas (FRX)			S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
	K/Mn	M*/Mn	Fe/Mn			
CM-M	0,097	-	0,15	124	0,34	77,8
CM-Cu-M	0,088	0,046	0,07	117	0,34	83,0
CM-Co-M	0,093	0,026	0,12	128	0,36	83,5
CM-Ni-M	0,088	0,011	0,13	144	0,34	71,5
CM-Zn-M	0,090	0,009	0,10	113	0,32	81,2

*M = Cu, Co, Ni ó Zn dependiendo del sólido analizado

Como se discutió en la sección 3.1.2, todos los sólidos preparados por el método de molienda presentan contaminación con Fe. Adicionalmente, de acuerdo con la relación M/Mn obtenida, la cantidad de metal dopante incorporada es diferente para cada material y se ajusta al siguiente orden: Cu > Co > Ni ≈ Zn. Es importante resaltar que la inserción del metal dopante en la estructura del criptomelano se acompaña de una disminución en la cantidad de Fe presente en los materiales. Este efecto es especialmente evidente en el sólido CM-Cu-M, para el cual la relación más alta M/Mn corresponde con la relación más baja Fe/Mn. De forma similar, la relación K/Mn tiende a disminuir en los materiales dopados frente al sólido de referencia CM-M. Sin embargo su valor se mantiene prácticamente constante para todos los sólidos modificados. Los resultados anteriormente expuestos sugieren que la inserción de un

elemento ajeno a la estructura del criptomelano, ya sea el Fe proveniente de las bolas y jarro empleados para la síntesis, ó los metales de transición incorporados durante la molienda (Cu, Co, Ni y Zn), alcanza un valor máximo en el que coexiste la presencia del Fe (presente en todos los casos como contaminante) y el respectivo metal dopante. Por lo tanto, cualquiera que sea la posición que ocupe el Fe en la estructura del sólido CM-M, éste tiende a ser reemplazado principalmente por el Cu en los sólidos modificados, lo que sugiere una posible sustitución estructural del Mn^{n+} en la estructura original del criptomelano, o la posible presencia del catión dopante en los canales del mismo, reemplazando cationes K^+ . No obstante, teniendo en cuenta que para incorporaciones diferentes del metal dopante, no varía considerablemente la relación K/Mn de los materiales, la presencia de óxidos dispersos de dichos metales es igualmente factible. Este tema será abordado nuevamente a partir de la caracterización estructural del material llevada a cabo mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

Al evaluar las propiedades texturales de los sólidos modificados, se observa que, independientemente del catión empleado como dopante, todos los materiales presentan características similares a las descritas en la sección 3.1.2 para el sólido CM-M, tanto en la forma de las isotermas de adsorción de nitrógeno, como en la distribución de tamaño de poro (figura 3.18).

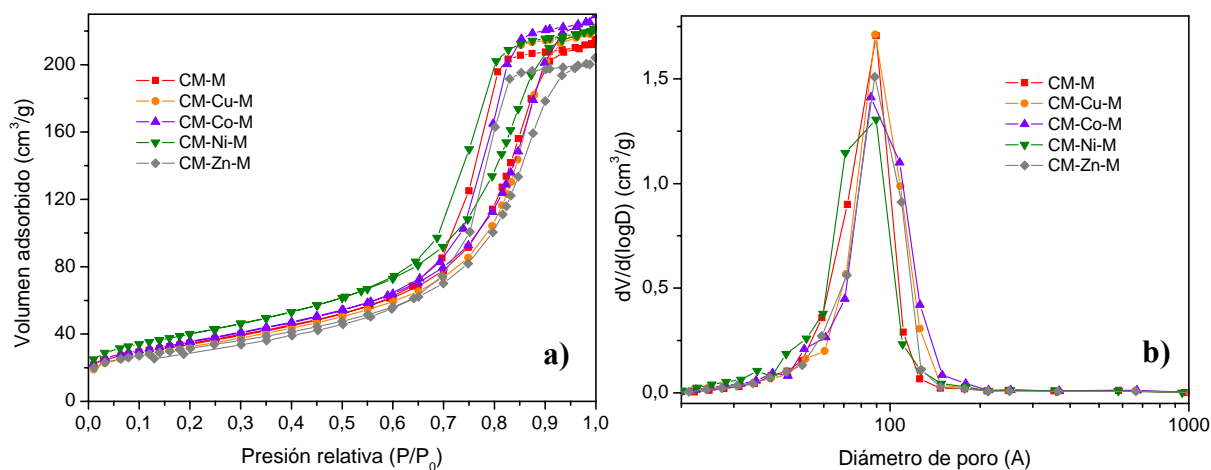


Figura 3.18 a) Isotermas de adsorción de N_2 y **b)** distribución de tamaño de poro obtenidos para los sólidos sintetizados

Estos resultados muestran que la porosidad analizada en estos materiales depende principalmente de la morfología de las partículas que los conforman y que es consecuencia del método de síntesis empleado para su obtención. Mediante microscopías SEM y TEM se

corroboró que todos los materiales obtenidos por el método de molienda presentan morfologías y tamaños de partículas similares (figura 3.19).

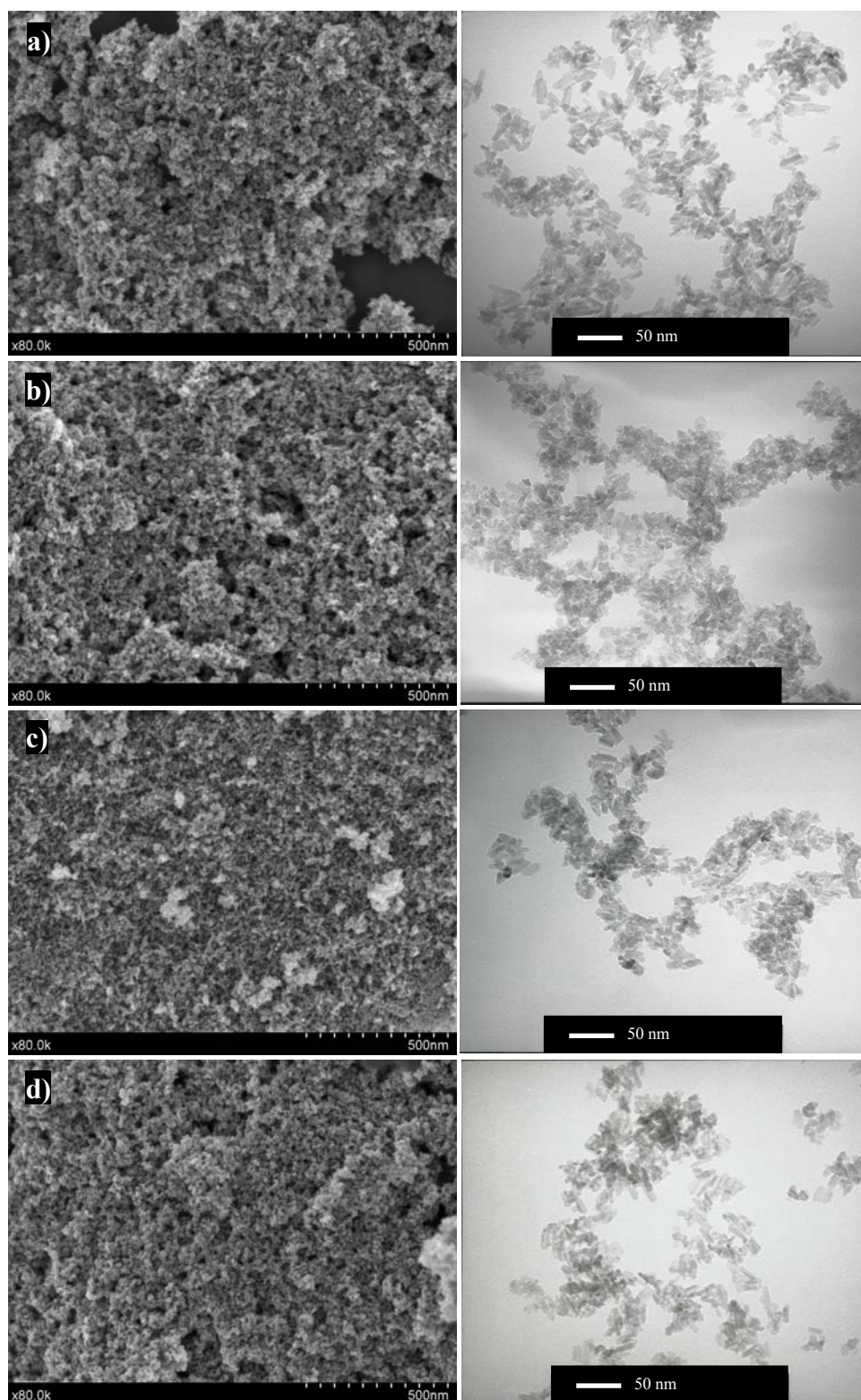


Figura 3.19 Imágenes SEM y TEM obtenidas para los sólidos **a)** CM-Cu-M, **b)** CM-Co-M, **c)** CM-Ni-M y **d)** CM-Zn-M

4.1.2 Análisis estructural: DRX y Espectroscopía Raman

Las posibles modificaciones generadas sobre la estructura del material de partida (CM-M), debidas a la presencia de los cationes dopantes, fueron evaluadas empleando las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Los patrones DRX obtenidos para los sólidos sintetizados se presentan en la figura 3.20.

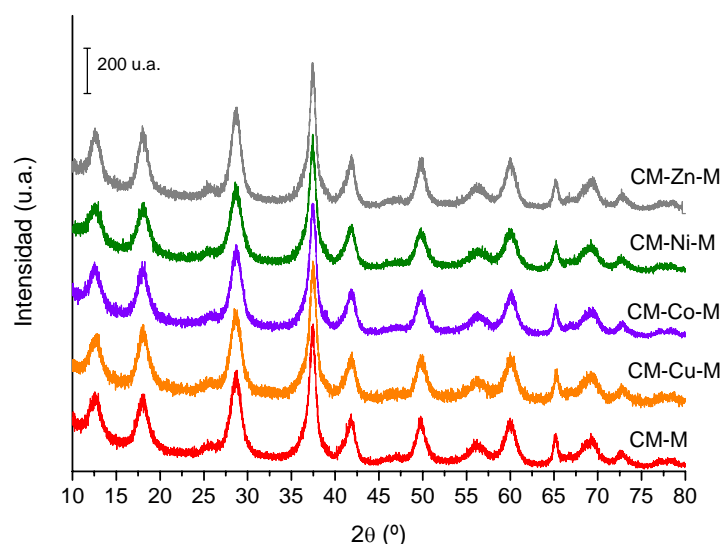


Figura 3.20 Patrones DRX obtenidos para los sólidos sintetizados

Todos los materiales analizados conservan el patrón de difracción propio de la estructura cristalina definida en la sección 3.1.3 para los sólidos CM-R y CM-M. Por otro lado, independientemente del catión empleado como dopante, tanto la posición de las reflexiones obtenidas para cada material, como la relación de intensidades de las mismas, parecen inalteradas frente al sólido de referencia CM-M. En ningún caso se observan líneas de difracción atribuibles a la formación de fases cristalinas ajenas a la estructura del criptomelano, tales como CuO, NiO, CoO ó ZnO. Este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta las tres posibilidades descritas para la incorporación del Fe en la estructura del sólido CM-M (sección 3.1.3). Por otra parte, la similitud de las intensidades relativas entre los picos de difracción en todos los materiales, indica que la relación de aspecto de los mismos es similar a la presentada por el sólido CM-M. Este resultado se confirma empleando las microscopías electrónicas SEM y TEM (figura 3.19). Además, considerando que los patrones de difracción obtenidos no sufren un desplazamiento debido a la presencia del catión dopante en la estructura del material, el reemplazo de Mn por Cu, Co, Ni ó Zn en la red del óxido es poco probable. Sin embargo, en la modificación de este tipo de materiales con wolframio, Calvert y col.⁷⁵ establecieron por refinamiento Rietveld que el W puede ocupar posiciones

octaédricas en la estructura del criptomelano, reemplazando al Mn, sin que se observen grandes diferencias en los parámetros de red y coordenadas atómicas del material dopado. Este resultado se explicó en función a la baja concentración de W en los sólidos dopados y a la similitud de radios cristalinos de los cationes octaédricamente coordinados en este tipo de estructuras. Un comportamiento similar podría esperarse en el conjunto de materiales sintetizados en este trabajo, teniendo en cuenta la relativamente baja incorporación de los elementos dopantes (sección 4.1.2) y la cercanía de los radios iónicos de los elementos involucrados. Por lo tanto, la incorporación de los elementos dopantes reemplazando posiciones del red en el material CM-M no puede ser enteramente descartada.

Continuando con el análisis estructural de los sólidos sintetizados, y con el objetivo de obtener algún tipo de información complementaria que permita establecer el grado de modificación de la estructura del material de referencia (CM-M) debido a la presencia de los cationes dopantes, se analizaron los espectros Raman de los materiales (figura 3.21).

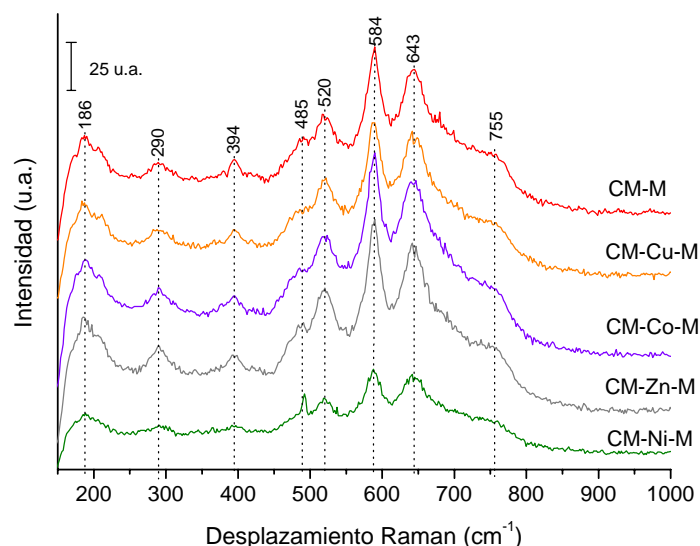


Figura 3.21 Espectros Raman obtenidos para la serie de sólidos sintetizados

En la figura 3.21 se observa que, al igual que con los patrones de difracción de rayos X, no se presentan grandes diferencias en el espectro Raman atribuibles a la presencia de los elementos dopantes en la estructura del criptomelano. Sólo en el caso del sólido CM-Ni-M parece que la intensidad de los modos de vibración característicos disminuye con respecto a los demás materiales, a la vez que la banda ubicada alrededor de los 485 cm^{-1} adquiere una intensidad relativa superior. Esta última característica podría asociarse a la presencia de vibraciones Ni-O de partículas altamente dispersas de NiO sobre la superficie del criptomelano, teniendo en cuenta que, para polvos nanométricos de dicho óxido ($\leq 100\text{ nm}$), Mironova-Ulmane y

col.⁷⁶ reportaron la presencia de una banda estrecha en el espectro Raman, entre 450 y 500 cm^{-1} , atribuible a una contribución de un fonón proveniente de los modos TO y LO.

Teniendo en cuenta que la sustitución isomórfica de Mn por otro metal de transición (con estado de oxidación diferente) causaría desorden en la red del criptomelano, y por lo tanto, modificaría la naturaleza y frecuencia de los modos de vibración M-O activos, la inserción del catión dopante en la estructura del sólido CM-M a través de dicho mecanismo parece poco probable. Sin embargo, la presencia de óxidos altamente dispersos sobre la estructura del criptomelano, al menos en el caso del sólido CM-Ni-M, se hace evidente en su espectro Raman. Por otro lado, considerando que el sólido de referencia CM-M posee Fe en su estructura, muy seguramente parte de las especies dopantes empleadas para su modificación reemplacen la presencia del Fe en la estructura del criptomelano.

A la luz de los resultados presentados y discutidos hasta el momento, parece probable que aquellos elementos ajenos a la estructura original del criptomelano, se incorporan principalmente en el interior de los canales que conforman el material. Ésto, teniendo en cuenta el método de síntesis empleado y la relación atómica Metal/Mn evaluada.

4.1.3 Análisis Térmico (TGA/DSC)

Los perfiles representativos de pérdida de peso en función de la temperatura, obtenidos para los sólidos CM-M y CM-Cu-M, se presentan en la figura 3.22-a).

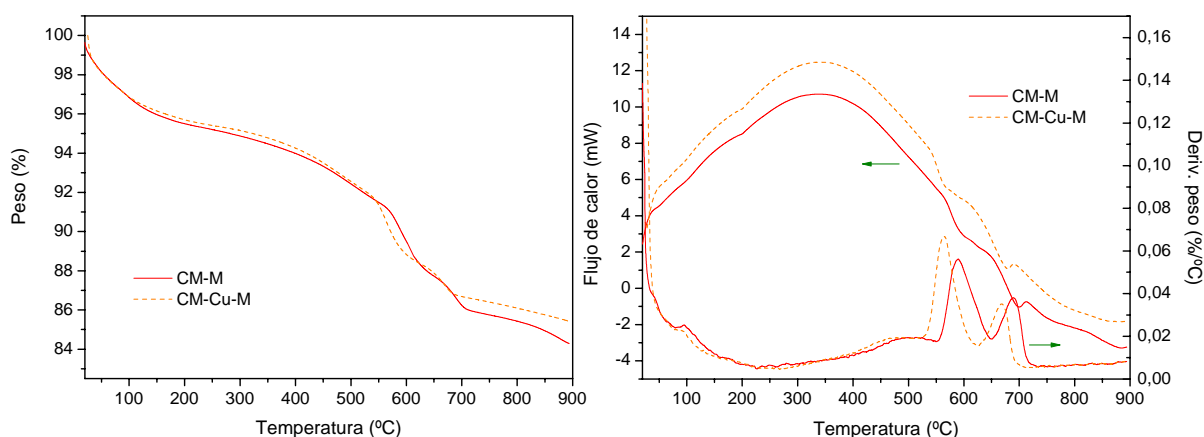


Figura 3.22 Resultados de análisis térmicos representativos, obtenidos para los sólidos CM-M y CM-Cu-M.

a) TGA; b) DTGA y DSC

En el caso de los sólidos CM-Co-M, CM-Ni-M y CM-Zn-M, los análisis TGA muestran un comportamiento muy similar (tanto en temperatura como en % de pérdida de peso) al presentado por el sólido CM-M. Para todos los materiales existen al menos cuatro zonas de

pérdida de peso en el intervalo de temperaturas analizado. La primera pérdida de peso (cerca del 5% a $T \leq 250$ °C), puede atribuirse a la salida de agua fisisorbida ó quimisorbida, de la superficie del material. La segunda pérdida de peso (~ 3%, entre los 300 y 550 °C), puede deberse a dos eventos diferentes: **i)** pérdida del agua alojada dentro de los canales que conforma la estructura característica de los criptomelanos, y **ii)** desorción de oxígeno estructural, cercano a la superficie, y que se correlaciona con la formación de vacantes de oxígeno sin la descomposición del material. La tercera y cuarta pérdidas de peso (550 á 640 °C y $T > 600$ °C respectivamente) implican la salida de oxígeno de la estructura del material^{29,35,77}, provocando la descomposición del criptomelano, primero a bixbytita, Mn_2O_3 , y luego a hausmanita, Mn_3O_4 ⁷⁸. Estos resultados concuerdan con lo descrito para los materiales CM-M y CM-R en las secciones 3.1.6 y 3.1.7, a partir de los resultados de temperatura programada de reacción (DTP-O₂ y TPR-H₂).

Los valores máximos de temperatura en los cuales se llevan a cabo los procesos de pérdida de peso descritos anteriormente sobre los sólidos CM-M y CM-Cu-M, se determinaron a partir de la derivada de la curva TGA (figura 3.22-b). Los resultados se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Temperaturas máximas de pérdida de peso obtenidas sobre los sólidos CM-M y CM-Cu-M

Sólido	Zona I	Zona II	Zona III		Zona IV
			(°C)		
CM-M	95	498	589	690	
CM-Cu-M	95	472	565	667	

Excepto por la señal a 95 °C, debida a la pérdida de agua, todas las demás pérdidas de peso relacionadas con la salida de oxígeno de la estructura de los sólidos, aparecen a temperaturas a más bajas temperaturas (cerca de 20 °C inferiores) en el caso del sólido CM-Cu-M con respecto al material de referencia CM-M. De la misma manera, dichos eventos correlacionan con la aparición de picos asociados al consumo de energía (endotérmicos) durante el análisis térmico, y que pueden ser observados con señales negativas en la curva de análisis DSC (figura 3.22-b)). Estos resultados muestran que, al igual que fue discutido en los sólidos CM-M y CM-R a partir de los datos de desorción de oxígeno a temperatura programada (sección 3.1.6), para el material dopado con Cu^{2+} , la presencia de dicho metal en la estructura del criptomelano promueve una alta movilidad y disponibilidad de oxígeno, comparado con el material de referencia CM-M. En el mismo sentido, resultados similares han sido establecidos para materiales tipo Ag^+ -OMS-2^{27,44,45}, Cu^{2+} y Co^{2+} -OMS-2²⁷, y óxidos mixtos MnO_2 - CuO ¹³, correlacionándolos con su actividad catalítica.

4.1.4 Análisis TPR-H₂

Los perfiles de reducción obtenidos para los materiales sintetizados se presentan en la figura 3.23. Los sólidos CM-Co-M, CM-Ni-M y CM-Zn-M presentan un perfil de reducción muy similar al observado en el sólido de referencia CM-M, tanto en el número de picos como en la temperatura de aparición de los mismos. Estos valores se encuentran consignados en la tabla 3.6.

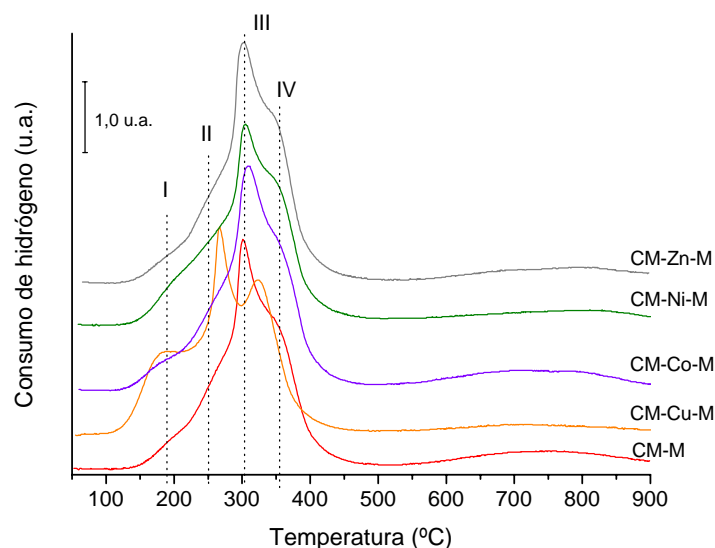


Figura 3.23 Perfiles de reducción obtenidos para los sólidos sintetizados

Como fue descrito en la sección 3.1.6, los picos de reducción observados corresponde a: pico I, al consumo de oxígeno estructural cercano a la superficie (formación de vacantes de oxígeno); picos II, III y IV, a los procesos de reducción $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ y $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ respectivamente.

Tabla 3.6 Resumen resultados TPR obtenidos sobre los sólidos sintetizados

Sólido	Temperatura de pico (°C)				EOP (TPR)
	Pico I	Pico II	Pico III	Pico IV	
CM-M	191	259	301	354	3,48
CM-Cu-M	180		266	324	3,56
CM-Co-M	184	257	309	359	3,52
CM-Ni-M	197	253	305	356	3,45
CM-Zn-M	189	254	303	352	3,55

Sólo en el caso del sólido CM-Cu-M se observa una disminución significativa de la temperatura de reducción de todos los picos, junto con un incremento considerable de la intensidad del pico I. Estos resultados sugieren que la disponibilidad de oxígeno estructural del criptomelano durante el proceso de reducción es fuertemente influenciada por la presencia

de Cu^{2+} . En principio, esta característica puede correlacionarse con una alta movilidad de oxígeno en el material, teniendo en cuenta resultados similares descritos en la literatura para óxidos de manganeso tipo criptomelano, modificados con Ag en su estructura^{44,45}.

Por otro lado, estudios llevados a cabo por Yin y col.⁴⁹ sobre óxido de manganeso con estructura tipo todorokita (estructuras OMS-1, con túneles de 6,9 Å), dopados con Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} , mostraron que la tendencia en los cambios de reactividad y disponibilidad de oxígeno debidos a la presencia del catión dopante, pueden relacionarse con el calor de formación de los óxidos correspondientes (CuO , NiO , ZnO y MgO) y la electronegatividad del elemento dopante. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la presencia de Cu en el material influencia la reactividad de los átomos de oxígeno debido a la posible formación de puentes Cu-O-Mn. Este efecto es evidente en el sólido CM-Cu-M teniendo en cuenta que el Cu posee la más alta electronegatividad en la serie de metales de transición empleados para la modificación del criptomelano (1,9 para Cu frente a 1,8 para Co y Ni, y 1,6 para Zn). Así, una mayor electronegatividad del catión dopante promueve la deslocalización electrónica, y consecuentemente, debilitamiento del enlace Mn-O⁴⁹. Por otro lado, numerosos reportes muestran que la presencia de CuO altamente disperso sobre óxidos reducibles como el CeO_2 y MnO_x , promueve considerablemente la reducibilidad de los mismos^{13,79-81}. Esta característica se refleja en la actividad catalítica de los materiales en reacciones de oxidación, encontrando que los sólidos más activos son a su vez los más reducibles. Por lo tanto, la presencia de CuO, disperso en la superficie del criptomelano, puede promover la reducibilidad del sólido CM-Cu-M. De igual manera, dicho efecto puede explicar el incremento de la intensidad del pico I en el perfil TPR del material, teniendo en cuenta que la reducción del Cu^{2+} a Cu^{1+} proveniente del CuO en contacto directo con el criptomelano, se presenta en el intervalo de temperaturas en el que se produce el pico I (~ 200 °C)^{82,83}.

Los estados de oxidación promedio (EOP) calculados a partir de los datos TPR, se presentan en la tabla 3.7. Incluyendo el material de referencia CM-M, los valores EOP calculados no se diferencian significativamente entre sí, independientemente del metal de transición utilizado para la modificación.

4.1.5 Análisis XPS

Los resultados de análisis químico superficial y EOP establecidos a partir de la técnica XPS se encuentran consignados en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Resumen análisis XPS sobre los sólidos sintetizados

Sólido	Relaciones atómicas (XPS)				EOP (XPS)
	K/Mn	O/Mn	M*/Mn	Fe/Mn	
CM-M	0,12	2,68	-	0,19	3,36
CM-Cu-M	0,13	2,51	0,024	0,07	3,26
CM-Co-M	0,15	2,59	0,013	0,17	3,31
CM-Ni-M	0,14	2,63	0,007	0,16	3,26
CM-Zn-M	0,13	2,61	0,014	0,13	3,42

*M = Cu, Co, Ni ó Zn

Excepto para el sólido CM-Zn-M, todas las relaciones M*/Mn obtenidas por XPS son inferiores a las reportadas en el análisis FRX (figura 3.24-a)).

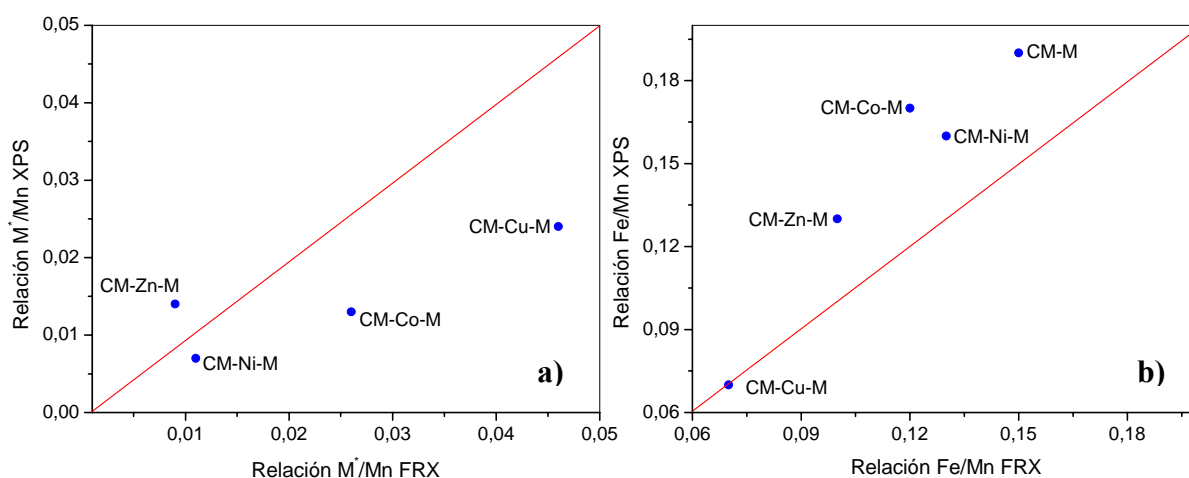


Figura 3.24 Correlación entre la composición superficial (obtenida por XPS) y la composición en la masa (obtenida por FRX) para los sólidos estudiados. **a)** Relación M*/Mn y **b)** relación Fe/Mn

Estos resultados indican que, aunque una parte del catión dopante permanece en la superficie del sólido, existe una proporción considerable en el volumen de la estructura del material, indicando que el Cu, Co y Ni pueden estar ocupando posiciones de red en el criptomelano y/o reemplazando átomos de K^+ en el interior de los túneles. Teniendo en cuenta que la profundidad de análisis de la técnica XPS supera ampliamente el tamaño de un canal del criptomelano (~ 5nm frente a 0,69 nm), no sería posible diferenciar una y otra situación mediante esta técnica de análisis.

En el caso del sólido modificado con Zn (CM-Zn-M), es claro que dicho metal se ubica principalmente en la superficie del material, donde podría estar principalmente como ZnO. Este resultado puede asociarse con la simetría preferente del catión en la estructura. Así, cationes como el Zn^{2+} , cuya coordinación favorecida es la tetraédrica, se acomodará principalmente en la superficie de un material cuyos componentes se encuentra en coordinación octaédrica¹⁴.

En el caso de las relaciones atómicas Fe/Mn reportadas en la tabla 4.7, excepto para el sólido CM-Cu-M, éstas tienden a ser ligeramente superiores a las establecidas por FRX (figura 3.24-b)). Dicho resultado indica que, aunque una parte del Fe se encuentra presente en la estructura del sólido, una fracción de dicho metal puede ubicarse en la superficie de las nanofibras que conforman el material, posiblemente en forma de Fe_2O_3 .

Los valores de EOP obtenidos mediante esta técnica no se diferencian considerablemente en función a la naturaleza del catión dopante empleado (tabla 3.7), y son muy cercanos al valor establecido para el sólido de referencia CM-M.

En su conjunto, los resultados presentados muestran que una menor cantidad de Fe, introducido como contaminante durante el proceso de molienda, implica una mayor incorporación de metal dopante, especialmente en el seno de la estructura del material. Así, los metales de transición empleados como dopantes, podrían estar ocupando las mismas posiciones que ocupa el Fe en la estructura del criptomelano.

4.1.6 Actividad catalítica. Oxidación total de CO

En la figura 3.25 se presentan los resultados de actividad catalítica obtenidos para la serie de criptomelanos sintetizados.

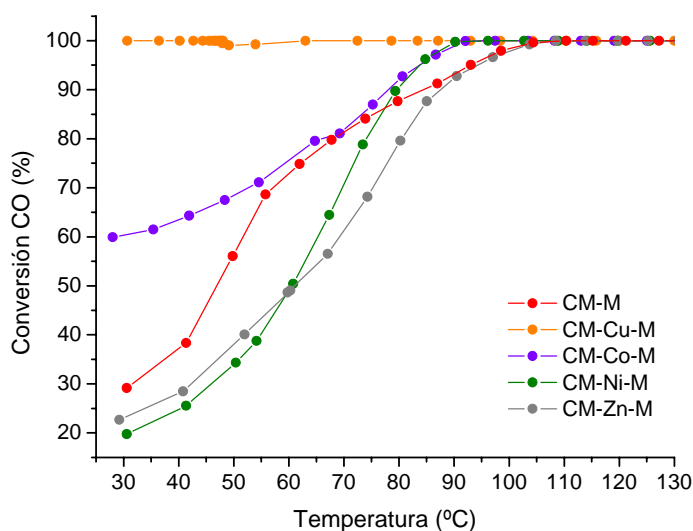


Figura 3.25 Actividad frente a la reacción de oxidación total de CO obtenidos para la serie de sólidos sintetizados.

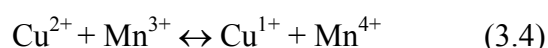
Todos los materiales muestran una alta actividad catalítica frente a la reacción de oxidación total de CO, alcanzando un 100 % de conversión a temperaturas no superiores a los 100 °C. Sin embargo, se observan marcadas diferencias en la actividad, principalmente a bajas

temperaturas, dependiendo del metal de transición empleado para la modificación del criptomelano de partida, CM-M. Dentro de la serie de materiales sintetizados sobresalen los sólidos CM-Cu-M y CM-Co-M, ya que presentan una elevada conversión a temperatura ambiente (100 % en el caso del sólido CM-Cu-M), estable en función del tiempo.

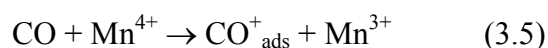
Como se mencionó anteriormente, el dopaje de estructuras tipo criptomelano con cationes de diversa naturaleza promueve la actividad catalítica de estos materiales frente a reacciones de oxidación⁴³⁻⁴⁷. En tal sentido, se ha establecido que la reducibilidad del material puede asociarse directamente a su actividad teniendo en cuenta el conjunto de procesos redox que pueden ser favorecidos en la estructura del sólido, así como el incremento en la disponibilidad de oxígeno activo, necesario para llevar a cabo la reacción de oxidación^{8,49-51}.

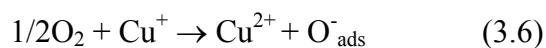
En el caso de la serie de sólidos sintetizados en este trabajo, el material que sobresale por su reducibilidad, es decir, el criptomelano dopado con Cu, es el que presentan una mayor actividad catalítica. En el caso de los demás sólidos sintetizados, aunque muestran perfiles de reducción muy semejantes (figura 3.23), su actividad catalítica difiere entre sí, mostrando el siguiente orden de actividad: CM-Co-M > CM-M > CM-Ni-M \approx CM-Zn-M. Los resultados en su conjunto muestran que la reducibilidad inducida por la presencia del Cu en la estructura del sólido CM-Cu-M promueve considerablemente su actividad catalítica. Sin embargo, la naturaleza del catión dopante juega un papel fundamental en el conjunto de procesos redox involucrados durante la reacción de oxidación. Así, los criptomelanos dopados con cationes que presentan pares redox (Cu²⁺/Cu¹⁺; Co³⁺/Co²⁺ y Fe³⁺/Fe²⁺, éste último introducido como contaminante) presentan una actividad catalítica superior a los sólidos dopados con cationes con un solo estado de oxidación (Ni²⁺ y Zn²⁺). En el caso de éstos dos últimos materiales (CM-Ni-M y CM-Zn-M), aunque existe la presencia de Fe, la cantidad incorporada es menor que en el caso del sólido de referencia CM-M, disminuyendo así su actividad catalítica.

En el caso de la hopcalita (una mezcla de óxidos basada en CuO y MnO_x), Schwab y Kanungo^{13,84} atribuyeron su actividad catalítica a la formación de la espinela CuMn₂O₄, en la cual se lleva a cabo una transferencia electrónica entre los cationes de Cu y Mn:



Dicha situación conlleva al mecanismo de oxidación de CO descrito por las ecuaciones 3.5-3.7:





De esta manera, los materiales dopados con cationes cuyo par redox permita un intercambio electrónico semejante con el Mn de la estructura del criptomelano, presentarán una actividad catalítica superior, tal y como sucede con los sólidos CM-Cu-M y CM-Co-M. En el caso del sólido CM-M, su actividad catalítica es mayor a la de los sólidos CM-Ni-M y CM-Zn-M, (principalmente a bajas temperaturas) ya que posee en su estructura una buena cantidad de Fe incorporado como contaminante durante el proceso de molienda, superior a la observada en los sólidos dopados con Ni y Zn.

Por otro lado, Liu y col.⁸⁵ reportaron recientemente que el mecanismo de oxidación de CO sobre catalizadores de CuO altamente disperso en la superficie de estructuras tipo OMS-2, puede seguir un mecanismo tipo Mars-van-Krevelen, en el cual se involucra la presencia del par redox $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Cu}^+-\square-\text{Mn}^{3+} + \text{O}_2$, donde \square representa la formación de una vacante de oxígeno. En este tipo de materiales, la estructura porosa del soporte tipo OMS-2 favorece la difusión de los reactivos, a la vez que las vacantes de oxígeno se constituyen como centros clave para la activación del O_2 , mientras que el Cu promueve la quimisorción de CO ⁸⁶.

A la luz de los resultados expuestos, el dopaje o modificación de la estructura del criptomelano debido a la presencia de otros cationes (en este caso metales de transición), promueve considerablemente la actividad catalítica de los materiales frente a la reacción de oxidación de total de CO. Este resultado puede asociarse al incremento en la reducibilidad del material (específicamente en el caso del sólido CM-Cu-M) y a la promoción de los intercambios electrónicos entre el Mn de la estructura del criptomelano y los cationes empleados para llevar a cabo el dopaje. Así, la transferencia electrónica durante el proceso catalítico se favorece en aquellos materiales cuyos cationes dopantes posean pares redox.

4.1.6.1 Estabilidad catalítica del sólido CM-Cu-M frente a la reacción de oxidación de CO, bajo condiciones de temperatura sub-ambiente

Teniendo en cuenta las prestaciones catalíticas observadas para el sólido CM-Cu-M frente a la reacción de oxidación de CO (100% de conversión a temperatura ambiente), su estabilidad catalítica en función del tiempo se evaluó llevando a cabo la reacción en condiciones de temperatura sub-ambiente (por debajo de 0 °C). Para ello, se empleó una mezcla criogénica

hielo-sal, y se siguió la evolución de la composición de la fase gaseosa por espectrometría de masas, registrando las señales de CO, CO₂, H₂O* y la temperatura. Con el fin de facilitar la representación gráfica de la variación de los componentes de la fase gaseosa en función del tiempo, se normalizaron las intensidades de las señales respectivas de CO, CO₂ y H₂O entre 0 y 1. Los resultados de este estudio se presentan en la figura 3.26.

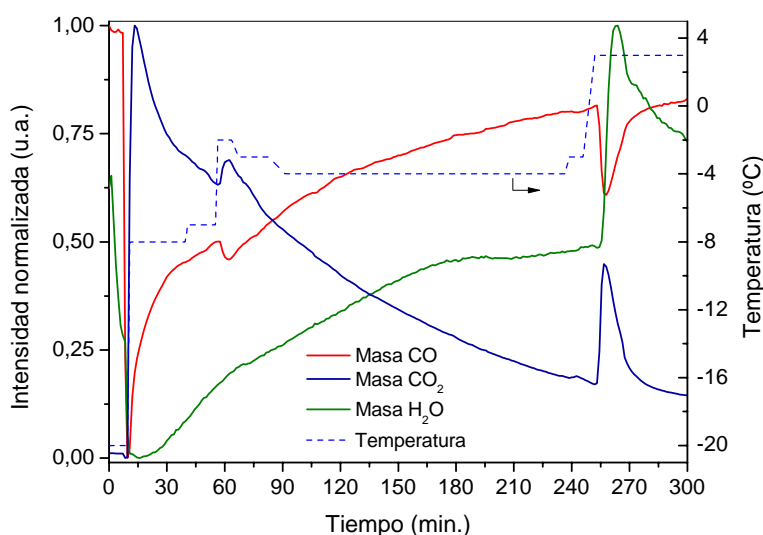


Figura 3.26 Evolución de las concentraciones de CO y H₂O en función del tiempo sobre el catalizador CM-Cu-M a $T \leq 3^{\circ}\text{C}$

Tiempo 0 corresponde justo con el instante previo al paso de la mezcla de reacción por el reactor, luego de su estabilización por “bypass”. En el momento en que la mezcla gaseosa entra en contacto con el catalizador, se produce una disminución casi total de la señal de CO (100% de conversión), con un incremento equivalente en la señal de CO₂. Adicionalmente, la temperatura del sistema aumenta desde -20 a -8 °C debido al carácter exotérmico de la reacción de oxidación. En el mismo intervalo de tiempo, la señal de H₂O disminuye progresivamente, lo que implica la adsorción de dicha especie sobre el sólido. Posteriormente, la conversión de CO comienza a disminuir paulatinamente en función del tiempo, mientras que la temperatura del sistema se mantiene entre -8 y -7 °C. A su vez, la concentración de H₂O de la fase gaseosa empieza a reestablecerse, incrementando levemente su valor. A los 55 minutos de reacción, se induce (de forma externa) un aumento de temperatura del sistema de -7 a -2 °C que se acompaña de un ligero incremento en la conversión de CO. Posteriormente la temperatura se estabiliza a -4 °C, entre los 90 y 235 minutos de la reacción, intervalo en el cual la conversión de CO continúa disminuyendo de forma progresiva. Finalmente, pasados

* El H₂O establecido en la mezcla de reacción corresponde al vapor de agua presente en las líneas de los gases.

los 240 minutos de reacción, se induce nuevamente un incremento de la temperatura desde -4 a 3 °C (de forma externa), que se acompaña de un aumento notorio en la conversión de CO (señal de CO disminuye mientras que la de CO₂ crece), esta vez con un incremento repentino en la concentración de H₂O en la fase gaseosa. Una vez se estabiliza la temperatura del proceso, la conversión de CO comienza a disminuir nuevamente, a la vez que lo hace la concentración de H₂O, teniendo a alcanzar su valor de partida a tiempo 0.

Los resultados descritos en este estudio muestran que el sólido CM-Cu-M sigue siendo muy activo frente a la reacción de oxidación de CO, aún a temperaturas inferiores a 0°C. Sin embargo, cuando la temperatura se mantiene constante, el material sufre una desactivación progresiva que parece estar correlacionada con la adsorción de H₂O desde el inicio de la reacción. De esta manera, cuando la temperatura del proceso se encuentra cerca de 0°C, la inducción externa de un pequeño incremento en su valor provoca un aumento instantáneo en la conversión de CO, acompañado de un incremento de H₂O en la fase gaseosa (desorción de H₂O). Este resultado implica que a temperaturas inferiores a 0 °C, la presencia de H₂O (aún en muy pocas cantidades, del orden de ppm) bloquea los sitios activos del catalizador, causando su desactivación. No obstante, esta situación es reversible con el aumento de la temperatura, gracias a la gran afinidad del CO con la superficie del material y/o a la alta velocidad de oxidación de CO. Resultados similares han sido reportados por Lahousse y col.⁸⁷ en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos volátiles sobre materiales tipo MnO_x, empleando concentraciones de vapor de H₂O de ~ 20.000 ppm. Estos autores concluyeron que aunque en general, la presencia de H₂O bloquea los sitios activos del material para el proceso de oxidación, la magnitud en la cual se afecta la conversión depende de igual forma de la naturaleza del compuesto a ser oxidado.

De esta manera, a temperaturas de reacción muy bajas (en este caso, por debajo de 0°C), la adsorción de H₂O, aún en muy bajas concentraciones, provoca el bloqueo de los sitios activos del criptomelano, causando la desactivación del catalizador durante la reacción de oxidación de CO. El H₂O (y posiblemente el CO₂ proveniente de la atmósfera) puede quedar retenida en los canales del material, causando el resultado descrito anteriormente. Este efecto puede revertirse con el incremento de la temperatura. Sin embargo, la reversibilidad de tal desactivación dependerá de factores tales como la temperatura de operación de sistema y la concentración de H₂O en la mezcla de reacción.

4.2 Aspectos relevantes

Los resultados presentados y discutidos en esta sección muestran que, independientemente del metal de transición empleado para la modificación del criptomelano obtenido por el método de molienda, las características texturales, estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados no se afectan drásticamente en comparación al sólido de partida CM-M. No obstante, el criptomelano modificado con Cu muestra un marcado incremento de sus propiedades redox, favoreciendo significativamente su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación total de CO.

5. Conclusiones capítulo III

En su conjunto, los resultados presentados en este capítulo muestran que, independientemente del método de síntesis empleado (reflujo ó molienda reactiva), se obtienen estructuras α -MnO₂ tipo criptomelano, con características estructurales y morfológicas particulares. Así, la síntesis por molienda reactiva favorece la obtención de fibras de menor longitud y con una marcada movilidad y reactividad de oxígeno estructural frente a las fibras de mayor longitud, características del criptomelano obtenido por el método de reflujo. Dicha característica morfológica, junto con la posible influencia del Fe incorporado como contaminación durante la síntesis por molienda reactiva, hacen del sólido CM-M un material altamente activo frente a la reacción de oxidación de monóxido de carbono, incluso a temperatura ambiente.

Por otra parte se demostró que la modificación del sólido CM-M con la presencia de metales de transición como Cu y Co, incrementa significativamente la actividad catalítica del material sin que ello se vea reflejado en modificaciones estructurales y/ó morfológicas del mismo. En el caso del criptomelano modificado con Cu (CM-Cu-M), la significativa mejora en su reducibilidad puede correlacionarse con su mayor actividad catalítica en la serie de sólidos sintetizados, a la vez que la presencia de pares redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ y $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ podría influenciar igualmente la reactividad superficial de estos materiales frente a procesos de oxidación-reducción.

De esta manera, los criptomelanos sintetizados por el método de molienda, específicamente el sólido CM-Cu-M, se presentan como materiales altamente activos frente a la reacción de oxidación total de CO a bajas temperaturas, con una actividad catalítica comparable a la comúnmente reportada para catalizadores basados en metales nobles soportados.

6. Referencias

- (1) Haruta, M. *Gold Bulletin* **2004**, 37, 27.
- (2) Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Gold Bulletin* **2000**, 33, 41.
- (3) Haruta, M. *CATTECH* **2002**, 6, 102.
- (4) Schubert, M. M.; Plzak, V.; Garche, J.; Behm, R. J. *Catalysis Letters* **2001**, 76, 143.
- (5) Schubert, M. M.; Hackenberg, S.; Van Veen, A. C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2001**, 197, 113.
- (6) Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Papadopoulou, C.; Batista, J.; Hocevar, S.; Matralis, H. K. *Catalysis Today* **2002**, 75, 157.
- (7) Bion, N.; Epron, F.; Moreno, M.; Mariño, F.; Duprez, D. *Topics in Catalysis* **2008**, 51, 76.
- (8) Ramesh, K.; Chen, L.; Chen, F.; Liu, Y.; Wang, Z.; Han, Y.-F. *Catalysis Today* **2008**, 131, 477.
- (9) Liang, S.; Teng, F.; Bulgan, G.; Zong, R.; Zhu, Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 5307.
- (10) Xie, X.; Li, Y.; Liu, Z. Q.; Haruta, M.; Shen, W. *Nature* **2009**, 458, 746.
- (11) Avgouropoulos, G.; Papavasiliou, J.; Tabakova, T.; Idakiev, V.; Ioannides, T. *Chemical Engineering Journal* **2006**, 124, 41.
- (12) Craciun, R.; Nentwick, B.; Hadjiivanov, K.; Knözinger, H. *Applied Catalysis A: General* **2003**, 243, 67.
- (13) Kanungo, S. B. *Journal of Catalysis* **1979**, 58, 419.
- (14) Cimino, A.; Stone, F. S. Oxide solid solutions as catalysts. In *Advances in Catalysis*, 2002; Vol. 47; pp 141.
- (15) Radwan, N. R. E.; Turky, A. E. M. M.; El-Shobaky, G. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 203, 87.
- (16) Grabowski, R.; Sloczynski, J.; Dyrek, K.; Labanowska, M. *Applied Catalysis* **1987**, 32, 103.
- (17) Ramirez, A. P. *Journal of Physics Condensed Matter* **1997**, 9, 8171.
- (18) Thackeray, M. M.; Mansuetto, M. F.; Bates, J. B. *Journal of Power Sources* **1997**, 68, 153.
- (19) Shen, Y. F.; Zerger, R. P.; DeGuzman, R. N.; Suib, S. L.; McCurdy, L.; Potter, D. I.; O'Young, C. L. *Science* **1993**, 260, 511.
- (20) Post, J. E. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1999**, 96, 3447.
- (21) Suib, S. L. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 1623.
- (22) Brock, S. L.; Duan, N.; Tian, Z. R.; Giraldo, O.; Zhou, H.; Suib, S. L. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 2619.
- (23) Feng, Q.; Kanoh, H.; Ooi, K. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 319.
- (24) Ostwald, J. *Ore Geology Reviews* **1988**, 4, 3.
- (25) Sun, X.; Ma, C.; Zeng, L.; Wang, Y.; Li, H. *Materials Research Bulletin* **2002**, 37, 331.
- (26) Sato, H.; Enoki, T.; Yamaura, J. I.; Yamamoto, N. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **1999**, 59, 12836.
- (27) Xia, G. G.; Yin, Y. G.; Willis, W. S.; Wang, J. Y.; Suib, S. L. *Journal of Catalysis* **1999**, 185, 91.

- (28) Domínguez, M. I.; Navarro, P.; Romero-Sarria, F.; Frías, D.; Cruz, S. A.; Delgado, J. J.; Centeno, M. A.; Montes, M.; Odriozola, J. A. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 3837.
- (29) Malinger, K. A.; Ding, Y. S.; Sithambaram, S.; Espinal, L.; Gomez, S.; Suib, S. L. *Journal of Catalysis* **2006**, *239*, 290.
- (30) Kijima, N.; Takahashi, Y.; Akimoto, J.; Awaka, J. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 2741.
- (31) Johnson, C. S.; Mansuetto, M. F.; Thackeray, M. M.; Shao-Horn, Y.; Hackney, S. A. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 2279.
- (32) DeGuzman, R. N.; Shen, Y. F.; Neth, E. J.; Suib, S. L.; O'Young, C. L.; Levine, S.; Newsam, J. M. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 815.
- (33) Vicat, J.; Fanchon, E.; Strobel, P.; Qui, D. T. *Acta Crystallographica* **1986**, *B42*, 162.
- (34) Ramsdell, L. S. *American Mineralogist* **1942**, *27*, 611.
- (35) Ding, Y. S.; Shen, X. F.; Sithambaram, S.; Gomez, S.; Kumar, R.; Crisostomo, V. M. B.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5382.
- (36) Luo, J.; Zhang, Q.; Huang, A.; Suib, S. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35-36*, 209.
- (37) Atribak, I.; Bueno-López, A.; García-García, A.; Navarro, P.; Frías, D.; Montes, M. *Applied Catalysis B: Environmental*, *93*, 267.
- (38) Schurz, F.; Bauchert, J. M.; Merker, T.; Schleid, T.; Hasse, H.; Gläser, R. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *355*, 42.
- (39) Makwana, V. D.; Garces, L. J.; Liu, J.; Cai, J.; Son, Y. C.; Suib, S. L. *Catalysis Today* **2003**, *85*, 225.
- (40) Makwana, V. D.; Son, Y.-C.; Howell, A. R.; Suib, S. L. *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 46.
- (41) Suib, S. L. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 479.
- (42) Lemus, M. A.; López, T.; Recillas, S.; Frías, D. M.; Montes, M.; Delgado, J. J.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *281*, 107.
- (43) Chen, X.; Shen, Y.-F.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. *Journal of Catalysis* **2001**, *197*, 292.
- (44) Gac, W.; Giecko, G.; Pasieczna-Patkowska, S.; Borowiecki, T.; Kepinski, L. *Catalysis Today* **2008**, *137*, 397.
- (45) Gac, W. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *75*, 107.
- (46) Tang, X.; Li, Y.; Chen, J.; Xu, Y.; Shen, W. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *103*, 250.
- (47) Abecassis-Wolfovich, M.; Jothiramalingam, R.; Landau, M. V.; Herskowitz, M.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T. K. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59*, 91.
- (48) Cai, J.; Liu, J.; Willis, W. S.; Suib, S. L. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2413.
- (49) Yin, Y. G.; Xu, W. Q.; Shen, Y. F.; Suib, S. L.; Oyoung, C. L. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1803.
- (50) Tsuji, M.; Komarneni, S. *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 611.
- (51) Christel, L.; Pierre, A.; Abel, D. A.-M. R. *Thermochimica Acta* **1997**, *306*, 51.
- (52) Valente, J. S.; Frías, D.; Navarro, P.; Montes, M.; Delgado, J. J.; Fregoso-Israel, E.; Torres-García, E. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 3006.
- (53) Sing, K. S. W. "Reporting physisorption data for gas/solid systems", 1984.

- (54) Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207.
- (55) Gao, T.; Glerup, M.; Krumeich, F.; Nesper, R.; Fjellvag, H.; Norby, P. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 13134.
- (56) Liu, J.; Son, Y. C.; Cai, J.; Shen, X.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 276.
- (57) Julien, C.; Massot, M.; Rangan, S.; Lemal, M.; Guyomard, D. *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 223.
- (58) Buciuman, F.; Patcas, F.; Craciun, R.; Zahn, D. R. T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 185.
- (59) Julien, C. M.; Massot, M.; Poinsignon, C. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, *60*, 689.
- (60) Gao, T.; Fjellvag, H.; Norby, P. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *648*, 235.
- (61) Nasibulin, A. G.; Rackauskas, S.; Jiang, H.; Tian, Y.; Mudimela, P. R.; Shandakov, S. D.; Nasibulina, L. I.; Jani, S.; Kauppinen, E. I. *Nano Research* **2009**, *2*, 373.
- (62) Yin, Y. G.; Xu, W. Q.; DeGuzman, R.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 4384.
- (63) Hu, R.; Cheng, Y.; Xie, L.; Wang, D. *Chinese Journal of Catalysis* **2007**, *28*, 463.
- (64) Frías, D. M. Depósito de compuestos de manganeso, OMS y OL sobre estructuras metálicas para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, Universidad del País Vasco, 2007.
- (65) Neri, G.; Visco, A. M.; Galvagno, S.; Donato, A.; Panzalorto, M. *Thermochimica Acta* **1999**, *329*, 39.
- (66) Lin, H.-Y.; Chen, Y.-W.; Li, C. *Thermochimica Acta* **2003**, *400*, 61.
- (67) Liu, J.; Makwana, V.; Cai, J.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 9185.
- (68) Fan, C.; Lu, A.; Li, Y.; Wang, C. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *327*, 393.
- (69) Charles D. Wagner, A. V. N., Anna Kraut-Vass, Juanita W. Allison, Cedric J. Powell, and John R. Rumble, Jr. . NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 2007.
- (70) Yang, X.; Han, J.; Du, Z.; Yuan, H.; Jin, F.; Wu, Y. *Catalysis Communications*, *11*, 643.
- (71) Barrio, I.; Legórburu, I.; Montes, M.; Domínguez, M. I.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Catalysis Letters* **2005**, *101*, 151.
- (72) Galakhov, V. R.; Demeter, M.; Bartkowski, S.; Neumann, M.; Ovechkina, N. A.; Kurmaev, E. Z.; Lobachevskaya, N. I.; Mukovskii, Y. M.; Mitchell, J.; Ederer, D. L. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *65*, 1131021.
- (73) Zaki, M. I.; Hasan, M. A.; Pasupulety, L.; Kumari, K. *Thermochimica Acta* **1998**, *311*, 97.
- (74) Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A.; Hanson, J. C.; Rodríguez, J. A. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4063.
- (75) Calvert, C.; Joesten, R.; Ngala, K.; Villegas, J.; Morey, A.; Shen, X.; Suib, S. L. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6382.
- (76) Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Steins, I.; Grabis, J.; Sildos, I.; Pārs, M. *Journal of Physics: Conference Series* **2007**, *93*.
- (77) Shen, Y. F.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11020.

- (78) Luo, J.; Zhang, Q.; Garcia-Martinez, J.; Suib, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3198.
- (79) Xiaoyuan, J.; Guanglie, L.; Renxian, Z.; Jianxin, M.; Yu, C.; Xiaoming, Z. *Applied Surface Science* **2001**, *173*, 208.
- (80) Martínez-Arias, A.; Gamarra, D.; Fernández-García, M.; Hornés, A.; Bera, P.; Koppány, Z.; Schay, Z. *Catalysis Today* **2009**, *143*, 211.
- (81) Morales, M. R.; Barbero, B. P.; Cadús, L. E. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *67*, 229.
- (82) Kang, M. Y.; Kim, W.; Joo, J. B.; Kim, N. D.; Yun, H. J.; Yi, J. *Catalysis Letters* **2009**, *132*, 417.
- (83) Águila, G.; Gracia, F.; Araya, P. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *343*, 16.
- (84) Schwab, G. M.; Kanungo, S. B. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt* **1977**, *107*, 109.
- (85) Liu, X.-S.; Jin, Z.-N.; Lu, J.-Q.; Wang, X.-X.; Luo, M.-F. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162*, 151.
- (86) Pu, Z. Y.; Liu, X. S.; Jia, A. P.; Xie, Y. L.; Lu, J. Q.; Luo, M. F. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 15045.
- (87) Lahousse, C.; Bernier, A.; Grange, P.; Delmon, B.; Papaefthimiou, P.; Ioannides, T.; Verykios, X. *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 214.

Capítulo IV

Reactividad catalítica. Oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX)

En el presente capítulo se muestran los resultados de actividad catalítica obtenidos para algunos de los sólidos estudiados, evaluados frente a la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX). Los resultados son analizados en función de la conversión de CO, la conversión de O₂ y la selectividad de O₂ mostrados por los respectivos catalizadores. Adicionalmente, mediante la relación entre la conversión de CO y selectividad de oxígeno, se evalúa la eficiencia catalítica de cada material, bajo las condiciones de reacción empleadas.

Los resultados muestran que tanto los sistemas catalíticos de oro soportado, como los catalizadores basados en óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, son activos frente a la reacción PROX. Sin embargo, la eficiencia catalítica del catalizador Au/Ce_Eu(10) depende de la atmósfera de activación empleada (oxidante o reductora). Por otro lado, la presencia de CO₂ y/o H₂O en el flujo de reacción afecta de forma similar a ambos tipos de catalizadores; el CO₂ disminuye enormemente su actividad catalítica, mientras que la presencia de H₂O puede ser beneficiosa, dependiendo de la temperatura de reacción.

Tabla de contenido

1. Introducción	174
1.1 Oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX)	175
1.1.1 Sistemas catalíticos para la reacción PROX	177
1.1.1.1 Catalizadores de Au soportado	177
1.1.1.2 Catalizadores basados en óxidos de metales de transición	179
2. Ensayos preliminares	181
2.1 Aspectos relevantes	182
3. Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX) sobre óxidos de manganeso tipo criptomelano, dopados con metales de transición (Síntesis por molienda)	183
3.1 Efecto del CO ₂ y/ó H ₂ O en el flujo de reacción	186
3.1.1 Efecto del CO ₂ (caso I)	187
3.1.2 Efecto del H ₂ O (caso II)	189
3.1.3 Efecto de CO ₂ + H ₂ O (caso III)	190
3.2 Aspectos relevantes	191
4. Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX) sobre catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)	193
4.1 Efecto del CO ₂ y/ó H ₂ O en el flujo de reacción	200
4.1.1 Efecto del CO ₂ (caso I)	200
4.1.2 Efecto del H ₂ O (caso II)	202
4.1.3 Efecto de CO ₂ + H ₂ O (caso III)	204
4.2 Aspectos relevantes	206
5. Comparación de la eficiencia catalítica de los sólidos CM-Cu-M y Au/Ce_Eu(10) frente a la reacción PROX	207
6. Conclusiones	209
7. Referencias	209

1. Introducción

La tecnología asociada a las pilas de combustible se constituye hoy en día como una de las alternativas más prometedoras y eficientes para la conversión de energía química en energía eléctrica, evitando la generación de gases contaminantes¹. Dentro de los diversos tipos de pilas desarrolladas hasta el momento, llaman especialmente la atención aquellas cuya temperatura de operación se encuentra cercana a los 100 °C, lo cual facilita su empleo en aplicaciones domésticas y móviles. Entre éstas, el uso de pilas de combustible de polímero (también conocidas como de membrana intercambiadora de protones, o por las siglas en inglés PEM) resulta muy atractivo, debido a que presentan una alta densidad de potencia, rápida puesta en marcha, y elevada eficiencia.

El combustible necesario para el funcionamiento de este tipo de pilas es el hidrógeno, cuyo grado de pureza debe garantizar concentraciones de CO inferiores a las 50 ppm, con el fin de evitar el envenenamiento del ánodo de Pt. En la actualidad, las principales tecnologías asociadas a la producción de hidrógeno se basan en procesos como el reformado con vapor, oxidación parcial, y el reformado autotérmico de hidrocarburos y alcoholes, generando corrientes ricas en hidrógeno pero con la presencia de CO_x y H₂O como subproductos²⁻⁴. De esta manera, el hidrógeno producido a partir de estos métodos convencionales sólo puede ser empleado en pilas de combustible tipo PEM, si la concentración de CO presente en el flujo se disminuye a valores inferiores a 50 ppm.

En general, la corriente gaseosa proveniente del proceso de reformado, puede contener cerca de un 10 % v/v de CO (dependiendo de la fuente de hidrógeno y las condiciones de reacción empleadas), haciendo necesario la implementación de procesos de purificación del efluente. El primer paso en el proceso de purificación del hidrógeno es la reacción de desplazamiento de gas de agua (conocida en inglés como water-gas-shift, WGS), descrita en la ecuación 4.3, por medio de la cual se busca eliminar CO con la subsecuente producción de H₂ y CO₂⁵. Teniendo en cuenta que dicho proceso se encuentra limitado por el equilibrio termodinámico, las mayores conversiones se obtienen a bajas temperaturas, y se logran concentraciones de CO a la salida del proceso de ~ 0,5-1 % v/v. Con el fin de reducir dicha concentración hasta el nivel admisible por la pila, las estrategias de investigación se han basado en dos enfoques principales: uno, la separación del hidrógeno por medio de procesos tales como la separación criogénica, procesos de adsorción, y difusión selectiva a través de una membrana; y dos, la transformación catalítica de CO en CH₄ ó CO₂⁶. Para aplicaciones a pequeña escala, los

procesos de transformación catalítica son los más promisorios. Sin embargo, el proceso de metanación implica un consumo molar de hidrógeno tres veces superior a las moles de CO a ser eliminadas (ecuación 4.4), mientras que a través de la oxidación preferencial de CO, se busca oxidar fundamentalmente el monóxido de carbono, evitando que se lleve a cabo la oxidación de H₂.

En el presente capítulo se muestran los resultados de actividad catalítica en la reacción PROX, obtenidos para algunos de los catalizadores estudiados a través de los capítulos II y III del presente escrito. Los datos han sido analizados en función de la conversión de CO, conversión de O₂ y selectividad de O₂ presentados por los materiales evaluados. Igualmente, el efecto del CO₂ y H₂O en la mezcla de reacción fue evaluado, con el fin de establecer la eficiencia de los catalizadores bajo condiciones “reales” de reacción.

1.1 Oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX)

La reacción PROX es considerada como uno de los métodos más efectivos para la eliminación de trazas de CO en corrientes de hidrógeno, generado a partir de procesos de reformado u oxidación parcial de hidrocarburos ligeros y alcoholes⁶.

En el proceso PROX, la oxidación de CO (ec. 4.1) es la reacción deseada, mientras que la oxidación de H₂ (ec. 4.2) debe ser minimizada.



Para la mayoría de los catalizadores estudiados, el proceso CO-PROX se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 25-200 °C. En dicho intervalo, junto con las reacciones de oxidación, se pueden presentar otros procesos, favorecidos termodinámicamente de acuerdo con la posible composición de la mezcla gaseosa, previa a su entrada en la unidad PROX. Estas reacciones pueden ser: la reacción de desplazamiento de gas de agua en sentido directo en inverso (WGS y RWGS) (ec. 4.3), y las reacciones de metanación de CO y CO₂ (ec. 4.4 y 4.5 respectivamente)^{7,8}.



En la tabla 4.1 se presentan los valores de las constantes de equilibrio reportados para las reacciones 4.1-4.5 en el intervalo de temperaturas de interés del CO-PROX⁹.

Tabla 4.1 Constantes de equilibrio para las reacciones (4.1)-(4.5)

T (°C)	(4.1)	(4.2)	(4.3)	(4.4)	(4.5)
50	2×10^{41}	2×10^{41}	3×10^4	3×10^{22}	9×10^{17}
100	2×10^{35}	1×10^{36}	4×10^3	9×10^{17}	2×10^{14}
150	4×10^{30}	1×10^{32}	8×10^2	3×10^{14}	4×10^{11}
200	8×10^{26}	8×10^{28}	2×10^2	7×10^{11}	3×10^9
250	8×10^{23}	2×10^{26}	80	5×10^9	5×10^7
300	3×10^{21}	2×10^{24}	40	7×10^7	2×10^6

Las reacciones 4.1 y 4.2 presentan constantes de equilibrio bastante grandes, por lo cual, en el intervalo de temperaturas descrito, estos procesos pueden considerarse como irreversibles. Por otro lado, teniendo en cuenta que la constante de equilibrio de la reacción 4.3 (WGS) es relativamente pequeña, la reacción inversa (reverse water-gas-shift; RWGS) también debe tenerse en cuenta, principalmente en el intervalo de temperaturas más altas. De hecho, la reacción RWGS puede representar el límite termodinámico para la conversión de CO en el intervalo de temperaturas de operación de la unidad PROX¹⁰.

Para estas temperaturas, los tiempos característicos de la reacción RWGS en la fase homogénea son extremadamente largos, por lo cual dicho proceso no debería constituir un paso limitante para la oxidación preferencial de CO (a menos que el catalizador empleado en sea igualmente activo en la reacción WGS). De esta manera, el tiempo de residencia de la mezcla gaseosa en el reactor PROX debe ser tal que la posible participación de la reacción RWGS se vea disminuida^{9,10}. Así, un catalizador eficiente para la reacción PROX debe cumplir con las siguientes características:

- Ser altamente activo en la reacción de oxidación de CO (ec 4.1)
- Alta selectividad de oxígeno durante la oxidación de CO. Esto significa no solo un consumo reducido de H₂ durante el proceso, sino también la posibilidad de operar a bajas concentraciones de O₂, evitando mezclas explosivas.
- Activo a bajas temperaturas. La temperatura de operación del CO-PROX se define de acuerdo a la temperatura de operación de la celda de combustible (80-200 °C).
- Resistente a la desactivación causada por la presencia de CO₂ y H₂O en el flujo de alimentación.
- No activo hacia la reacción RWGS.

1.1.1 Sistemas catalíticos para la reacción PROX

El estudio de la catálisis asociada al proceso PROX se encuentra estrechamente ligado al estudio de la catálisis de la reacción de oxidación total de CO. Esto ha llevado a que los materiales inicialmente empleados en dicha aplicación, correspondan con aquellos que han mostrado una actividad relevante frente a la oxidación de CO, especialmente a bajas temperaturas.

Existe una gran variedad de sistemas catalíticos reportados en la literatura, activos y selectivos frente al proceso PROX^{2,6-8,10,11}. En su conjunto, estos catalizadores pueden ser clasificados en tres grandes grupos:

- a) **Metales nobles ≠ de Au, soportados;** entre los cuales se destaca el empleo de Pt, Ru, Rh y Pd, soportados generalmente sobre óxidos tipo Al₂O₃, SiO₂ ó zeolitas.
- b) **Catalizadores de oro soportado;** caracterizados por su elevada actividad frente a la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas, y para los cuales generalmente se reporta el empleo de óxidos de reducibles como soportes.
- c) **Catalizadores basados en óxidos de metales de transición;** entre los cuales sobresale el empleo de CuO, MnO_x, Co₃O₄, entre otros, y la combinación de los mismos como óxidos soportados y/o soluciones sólidas.

Teniendo en cuenta que los sistemas catalíticos estudiados en este capítulo corresponden a materiales de los grupos b) y c), a continuación se hace una breve descripción de los principales resultados presentados en la literatura para este tipo de catalizadores, así como sus principales características de estado sólido y reactividad.

1.1.1.1 Catalizadores de oro soportado

La actividad de catalizadores de oro frente a la reacción PROX, ha sido ampliamente reportada sobre sistemas caracterizados por la presencia de nanopartículas de oro altamente dispersas, soportadas generalmente sobre óxidos reducibles^{7,12}. Dichos materiales presentan una elevada actividad frente a la reacción de oxidación de CO, especialmente a bajas temperaturas. Sin embargo, la selectividad hacia la oxidación de CO frente a la oxidación de H₂ decrece rápidamente con el incremento de la temperatura de reacción⁶.

Entre los sistemas estudiados, pertenecientes a este grupo de catalizadores, sobresalen por su actividad los sólidos Au/Mn₂O₃¹³, Au/MO_x/Al₂O₃ (M = Mg, Mn)¹³⁻¹⁵, Au/CeO₂¹⁶⁻²¹,

Au/Fe₂O₃²²⁻²⁴ y Au/TiO₂²⁵⁻²⁷, y más recientemente, los sistemas bimetálicos a Au-M, donde M puede ser Cu, Pd, Pt, etc. (ref). En términos generales, se ha establecido que un paso decisivo durante el mecanismo de la reacción tiene lugar en la intercara metal-soporte a través de la interacción oro-vacantes de oxígeno. En dicho mecanismo, la oxidación del CO se lleva a cabo mediante el oxígeno proveniente del soporte.

Por otro lado, la velocidad específica de oxidación de CO en la reacción PROX depende en gran medida del tamaño de partícula de oro, lo cual se ha observado a través del incremento de la frecuencia de Turnover con la dispersión de Au²⁸. Esta situación supone que la oxidación del CO puede involucrar sitios específicos en el perímetro de contacto metal-soporte del catalizador²⁹. La extensión de dicha intercara (I_0 en m²/gramo de catalizador) se relaciona tanto con la cantidad de oro, como con la dispersión metálica, a través de la ecuación 4.6³⁰:

$$I_0 = \beta D^2 x_m \quad (4.6)$$

Donde β es un parámetro que depende de la naturaleza y el tamaño de partícula metálica; x_m es la carga en oro (% p/p); y D la dispersión metálica. Para partículas de Au semiesféricas, $\beta = 4,97 \times 10^5$ m/g, lo que genera una longitud de perímetro de $\sim 7 \times 10^8$ m para un catalizador de Au al 1 % (p/p), constituido por nanopartículas de 3 nm. Estas cifras pueden explicar el papel significativo que tienen los átomos de oro ubicados en la intercara metal-soporte, en la reacción de oxidación de CO⁷.

Aunque los catalizadores de oro resultan ser muy activos y selectivos en un amplio intervalo de temperaturas, estos sistemas son susceptibles de sufrir desactivación debido a la sinterización de la fase metálica durante la reacción. Dicho proceso puede minimizarse disminuyendo la presencia del Cl⁻, asociada al proceso de deposición del oro, y/o a la generación de interacciones fuertes oro-superficie, ya sea mediante la modificación de la fase metálica (ej, formación de aleaciones metálicas)³¹, ó dopaje del soporte^{32,33}.

Por otra parte, algunos autores han observado que la presencia de vapor de agua durante la reacción PROX mejora la eficiencia del oro para la oxidación de CO^{34,35}. La presencia de intermediarios tales como Au-(OH)-MO_x o incluso especies peróxido, han sido propuestos como explicación del efecto promotor del H₂O, observado en presencia de H₂. Sin embargo, dicho efecto sólo se presenta a bajas concentraciones de H₂O (100-500 ppm), ya que para contenidos mayores (del orden del %), la oxidación de CO es inhibida.

1.1.1.2 Catalizadores basados en óxidos de metales de transición

Debido al costo relativamente elevado de los metales preciosos, y a la pobre estabilidad observada para los sistemas de Au soportado bajo condiciones de reacción, el estudio de sistemas catalíticos alternativos para el proceso PROX, basados en óxidos metálicos (principalmente de metales de transición), es de gran interés.

Entre los sistemas catalíticos basados en metales de transición 3d, estudiados para la reacción PROX, sobresale el empleo de CoO_x debido a que presenta una elevada actividad catalítica³⁶⁻³⁸. Sin embargo, dichos materiales pueden favorecer la reacción de metanación del CO en presencia de hidrógeno, y se desactivan fácilmente por la formación de carbonatos en presencia de CO_2 ³⁹.

Otro grupo importante de materiales empleados para la reacción PROX corresponde con los catalizadores basados en Cu y CuO, entre los cuales, el sistema CuO/CeO₂ se perfila como uno de los más promisorios desde el punto de vista tecnológico, para su implementación bajo condiciones “reales” de reacción^{9,40}. Estos sistemas presentan una actividad y selectividad comparable a la de los catalizadores de Au, pero con una mayor resistencia a la presencia de CO_2 y H_2O en el flujo de reacción⁴¹. Además, pueden trabajar a temperaturas cercanas a 150 °C, con una actividad intrínseca superior a la oxidación de CO frente a la oxidación de H_2 . La elevada actividad catalítica de los sistemas CuO-CeO₂ ha sido atribuida a la fuerte interacción entre la fase activa (CuO) y el soporte (CeO₂), generada a través de los defectos estructurales presentes en el óxido de cerio⁴². Por otra parte, los procesos de oxidación-reducción sufridos por el CuO y el CeO₂ durante la reacción, son igualmente responsables de la actividad catalítica de este tipo de materiales⁴³.

De esta manera, de la combinación del CuO con otros óxidos de metales reducibles, es posible obtener sistemas catalíticos caracterizados por una actividad, selectividad y estabilidad sobresalientes frente al proceso PROX. Dada la diversidad de estructuras y estados de oxidación asociados al Mn y sus óxidos, el estudio de óxidos mixtos tipo CuO/MnO_x resulta interesante para su aplicación como catalizadores en la reacción de oxidación de CO en presencia de H_2 ⁴⁴.

En el presente capítulo se estudian y comparan la actividad catalítica y selectividad frente a la reacción PROX de los dos grupos de materiales sintetizados y caracterizados en este trabajo: los sistemas de oro soportado, Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10), estudiados en el capítulo II, sección 3, y los óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano dopados, estudiados en el

capítulo III, sección 2 (CM-M, CM-Cu-M, CM-Co-M, CM-Ni-M y CM-Zn-M). El efecto de la presencia de CO₂ y/o H₂O en el flujo de reacción se evaluó sobre los materiales más activos de cada grupo de catalizadores.

La mezcla de reacción empleada se caracteriza por ser pobre en oxígeno (relación estequiométrica CO:O₂) con el fin de favorecer la selectividad de oxígeno hacia la oxidación de CO. La composición de la mezcla es: 2% CO, 1% O₂, 50% H₂ y N₂ como balance. Con el fin de evaluar el efecto del CO₂ y/o el H₂O, se introdujo un 10% v/v de cada una de los gases en el flujo de reacción.

Todos los ensayos catalíticos se llevaron a cabo diluyendo el catalizador en cuarzo molido, y empleando una velocidad espacial WHSV = 60.000 mL g⁻¹ h⁻¹.

2. Ensayos preliminares

El sistema de reacción empleado para la evaluación catalítica de los sólidos frente a la oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX) (descrito en el capítulo 2, sección 2.2.2), se diseñó con el fin de obtener información intrínseca de las propiedades catalíticas de los materiales (actividad, selectividad, desactivación, y reacciones cinéticas), partiendo de los datos experimentales recolectados.

Por razones de tiempo y volumen de trabajo, en el presente capítulo se presentan únicamente los resultados de actividad y selectividad obtenidos para un conjunto de sólidos seleccionados. No obstante, se tuvieron en cuenta una serie de factores importantes con el objetivo de evitar fenómenos de comportamiento “no ideal” del reactor, asociados a limitaciones en transferencia de masa y calor.

Con el fin de reducir los gradientes de temperatura, el catalizador fue diluido con partículas de un sólido inerte, en este caso vidrio molido, de igual tamaño de partícula que el catalizador. Este tipo de dilución reduce la generación de puntos calientes y favorece la distribución de temperatura a lo largo del lecho catalítico⁴⁵. A su vez, una de las formas más efectivas para reducir los gradientes de temperatura inter e intra partícula, es disminuir el tamaño de partícula, tanto como sea posible, sin que ello genere problemas graves de caídas de presión. En nuestro caso, tanto el tamaño de partícula de catalizador como del vidrio molido, fue de $100 < \phi < 200 \mu\text{m}$.

Los gradientes de concentración inter e intra partícula pueden ser igualmente controlados por el tamaño de partícula del catalizador y los flujos de reacción. Para tamaños de partícula más pequeños, la reacción es químicamente controlada, y no depende del tamaño de partícula del catalizador⁴⁶.

Diferentes procedimientos de diagnóstico han sido descritos en la literatura para evaluar la presencia de limitaciones de transporte en un sistema catalítico^{45,46}. Teniendo en cuenta que para el sistema de reacción estudiado, el tamaño de partícula de catalizador escogido corresponde al menor posible (evitando caídas drásticas de presión en el sistema), los posibles gradientes de concentración extra partícula fueron evaluados variando la velocidad de flujo de reactivos y la cantidad de catalizador simultáneamente, manteniendo constante su relación W/F (W = masa de catalizador; F = flujo total de reacción).

Los resultados obtenidos para tres relaciones W/F diferentes se presentan en la figura 4.1, empleando una mezcla de reacción de composición 2% CO, 1% O₂, 50% H₂ y N₂ como balance. El estudio se llevó a cabo sobre un catalizador CuO/CeO₂, caracterizado por su alta actividad catalítica frente a la reacción PROX.

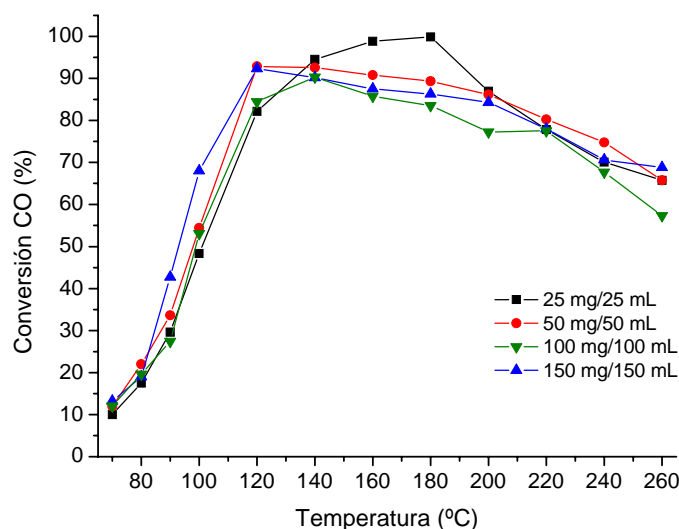


Figura 4.1 Caracterización de gradientes de concentración inter partícula en el sistema de reacción PROX, empleado un catalizador CuO/CeO₂

Como se puede observar, independientemente de la relación entre la masa de catalizador y el flujo de reacción empleados, todas las curvas de conversión son muy cercanas entre sí, corroborando que no existen problemas de difusión extra partícula (gradientes de concentración) en las condiciones de lecho catalítico establecidas para la reacción PROX. Sólo en el caso de la relación W/F = 25 mg/25 mL existe una ligera desviación con respecto a las demás, en el intervalo de temperaturas entre 140 y 200 °C, sugiriendo que para flujos de reacción bajos, las limitaciones asociadas a transferencia de masa y calor durante la reacción cobran una mayor importancia^{45,46}.

2.1 Aspectos relevantes

En el sistema y condiciones de lecho empleados para la reacción PROX permiten obtener información intrínseca de las propiedades catalíticas de los materiales estudiados, descartando la presencia de gradientes de concentración inter e intra partícula, y minimizando la generación de gradientes de temperatura.

3. Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX) sobre óxidos de manganeso tipo criptomelano, dopados con metales de transición (Síntesis por molienda)

En la figura 4.2 se presenta la actividad catalítica de la serie completa de sólidos sintetizados, para los cuales se representa el porcentaje de conversión de CO en función de la temperatura de reacción.

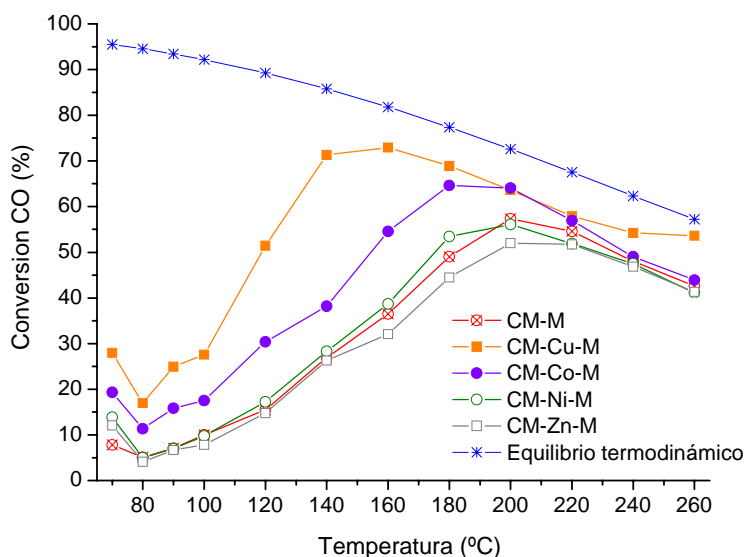


Figura 4.2 Variación de la conversión de CO con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre los óxidos de manganeso sintetizados

Todos los sólidos se caracterizan por ser activos frente a la reacción PROX, alcanzando porcentajes de conversión de CO muy similares, a temperaturas por encima de los 180 °C, cercanos a la curva de equilibrio termodinámico*. No obstante, los sólidos CM-Cu-M y CM-Co-M muestran una actividad catalítica superior a los demás materiales en todo el intervalo de temperaturas evaluadas. Este resultado corrobora el efecto benéfico observado sobre estos mismos materiales frente a la reacción de oxidación total de CO (capítulo III, sección 4.1.6), debido a la influencia del Cu y Co en las propiedades redox y estructurales del óxido de manganeso con estructura tipo criptomelano. Como puede observarse, aunque la actividad mostrada en la reacción TOX es mucho mayor a la obtenida en PROX (condiciones de lecho catalítico y de reacción diferentes), la actividad de los materiales sigue prácticamente el mismo orden, siendo el sólido CM-Cu-M el más activo, seguido por CM-Co-M, y finalmente, con conversiones muy similares entre sí, los sólidos CM-M, CM-Ni-M y

*Determinado a partir de la hoja de cálculo “on-line” disponible en la página web de la universidad *Colorado State University*, para el cálculo de estados de equilibrio químico de mezclas de gases ideales: <http://navier.engr.colostate.edu/tools/equil.html>

CM-Zn-M. Así, a pesar de la complejidad de la reacción PROX debido a la presencia de grandes cantidades de hidrógeno, la conversión de CO sobre estos materiales parece seguir siendo gobernada por la reducibilidad que caracteriza el sólido CM-Cu-M y que promueve los procesos redox en la superficie del catalizador, junto con una movilidad de oxígeno superior.

Adicionalmente, la selectividad de O₂ durante la reacción (figura 4.3) es muy similar en todos los materiales, y tiende a decrecer con el incremento de la temperatura, sugiriendo que la energía de activación para la oxidación de hidrógeno es más alta que para la oxidación de CO. Esto hace que se mantenga una selectividad superior al 80 % durante la reacción, a temperaturas inferiores a 140 °C.

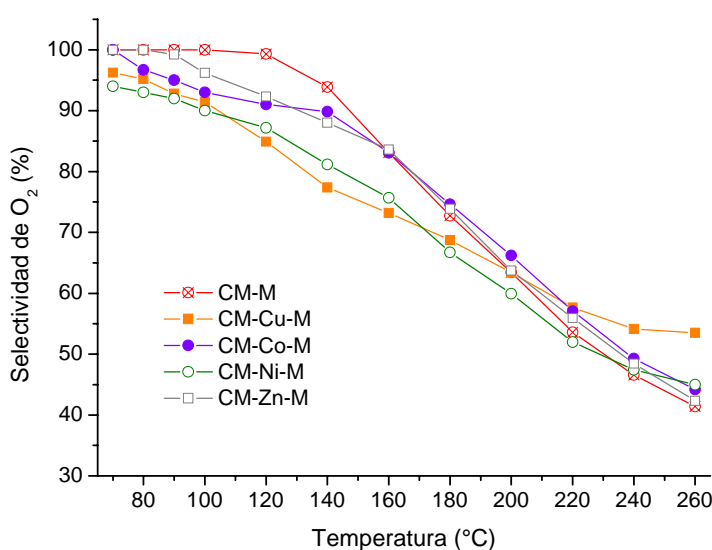


Figura 4.3 Variación de la selectividad de O₂ con la temperatura de reacción para la oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ sobre los óxidos de manganeso sintetizados

No obstante, teniendo en cuenta que, a iguales temperaturas, la conversión de CO obtenida para cada catalizador es diferente, la competencia entre el CO y H₂ por la misma molécula de O₂ ocurre a diferentes presiones parciales, lo cual hace difícil establecer una comparación de dicho parámetro catalítico en función de la temperatura. Por lo tanto, con el fin de evaluar la eficiencia catalítica de los sólidos en condiciones equivalentes, en la figura 4.4 se representa la relación entre la conversión de CO y la selectividad de O₂ para los materiales estudiados. Todos los catalizadores presentan una selectividad de O₂ superior al 85 % para conversiones de CO inferiores al 20 %, indicando que, a bajas temperaturas, es precisamente la termodinámica el factor que gobierna la oxidación de CO y H₂, teniendo en cuenta los valores de ΔH° de las respectivas reacciones de oxidación (ecuaciones 4.1 y 4.2). Sin embargo, a partir del 20 % de conversión de CO, se empiezan a observar comportamientos diferentes.

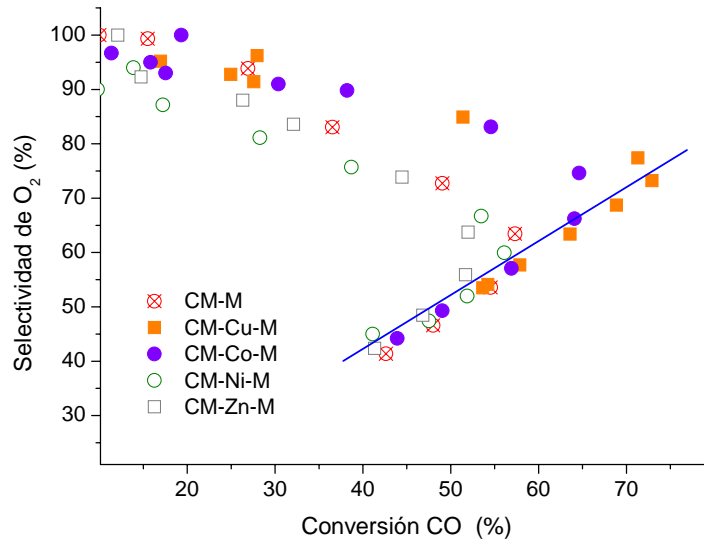


Figura 4.4 Selectividad de O₂ Vs. Conversión de CO como criterio para evaluar la eficiencia de los catalizadores estudiados

Para temperaturas por debajo de 180 °C, donde la conversión de CO se encuentra lejos de la limitación impuesta por el equilibrio termodinámico (figura 4.2), la selectividad obtenida para un mismo valor de conversión en cada catalizador, decrece con mayor velocidad para los sólidos CM-M, CM-Ni-M y CM-Zn-M, en comparación con los catalizadores CM-Cu-M y CM-Co-M. A temperaturas superiores a 180 °C (figura 4.2), luego de alcanzar el máximo de conversión de CO, todos los catalizadores siguen la misma tendencia donde la selectividad de oxígeno no se ve afectada para conversiones iguales de CO, independientemente del sólido estudiado. Esta tendencia se representa con una línea recta en la figura 4.4, y puede ser correlacionada con la limitación impuesta por la situación de equilibrio termodinámico, bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo. Dicha tendencia lineal se deriva de tres aspectos fundamentales:

1. Las expresiones matemáticas empleadas para describir la conversión de CO y selectividad de O₂ del proceso (ecuaciones 1.7 y 1.9, capítulo I).
2. La condición de equilibrio termodinámico para la cual, a cualquiera de las temperaturas de reacción empleadas, la concentración de O₂ en el equilibrio es cero.
3. La relación CO:O₂ empleada.

De esta manera, la relación matemática entre la selectividad de O₂ del proceso y la conversión de CO se puede expresar de la siguiente manera:

$$\% \text{ Select. O}_2 = \% \text{ Conv. CO} \frac{[CO]_{in}}{2[O_2]_{in} - 2[O_2]_{out}} \quad (4.7)$$

Teniendo en cuenta que $[O_2]_{out}$ en el equilibrio termodinámico corresponde a cero, la ecuación (4.7) queda simplificada de la siguiente manera:

$$\% \text{ Select. O}_2 = \% \text{ Conv. CO} \frac{[CO]_{in}}{2[O_2]_{in}} \quad (4.8)$$

Considerando que la cantidad de O_2 empleada para la reacción corresponde a la relación estequiométrica $CO:O_2$ para la oxidación total de CO , entonces:

$$[CO]_{in} = 2[O_2]_{in} \quad (4.9)$$

Reemplazando la ecuación (4.9) en (4.8) tenemos que:

$$\% \text{ Select. O}_2 = \% \text{ Conv. CO}$$

Por lo tanto, en el equilibrio termodinámico, la relación entre la selectividad de oxígeno y la conversión de CO para el proceso corresponde a una línea recta de pendiente positiva, igual a 1, y que pasa por el origen.

Teniendo en cuenta que el sólido $CM-Cu-M$ alcanza conversiones de CO superiores a las observadas sobre el sólido $CM-Co-M$, manteniendo la misma selectividad de oxígeno, el criptomelano modificado con Cu puede ser considerado como el catalizador más eficiente en la serie de sólidos analizados.

3.1 Efecto del CO_2 y/o H_2O en el flujo de reacción

Con los resultados presentados hasta el momento, es posible tener una primera idea de la actividad catalítica de los materiales sintetizados frente a la reacción PROX. Sin embargo, pensando en una aplicación más “real” de estos materiales en un proceso de reacción convencional (efluente proveniente de un reformador), es necesario evaluar el efecto de otros componentes presentes en la fase gaseosa. Así, de los procedimientos de reformado típicos para la obtención de H_2 , los principales sub-productos son el CO_2 y H_2O en cantidades que dependen de la fuente de reformado (etanol, metanol, etc.) y/o el tipo de reformado (seco ó con vapor)⁴⁷. Teniendo en cuenta que el sólido $CM-Cu-M$ es el catalizador más eficiente para la reacción PROX dentro del conjunto de sólidos estudiados, dicho material fue seleccionado

para evaluar el efecto de componentes como el CO_2 y/o H_2O en el flujo de alimentación durante la reacción.

3.1.1 Efecto del CO_2 (caso I)

El efecto de la adición de un 10 % v/v de CO_2 en el flujo de reacción, sobre las conversiones de CO y O_2 , así como la selectividad de O_2 , se presenta en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 respectivamente.

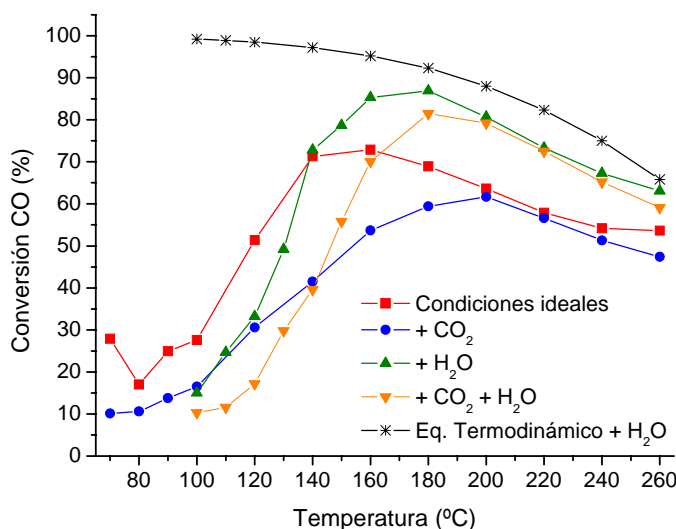


Figura 4.5 Efecto del CO_2 y/o H_2O sobre la conversión de CO durante la reacción PROX. Sólido CM-Cu-M

Al comparar las curvas en ausencia (condiciones ideales) y en presencia de CO_2 , tanto la conversión de CO (figura 4.5) como de O_2 (figura 4.6) decrecen significativamente a temperaturas inferiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de dicha temperatura, la conversión de CO es igual a la obtenida en ausencia de CO_2 , con conversiones de O_2 cercanas al 100 %. Dicha situación se ajusta a la limitación de conversión de CO debida a la condición de equilibrio termodinámico en ausencia de agua. Por otro lado, la selectividad de oxígeno no parece estar fuertemente afectada por la presencia de CO_2 en el flujo de reacción (figura 4.7), lo cual puede significar que la presencia de dicho gas influye de igual manera en la oxidación de CO como de H_2 . El efecto del CO_2 reportado en la literatura para esta reacción, depende en gran medida de la naturaleza del catalizador empleado. Para sólidos tipo CuO/CeO_2 y Au/MnO_x se ha encontrado que la presencia de CO_2 en el flujo de reacción provoca una fuerte caída de su actividad catalítica durante el proceso PROX^{22,48}.

Este efecto se asocia a dos posibles causas: **i)** el bloqueo de los sitios propios de adsorción del CO en la superficie del catalizador, debido a la presencia del CO_2 , y **ii)** la formación de

carbonatos, típicamente descrita sobre óxidos de metales reducibles⁴⁹. No obstante, algunos estudios llevados a cabo sobre catalizadores de Pt soportado, muestran que dicho tipo de catalizadores presentan una alta resistencia a la desactivación debida a la presencia de CO₂ en el flujo de reacción^{41,50}.

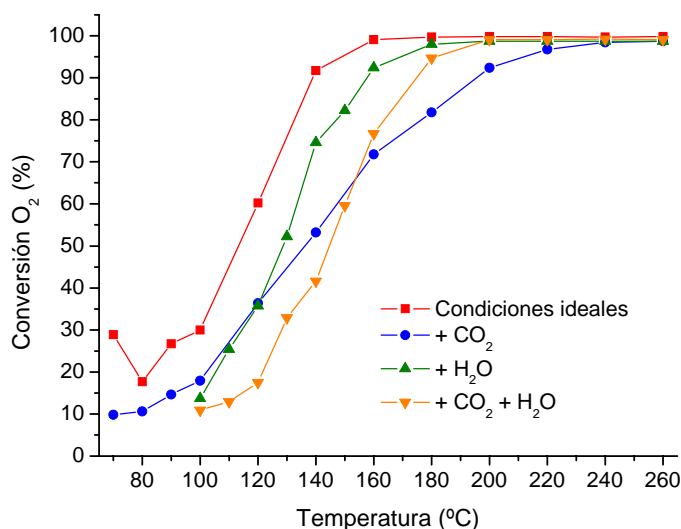


Figura 4.6 Efecto del CO₂ y/o H₂O sobre la conversión de O₂ durante la reacción PROX. Sólido CM-Cu-M

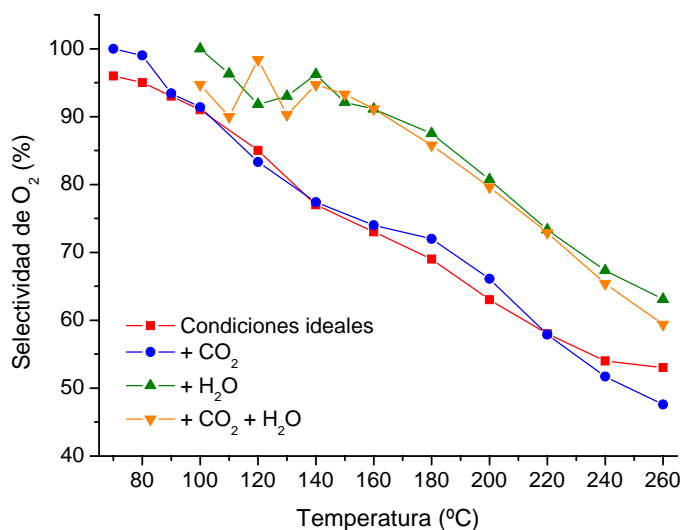


Figura 4.7 Efecto del CO₂ y/o H₂O sobre la selectividad de O₂ durante la reacción PROX. Sólido CM-Cu-M

En el caso del sólido CM-Cu-M, el mayor efecto asociado a la presencia del CO₂ en la corriente de reacción podría correlacionarse con el bloqueo de los sitios activos del material, igualmente implicados en la oxidación de CO y H₂. Éstos sitios activos pueden ser responsables de la adsorción de CO y H₂ durante la reacción, y/o la formación de especies reactivas de oxígeno, necesarias para llevar a cabo el proceso de oxidación.

3.1.2 Efecto del H₂O (caso II)

Como se observa en la figura 4.5, dependiendo de la temperatura de trabajo, la presencia de un 10 % v/v de H₂O en el flujo de reacción tiene un efecto benéfico o negativo sobre la conversión de CO, frente al proceso llevado a cabo en condiciones ideales. En tal sentido, para temperaturas entre 100 y 120 °C, la introducción agua provoca una disminución en la conversión de CO, semejante a la obtenida en presencia de CO₂. Con el incremento de la temperatura, la conversión de CO aumenta alcanzando valores incluso superiores a los establecidos para la reacción en seco, con un aumento moderado en la temperatura de máxima conversión (~85 % de conversión á 160 °C). A altas temperaturas, la conversión de CO es cercana al límite establecido por la curva de equilibrio termodinámico en presencia de H₂O.

Al igual que para el CO₂, existen diversos reportes en la literatura sobre el efecto del agua en la reacción PROX, dependiendo del sistema catalítico estudiado. Para catalizadores tipo Au/MnO_x/Al₂O₃, Grisel y col.¹⁴ reportaron la inhibición de la actividad catalítica en presencia de agua, debido a la interacción de dicha molécula con las vacantes de oxígeno presentes en el MnO_x. Sobre sistemas CeO/CeO₂, Park y col.⁴⁸ sugieren que el H₂O se adsorbe sobre los mismo sitios que el CO, inhibiendo la actividad del catalizador. Sin embargo, otros autores han encontrado que sobre sistemas tipo Pt/Al₂O₃, la actividad catalítica frente a la reacción PROX permanece prácticamente inalterada, o incluso aumenta ligeramente, por la presencia de H₂O en el flujo de reacción⁵⁰⁻⁵². Manasilp y col.⁴⁹ reportaron un notorio incremento de la actividad catalítica de sistemas Pt/alúmina, sugiriendo tres posibles explicaciones para dicho efecto: i) la presencia de agua promueve la reacción de WGS, aumentando la conversión de CO sin que se vea afectada la conversión de O₂, ii) los grupos hidroxilos formados sobre el catalizador luego de la adsorción de agua pueden llegar a ser especies oxidantes más fuertes que el oxígeno, incrementando la velocidad de oxidación de CO y H₂, y iii) la modificación de la relación de sitios Pt⁰ á PtO_x en presencia de vapor de agua, que afecta las propiedades redox del sistema. En el caso de materiales tipo OMS-2 dopados con Co, Cu y Ag, Xia y col.⁴⁴ mostraron que la presencia de agua no afecta significativamente la actividad ni estabilidad de los catalizadores, incluso durante largos tiempos de reacción.

En el caso del sólido estudiado (CM-Cu-M), teniendo en cuenta que la conversión de O₂ en presencia de agua es inferior en todo el intervalo de temperaturas frente a la reacción en seco (figura 4.6), la conversión de CO podría estar siendo promovida en presencia de agua por un mecanismo en el cual, la intervención del oxígeno de la fase gaseosa se encuentra limitado.

Así, mientras que a bajas temperaturas la presencia de H₂O puede bloquear los sitios activos del catalizador (tal y como fue discutido para la presencia de CO₂), con el incremento de la temperatura se podría favorecer la cinética de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), resultando en un consumo adicional de CO, sin que ello implique consumo de O₂. Esto también se ve reflejado en la selectividad de O₂ del proceso, provocando un aumento de la misma en presencia de H₂O.

3.1.3 Efecto de CO₂ + H₂O (caso III)

Con el fin de evaluar el efecto global de la presencia CO₂ y H₂O durante la reacción PROX, se realizó un experimento adicional introduciendo en el mismo flujo de reacción un 10 % v/v de CO₂ + 10 % v/v de H₂O. En general, de las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se puede observar que el efecto de dichos componentes sobre la actividad del catalizador se modifica notoriamente con la temperatura de reacción. Para temperaturas inferiores a los 140 °C, la conversión de CO se desfavorece (figura 4.5), obteniendo porcentajes de conversión aún más bajos a los observados en los casos I (efecto de CO₂) y II (efecto de H₂O). Por encima de 140 °C, la conversión de CO es mejor que la observada en el caso I, pero inferior a la reacción llevada a cabo en condiciones de reacción ideales, y en presencia de H₂O (caso II). Finalmente, aunque la máxima conversión de CO en presencia de CO₂ y H₂O es inferior a la observada en el caso II, para temperaturas de reacción a partir de 200 °C, la conversión de CO alcanza el límite definido por el equilibrio termodinámico. La conversión de O₂ sigue un comportamiento similar al de la conversión de CO (figura 4.6), alcanzando un 100 % a 200 °C.

En su conjunto, los resultados muestran que el efecto positivo, establecido para la presencia de H₂O en el flujo de reacción, predomina sobre el efecto negativo del CO₂, para temperaturas superiores a los 140 °C. Esto significa que la posible participación de la reacción WGS durante el proceso PROX, se desfavorece debido a la presencia de CO₂ en la mezcla de reacción, ya sea por bloqueo de los sitios activos del catalizador, ó el desplazamiento de la situación de equilibrio (ecuación 4.3). Curiosamente, la selectividad de O₂ no parece sufrir cambios durante la reacción, con respecto a lo observado en el caso II. Dicha resultado sugiere que la velocidad de oxidación de H₂ se afecta de igual forma por la presencia de CO₂ y H₂O en el medio de reacción.

Finalmente, la eficiencia catalítica del sólido CM-Cu-M en cada una de las composiciones de mezcla de reacción estudiadas, fue evaluada a partir de la relación entre la selectividad de O₂ y la conversión de CO, establecidas en cada caso. Los resultados se presentan en la figura 4.8.

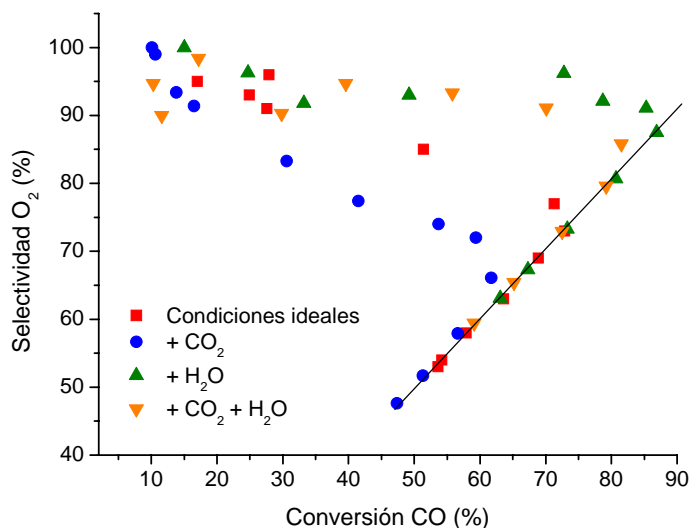


Figura 4.8 Selectividad de O₂ Vs. Conversión de CO en función de la presencia de CO₂ y/o H₂O en el flujo de reacción

Para conversiones de CO inferiores al 30 %, la eficiencia de catalizador es levemente afectada por la presencia de CO₂ y/o H₂O en el flujo de alimentación. Sin embargo, por encima de dicho valor, el CO₂ presente en la mezcla de reacción provoca un fuerte decrecimiento en la eficiencia del sólido, asociado al bloqueo de los sitios activos del material. Por otro lado, la presencia de H₂O, ya sea acompañada de CO₂ o no, favorece notoriamente la eficiencia del catalizador, y sólo se limita por las restricciones asociadas al equilibrio termodinámico. Como se mencionó anteriormente, dicho incremento podría estar correlacionado con la participación de un mecanismo adicional de oxidación de CO durante el proceso (reacción de WGS), y/o al efecto del agua sobre la difusión de especies durante la reacción, acelerando la velocidad de oxidación del CO.

3.2 Aspectos relevantes

Los resultados de actividad catalítica presentados en esta sección muestran que óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, dopados con diferentes metales de transición, se constituyen como sistemas muy activos y selectivos en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX). El sólido CM-Cu-M se caracteriza por su mayor eficiencia catalítica, posiblemente asociada a la reducibilidad del material y a la disponibilidad de oxígeno de red promovida por la presencia del catión dopante.

Por otro lado, se encontró que la presencia de CO₂ en la mezcla de reacción provoca una desactivación considerable en el catalizador CM-Cu-M, debido al bloque de los sitios activos del material, afectando la velocidad de oxidación de CO y H₂. Sin embargo, aunque a bajas

temperaturas la presencia de H_2O en el flujo de reacción genera un efecto similar al CO_2 , con el incremento de la temperatura de reacción se promueve la conversión de CO , a la vez que aumenta la selectividad de O_2 del proceso, frente a la reacción llevada a cabo en condiciones ideales. La posible participación de la reacción WGS, junto con la generación de especies reactivas en superficie, debido a la adsorción de H_2O , fueron propuestos como explicación al efecto generado por el agua en este sistema.

4. Oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX) sobre catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

La actividad catalítica de los sistemas de oro soportados (Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)), se evaluó frente a la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX). Los resultados de conversión de CO y selectividad de O₂ obtenidos para estos catalizadores (previa activación en atmósfera oxidante), son presentados en las figuras 4.9 y 4.10 respectivamente.

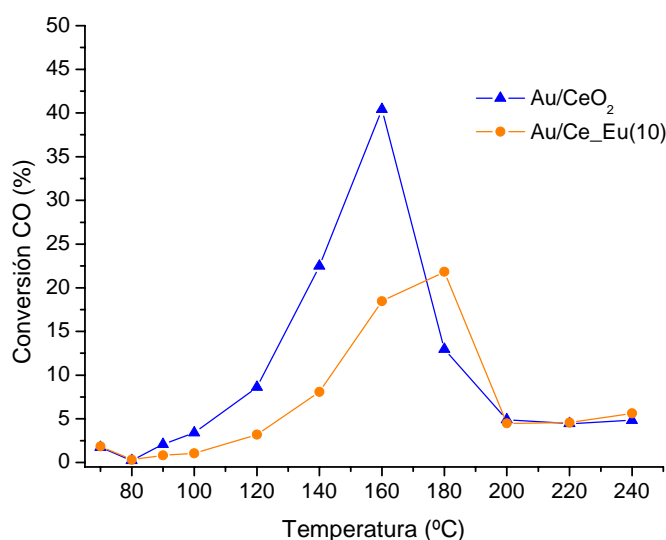


Figura 4.9 Variación de la conversión de CO con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre los sólidos Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

En ambos casos, la conversión de CO aumenta progresivamente con el incremento de la temperatura, alcanzando valores máximos de ~ 40% a 160 °C en el sólido Au/CeO₂, mientras que en el sólido Au/Ce_Eu(10) la máxima conversión de CO es de ~ 22% a 180 °C. Para temperaturas de reacción superiores a 180 °C, la conversión de CO disminuye drásticamente sobre los dos materiales, alcanzando valores muy similares entre sí. El porcentaje máximo de conversión de CO obtenido para el sólido Au/CeO₂, es significativamente superior al valor máximo presentado por el catalizador Au/Ce_Eu(10) en el intervalo de temperaturas entre 100 y 160 °C. Dicha tendencia es análoga a la observada por estos mismos materiales frente a la reacción de oxidación total de CO (TOX), estudiada en el capítulo II, sección 5.1.7 del presente escrito.

Por otro lado, a temperaturas inferiores a 160 °C, la selectividad de O₂ del proceso es ligeramente superior sobre el sólido Au/CeO₂ frente a Au/Ce_Eu(10) (figura 4.10). Sin embargo, la tendencia de los datos es muy similar en ambos catalizadores, incrementando su

valor desde 70 °C, hasta alcanzar valores máximos entre 120 y 140 °C. Para temperaturas superiores a 160 °C, la selectividad de oxígeno disminuye drásticamente, mientras que la conversión de O₂ logra valores máximos (figura 4.11). Aunque ambos catalizadores convierten un 100% de O₂ a la misma temperatura (180 °C), por debajo de éste valor, la conversión de O₂ es siempre inferior en el catalizador Au/Ce_Eu(10) frente al sólido Au/CeO₂. La diferencia entre los valores de conversión es más estrecha a temperaturas de reacción inferiores.

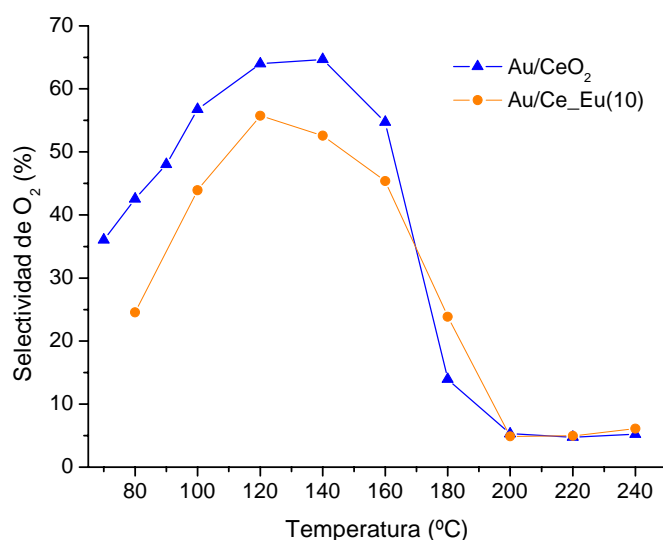


Figura 4.10 Variación de la selectividad de O₂ con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre los sólidos Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

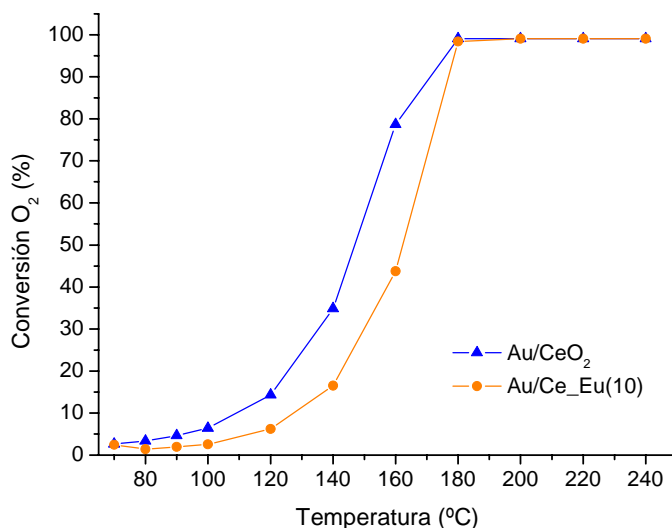


Figura 4.11 Variación de la conversión de O₂ con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre los sólidos Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

En su conjunto, estos resultados indican que, al igual que fue discutido para la reacción TOX, durante el proceso PROX la oxidación de CO se afectada especialmente sobre el sólido Au/Ce_Eu(10) como consecuencia de la fuerte interacción entre las nanoparticulas de oro y la superficie del soporte a través de las vacantes de oxígeno. De esta manera, la adsorción tanto de CO como de O₂ durante la reacción puede verse limitada, afectando sus respectivos porcentajes de conversión. Por otra parte, el incremento de la selectividad de O₂ con el aumento de la temperatura (hasta ~ 140 °C) sugiere que los centros activos de estos catalizadores frente a la oxidación de CO, evolucionan con la temperatura. Para temperaturas superiores a 160 °C, la caída en la conversión de CO y selectividad de O₂ sobre ambos catalizadores indica que el oxígeno consumido en la reacción oxida principalmente el H₂ presenta en corriente gaseosa, reacción termodinámicamente favorecida a elevadas temperaturas. Al representar la eficiencia de estos catalizadores como la relación entre la selectividad de O₂ y la conversión de CO obtenidas (figura 4.12), se observa que para conversiones de CO inferiores al 5%, la selectividad del proceso hacia la oxidación de CO es muy similar en ambos catalizadores. Sin embargo, a partir de conversiones de CO ~ 10% (120 y 140 °C para los sólidos Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10) respectivamente), la selectividad de la reacción cae notoriamente en el catalizador Au/Ce_Eu(10), debido posiblemente a su baja capacidad de adsorción de CO y O₂, favoreciendo la oxidación de hidrógeno por efectos termodinámicos (representado en la figura 4.12 por una línea recta de pendiente positiva).

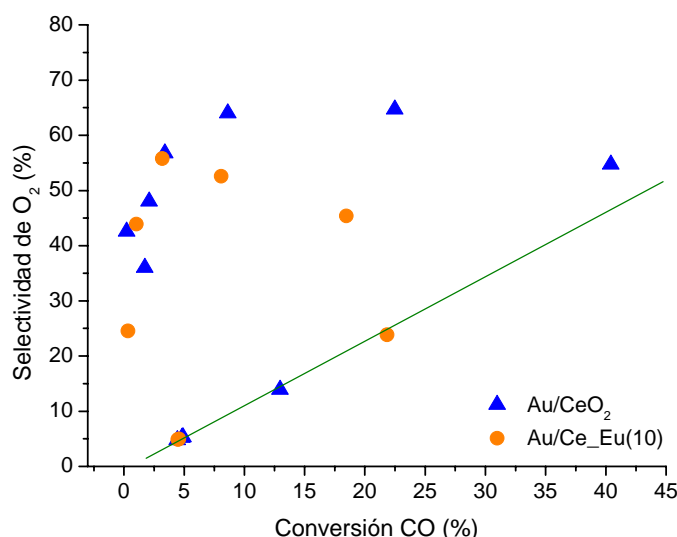


Figura 4.12 Selectividad de O₂ Vs. Conversión de CO como criterio para evaluar la eficiencia de los catalizadores Au/CeO₂ y Au/Ce_Eu(10)

Teniendo en cuenta que los resultados presentados hasta el momento sobre la actividad de estos catalizadores frente al proceso PROX, siguen tendencias similares a las observadas en la reacción TOX, a continuación se evalúa el efecto de la atmósfera de activación sobre el sólido Au/Ce_Eu(10), previo a la reacción de oxidación de CO en presencia de hidrógeno.

En la figura 4.13 se presentan los resultados de conversión de CO obtenidos para el catalizador Au/Ce_Eu(10), activado en una atmósfera oxidante ó reductora. Al igual que se observó para la reacción TOX, la oxidación de CO en presencia de hidrógeno se favorece enormemente cuando el sólido Au/Ce_Eu(10) es activado en atmósfera reductora, alcanzando valores muy superiores de conversión de CO para temperaturas de reacción entre 70 y 160 °C. Por otro lado, los valores máximos de conversión alcanzados por este catalizador (entre ~ 50-55%), se dan en un intervalo mucho más amplio de temperaturas (entre 100 y 160 °C), sugiriendo una buena estabilidad de los sitios activos durante la reacción.

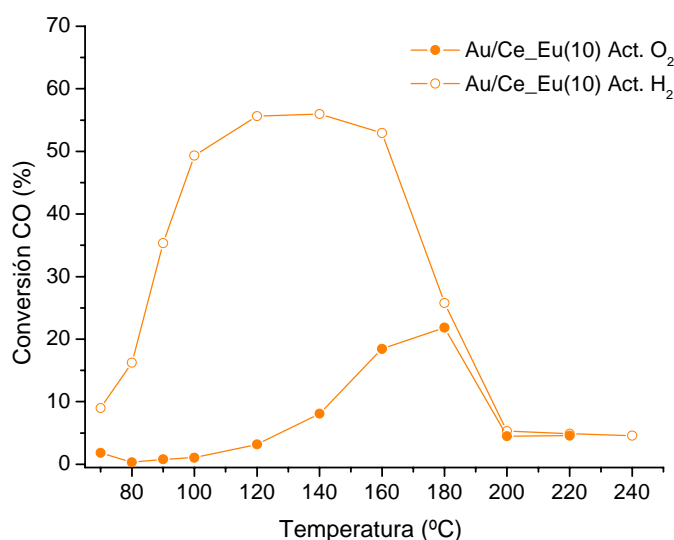


Figura 4.13 Variación de la conversión de CO con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre Au/Ce_Eu(10) en función a la atmósfera de activación

De la misma forma, la conversión de O₂ mejora considerablemente cuando el catalizador se activa en hidrógeno (figura 4.14), llegando a conversiones del 100% a temperaturas cercanas a los 120 °C.

Como se discutió en el capítulo II, sección 5.1.7 de este escrito, el aumento considerable en la actividad catalítica de estos sólidos frente a la reacción de oxidación de CO, puede correlacionarse con dos factores fundamentales: **a)** un incremento en el número de vacantes de oxígeno superficiales del soporte, y **b)** la redispersión de los clusters de oro depositados sobre el óxido mixto. Como se ha establecido para la oxidación de CO a bajas temperaturas

sobre catalizadores de oro, la actividad catalítica de estos materiales depende en gran medida del tamaño de partícula de Au^{28,29,53,54}. Para la oxidación de CO en presencia de hidrógeno sobre catalizadores tipo Au/ γ -Al₂O₃, Bethke y col.⁵⁵ encontraron que tanto la actividad como la selectividad de estos sólidos depende del tamaño de partícula de Au, con un valor óptimo entre 5-10 nm. En dicho trabajo, el incremento de la actividad catalítica con la disminución del tamaño de partícula de oro se asoció a las diferencias en la velocidad y fuerza de adsorción del H₂ y CO sobre las partículas de oro, más que a la mejora de la activación de O₂ en la intercara Au-soporte²⁸.

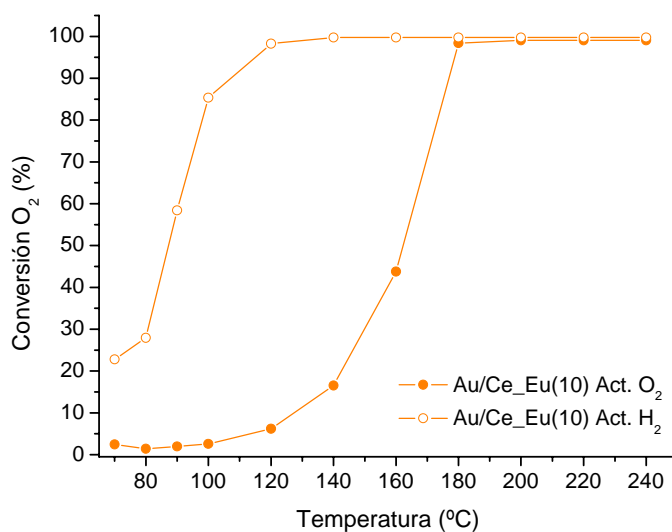


Figura 4.14 Variación de la conversión de O₂ con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre Au/Ce_Eu(10) en función a la atmósfera de activación

No obstante, la dispersión de oro no es el único factor que afecta las prestaciones catalíticas de este tipo de materiales frente a la reacción PROX. Así por ejemplo, para catalizadores tipo Au/CeO₂, Arena y col.²⁰ establecieron que el método de síntesis empleado para la obtención del catalizador, es el que determina la fortaleza de la interacción Au-CeO₂, lo cual se refleja en la reducibilidad de la fase activa. Por otro lado, Schubert y col.⁵⁶ encontraron que, manteniendo el tamaño de partícula de oro constante en diferentes tipos de catalizadores, el soporte juega un papel importante en su actividad y selectividad en la reacción PROX. Dichos autores observaron que la actividad catalítica se favorece principalmente sobre soportes de óxidos metálicos fácilmente reducibles, tales como Fe₂O₃, CeO₂ y TiO₂, debido a su capacidad para proveer oxígeno de red durante la reacción. Carretin y col.⁵⁷ reportaron que mediante la deposición de Au sobre partículas nanocristalinas de CeO₂, es posible incrementar la actividad catalítica del material frente a catalizadores Au/CeO₂ preparados por

coprecipitación ó por deposición del Au sobre un soporte de CeO₂ convencional. Las posibles causas de la mejorada reactividad de este tipo de catalizadores se discutieron en función al alto grado de adsorción de CO sobre las partículas de oro localizadas en el perímetro del área de contacto entre el Au y el CeO₂, y a la presencia de vacantes de oxígeno en la superficie del soporte nanocrystalino, capaces de adsorber y activar O₂.

De esta manera, dado el incremento significativo en la conversión de oxígeno obtenido para el sólido Au/Ce_Eu(10), pretratado en atmósfera reductora (figura 4.14), la activación de O₂ sobre este material juega un papel muy importante en la oxidación de CO en presencia de hidrógeno. Adicionalmente, teniendo en cuenta que los valores máximos de selectividad de O₂ obtenidos para el material activado en atmosfera oxidante ó reductora, son relativamente cercanos entre sí (figura 4.15), la competencia en la adsorción de CO y H₂ sobre la nanopartícula de oro presenta una menor relevancia de la reportada para catalizadores de oro soportados sobre óxidos no reducibles (γ -Al₂O₃)⁵⁵.

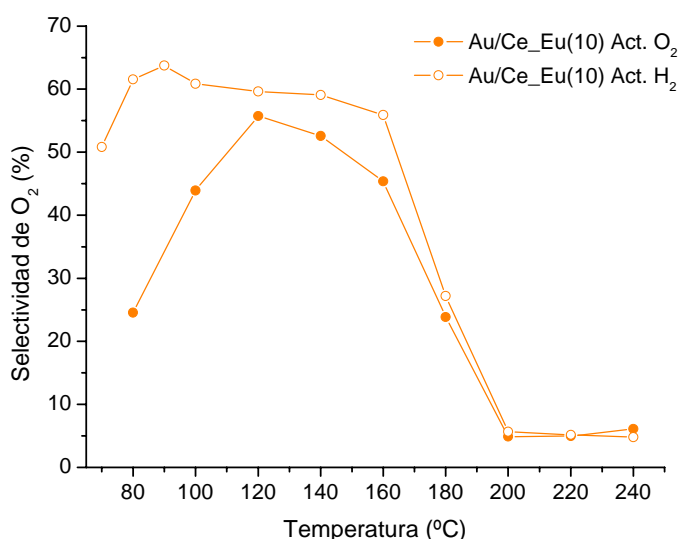


Figura 4.15 Variación de la selectividad de O₂ con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre Au/Ce_Eu(10) en función a la atmósfera de activación

Por lo tanto, la activación del catalizador Au/Ce_Eu(10) en atmósfera de hidrógeno promueve la generación de vacantes de oxígeno superficiales, favoreciendo no sólo la activación del oxígeno proveniente de la fase gaseosa, sino también procesos tales como la redispersión de las especies de oro depositadas⁵⁸ y la movilidad iónica del soporte⁵⁹, características importantes en el mecanismo de oxidación catalítica de CO. Como se discutió a partir de los datos de TPR-H₂ obtenidos para este catalizador (capítulo II, sección 5.1.3), su elevada reducibilidad superficial podría correlacionarse con el incremento de la actividad catalítica, previa activación en atmósfera reductora.

Estudios llevados a cabo por Avgouropoulos y col.³³ sobre la reacción PROX, empleando catalizadores de Au soportado en CeO₂ dopado (Zn²⁺, Sm³⁺ y La³⁺), mostraron que la actividad catalítica de dichos sistemas se favorece específicamente en aquellos materiales modificados con Zn y Sm, frente al sólido Au/CeO₂. De igual manera, un tratamiento reductor de estos sólidos, previo a su evaluación catalítica, incrementa la conversión de CO, mientras que la selectividad de O₂ se ve levemente disminuida. Dichos autores correlacionaron estos resultados con la reducibilidad de los catalizadores, siendo precisamente los sólidos dopados con Zn y Sm los que presentan la menor temperatura de reducción. Esta situación facilita la formación de vacantes de oxígeno en el soporte, cercanas a clusters de oro, que juegan un papel importante en la alta actividad catalítica de estos sólidos. En un estudio similar llevado a cabo sobre sistemas tipo Au/CeLaO_x, Jain y col.⁶⁰ encontraron que la reducibilidad del metal y el soporte constituye un factor muy importante para la elevada actividad catalítica de estos materiales en la oxidación selectiva de CO. Así, cuando la temperatura de reacción es igual a la temperatura de reducción del catalizador, se alcanzan valores máximos de conversión de CO, independientemente de la atmósfera de activación.

Finalmente, hay que destacar que mientras que la selectividad de O₂ del sólido Au/Ce_Eu(10), activado en H₂, se mantiene prácticamente constante entre 70 y 160°C, cuando la activación se lleva a cabo en atmósfera oxidante, esta aumenta y pasa por un valor máximo. Como se discutió anteriormente, este resultado soportaría el hecho de que los sitios activos para la oxidación de CO sobre estos catalizadores evolucionan con la temperatura, sugiriendo que la presencia de hidrógeno en el lecho de reacción promueve procesos de reducción y, en general, de modificación superficial con el aumento de la temperatura. De hecho, los valores máximos de selectividad se alcanza en el mismo intervalo de temperaturas en el cual se llevan a cabo los procesos de reducción superficial de estos catalizadores (entre 100 – 160 °C), establecidos mediante análisis TPR y discutido en el capítulo II, sección 5.1.3.

Cuando el catalizador se pretrata en atmósfera de hidrógeno, dichos sitios se encuentran ya “estabilizados”, haciendo que la selectividad se mantenga constante en un amplio intervalo de temperaturas, y que sea la termodinámica la que gobierne el proceso de oxidación de CO y/o H₂ a más altas temperaturas.

Al comparar la eficiencia del catalizador Au/Ce_Eu(10) dependiendo de la atmósfera de activación, en la figura 4.16 se observa que mientras que el sólido activado en O₂ se caracteriza por una alta inestabilidad de su selectividad, con apenas incremento en la

conversión de CO, el sólido activado en H₂ presenta valores superiores de selectividad de O₂, estables en los valores máximos de conversión del CO alcanzados.

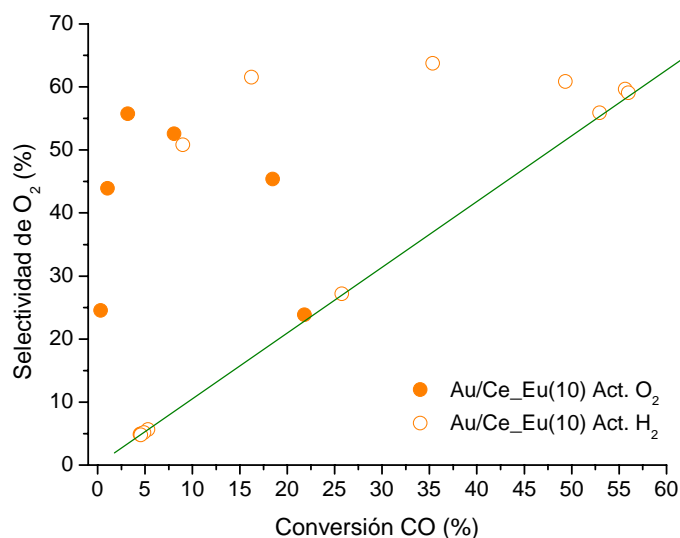


Figura 4.16 Selectividad de O₂ Vs. Conversión de CO como criterio para evaluar la eficiencia del catalizador Au/Ce_Eu(10) activado en O₂ y H₂

De esta manera, mediante la activación del catalizador Au/Ce_Eu(10) en presencia de hidrógeno, su eficiencia catalítica es notablemente promovida debido posiblemente a la evolución de los centros activos del catalizador durante el tratamiento con hidrógeno y que seguramente tienen que ver con el incremento en la concentración de vacantes de oxígeno superficiales y la redispersión de la fase metálica.

4.1 Efecto del CO₂ y/o H₂O en el flujo de reacción

El efecto de la presencia de CO₂ y/o H₂O en la mezcla de reacción durante el proceso PROX, se evaluó sobre el catalizador Au/Ce_Eu(10), previamente activado en atmósfera de hidrógeno a 300 °C. Los resultados de conversión de CO, conversión de O₂ y selectividad de O₂ para cada mezcla de reacción estudiada se presentan en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 respectivamente.

4.1.1 Efecto del CO₂ (caso I)

Como puede observarse en las figuras 4.16 y 4.17, para temperaturas de reacción inferiores a 160 °C, tanto la conversión de CO como de O₂ se afectan fuertemente por la presencia de CO₂ en el flujo de reacción, y disminuyen significativamente con respecto a los valores para la reacción llevada a cabo en condiciones ideales.

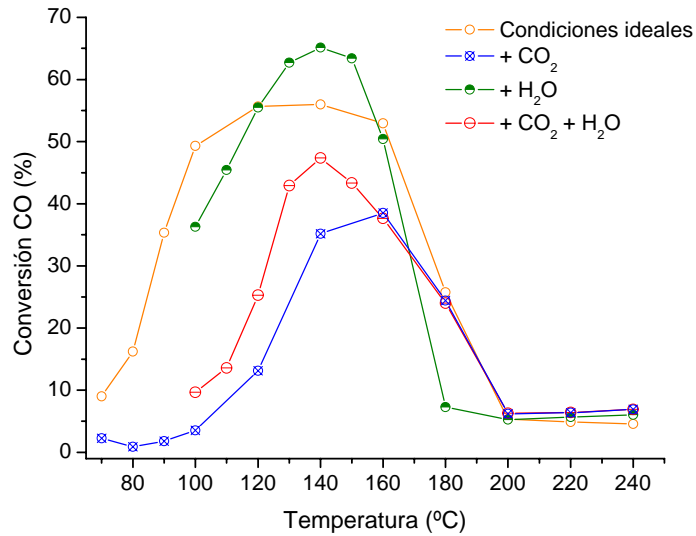


Figura 4.16 Efecto del CO₂ y/ó H₂O sobre la conversión de CO durante la reacción PROX. Sólido Au/Ce_Eu(10)

Para catalizadores de Au soportado sobre óxidos metálicos, se ha reportado que la disminución de su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de CO, se debe principalmente a la formación y acumulación de especies tipo carbonato en superficie, que bloquean los sitios activos del catalizador^{56,61}. La formación de estos carbonatos ocurre debido a la adsorción de CO₂ proveniente del aire y/ó presente en la mezcla de reacción.

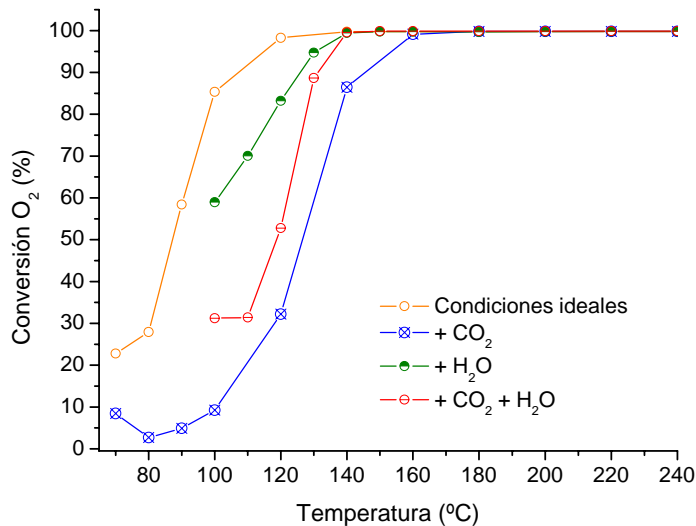


Figura 4.17 Efecto del CO₂ y/ó H₂O sobre la conversión de O₂ durante la reacción PROX. Sólido Au/Ce_Eu(10)

De igual manera, la selectividad de O₂ del proceso disminuye aproximadamente un 20% debido a la introducción de CO₂ en el flujo de alimentación (figura 4.18), frente a la reacción llevada a cabo en condiciones ideales.

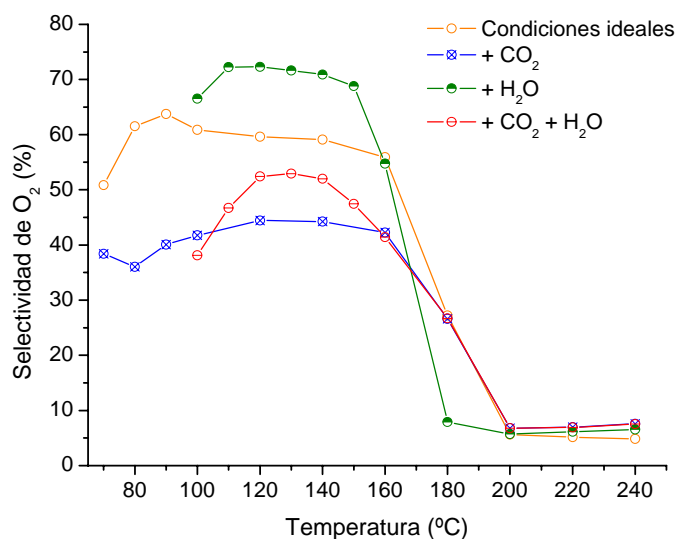


Figura 4.18 Efecto del CO₂ y/o H₂O sobre la selectividad de O₂ durante la reacción PROX. Sólido Au/Ce_Eu(10)

Resultados similares han sido reportados sobre la estabilidad de sistemas tipo Au/CeO₂ y Au/ α -Fe₂O₃ frente a la reacción PROX^{18,41,61}. Schubert y col.⁶¹ encontraron que, incrementando la presión parcial de CO₂ durante la reacción PROX, tanto la velocidad de oxidación de CO como de H₂, se reducen. Sin embargo, la velocidad de oxidación de CO disminuye cerca de dos veces más que la de H₂, y consecuentemente, la selectividad de O₂ del proceso tiende a decaer en presencia de CO₂. Este resultado implica que la adsorción de CO sobre las nanopartículas de oro, compite directamente con el CO₂ de la fase gaseosa⁶².

4.1.2 Efecto del H₂O (caso II)

Al igual que se observó en el sólido CM-Cu-M (sección 3.1.2), la influencia de la presencia de agua en el flujo de reacción sobre el catalizador Au/Ce_Eu(10) varía considerablemente con la temperatura del proceso.

En la figura 4.16 se observa que para temperaturas inferiores a 120 °C, la presencia de H₂O presenta un efecto negativo sobre la conversión de CO, aunque no tan significativo como en el caso del CO₂. Esto puede deberse a la adsorción del H₂O sobre los sitios activos del catalizador^{63,64}. Entre 120 y 150 °C, el H₂O favorece la conversión de CO, incrementando su valor ~ 10% frente a la reacción llevada a cabo en condiciones ideales, sin que ello implique un aumento en la conversión de O₂ (figura 4.17). A temperaturas superiores, la conversión de CO cae debido a la termodinámica del proceso.

Por otro lado, en el intervalo de temperaturas entre 100 y 150 °C, la selectividad de O₂ de la reacción (figura 4.18) aumenta hasta un 15% con la introducción de H₂O en la mezcla de reacción. Este resultado indica que el efecto benéfico del H₂O durante la reacción puede asociarse a un aumento significativo en la velocidad de oxidación de CO, sin afectar la reacción competitiva de oxidación de H₂. Romero-Sarria y col.⁶⁵ reportaron un incremento de la actividad catalítica de sistemas Au/CeO₂ en la oxidación total de CO, mediante la introducción de H₂O en el flujo de reacción. Estos autores encontraron que la prerreducción del catalizador y la presencia de agua en el medio de reacción, favorece la modificación superficial del catalizador (redispersión de Au, oxidación de la superficie), constituyendo condiciones interesantes para el empleo de este tipo de catalizadores en la reacción de oxidación de CO. Estudios llevados a cabo por Haruta y col.^{28,29} sobre la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas, muestran que la presencia de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador facilita la formación de especies intermediarias durante la conversión de CO a CO₂ (tales como carbonatos bidentados), acelerando su velocidad de oxidación.

Experimentos llevados a cabo por Boccuzzi y col.⁶⁶ establecieron que, mediante la co-adsorción de CO y H₂O sobre catalizadores tipo Au/ZnO, se favorece la producción de hidrógeno atómico a través de la adsorción disociativa del H₂O, y generación de protones móviles. Sin embargo, la movilidad de dichas especies depende de la acidez superficial del soporte. Otros estudios realizados sobre el efecto del H₂O en la reacción PROX, empleando catalizadores de Au soportado, muestran que, en general, la conversión de CO y selectividad de O₂ del proceso se favorecen en presencia de H₂O^{39,41,61,67,68}. La magnitud de dicho efecto sobre la reacción depende fundamentalmente de la naturaleza del catalizador y la cantidad de H₂O empleada. En general, la acumulación de carbonatos durante la reacción de oxidación selectiva de CO, se acepta como una de las principales causas para la desactivación de catalizadores de oro, debido al bloqueo de los sitios activos en la intercara Au-superficie⁶⁹. La presencia de H₂O en el flujo de reacción favorece la velocidad de descomposición de estas especies carbonato, mediante la conversión a especies bicarbonato, caracterizadas por una estabilidad térmica inferior^{18,61}.

De esta manera, en el catalizador Au/Ce_Eu(10), la presencia de agua promueve la velocidad de oxidación de CO sin que se afecte sustancialmente la oxidación de H₂. Esto en el intervalo de temperaturas entre 120 y 150 °C. La adsorción de H₂O sobre este catalizador podría verse especialmente favorecida debido a la presencia de un gran número de vacantes de oxígeno en

su superficie (activación en atmósfera reductora), teniendo en cuenta que la adsorción disociativa de la molécula de H₂O sobre dichos defectos está energéticamente favorecida y resulta en la formación de grupos OH⁷⁰⁻⁷².

4.1.3 Efecto del CO₂ + H₂O (caso III)

En la figura 4.16 se observa el efecto debido a la presencia de CO₂ y H₂O, al mismo tiempo en el flujo de reacción, sobre la conversión de CO en el proceso PROX. Aunque la conversión no decae hasta los mismos valores observados en el caso I (+CO₂), el efecto positivo del agua discutido en el caso II (+H₂O), no logra reestablecer la conversión de CO obtenida en condiciones ideales de reacción. De esta manera, si bien la presencia de H₂O en el flujo de alimentación favorece la conversión de CO, especialmente con el incremento de la temperatura, el efecto de bloqueo de los sitios activos debido a la formación de carbonatos, no logra ser completamente subsanado por el H₂O presente en el flujo de reacción. Resultados similares han sido reportados por Schubert y col.⁶¹ sobre catalizadores tipo Au/ α -Fe₂O₃, mientras que Manzoli y col.⁶⁸ encontraron que el dopaje de CeO₂ como soporte de nanopartículas de Au, favorece la estabilidad del catalizador en presencia de CO₂ y H₂O durante la reacción PROX.

En cuanto a la selectividad de O₂ de la reacción, en la figura 4.18 se observa que, a pesar que a las más bajas temperaturas de reacción evaluadas (100 y 110 °C) la selectividad es muy cercana a la establecida en el caso I, con el incremento de la temperatura, la selectividad aumenta alcanzando valores superiores al 50% entre 120 y 140 °C, cerca de un 10% más altos a los encontrados en presencia únicamente de CO₂. Así, al igual que fue observado con la conversión de CO, aunque el efecto positivo del H₂O no logra restablecer la selectividad de O₂ del proceso observada en condiciones ideales de reacción, si es evidente que la velocidad de oxidación de CO se empieza a favorecer con el incremento de la temperatura, pasando por un valor máximo. Este resultado confirma el efecto benéfico del H₂O sobre la velocidad de oxidación de CO, debido probablemente a la formación de grupos hidroxilo en la superficie del material y que facilitan la descomposición de especies carbonatos formadas por la presencia de CO₂.

Por último, para comparar la eficiencia del catalizador Au/Ce_Eu (10) en las diferentes condiciones de reacción evaluadas, en la figura 4.19 se presenta la relación entre la selectividad de O₂ y conversión de CO obtenidas para cada caso.

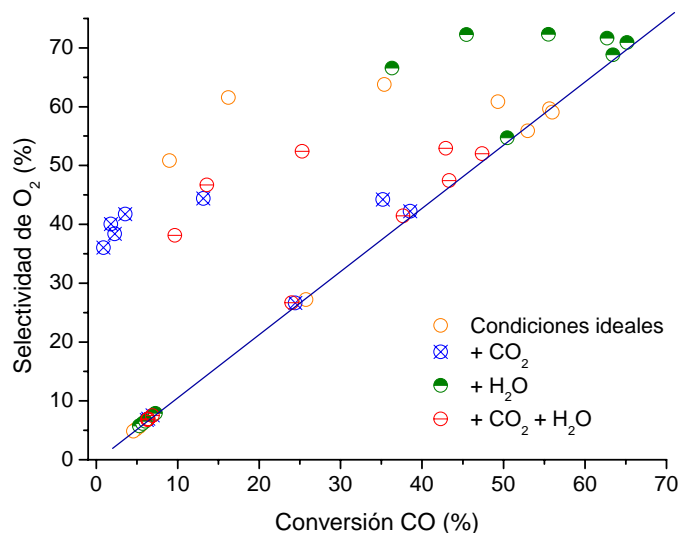


Figura 4.19 Selectividad de O₂ Vs. Conversión de CO en función de la presencia de CO₂ y/o H₂O en el flujo de reacción

A diferencia de lo observado con el catalizador CM-Cu-M bajo distintas mezclas de reacción (figura 4.8), para el catalizador Au/Ce_Eu(10), la relación entre la selectividad de O₂ y la conversión de CO toma valores distintos en cada una de las mezclas de gases empleadas. De esta manera, para prácticamente cualquier valor de conversión de CO alcanzado, la selectividad de O₂ resulta ser muy diferente en cada caso. No obstante, los valores de selectividad se mantienen prácticamente constantes en función a la conversión de CO, y solamente decaen cuando la conversión se acerca al límite establecido por el equilibrio termodinámico (representado en la figura 4.19 por una línea recta). Así por ejemplo, para una conversión de CO de ~ 40%, la selectividad de O₂ decae cerca de un 20% debido a la introducción de CO₂ en la mezcla de reacción, mientras que en presencia de H₂O en el flujo de alimentación, la selectividad de O₂ se incrementa aproximadamente 5%. Esto, comparado con la reacción llevada a cabo en condiciones ideales. De esta manera, una mayor eficiencia del catalizador durante la reacción se logra mediante la presencia de H₂O en el medio de reacción. Como se discutió previamente, el H₂O favorece la velocidad de conversión de CO (facilitando la descomposición de especies carbonatos), sin afectar la oxidación de H₂, mientras que en presencia de CO₂ se hacen necesarias mayores temperaturas de trabajo con el fin de incrementar la velocidad de oxidación de CO, lo que también incrementa la velocidad de oxidación de H₂.

4.2 Aspectos relevantes

Al igual que fue establecido para la reacción de oxidación total de CO (capítulo II, sección 5.1.7), la atmósfera de activación juega un papel muy importante en la actividad catalítica del sólido Au/Ce_Eu(10) frente a la reacción PROX. De esta manera, el pretratamiento del catalizador en atmósfera reductora (H_2) promueve significativamente la conversión de CO sobre el catalizador Au/Ce_Eu(10), frente a la activación en atmósfera oxidante. Así mismo, aunque no con la misma magnitud que la conversión de CO, la selectividad de O_2 del proceso se favorece, incrementando su valor y haciéndose más estable a bajas temperaturas. El efecto de la atmósfera de tratamiento sobre la eficiencia del catalizador puede ser explicado teniendo en cuenta la dinámica superficial de la interacción Au-superficie, a través de la vacantes de oxígeno (discutido en el capítulo II), y que se potencian en el catalizador Au/Ce_Eu(10) modificando la dispersión del Au en superficie y la concentración de vacantes de oxígeno.

Por otro lado, se estableció que al igual que en el sólido CM-Cu-M, la presencia de CO_2 en la mezcla de reacción afecta considerablemente la actividad catalítica del sólido disminuyendo la conversión de CO y selectividad de O_2 . Este efecto puede ser atribuido a la generación de especies tipo carbonatos en la superficie del catalizador, y que disminuyen la velocidad de oxidación de CO. Por otro lado, la presencia de H_2O en el flujo de alimentación favorece la velocidad de oxidación de CO, sin afectar la velocidad de oxidación de H_2 , debido probablemente a que facilita la oxidación de CO a CO_2 mediante la formación de especies intermediarias tipo bicarbonato, de mayor labilidad que los carbonatos. Aunque el efecto positivo del H_2O contrarresta en cierta medida el efecto negativo del CO_2 , bajo las condiciones de reacción evaluadas, en presencia de CO_2 y H_2O , no se logra reestablecer la eficiencia catalítica del sólido Au/Ce_Eu(10) observada en condiciones ideales de reacción.

5. Comparación de la eficiencia catalítica de los sólidos CM-Cu-M y Au/Ce_Eu(10) frente a la reacción PROX

Los resultados de actividad catalítica presentados hasta el momento muestran que los sólidos estudiados CM-Cu-M y Au/Ce_Eu(10) (activado en H₂), son catalizadores activos y selectivos para la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno. Estos materiales se caracterizan por sufrir una fuerte desactivación debido a la introducción de CO₂ en el flujo de reacción (posible bloqueo de los sitios activos del material), mientras que la presencia de H₂O parece incrementar la velocidad de oxidación de CO, sin afectar la oxidación del H₂.

Con el fin de comparar la eficiencia catalítica de estos dos materiales, en la figura 4.20 se presenta la relación entre la selectividad de O₂ y la conversión de CO para cada sólido, en función a las condiciones de reacción evaluadas.

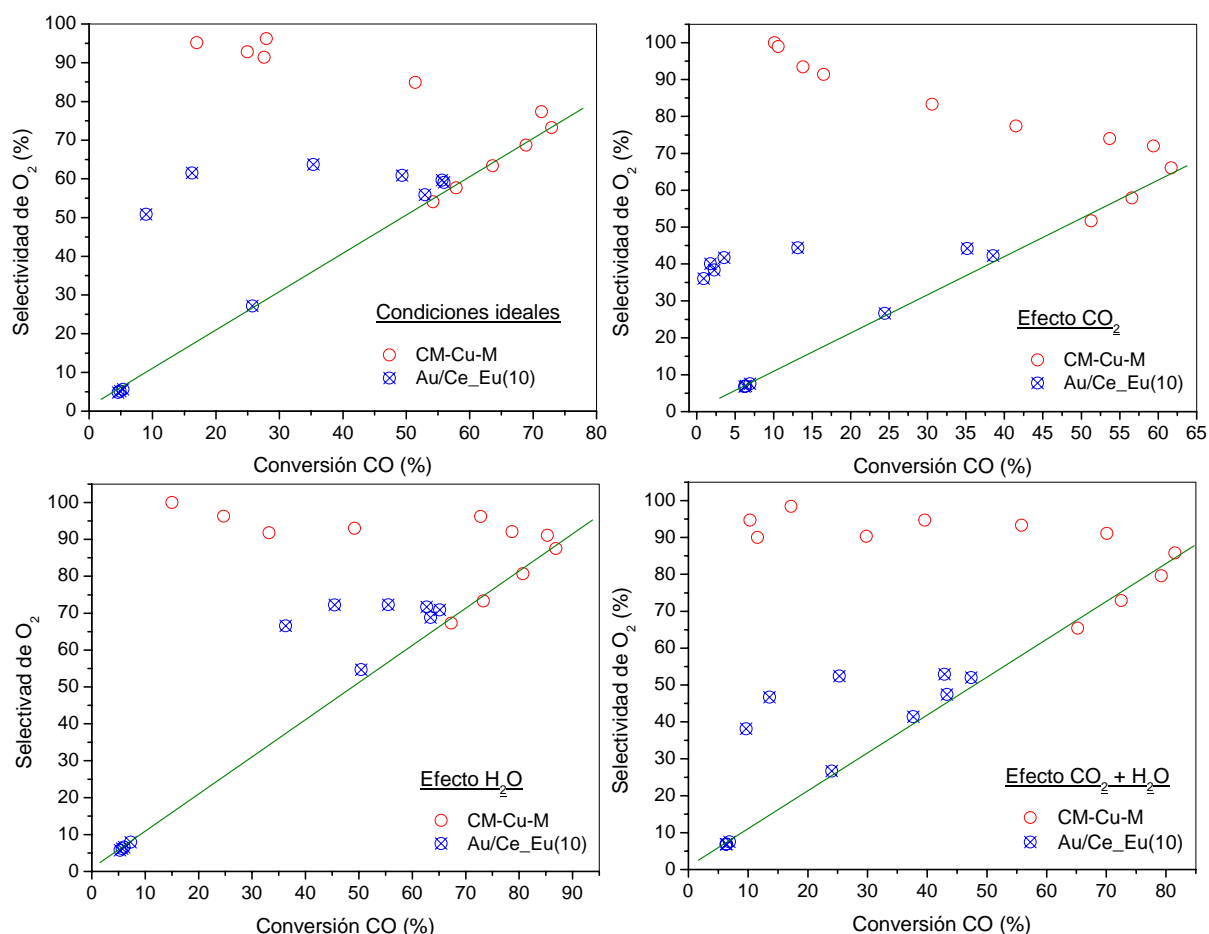


Figura 4.20 Comparación de la eficiencia catalítica de los sólidos CM-Cu-M y Au/Ce_Eu(10) en la reacción PROX. Influencia de la composición de la mezcla de reacción

En general, independientemente de la composición de la mezcla de reacción empleada, el sólido CM-Cu-M presenta una eficiencia catalítica superior a la obtenida sobre el catalizador Au/Ce_Eu(10). Este resultado se traduce en valores más altos de selectividad de O₂ para porcentajes de conversión de CO similares en ambos materiales. Por otro lado, la eficiencia del sólido Au/Ce_Eu(10) es más sensible a cambios en la composición de la mezcla de reacción. Así, mientras que la introducción de CO₂ en el flujo de alimentación provoca una fuerte desactivación del catalizador, la presencia de H₂O genera un efecto de mayor relevancia en la conversión de CO y selectividad de O₂ (especialmente a bajas temperaturas) del catalizador Au/Ce_Eu(10), frente a CM-Cu-M.

En la tabla 4.2 se presentan algunos datos concernientes a la eficiencia catalítica de los sólidos estudiados, bajo las diferentes atmósferas de reacción utilizadas. Los datos incluyen la temperatura necesaria para alcanzar una conversión de CO del 30% (T_{30%}), la conversión de CO a una temperatura de reacción de 140 °C (X_{140°C}), temperatura a la cual se logra la máxima conversión de CO (T_{max}), y finalmente, la selectividad de O₂ obtenida a T_{max}.

Tabla 4.2 Parámetros de evaluación catalítica de los sólidos CM-Cu-M y Au/Ce_Eu(10)

Sólido	Condiciones de rxn.	T _{30%} (°C)	X _{140°C} (%)	T _{max} (°C)	S _{Tmax} (%)
CM-Cu-M	Ideales	102	71,4	160	73
Au/Ce_Eu(10)		87	56	140	59,2
CM-Cu-M	+ CO ₂	119	41,2	200	66
Au/Ce_Eu(10)		135	35,3	160	42,2
CM-Cu-M	+ H ₂ O	116	72,8	180	87,6
Au/Ce_Eu(10)		< 100	65,2	140	71,0
CM-Cu-M	+ CO ₂ + H ₂ O	130	39,6	180	85,8
Au/Ce_Eu(10)		123	47,4	140	52,0

Tanto los valores de T_{30%} como T_{max}, indican que el catalizador Au/Ce_Eu(10) presenta una mayor eficiencia a mas bajas temperaturas, que el sólido CM-Cu-M. Sólo en presencia de CO₂, el valor T_{30%} del catalizador de Au es superior al criptomelano dopado. Estos resultados correlacionan con lo reportado habitualmente en la literatura para catalizadores de oro soportado, empleados en la reacción PROX^{14,41,56}. Adicionalmente, para este tipo de materiales, la competencia entre el CO y H₂ por los sitios activos del catalizador, provoca una rápida caída de la conversión de CO y la selectividad de O₂, debido al debilitamiento de la interacción Au-CO con el incremento de la temperatura^{6,73}.

Por otro lado, el catalizador CM-Cu-M alcanza valores de conversión de CO y selectividad de O₂ superiores, con el aumento de la temperatura, y se caracteriza por una mayor estabilidad en

presencia de CO₂, como lo sugieren los valores de T_{30%}, X_{140°C} y S_{Tmax}. Estos resultados indican que, al igual que ha sido establecido en sistemas CuO/CeO₂, altamente activos y selectivos en la reacción PROX^{9,40,41}, la presencia de CuO altamente disperso sobre la superficie del criptomelano y/o Cu²⁺ en los canales del mismo, favorece considerablemente una serie de procesos en el material, junto con la posible formación de vacantes de oxígeno. El mecanismo de reacción que involucra dichas especies ha sido reportado recientemente por Liu y col.⁷⁴, y fue descrito previamente en el capítulo III, sección 4.1.6 del presente texto, para la oxidación catalítica de CO.

6. Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo muestran que tanto los óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, dopados con metales de transición (Cu, Co, Ni y Zn), como el sólido Au/Ce_Eu(10), activado en atmósfera de hidrógeno, se constituyen como sistemas catalíticos activos y selectivos frente a la reacción PROX.

Aunque en términos generales, la eficiencia del catalizador CM-Cu-M es superior a la establecida para el sólido Au/Ce_Eu(10), este último es más activo a bajas temperaturas y presenta un intervalo relativamente amplio de temperaturas en las cuales, la máxima conversión de CO alcanzada y la selectividad de O₂ se mantienen constantes. Para estos dos materiales, se establecieron efectos semejantes debido a la presencia de CO₂ y/o H₂O en la mezcla de reacción, sin embargo, el sólido Au/Ce_Eu(10) es más sensible a dichos cambios, presentando un fuerte desactivación en presencia de CO₂ y un incremento considerable, tanto en conversión como en selectividad (sin que la temperatura de máxima conversión se desplace) debido a la presencia de H₂O.

Teniendo en cuenta que las temperaturas de máxima eficiencia estos catalizadores se encuentran entre 140 y 160 °C, el empleo de los mismos en un proceso acoplado para la producción, purificación (etapa en la cual estarían implicados estos materiales) y posterior empleo de hidrógeno en una pila de combustible, sería de gran interés desde el punto de vista científico y tecnológico.

7. Referencias

- (1) Appleby A.J.; F.R., F. *Fuel Cell Handbook* New York, 1989.
- (2) Choudhary, T. V.; Goodman, D. W. *Catalysis Today* **2002**, 77, 65.
- (3) Armor, J. N. *Applied Catalysis A: General* **1999**, 176, 159.

- (4) Qi, A.; Peppley, B.; Karan, K. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 3.
- (5) Ratnasamy, C.; Wagner, J. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **2009**, *51*, 325.
- (6) Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C. *Catalysis Today* **2009**, *139*, 280.
- (7) Bion, N.; Epron, F.; Moreno, M.; Mariño, F.; Duprez, D. *Topics in Catalysis* **2008**, *51*, 76.
- (8) Ghenciu, A. F. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, *6*, 389.
- (9) Caputo, T. CuO/CeO₂ Catalysts for the Preferential Oxidation of CO in H₂ rich Mixtures for Fuel Cell Applications, Università di Napoli, Federico II, 2006.
- (10) Korotkikh, O.; Farrauto, R. *Catalysis Today* **2000**, *62*, 249.
- (11) Beckers, J.; Rothenberg, G. *Green Chemistry*, *12*, 939.
- (12) Bond G.C.; Louis C.; Thompson D.T. *Catalysis by gold* London, 2006.
- (13) Torres Sanchez, R. M.; Ueda, A.; Tanaka, K.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **1997**, *168*, 125.
- (14) Grisel, R. J. H.; Nieuwenhuys, B. E. *Journal of Catalysis* **2001**, *199*, 48.
- (15) Grisel, R. J. H.; Weststrate, C. J.; Goossens, A.; Crajé, M. W. J.; Van der Kraan, A. M.; Nieuwenhuys, B. E. *Catalysis Today* **2002**, *72*, 123.
- (16) Panzera, G.; Modafferi, V.; Candamano, S.; Donato, A.; Frusteri, F.; Antonucci, P. L. *Journal of Power Sources* **2004**, *135*, 177.
- (17) Carrettin, S.; Concepción, P.; Corma, A.; López Nieto, J. M.; Puentes, V. F. *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, *43*, 2538.
- (18) Deng, W.; Jesus, J. D.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 126.
- (19) Part; Ko, E. Y.; Park, E. D.; Lee, H. C.; Lee, D.; Kim, S. Nano-sized Au/CeO₂ catalysts for total and selective CO oxidation. In *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, 2007; Vol. 124-126; pp 1749.
- (20) Arena, F.; Famulari, P.; Trunfio, G.; Bonura, G.; Frusteri, F.; Spadaro, L. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *66*, 81.
- (21) Guzman, J.; Carrettin, S.; Corma, A. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3286.
- (22) Luengnaruemitchai, A.; Thoa, D. T. K.; Osuwan, S.; Gulari, E. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 981.
- (23) Kahlich, M. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **1999**, *182*, 430.
- (24) Landon, P.; Ferguson, J.; Solsona, B. E.; García, T.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Golunski, S. E.; Hutchings, G. J. *Chemical Communications* **2005**, 3385.
- (25) Galletti, C.; Fiorot, S.; Specchia, S.; Saracco, G.; Specchia, V. *Chemical Engineering Journal* **2007**, *134*, 45.
- (26) Ruszel, M.; Grzybowska, B.; Laniecki, M.; Wójtowski, M. *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1284.
- (27) Manzoli, M.; Vindigni, F.; Chiorino, A.; Tabakova, T.; Idakiev, V.; Boccuzzi, F. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2007**, *91*, 213.
- (28) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. *Journal of Catalysis* **1993**, *144*, 175.
- (29) Haruta, M. *Catalysis Today* **1997**, *36*, 153.
- (30) Duprez, D.; Miloudi, A.; Little, J.; Bousquet, J. *Applied Catalysis* **1983**, *5*, 219.

- (31) Fang, D.; Ren, W.; Xu, X.; Liao, W.; Lü, H.; An, L. *Cuihua Xuebao / Chinese Journal of Catalysis* **2008**, *29*, 1211.
- (32) Ilieva, L.; Pantaleo, G.; Ivanov, I.; Zanella, R.; Venezia, A. M.; Andreeva, D. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6505.
- (33) Avgouropoulos, G.; Manzoli, M.; Boccuzzi, F.; Tabakova, T.; Papavasiliou, J.; Ioannides, T.; Idakiev, V. *Journal of Catalysis* **2008**, *256*, 237.
- (34) Costello, C. K.; Yang, J. H.; Law, H. Y.; Wang, Y.; Lin, J. N.; Marks, L. D.; Kung, M. C.; Kung, H. H. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *243*, 15.
- (35) Daté, M.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **2001**, *201*, 221.
- (36) Teng, Y.; Sakurai, H.; Ueda, A.; Kobayashi, T. *International Journal of Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 355.
- (37) Zhao, Z.; Yung, M. M.; Ozkan, U. S. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 1465.
- (38) Wang, C. B.; Tang, C. W.; Tsai, H. C.; Chien, S. H. *Catalysis Letters* **2006**, *107*, 223.
- (39) Ko, E.-Y.; Park, E. D.; Seo, K. W.; Lee, H. C.; Lee, D.; Kim, S. *Catalysis Today* **2006**, *116*, 377.
- (40) Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Matralis, H. K.; Batista, J.; Hocevar, S. *Catalysis Letters* **2001**, *73*, 33.
- (41) Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Papadopoulou, C.; Batista, J.; Hocevar, S.; Matralis, H. K. *Catalysis Today* **2002**, *75*, 157.
- (42) Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College: London, 2002; Vol. 2.
- (43) Avgouropoulos, G.; Ioannides, T. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *67*, 1.
- (44) Xia, G. G.; Yin, Y. G.; Willis, W. S.; Wang, J. Y.; Suib, S. L. *Journal of Catalysis* **1999**, *185*, 91.
- (45) Perego, C.; Peratello, S. *Catalysis Today* **1999**, *52*, 133.
- (46) Pérez-Ramírez, J.; Berger, R. J.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Catalysis Today* **2000**, *60*, 93.
- (47) Trimm, D. L.; Onsan, Z. I. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2001**, *43*, 31.
- (48) Won Park, J.; Hyeok Jeong, J.; Yoon, W. L.; Kim, C. S.; Lee, D. K.; Park, Y.-K.; Rhee, Y. W. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 209.
- (49) Manasilp, A.; Gulari, E. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *37*, 17.
- (50) Nibbelke, R. H.; Campman, M. A. J.; Hoebink, J. H. B. J.; Marin, G. B. *Journal of Catalysis* **1997**, *171*, 358.
- (51) Han, Y. F.; Kahlich, M. J.; Kinne, M.; Behm, R. J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *50*, 209.
- (52) Schubert, M. M.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **1997**, *172*, 256.
- (53) Valden, M.; Pak, S.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Catalysis Letters* **1998**, *56*, 7.
- (54) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *281*, 1647.
- (55) Bethke, G. K.; Kung, H. H. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *194-195*, 43.
- (56) Schubert, M. M.; Plzak, V.; Garche, J.; Behm, R. J. *Catalysis Letters* **2001**, *76*, 143.
- (57) Carrettin, S.; Concepción, P.; Corma, A.; López Nieto, J. M.; Puentes, V. F. *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, *43*, 2538.

- (58) Romero-Sarria, F.; Martínez, L. M. T.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14469.
- (59) Carrettin, S.; Hao, Y.; Aguilar-Guerrero, V.; Gates, B. C.; Trasobares, S.; Calvino, J. J.; Corma, A. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 7771.
- (60) Jain, A.; Zhao, X.; Kjergaard, S.; Stagg-Williams, S. M. *Catalysis Letters* **2005**, *104*, 191.
- (61) Schubert, M. M.; Venugopal, A.; Kahlich, M. J.; Plzak, V.; Behm, R. J. *Journal of Catalysis* **2004**, *222*, 32.
- (62) Bollinger, M. A.; Vannice, M. A. *Applied Catalysis B-Environmental* **1996**, *8*, 417.
- (63) Luengnaruemitchai, A.; Osuwan, S.; Gulari, E. *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 429.
- (64) Daté, M.; Ichihashi, Y.; Yamashita, T.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; Haruta, M. *Catalysis Today* **2002**, *72*, 89.
- (65) Romero-Sarria, F.; Penkova, A.; Martinez T, L. M.; Centeno, M. A.; Hadjiivanov, K.; Odriozola, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 119.
- (66) Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Tsubota, S.; Haruta, M. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 3625.
- (67) Naknam, P.; Luengnaruemitchai, A.; Wongkasemjit, S. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 9838.
- (68) Manzoli, M.; Avgouropoulos, G.; Tabakova, T.; Papavasiliou, J.; Ioannides, T.; Boccuzzi, F. *Catalysis Today* **2008**, *138*, 239.
- (69) Schubert, M. M.; Plzak, V.; Garche, J.; Behm, R. J. *Catalysis Letters* **2001**, *76*, 143.
- (70) Tong, X.; Benz, L.; Chrétien, S.; Metiu, H.; Bowers, M. T.; Buratto, S. K. *Journal of Physical Chemistry C*, *114*, 3987.
- (71) Schaub, R.; Thostrup, P.; Lopez, N.; Lagsgaard, E.; Stensgaard, I.; Nørskov, J. K.; Besenbacher, F. *Physical Review Letters* **2001**, *87*, 2661041.
- (72) Fronzi, M.; Piccinin, S.; Delley, B.; Traversa, E.; Stampfl, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 9188.
- (73) Kandai, S.; Gokhale, A. A.; Grabow, L. C.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. *Catalysis Letters* **2004**, *93*, 93.
- (74) Liu, X.-S.; Jin, Z.-N.; Lu, J.-Q.; Wang, X.-X.; Luo, M.-F. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162*, 151.

Capítulo V

Empleo de monolitos metálicos (AISI 304) de microcanales en la reacción PROX. Estudio preliminar sobre el depósito y actividad catalítica del sólido Au/Ce_Eu(10)

En este capítulo se muestran los principales resultados obtenidos del estudio preliminar realizado sobre la deposición y posterior evaluación de la actividad catalítica en la reacción PROX del sólido Au/Ce_Eu(10), empleando como soporte un monolito de microcanales de acero tipo AISI 304.

En su conjunto, los resultados muestran que es posible obtener un sistema monolítico en el cual, la capa catalítica se encuentra bien anclada a la capa de óxidos crecida sobre el acero base, a la vez que las propiedades catalíticas del sistema pueden ser modificación con la variación de la velocidad espacial durante la reacción.

Tabla de contenido

1. Introducción	216
1.1 Catalizadores estructurados sobre sustrato metálico	217
2. Preparación de sistemas catalíticos estructurados	219
2.1 Conformado y pretratamiento de monolitos de microcanales	219
2.1.1 Construcción mecánica de monolitos metálicos de microcanales	219
2.1.2 Pretratamiento térmico de los monolitos	220
2.2 Recubrimiento del monolito	220
2.2.1 Preparación de las suspensiones	220
2.2.2 Recubrimiento por inmersión o “washcoating”	221
3. Resultados y discusión	222
3.1 Análisis de la superficie metálica: morfología y estructura	222
3.2 Propiedades texturales	225
3.3 Actividad catalítica. Efecto de la velocidad espacial sobre la oxidación preferencial de CO en presencia de H ₂ (PROX)	226
4. Conclusiones	228
5. Referencias	229

1. Introducción

El empleo de sistemas catalíticos estructurados para diversos procesos químicos, fundamentalmente a nivel industrial, surge de la necesidad de reducir problemas durante el proceso catalítico, asociados a limitaciones difusionales y pérdidas de carga en el sistema de reacción.

En general, los soportes estructurados son estructuras rígidas tridimensionales, provistas de grandes poros o canales que aseguran el paso del flujo de reacción con una baja pérdida de carga, exponiendo una elevada área superficial^{1,2}. Estos soportes pueden clasificarse en cuatro grandes grupos: mallas metálicas, espumas y monolitos (cerámicos ó metálicos), y reactores de microcanales³⁻⁸.

Las mallas consisten en un conjunto de hilos metálicos tejidos, que permiten el paso de los gases a través de ellos, y que se caracterizan por trabajar a grandes velocidades espaciales.

Las espumas son materiales tridimensionales, constituidos por filamentos sólidos interconectados que forman una red. Debido a la geometría que presentan estos sistemas, su implementación en procesos catalíticos proporciona una mezcla axial y radial dentro de la estructura que potencia la transferencia de materia y calor.

Los monolitos están formados por canales longitudinales paralelos, de pequeña sección, separados por paredes finas. Los reactores monolíticos operan en la zona de flujo laminar, con un flujo completamente desarrollado en la mayor parte del reactor¹. De esta manera, la dispersión axial suele ser despreciable y se disminuye la posibilidad de formación de canales preferentes. Por otro lado, las limitaciones por transferencia de materia en la capa catalítica de los monolitos son, en general, menores que en reactores de relleno convencionales, en los cuales se usan tamaños de partícula grandes para reducir las caídas de presión.

Los reactores microestructurados, también llamados microrreactores, son dispositivos de reacción constituidos por canales de flujo cuya dimensión se encuentra en el orden de las micras (típicamente $10 \mu\text{m} \leq \phi \leq 1000 \mu\text{m}$). Esta característica se traduce en una relación área/volumen relativamente grande, e incremento en las fuerzas directoras de transporte de masa y calor en el sistema^{5,6,9}. Los microcanales ofrecen la oportunidad de integrar transferencia de calor, mezcla de reactivos y reacción química en la misma unidad, reduciendo así el número de componentes y permitiendo la intensificación de procesos. Adicionalmente, la sinergia entre dichas características conduce al aumento de la velocidad de

reacción, reduciendo el tiempo de residencia y mejorando la selectividad y el rendimiento frente a los sistemas convencionales. Otra característica importante de los reactores microestructurados es su naturaleza modular. De esta manera, para procesos de escalado, es posible utilizar un gran número de pequeñas unidades, o simplemente aumentar el número y longitud de los canales en un sistema de mayor tamaño, manteniendo condiciones idénticas de flujo a las empleadas a escala de laboratorio.

1.1 Catalizadores estructurados sobre sustrato metálico

El empleo de sistemas catalíticos estructurados, basados en aleaciones metálicas como sustrato, presenta una serie de ventajas con respecto a otro tipo de materiales. Así por ejemplo, frente a los sistemas cerámicos, los monolitos metálicos presentan una mayor resistencia mecánica, permiten un espesor de pared inferior y favorecen una elevada homogeneidad térmica radial debido a las características de conductividad térmica del sustrato metálico^{10,11}. No obstante, todas estas ventajas se encuentran acompañadas de un conjunto de limitaciones que se deben tener en cuenta para la elección del sustrato mas adecuado en una aplicación catalítica específica. La primera de ellas es el precio de la aleación y de su fabricación, que suelen ser más elevadas que para los materiales cerámicos. Por otro lado, el mejoramiento de la compatibilidad entre el metal y el recubrimiento catalítico, se constituye como un reto científico y tecnológico importante. De ello depende la adherencia y estabilidad de la capa catalítica depositada.

La elección del sustrato metálico depende de tres grupos principales de propiedades:

- Propiedades relacionadas con el proceso de fabricación tales como: capacidad de laminado, facilidad de soldadura, etc.
- Propiedades relacionadas con el cubrimiento y la adhesión.
- Propiedades relacionadas con el proceso catalítico: resistencia a la temperatura, presión y atmósfera de trabajo.

De todas estas propiedades, las más exigentes suelen ser aquellas relacionadas con las condiciones del proceso catalítico, y en particular, la resistencia a la temperatura y atmósfera de reacción. En tal sentido los aceros, y en particular los aceros inoxidable, se constituyen con las aleaciones de referencia. La protección frente a la oxidación de dichos materiales, la confiere la capa superficial que los recubre. En el caso de los aceros inoxidable convencionales, en los austeníticos (AISI 304, AISI 316, etc.) la capa de protección está

constituida principalmente por óxidos de cromo que cubren la superficie. La protección se conserva hasta una temperatura moderada¹².

Teniendo en cuenta las características anteriormente expuestas, en el presente capítulo se emplea acero AISI 304 como sustrato metálico para la elaboración de monolitos metálicos de microcanales, sobre los cuales se deposita el material catalítico mediante la técnica de inmersión, o también llamada “washcoating”. Los sistemas catalíticos son evaluados en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX).

Dado que los resultados presentados en este capítulo constituyen un estudio preliminar de las posibles aplicaciones tecnológicas de los catalizadores sintetizados y estudiados en este trabajo, las condiciones de oxidación del acero base y el procedimiento para la elaboración de la suspensión del catalizador, se extrapolaron a partir de trabajos previamente realizados en el grupo de investigación¹³, y en colaboración con grupos de otras universidades¹⁴. Se escogió el sólido Au/Ce_Eu(10) para ser depositado sobre monolitos de acero inoxidable AISI 304.

2. Preparación de sistemas catalíticos estructurados

En general, la elaboración de sistemas catalíticos estructurados requiere la implementación de una serie de etapas que garanticen un buen anclaje de la capa catalítica en la superficie del monolito, y una alta eficiencia durante el proceso de recubrimiento. Para los sistemas empleados y caracterizados en este capítulo, dichas etapas se describen a continuación:

2.1 Conformado y pretratamiento de monolitos de microcanales

2.1.1 Construcción mecánica de monolitos metálicos de microcanales

Para el diseño de los monolitos, se emplearon láminas de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 (50 μm de espesor), suministrado por la empresa Goodfellow. La composición química típica, reportada para dicho material es la siguiente (% p/p):

Cr 17-20%, Mn <2%, Ni 8-11%, C <800 ppm y Fe como balance

El proceso de construcción de este tipo de monolitos, a partir de láminas de acero, ha sido descrito previamente^{13,14}, y puede resumirse en tres etapas básicas:

- 1) **Corte y limpieza de las cintas de acero.** Se cortan cintas de acero de 3 cm de ancho y longitud necesaria, con el fin de llevar a cabo el proceso de rizado, y posterior conformado de monolitos metálicos de 16 mm de diámetro.
- 2) **Rizado de las cintas.** A través de este procedimiento se crean los canales mediante el corrugado de las cintas metálicas, empleando un sistema mecánico provisto de dos ruedas de teflón dentadas, cuya separación permite controlar la profundidad de los canales ($\sim 0,5$ mm).
- 3) **Conformado del monolito.** Este procedimiento consiste en enrollar dos cintas de acero (una lisa y una rizada), empleando para ello dos varillas de acero unidas por uno de sus lados y con un sistema de cierre en el otro, de tal manera que las cintas no puedan soltarse.

En la figura 5.1 se observa el diseño final de un monolito de microcanales de forma cilíndrica, caracterizado por las siguientes propiedades geométricas:

Longitud: 30 mm; Diámetro: 16 mm; ≈ 1200 celdas/pulgada²; Superficie: 430 cm²

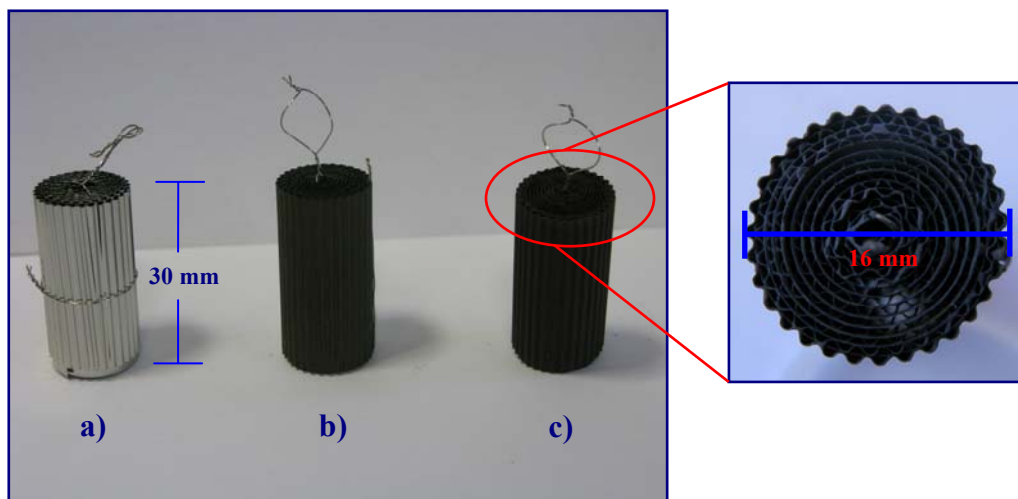


Figura 5.1 Aspecto general del monolito de acero AISI 304. **a)** Monolito conformado, **b)** Monolito pretratado (900°C/1h), y **c)** Monolito con el catalizador depositado

2.1.2 Pretratamiento térmico de los monolitos

El pretratamiento térmico de los monolitos se lleva a cabo con el fin de favorecer el crecimiento en su superficie de una capa de óxidos homogénea, rugosa y fuertemente adherida, que permita el anclaje del catalizador durante el proceso de depósito.

Las condiciones de pretratamiento se escogieron de acuerdo con los parámetros de temperatura, atmósfera y tiempo optimizados previamente para este mismo tipo de sustrato metálico¹³. De esta manera, la oxidación de los monolitos se realizó en un reactor tubular de cuarzo, bajo un flujo de 10 mL/min de aire sintético (Abelló Linde 21% O₂, 79% N₂ ± 0,5% absoluto), a 900 °C, durante 1 hora (velocidad de calentamiento: 10 °C/min).

2.2 Recubrimiento del monolito

El proceso de recubrimiento de los monolitos con el catalizador seleccionado (Au/Ce_Eu(10)), se llevó a cabo empleando la técnica denominada recubrimiento por inmersión ó “washcoating”. En dicha metodología, se parte de una suspensión estable del catalizador y posteriormente, se realiza el recubrimiento del monolito tantas veces como sea necesario para alcanzar la masa de catalizador deseada.

2.2.1 Preparación de las suspensiones

Para la preparación de ~100 g de suspensión de catalizador, se adoptó el siguiente procedimiento:

- ✓ En primer lugar, se disolvió 1 gramo de alcohol polivinílico (PVA) en 66,4 gramos de agua, a una temperatura de ~ 80-90 °C, bajo agitación constante.
- ✓ A continuación, se añadieron 17,6 g de catalizador agitando constantemente. Dicha mezcla fue sometida a ultrasonido durante 10 minutos.
- ✓ Posteriormente, se adicionaron 17 gramos de un coloide comercial de CeO₂ (Ceria Nyacol[®]), y nuevamente, 10 minutos de ultrasonido.
- ✓ Para finalizar, el pH de la suspensión se ajusta adicionando ~ 2,15 g de ácido acético glacial. La suspensión así obtenida se conservó 24 horas, bajo agitación constante, en un recipiente hermético.

2.2.2 Recubrimiento por inmersión o “washcoating”

Esta metodología consistió en sumergir los monolitos en la suspensión del catalizador, a una velocidad constante de 3 cm/min, y su posterior emersión a la misma velocidad. Previo a la emersión del monolito, éste se mantuvo en contacto con la suspensión del catalizador durante 1 minuto.

El exceso de suspensión en los canales del monolito fue eliminado por centrifugación a 400 rpm, durante 10 min. El secado de la primera capa se llevó a cabo por liofilización, mientras que entre los demás recubrimientos, el monolito se secó en estufa a 80 °C. Finalmente los sistemas soportados fueron calcinados a 300 °C, por 1 hora.

La cantidad total de sólido depositada, incluyendo las pérdidas de material orgánico luego del proceso de calcinación, fue de ~ 250 mg.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis de la superficie metálica: morfología y estructura

En la figura 5.2 se presenta la apariencia de la superficie metálica luego del proceso de calcinación a 900 °C, 1 hora. La capa de óxidos crecida está constituida principalmente por cristales de morfología octaédrica, con tamaños entre 0,5 y 1,0 μm.

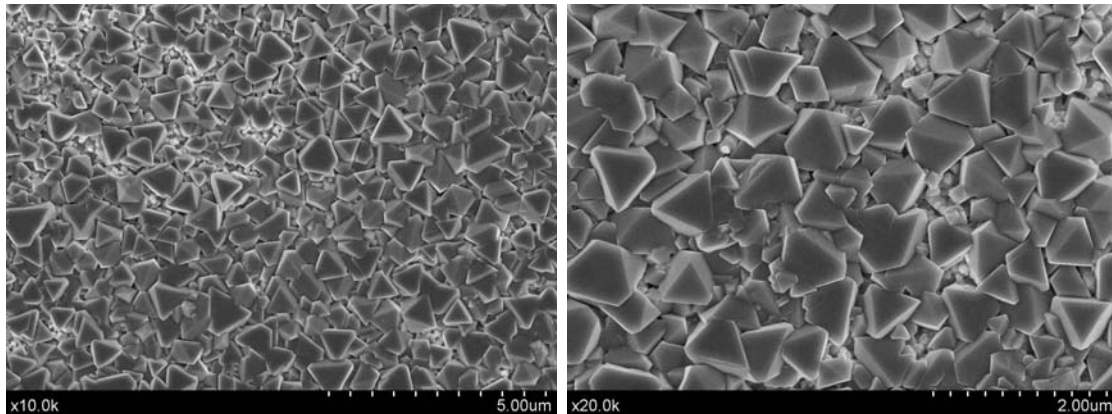


Figura 5.2 Imágenes FE-SEM de la superficie del acero AISI 304, pretratado en aire sintético a 900°C/1h

El análisis EDX general de la superficie del material muestra principalmente la presencia de Cr, Fe, Mn, Ni y Si (figura 5.3). Sin embargo, al realizar un análisis EDX puntual sobre uno de los cristales crecidos, la relación de intensidades entre el Fe y el Cr cambia.

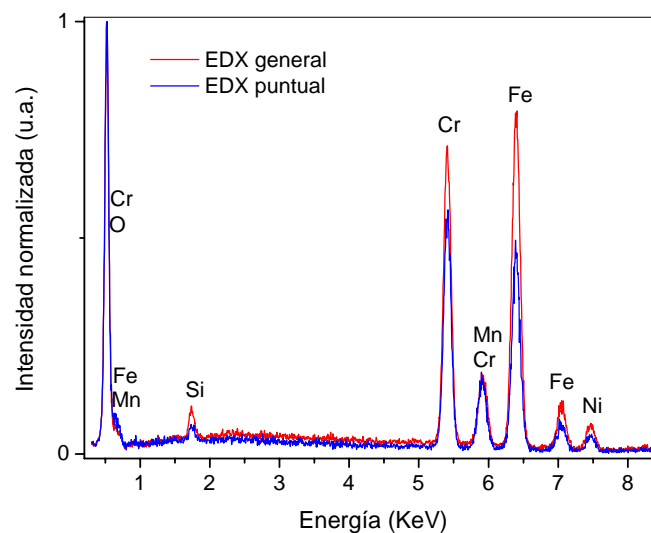


Figura 5.3 Análisis EDX de la superficie del acero AISI 304, pretratado a 900 °C/1h

Mientras que en el análisis EDX general, la intensidad del Fe es superior a la del Cr, debido posiblemente a la composición de la matriz del acero, en el análisis EDX puntual, llevado a

cabo sobre un cristal característico de la superficie oxidada, la intensidad del Cr es superior a la del Fe, lo que indica que la capa de oxidación es rica en especies de dicho elemento.

Reportes de la literatura indican que al oxidar térmicamente un acero austenítico tipo AISI 304, la capa crecida suele estar compuesta principalmente por Cr_2O_3 ^{12,15}. En la parte más externa de la capa de oxidación, suelen localizarse cristales octaédricos constituidos principalmente por espinelas Cr-Mn tipo $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_{4-x}$, y en la parte más interna se localizan óxidos metálicos tipo M_2O_3 , donde M puede corresponder a Cr, Fe o una mezcla de los dos, entre los cuales predomina el Cr_2O_3 . El tamaño de estos cristales suele aumentar con el tiempo y la temperatura de oxidación¹⁶.

El patrón de difracción de rayos X obtenido para el acero oxidado, empleando la técnica de ángulo rasante, se presenta en la figura 5.4. Se observan patrones de difracción característicos de la fase austenita, con estructura *fcc*, que conforma el acero base, en ángulos $2\theta = 43,7^\circ$, $51,2^\circ$ y $74,5^\circ$ (ficha JCPDS 033-0397). Adicionalmente, se observan picos correspondientes a la fase martensita, con estructura *bcc*, en los ángulos $2\theta = 44,8^\circ$, $54,8^\circ$ y $65,2^\circ$ (ficha JCPDS 044-1290). La formación de martensita se debe a cambios estructurales en el acero austenítico tras la oxidación, y cuyas reflexiones suelen ser más intensas que las de la fase austenita con el incremento en la temperatura de calcinación¹³.

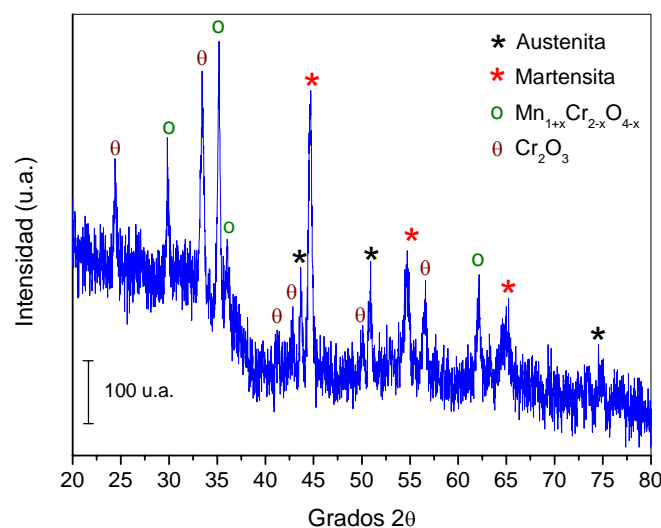


Figura 5.4 Patrón DRX (ángulo rasante) del acero AISI 304, pretratado a $900^\circ\text{C}/1\text{h}$

Por otro lado, se observan patrones de difracción correspondientes a las fases cristalinas asociadas a la capa de oxidación, descritas anteriormente. Entre ellas se encuentran la espinela $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_{4-x}$ en ángulos $2\theta = 30^\circ$, $35,2^\circ$, $35,9^\circ$ y $62,1^\circ$ (ficha JCPDS 033-0892), y la

eskolaita (Cr_2O_3) en ángulos $2\theta = 24,5^\circ, 33,6^\circ, 41,2^\circ, 42,8^\circ, 50,2^\circ, 53,1^\circ$ y $56,3^\circ$ (ficha JCPDS 011-0354).

Cuando se lleva a cabo el proceso de deposición y secado del material catalítico sobre el acero previamente oxidado, se obtiene una capa de apariencia homogénea y que cubre completamente los cristales de óxidos generados durante el proceso de oxidación. Dichas características se observan claramente en la figura 5.5

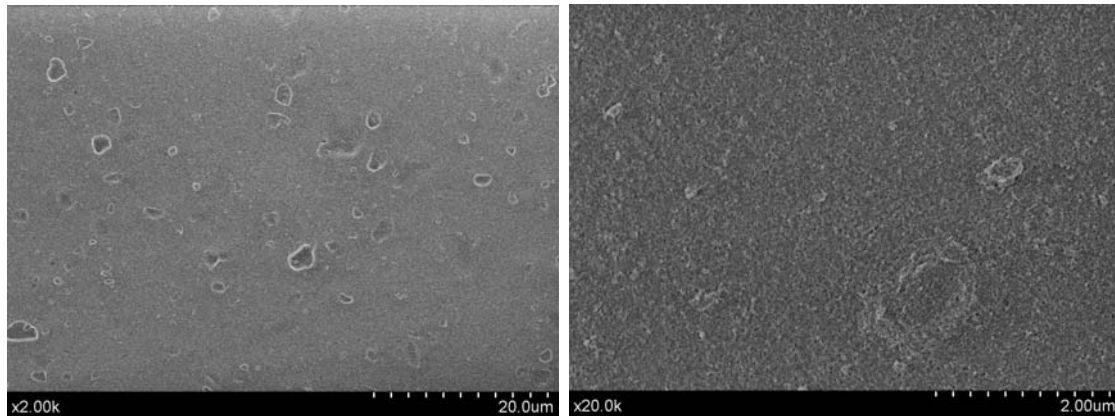


Figura 5.5 Imágenes FE-SEM de la superficie del acero recubierta con la capa catalítica de Au/Ce_Eu(10)

El análisis EDX tomado sobre dicha capa (figura 5.6) muestra principalmente la presencia de los elementos que componen el catalizador (Ce, Eu y Au), junto con Fe y Cr provenientes del acero base y/o la capa de oxidación.

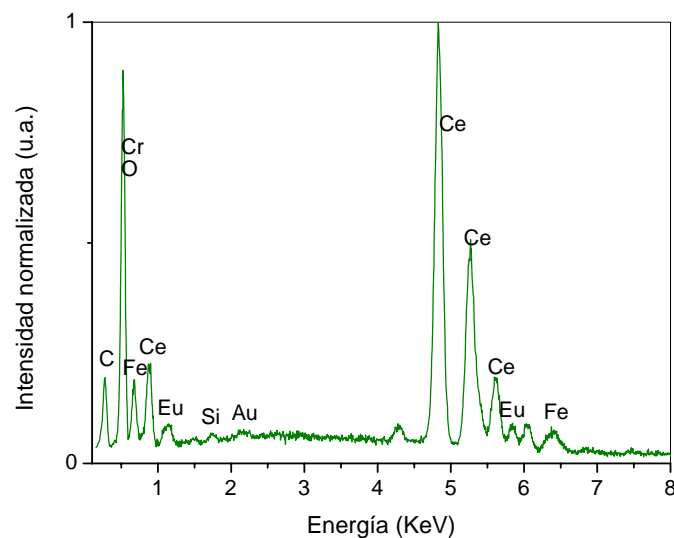


Figura 5.6 Análisis EDX de la superficie del acero luego de la deposición del catalizador Au/Ce_Eu(10)

A partir del patrón DRX de la placa depositada, obtenido en ángulo rasante, se observa fundamentalmente la presencia de reflexiones asociadas a la estructura del CeO_2 (figura 5.7).

En este caso es muy difícil distinguir la presencia de reflexiones provenientes de la fase metálica de Au, presente en el catalizador.

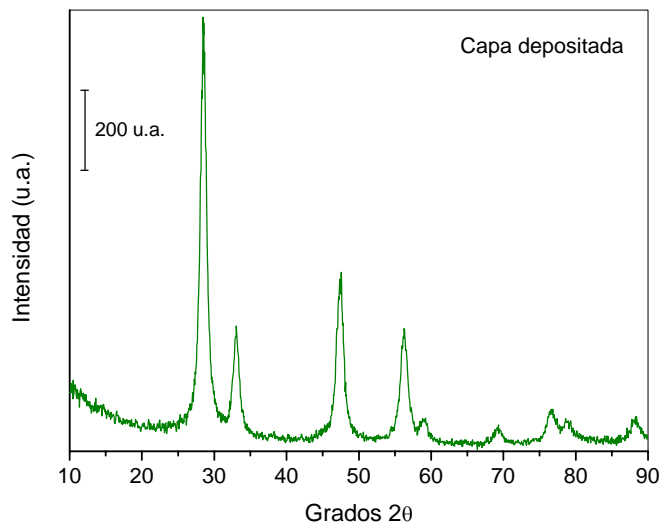


Figura 5.7 Patrón DRX (ángulo rasante) del acero, luego de la deposición del catalizador Au/Ce_Eu(10)

3.2 Propiedades texturales

En la figura 5.8 se presenta la isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro obtenidas para el monolito impregnado con el catalizador Au/Ce_Eu(10).

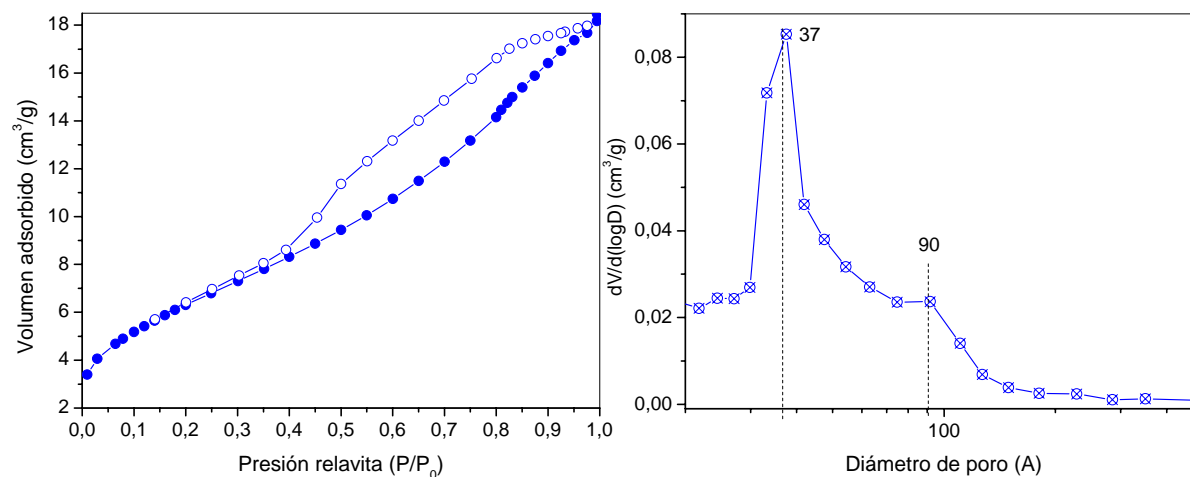


Figura 5.8 Isotherma de adsorción de N₂ y distribución de tamaño de poro del monolito con catalizador depositado

En la tabla 5.1 se muestra un resumen de las principales propiedades texturales del monolito recubierto con la capa catalítica, comparado frente al polvo obtenido tras la calcinación de la suspensión de catalizador empleada para llevar a cabo el depósito del material catalítico sobre el monolito.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma de adsorción presentada en la figura 5.8 corresponde al tipo IV¹⁷, característica de un material mesoporoso, con un diámetro promedio de poro de 42 Å. La porosidad observada se debe a la morfología de la capa catalítica depositada, determinada por la capa de oxidación generada tras el pretratamiento térmico del monolito. Teniendo en cuenta que el área del monolito sin impregnar es menor a 1 m²/g, las propiedades texturales generadas en el monolito depositado, provienen de la capa catalítica impregnada sobre la estructura metálica.

Tabla 5.1 Principales características texturales para el monolito impregnado y el polvo depositado

Característica	Monolito impregnado	Polvo seco y calcinado
Sólido depositado (mg)	~ 250	-
S _{BET} (m ² /g de sólido)	93*	96
Vol. de poro (m ² /g de sólido)	0,12*	0,14
Diámetro prom. Poro (Å)	42	50

*En el caso del monolito impregnado, estos valores fueron calculados teniendo en cuenta el peso del material depositado y no el peso total del monolito

3.3 Actividad catalítica. Oxidación preferencia del CO en presencia de H₂ (PROX)

La actividad catalítica del sistema monolítico sintetizado y caracterizado en este capítulo se evaluó frente al proceso PROX, en condiciones ideales de reacción (2% CO, 1% O₂, 50% H₂ y N₂ como balance), realizando la activación del monolito en atmósfera de hidrógeno. Teniendo en cuenta que el empleo de sistemas estructurados permite modificar los flujos de reacción en un intervalo relativamente amplio, sin que se presenten pérdidas significativas de carga, en esta sección se considera el efecto de la velocidad espacial sobre las propiedades de conversión y selectividad del sistema catalítico en cuestión. De esta manera, se evaluaron tres flujos de reacción diferentes sobre un monolito con una carga de catalizador Au/Ce_Eu(10) de ~ 250 mg. En la tabla 5.2 se muestra un resumen de los flujos de reacción empleados y las velocidades espaciales correspondientes, expresadas como WHSV (weight hourly space velocity) y GHSV (gas hourly space velocity).

Tabla 5.21 Velocidades espaciales evaluadas sobre el sistema catalítico estructurado

Flujo de reactivos (mL/min)	WHSV (mL g⁻¹ h⁻¹)	GHSV* (h⁻¹)
100	24.000	995
300	72.000	2.985
400	96.000	3.980

* Volumen de lecho = volumen ocupado por el monolito

Los resultados de conversión de CO y O₂, junto con la selectividad de O₂ obtenidos el sistema catalítico evaluado, se presentan en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 respectivamente.

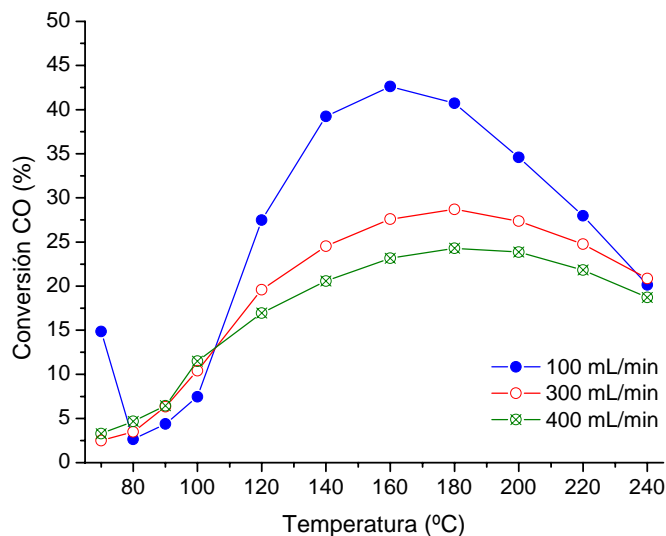


Figura 5.9 Variación de la conversión de CO con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre el sistema catalítico soportado

En general, el incremento en la velocidad espacial causa la disminución de la conversión de CO en el intervalo de temperaturas entre 110 y 220 °C, junto con un incremento en la temperatura de máxima conversión de CO (T_{max}). Con un flujo de 100 mL/min, el valor de T_{max} es de 160 °C, mientras que con 300 y 400 mL/min, dicho valor está en 180 °C. Para temperaturas inferiores a 110 °C, la conversión de CO no parece estar afectada por los cambios de flujo en el proceso.

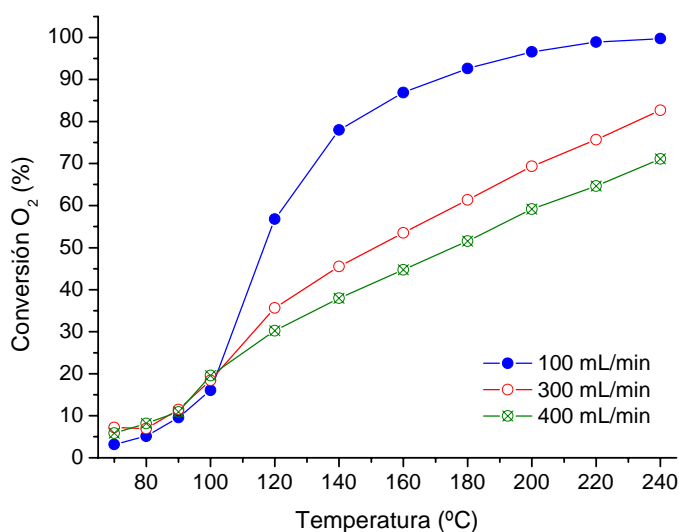


Figura 5.10 Variación de la conversión de O₂ con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre el sistema catalítico soportado

La conversión de O_2 sigue un comportamiento similar (figura 5.10) a la conversión de CO, y alcanza un 100 % de conversión únicamente a la menor WHSV evaluada (24.000 h^{-1}), a una temperatura de $240\text{ }^\circ\text{C}$. Al igual que se observó con la conversión de CO, la conversión de O_2 parece no depender de la velocidad espacial a temperaturas inferiores a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Esta característica podría implicar que el catalizador depositado en la estructura monolítica requiere de una primera etapa de inducción, independiente de la velocidad espacial, a partir de la cual los centros activos del sólido interactúan con una fortaleza diferente con los gases que componen la mezcla de reacción.

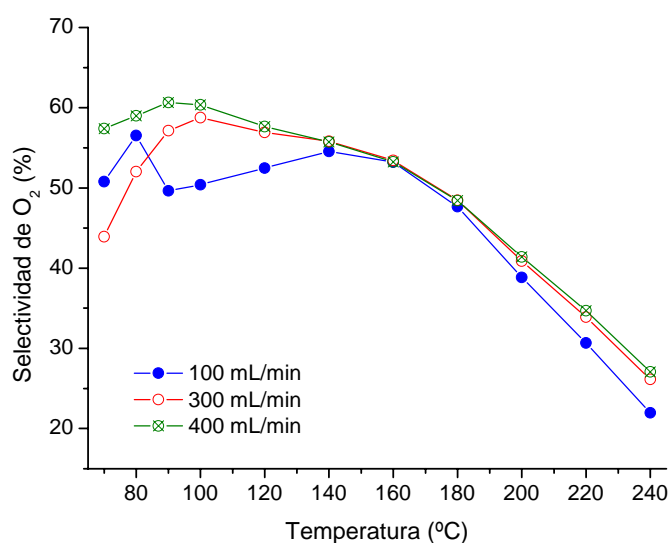


Figura 5.11 Variación de la selectividad de O_2 con la temperatura de reacción en el proceso PROX sobre el sistema catalítico soportado

Respecto a la selectividad de O_2 del proceso, en la figura 5.11 se observa que en el intervalo de temperaturas entre 70 y $140\text{ }^\circ\text{C}$, la selectividad de oxígeno aumenta con el incremento en la velocidad espacial. Teniendo en cuenta que los tiempos característicos de la reacción RWGS en la fase homogénea son extremadamente largos, un incremento en la velocidad espacial limitaría dicho proceso, promoviendo la conversión y selectividad de la reacción^{18,19}. Sin embargo, dicho efecto debería ser más evidente a temperaturas de reacción más altas, donde la termodinámica favorece la reacción RWGS.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir del estudio preliminar del empleo del sólido Au/Ce_Eu(10) para la reacción PROX, depositado sobre un monolito de acero tipo AISI 304, muestran que, conservando las condiciones de pretratamiento del acero base y posterior deposición de la capa catalítica reportadas en anteriores estudios^{13,14}, es posible obtener un sistema monolítico

en el cual las propiedades texturales, estructurales y morfológicas del material depositado no varían considerablemente respecto al material en polvo.

Por otro lado, las prestaciones catalíticas del sistema monolítico de microcanales frente a la reacción PROX, son claramente influenciadas por la velocidad espacial a la cual se lleva a cabo la reacción. Así, mientras que un aumento en el flujo de reactivos a través del monolito provoca una disminución de la conversión de CO, debido a problemas asociados a la transferencia de masa y calor, la selectividad del proceso se ve favorecida debido posiblemente a la limitante cinética impuesta sobre la reacción RWGS.

5. Referencias

- (1) Heck, R. M.; Gulati, S.; Farrauto, R. J. *Chemical Engineering Journal* **2001**, *82*, 149.
- (2) Farrauto, R. J.; Heck, R. M. *Kinetics and Catalysis* **1998**, *39*, 594.
- (3) Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *231*, 1.
- (4) Tronconi, E.; Groppi, G. *Chemical Engineering Science* **2000**, *55*, 6021.
- (5) Milmo, S. *Chemical Engineer* **2007**, 58.
- (6) Geyer, K.; Seeberger, P. H. Microreactors as the key to the chemistry laboratory of the future. In *VDI Berichte*, 2008; pp 91.
- (7) Li, Y.; Zhang, H. *Petrochemical Technology* **2005**, *34*, 1.
- (8) Roy, S.; Bauer, T.; Al-Dahhan, M.; Lehner, P.; Turek, T. *AIChE Journal* **2004**, *50*, 2918.
- (9) Jähnisch, K.; Hessel, V.; Löwe, H.; Baerns, M. *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, *43*, 406.
- (10) Jatkar, A. D. "New catalyst support structure for automotive catalytic converters"; SAE Special Publications, 1997.
- (11) Reymond, J. P. *Catalysis Today* **2001**, *69*, 343.
- (12) Paúl, A.; Elmrbet, S.; Ager, F. J.; Odriozola, J. A.; Respaldiza, M. A.; Da Silva, M. F.; Soares, J. C. *Oxidation of Metals* **2002**, *57*, 33.
- (13) Martínez, L. M. Deposición de catalizadores sobre superficies metálicas para aplicaciones catalíticas, Universidad de Sevilla, 2008.
- (14) Costa, L. Sistemas de microcanales para la síntesis de Fischer-Tropsch Universidad de País Vasco, 2010.
- (15) Paúl, A.; Odriozola, J. A. *Materials Science and Engineering A* **2001**, *300*, 22.
- (16) Martínez T, L. M.; Sanz, O.; Domínguez, M. I.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *148*, 191.
- (17) Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207.
- (18) Caputo, T. CuO/CeO₂ Catalysts for the Preferential Oxidation of CO in H₂ rich Mixtures for Fuel Cell Applications, Università di Napoli, Federico II, 2006.
- (19) Korotkikh, O.; Farrauto, R. *Catalysis Today* **2000**, *62*, 249.

Conclusiones generales

El desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral consistió en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de dos grupos de materiales diferentes: $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ y MnO_x . Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la elaboración de la presente memoria de investigación se desarrolló haciendo especial énfasis en las propiedades de estado sólido de estos materiales (tal como su estructura de defectos), y la forma como influyen sobre la eficiencia catalítica de los sólidos.

Las principales conclusiones, producto del presente trabajo de investigación, han sido presentadas a lo largo del texto, al final de cada capítulo. No obstante, a continuación se presentan los aspectos más significativos de cada uno de ellos:

1. Mediante espectroscopía Raman, se pudo establecer que el número de vacantes de oxígeno en la estructura del CeO_2 puede incrementarse mediante el dopaje del óxido con cationes lantánidos como el La^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} . Para el caso del CeO_2 dopado con Eu^{3+} , el efecto de la concentración del catión dopante en la estructura fue evaluado, estableciendo un máximo de incorporación sin segregación de otras fases cristalinas (formación de solución sólida) para concentraciones de $\text{Eu}_2\text{O}_3 \leq 20\%$ p/p.
2. La formación de la solución sólida modifica algunas propiedades estructurales del óxido, aumentando su parámetro de red (de acuerdo a lo predicho por la ley de Vegard), e incrementando el número de vacantes de oxígeno.
3. A partir del análisis semi-cuantitativo por espectroscopía Raman, se pudo correlacionar la concentración de vacantes de oxígeno en las soluciones sólidas con la actividad catalítica de las mismas frente a la reacción de oxidación de CO. Un mayor número de dichos defectos puntuales puede asociarse a una mayor actividad catalítica de los óxidos. En principio, dicho comportamiento podría atribuirse a la generación de especies reactivas sobre las vacantes de oxígeno, debido a la adsorción de oxígeno gaseoso y posterior generación de especies altamente oxidantes, tales como peróxidos y superóxidos.
4. Se estableció que la presencia de un número elevado de vacantes de oxígeno en el sólido $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ favorece la interacción de la superficie con las especies de oro depositadas. Así, la interacción oro-vacante de oxígeno en el catalizador $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ beneficia notoriamente los procesos de dispersión y redispersión de las especies de oro, dependiendo de la atmósfera bajo la cual se encuentre el catalizador.

5. Independientemente del método de síntesis empleado (reflujo ó molienda reactiva), es posible obtener estructuras α -MnO₂ tipo criptomelano, con características estructurales y morfológicas particulares.
6. La síntesis por molienda reactiva favorece la obtención de fibras de menor longitud y con una marcada movilidad y reactividad de oxígeno estructural frente a las fibras de mayor longitud, características del criptomelano obtenido por el método de reflujo. Dicha característica morfológica, junto con la posible influencia del Fe incorporado como contaminación durante la síntesis por molienda reactiva, hacen del sólido CM-M un material altamente activo frente a la reacción de oxidación de monóxido de carbono, incluso a temperatura ambiente.
7. La modificación del sólido CM-M con la presencia de metales de transición como Cu y Co, incrementa significativamente la actividad catalítica del material sin que ello se vea reflejado en modificaciones estructurales y/ó morfológicas del mismo. En el caso del criptomelano modificado con Cu (CM-Cu-M), la significativa mejora en su reducibilidad puede correlacionarse con su mayor actividad catalítica en la serie de sólidos sintetizados, a la vez que la presencia de pares redox Cu²⁺/Cu¹⁺ y Co³⁺/Co²⁺ podría influenciar igualmente la reactividad superficial de estos materiales frente a procesos de oxidación-reducción.
8. Los criptomelanos sintetizados por el método de molienda, específicamente el sólido CM-Cu-M, se presentan como materiales altamente activos frente a la reacción de oxidación total de CO a bajas temperaturas, con una actividad catalítica comparable a la comúnmente reportada para catalizadores basados en metales nobles soportados.
9. Tanto los óxidos de manganeso con estructura tipo criptomelano, dopados con metales de transición (Cu, Co, Ni y Zn), como el sólido Au/Ce_Eu(10), activado en atmósfera de hidrógeno, se constituyen como sistemas catalíticos activos y selectivos frente a la reacción PROX.
10. La eficiencia del catalizador CM-Cu-M es superior a la establecida para el sólido Au/Ce_Eu(10), este ultimo es más activo a bajas temperaturas y presenta un intervalo relativamente amplio de temperaturas en las cuales, la máxima conversión de CO alcanzada y la selectividad de O₂ se mantienen constantes. Para estos dos materiales, se establecieron efectos semejantes debido a la presencia de CO₂ y/ó H₂O en la mezcla de reacción, sin embargo, el sólido Au/Ce_Eu(10) es más sensible a dichos cambios,

presentando un fuerte desactivación en presencia de CO_2 y un incremento considerable, tanto en conversión como en selectividad (sin que la temperatura de máxima conversión se desplace) debido a la presencia de H_2O .

11. Los resultados obtenidos a partir del estudio preliminar del empleo del sólido Au/Ce_Eu(10) para la reacción PROX, depositado sobre un monolito de acero tipo AISI 304, muestran que es posible obtener un sistema monolítico en el cual las propiedades texturales, estructurales y morfológicas del material depositado no varían considerablemente respecto al material en polvo.
12. Las prestaciones catalíticas del sistema monolítico de microcanales frente a la reacción PROX, son claramente influenciadas por la velocidad espacial a la cual se lleva a cabo la reacción. Así, mientras que un aumento en el flujo de reactivos a través del monolito provoca una disminución de la conversión de CO, debido a problemas asociados a la transferencia de masa y calor, la selectividad del proceso se ve favorecida debido posiblemente a la limitante cinética impuesta sobre la reacción RWGS.
