

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Estudio de Catalizadores de Platino Soportado en  
Óxidos de Cerio Modificados con Niobio  
Aplicados a la Reacción de Desplazamiento de  
Gas de Agua**

---

**Por Ing. Sandra L. Hernández Flechas**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química  
(INTEC),  
dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y del  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
(CONICET).

**Director de tesis: Adrian L. Bonivardi**

**Co-director de tesis: Sebastián E. Collins**

**2014**

**Para mis Padres Manuel y Nohora,  
mis hermanas Natalia y Luisa,  
y para mi Javi.  
A todos gracias por su amor  
y apoyo incondicional**

## Agradecimientos

Primero que todo, quisiera agradecer a mis directores Dr. Adrian L. Bonivardi y Dr. Sebastián E. Collins, por haberme guiado, enseñado y apoyado durante todos estos años de trabajo. Gracias a todo el grupo de Oleoquímica y Catálisis; al Dr. Miguel A. Baltanás, por su colaboración y contribución a mi aprendizaje. A mis compañeros que durante mi doctorado se convirtieron en mis amigos: Celina, Julia, Marta, Pamela, Esteban, Alejo, Agustín, y Dante; por ser especialmente eso, mis amigos, y haberme ayudado y acompañado durante este largo y a veces difícil camino. Al personal de apoyo de CONICET: Hugo, Pedro, Titino y especialmente a Ramón

A INTEC, CONICET y ANPCyT por el apoyo institucional y financiero.

Al Dr. Juan José Delgado y a la Dra. Xiaowei Chen y a la Universidad de Cádiz, por haberme recibido tan cariñosamente durante mi estadía en la UCA.

A mis amigos: Natalia, Ana, Vanessa, Sonia, Diana, Nancy, Santiago, Hector, Eder, Adalberto, Oscar por quererme, escucharme y apoyarme.

Gracias a Javi, por ser mi apoyo incondicional, por guiarme, ayudarme y ser ese ser especial que me acompaño en los momentos más difíciles de este viaje que ha sido el doctorado, y a toda su familia por ser tan especiales y amorosos conmigo siempre.

Y especialmente gracias a toda mi familia. A mi mamá que siempre ha estado ahí para mí, que me ha cuidado, guía y amado, porque a pesar de estar lejos, siempre te he sentido cerca de mí. A mi papá por creer en mí y haberme dado la confianza necesaria para lograr esto, por ser ese ser excepcional que me ha apoyado, amado y guiado durante toda mi vida. Este logro se los debo a ustedes dos, los amo. A mis hermanas por apoyarme en este que no siempre ha sido un camino fácil. A toda mi familia por ser siempre tan lindos y amorosos conmigo.

Finalmente, quisiera agradecer a todos los que de una u otra forma me ayudaron, apoyaron y acompañaron en este crecimiento tanto profesional como personal.

De todo corazón,

GRACIAS!!

## Resumen

Se estudió la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) sobre un grupo de catalizadores de Pt soportados sobre ceria, niobia y óxidos de cerio modificados con niobio.

Se sinterizaron óxidos de Ce-Nb por dos métodos: coprecipitación de óxidos de Ce-Nb e impregnación de ceria con diferentes fracciones de monocapa teórica de niobia. La caracterización nano-estructural reveló que el soporte coprecipitado de relación molar 95/5 (Ce95Nb5) está constituido por una mezcla de cristales de ceria y agregados de niobia heterogéneamente distribuidos, en íntimo contacto pero sin formar un óxido mixto. En la muestra de ceria impregnada con una monocapa teórica de niobia [Nb(1.00)Ce], la niobia cubre parte de la superficie de la ceria de forma homogénea.

Las propiedades ácido-base se estudiaron mediante isoterms de adsorción de CO<sub>2</sub> por espectroscopia infrarroja (IR), y se determinó que independientemente del método de preparación se reduce la capacidad de formación de carbonatos mientras la carga de niobia sea menor al 10% molar. Además, se estimó la fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por adsorción isotérmica dinámica de CO<sub>2</sub>. La capacidad redox se evaluó mediante espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS), termogravimetría (capacidad de almacenamiento de oxígeno, OSC), reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> y CO (TPR-H<sub>2</sub> y -CO, respectivamente, evaluadas por espectrometrías de masas e IR), y se observó que la niobia en contacto íntimo con la ceria facilita la reducción de la ceria, manteniéndose el niobio siempre como Nb<sup>5+</sup>.

Se prepararon catalizadores de Pt (~ 0.7 p/p) soportados en un grupo seleccionado de óxidos de Ce-Nb [Ce95Nb5 y Nb(1.00)Ce], CeO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estudios de adsorción de CO (IR) y microscopia electrónica de transmisión indicaron que se lograron altas dispersiones de Pt. La caracterización de las propiedades ácido-base mediante adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPA-CO<sub>2</sub>, IR) demostró que el Pt no modifica drásticamente estas propiedades, manteniéndose controlada la basicidad superficial sobre los catalizadores de Pt/Ce-Nb. Se determinó mediante XPS, OSC, TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR), que el Pt disperso incrementa la reducción de los soportes empleando H<sub>2</sub> o CO como reductores. Además, se utilizó la señal de la transición electrónica prohibida  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  de los iones Ce<sup>3+</sup> para evaluar el grado de reducción (sub)superficial de la ceria.

Los catalizadores se evaluaron frente a la reacción de WGS con diferentes mezclas reaccionantes. Se determinó que independientemente de las condiciones de reacción el orden de actividad catalítica es: Pt/(Nb(1.00)Ce) ≈ Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub> >> Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, siendo todos los catalizadores estables bajo condiciones de reacción.

La energía de activación aparente fue igual a 83 kJ/mol para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5. Esto sugiere que si el mecanismo de reacción es el mismo en estos catalizadores, la incorporación de niobia no modificó la barrera de activación de la etapa limitante de reacción. La diferencia en actividad intrínseca (o turnover frequency, TOF) se asignó, entonces, a la mayor cantidad de sitios activos sobre Pt/Ce95Nb5 involucrados en dicha etapa. Así, se relacionó la mayor concentración de sitios Ce<sup>3+</sup> superficiales sobre los catalizadores Pt/Ce-Nb con la mejora en la actividad observada.

Se investigaron los catalizadores mediante experimentos monitoreados por espectroscopia IR en modo de reflectancia difusa (DRIFT) en condiciones de reacción de WGS. Se determinó que los catalizadores están reducidos bajo condiciones de reacción, siendo siempre mayor la concentración de sitios Ce<sup>3+</sup> superficiales en los catalizadores Pt/Ce-Nb. Sin embargo, se observó que la cupla redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> no participa en la reacción, al igual que los grupos carbonatos y formiatos puenteado y bidentado (espectadores). Se determinó que, los formiatos monodentados y carboxilatos son las especies activas. Se sugiere que éstos se formarían por deshidrogenación o isomerización, respectivamente, de especies carboxilo, la cual se forma mediante la reacción entre especies Pt-CO y grupos OH sobre sitios del soporte, especialmente sitios Ce<sup>3+</sup> en la interface metal-soporte. Además, sobre estos sitios Ce<sup>3+</sup> también se adsorbe disociativamente el agua.

Finalmente, el mecanismo asociativo propuesto, con participación de Ce<sup>3+</sup> permite interpretar los resultados experimentales de actividad de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce-Nb.

## Índice

### Capítulo 1

#### Introducción General

1.1 La reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)	3
1.2 Catalizadores de metales nobles para la reacción de WGS	6
1.3 Desempeño catalítico de los catalizadores de Pt/ceria en la reacción de WGS	12
1.4 La niobia en la catálisis heterogénea y su relación con la ceria	17
1.5 Estudios sobre los posibles mecanismos de reacción para WGS en catalizadores de metales nobles soportados sobre CeO <sub>2</sub>	26
1.6 Objetivos de la tesis	33
1.7 Referencias	34

### Capítulo 2

#### Preparación y caracterización de soportes de óxido de cerio modificados con niobio

2.1 Introducción	40
2.2 Experimental	41
2.2.1 Preparación de Soportes	41
2.2.1.1 Soportes Coprecipitados	41
2.2.1.2 Soportes Impregnados	42
2.2.2 Métodos y técnicas de caracterización	43
Superficie específica	43
Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)	43
Difracción de Rayos X (XRD)	43
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	43
Adsorción de CO <sub>2</sub> seguida por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	43
Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)	44
Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	45
Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> o CO (TPR-H <sub>2</sub> y TPR-CO respectivamente)	46
<i>Espectrometría de masas (MS)</i>	46
<i>Espectroscopia infrarroja contrasformada de Fourier (IR)</i>	46

2.2.3	Gases	47
2.3	Resultados y discusión	47
2.3.1	Caracterización química y estructural	47
2.3.2	Análisis de las propiedades ácido-base	52
2.3.2.1	Adsorción de CO <sub>2</sub> seguida por espectroscopia infrarroja (IR)	52
	<i>Soportes coprecipitados</i>	52
	<i>Soportes impregnados</i>	60
2.3.2.2	Determinación de fracción superficial de niobia	67
2.3.3	Análisis químico superficial y de estados de oxidación por medio de XPS	70
2.3.3.1	Análisis de estados de oxidación	70
2.3.3.2	Composición superficial	76
2.3.4	Resultados de los experimentos de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	77
2.3.5	Resultados de los experimentos de reducción a temperatura programada seguida por espectrometría de masas	79
	<i>TPR-H<sub>2</sub> (MS)</i>	79
	<i>TPR-CO (MS)</i>	80
2.3.6	Resultados del estudio de reducción a temperatura programada seguida por espectroscopia IR	82
2.3.6.1	Evolución de la señal de Ce <sup>3+</sup>	83
	<i>TPR-H<sub>2</sub>(IR)</i>	83
	<i>TPR-CO(IR)</i>	89
2.3.7	Discusión sobre la capacidad redox de los soportes de ceria y Ce-Nb	93
2.3.8	Análisis de las especies superficiales durante el desarrollo del TPR-H <sub>2</sub> o CO (IR)	100
	<i>TPR-H<sub>2</sub>(IR)</i>	101
	<i>TPR-CO(IR)</i>	104
2.4	Conclusiones	108
2.5	Referencias	110

### Capítulo 3

#### Preparación y caracterización de catalizadores de 1%Pt/ceria modificados con niobio para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)

3.1	Introducción	115
-----	--------------	-----

3.2	Experimental	116
3.2.1	Preparación de catalizadores	116
3.2.2	Métodos y técnicas de caracterización	116
	Superficie específica	116
	Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)	117
	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	117
	Adsorción de CO seguida mediante espectroscopia infrarroja	117
	Adsorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada seguida por espectroscopia infrarroja	118
	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)	118
	Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	118
	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> o CO (TPR-H <sub>2</sub> o TPR-CO, respectivamente) por espectrometría infrarroja	119
3.2.3	Gases	119
3.3	Resultados y discusión	119
3.3.1	Caracterización morfológica y estructural	119
3.3.2	Adsorción de CO seguida mediante espectroscopia infrarroja	122
3.3.3	Adsorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada seguida por espectroscopia infrarroja	133
3.3.3.1	Caracterización de las especies (bi)carbonatos superficiales sobre los catalizadores durante el desarrollo del TPA-CO <sub>2</sub>	136
3.3.3.2	Análisis comparativo de las cantidades relativas de las especies (bi)carbonatos sobre los catalizadores durante el desarrollo del TPA-CO <sub>2</sub>	139
3.3.4	Análisis superficial y de estados de oxidación por medio de XPS	142
3.3.4.1	Análisis de estados de oxidación de los materiales	142
3.3.4.2	Composición superficial Pt/(Ce + Nb) y Nb/(Ce + Nb)	149
3.3.5	Resultados de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	151
3.3.6	Resultados de la reducción a temperatura programada seguida por espectroscopia IR	152
	<i>TPR H<sub>2</sub>(IR)</i>	152
	<i>TPR CO(IR)</i>	155
	<i>Absorbancia Integrada de la señal de Ce<sup>3+</sup></i>	155
3.3.7	Discusión sobre la capacidad redox de los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb	159



3.3.8	Análisis de las especies superficiales durante el desarrollo del TPR-H <sub>2</sub> y CO(IR)	163
	<i>TPR-H<sub>2</sub>(IR)</i>	163
	<i>TPR-CO(IR)</i>	164
3.4	Conclusiones	168
3.5	Referencias	170

## Capítulo 4

### Ensayos catalíticos sobre catalizadores de Pt/ceria modificados con niobio para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)

4.1	Introducción	175
4.2	Experimental	176
4.2.1	Oxidación de CO	176
4.2.2	Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)	176
4.2.3	Gases	178
4.3	Resultados y discusión	178
4.3.1	Desempeño catalítico frente a la reacción de oxidación de CO	178
4.3.2	Desempeño catalítico frente a la reacción de WGS	180
4.3.3	Determinación de la velocidad inicial de reacción ( $r_{CO}$ ) y de la energía de activación ( $E_a$ ) para la reacción de WGS	185
4.4	Conclusiones	195
4.5	Referencias	196

## Capítulo 5

### Estudio por espectroscopia DRIFT del mecanismo de la reacción de desplazamiento del gas de agua sobre catalizadores de Pt/ceria modificada con niobio

5.1	Introducción	201
5.2	Experimental	202
5.2.1	Experimentos en estado estacionario	202
5.2.2	Experimentos dinámicos: espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES) y transitorios	203
5.3	Resultados y discusión	204
5.3.1	Resultados de los experimentos en estado estacionario	204
	<i>Mezcla de Reacción M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O)</i>	204

<i>Mezcla de Reacción M2 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub>)</i>	212
<i>Mezcla de Reacción M3 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 7%H<sub>2</sub>)</i>	215
<i>Mezcla de Reacción M4 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 7%H<sub>2</sub> + 1%CO<sub>2</sub>)</i>	215
5.3.2 Resultados y discusión de los experimentos dinámicos:	
Espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES)	223
5.3.2.1 Conmutación de CO(1%)/He a H <sub>2</sub> O(2%)/He	223
5.3.2.2 Conmutación de M1 (1%CO + 2%H <sub>2</sub> O) a He	234
5.4 Conclusiones	241
5.5 Referencias	243
<b>Capítulo 6</b>	
<b>Conclusiones Finales y perspectivas futuras</b>	246
<b>Anexo 1. Técnicas de caracterización y métodos experimentales</b>	251
<b>Anexo 2. Información Auxiliar</b>	271

# Capítulo 1

---

## Introducción General

Durante las últimas décadas se viene llevando a cabo un desarrollo sostenido en las tecnologías de generación de energía mediante el empleo de pilas de combustible, en particular las alimentadas con hidrógeno [1,2]. Esto se debe a la elevada eficiencia de las pilas de combustible, y por lo tanto mejor impacto ambiental, en comparación con la producción de energía tradicional basada en combustibles fósiles y limitada por el ciclo de Carnot.

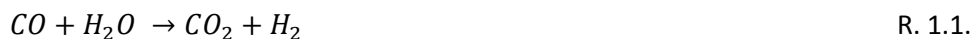
Actualmente no existe infraestructura masiva para el transporte y almacenamiento de hidrógeno gaseoso, y su producción directa es costosa [3]. Así, en lugar del uso directo de H<sub>2</sub>, se considera razonable el empleo de “portadores” o “vectores” de éste, tales como sustancias líquidas derivadas del petróleo o de la biomasa [4].

Una de las propuestas más aceptadas para la tecnología de las celdas de combustible, es la de obtener el hidrógeno a partir del reformado de alcoholes o hidrocarburos por reacción con vapor de agua produciendo una mezcla que comprende principalmente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (denominada “gas de síntesis”) [1].

Esta reacción de reformado con vapor (steam reforming) involucra la presencia de importantes concentraciones de CO en la corriente de salida del reformador. Por lo tanto, si se pretende emplear este H<sub>2</sub> para alimentar pilas de combustibles basadas en membranas poliméricas (PMEFC: polymeric membrane electrolytic fuel cell), dicha corriente de hidrógeno debe purificarse para disminuir los niveles de CO, de lo contrario el ánodo de Pt de las PMEFC se envenena.

Una de las formas de purificar este hidrógeno es por vía catalítica, lo que implica la presencia de, al menos, dos unidades:

La primera consiste en una unidad de desplazamiento de gas de agua (o water gas shift, WGS):



y la segunda es la unidad de oxidación preferencial de CO en presencia de un gran exceso de hidrógeno (o preferential oxidation of CO, CO-PROX):



Típicamente, la unidad de reformado produce una corriente de H<sub>2</sub> que contiene aproximadamente entre el 5-10% de CO (esto depende de las condiciones de operación, del reactor de reformado y del portador de hidrógeno), y este nivel se reduce al 0.5-1% a la salida del reactor de la WGS, y debe situarse por debajo de las 50 ppm a la salida del reactor de CO-PROX [1]. Sin embargo, y como se verá más adelante, existe consenso en la

bibliografía en considerar el desarrollo de nuevos y más eficientes catalizadores tanto de WGS como de CO-PROX para mejorar el tren de purificación de los generadores de hidrógeno destinados a la alimentación de las PMEFC [5].

Dentro de ese contexto, la procuración exitosa de dichos materiales catalíticos (tecnológicos) requiere inexorablemente, entre otras cosas, conocer los principios más intrínsecos sobre los cuales dichas reacciones operan. En particular, esta tesis es una invitación a explorar aquellos aspectos de naturaleza fundamental y se centra en el estudio de un nuevo tipo de material catalítico empleado en la reacción de WGS, que está basado en platino soportado sobre ceria modificada con niobio. Así, en este capítulo introductorio, se analiza en primer lugar la reacción de desplazamiento de gas de agua en términos generales. Posteriormente se presentan los resultados más destacados informados en la bibliografía sobre el empleo de catalizadores basados en metales nobles (MN) para dicha reacción, en particular los basados en Pt y en ceria, seguido de un apartado que resume las principales propiedades catalíticas de la niobia en relación a su comportamiento esperable en conjunto con el óxido de cerio. Posteriormente, se muestran estudios sobre los posibles mecanismos de reacción para WGS en catalizadores de metales nobles soportados en  $\text{CeO}_2$ , y finalmente, se explicitan los objetivos perseguidos en esta tesis.

### **1.1 La reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)**

La reacción de WGS (ver R. 1.1) forma parte de procesos ya establecidos en diversas plantas químicas como son, por ejemplo, de producción de metanol, amoníaco e hidrógeno para refinería. Hay cuatro tipos básicos de catalizadores utilizados industrialmente para la reacción de WGS. Uno de ellos es el catalizador de óxido de hierro promovido con cromo [6,7]. Este tipo de catalizadores se emplea a temperaturas moderadamente altas (623-723 K) y por lo tanto, el proceso se denomina de desplazamiento a altas temperaturas (HTS, high temperatura shift). El segundo tipo de catalizadores se basa en cobre y óxido de zinc y se utiliza a temperaturas relativamente bajas (463-523 K), por lo que el proceso se llama de desplazamiento a bajas temperaturas (LTS, low temperatura shift). El tercer tipo de catalizadores emplea sulfuros de cobalto y molibdeno como componentes activos. Los catalizadores de este último tipo son tolerantes al azufre y se utilizan en procesos que contienen este elemento en sus efluentes. El cuarto tipo de catalizador, empleado en procesos de desplazamiento a temperatura media (MTS, medium temperatura shift), opera en condiciones intermedias con respecto a los de HTS y LTS. Normalmente, estos

catalizadores de MTS se basan en cobre-cinc y son en realidad catalizadores de LTS modificados (por lo general con óxido de hierro) para funcionar a temperaturas levemente superiores (548-623 K) a la de un catalizador de LTS estándar. Así, las unidades de WGS, a nivel industrial, son diseñadas para operar en estado estacionario durante un periodo de tiempo muy largo (meses o años sin interrupción) [1,7].

Por otra parte, desde el punto de vista termodinámico, la reacción de WGS es reversible y equimolar. Por lo tanto, esta reacción no se ve afectada por un cambio en la presión total. Sin embargo, la reacción directa es fuertemente inhibida por los productos ( $H_2$  y  $CO_2$ ), y la relación de  $H_2O/CO$  a la entrada de un reactor de WGS es fundamental para desplazar el equilibrio y de este modo descender la concentración de  $CO$  a la salida. Además, al ser la reacción ligeramente exotérmica ( $\Delta H_r^0 = -41.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), el valor de la constante de equilibrio desciende al aumentar la temperatura.

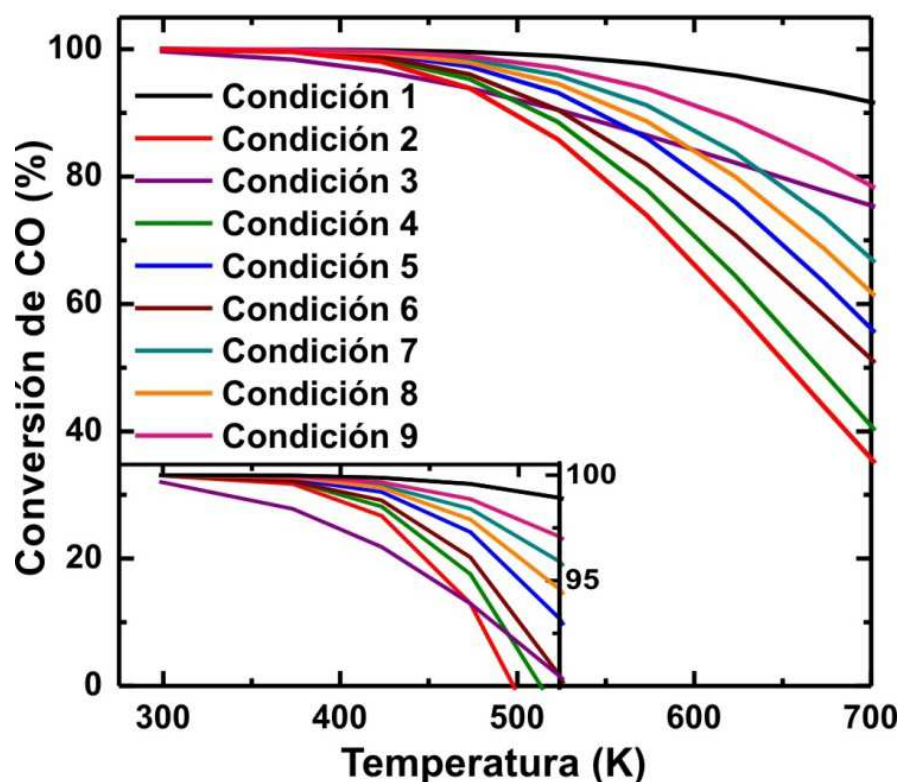
Con el fin de evaluar la conversión de equilibrio esperada, en la Tabla 1.1 se resumen algunas condiciones experimentales usualmente empleadas por diferentes grupos de investigación para evaluar el caso particular de operación de la reacción de WGS en un tren de purificación de hidrógeno para alimentar celdas de combustible[8-13]; se incluyen también algunas mezclas de gases que fueron seleccionadas en este trabajo de tesis. Así, se presentan en la Figura 1.1 los valores de conversión de equilibrio de  $CO$ , calculados para las diferentes mezclas reaccionantes indicadas en la Tabla 1.1, en función de la temperatura.

Estos valores de conversión de  $CO$  en el equilibrio fueron calculados con un programa en lenguaje FORTRAN 6.0, utilizado dentro del grupo de investigación [14]. Este programa calcula la composición de equilibrio químico de un sistema gaseoso en presencia de fases condensadas (líquido) y especies simples (sólidos). El cálculo se realiza mediante un algoritmo que puede operar con un número máximo de 15 elementos constitutivos combinados para formar hasta un máximo de 150 especies en equilibrio. La resolución del problema se obtiene por minimización de la energía libre total del sistema empleando multiplicadores de Lagrange, de acuerdo al método denominado BNR (Brinkley-NASA-RAND) [15]. Asimismo, para la obtención de la energía libre total, el programa toma la base de datos termodinámicos de Reid, Prausnitz y Sherwood [16]. El algoritmo iterativo es simple y consiste en suponer como primera aproximación comportamiento ideal, y luego de conocida la composición de equilibrio, recalculan los potenciales o fugacidades para volver al cálculo de composición. Esto se realiza tantas veces como sea necesario, hasta que se logre un acercamiento aceptable en los coeficientes de fugacidad, entre dos iteraciones

**Tabla 1.1. Condiciones de reacción empleadas en diferentes trabajos de investigación (las conversiones de CO en el equilibrio en función de las mezclas aquí mostradas se indican en la Figura 1.1)**

Condición	%CO	%H <sub>2</sub> O	%H <sub>2</sub>	%CO <sub>2</sub>	% Inerte	Ref.
1	1	2	0	0	97	(*)
2	1	2	7	1	89	(*)
3	3	3	0	0	94	(*)
4	8	19	54	9	10	[8]
5	6.8	21.9	37.4	8.5	25.4	[9]
6	10	20	30	10	30	[10]
7	4.4	29.6	28	8.7	29.3	[11]
8	8	32	43.5	11	5.5	[12]
9	4	20	40	0	36	[13]

(\*) Esta tesis.



**Figura 1.1.** Conversión CO en el equilibrio en función de la temperatura para la reacción de WGS utilizando diferentes mezclas reaccionantes (detalle de las mezclas reaccionantes en Tabla 1.1).

sucesivas.

La Figura 1.1 muestra claramente que para una gran variedad de composiciones iniciales y por debajo de 523 K, la conversión de CO es siempre superior al 90 % (ver recuadro Fig. 1.1). No obstante, encima de esta temperatura la conversión disminuye marcadamente. Esto indica claramente que para lograr la alta demanda de purificación de la corriente de hidrógeno se necesita desarrollar catalizadores que operen eficientemente a bajas temperaturas, idealmente debajo de 473 K, lo que suele ser una tarea ardua, al menos, si no se desentrañan los motivos por los cuales éstos funcionan. Por otro lado, se observa en esta figura que el grupo de condiciones ensayadas en este trabajo resulta bastante representativo, desde el punto de vista termodinámico, de las diferentes condiciones empleadas por otros autores [8-13].

### **1.2 Catalizadores de metales nobles para la reacción de WGS**

Los requisitos de los catalizadores para aplicaciones de celdas de combustible son bastante diferentes a los que poseen los catalizadores más tradicionales basados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{Cu-ZnO}$ . El lecho catalítico debe tener un volumen y peso reducido, debe ser estable y soportar condiciones de apagado/encendido (shut-down/start-up). Además, el catalizador no debe requerir procedimientos de activación (pre-reducción) difíciles de controlar y que sean muy elaborados (como es el caso de los catalizadores basados en Cu para LTS). El catalizador debe ser no pirofórico y tolerante a la oxidación por exposición al aire. Los catalizadores tanto de HTS como de LTS son pirofóricos cuando se activan (se reducen). En respuesta a estas necesidades, parte de la comunidad académica busca desarrollar y comprender como operan nuevos catalizadores para la reacción de WGS que cumplan, entre otros, con los requisitos mencionados. Una de las principales líneas de investigación sobre este tema se ha basado en el estudio de catalizadores de metales nobles (MN) soportados en óxidos con capacidades redox [1-13,17-30]. Dentro de este último conjunto, los catalizadores de MN que más se han estudiado para esta reacción son principalmente los de Pt, Rh, Ru, Au y Pd depositados en óxidos parcialmente reducibles tales como: ceria, titania, óxido de hierro, además de óxidos mixtos especialmente basados en ceria, como óxidos de ceria-circonia. Por lo general, se ha informado que todos estos catalizadores son activos principalmente entre 523 y 673 K [7].

Uno de los principales puntos a evaluar acerca de los catalizadores basados en metales nobles es el rol del soporte sobre la actividad catalítica [9,10,28,31,32] Por



ejemplo, Panagiotopoulou et al. [28] estudiaron la actividad catalítica de catalizadores de MN (Pt, Rh, Ru y Pd) soportados en diferentes óxidos como son CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, YSZ (circonia estabilizada con ytria), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, para la reacción de WGS. Estos autores investigaron la influencia del tipo de metal y de las propiedades fisicoquímicas de los soportes empleados. Así, encontraron que para todas las combinaciones de metal-soporte, el Pt era mucho más activo que el Pd, mientras que el Rh y Ru exhibieron actividades intermedias [28]. Sin embargo, también observaron que la frecuencia de turnover (o TOF, definida como el número de moléculas de producto que son generadas por sitio activo por unidad de tiempo [33]) de CO no dependía de la carga, dispersión o tamaño de los cristallitos del MN, sino que dependía fuertemente de la naturaleza del óxido metálico. En particular, la actividad catalítica de los catalizadores de Pt y Ru, fue de uno a dos órdenes de magnitud mayor cuando se soportaron sobre óxidos reducibles (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YSZ) que sobre óxidos irreducibles (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y SiO<sub>2</sub>) [28].

Otro trabajo representativo de la literatura respecto del estudio de la reacción de WGS sobre metales soportados en óxidos no reducibles es el de Grenoble et al. [31]. Estos autores estudiaron la reacción de WGS sobre diferentes metales soportados en alumina, y encontraron el siguiente orden de TOF: Cu > Re > Co > Ru > Ni > Pt > Os > Au > Fe > Pd > Rh > Ir (condiciones de reacción: P<sub>CO</sub> = 24.3 kPa, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 31.4 kPa, 573 K). Los autores también concluyeron que el soporte también es relevante en la actividad catalítica al comparar catalizadores de Pt soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y carbón (C), obteniendo el siguiente orden de TOF: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pt/SiO<sub>2</sub> > Pt/C (condiciones de reacción, P<sub>CO</sub> = 24.3 kPa, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 31.4 kPa, y a 573 K).

Por su parte, Lei et al. [32] evaluaron la reacción de WGS a alta temperatura sobre catalizadores de 1% (p/p) Pt soportado en diferentes óxidos: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (como ya se mencionó anteriormente, este es uno de los tipos de catalizadores más utilizados para la HTS), U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, MnO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La evaluación de la actividad fue realizada utilizando una mezcla de reacción con 9% CO y 9% H<sub>2</sub>O balanceada con N<sub>2</sub>, a presión atmosférica y en el rango de 523-723 K. Así, los autores encontraron que el orden de velocidad de reacción a 723 K era el siguiente: Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Pt/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> > Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> > Pt/CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/MgO > Pt/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Pt/ZrO<sub>2</sub> > Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/MoO<sub>3</sub> > Pt/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> > Pt/MnO<sub>2</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniéndose una diferencia de un orden de magnitud entre el catalizador más y menos activo.

El efecto del soporte sobre la reacción de WGS también fue reportado por Phatak et al. [9]. Estos autores midieron la actividad catalítica de Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una mezcla de reacción similar a la salida de un reformador para aplicaciones en celdas de combustible (6.8% CO, 8.5% CO<sub>2</sub>, 22% H<sub>2</sub>O, 37.3% H<sub>2</sub>, y 25.4% Ar) a una presión total de 1 atm y un rango de temperatura de 453-618 K obteniendo que el TOF de Pt/CeO<sub>2</sub> era 30 veces mayor que el de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9].

En general, los diferentes autores postularon que existe una fuerte relación entre la velocidad de reacción para la WGS y la interfase metal-soporte. Así, han concluido que, empleando MN soportados en óxidos reducibles, la reacción de WGS procede mediante mecanismos bifuncionales, es decir, con la participación tanto del MN como del soporte. De este modo, en la literatura se han propuesto dos mecanismos principales de reacción según se detalla en [6,7]: (I) el mecanismo "redox", y (II) el mecanismo "asociativo" (vía carboxilato o carbonato/carboxilato), los cuales se tratarán en detalle en la Sección 1.5 de este capítulo introductorio.

Por otro lado, se ha observado que uno de los principales inconvenientes en la comprensión del desempeño de los catalizadores de WGS es la dificultad de realizar una comparación significativa de los diferentes catalizadores, ya que los diversos autores han preparado los catalizadores por diferentes métodos y con diversos precursores, y han evaluado a los mismos bajo condiciones de reacción distintas entre sí. Burch [6] realizó una recapitulación sobre este tema para un importante número de catalizadores de Au y Pt soportados en óxidos de Ce, Zr, Ti, Fe y Th evaluados frente a la reacción de WGS. La heterogeneidad del modo de evaluación catalítica de los materiales hace que la comparación entre estos catalizadores sea casi imposible. Burch menciona en dicha revisión que no son comparables los valores de conversión de CO obtenidos sobre estos catalizadores por los diferentes autores porque cada grupo de investigación ha trabajado con su propia mezcla de gases, algunas veces sólo utilizando los reactivos, y otras incorporando los productos a la mezcla inicial de reacción, pero en diferentes proporciones de cada uno de los componentes. Por consiguiente, Burch concluyó que es casi imposible determinar la actividad relativa entre los catalizadores basados en Pt y aquellos basados en Au. Aún así, confeccionó una tabla para cotejar algunos catalizadores de Pt y Au, provenientes de diferentes grupos de investigación, calculando en cada caso una velocidad de reacción de CO a 473 K a partir de una extrapolación de resultados bajo conversión diferencial de CO y asumiendo una energía de activación de 47 kJ mol<sup>-1</sup> para oro soportado

y de  $86 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Pt soportado. Lo anterior, le permitió estandarizar, sobre una misma base, los valores de velocidad de reacción de CO para así comparar los diferentes catalizadores. No obstante, es importante mencionar que si bien esta velocidad de reacción calculada puede ser tomada de guía, se debe tener en cuenta que existen otras variables que afectan claramente la actividad de estos catalizadores como el método de preparación de los mismos, la mezcla de reacción utilizada y la carga de MN en el catalizador, entre otras.

Para ilustrar lo antes mencionado, la Tabla 1.2 muestra algunos ejemplos de los catalizadores analizados en el trabajo de Burch [6]. Para su confección se escogieron sólo aquellos catalizadores basados en Au y Pt soportados en ceria que fueron evaluados por un mismo grupo de investigación, con una misma mezcla de reacción que incluía tanto a reactivos como a productos.

En dicha tabla se observa que, para un dado MN, los catalizadores preparados por Tibiletti et al. [27] son menos activos que los preparados tanto por Jacobs et al. [26] como por Sakurai et al. [34]. Esta diferencia puede atribuirse, como se mencionó anteriormente, a

**Tabla 1.2. Actividad para la reacción de WGS sobre catalizadores de Au y Pt soportados en  $\text{CeO}_2$  (tomado de la ref. [6])**

Catalizador	Método de Preparación	Pretratamiento del catalizador	Mezcla de reacción	$r_{(\text{CO})}$ a 473 K ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Ref.
2% Au/ $\text{CeO}_2$	Deposición precipitación ( $\text{HAuCl}_4$ )	Secado en horno 378 K/16 h	2%CO, 2.5% $\text{CO}_2$ , 7.5% $\text{H}_2\text{O}$ , 8.1% $\text{H}_2$	15	[27]
2% Pt/ $\text{CeO}_2$	Impregnación			10	
2.5% Au/ $\text{CeO}_2$	Injerto en fase vapor	Calcinado a 523 K en $\text{O}_2$ y reducido en $\text{H}_2$ a 448 K	1.57%CO, 52.4 % $\text{H}_2\text{O}$ , 41.9% $\text{H}_2$	53	[26]
2.5% Pt/ $\text{CeO}_2$	Impregnación			506	
4% Au/ $\text{CeO}_2$	Deposición precipitación	Calcinado a 673 K/ 4 h	1.3%CO, 0.5% $\text{CO}_2$ , 3.1% $\text{H}_2\text{O}$ , 5.7% $\text{H}_2$	569	[34]
2.8% Pt/ $\text{CeO}_2$	Impregnación			565	

<sup>a</sup> Velocidad de reacción de CO calculada a 473 K a partir de una extrapolación de resultados bajo conversión diferencial de CO y asumiendo una energía de activación de  $47 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Au soportado y de  $86 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Pt soportado.

que el método de preparación de los catalizadores y el pretratamiento utilizado para la puesta en línea son críticos ya que influyen directamente sobre la actividad final que presentan dichos catalizadores. Asimismo, es importante observar que los catalizadores de Au y Pt preparados por Sakura et al. [34] mostraron la misma velocidad de reacción de CO, siendo ambos muy activos. Sin embargo, la carga de Au fue 1.5 veces mayor que la carga de Pt. Finalmente, un punto adicional a destacar de la Tabla 1.2 es que tanto los catalizadores de Pt preparados por Jacobs et al. [26] como los preparados por Sakurai et al. [34] tienen una velocidad de reacción esencialmente idéntica y son altamente activos.

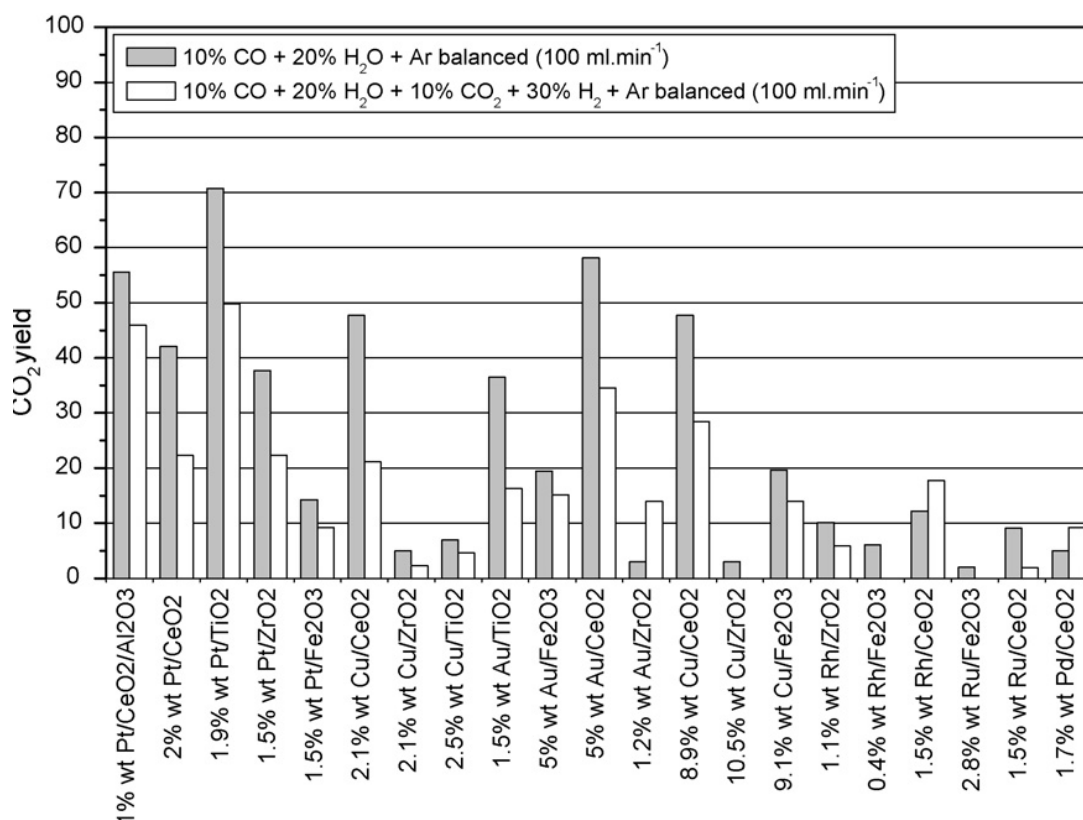
Resumiendo, Burch analizó los diferentes catalizadores reportados hasta el año 2005 y destacó que un catalizador de Au bien preparado y activado cuidadosamente puede ser tan o más activo que un catalizador equivalente de Pt. Sin embargo, el autor advirtió que los catalizadores de Au pueden ser menos estables, especialmente cuando se exponen a altas temperaturas o a mezclas de reacción con H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en la corriente de entrada [6]. Concretamente, respecto a la sinterización del Au bajo condiciones de reacción, dentro de nuestro grupo de investigación de INTEC [35] se ensayaron catalizadores de Au soportados en ceria y ceria-galia en la reacción de oxidación de CO y WGS, observándose desactivación de estos catalizadores bajo condiciones de reacción. Posteriormente se determinó, por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), que las partículas de Au se sinterizaban (disminución del 37% de la dispersión en los catalizadores post-reacción).

Por otro lado, Thinon et al. [10] evaluaron la reacción de WGS bajo condiciones idénticas sobre aproximadamente 20 catalizadores metálicos (Pt, Au, Rh, Pd) soportados (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y dos catalizadores de referencia, Au/TiO<sub>2</sub> y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del "World Gold Council". El desempeño catalítico fue medido a 573 K y 1 bar, bajo dos corrientes de alimentación de composición: (i) 10%CO, 10%CO<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>O, 30%H<sub>2</sub> y 30%Ar, y (ii) 10%CO y 20%H<sub>2</sub>O diluidos en Ar, es decir, en ausencia de productos en la entrada del reactor. La Figura 1.2 muestra el rendimiento a CO<sub>2</sub> de los diferentes catalizadores evaluados bajo ambas composiciones de mezcla reaccionante, siendo los catalizadores basados en Ru y Rh, los únicos que producen, además de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.

La figura muestra claramente que la actividad catalítica de los catalizadores de Pt presenta el siguiente orden: Pt/TiO<sub>2</sub> > Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/CeO<sub>2</sub> ≥ Pt/ZrO<sub>2</sub> > Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> mostró una alta actividad catalítica desde bajas temperaturas (323 K), la cual se mantuvo durante todo el intervalo de temperatura de reacción ensayado. Los

otros catalizadores de Au mostraron menor actividad que el soportado en  $\text{CeO}_2$ . Respecto al comportamiento de los catalizadores de cobre, se observa que las actividades de los catalizadores 8.9%  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  y 2.1%  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  son prácticamente idénticas, y a su vez son un poco mayores que la mostrada por el catalizador  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ . Igualmente, se tiene que la actividad catalítica del catalizador de 9.1%  $\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  es mayor que la de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Además, Thinon et al. [10] mencionaron que los catalizadores de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  mostraron una desactivación (caída del 10% de la conversión de CO) durante el ensayo catalítico. Finalmente, los autores concluyeron que los catalizadores de  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  eran los más activos para la reacción de WGS a alta temperatura mientras que los catalizadores de Au y Cu mostraban resultados promisorios para las aplicaciones a baja temperatura, pero se requería una evaluación a bajas presiones parciales de CO para confirmar esto último [10].

Por otra parte, Luengnaruemitchai et al. [13] midieron la actividad catalítica para la



**Figura 1.2.** Rendimiento a  $\text{CO}_2$  empleando una mezcla de composición relativa equivalente a la salida de un reformador típico de hidrocarburos ( $100 \text{ cm}^3$  (NTP)  $\text{min}^{-1}$  de 10%CO, 10%CO<sub>2</sub>, 20%H<sub>2</sub>O, 30%H<sub>2</sub>, 30% Ar (barras blancas)) y una mezcla de reactivos puros ( $100 \text{ cm}^3$  (NTP)  $\text{min}^{-1}$  de 10% CO, 20%H<sub>2</sub>O, 70% Ar (barras grises)), a 573 K (100 mg de catalizador) (tomado de la ref.[10]).

reacción de WGS sobre catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleando mezclas de reacción con 4% CO y 2.6–20% H<sub>2</sub>O (balanceadas con He), entre 393 y 633 K. Estos autores realizaron un test de desactivación durante 48 h, observando que los catalizadores que tienen como función metálica oro sufren una desactivación drástica debido a la sinterización de las partículas de Au, determinada por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, estos autores concluyeron que el catalizador más activo y estable para la WGS era el catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub>.

Así, se observa que los catalizadores basados en MN son altamente activos para la reacción de WGS siempre y cuando los soportes utilizados sean óxidos reducibles, como lo es la ceria. En especial, el platino ha mostrado ser uno de los metales nobles más activos (especialmente para HTS) y más estable que otros MN, como por ejemplo el oro que tiende a sinterizarse bajo condiciones de reacción. Sin embargo, existen algunas características deseables de ser mejoradas en los catalizadores de Pt soportados en ceria como: la estabilidad, principalmente aquella que afecta o se relaciona con el soporte (tema que se trata en mayor profundidad en la siguiente sección), y el aumento de la actividad catalítica.

### 1.3 Desempeño catalítico de los catalizadores de Pt/ceria en la reacción de WGS

El inicio del estudio de los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> para la reacción de WGS se basó principalmente en la experiencia aportada por las investigaciones sobre los catalizadores de Pt/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Pt/Rh/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, denominados catalizadores de tres vías (o TWC, three way catalysts), empleados en la eliminación de los tres contaminantes principales de los gases de escape de los automóviles, es decir, CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos [35-38]. Lo anterior se debió a que se observaba que en los catalizadores de tres vías de Pt/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentaba la reacción de WGS en paralelo a las reacciones de oxidación de CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos al tener vapor de agua en la corriente de entrada [38].

Asimismo, se ha destacado que el método de preparación del soporte, el precursor de la fase metálica, el procedimiento utilizado para la incorporación de ésta y el pretratamiento de activación realizado, como ya se ha mencionado, son fundamentales para obtener catalizadores con alta actividad catalítica en la reacción de WGS [11,19,39,40].

Con respecto a la importancia del método de preparación de los soportes se puede mencionar, por ejemplo, el trabajo de Bunluesin et al. [39]. Estos autores estudiaron la cinética de la reacción de WGS sobre catalizadores modelos de MN (Pt, Rh y Pd) soportados en laminas de ceria calcinadas a 570 K. Los resultados obtenidos (iguales energías de

activación aparente para los 3 metales nobles soportados sobre la ceria,  $46 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sugieren que la reacción ocurre por un mecanismo donde el CO se adsorbe en el metal y es luego oxidado por la ceria, la cual a su vez se regenera por oxidación con el agua. Sin embargo, cuando la lamina de ceria fue calcinada a 1670 K, previa a la incorporación del Pd, la energía de activación observada fue casi el doble al valor obtenido con el material precalcinado a 570 K ( $88 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), manteniendo la dispersión de Pd constante. Los autores relacionaron esta observación a que las propiedades redox de la ceria dependen del tamaño de los cristallitos de ceria, los que variaron de 10 a 70 nm por el incremento de la temperatura.

Se ha sugerido también que uno de los puntos críticos para tener catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> altamente activos, es lograr altas dispersiones de la fase metálica y a su vez mantener esta alta dispersión bajo condiciones de reacción. Esto puede sustentarse sobre la base de un mecanismo de reacción bifuncional, o al menos, asumiendo que la interacción entre el Pt y el soporte genera sitios interfaciales responsables de la alta actividad observada para la WGS. Por ejemplo, González et al. [11] evaluaron la reacción de WGS sobre catalizadores de Pt soportado en CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> modificado con CeO<sub>2</sub> (Ce-TiO<sub>2</sub>), e informaron que el catalizador Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> exhibía una mejor actividad catalítica que el resto. Asimismo, ese catalizador resultó más estable bajo condiciones de reacción a 573 K. Luego de caracterizar dichos materiales con una variedad de técnicas analíticas (EXAFS [*Extended X-ray Absorption Fine Structure*], XRD, XPS [Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X], TPR-H<sub>2</sub> [experimentos de reducción con hidrógeno a temperatura programada], entre otras), concluyeron que los catalizadores de Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> mostraban una muy alta dispersión metálica y una destacada interacción entre el MN y el soporte responsable de una menor temperatura de reducción del soporte y, por ende, de una mayor actividad catalítica [11].

Por otra parte, el grupo de Flytzani-Stephanopoulos [19] mostró que tanto la interacción entre el MN (Pt o Au) y la ceria como la estructura del soporte, eran importantes para obtener catalizadores de Pt(o Au)/CeO<sub>2</sub> altamente activos para la reacción de WGS. En ese trabajo, los autores reportaron que al preparar la ceria por un método de coprecipitación-gelación con urea se obtienen partículas de óxido con diámetros menores a 10 nm. Los autores concluyeron que este método de preparación permite obtener una ceria con mayor área superficial y homogeneidad que la ceria obtenida por métodos convencionales como es la coprecipitación con carbonato de amonio. También, sugirieron que al dopar la ceria con un óxido de tierras raras, tal como

$\text{La}_2\text{O}_3$ , se creaban vacancias de oxígeno y se estabilizaban las partículas de ceria evitando su sinterización. Luego, impregnaron estos soportes con  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  para obtener un catalizador con una carga de 3.7 % de Pt. Posteriormente, removieron parcialmente el platino metálico de este catalizador mediante un tratamiento de lixiviación que consistió en el lavado con un solución de NaCN y así obtener dos catalizadores con 2.7 y 1.5 % at de Pt. La energía de activación aparente para la reacción de WGS sobre los 3 catalizadores fue esencialmente idéntica (aproximadamente  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Así, los autores concluyeron que las partículas metálicas de Pt no eran las responsables de la actividad catalítica observada para la reacción de WGS, y que en su lugar las especies no-metálicas de Pt en interacción con la ceria eran las que catalizaban la reacción entre el CO y el  $\text{H}_2\text{O}$ .

Con relación al precursor utilizado para la impregnación de Pt, cabe mencionar un trabajo de M. Boaro et al. [40], donde estudiaron la actividad de catalizadores de Pt soportados en  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  con respecto a la reacción de WGS. Estos autores partieron de dos precursores de Pt:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ , y observaron que el uso del precursor de nitrato conducía a un aumento en la actividad catalítica, el cual fue correlacionado con el incremento en la dispersión de Pt logrado en esos catalizadores. Dicha dispersión fue determinada por HRTEM y por medidas de quimisorción de CO a baja temperatura.

Otro punto importante a considerar sobre el desempeño catalítico de los catalizadores de Pt/ $\text{CeO}_2$  en la reacción de WGS es su desactivación. Se han postulado tres posibles causas de desactivación: (i) disminución de la dispersión de la fase metálica [41], (ii) (sobre)reducción irreversible del soporte [42], o (iii) adsorción de venenos sobre la fase activa o el soporte [29,30].

Ruettinger et al. [41] emplearon varios procedimientos de envejecimiento sobre catalizadores de Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-REO}$  (o rare earth oxides:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) para estudiar sus efectos sobre la reacción de WGS con el fin de hallar indicios sobre las causas de desactivación de los mismos. Los procedimientos realizados fueron: (1) ciclos de encendido/apagado, (2) tratamientos de estabilidad durante 120 h a 473 K bajo condiciones de reacción, y (3) exposición a alta temperatura (723 K, 2h) durante el pretratamiento de estabilización. Todos los procedimientos anteriores arrojaron como resultado pérdida de la actividad catalítica, siendo el más drástico la exposición a alta temperatura. Los autores relacionaron la pérdida de actividad a la caída de la dispersión metálica en los catalizadores. El caso más drástico fue una disminución de la dispersión metálica desde 69 hasta 25% después de ser sometido el catalizador al procedimiento (3).



Por otro lado, Zalc et al. [42] propusieron que la desactivación de sus sistemas Pt/CeO<sub>2</sub> se debió a una sobrerreducción de la ceria por altas concentraciones de hidrógeno en la corriente de alimentación (condiciones típicas de la salida de un reformador de hidrocarburos). Los autores sugirieron que uno de los pasos del mecanismo de reacción es la reducción del soporte para donar oxígeno al CO y formar CO<sub>2</sub>. Postularon entonces que si bajo condiciones de reacción no se lograba la reoxidación de ese soporte con H<sub>2</sub>O, no se completaba el ciclo catalítico y por ende se producía su desactivación.

Por otro lado, Liu et al. [29] estudiaron la desactivación de catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> frente a ciclos de “apagado/encendido” bajo una composición de gas simulando condiciones de salida de un reformador (LTS): 3% CO, 15% CO<sub>2</sub>, 48% H<sub>2</sub>, 34% N<sub>2</sub>, 26% H<sub>2</sub>O. Los autores plantearon que la desactivación se debía a la formación de carbonatos en la superficie del catalizador bajo flujo de mezcla de reacción al estar “apagado” el reactor. Los autores propusieron que los carbonatos cubrían la superficie de la ceria y bloqueaban la superficie de Pt metálico ejerciendo un efecto detrimental sobre las propiedades electrónicas del Pt. Los autores mencionaron además que no observaron sinterización del Pt. Sin embargo, propusieron que esta desactivación era reversible y que un tratamiento térmico en aire podía ser capaz de remover dichos carbonatos y regenerar el catalizador.

Deng y Flytzani-Stephanopoulos [30] mostraron el efecto de la desactivación catalítica que sufren catalizadores de Pt(o Au)/Ce(La)O<sub>x</sub> al efectuar ciclos de apagado/encendido bajo condiciones de reacción de WGS con una mezcla de reacción de composición: 11% CO, 26% H<sub>2</sub>O, 7% CO<sub>2</sub> y 30% H<sub>2</sub> (balanceada con He). Estos autores propusieron que la razón principal de desactivación en los catalizadores basados en ceria se debía a la formación de hidroxicarbonatos de Ce(III) sobre la superficie del soporte de forma irreversible al estar bajo condiciones de reacción a bajas temperaturas. Estos autores mostraron a su vez que el catalizador no se desactivaba al realizar esos ciclos de apagado/encendido si en la corriente de entrada se tenía 1% v/v de O<sub>2</sub> y sugirieron que la adición de O<sub>2</sub> permitía la oxidación del Ce(III) a Ce(IV), lo cual a su vez prevenía la formación de hidroxicarbonato de Ce(III).

Por otro lado, también es importante evaluar cómo se altera la actividad catalítica al incorporar otros cationes, como por ejemplo Zr(IV), a la red de la ceria. La incorporación de la circonia a la red de la ceria se ha correlacionado con un incremento en la estabilidad térmica (evitando la sinterización), aumento en la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), aumento de la reducibilidad y disminución de la basicidad del soporte [43-

45]. Ricote et al. [43] prepararon una serie de catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> promovidos con diferentes cargas de circonio, los cuales fueron ensayados para la reacción de WGS a baja temperatura. Observaron un incremento en la actividad al ir aumentando el porcentaje de Zr en el soporte, lo que fue relacionado tanto con el aumento de la capacidad redox del material como con un aumento de la formación de posibles intermediarios de reacción en los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> dopados con cantidades incrementales de Zr.

También otros grupos de investigación doparon ceria con diversos cationes para evaluar su efecto sobre la actividad catalítica de catalizadores basados en Pt hacia la reacción de WGS. Para citar un ejemplo, Panagiotopoulou et al. [44] prepararon catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> dopados con Yb, Gd, Zr, Mg, La, Ca, Y y Zn. Tales autores establecieron que la actividad catalítica dependía de la naturaleza del dopante, siendo el orden de actividad, respecto del dopante, el siguiente: Yb > Gd > Zr > Mg > La > CeO<sub>2</sub> (sin dopar) > Ca > Y > Zn. También notaron que el dopante modificaba la reducibilidad y la capacidad de movilidad de los iones de oxígeno en el CeO<sub>2</sub> y propusieron que esto influía directamente sobre la actividad catalítica para la reacción de WGS sobre catalizadores de platino disperso sobre esos soportes.

Por otra parte, y como se verá más adelante, puesto que el vanadio pertenece al mismo grupo que el niobio en la tabla periódica y que el comportamiento de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podría tener similitudes al de la niobia en términos catalíticos, es importante mencionar el trabajo realizado por Duarte de Farias et al. [45]. En ese trabajo se estudió la modificación de catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> con vanadio entre el 1 y 8% p/p sobre la reacción de WGS. Duarte de Farias et al. sugirieron que diferentes cargas de vanadio generaban diferentes clases de especies VO<sub>x</sub> en la superficie del soporte. Los autores observaron por FTIR que se modificaba la formación y la descomposición de los carbonatos superficiales sobre la ceria al incorporarse el vanadio. Reportaron además que la actividad catalítica para la reacción de WGS se incrementaba hasta una densidad superficial de 6 at V/nm<sup>2</sup>, pero luego decrecía continuamente para porcentajes mayores de V. Por esta razón, los autores concluyeron que al formarse una monocapa de V, el efecto promotor de las especies de vanadio era obstaculizado. Finalmente, sugirieron que el incremento de la actividad catalítica se podría relacionar con la presencia de enlaces tipo V-O-Ce, los cuales fueron detectados por UV-vis por reflectancia difusa [45].

Es posible concluir, en esta sección, que si bien los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> tienen un buen desempeño catalítico para la reacción de WGS, resulta deseable incrementar su

actividad catalítica y aminorar, al menos, los problemas de desactivación bajo condiciones de reacción. Como se mencionó anteriormente, está claro que es sustancial contar con una alta dispersión metálica y con una buena interacción entre dicha fase metálica y el soporte al efecto de obtener catalizadores activos para la reacción de WGS. Asimismo, el dopaje de la ceria con diferentes óxidos metálicos se ha propuesto como una alternativa para desarrollar catalizadores con mejores desempeños. Al parecer, con dicho dopaje puede mejorar la reducibilidad del soporte y, en algunos casos, menguar el posible envenenamiento por especies (bi)carbonatos. Surge así como un posible candidato, el niobio, por las razones esgrimidas a continuación. Por un lado, dopar ceria con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , un óxido ácido, podría disminuir la basicidad del soporte (como se propuso con el catalizador de  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  dopado con vanadia [45]). Por lo tanto, es previsible que este incremento de la acidez acarree una mejora en términos –al menos- de estabilidad al evitar el envenenamiento por especies carbonáceas adsorbidas en la superficie del soporte bajo condiciones de reacción. Por otro lado, se puede inferir que el modificar ceria con niobia aumente la reducibilidad de la ceria, tema que se aborda en la sección siguiente de esta introducción.

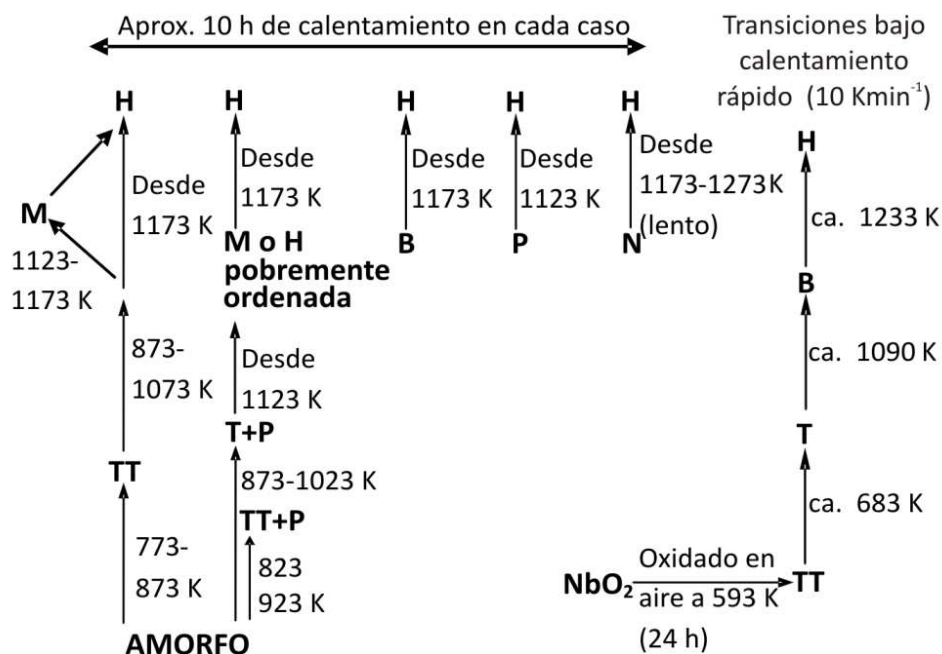
#### **1.4 La niobia en la catálisis heterogénea y su relación con la ceria**

El pentóxido de Nb(V), también conocido como niobia, es un sólido blanco, anfotérico, más estable y difícil de reducir que el pentóxido de vanadio, su predecesor en la tabla periódica [46]. Se necesitan temperaturas muy altas (1073-1573 K) para ser reducido en  $\text{H}_2$  para formar  $\text{NbO}_2$ , el que posee una estructura rutilo distorsionada y es diamagnético, siendo además esta reducción reversible. Al someter el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a una reducción a mayor temperatura (1573-1973 K) se obtiene el NbO, el cual es un óxido gris de estructura cúbica.

El pentóxido de niobio posee una estructura compleja y muestra un extenso polimorfismo. Es amorfo a baja temperatura y comienza a desarrollar una fase cristalina, llamada “TT”, a 773 K. La niobia atraviesa diferentes fases cristalinas a medida que es sometida a mayor temperatura. En la Figura 1.3 se muestran las fases de la niobia en función de la temperatura [46]. Las transiciones polimórficas en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  toman lugar muy lentamente (10 h aproximadamente a cada temperatura) y existen temperaturas donde no está definida la fase en la que se encuentra; todas estas transiciones polimórficas son irreversibles.

Ahora bien, algunas de las reacciones en las que se han utilizado catalizadores con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formando parte de su formulación, son: deshidratación de alcoholes, deshidrogenación, deshidrogenación oxidativa, oxidación y amoxidación, acoplamiento oxidativo de metano, esterificación, alquilación, isomerización, hidrogenación, hidrodesulfurización e hidrodesnitrificación, WGS, entre otros [46]. Se puede asumir entonces, en términos generales, que su empleo en catálisis ha estado asociado a sus propiedades ácidas en mayor medida y, presuntamente, a sus propiedades redox.

Con relación a las propiedades ácidas, el pentóxido de niobio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , conocido también como ácido de niobia) presenta una alta fuerza ácida ( $\text{H}_0 = -5.6 \sim -8.2$ ). Lo anterior se verifica principalmente cuando la niobia se calcina a temperaturas relativamente bajas (373-573 K).  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  posee sitios ácidos superficiales de Lewis (que se incrementan al aumentar las temperaturas de pretratamientos hasta 773K y luego decrecen a temperaturas superiores) y de Brønsted (los que son más abundantes a 373 K y decrecen al incrementarse la temperatura) [46,47]. Es usual que la propiedad ácida de diferentes óxidos metálicos se pierda o disminuya mediante la absorción de agua. Sin embargo, la niobia muestra una alta capacidad ácida a



**Figura 1.3.** Interconversión de varios poliformos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  al ser calentados en aire, donde, **T**, **M**, y **H** son modificaciones de la cristalinidad a baja, media y alta temperatura respectivamente, **TT** es una etapa previa a la fase cristalina denominada **T**, **B** es una fase cristalina que viene de la palabra “Blätter” que en alemán significa hojas, **N** de needles (agujas), y **P** de prism (prisma) (tomado de ref. [46]).

pesar de estar en contacto con altas concentraciones de agua. En particular, el pentóxido de niobio hidratado es conocido por mostrar estabilidad y alta actividad catalítica al ser utilizado como catalizador ácido en reacciones donde participan o son liberadas moléculas de agua [47].

Jehng y Wachs [48,49] señalaron que los óxidos de niobio generalmente poseen estructuras  $\text{NbO}_6$  octaédricamente coordinadas, las cuales tienen un grado de distorsión que depende de su posición en la estructura sólida (esquinas o bordes). No obstante, mencionaron que se presentan ocasionalmente también estructuras del tipo  $\text{NbO}_7$  y  $\text{NbO}_8$ . Por ejemplo, el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtenido al secar el óxido de niobio hidratado a 393 K durante 2h es amorfo, y está formado de estructuras como  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  y  $\text{NbO}_8$ , ligeramente distorsionadas [48,49]. Bajo estas consideraciones, estos autores prepararon materiales de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  soportados en diferentes óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{ZrO}_2$ ). Para determinar la estructura molecular de este  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  disperso deshidratado y sus valores de cubrimiento superficial, emplearon espectroscopia Raman y XPS. Los autores observaron que cuando el soporte era de naturaleza básica, existía una interacción entre el mismo y el óxido de niobio, generándose una estructura  $\text{NbO}_6$  altamente distorsionada y sugirieron que poseía enlaces  $\text{Nb}=\text{O}$ , los cuales fueron asociados a sitios de acidez Lewis [48]. Por otra parte, la interacción de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con soportes de naturaleza ácida resultaba en la formación de estructuras levemente distorsionadas de  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  y  $\text{NbO}_8$ . Ciertamente, los autores plantearon que estas estructuras poseían enlaces  $\text{Nb}-\text{O}$  y estaban relacionadas con sitios de acidez Brønsted [48]. Los sitios ácidos superficiales de Lewis estuvieron presentes en todos los sistemas con niobia soportada, mientras que confirmaron que los sitios superficiales de Brønsted quedaron limitados a los sistemas  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ .

El grupo de Wachs [50] también investigó las propiedades ácidas de los materiales, basados en óxido de niobio deshidratado, mencionados en los trabajos previos [48,49] mediante la adsorción de piridina monitoreada por espectroscopia infrarroja. Los espectros de infrarrojo al adsorber piridina fueron utilizados para evaluar la concentración y la fuerza relativa de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. De esta forma, el grupo de Wachs confirmó sus conclusiones previas: los sitios ácidos de Lewis superficiales se encuentran sobre todos los sistemas de niobia soportada, mientras que los sitios ácidos de Brønsted superficiales fueron sólo detectados en niobia soportada en óxidos ácidos (sílice y alumina).

También se ha estudiado el efecto de la niobia sobre las propiedades redox de otros óxidos [46]. En particular el grupo de investigación de Wachs [51] observó que la niobia,

empleada como soporte, puede mejorar la reducibilidad de óxidos de vanadio, cromo, molibdeno y renio, entre otros. Asimismo, los autores determinaron que el comportamiento redox de la niobia soportada depende drásticamente del soporte utilizado. Wachs et al. [51] observaron la reducción de niobia superficial en soportes como  $\text{SiO}_2$  y en menor medida en  $\text{TiO}_2$ .

Además, en otro trabajo del grupo de Wachs [52] se estudiaron catalizadores de vanadia soportada:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para la reacción de oxidación de metanol, y encontraron que el catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  era el más activo. Esta alta actividad fue relacionada con la mejora en la reducción de la vanadia debido a la formación de enlaces V-O-Nb.

La niobia también ha sido estudiada, aunque en menor medida, como promotora o soporte de catalizadores de Pt utilizados para reacciones de purificación de  $\text{H}_2$ . Particularmente, corresponde citar algunas publicaciones del grupo de Ziolek [53-55], en las cuales se ensayaron catalizadores promovidos con niobia para la reacción de WGS. Por otra parte, se han reportado otros trabajos donde se evaluaron catalizadores conteniendo niobia para las reacciones de oxidación de CO y CO-PROX [56,57].

Sobczak et al. [53] caracterizaron muestras de NbSiMCM-41 y Pt/NbSiMCM-41, y observaron, por medio de estudios de FTIR, que la reacción de WGS se producía al introducir CO en presencia de la superficie hidratada del catalizador. Estos autores propusieron que las propiedades redox del Nb jugaban un rol determinante para la generación de  $\text{H}_2$  por medio de la WGS y compararon el comportamiento del Nb en este material con el de la ceria cuando es utilizada como soporte para los catalizadores de Pt.

Por su parte, Goscianska et al. [54] investigaron las propiedades ácido-base de la circonia (meso-macroporosa) modificada con niobia, utilizada como soporte de platino. Estos autores observaron que la circonia sin dopar era un material fuertemente básico que exhibía sitios ácidos de Lewis y Brønsted muy débiles. El  $\text{ZrO}_2$  fue impregnado con niobia para formar 0.3 y 1 monocapa de Nb (denominados,  $0.3\text{Nb}/\text{ZrO}_2$  y  $1\text{Nb}/\text{ZrO}_2$  respectivamente). Los autores informaron que la incorporación de  $\text{NbO}_x$  a la circonia disminuía su basicidad y el número de sitios ácidos de Lewis, al mismo tiempo que conducía a un aumento en el número de sitios ácidos de Brønsted. Mencionaron que  $0.3\text{Nb}/\text{ZrO}_2$  resultaba ser un material muy atractivo porque aparentemente se generaban átomos de oxígeno activos en la interfase formada entre los óxidos de  $\text{NbO}_x$  y  $\text{ZrO}_2$ . Posteriormente, los soportes de óxido de circonio-niobio fueron impregnados con ácido cloroplátinico (1%

p/p de Pt) y los autores reportaron que el metal modificaba las propiedades ácido-base de los soportes, dependiendo de la carga NbOx. Asimismo, la mayor dispersión de Pt la alcanzaron en un catalizador con una monocapa de NbOx, lo cual fue atribuido a una fuerte interacción metal(Pt)-soporte(niobia) (SMSI) y conducente a una más fácil reducción de especies de platino catiónico a platino metálico. Por el contrario, en el catalizador Pt/0.3Nb/ZrO<sub>2</sub>, la especie dominante fue el Pt<sup>2+</sup>, con ausencia de Pt<sup>0</sup>, lo cual pudo ser explicado por la estabilización de Pt<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> en la interfaz NbOx-ZrO<sub>2</sub>, para finalmente aglomerarse, generando bajas dispersiones de platino en estos catalizadores. Estos autores también concluyeron que el Pt sobre 0.3Nb/ZrO<sub>2</sub> era el responsable del incremento de los sitios ácidos de Brønsted, al mismo tiempo que decrecía los sitios ácidos de Lewis del soporte. Consecuentemente, los autores propusieron que estos catalizadores de Pt/NbOx/ZrO<sub>2</sub> podrían ser atractivos para la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Posteriormente, Gorcianska et al. [55] publicaron un trabajo donde ensayaron catalizadores de Pt soportados en circonia modificada con niobia en la reacción de WGS. Los autores investigaron principalmente la interacción entre Zr, Nb y Pt, con énfasis en la supresión, creación o modificación de los sitios ácido-base que se encontraban en estas muestras [55]. Esos autores encontraron el siguiente orden de actividad para la WGS: Pt/0.3Nb/ZrO<sub>2</sub> > Pt/ZrO<sub>2</sub> >> Pt/1Nb/ZrO<sub>2</sub>. Sin embargo, no lograron establecer una correlación directa entre la actividad catalítica y las propiedades superficiales determinadas por técnicas *in-situ* (detalladas principalmente en [54]). Por el contrario, Gorcianska et al. [55] pudieron explicar estas diferentes actividades catalíticas haciendo uso de IR en modo *operando*. De hecho, las especies adsorbidas que se observaron bajo condiciones *operando* permitieron a los autores postular que el mecanismo de reacción “asociativo” era el dominante, a través de especies intermediarias como carbonilos y formiatos, de manera similar a lo informado en la literatura para los catalizadores de Pt/ZrO<sub>2</sub> [58]. En último lugar, los autores concluyeron que la presencia de acidez superficial en el soporte es muy interesante con vista a limitar el envenenamiento de sitios activos por carbonatos como ocurre, por ejemplo, en los materiales basados en ceria.

Resulta conveniente ahora detenerse en los catalizadores modificados con niobio que se han presentado en la literatura para las reacciones de oxidación de CO y CO-PROX. Marques et al. [56] prepararon catalizadores de 1% Pt y 1% Pt-1% Sn soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, los que fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO y CO-PROX. Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores basados en niobia son más activos

para la reacción de oxidación de CO que los soportados en alúmina. Además, la incorporación de estaño condujo a que los catalizadores de niobia sean aún más activos que los que contenían sólo platino, si bien en los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  el efecto de Sn fue menos pronunciado. Los autores sugirieron que la mayor actividad de los catalizadores soportados en niobia se relacionaba con la capacidad redox del soporte, lo que insinuaba que estos catalizadores operaban de forma bifuncional. Estos autores propusieron que el CO se adsorbía en las partículas de Pt mientras que el  $\text{O}_2$  se adsorbía en el soporte. Por el contrario, en los catalizadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  tanto el CO como el  $\text{O}_2$  se adsorbían en el Pt, lo que se traducía en una menor actividad.

Adicionalmente, Marques et al. [56] indicaron que para CO-PROX los catalizadores basados en niobia eran más activos a bajas temperaturas. Sin embargo, la selectividad hacia la oxidación de CO sobre estos materiales era menor que la de los catalizadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los autores sugirieron que la fácil desorción del CO en los catalizadores soportados en niobia podría ser la responsable de la baja selectividad de éstos hacia la oxidación de CO en presencia de  $\text{H}_2$ . No obstante, mostraron que al incrementar la temperatura de reducción de los catalizadores desde 573 hasta 723 K aumentaba la conversión de CO, y por ende la selectividad, sobre el catalizador de Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Este resultado fue interpretado como un incremento del efecto SMSI (strong metal-support interaction) en estos materiales. La incorporación del estaño en los catalizadores trajo un efecto negativo sobre la reacción de CO-PROX. Los autores propusieron que esto se debía a una disminución del efecto SMSI en los catalizadores con Nb, además de un incremento en la adsorción del  $\text{H}_2$  originada por la presencia de Sn. Marques et al. [56] realizaron además una evaluación de desactivación durante 24 h bajo condiciones de reacción de CO-PROX y observaron que todos los catalizadores eran estables, exceptuando el Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , cuando la temperatura de reacción era 363 K.

Guerrero et al. [57] también prepararon catalizadores de Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y Pt/Nb/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  para el estudio de la reacción de CO-PROX y sus conclusiones concuerdan con las observadas por Marques et al. [56]. Los resultados indicaron que bajas cargas de Nb en los catalizadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentaban significativamente la actividad y selectividad hacia la oxidación de CO [57]. Por el contrario, en los catalizadores de Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se tenía una baja conversión de CO y una alta oxidación de  $\text{H}_2$ . Por lo anterior, se determinó que si bien la selectividad hacia  $\text{CO}_2$  sobre Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es muy pobre, éste es un catalizador activo para la oxidación de  $\text{H}_2$  y resistente al envenenamiento por CO.

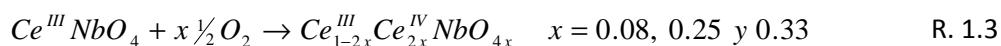


Recapitulando, se ha mostrado que la interacción entre la niobia y otros óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{ZrO}_2$ ) puede modificar las propiedades ácido-base de estos materiales. Esto hace pensar que se puede mejorar el desempeño catalítico de algunos materiales, así como lo mostraron Gorcianska et al. [54,55] al ensayar catalizadores de Pt/ $\text{ZrO}_2$  modificados con niobio para la reacción de WGS. También se destacó que la niobia se comporta como un óxido con capacidad redox al estar en relación con soportes inertes (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, cuando el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  está en contacto (ya sea como soporte, óxido mixto o en la superficie) de un óxido con capacidad redox (V, Cr, Mo y Re), la niobia parece ser capaz de incrementar la capacidad de reducción de ese otro óxido, permaneciendo este elemento en su estado de oxidación más estable, Nb(V) [51,52].

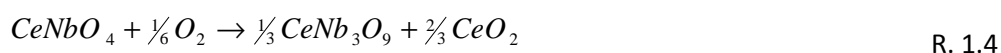
Por otra parte, como se mencionara anteriormente en esta introducción, se ha observado que los catalizadores de Pt/ $\text{CeO}_2$  presentan un buen desempeño catalítico en la reacción de WGS. Asimismo, el hecho de promover la ceria con diferentes materiales como el Zr, Mg, La o V [43-45], entre otros, puede dar como resultado materiales atractivos catalíticamente.

En función de esto, se realizó una revisión de publicaciones referentes a los óxidos de cerio modificados con niobio. Este compendio se basó especialmente en métodos de preparación, tanto de óxidos mixtos o compuestos como a impregnaciones de  $\text{CeO}_2$  con Nb.

Así, Thompson et al. [59] demostraron que es posible obtener  $\text{CeNbO}_4$  (niobiato de cerio) a partir de mezclas de polvos anhidros de  $\text{CeO}_2$  (99,9%) y de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (>99,9%) recocidas a 1773 K (17 h) e inmediatamente llevadas a temperatura ambiente en  $\text{N}_2$  líquido. Estudios de oxido-reducción de estos sólidos demostraron que era posible, en presencia de  $\text{O}_2$  y a diferentes temperaturas, generar diferentes proporciones de cerio en distintos grados de oxidación como se muestra a continuación:



Vullum et al. [60,61] prepararon niobiato de cerio con estructura de fergusonita ( $\text{CeNbO}_4$ ) por pirolisis de soluciones de Ce(III)-ácido cítrico [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] y de Nb(V) [ $(\text{NH}_4)\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] a pH 8.5. El polvo obtenido fue calentado a 1473 K (50 h) en aire. La fergusonita obtenida fue caracterizada por difracción de rayos X a alta temperatura (HTXRD) y análisis termogravimétrico (TGA) a diferentes presiones parciales de oxígeno. Los autores propusieron que la oxidación del sólido sigue la siguiente reacción:

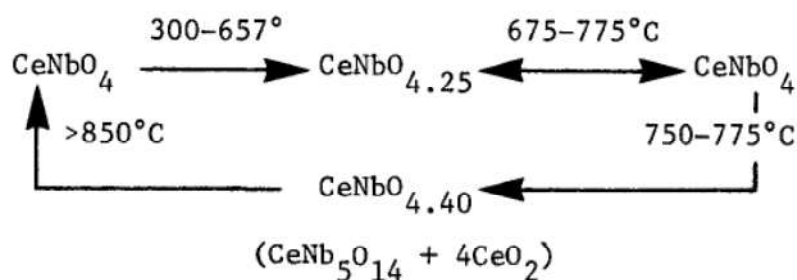


Por otro lado, Ramírez-Cabrera et al. [62,63] realizaron preparaciones de ceria dopada con Nb (1.4, 5, 10 y 20 % Nb atómico) sobre las cuales estudiaron la reacción de reformado con vapor de metano (1173 K). Estos materiales fueron caracterizados por: adsorción de  $\text{LN}_2$  ( $S_{\text{BET}}$ , determinación de superficie específica por el método BET), XRD, TEM, XPS y ensayos de reactividad. Los resultados de XRD mostraron que para concentraciones mínimas de 5% Nb atómico se obtenía fergusonita y, como era de esperar, en mayor proporción en los sólidos reducidos. Los autores detectaron que al calcinar las muestras el Nb tendía a segregarse en la superficie de la ceria. Del mismo modo, los autores reportaron que al someter la ceria dopada con Nb a condiciones reductoras, disminuía el tamaño de los cristalitas de ceria (fase fluorita), logrando a su vez mayores superficies específicas para estos últimos (presentando 1-4  $\text{m}^2/\text{g}$  los materiales calcinados y 25-29  $\text{m}^2/\text{g}$  los reducidos). Finalmente, propusieron que al someter ceria dopada con niobio a un tratamiento reductor se incrementaba la solubilidad del Nb en el sólido.

Brayner et al. [64] prepararon óxidos mixtos de  $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  por dos métodos. El primer método consistió en la digestión de una mezcla de soluciones de un complejo de niobio (obtenido a partir de oxalato niobato de amonio) y nitrato de cerio(VI)-amonio en hidracina a 373 K (144 h). En el segundo método, la niobia se calentó en una solución de acetilacetato de Ce(IV) en tolueno a 383 K (2 h). Los sólidos resultantes (composiciones entre 6 y 20% molar de  $\text{CeO}_2$ ) se caracterizaron por medio de XRD, reportándose la formación de fases segregadas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Sin embargo, a partir de resultados de espectroscopia UV-vis, estos autores postularon la formación de una solución sólida en la interfase de los dos óxidos.

Negas et al. [65] realizaron un estudio de las reacciones de oxidación y reducción que involucran  $\text{CeNbO}_4$ . Los materiales fueron caracterizados por XRD y TGA para poder determinar diferentes estados de oxidación que se obtuvieron al exponer el material a aire a diferentes temperaturas por un determinado tiempo. La Figura 1.4 muestra las posibles fases que presenta este material al ser oxidado y/o reducido a diferentes temperaturas.

Por otra parte, Stosic et al. [66] prepararon óxidos combinados de ceria-niobia por coprecipitación (relación  $\text{CeO}_2(\%p/p)/\text{Nb}_2\text{O}_5(\%p/p)$ : 75/25, 50/50 y 25/75). Caracterizaron la morfología y las propiedades de la superficie de estos materiales por diferentes técnicas: adsorción de  $\text{LN}_2$ , TGA, XRD, XPS, espectroscopía Raman y reducción/oxidación a temperatura programada. Además, las propiedades ácido-base fueron estimadas por medio de microcalorimetría de adsorción de moléculas sonda ( $\text{NH}_3$  o  $\text{SO}_2$ ). La naturaleza de los



**Figura 1.4.** Resumen de las reacciones de reducción/oxidación que involucra  $\text{CeNbO}_4$  (tomado de ref. [65]).

sitios ácidos se determinó por FTIR a través de adsorción/desorción de piridina. Los autores informaron que no detectaron nuevas fases entre los óxidos, pero sí se evidenció interacción entre ellos (modificación de la cristalinidad de la niobia) por XRD y espectroscopía Raman. Stosic et al. [66] propusieron que todas las muestras investigadas de óxidos combinados eran anfóteras y poseían centros redox en su superficie. Los autores encontraron que tanto las propiedades redox como ácido-base eran dependientes de la relación de  $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estos autores determinaron que se presentaban sitios ácidos de Lewis y de Brønsted sobre la superficie de los óxidos combinados. Asimismo, ensayaron estos materiales en la reacción de deshidratación de fructosa, obteniendo como resultado que tanto la conversión de fructosa como la selectividad hacia 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) mejoraban con el aumento del contenido de óxido de niobio en las muestras.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente debido al posible grado de similitud en su comportamiento químico, se consideró importante revisar la bibliografía en relación a la combinación entre ceria y vanadia en la catálisis. Bañares et al. [67-69] prepararon catalizadores de ceria impregnada con V para el estudio de la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (ODH de etano por sus siglas en inglés). Estos autores observaron que las especies superficiales de vanadia cambiaban significativamente la estructura y las propiedades de reactividad de la ceria como soporte. Así, el grupo de Bañares mostró que los catalizadores de  $\text{VO}_x/\text{CeO}_2$  sufrían un importante cambio durante la reacción de ODH de etano originado por una reacción de estado sólido entre la ceria y la vanadia, produciéndose  $\text{CeVO}_4$  superficial. Los autores finalmente concluyeron que esta reacción se promueve a altas temperaturas, altas cargas de vanadia y en ambientes reductores.

De lo anterior, se puede concluir que si bien es factible tener interacción entre Nb y

Ce formando, por ejemplo, fergusonita), las condiciones para su obtención son por lo general bastante extremas, es decir, muy altas temperaturas y condiciones reductoras. Esto induce a pensar que las superficies específicas esperables de óxidos mixtos/combinados de ceria-niobia serían bajas y que los mismos serían relativamente inestables para su manipulación en condiciones atmosféricas, es decir, es altamente probable que el  $\text{CeNbO}_4$  se descomponga por la sola exposición a la atmósfera. Sin embargo, se puede plantear que estas interacciones son susceptibles de ser logradas en materiales estructurados a nivel nanométrico, como se mostró que ocurre con sistemas como  $\text{V/CeO}_2$  [67-69], y bajo condiciones reductoras, típicas de los procesos de purificación de hidrógeno antes mencionados. De la misma forma, como lo observaron Stosic et al. [66] al tener la ceria modificada con niobia no sólo se modifican las propiedades redox sino también las ácido-base. Así, en función de lo expuesto a lo largo de esta introducción general, se puede concluir que el óxido de cerio modificado con niobia puede ser un material interesante para ser evaluado como soporte de catalizadores de Pt para la reacción de WGS en tanto y en cuanto es esperable una modificación de las propiedades redox como ácido-base del soporte.

### **1.5 Estudios sobre los posibles mecanismos de reacción para WGS en catalizadores de metales nobles soportados sobre $\text{CeO}_2$**

Por último, se ha considerado esencial revisar los mecanismos de reacción propuestos para la reacción de WGS, centrándose principalmente en aquellos materiales catalíticos con los que se ha trabajado en esta tesis.

Primero que todo, es generalmente aceptado que la reacción de WGS sobre catalizadores de metales soportados opera de forma bifuncional con la participación tanto del metal noble como del soporte [6,7]. En la literatura se han postulado dos posibles mecanismos de reacción sobre los catalizadores de metales soportados en óxidos de metales reducibles: (i) el mecanismo redox, y (ii) el mecanismo asociativo (vía carboxilo, formiato ó carbonato/carboxilato) [6,7].

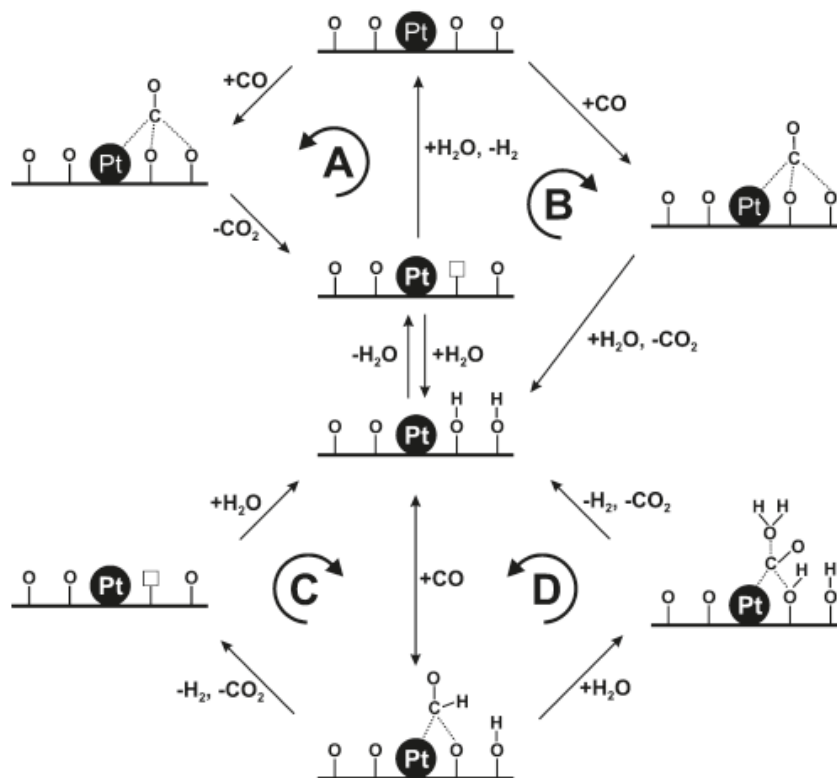
Kalamaras et al. [70] realizaron un estudio detallado de la composición química de catalizadores de Pt soportado sobre  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  y su relación con el desempeño catalítico frente a la reacción de WGS. Estos autores plantearon un mecanismo de reacción sobre estos catalizadores. Por medio de experimentos de análisis cinético de transientes isotópicos en estado estacionario seguidos por espectrometría de masas (SSITKA-MS), los

autores postularon que sobre Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> el mecanismo de reacción que prevalecía era el redox, especialmente a 473 K. Sin embargo, a 573 K sugirieron que el mecanismo redox se encontraba acompañado por un mecanismo asociativo vía formiatos con regeneración de grupos OH, el cual contribuía en menor medida a la velocidad de reacción general de la WGS (Esquema 1.1). Por último, Kalamaras et al. [70] concluyeron que los principales intermediarios activos de reacción, que se presentaban tanto en el mecanismo redox como el mecanismo asociativo vía formiatos, estaban localizados dentro de una zona reactiva en derredor de las partículas de Pt. También propusieron que especies inactivas (espectadores) se formaban bajo condiciones de reacción en los soportes, siendo estas especies diferentes clases de formiatos y carbonatos.

En el mecanismo redox, Esquema 1.1(A), el CO se adsorbe sobre la superficie del metal noble, luego difunde a la interfase metal/soporte y reacciona con el oxígeno de la red del soporte para formar CO<sub>2</sub>(g), un paso que genera una vacancia de oxígeno. El agua se adsorbe y disocia principalmente en los sitios reducidos del soporte, reoxidándolo y produciendo H<sub>2</sub>(g). Por su parte, el Esquema 1.1(B) se puede considerar como un caso especial del mecanismo redox, donde la diferencia principal es el tiempo de vida de la especie intermediaria (formada en la superficie del soporte y sugerido en el esquema como especie carbonato), y el tiempo de los pasos que involucran la reducción y la reoxidación del soporte.

Por otro lado, en el mecanismo asociativo vía formiatos, Esquema 1.1(C), se propone que el CO y el H<sub>2</sub>O son adsorbidos en los sitios activos del catalizador formando como intermediarios de reacción formiatos superficiales, los cuales reaccionan descomponiéndose a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Mientras que en el Esquema 1.1(D), se propone que la descomposición del formiato es asistida por agua.

Por su parte, Jacobs et al. [71-75] investigaron el mecanismo de la reacción de WGS sobre catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>. En uno de sus trabajos, Jacobs et al. [71] monitorearon la reacción mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) en estado estacionario, siguiendo la evolución de los gases a salida de la celda por cromatografía de gases, y en estado transitorio mediante cambios de composición de la corriente gaseosa tales como: CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O o CO-N<sub>2</sub>-CO+H<sub>2</sub>O, sobre un catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> reducido a 623 K. Los resultados obtenidos de esos experimentos, junto con medidas con técnicas como: espectrometría de la estructura del borde de absorción de rayos X (XANES, o X-ray Absorption Near Edge Structure), XRD, reducción a



**Esquema 1.1.** Mecanismo de reacción para la WGS sobre catalizadores de Pt soportado (tomado de ref. [70]).

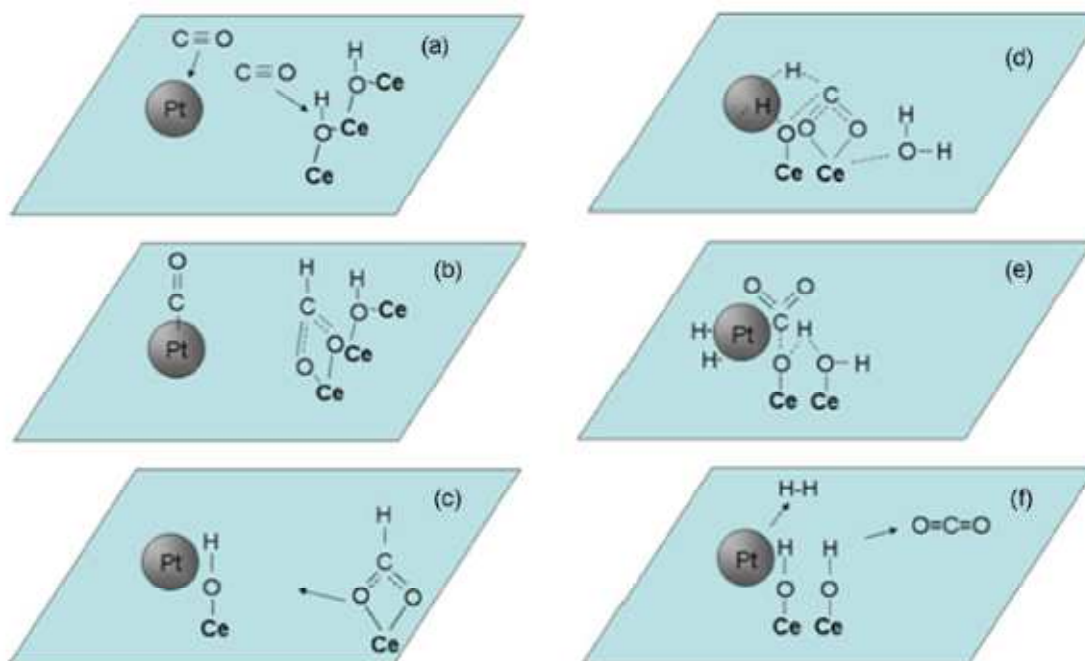
temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM), medidas de reactividad en un reactor de lecho fijo, permitieron a los autores proponer un mecanismo de reacción. En ese mecanismo los grupos oxhidrilos (OH) puenteados sobre ceria reducida, reaccionan con el CO para generar especies formiatos superficiales. Estos grupos formiatos fueron estables a baja temperatura, por lo que se propuso su descomposición como el paso limitante del mecanismo de reacción. Estos trabajos se basaron principalmente en el mecanismo de reacción asociativo vía formiato sugerido por Shido et al. [76,77] para la reacción de WGS sobre los catalizadores de Rh/CeO<sub>2</sub>.

Posteriormente, Jacobs et al. [75] propusieron un mecanismo de reacción más detallado vía formiato superficial (Esquema 1.2) que involucra: (a) inserción del CO a un grupo OH puenteado, localizado en la superficie de ceria parcialmente reducida (i.e., Ce<sup>3+</sup>), (b) resultando en la formación de formiato por la reacción entre CO y OH, (c) difusión del formiato hacia la interface metal-ceria, (d) extracción del H del formiato por el metal, (e) produciendo un carbonato monodentado (o hidroxicarbonato) en la superficie de óxido de cerio adyacente al metal (por asistencia de un grupo OH) y 2 H sobre la superficie metálica, y (f) descomposición del carbonato monodentado hacia CO<sub>2</sub>(g) y liberación del H<sub>2</sub>(g) desde

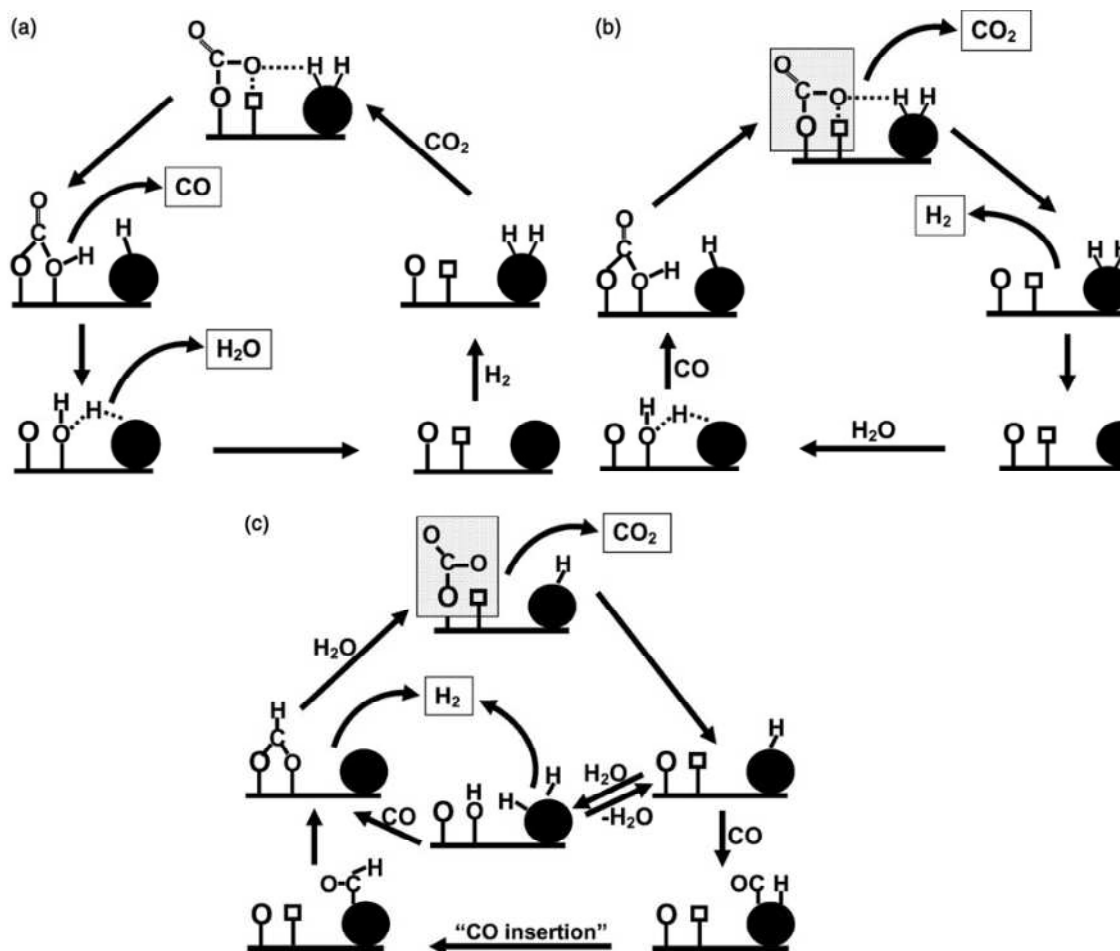
la superficie de la partícula metálica.

Burch [6] por su parte propuso un mecanismo “carbonato/carboxilato” tanto para la reacción de WGS como su reversa (RWGS), Esquema 1.3 (a) y (b), donde se muestra la importancia de los carbonatos y/o carboxilatos como intermediarios de reacción. Por otra parte, el mecanismo “universal” que propone Burch, Esquema 1.3 (c) plantea que el formiato posiblemente se produzca más fácilmente al tener primero la inserción del CO en el catalizador a través del metal para luego reaccionar con un OH y finalmente formar el formiato en la superficie del soporte, a pesar de que tales formiatos también pueden obtenerse por inserción de CO con grupos OH de la superficie del óxido. Otro punto importante para destacar en el mecanismo “universal” propuesto, es el hecho de tener carbonato/carboxilato como especie superficial (al igual que se presenta en el mecanismo “carbonato/carboxilato” propuesto). Asimismo, el autor indica que aunque se tenga un mecanismo de reacción donde se formen formiatos, cualquiera de los pasos de reacción puede ser el paso limitante, tanto la descomposición del formiato o del carbonato/carboxilato.

En ese mismo trabajo, Burch [6] destaca que el punto clave para establecer un mecanismo de reacción para los catalizadores de WGS es que la naturaleza de los sitios



**Esquema 1.2.** Mecanismo de reacción vía formiato para la reacción de WGS sobre el catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> (tomado de ref. [75]).



**Esquema 1.3.** (a) Mecanismo "carbonato/carboxilato" para la reacción RWGS, (b) mecanismo "carbonato/carboxilato" para la reacción de WGS y (c) mecanismo "universal" para la reacción de WGS (tomado de ref. [6]).

activos superficiales del catalizador dependerá de las condiciones de reacción. Por lo tanto, a altas temperaturas, donde la desorción y/o descomposición de las especies formiatos y carbonatos será muy rápida, especialmente bajo una concentración alta de agua y bajo condiciones en las que la superficie del catalizador principalmente se encuentre en estado oxidado, el mecanismo de reacción dominante será el mecanismo redox. Sin embargo, a bajas temperaturas, donde las especies formiatos, carbonatos o carboxilatos tienen un tiempo de vida medio significativo en la superficie del catalizador, el paso de reacción limitante involucrará la formación o descomposición de una u otra de estas especies.

Adicionalmente, Meunier et al. [78-83] investigaron el mecanismo de reacción para la (R)WGS en catalizadores con alta actividad catalítica tales como,  $\text{Au/Ce(La)O}_2$ ,  $\text{Au/CeZrO}_4$  y  $\text{Pt/CeO}_2$ . Principalmente en su trabajo de revisión [83], los autores analizaron de forma crítica la evidencia experimental a favor y en contra del mecanismo asociativo que involucra

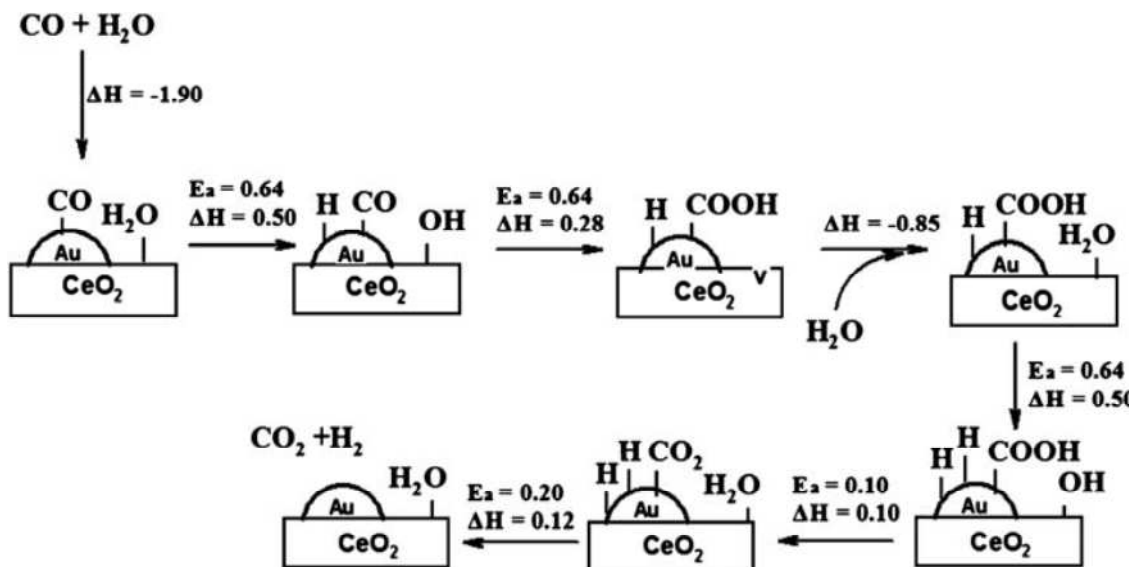


a especies formiatos como intermediarios clave. Los autores indicaron que los formiatos formados en la superficie de los soportes de catalizadores con alta actividad catalítica bajo condiciones de reacción (observados por IR y cuantificados por diferentes métodos) eran responsables de sólo un 10 a 15% del  $\text{CO}_2$  producido en la reacción de WGS. De allí concluyeron que no se puede considerar a los formiatos como los principales intermediarios de reacción en estos catalizadores. Sin embargo, en el caso de catalizadores con baja actividad catalítica, los formiatos observados por IR podrían ser el principal intermediario de reacción como lo reportaron Shido et al. sobre catalizadores de  $0.2\% \text{Rh}/\text{CeO}_2$  [76,77]. Finalmente, concluyeron que no existe evidencia experimental inequívoca que permita afirmar de forma concluyente una ruta para la reacción de WGS sobre los catalizadores con alta actividad catalítica.

Por otra parte, Chen et al. [84] usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y análisis cinéticos, propusieron un nuevo mecanismo asociativo vía especies carboxilo para la reacción de WGS sobre catalizadores de  $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$ . Este mecanismo de reacción se detalla en el Esquema 1.4. Muchos de los pasos elementales propuestos en este mecanismo de reacción fueron estudiados por estos autores utilizando un clúster de Au soportado en  $\text{CeO}_2(111)$ . Así, Chen et al. [84] propusieron que se había encontrado que: (i) el agua puede disociarse fácilmente en la interface entre Au y  $\text{CeO}_2$ ; (ii) el  $\text{CO}_2$  se puede producir a través de dos etapas: el CO adsorbido en el clúster de Au reacciona con grupos OH activos del óxido de cerio para formar la especie carboxilo (COOH) y luego reacciona con OH para liberar  $\text{CO}_2$ ; y (iii) dos átomos de H adsorbidos se recombinan para formar  $\text{H}_2$  molecular en el clúster de Au. El análisis cinético realizado por estos autores muestran que el TOF del mecanismo asociativo vía carboxilo es consistente con la velocidad global de reacción, mientras que las velocidades de reacción mediante los mecanismos redox y asociativo vía formiato son mucho más lentas que la del mecanismo asociativo vía carboxilo.

Además, existen algunos trabajos basados principalmente en cálculos teóricos realizados por el grupo de Heyden [85,86]. El primero de estos trabajos [85] se realizó la del mecanismo asociativo vía carboxilo.

Además, existen algunos trabajos basados principalmente en cálculos teóricos realizados por el grupo de Heyden [85,86]. El primero de estos trabajos [85] se realizó teniendo como objetivos principales: (1) plantear un modelo “realista” para la superficie del catalizador de Pt/ceria bajo condiciones de reacción (WGS) y (2) estudiar las interacciones



**Esquema 1.4.** Mecanismo de reacción vía carboxilo para la reacción de WGS sobre el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>(111) (tomado de ref. [84]).

de las especies O, H y CO con la superficie de dicho catalizador modelo (Pt/CeO<sub>2</sub> (111)) [85].

Como resultado, los autores encontraron que, bajo temperaturas de reacción (400-600 K) y presiones parciales de H<sub>2</sub> y CO típicas de condiciones de reacción, era más probable que un átomo de hidrógeno se adsorbiera en el límite de las tres fases (Pt, ceria y fase gas) que una molécula de CO. Los autores estudiaron también el efecto de los átomos de hidrógeno coadsorbidos en la superficie de óxido de cerio (óxido de cerio superficie hidroxilada). Concluyeron que la presencia de átomos de H adsorbidos puede cambiar considerablemente el comportamiento redox de la superficie del óxido de cerio en un ambiente reductor porque puede desestabilizar los grupos de vacantes de oxígeno a temperaturas relativamente bajas (400-700 K). Sin embargo, la presencia de moléculas de CO coadsorbido en el clúster de Pt probablemente puede compensar este efecto desestabilizador.

En el segundo artículo, S. Aranifard et al. [86] propusieron un mecanismo de reacción para la WGS sobre catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>, utilizando la teoría funcional de la densidad para el modelado microcinético. El análisis de un modelo basado en parámetros microcinéticos obtenidos a partir de primeros principios sugiere que tanto el mecanismo de reacción vía redox como el asociativo vía carboxilo con la regeneración redox" podrían operar sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>. Además, los autores indicaron que sólo unos pocos átomos de Pt en la interface se encuentran activos catalíticamente a bajas temperaturas por la fuerte adsorción de CO y que es difícil la rotura del enlace interfacial O-H debido a la

alta reducibilidad de la ceria. Los autores también resaltaron que los sitios en la interfaz Pt-ceria son entre 2 a 3 órdenes de magnitud más activos que sitios de la superficie plana Pt(111) y de una con escalones. Por lo tanto, es la interfaz entre el Pt y la ceria lo que hace que este catalizador sea altamente activo frente a la reacción de WGS. En otras palabras, sugirieron que la alta actividad de los sitios de la interfaz Pt-CeO<sub>2</sub> se origina a partir de una mejora significativa de la activación del agua y de la disociación de ésta en las vacantes de oxígeno interfaciales.

En definitiva, se desprende que no existe consenso en la literatura sobre cuál o cuáles son los mecanismos de reacción predominantes en catalizadores de MN, en particular para platino soportado en óxidos reducibles como la ceria. Esto lleva a plantear la necesidad de realizar estudios detallados mediante técnicas de espectroscopias en modo *in situ* y *operando* con el objetivo de ganar información sobre los intermediarios y posibles mecanismos de reacción con el fin último de encontrar correlaciones entre estructura y reactividad que permitan un desarrollo “inteligente” de nuevos y mejores materiales catalíticos.

### 1.6 Objetivos de la tesis

De todo lo anteriormente expuesto, el énfasis de tesis ha sido el estudio de un conjunto de catalizadores basados en CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empleando platino como función metálica, mediante la evaluación de su desempeño catalítico en la reacción de WGS y la búsqueda de relaciones entre sus propiedades ácido-base y redox, a través de una caracterización exhaustiva tanto en condiciones *in situ* como así también *operando*, y la actividad catalítica observada.

En particular, los objetivos específicos planteados han sido:

- La preparación de soportes basados en óxidos de cerio modificados con niobio. Se propuso explorar la interacción entre estos dos óxidos realizando dos clases de preparaciones como son, la coprecipitación de ceria y niobia en diferentes proporciones (relación molar CeO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 95/5, 90/10 y 33/67) y la impregnación de ceria con niobia para diferentes valores de monocapa teórica de niobia (entre 0.25 y 1 de monocapa, considerando para el cálculo de monocapa teórica de niobia un valor igual a 4 at Nb/nm<sup>2</sup> CeO<sub>2</sub>).
- La incorporación de platino como fase metálica a un grupo escogido de soportes de ceria modificados con niobio. Se propuso utilizar como único método de incorporación

de la fase metálica la adsorción iónica de un precursor de platino libre de cloro. Esto, con el objetivo de conseguir altas dispersiones del metal libre de posibles venenos (Cl<sup>-</sup>) que puedan afectar el posterior desempeño catalítico.

- La caracterización exhaustiva, tanto de los soportes de ceria modificada con niobia como de los catalizadores de platino soportados en CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, evaluando principalmente: la textura, morfología, interacción metal-soporte, acidez-basicidad y propiedad redox. Asimismo, se analizó el comportamiento fisicoquímico de los soportes y catalizadores frente a los reactivos y productos de la reacción de WGS.
- La evaluación del desempeño catalítico de la familia de catalizadores preparados bajo condiciones de proceso para WGS empleando mezclas multigases (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>). Esto incluyó desde el estudio del desempeño catalítico previo frente a la reacción de WGS teniendo como mezcla reaccionante sólo los reactivos hasta una mezcla equivalente a condiciones pseudo-reales (salida de un reformador de alcoholes diluida) sobre un conjunto cuidadosamente seleccionado de esa familia de catalizadores.
- La evaluación y contraste de la información de los diferentes posibles intermediarios de reacción realizando estudios por espectroscopia infrarroja en modo transmitancia (FTIR) y de reflectancia difusa (DRIFT) incluyendo la operación *in situ* y *operando* para estados pseudo-estacionario, y la utilización de la metodología de Espectroscopia de Excitación Modulada por concentración de los reactivos (c-MES, *concentration-modulated excitation spectroscopy*).

## 1.7 Referencias

1. D.L. Trimm, Appl. Catal. A Gen. 296 (2005) 1.
2. S. Matsumoto, Catal. Today 90 (2004) 183.
3. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1 (2001) 5.
4. L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 267.
5. C. Wheeler, A. Jalan, E.J. Klein, S. Tummala, L.D. Schmidt, J. Catal. 223 (2004) 191.
6. R. Burch, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 5483.
7. C. Ratnasamy, J.P. Wagner, Catal. Rev. 51 (2009) 325.
8. N.E. Amadeo, M.A. Laborde, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995) 949.
9. A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, Catal. Today 123 (2007) 224.
10. O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, Catal. Today 137 (2008) 29.

11. I.D. González, R.M. Navarro, W. Wen, N. Marinkovic, J.A. Rodríguez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 149 (2010) 372.
12. J.A. Francesconi, M.C. Mussati, P.A. Aguirre, *J. Power Sources* 173 (2007) 467.
13. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.* 4 (2003) 215.
14. D. Chiavassa, F. Marino, Equilibrio químico de multicomponentes en multiple fases, Informe Interno-Derliq/603 (1989).
15. W.R. Smith, R.W. Missen, *J. Chem. Eng.* 46 (1982) 269.
16. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, 1977.
17. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
18. A. Venugopal, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A Gen.* 245 (2003) 137.
19. Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* 80-310 (2003) 935.
20. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Appl. Catal. A Gen.* 252 (2003) 385.
21. A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A Gen.* 245 (2003) 149.
22. Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopolous, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 41.
23. V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Appl. Catal. A Gen.* 270 (2004) 135.
24. J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Appl. Catal. A Gen.* 259 (2004) 121.
25. G. Jacobs, P.M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *Appl. Catal. A, Gen.* 262 (2004) 177.
26. G. Jacobs, S. Ricote, P.M. Patterson, U.M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, B.H. Davis, *Applid. Catal. A Gen.* 292 (2005) 229.
27. D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J. M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22553.
28. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* 112 (2006) 49.
29. X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 69.
30. W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 2285.
31. D.C. Grenoble, M.M. Estadt and D.S. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.
32. Y. Lei, N.W. Cant, D.L. Trimm, *Catal. Lett.* 103 (2005) 133.
33. M. Boudart, *Chem. Rev.* 95 (1995) 661.
34. H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 179.

- 
35. M.J. Vecchiotti, Catalizadores de Oro y de Platino Soportados en Óxidos Mixtos de Ce-Ga para la Purificación de Hidrógeno por la Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2013.
  36. R. Herz, S. Jeffrey, *J. Catal.* 94 (1985) 166.
  37. J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1993) 61.
  38. J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ.* 4 (1994) 105.
  39. T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 107.
  40. M. Boaro, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 272.
  41. W. Ruettinger, X.S. Liu, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 135.
  42. J.M. Zalc, V. Sokolovskii, D.G. Loffler, *J. Catal.* 206 (2002) 169.
  43. S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 303 (2006) 35.
  44. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ionnides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.
  45. M.A. Duarte de Farias, P. Bargiela, M.G. Rocha, M.A. Fraga, *J. Catal.* 260 (2008) 93.
  46. I. Nowak, M. Ziolk, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603.
  47. K. Tanabe, *Catal. Today* 78 (2003) 65.
  48. J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Catal. Today* 8 (1990) 37.
  49. J.M. Jehng, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7373.
  50. J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Wachs, *J. Catal.* 135 (1992) 186.
  51. I.E. Wachs, J.M. Jehng, G. Deo, H. Hu, N. Arora, *Catal. Today* 28 (1996) 199.
  52. G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 323.
  53. I. Sobczak, J. Goscińska, M. Ziolk, J. Grams, C. Verrier, P. Bazin, O. Marie, M. Daturi, *Catal. Today* 114 (2006) 281.
  54. J. Goscińska, M. Ziolk, E. Gibson, M. Daturi, *Catal. Today* 152 (2010) 33.
  55. J. Goscińska, M. Ziolk, E. Gibson, M. Daturi, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 49.
  56. P. Marques, N.F.P. Ribeiro, M. Schmal, D.A.G. Aranda, M.M.V.M. Souza, *J. Power Sources* 158 (2006) 504.
  57. S. Guerrero, J.T. Miller, E.E. Wolf, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 27.
  58. K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 153.
  59. J.G. Thompson, L.R. Withers, F.J. Brink, *J. Solid State Chem.* 143 (1999) 122.
  60. F. Vullum, T. Grande, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1061.

- 
61. F. Vullum, T. Grande, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5434.
  62. E. Ramírez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 193.
  63. E. Ramírez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, D. Chadwick, *Catal. Today* 78 (2003) 433.
  64. R. Brayner, D. Ciuparu, M. da Cruz, F. Fiévet, F. Verduraz, *Catal. Today* 57 (2000) 261.
  65. T. Negas, R.S. Roth, C.L. McDaniel, H.S. Parker, C.D. Olson, *Mat. Res. Bull.* 12 (1977) 1161.
  66. D. Stosic, S. Bennici, V. Rakic, A. Auroux, *Catal. Today* 192 (2012) 160.
  67. M.V. Martínez-Huerta, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18708.
  68. M.V. Martínez-Huerta, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11441.
  69. M.V. Martínez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Catal.* 225 (2004) 240.
  70. C.M. Kalamaras, I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11595.
  71. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10398.
  72. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 252 (2003) 107.
  73. G. Jacobs, S. Khalid, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 268 (2004) 255.
  74. G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499.
  75. G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 333 (2007) 192.
  76. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71.
  77. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
  78. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, *Appl. Catal. A Gen.* 289 (2005) 104.
  79. F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.* 252 (2007) 18.
  80. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, *Catal. Today* 126 (2007) 143.
  81. F.C. Meunier, G. Yablonsky, D. Reid, S.O. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, M. Lazman,

- Catal. Today 138 (2008) 216.
82. F.C. Meunier, Catal. Today 155 (2010) 164.
83. R. Burch, A. Goguet, F.C. Meunier, Appl. Catal. A Gen. 409-410 (2011) 3.
84. Y. Chen, H. Wang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, Faraday Discuss. 152 (2011) 121.
85. S. Aranifard, S.Ch. Ammal, A. Heyden; J. Phys. Chem. C 116 (2012) 9029.
86. S. Aranifard, S.Ch. Ammal, A. Heyden; J. Catal. 309 (2014) 314.



# Capítulo 2

---

Preparación y caracterización de  
soportes de óxido de cerio modificados  
con niobio

## 2.1 Introducción

Como se mencionara en el capítulo anterior, los catalizadores de metales nobles soportados en ceria han mostrado ser altamente activos para la reacción de WGS. En particular el platino ha revelado ser uno de los metales nobles no sólo más activo si no más estable que otros como, por ejemplo, el oro que tiende a sinterizarse bajo condiciones de reacción [1-6]. Sin embargo, existen algunas características deseables de ser mejoradas en los catalizadores de Pt soportados en ceria como: el aumento de la actividad catalítica y la estabilidad, principalmente aquella que afecta o se relaciona con el soporte.

Asimismo, existe un consenso en la literatura respecto del impacto del soporte sobre la actividad que presentan los catalizadores de MN sobre óxidos reducibles frente a la WGS. La importancia de estos soportes se ha relacionado a que cualquiera sea el mecanismo preponderante bajo el cual operen estos catalizadores (redox o asociativo), el soporte está directamente involucrado en las etapas que pueden controlar la velocidad de reacción [1,7].

Otro aspecto importante a considerar sobre el desempeño catalítico de los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> en la reacción de WGS son los fenómenos de desactivación que se presentan en estos sistemas. Se han postulado tres posibles causas de desactivación: i) disminución de la dispersión de la fase metálica [8], ii) (sobre)reducción irreversible del soporte [9], o iii) adsorción de venenos sobre la fase activa o el soporte [10,11]. Así, se ha realizado el dopaje de la ceria con diferentes óxidos metálicos, por ejemplo: Zr, Yb, Gd, Mg, La y V, entre otros [12-14], para desarrollar catalizadores con mejores desempeños. Se ha sugerido que con dicho dopaje puede mejorarse la reducibilidad del soporte y, en algunos casos, menguar el posible envenenamiento por especies (bi)carbonatos.

En particular, el niobio surge como un posible modificador de la ceria por las razones esgrimidas a continuación. Por un lado, dopar ceria con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un óxido ácido, puede impactar sobre la basicidad del soporte, como propusieron Duarte de Farias et al. [14] al dopar Pt/CeO<sub>2</sub> con vanadia. Por lo tanto, es previsible que este incremento de la acidez acarree una mejora en términos de estabilidad al evitar el envenenamiento por especies carbonáceas adsorbidas en la superficie del soporte bajo condiciones de reacción. Por otro lado, la interacción entre Nb y Ce son susceptibles de ser logradas en materiales estructurados a nivel nanométrico, como se mostró que ocurre con sistemas

como V/CeO<sub>2</sub> [15-17], y bajo condiciones reductoras, típicas de los procesos de purificación de hidrógeno, como lo es la reacción de WGS. De la misma forma, como lo informaran Stosic et al. [18] al tener ceria modificada con niobia tanto las propiedades ácido-base como redox se modifican.

De este modo, en este Capítulo se reportan la preparación y caracterización química y estructural de los soportes obtenidos, así como los resultados del estudio de las propiedades ácido-base y redox de los soportes de ceria y ceria modificada con niobio.

Una descripción detallada de las diferentes técnicas, sus fundamentos y equipos empleados se presenta en el Anexo 1 de la presente tesis.

## **2.2 Experimental**

### **2.2.1 Preparación de Soportes**

Se prepararon óxidos coprecipitados de Ce-Nb y óxidos obtenidos por impregnación de ceria con Nb a partir de los siguientes precursores: NH<sub>4</sub>NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.99%), HNO<sub>3</sub> 65%p/v (Merck), NH<sub>4</sub>OH 50%p/v (Merck), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>• 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.99%). En todos los casos se empleó agua desionizada 18 MΩ.

#### **2.2.1.1 Soportes Coprecipitados**

Se prepararon óxidos puros de cerio(IV) y niobio(V), y compuestos de cerio(IV)/niobio(V) por coprecipitación inversa basándose principalmente en las referencias [19-21]. Para la obtención de los óxidos compuestos se fijaron relaciones molares de CeO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 95/5, 90/10 y 33/67 (de aquí en adelante, Ce95Nb5, Ce90Nb10 y Ce33Nb67, respectivamente). Se emplearon soluciones de nitrato de cerio (0.24 M) y de niobato oxalato de amonio (0.15 M). Dichas soluciones se prepararon por disolución de los respectivos precursores en solución acuosa y, en particular, la solución de niobato oxalato de amonio se calentó a 333 K antes del enrase para facilitar la disolución de esta sal. Para la preparación de los materiales compuestos se mezclaron alícuotas de cada una de estas soluciones en las proporciones deseadas. No obstante, primero se reguló el pH de la alícuota de solución de nitrato de cerio a pH ~ 0 mediante la adición de HNO<sub>3</sub> 65%p/v para evitar la precipitación de oxalato de cerio al combinar ambas alícuotas. Luego, la solución conteniendo ambos precursores fue adicionada a

temperatura ambiente mediante una bomba peristáltica ISMATEC modelo C.P. 78023-02 (caudal =  $4.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) sobre  $375 \text{ cm}^3$  de una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con pH inicial 10, con el objeto de obtener lotes de aproximadamente 10 g de cada soporte. Durante la adición de los cationes, la agitación fue vigorosa y el pH se mantuvo constante a 8.5 mediante el agregado de solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (50 %p/v). Finalizada la adición de los cationes, cada suspensión se dejó bajo agitación durante 30 min y 12 h en reposo. Los sólidos suspendidos se separaron mediante centrifugación y se lavaron 5 veces con agua desionizada en una relación aproximada de  $15 \text{ cm}^3$  agua/g soporte. Finalmente, los sólidos precipitados se secaron en una estufa a 393 K durante toda la noche.

Todos los soportes se calcinaron a 723 K durante 4 h ( $2 \text{ K min}^{-1}$ ) en un reactor tubular de vidrio bajo flujo pasante de  $\text{O}_2(20\%)/\text{Ar}$  ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , 10 g soporte). Asimismo se utilizó como referencia  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hidratado suministrado por la Compañía Brasileira de Metalurgia y Minería (CBMM). Dicho óxido fue sometido al mismo tratamiento de calcinación que los soportes coprecipitados, denominado de aquí en adelante  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -CBMM.

### 2.2.1.2 Soportes Impregnados

Se preparó un lote de ceria siguiendo el procedimiento de precipitación inversa antes descrito. Diferentes fracciones de este lote fueron impregnadas con cargas de niobia variables para obtener desde 0.25 hasta 1.00 monocapa teórica de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (considerando para el cálculo de monocapa teórica 4 átomos de Nb por  $\text{nm}^2$   $\text{CeO}_2$  [19,22,23]). Para esto, un sublote de ceria (40 g) se impregnó por humedad incipiente con una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [0.3 M] (preparada de forma idéntica a la utilizada para el procedimiento de coprecipitación inversa) para obtener 0.25 monocapa teórica de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . El material obtenido fue secado en aire a 393 K (12 h), luego se homogeneizó para separar 10 g que fueron calcinados de forma idéntica a los óxidos coprecipitados, denominándose el material resultante  $\text{Nb}(0.25)\text{Ce}$ . Los 30 g restantes de la ceria impregnada con Nb y secada, se impregnaron sucesivamente con mayores cargas de niobio siguiendo el procedimiento descrito para obtener, luego de la calcinación (723 K, 4h), fracciones de 10 g de óxidos compuestos con 0.50, 0.75 y 1.00 monocapa teórica de niobia (denominados  $\text{Nb}(0.50)\text{Ce}$ ,  $\text{Nb}(0.75)\text{Ce}$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ , respectivamente).

### 2.2.2 Métodos y técnicas de caracterización

#### Superficie específica

El área superficial específica de los diferentes soportes se midió mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno, Brunauer-Emmett-Teller a 77 K ( $S_{\text{BET}}$ ) utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Se emplearon 200 mg de muestra que fueron previamente desgasadas a 473 K durante 4 h.

#### Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)

Se analizó el porcentaje de Nb, Ce por medio de ICP-AES en un equipo Iris Intrepid de Thermo Elemental, en las muestras  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ .

#### Difracción de Rayos X (XRD)

Se empleó un equipo de difracción de polvos Shimadzu XD-D1 para obtener los difractogramas de los diferentes soportes utilizando  $\text{Cu K}\alpha$  y realizando el barrido de  $2\theta$  entre  $20^\circ$ - $70^\circ$  (paso:  $2^\circ$ , tiempo de acumulación por paso: 1 min).

#### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$  fueron investigadas mediante microscopía electrónica empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) modelo JEOL JEM-2010F con un cañón de electrones de emisión de campo y un voltaje de aceleración de 200 KV. Se operó en modo de alta resolución (HRTEM) y de campo oscuro en modo de barrido (HAADF-STEM). La resolución estructural en modo HRTEM del equipo es de 0.19 nm mientras que la sonda empleada en STEM fue de 0.5 nm. Se empleó un espectrómetro de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) en modo STEM para estudiar la nanoestructura del óxido coprecipitado e impregnado.

#### Adsorción de $\text{CO}_2$ seguida por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para investigar las propiedades acido-base de los materiales, se empleó  $\text{CO}_2$  como molécula sonda. La formación de las especies (bi)carbonatos  $[(\text{H})\text{CO}_3^-]$  fue estudiada por medio de espectroscopia infrarroja en modo de transmitancia. Se prepararon pastillas autosoportadas de los óxidos (30 mg,  $5 \text{ ton cm}^{-2}$ , diámetro de la pastilla = 13 mm) que se colocaron en una celda Pyrex de transmitancia equipada con

ventanas refrigeradas de NaCl. La celda se conectó a un sistema convencional de vacío (presión de base =  $1 \times 10^{-4}$  Torr) equipado con un distribuidor de gases (mayor detalle del sistema utilizado en el Anexo 1, sección A1.8.1). Se colectaron espectros en modo de transmitancia promediando 100 scans a  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolución, empleando un espectrofotómetro FTIR Nicolet Magna 550 equipado con un detector MCT. Cada muestra fue sometida al siguiente pretratamiento de limpieza: i) calentamiento bajo flujo de  $\text{H}_2$  ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) desde temperatura ambiente hasta 723 K ( $10 \text{ K min}^{-1}$ ) manteniéndolo bajo flujo de  $\text{H}_2$  a esta temperatura por 15 min, ii) evacuación (15 min) seguida de oxidación bajo flujo de  $\text{O}_2$  ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a la misma temperatura (15 min), iii) enfriamiento bajo flujo de  $\text{O}_2$  hasta 398 K y, luego, bajo evacuación hasta temperatura ambiente. Se admitió  $\text{CO}_2$  a 298K, incrementando la presión desde 30 hasta 760 Torr. Posteriormente se evacuó la celda ( $10^{-4}$  Torr) por 10 min a 298 K y por último se realizó una desorción a temperatura programada (TPD) bajo flujo de He ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) en el caso de las muestras coprecipitadas y bajo vacío ( $10^{-4}$  Torr) en el caso de las muestras impregnadas, hasta 723 K con una rampa de calentamiento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Todos los espectros y absorbancias integradas fueron corregidos por la sustracción del espectro de la muestra limpia, por el  $S_{\text{BET}}$  del soporte y el peso de cada pastilla, a no ser que se especifique lo contrario.

### **Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)**

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Se trabajó con ánodo de Al  $K\alpha$  (Energía de excitación 1486.6 eV) operado a 200 W con una energía de paso de 30 eV. La presión durante la medida fue menor a  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Las muestras fueron molidas en mortero, pastilladas y luego soportadas sobre un portamuestras de acero inoxidable que se introdujo en una cámara de pretratamiento anexa a la cámara del analizador.

Cada muestra fue sometida al siguiente procedimiento dentro de la cámara de pre-tratamiento del equipo de XPS: i) oxidación en  $\text{O}_2(5\%)/\text{Ar}$  a 673 K (10 min), ii) reducción en  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$  a 673 K (20 min), iii) oxidación en  $\text{O}_2(5\%)/\text{Ar}$  a temperatura ambiente (10 min), y iv) oxidación en  $\text{O}_2(5\%)/\text{Ar}$  a 673 K (10 min), con un flujo de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y rampa de calentamiento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  para todos los tratamientos. Luego de cada tratamiento se registraron las siguientes señales: C1s, O1s, O2s (Ce5p), Ce3d, Nb3d

(Ce4p), y Nb3p.

La escala de energía de enlace se calibró respecto del pico de C1s a 285 eV, el cual fue tomado al principio y al final de cada lectura. Las energías de enlace reportadas tienen una precisión de  $\pm 0.2$  eV para todas las señales y todas las muestras, exceptuando la señal de Nb3d para la muestra Nb(0.25)Ce donde, por el bajo contenido de niobia, se tuvo una precisión de  $\pm 0.3$  eV. Los espectros fueron procesados usando el paquete de software CasaXPS versión 2.3.15 (Computer aided surface analysis for X-ray Photoelectron Spectroscopy, Casa Software Ltd., UK).

Los picos de cada espectro se trataron sustrayendo una línea de base tipo Shirley y ajustando los picos con una función suma de curvas Lorentziana y Gaussiana (30 y 70%, respectivamente). Las áreas de los picos obtenidas a partir de los ajustes fueron corregidas por los factores de transmisión, RFP (factor de sensibilidad relativa o Factor de Scofield), y MFP (camino libre medio de los electrones o profundidad de escape), utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS. Asimismo se calculó la composición relativa en la superficie usando las relaciones de las áreas integradas corregidas de las diferentes señales de XPS.

### **Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)**

Las medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) se realizaron en la Universidad de Cádiz (UCA) mediante análisis termogravimétrico con una termobalanza TA, modelo Q-600. Se utilizaron 100 mg de cada muestra. Las muestras fueron pretratadas secuencialmente como sigue: i) reducción bajo corriente de H<sub>2</sub>(5%)/Ar desde 298 hasta 723 K manteniéndolas a esta última temperatura por 10 min (10 K min<sup>-1</sup>), ii) barrido bajo flujo de He a 723 K por 10 min, iii) oxidación bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He durante 10 min a 723 K seguido de enfriamiento hasta 473 K, y iv) barrido con He a 473 K (10 min). Las medidas de pérdida de peso se realizaron bajo H<sub>2</sub>(5%)/Ar desde 473 a 723 K en escalones de 100 K, permaneciendo 1 h a cada temperatura (10 K min<sup>-1</sup>). Finalmente, a 723 K, la celda se barrió con He (10 min) y se cambió la alimentación a flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He durante 1 h. Los caudales de cualquiera de los gases, o mezclas de ellos, fueron iguales a 60 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> en todos los casos.

---

**Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> o CO (TPR-H<sub>2</sub> o TPR-CO, respectivamente)**

Se estudió la reducibilidad de los materiales mediante experimentos de reducción a temperatura programada utilizando como agentes reductores hidrógeno o monóxido de carbono. Se empleó espectrometría de masas para la detección de los productos en fase gas y espectrofotometría de infrarrojo para el seguimiento de la señal de IR de Ce<sup>3+</sup>, como se detalla a continuación.

***Espectrometría de masas (MS)***

Estas medidas se realizaron en un dispositivo experimental de la Universidad de Cádiz (descrito en el Anexo 1, sección A1.6), y se llevaron a cabo por la autora en una estancia en la UCA. Se utilizaron 200 mg de cada muestra en un reactor de cuarzo en forma de U y los gases a la salida se analizaron con un espectrómetro de masas cuadrupolar Pfeiffer Thermostar GSD301T1. Los materiales fueron pretratados con la siguiente secuencia: i) oxidación bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He desde 298 K hasta 723 K, manteniéndolo durante 10 min a esta última temperatura, ii) enfriamiento hasta 398 K bajo la mezcla oxidante, y iii) pasaje de He puro (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) durante 10 min. Los experimentos de TPR-H<sub>2</sub> o TPR-CO se realizaron bajo flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) o CO(5%)/He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), respectivamente, llevando a cabo dos ciclos sucesivos de reducción con una etapa de oxidación intermedia: (1) reducción desde 398 K hasta 723 K a 10 K min<sup>-1</sup>(primer ciclo) seguido de una reoxidación idéntica al primer pretratamiento realizado, y (2) reducción desde 398 K hasta 973 K. Los caudales de los gases o mezclas, fueron iguales a 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> en todos los casos.

***Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR)***

Se empleó el mismo equipamiento y pretratamiento detallado en el estudio de la adsorción de CO<sub>2</sub>. Después del pretratamiento, se admitió una corriente de H<sub>2</sub> puro (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) o CO(1%)/He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) y la temperatura de la celda se incrementó desde 298 K hasta 723 K a una velocidad de calentamiento de 10 o 4 K min<sup>-1</sup> (TPR-H<sub>2</sub> o TPR-CO, respectivamente). Durante el calentamiento en atmósfera reductora, se adquirieron espectros IR en modo transmitancia promediando 100 scans y a una resolución de 4 o 0.5 cm<sup>-1</sup> (para TPR-H<sub>2</sub> o TPR-CO, respectivamente). Es de destacar que en el caso de TPR-CO la menor resolución instrumental (mayor resolución espectral) es



necesaria puesto que la señal de CO gaseoso [ $\nu(\text{CO})$  2170-2116  $\text{cm}^{-1}$ ] se solapa con la banda atribuida a la transición electrónica prohibida  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de los iones  $\text{Ce}^{3+}$  [24,25].

Todos los espectros y absorbancias integradas fueron corregidos por la  $S_{\text{BET}}$  del material y el peso de cada pastilla, a no ser que se especifique lo contrario.

### 2.2.3 Gases

Todos los gases empleados en los diferentes experimentos y tratamientos antes mencionados fueron gases de calidad certificada, grado de calidad 5.0.

Respecto a los experimentos realizados en IR, el contenido de sus impurezas se controló a través de un sistema de purificación para evitar señales espurias en los espectros, provenientes de algunas impurezas o contaminantes ocasionales. Cualquiera de los gases utilizados se hizo pasar por una trampa de tamiz molecular (Molindicator, 3 Å, Fisher Co.) para eliminar trazas de agua. Los gases  $\text{H}_2$ , CO y  $\text{CO}_2$ , atravesaron una trampa (cada uno) para retener oxígeno. Las trampas para retener oxígeno son de dióxido de manganeso soportado en pellets de alúmina. Por su parte, gases tales como CO y  $\text{O}_2$  necesitan ser purificados de cualquier vestigio de  $\text{CO}_2$ . La trampa para retener dióxido de carbono fue Ascarita®, que es el nombre comercial de un producto que consta esencialmente de NaOH sobre asbesto.

## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Caracterización química y estructural

Las características texturales y estructurales, así como la composición nominal de los soportes, y el porcentaje de Nb obtenido mediante el análisis de ICP-AES sobre la muestra coprecipitada Ce95Nb5 y la impreganda Nb(1.00)Ce (valores en paréntesis) se resumen en la Tabla 2.1. Los resultados de ICP-AES muestran que los contenidos de niobia son aproximadamente un 35% menor a los valores teóricos esperados en cualquiera de los casos analizados, es decir, muestra coprecipitada e impregnada. Esto permite descartar cualquier problema asociado a la coprecipitación, por el contrario, sugiere que todo el niobio ha sido coprecipitado junto a la ceria. Por consiguiente la incongruencia puede deberse a un mayor grado de hidratación de la sal de niobio, la cual es fuertemente higroscópica y fue empleada sin tratamiento previo a su pesada.

Con relación a las características estructurales, tanto los materiales

**Tabla 2.1. Composición, estructura y morfología de los sólidos puros, coprecipitados e impregnados, calcinados a 723 K**

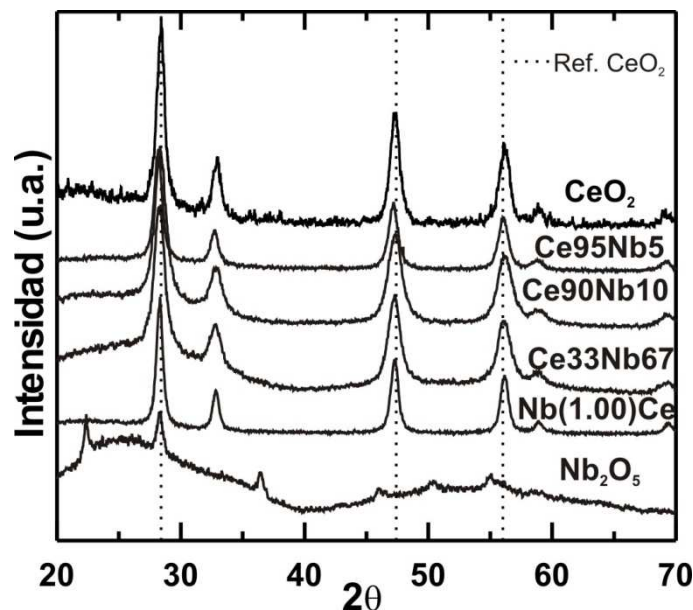
Código	CeO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol/mol)	Nb <sup>c</sup> (%p/p)	S <sub>BET</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Vp <sup>e</sup> (cm <sub>3</sub> /g)	Dp <sup>f</sup> (Å)	Fase Cristalina
CeO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	100/0	0	67	0.181	110	Fluorita
Ce95Nb5	95/5	5.25 (3.40 <sup>g</sup> , 3.95 <sup>h</sup> )	71	0.192	109	Fluorita
Ce90Nb10	90/10	10.2	69.	n.d.	n.d.	Fluorita
Ce33Nb67	33/67	53	51	n.d.	n.d.	Fluorita
CeO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	100/0	0	57	0.144	101	Fluorita
Nb(0.25)Ce	99.2/0.8	0.87	58	0.148	100	n.d.
Nb(0.50)Ce	98.4/1.6	1.72	57	0.145	102	n.d.
Nb(0.75)Ce	97.6/2.4	2.54	54	0.144	105	n.d.
Nb(1.00)Ce	96.7/3.3	3.35 (2.10 <sup>g</sup> , 1.41 <sup>h</sup> )	52	0.142	109	Fluorita
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0		6	n.d.	n.d.	Hexagonal
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CBMM	0		120	n.d.	n.d.	n.d.

<sup>a</sup> CeO<sub>2</sub> referencia materiales coprecipitados; <sup>b</sup> CeO<sub>2</sub> referencia materiales impregnados; <sup>c</sup> composición nominal; <sup>d</sup> superficie específica; <sup>e</sup> volumen de poro; <sup>f</sup> diámetro de poro; <sup>g</sup> valor determinado por el análisis de ICP-AES; y <sup>h</sup> valor determinado por estudio analítico EDS.

coprecipitados como los impregnados presentaron superficies específicas (S<sub>BET</sub>) moderadas y cercanas a la del óxido de cerio de referencia, en cada caso. Sólo se observa un decrecimiento de la S<sub>BET</sub> de aproximadamente el 25% para la muestra Ce33Nb67, respecto de CeO<sub>2</sub>. Esta variación de la S<sub>BET</sub> de CeO<sub>2</sub> modificado con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es consistente con las reportadas por Ramírez-Cabrera et al. [26,27]. No obstante, el volumen de poro (Vp) y el diámetro de partícula (ver Tabla 2.1) de los soportes no se vio modificado por la incorporación de niobia a la ceria, indicando que su morfología permaneció inalterada.

Respecto de la estructura de los óxidos, la Figura 2.1 muestra los difractogramas de algunas de las muestras sinterizadas. El difractograma de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostró un par de bandas anchas y de baja intensidad a aproximadamente 26 y 54 grados, sobre las cuales se observan picos a 22.4, 28.3, 36.5, 46.0, 50.5, 55.0 grados, que pueden ser asignados a la presencia de la fase hexagonal de la Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS 28-317) [28-30]. Según datos de la bibliografía [30], la fase hexagonal de la niobia (conocida también como TT) se produce a 773 K, lo cual explica el escaso nivel de cristalización logrado debido a la menor temperatura de calcinación empleada en este trabajo (723 K).

Los patrones de difracción de los materiales de ceria-niobia (coprecipitados e impregnados), presentaron sólo los picos característicos de la fase cristalina cúbica tipo



**Figura 2.1.** Patrones de difracción de rayos X de diferentes soportes

fluorita del  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 34-0394) [20]. Únicamente en los soportes con mayores cargas de niobio, óxidos coprecipitados  $\text{Ce}_{33}\text{Nb}_{67}$  y  $\text{Ce}_{90}\text{Nb}_{10}$ , se observa una banda ancha para bajos valores de  $2\theta$  ( $< 35$  grados), la cual es similar a la encontrada en la niobia pura. Al mismo tiempo no se detectaron los picos de la fase hexagonal de la niobia, lo que indica que la ceria ha sido capaz de evitar la formación de cristales de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (TT). Esta observación está en acuerdo con lo reportado por Stosic et al. [18] donde, a partir de la ausencia de fases cristalinas diferenciadas en muestras coprecipitadas de ceria-niobia (relación % p/p  $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ : 75/25, 50/50 y 25/75), sugirieron que la interacción entre la niobia y la ceria había sido capaz de modificar la cristalinidad del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

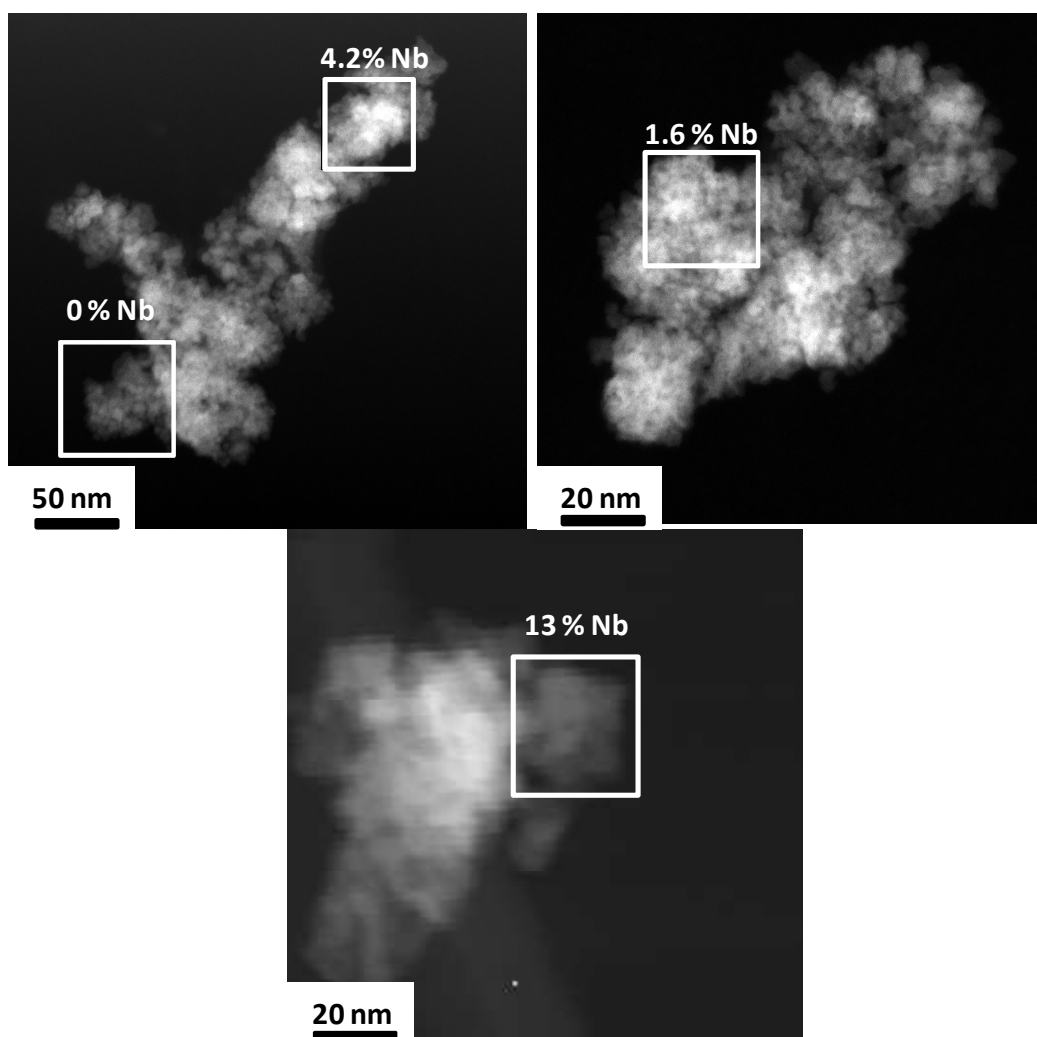
Por otra parte, en ninguno de estos materiales se detectó desplazamiento o ensanchamiento del pico de difracción correspondiente al plano (111) de la ceria, lo cual implica que los cationes  $\text{Nb}^{5+}$  no se incorporaron dentro de la estructura fluorita de la ceria, como es el caso de otros cationes (por ejemplo,  $\text{Zr}^{4+}$  [12]  $\text{Ga}^{3+}$  [20]).

Así, las observaciones anteriores son consistentes con la presencia de fases segregadas de ceria cristalina y niobia amorfa (o pequeños cristales altamente dispersos) en los materiales compuestos, ya sean éstos coprecipitados o impregnados.

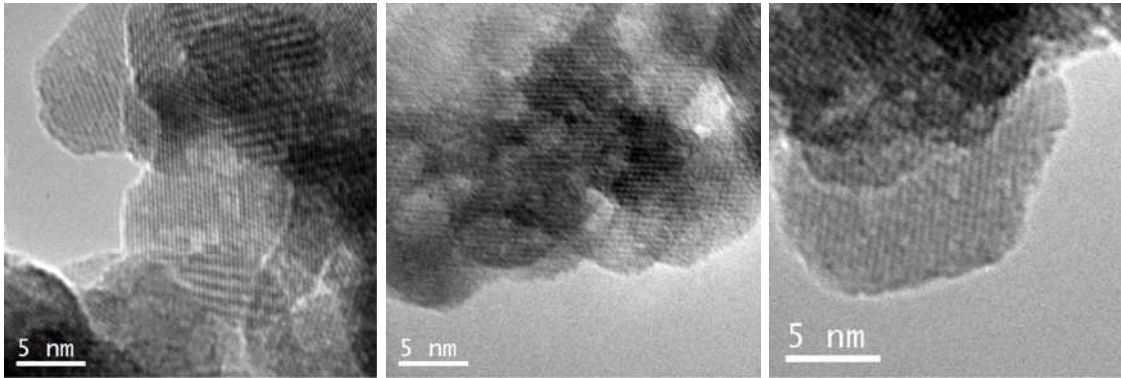
Para evaluar en mayor detalle la estructura de los soportes coprecipitados de Ce-Nb y de los óxidos de cerio impregnados con niobia, se realizó un estudio nanoestructural y nano-analítico mediante microscopía electrónica de transmisión en modo

HAADF-STEM sobre las muestras Ce95Nb5 y Nb(1.00)Ce. En la Figura 2.2 se muestran imágenes del mapeo de composición por EDS de Nb para la muestra Ce95Nb5. Las composiciones de Nb se encuentran entre 0 y 13 % at, esto podría indicar una distribución no homogénea –en la escala nanométrica- de niobia en el óxido coprecipitado Ce95Nb5.

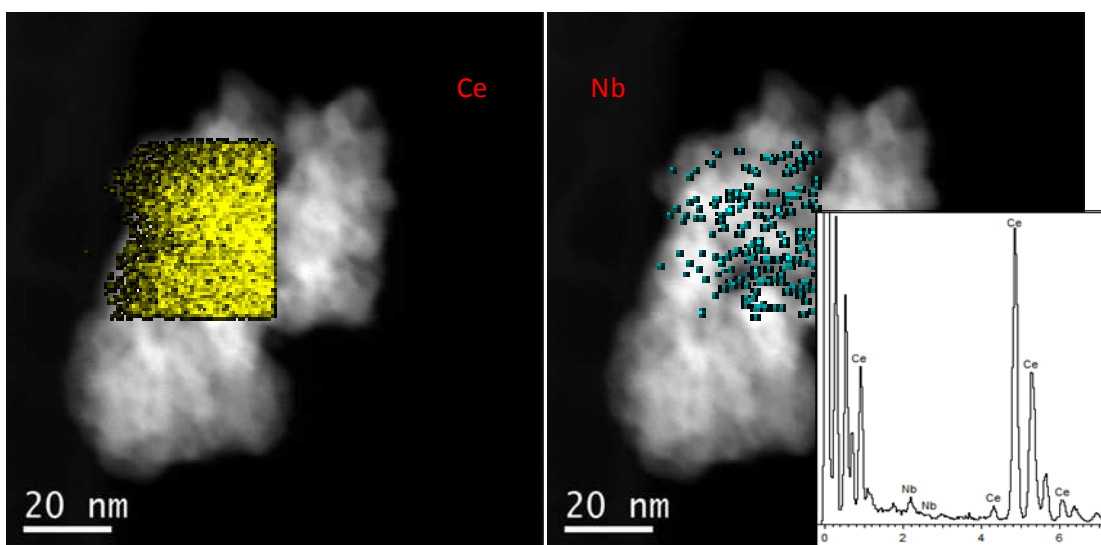
Por su parte, la Figura 2.3 muestra imágenes de HRTEM del soporte Nb(1.00)Ce, donde sólo se observa la estructura cubica de ceria y no se registraron capas o zonas amorfas que puedan asignarse a óxido de niobio. El mapeo químico por EDS sobre Nb(1.00)Ce muestra que las regiones donde se encuentra el niobio presentan una distribución homogénea. (Figura 2.4). El contenido medio de Nb determinado por EDS para esta muestra fue de 2.7% at.



**Figura 2.2.** Imágenes del estudio analítico EDS y de la distribución de Ce y Nb provenientes del mapeo realizado sobre la muestra Ce95Nb5.



**Figura 2.3.** Imágenes HREM de la muestra Nb(1.00)Ce.



**Figura 2.4.** Imágenes del estudio analítico EDS y de la distribución de Ce y Nb provenientes del mapeo realizado sobre la muestra Nb(1.00)Ce.

Se puede concluir entonces del análisis estructural (XRD), nano-estructural (HRTEM) y nano-analítico (XEDS en modo STEM-HAADF), que la muestra coprecipitada con el contenido de niobia más bajo (Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub>) está constituida por una mezcla de cristales de ceria y agregados de niobia heterogéneamente distribuidos, en íntimo contacto con la ceria pero sin formar un óxido mixto (o solución sólida). Por otra parte, en la muestra de ceria impregnada con una monocapa teórica de niobia, Nb(1.00)Ce, la niobia se encuentra cubriendo parte de la superficie de la ceria con una distribución homogénea y formando pequeños cristales (no detectables por XRD ni por HRTEM, es decir, inferiores a los 3 nm) o más posiblemente estructuras amorfas altamente dispersas.

### 2.3.2 Análisis de las propiedades ácido-base

Se investigó por espectroscopia IR *in situ* la adsorción/quimisorción de CO<sub>2</sub> sobre el conjunto de soportes preparados con el objetivo de adquirir información acerca de la naturaleza de los sitios básicos superficiales [19-21,31-37]. A continuación se presentan los resultados de formación de los carbonatos superficiales durante las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> y de desorción a temperatura programada (TPD) desde 298 hasta 723 K.

#### 2.3.2.1 Adsorción de CO<sub>2</sub> seguida por espectroscopia infrarroja (IR)

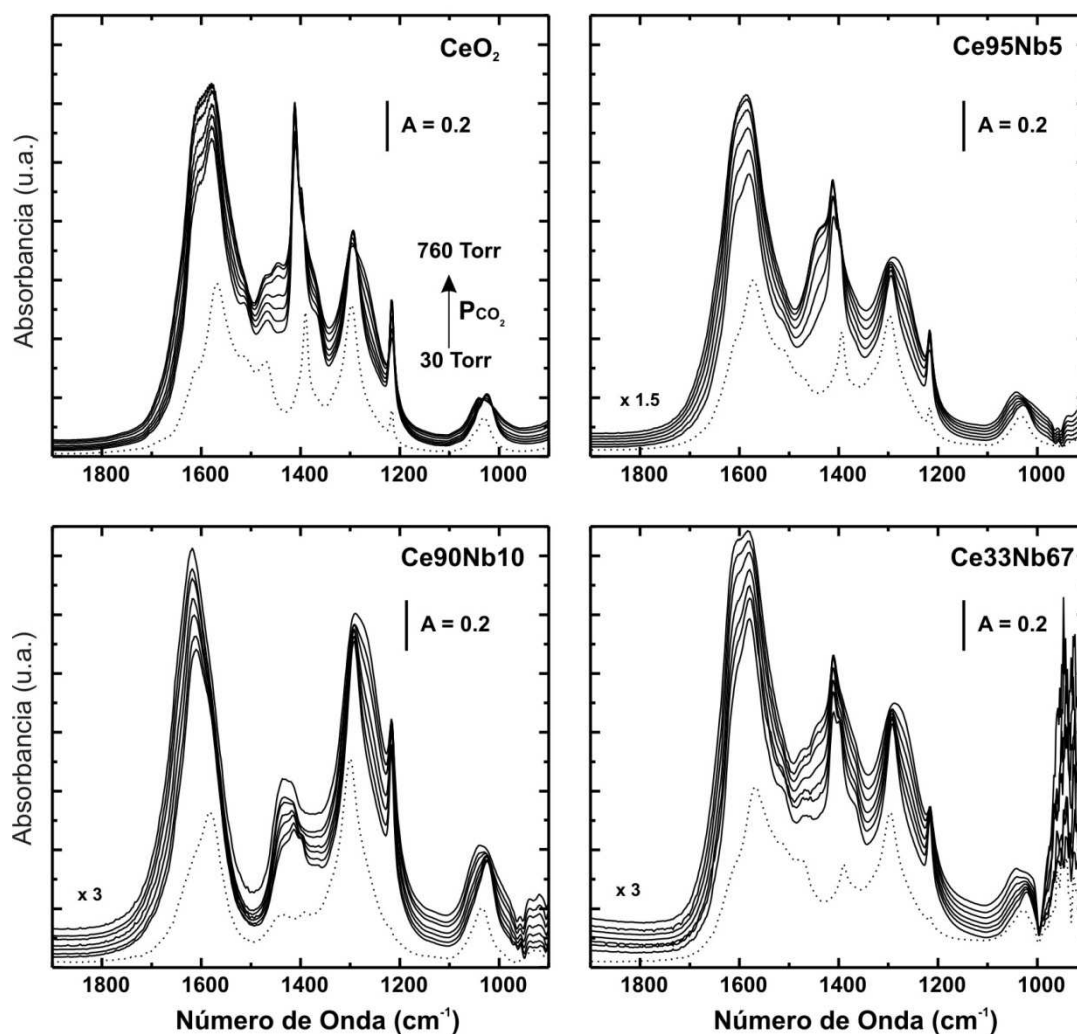
El análisis de los sitios básicos superficiales acompañado con la identificación de cada uno (o de la mayoría) de los grupos carbonato formados en una superficie de un óxido se puede lograr mediante el uso de espectrometría IR [34,35].

#### ***Soportes coprecipitados***

La Figura 2.5 exhibe los espectros infrarrojos de los soportes obtenidos por coprecipitación en la región de 1900-900 cm<sup>-1</sup> al ser expuestos a CO<sub>2</sub> desde 30 hasta 760 Torr a 298 K. Igualmente, se enseñan los espectros después de la evacuación de la celda durante 10 min (línea punteada).

Se observó la generación de varias señales en todas las muestras al aumentar la presión de CO<sub>2</sub>, siendo siempre menor la absorbancia en las muestras coprecipitadas que en la ceria pura. Luego de evacuar la celda por 10 min, parte de los grupos carbonatos permanecieron adsorbidos sobre todas las muestras.

Estos resultados pueden ser esperables puesto que por un lado, la ceria, un óxido notablemente básico, es capaz de formar importante cantidades de especies carbonatos tanto en su superficie como en el seno de su estructura con la sola exposición al CO<sub>2</sub> atmosférico [19]. Si se considera sólo lo que es capaz de formar en la superficie, la densidad de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub> ha sido reportada igual a 2.87  $\mu\text{moles CO}_2 \text{ m}^{-2}$  [20]. Por otra parte, debido a su naturaleza fuertemente ácida, la niobia no es capaz de desarrollar ningún tipo de grupo (bi)carbonato y/o carboxilato [38], como fue verificado en este trabajo (los espectros no se muestran por ser idénticos antes y después de la exposición a CO<sub>2</sub>). Por lo tanto, y considerando que los óxidos coprecipitados están conformados por fases segregadas de ceria y niobia, se sugiere que las especies (bi)carbonatos observadas en este estudio residen sobre la superficie de la

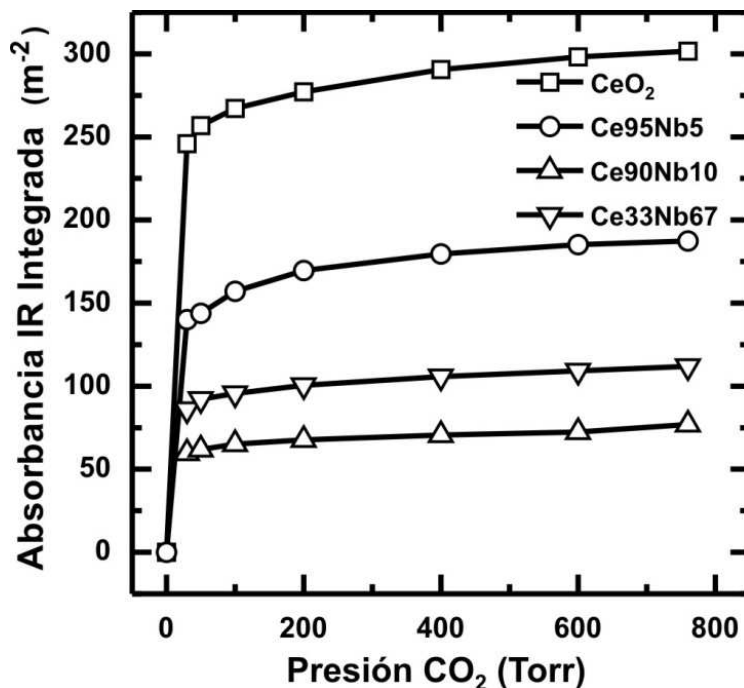


**Figura 2.5.** Espectros IR colectados sobre ceria pura y óxidos compuestos de cerio-niobio durante la adsorción isotérmica (298 K) de  $\text{CO}_2$  incrementando la presión desde 10 hasta 760 Torr (línea continúa), y luego de la evacuación (10 min) a 298 K (línea punteada).

ceria en cualesquiera de los materiales investigados.

Por otra parte, es importante destacar que se registran claras diferencias en las intensidades relativas de las distintas señales en las muestras de los óxidos coprecipitados respecto a la ceria pura, esto sugiere que a pesar de tener fases segregadas de ambos óxidos, se presenta algún tipo de interacción entre la niobia y la ceria. Este tema se tratará más a fondo cuando se analicen los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) sobre estos materiales.

La Figura 2.6 muestra las isoterma de absorción de  $\text{CO}_2$  medidas a partir de la absorbancia total integrada de los espectros IR en la región de  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  para el conjunto de los materiales coprecipitados de Ce-Nb. En dicha figura se observa que se



**Figura 2.6.** Absorbancia total integrada de la región de carbonatos ( $1800-1100\text{ cm}^{-1}$ ) en función de la presión de  $\text{CO}_2$  para las muestras coprecipitadas.

logra la saturación de especies (bi)carbonatos a partir de aproximadamente 100 Torr de  $\text{CO}_2$ . También se evidencia que la presencia de niobia disminuye la concentración de especies (bi)carbonato superficiales hasta una carga de 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Por otra parte, es importante destacar que la muestra  $\text{Ce33Nb67}$  presenta un comportamiento intermedio entre la ceria pura y la muestra  $\text{Ce90Nb10}$ , detalle sobre el que se volverá más adelante.

Ahora bien, para obtener una imagen más detallada de cómo cambia la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en los óxidos coprecipitados de Ce-Nb, es necesario identificar los grupos carbonáceos sobre los diferentes materiales para posteriormente examinar su composición superficial fraccional aparente y estabilidad térmica.

La correcta asignación de las bandas de IR a las especies de carbonato superficiales se apoya en los análisis de las siguientes características: (1) el número de onda de las señales de IR correspondientes a los carbonatos adsorbidos sobre otros óxidos metálicos, y específicamente sobre la ceria pura y óxidos de cerio modificados ( $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ ) [20,21,24,25,33-37], (2) el ancho de la separación de las bandas de vibración del anión  $\text{CO}_3^-$  (es decir, el  $\Delta\nu_3 = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$  de los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de  $\text{CO}_3$ ) debido a la pérdida de su simetría  $D_{3h}$  por quimisorción [35-39], y (3) la evolución térmica de la intensidad de cada señal (estabilidad térmica). Esto último se

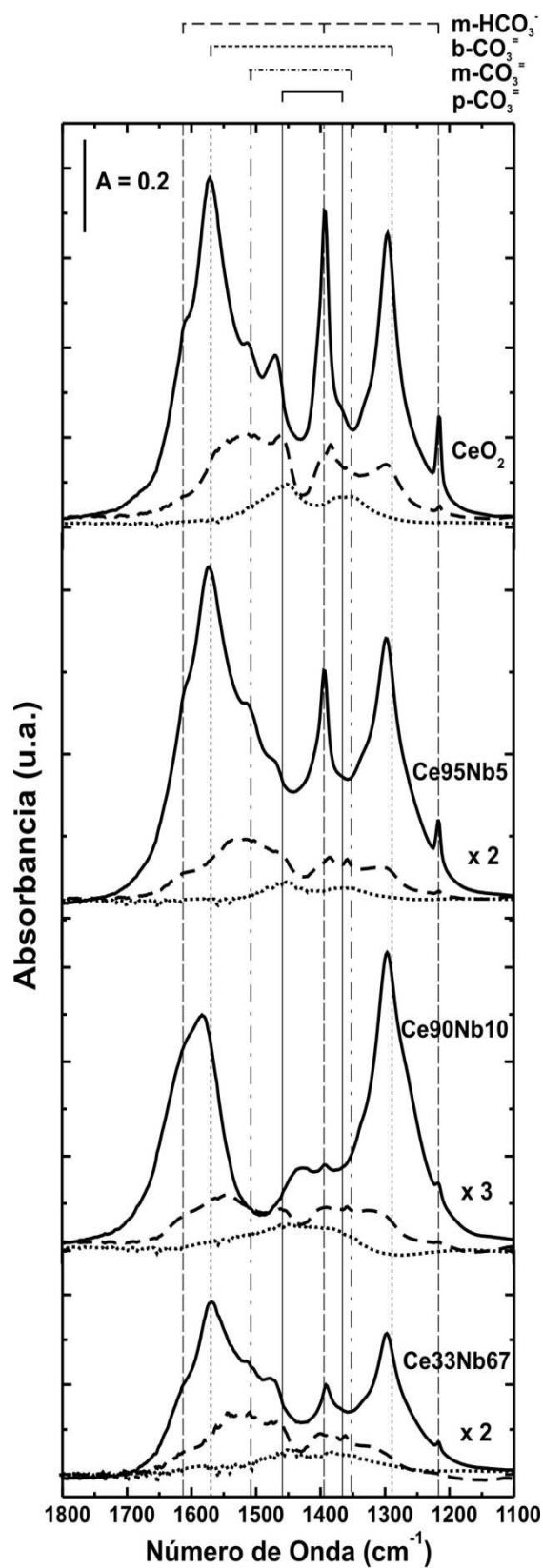


realizó mediante experiencias de desorción a temperatura programada (TPD) bajo corriente de He ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) desde 298 hasta 723 K ( $10 \text{ K min}^{-1}$ ), siguiendo principalmente el análisis realizado por nuestro grupo de trabajo sobre óxidos coprecipitados de Ce-Ga [21].

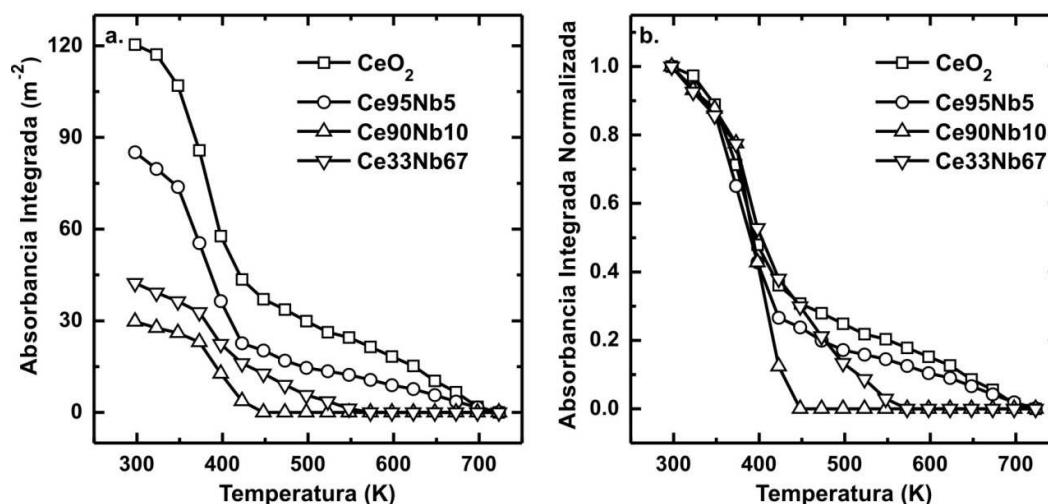
Respecto al primer punto, se puede destacar que varios autores han trabajado en la identificación de las especies carbonáceas generadas en óxido de cerio después de la adsorción de CO y CO<sub>2</sub> empleando espectroscopia IR. Entre ellos, las publicaciones del grupo de Lavalley [24,25,34] y Li et al. [32,36,] merecen una especial atención debido a la asignación detallada de las bandas de IR a diferentes especies de carbonato sobre la superficie del óxido de cerio. Por otra parte, en nuestro grupo de INTEC se ha realizado asignaciones de diversos grupos carbonato sobre CaO/SiO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce(Ga)O<sub>x</sub>, [20,21,37,38].

Con relación a los otros dos puntos mencionados, la Figura 2.7 presenta algunos espectros a temperaturas seleccionadas del TPD sobre la ceria y las muestras coprecipitadas de Ce-Nb. Además, en esta figura se indican, a modo de guía, las frecuencias asignadas para las diferentes especies de (bi)carbonatos adsorbidos sobre la ceria (valores tomados de la Tabla 2.2). A primera vista, se puede diferenciar claramente que las señales agudas a  $\sim 1400$  y  $1218 \text{ cm}^{-1}$  pierden sustancialmente su intensidad relativa al conjunto de bandas de la zona de carbonatos al incrementar el contenido de niobia en los materiales. Asimismo, se observa que a 473 K (línea a trazos) se tiene menor cantidad de (bi)carbonatos residuales en las muestras Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Ce<sub>90</sub>Nb<sub>10</sub> que en las muestras CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>33</sub>Nb<sub>67</sub>.

Por su parte, en las Figuras 2.8.a y b se presentan los valores de absorbancia integrada de los espectros IR en la región de  $1800\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  en función de la temperatura, para el conjunto de los materiales (co)precipitados durante el desarrollo del TPD (espectros mostrados en la Fig. A2.1 del Anexo 2), y normalizada por su máximo valor. En la Figura 2.8.a se observa que el valor de adsorbancia IR integrada a 298 K es menor en los materiales con niobia. Así, por ejemplo, se tiene un 30, 75 y 63 % menos de absorción IR integrada en las muestras Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub>, Ce<sub>90</sub>Nb<sub>10</sub> y Ce<sub>33</sub>Nb<sub>67</sub>, respectivamente, que en la ceria pura a 298 K. Con relación a la muestra Ce<sub>33</sub>Nb<sub>67</sub>, este material presenta un comportamiento intermedio entre la ceria pura y la Ce<sub>90</sub>Nb<sub>10</sub>. Estos resultados provenientes de muestras purgadas, como es en parte predecible, siguen la tendencia de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre estas muestras.



**Figura 2.7.** Espectros de IR de las muestras coprecipitadas de Ce-Nb y CeO<sub>2</sub> durante el TPD bajo flujo de He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) a diferentes temperaturas: 298 (línea continua), 473 (línea a trazos) y 723 K (línea punteada).



**Figura 2.8.** (a) Absorbancia total integrada de la zona de carbonatos ( $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ), en función de la temperatura para  $\text{CeO}_2$  y los óxidos coprecipitados de Ce-Nb. (b) Valores normalizados al máximo valor de cada muestra.

La Figura 2.8.b, donde se muestran las absorbancias normalizadas al valor inicial del TPD, parece indicar que en las muestras con niobio los carbonatos superficiales poseen menor estabilidad térmica a medida que aumenta la carga de niobia, hasta un 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Por su parte la muestra  $\text{Ce33Nb67}$ , muestra un comportamiento más cercano al de la ceria pura.

Ahora bien, teniendo presente al análisis anteriormente expuesto, se realizaron las asignaciones de cada banda de las diferentes especie (bi)carbonatos quimisorbidos en la superficie de la ceria y óxidos de Ce-Nb, las cuales se resumen en la Tabla 2.2. Aquí se observa que los valores de los números de onda característicos de cada especie (bi)carbonato superficial sobre los óxidos coprecipitados de Ce-Nb son prácticamente idénticos a los de cada especies carbonácea sobre la ceria pura.

Además, a partir de los experimentos de TPD fue posible establecer el orden de estabilidad de las diferentes especies carbonáceas sobre los distintos soportes. Respecto a la ceria pura el orden es el siguiente: bicarbonatos [ $\text{HCO}_3^-$ ] < carbonatos bidentados [ $\text{b-CO}_3^-$ ] < carbonato monodentado [ $\text{m-CO}_3^-$ ] < carbonatos polidentados [ $\text{p-CO}_3^-$ ], con temperaturas de desaparición de cada especie igual a 498, 523, 623, y 698 K, respectivamente. Por su parte, como ya se destacó previamente, las especies carbonáceas sobre los óxidos coprecipitados de Ce-Nb hasta una carga de 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , mostraron ser más inestables térmicamente. Si bien el orden de estabilidad de las especies determinado sobre la muestra  $\text{Ce90Nb10}$  fue idéntico al anterior, las

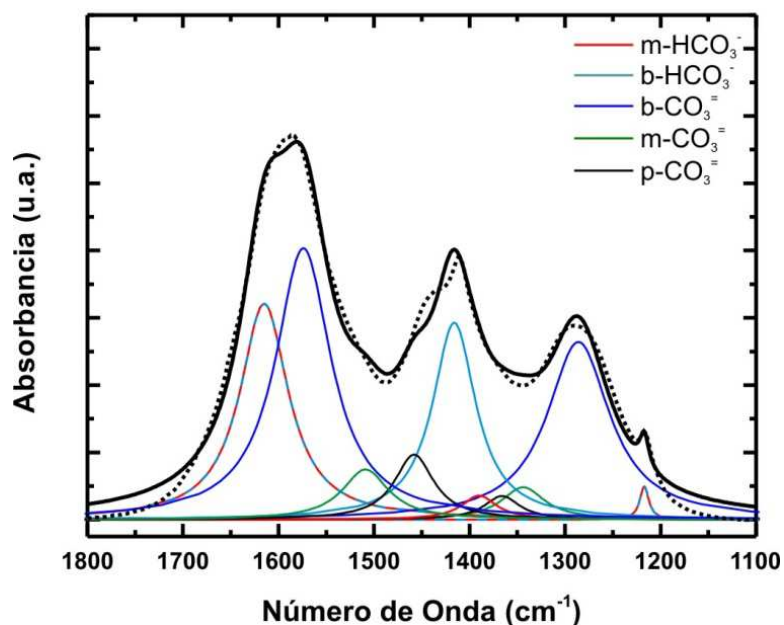
Tabla 2.2. Número de onda de las bandas de las especies (bi)carbonato en infrarrojo en la superficie de CeO<sub>2</sub>, óxidos compuestos de Ce-Nb y de CeO<sub>2</sub> impregnado con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Muestra	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (cm <sup>-1</sup> )			δ(OH)	m-CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> (cm <sup>-1</sup> )		b-CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> (cm <sup>-1</sup> )		p-CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> (cm <sup>-1</sup> )	
	v <sub>as</sub> (CO <sub>3</sub> )	v <sub>s</sub> (CO <sub>3</sub> )			v <sub>as</sub> (CO <sub>3</sub> )	v <sub>s</sub> (CO <sub>3</sub> )	v <sub>as</sub> (CO <sub>3</sub> )	v <sub>s</sub> (CO <sub>3</sub> )	v <sub>as</sub> (CO <sub>3</sub> )	v <sub>s</sub> (CO <sub>3</sub> )
		Monodentado	Bidentado							
<b>CeO<sub>2</sub></b>	1613	1399	1415	1217	1508	1352	1570	1289	1459	1366
<b>Ce95Nb5</b>	1615	1390	1416	1217	1509	1344	1574	1286	1458	1366
<b>Ce90Nb10</b>	1620	1401	1420	1218	1513	1346	1575	1287	1457	1368
<b>Ce33Nb67</b>	1616	1396	1414	1216	1508	1344	1573	1285	1460	1366
<b>Nb(0.25)Ce</b>	1610	1399	1413	1218	1510	1348	1575	1290	1458	1363
<b>Nb(0.50)Ce</b>	1610	1396	1414	1218	1510	1344	1573	1289	1459	1355
<b>Nb(0.75)Ce</b>	1610	1397	1416	1218	1509	1344	1576	1287	1460	1355
<b>Nb(1.00)Ce</b>	1610	1397	1417	1218	1509	1344	1573	1288	1458	1355

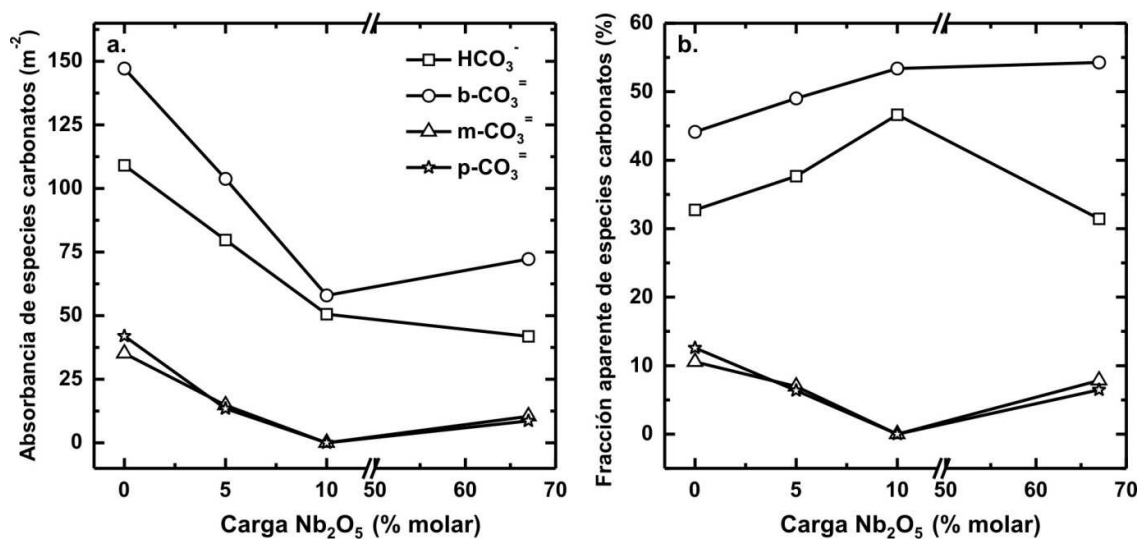
temperaturas a las cuales desaparecen fueron menores:  $\text{HCO}_3^-$  (373 K) <  $\text{b-CO}_3^{=}$  (398 K) <  $\text{m-CO}_3^{=}$  (423 K) <  $\text{p-CO}_3^{=}$  (473 K), para la muestras Ce90 Nb10.

Estos resultados sugieren que se presenta un cambio de la química superficial de la ceria al ser modificada con niobia hasta un máximo de 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Mientras que para mayores cargas de niobia (Ce33Nb67) esta situación se revierte, es decir, los carbonatos se eliminan a mayores temperatura que en Ce90Nb10, con un comportamiento térmico que se asimila a la ceria. Lo último sugiere que el material obtenido por coprecipitación donde prepondera la concentración de niobia por sobre la ceria, se presenta una segregación de fases. En otra palabras, Ce33Nb67 se comporta más como una muestra mecánica de óxidos de cerio y niobio que como ceria modificada con niobia.

Ahora bien, la Figura 2.9 muestra, a modo de ejemplo, un espectro resuelto de las especies (bi)carbonato sobre la superficie de la muestra Ce95Nb5 a 760 Torr de  $\text{CO}_2$ . Procediendo de igual modo con los diferentes soportes, se obtuvieron los resultados de variación del contenido de especies (bi)carbonatos en función de la carga de niobia que se representan en la Figura 2.10. Se observa que la concentración de todos los grupos (bi)carbonatos decrece fuertemente con la carga de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hasta el 10% molar (Fig. 2.10.a).



**Figura 2.9.** Espectro de infrarrojo en la región de  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las bandas de absorción de las especies carbonatos y bicarbonatos sobre la superficie de Ce95Nb5: experimental (línea punteada) y resultado del ajuste (línea continua). Condiciones experimentales: 760 Torr  $\text{CO}_2$ , 298 K.

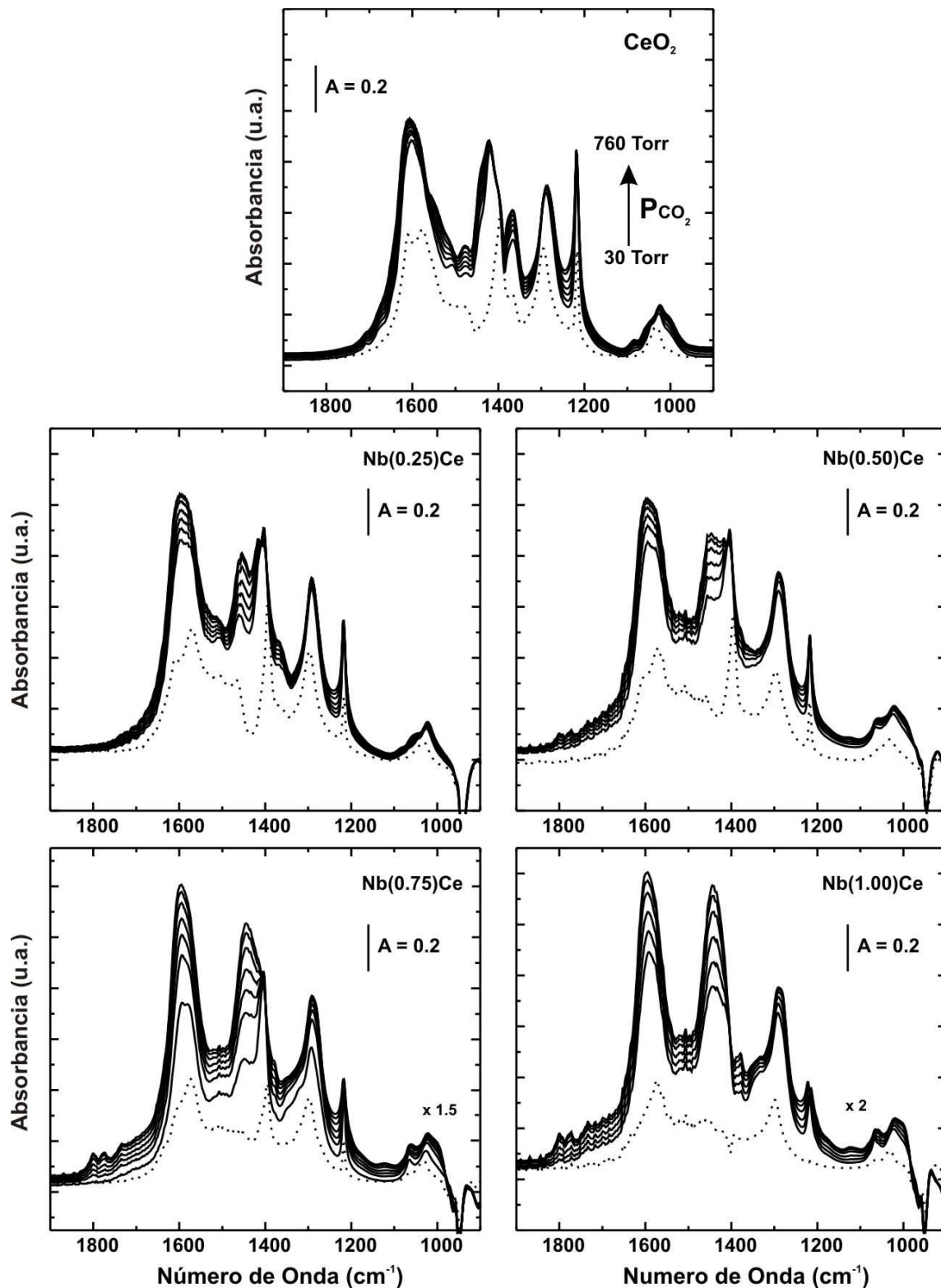


**Figura 2.10.** (a) Absorbancia integrada y (b) fracción aparente de las especies (bi)carbonato en función de la carga molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Condiciones experimentales: 760 Torr de CO<sub>2</sub> (298 K).

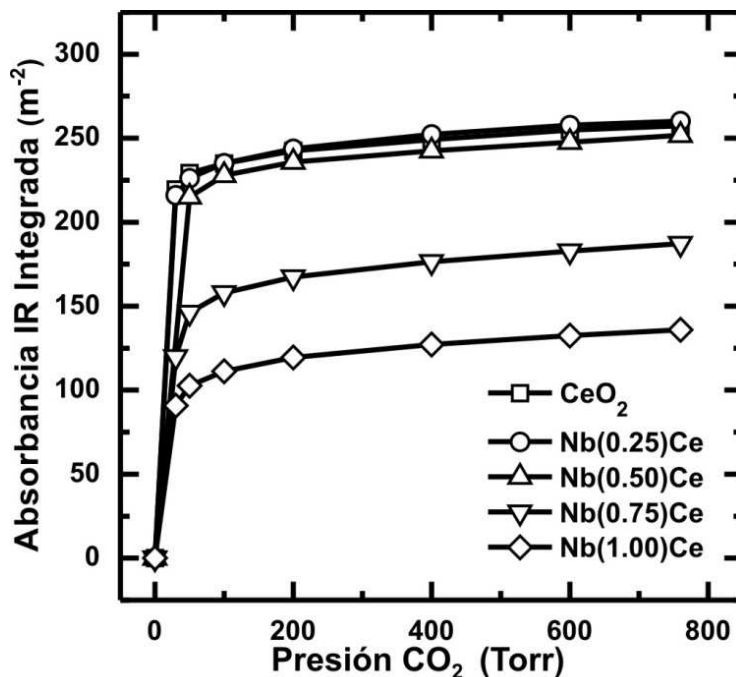
Esta tendencia parece estar determinada mayormente por una disminución de la fracción de grupos m- y p- CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, ya que la inclusión de niobia en el sólido produjo principalmente un mayor decrecimiento porcentual de tales especies (Fig. 2.10.b). Por otro lado, y en consecuencia, especies HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (tanto bidentados como monodentados) y b-CO<sub>3</sub><sup>=</sup> predominan más acentuadamente con la presencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Quizás, la excepción a este comportamiento que manifiesta la muestra Ce33Nb67 sea indicativo de una importante segregación de los óxidos individuales en este último material, corroborando una vez más lo antes sugerido.

### **Soportes impregnados**

La Figura 2.11 muestra los espectros infrarrojos en la región de 1900-900 cm<sup>-1</sup> en función de la presión de CO<sub>2</sub> entre 30 y 760 Torr, correspondiente a las muestras obtenidas por impregnación de niobio. Al igual que ocurre en las muestras coprecipitadas, los grupos (bi)carbonatos formados sobre el óxido de cerio impregnado desde 0.25 hasta 1.00 monocapa teórica mostraron ser semejantes a los identificados en CeO<sub>2</sub> puro. Sin embargo, los espectros exhiben algunas diferencias que pueden indicar que algunos grupos (bi)carbonatos se adsorben de forma preferencial (Figura 2.11), tema que se discutirá más a fondo al analizar las experiencias de TPD. Por su parte, la Figura 2.12 muestra las isothermas de absorción de CO<sub>2</sub> medidas a partir de la absorbancia total integrada de los espectros IR en la región de 1800-1100 cm<sup>-1</sup> para el conjunto de los materiales de ceria y ceria impregnada con niobia en función de la presión parcial de CO<sub>2</sub>. En dicha figura, al igual que ocurrió sobre los óxidos



**Figura 2.11.** Espectros IR colectados sobre la ceria pura e impregnada con 0.25, 0.50, 0.75, y 1.00 monocapa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , durante la adsorción isotérmica (298 K) de  $\text{CO}_2$  incrementando la presión desde 30 hasta 760 Torr (línea continúa), y luego de purgar la celda (10 min) a 298 K (línea punteada).



**Figura 2.12.** Absorbancia total integrada de la región de carbonatos ( $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ) en función de la presión de  $\text{CO}_2$  para las muestras impregnadas con niobia.

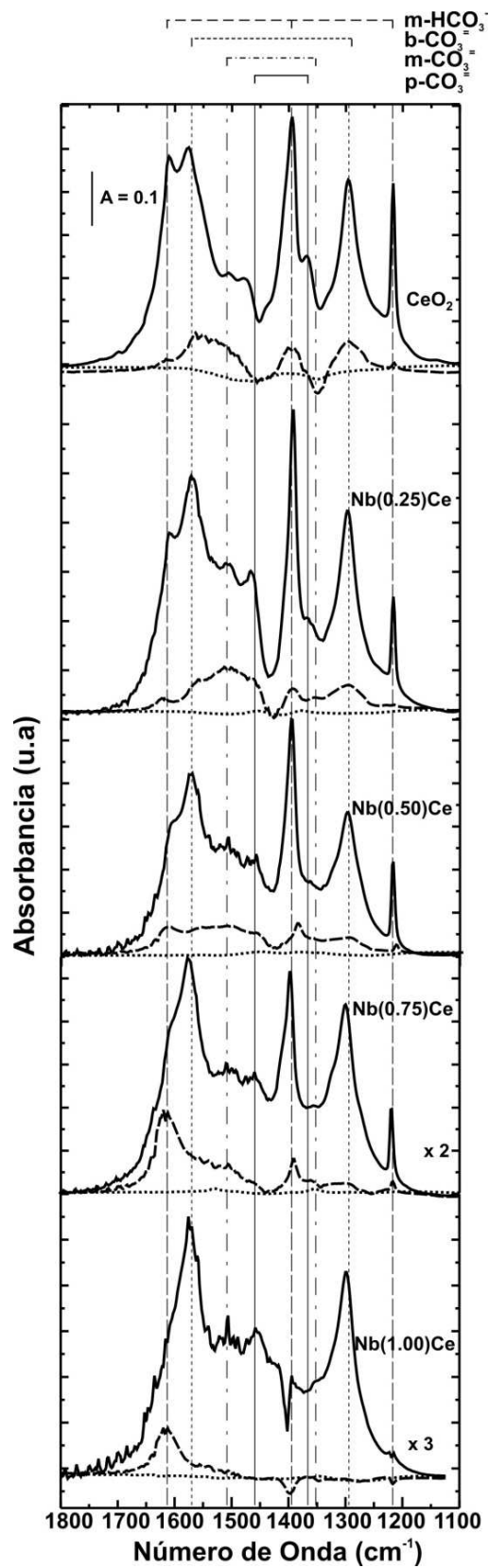
coprecipitados, se observa que se logra la saturación a partir de aproximadamente 100 Torr de  $\text{CO}_2$ . También es claro que la presencia de niobia disminuye la concentración de especies (bi)carbonato superficiales a partir de 0.75 de monocapa teórica. Las muestras con monocapa teórica de 0.25 y 0.50 mostraron un comportamiento casi idéntico al de la ceria pura.

La Figura 2.13 muestra algunos espectros seleccionados de IR en la región de carbonatos durante el TPD bajo vacío ( $1 \times 10^{-4}$  Torr), mientras que la Figura 2.14 exhibe los valores de absorbancia integrada y normalizada a lo largo del TPD.

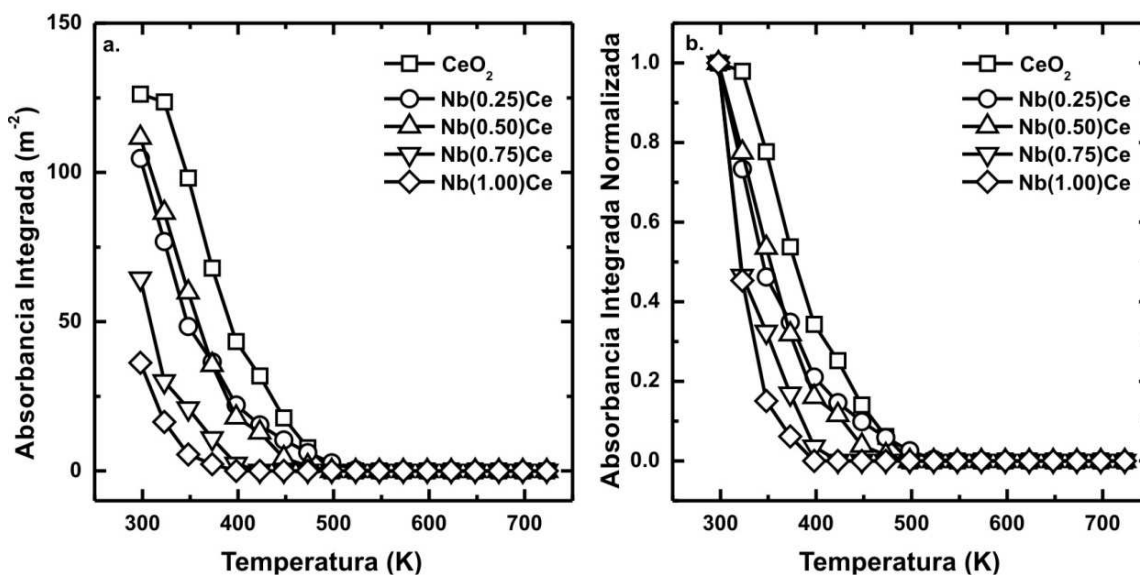
En la Figura 2.13 se puede distinguir que en algunos casos se tienen absorbancias negativas, por ejemplo, en la muestra Nb(1.00)Ce se observa claramente una banda negativa a  $1397\text{ cm}^{-1}$ , la cual se puede relacionar con la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$  de los bicarbonatos monodentados (Tabla 2.2). Estas señales negativas se presentan porque se tiene mayor intensidad de esta especie en el espectro de referencia (la muestra limpia luego del pretratamiento a 298 K). Tal comportamiento posiblemente tiene su origen en la estructura de las bandas de carbonatos luego de adsorber  $\text{CO}_2$  por redistribución de la fracción de las diferentes especies de carbonato [40]. Cabe aclarar que estas señales negativas no se consideraron al realizar la integración en función de la temperatura de desorción.

Por otra parte, la Figura 2.13 muestra cualitativamente que la estabilidad térmica de las especies carbonato es menor en los materiales a medida que aumenta la carga de niobia en





**Figura 2.13.** Espectros de IR de las muestras de  $\text{CeO}_2$  y ceria impregnada con Nb durante el TPD a diferentes temperaturas: 298 (línea continua), 473 (línea a trazos) y 723 K (línea punteada).



**Figura 2.14.** (a) Absorbancia total integrada de la zona de carbonatos ( $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ), en función de la temperatura para  $\text{CeO}_2$  y ceria impregnada con niobia. (b) Valores normalizados al máximo valor de cada muestra.

estos. Por ejemplo, del espectro del TPD de la muestra  $\text{Nb}(0.75)\text{Ce}$  a  $473\text{K}$  (línea a trazos) se puede concluir que se han desorbido casi en totalidad las diferentes especies de carbonato, quedando solamente las bandas características de los bicarbonatos.

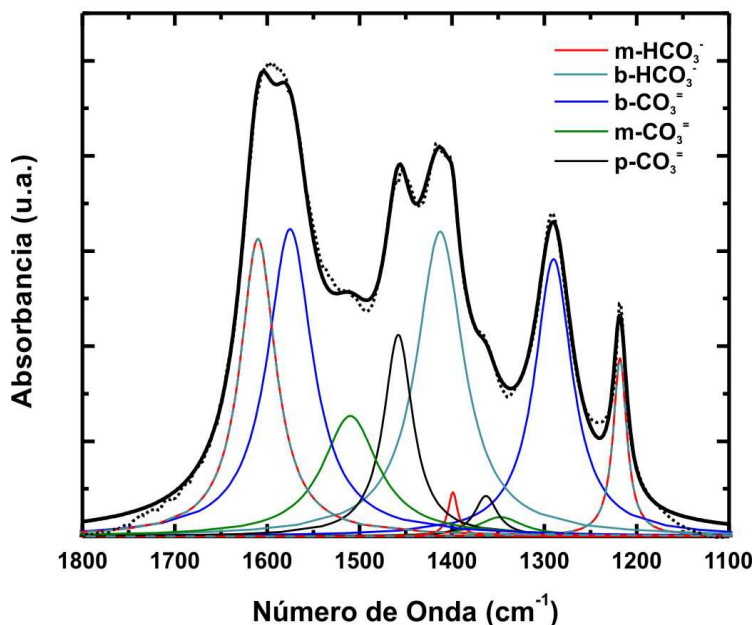
Así, siguiendo la metodología utilizada en el caso de los materiales obtenidos por coprecipitación se realizaron las asignaciones de las diferentes especies carbonáceas adsorbidas sobre la ceria impregnada con las diferentes monocapas de niobia. Estas asignaciones se resumen en la Tabla 2.2.

Por su parte, en la Figura 2.14 se representan los valores de absorbancia integrada de los espectros IR en la región de  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  en función de la temperatura, para el conjunto de los materiales de ceria impregnados durante el desarrollo del TPD (espectros mostrados en la Fig. A2.2 del Anexo 2), junto con los valores de absorbancia normalizada por su máximo valor (a  $298\text{ K}$ ). Se observa que el valor de absorbancia IR integrada a  $298\text{ K}$  es menor en los materiales con niobia. Así, se tiene un 11, 12, 51, y 72% menos de absorción IR integrada en las muestras  $\text{Nb}(0.25)\text{Ce}$ ,  $\text{Nb}(0.50)\text{Ce}$ ,  $\text{Nb}(0.75)\text{Ce}$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$  respectivamente, respecto de la ceria pura. En la Figura 2.14.b, donde se muestran las absorbancias normalizadas, se observa claramente una menor estabilidad térmica de los carbonatos superficiales a medida que aumenta la carga de niobia, es decir, cuando mayor es la carga de niobia a menores temperaturas se eliminan las especies carbonatos. Esta observación es congruente con lo descrito para los materiales coprecipitados de Ce-Nb hasta un 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

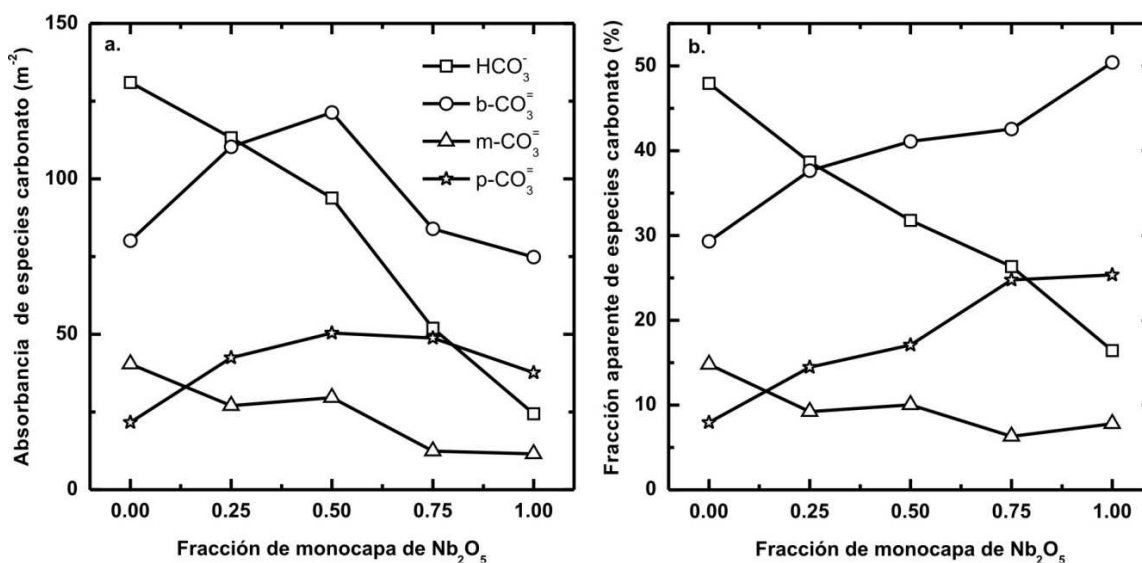
Las experiencias de TPD permitieron establecer un orden de estabilidad de las diferentes especies (bi)carbonatos sobre los soportes de ceria impregnada con niobia. Por ejemplo, en la muestra Nb(1.00)Ce el orden es el siguiente: carbonatos bidentados (348 K) < carbonato monodentado (373 K) < carbonatos polidentados (448 K) < bicarbonatos (498 K).

Por otra parte, la Figura 2.15 muestra, a modo de ejemplo, un espectro resuelto de las especies (bi)carbonato sobre la superficie de la muestra Nb(0.25)Ce donde pueden apreciarse resuletos los diferentes tipos de grupos carbonáceos. Así, la Figura 2.16 muestra la variación del contenido y de la abundancia relativa de las diferentes especies carbonáceas con el cubrimiento teórico de niobia (Fig. 2.16 a y b, respectivamente). Se observa que la concentración de los grupos  $\text{HCO}_3^-$  decrece fuertemente con el incremento del cubrimiento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Una tendencia similar, pero menos destacada se presenta para los grupos  $\text{m-CO}_3^-$ . Mientras que, por el contrario, la concentración de especies  $\text{p-CO}_3^-$  aumentó con la presencia de niobio en la superficie de la ceria. Las tendencias fueron similares en términos fraccionales (Fig. 2.16.b), donde nítidamente se manifiesta un detrimento de los grupos  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{m-CO}_3^-$  con el incremento del cubrimiento de niobia, a expensa de  $\text{b-}$  y  $\text{p-CO}_3^-$ .

Respecto a la disminución de la concentración de los grupos bicarbonatos en los óxidos de cerio impregnados con diferentes monocapas de Nb, se puede sugerir que el mecanismo de anclaje de los aglomerados o parches de  $\text{NbO}_x$  condujo a un decrecimiento de grupos



**Figura 2.15.** Espectro de infrarrojo en la región de 1800-1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las bandas de absorción de las especies carbonatos y bicarbonatos en la superficie de la muestra Nb(0.25)Ce: experimental (línea punteada) y resultados del ajuste (línea llena). Condiciones experimentales: 760 Torr  $\text{CO}_2$ , 298 K.



**Figura 2.16.** (a) Absorbancia integrada y (b) fracción aparente de las especies carbonatos en función de la fracción de monocapa teórica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Condiciones experimentales: 760 Torr CO<sub>2</sub>, 298 K.

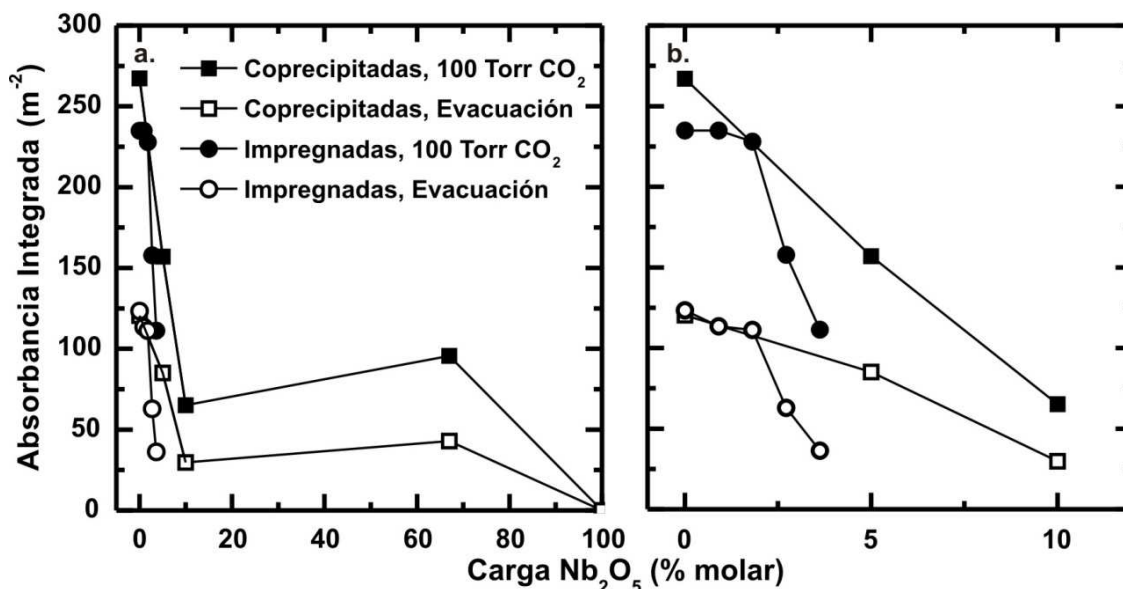
oxhidrilos superficiales de la ceria. En consecuencia, menos de estas especies carbonáceas han de ser observadas ya que los OH son necesarios para que el CO<sub>2</sub> reaccione y origine bicarbonatos. Esta argumentación es la que ha propuesto el grupo de Wachs [22]. Por otro lado, Goscianska et al. [41] han sugerido un rol supresor de los grupos OH superficiales de la circonia cuando es impregnada con niobia. Estos autores postularon que especies superficiales de NbO<sub>x</sub> se localizan preferencialmente cerca de grupos básicos OH y sitios ácidos de Lewis, inhibiéndolos de participar en procesos reactivos. Esta fundamentación también podría ser aplicada al caso que aquí nos ocupa.

Adicionalmente, y con relación a las adsorciones preferenciales hacia una u otra especie carbonato, es importante también considerar en términos generales que la formación de (bi)carbonatos superficiales [(H)CO<sub>3</sub><sup>=</sup>] depende fuertemente de las características superficiales del óxido, y de cómo ésta interactúa con la molécula de CO<sub>2</sub> [31-40,42-44]. Así, se sugiere que la adsorción de CO<sub>2</sub> es susceptible a posibles cambios generados en los planos expuestos de la ceria. Se puede proponer entonces que, los cambios en las adsorciones preferenciales que se observan en los óxidos compuestos de cerio-niobio se deben a cambios en los planos expuestos de la ceria en la periferia de la niobia, siendo estos cambios los responsables de las adsorciones preferidas hacia ciertas especies de (bi)carbonatos sobre la ceria en los soportes Ce-Nb.

### 2.3.2.2 Determinación de la fracción superficial de niobia

La Figura 2.17 resume los valores de absorbancia IR integrada de los espectros de cada material a la presión de saturación de  $\text{CO}_2$  (valores obtenidos de las isothermas de adsorción, Figs. 2.6 y 2.12) y luego de la evacuación a temperatura ambiente en función del contenido de niobia. La Figura 2.17.b. revela, en ambos casos (soportes coprecipitados e impregnados), una clara tendencia de disminución de la basicidad superficial conforme se incrementa la concentración de niobio en los materiales compuestos hasta alcanzar una carga de 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Además, el valor de absorbancia integrada para el sólido coprecipitado con la mayor carga de niobio (Ce33Nb67) es un 35% del valor correspondiente a la ceria pura (a 100 Torr de  $\text{CO}_2$  o bajo vacío), es decir, cercano a su composición sugiriendo, nuevamente, una fuerte segregación de fases en esta muestra.

Por otro lado, se observa en la Figura 2.17 que de la absorbancia total integrada de las especies (bi)carbonato retenidas luego de la evacuación se mantuvo hasta en un 45% a temperatura ambiente en la ceria pura. Esto indica, como era de esperar, una fuerte basicidad de los sitios superficiales de  $\text{CeO}_2$ . Asimismo la concentración de especies (bi)carbonatos también se reduce sobre los materiales con niobia impregnada quedando retenidos un porcentaje similar a la ceria en el caso de Nb(0.25)Ce y Nb(0.50)Ce, pero decreciendo para



**Figura 2.17.** Absorbancia total integrada de la región de carbonatos ( $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ) para 100 Torr de presión de  $\text{CO}_2$  (símbolos llenos) y luego de la evacuación (símbolos vacíos) en función de la carga de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : (a) rango de carga de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  completo y (b) detalle del rango de carga de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entre 0 y 10% molar.

mayores valores de cubrimiento: sólo un 26% de los (bi)carbonatos formados permanecieron sobre la superficie de Nb(1.00)Ce luego de la evacuación, en acuerdo con la menor estabilidad térmica destacada con anterioridad sobre los materiales que contienen niobia.

Por lo tanto, basándose en los resultados de la adsorción de CO<sub>2</sub>, se puede asumir que: (1) el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se encuentra altamente disperso a escala nanométrica en la matriz o sobre la superficie de CeO<sub>2</sub>, (2) los (bi)carbonatos observados sobre los óxidos compuestos de Ce-Nb se encuentran sólo sobre la superficie o fracción superficial libre de la ceria, y (3) las absorptividades molares de los diferentes grupos carbonatos sobre los diferentes óxidos evaluados no se modifican apreciablemente o al menos sus concentraciones relativas no dan cuenta de ello.

Así, se pudo estimar la fracción de la superficie del soporte constituida o cubierta por niobia (llamada de aquí en adelante fracción superficial de niobia) para las muestras coprecipitadas o impregnadas, respectivamente, con una carga de hasta 10% molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dicha fracción superficial de niobia se calculó asignando fracción superficial igual a cero ( $\theta_{IR} = 0$ ) al valor obtenido de la absorbancia total integrada (normalizada por m<sup>2</sup> superficiales) de los carbonatos sobre la ceria pura a 100 Torr de CO<sub>2</sub> (valor de saturación), y fracción superficial igual a uno ( $\theta_{IR} = 1$ ) al valor de absorbancia nula, basándose en la suposición 1. Por otra parte, otro integrante de nuestro grupo de investigación de INTEC realizó la adsorción dinámica isotérmica de CO<sub>2</sub> a 298 K registrando la señal m/e = 44 mediante MS y empleando una corriente de CO<sub>2</sub>(1%)/He (los detalles de estos experimentos se encuentran en la Sección A2.2 del Anexo 2). Los valores de adsorción de CO<sub>2</sub> por área de soporte se utilizaron para calcular los valores de la fracción superficial de niobia ( $\theta_{MS}$ ).

La Tabla 2.3 reporta los valores de fracción superficial de niobia obtenidos por ambos métodos (IR y MS). Las relaciones entre dichos valores y la carga de niobia se representan en la Figura 2.18, donde se observan tendencias equivalentes independientemente del método de cálculo empleado para determinar  $\theta$ . Sin embargo, en la mayoría de los casos  $\theta_{MS} < \theta_{IR}$ . Esta tendencia es difícil de explicar. Por un lado, las medidas se realizaron a diferentes presiones de CO<sub>2</sub>: 7.6 y 100 Torr para MS e IR, respectivamente. Así, se puede pensar que: (i) en las medidas de MS la presión de CO<sub>2</sub> no fue suficiente para saturar la superficie libre de la ceria, y/o (ii) en las de IR dicha presión fue tan alta como para sobresaturar su superficie. De lo anterior se puede esperar que el decaimiento de la adsorción de CO<sub>2</sub> sea proporcional (lineal) en cada soporte o que la niobia perturbe de una manera no lineal ese fenómeno de adsorción en las medidas por MS o IR, respectivamente. Entonces, la relación entre los valores de cubrimiento

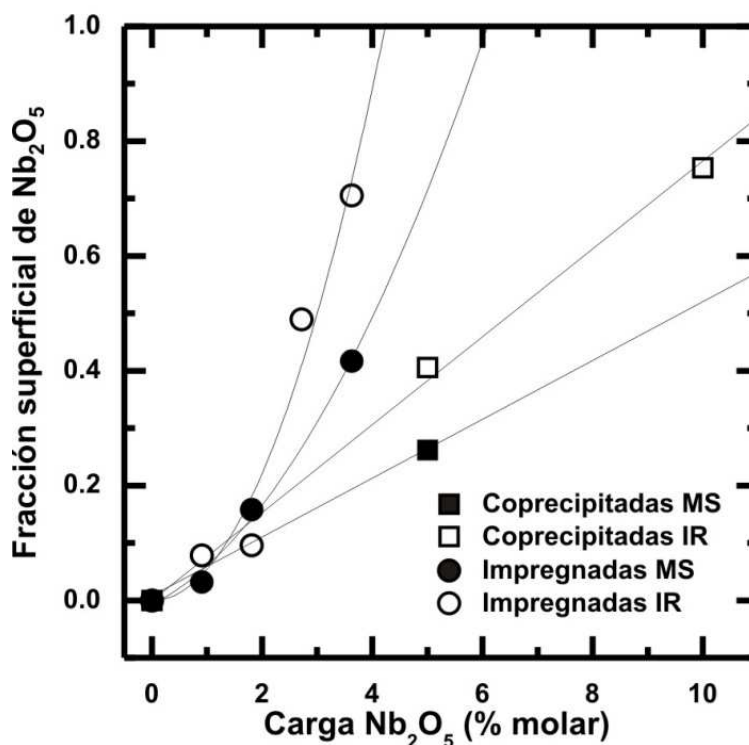
**Tabla 2.3.** Fracción superficial de niobia determinada a partir de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre los diferentes determinadas por IR y MS.

Código	CeO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol/mol)	Fracción superficial <sup>a</sup>	
		$\theta_{IR}^b$	$\theta_{MS}^c$
CeO <sub>2</sub>	100/0	0	0
Ce95Nb5	95/5	0.41	0.26
Ce90Nb10	90/10	0.75	n.d. <sup>d</sup>
Nb(0.25)Ce	99.2/0.8	0.08	0.03
Nb(0.50)Ce	98.4/1.6	0.10	0.16
Nb(0.75)Ce	97.6/2.4	0.49	n.d.
Nb(1.00)Ce	96.7/3.4	0.71	0.42

<sup>a</sup> Fracción de la superficie del soporte constituida o cubierta por Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en los soportes coprecipitados o impregnados, respectivamente.

<sup>b</sup> Determinado a partir de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> por IR.

<sup>c</sup> Determinado a partir de la adsorción isotérmica dinámica de CO<sub>2</sub> seguida por MS (Sección A2.2, Anexo 2)



**Figura 2.18.** Fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> determinada a partir de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> por IR (símbolos vacíos) y de la adsorción isotérmica dinámica de CO<sub>2</sub> seguido por MS (símbolos llenos) en función de la carga de niobia. Las líneas indican tendencia.

debería ser  $\theta_{MS} = \theta_{IR}$  o  $\theta_{MS} > \theta_{IR}$ , en contraposición a lo que se observa en la Tabla 2.3. En consecuencia, la disimilitud entre  $\theta_{MS}$  y  $\theta_{IR}$  debe explicarse de otro modo. Una posible explicación es que el valor obtenido por  $\theta_{IR}$  tenga un error mayor en su estimación ya que en

ésta se asume que las composiciones porcentuales entre las diferentes especies carbonatos se mantiene constante para diferentes valores de fracciones superficiales de niobia, lo cual ciertamente contrasta con los resultados mostrados en las Figs. 2.10 y 2.16. Como corolario, se sugiere que los valores de  $\theta_{MS}$  estiman de manera más exacta la fracción de niobia en ambos tipos de soportes compuestos de Ce-Nb.

A manera de resumen y conclusión de lo expuesto, los resultados anteriormente reafirman que el método de coprecipitación posibilita obtener materiales compuestos de  $CeO_2$  y  $Nb_2O_5$  con basicidad superficial controlada para composiciones de  $Nb_2O_5$  inferiores o iguales al 10% molar. De hecho, es probable que hasta dicha carga de niobia exista enriquecimiento superficial o recubrimiento de niobia sobre granos de ceria pura sin segregación masiva o extensa de fases. Es decir, sugieren que estamos ante materiales oxídicos con dispersión de niobia a escala nanométrica como se evidenció en los resultados de EDS.

Por otra parte, se puede establecer que el método de preparación influye en la estabilidad térmica y en la formación de los carbonatos superficiales. Así, al tener un material coprecipitado con una carga de  $Nb_2O_5$  hasta de un 10% molar se presenta formación preferencial de bicarbonatos y de carbonatos bidentados. En cambio, en la ceria impregnada con niobia se obtiene un material con formación preferencial de carbonatos polidentados y bidentados.

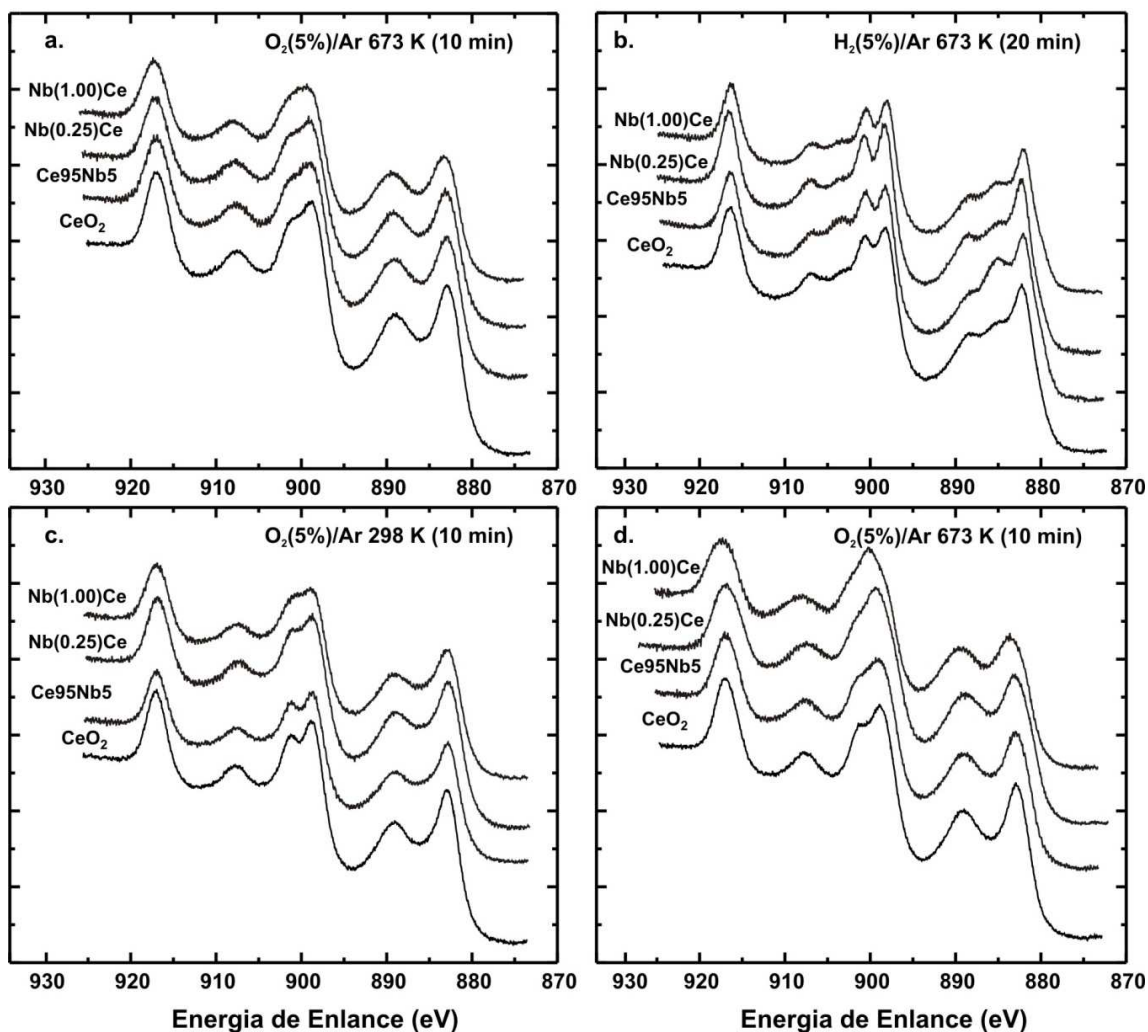
### 2.3.3 Análisis químico superficial y de estados de oxidación por medio de XPS

El análisis químico superficial de los materiales y de estados de oxidación elemental por medio de XPS se llevó a cabo sobre los siguientes soportes:  $CeO_2$  (referencia de los óxidos coprecipitados),  $Ce_{95}Nb_5$ ,  $Nb(0.25)Ce$  y  $Nb(1.00)Ce$ .

#### 2.3.3.1 Análisis de estados de oxidación

Los espectros de  $Ce3d$  de las diferentes muestras sometidas a distintos pretratamientos *in situ* de oxidación-reducción se muestran en la Figura 2.19. Se observa que el espectro de  $Ce3d$  es muy complejo debido esencialmente a la no ocupación, u ocupación parcial, de los orbitales  $4f$  de valencia ( $4f^0$  para  $CeO_2$  y  $4f^1$  para  $Ce_2O_3$ ), y a su fuerte hibridización con los orbitales de los átomos de oxígeno vecinos inmediatos (valencia  $2p$ ) [45-48]. En particular, es sabido que cuando se tiene una mezcla de  $CeO_2$  y  $Ce_2O_3$ , el espectro presenta un total de diez picos, constituidos por cinco dobletes (componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ ), de los cuales tres se relacionan a  $Ce^{4+}$ :  $v$  (882.7 eV)- $u$  (901.3 eV),  $v''$  (888.9 eV)- $u''$  (907 eV) y  $v'''$





**Figura 2.19.** Espectros de XPS de la señal de Ce 3d para las diferentes muestras analizadas luego de los tratamientos secuenciales (a, b, c y d) indicados en los rótulos (ver parte Experimental).

(898.2 eV)-u''' (916.7 eV), y los dos restantes a  $\text{Ce}^{3+}$ :  $v_0$  (880.4 eV)- $u_0$  (898.8 eV) y  $v'$  (885.5 eV)- $u'$  (903.7 eV) [46]. Por lo tanto, para determinar el grado de reducción sufrido por el  $\text{Ce}^{4+}$ , es imprescindible resolver estos espectros en sus diferentes componentes.

El ajuste de las señales de Ce3d se realizó basándose principalmente en el trabajo de Burroughs et al. [46]. Si bien existen otros trabajos, como por ejemplo el de Romeo et al. [47], donde se propone dicho ajuste utilizando un *background* de tipo Tougaard y una mezcla de curvas asimétricas y simétricas [tipo Doniach-Sunjic convolucionadas con Gaussiana (DS) y mezcla Gaussiana-Lorentziana (GL)], el método de cuantificación de Burroughs et al. [46] ha sido ampliamente utilizado y referenciado, en particular para la cuantificación de  $\text{Ce}^{3+}$  [45,48,49]. Así, siguiendo lo propuesto por estos autores se asumió un *background* de tipo

Shirley y una mezcla de curvas Gaussiana-Lorentziana (G-L) con una relación porcentual de áreas de 70-30, áreas integradas de los dobletes de Ce3d en relación  $Ce3d_{5/2} = 1.5 Ce3d_{3/2}$  y la separación entre los dobletes de Ce3d de 18.6 eV. Se observó que el ancho de pico a la altura media (FWHM) de los dobletes, en cada uno de los tratamientos, fuera prácticamente el mismo [50].

El detalle de los resultados obtenidos respecto de las posiciones y áreas de los picos se muestra en las Tablas A2.2 y A2.3 del Anexo 2. Los valores de energía de enlace resultantes son prácticamente idénticos a los valores de referencia [46] en todas las muestras y para todos los tratamientos, dependiendo desde luego del estado de oxidación del cerio.

La Figura 2.20 exhibe los espectros ajustados con las 6 bandas características del estado de oxidación del  $Ce^{4+}$  en los diferentes materiales analizados después de ser sometidos a una oxidación a 673 K durante 10 min (izq.), y como surgen las 4 bandas características del estado de oxidación 3+ después de ser sometidos a una reducción a 673 K durante 20 min (Fig. 2.20 der.). Así, se puede observar en esta figura que en las muestras oxidadas se logró un buen ajuste al utilizar únicamente las bandas relacionadas con el estado de oxidación  $Ce^{4+}$  (Fig. 2.20 izq.). Si bien, luego de la reoxidación a temperatura ambiente, se insinúa en los espectros de las muestras, principalmente en  $CeO_2$  y  $Ce95Nb5$ , una cierta persistencia de  $Ce^{3+}$  (Fig. 2.19.c),

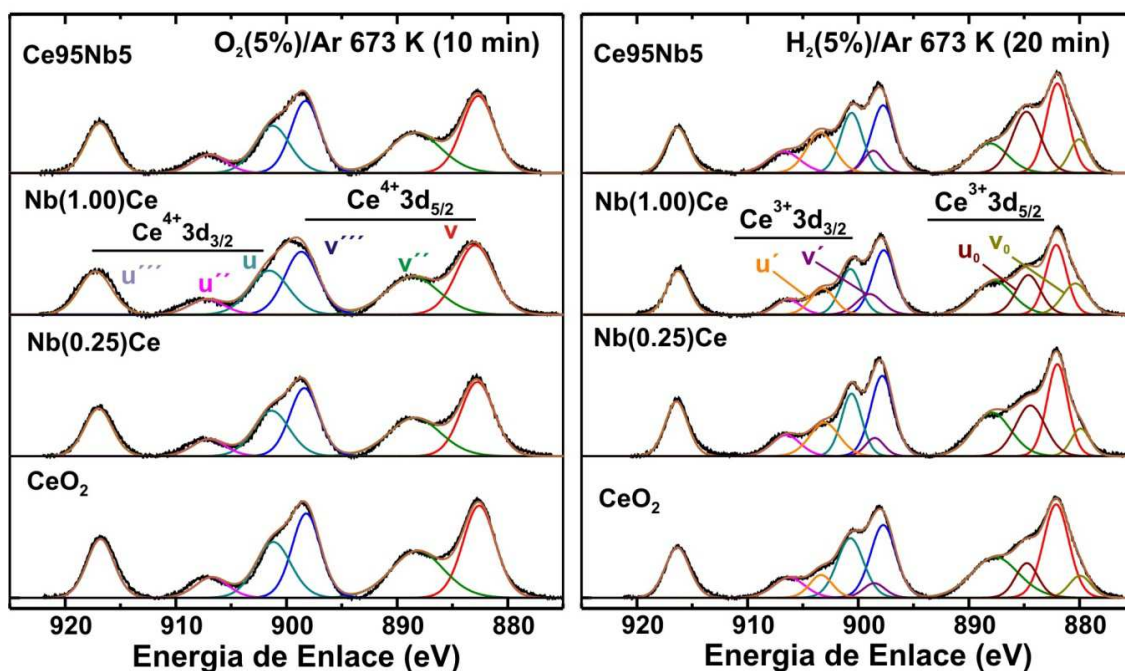


Figura 2.20. Espectros resueltos de XPS de la zona de Ce3d sustraído el *background* tipo Shirley.

sus cantidades no fueron factibles de ser cuantificadas con confianza. Estos resultados indican claramente que la capacidad de redoxidación de la ceria se mantiene al modificarla con niobio, puesto que es capaz de recuperar su estado de oxidación  $Ce^{4+}$  al ser expuesta a  $O_2$ , ya sea a 298 como a 673 K (ver los espectros de las muestras con niobio de la Figs. 2.19.c y d).

Para determinar el porcentaje de  $Ce^{3+}$  se empleó la ecuación sugerida por Conesa et al. [45]. En ese trabajo se mencionan algunos métodos utilizados para esta cuantificación, entre los que se encuentra el empleado por Cai et al. [48] y Laachir et al. [49]. Para ello, proponen obtener el porcentaje de  $Ce^{3+}$  mediante el cálculo de la relación de las áreas corregidas (por los factores de transmisión, RFP y MFP) de las bandas de  $Ce^{3+}$  sobre las áreas corregidas de todas las bandas (tanto de  $Ce^{3+}$  como de  $Ce^{4+}$ ), empleando la siguiente ecuación:

$$[Ce^{3+}] = \frac{A_{v0} + A_{v'} + A_{u0} + A_{u'}}{A_{v0} + A_{v'} + A_{u0} + A_{u'} + A_{v''} + A_{v'''} + A_{u''} + A_{u'''} + A_{u''''}} \quad \text{Ec. 2.1. [48]}$$

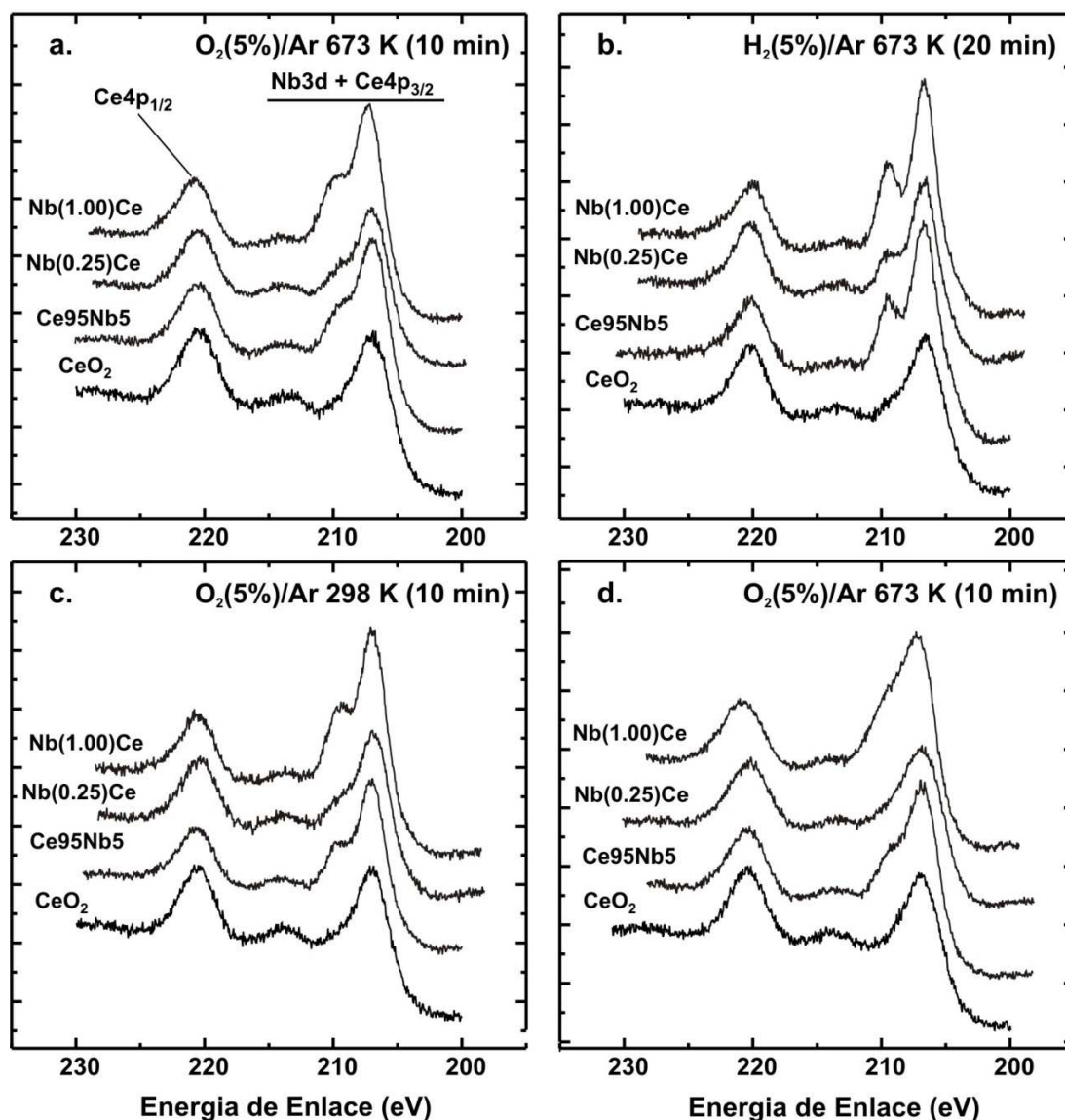
donde  $[Ce^{3+}]$  es la concentración de  $Ce^{3+}$  y  $A_i$  son las áreas corregidas de los diferentes picos XPS de Ce3d para  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ . La Tabla 2.4 muestra el porcentaje de  $Ce^{3+}$  alcanzado después de la reducción a 673 K (20 min) sobre los diferentes materiales analizados. Se puede inferir, entonces, que el tratamiento de reducción empleado es capaz de reducir un 25% del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  en ceria pura, y que la incorporación de niobio al soporte incrementa la extensión de la reducción del  $Ce^{4+}$ .

Ahora bien, centrándose en el estado de oxidación del niobio bajo los diferentes pretratamientos de oxidación-reducción, se estudió la señal de Nb3d. En la Figura 2.21 se muestran los espectros XPS en la zona donde aparecen solapados, parcialmente, los dobletes de las señales de Nb3d y Ce4p. Se observa aquí que el tratamiento de reducción de los soportes conteniendo Nb sólo produce una mejor resolución de los picos de las señales de Ce4p y Nb3d que aparecen superpuestos en la región de 210-200 eV (comparar, por ejemplo,

**Tabla 2.4 Porcentaje de  $Ce^{3+}$  determinado mediante la Ec. 2.1 en los diferentes soportes reducidos (673 K, 20 min, en  $H_2(5\%)/Ar$ ).**

Muestra	$Ce^{3+}$ (%)
$CeO_2^a$	25
Nb(0.25)Ce	29
Nb(1.00)Ce	31
Ce95Nb5	34

<sup>a</sup>  $CeO_2$  referencia materiales coprecipitados.



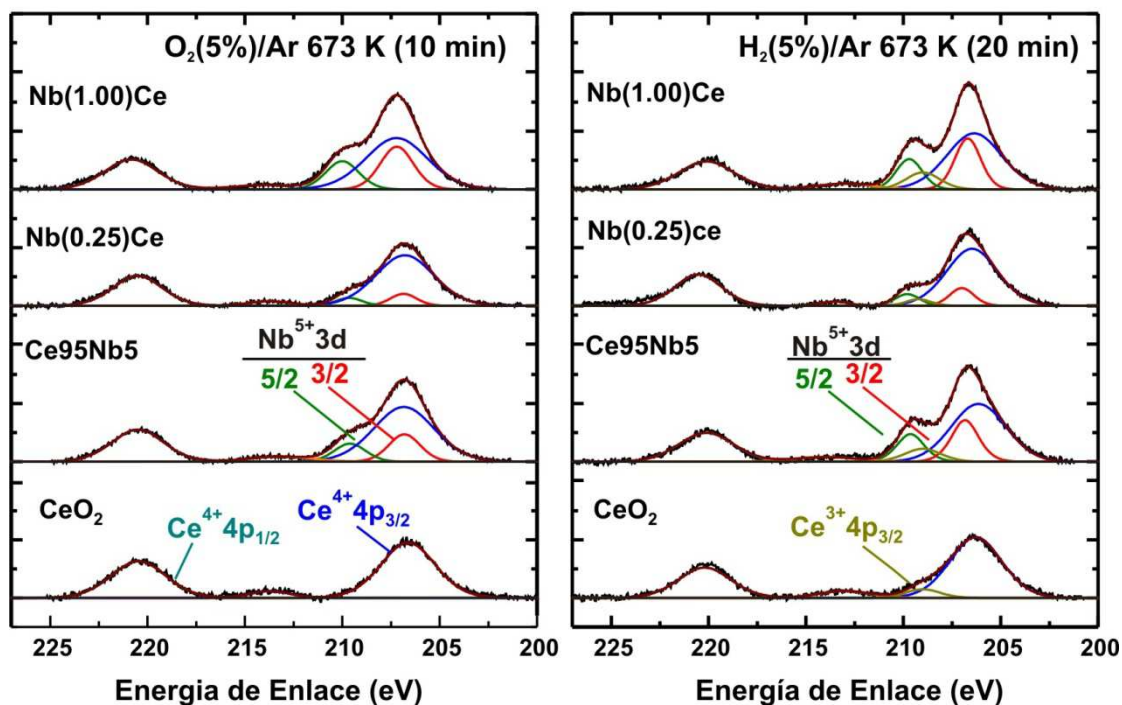
**Figura 2.21.** Espectros de XPS Nb3d y Ce4p para las diferentes muestras analizadas luego de los tratamientos secuenciales (a, b, c y d) indicados en los rótulos (ver parte Experimental).

en la Figs. 2.21.a y d con b).

Si bien, la señal de Ce4p presenta sus picos en energías de ligadura de 220.3 y 207.2 eV para Ce4p<sub>1/2</sub> y Ce4p<sub>3/2</sub>, respectivamente [50,51], con lo cual existe un claro solapamiento entre las señales del doblete de Nb3d (región 210-202 eV) con Ce4p<sub>3/2</sub>, un cambio de un estado de oxidación del niobio (de 5+ a 4+) llevaría aparejado un corrimiento de la energía de ligadura de aproximadamente -2 eV para ambos picos del doblete Nb3d. Por ejemplo, para Nb<sup>5+</sup> y Nb<sup>4+</sup> las bandas se corren de 207.4 a 205 eV y de 209.7 a 207 eV para Nb3d<sub>5/2</sub> y Nb3d<sub>3/2</sub>, respectivamente [18,28,50,52-54]. Incluso, una reducción aún mayor del Nb a estados 2+ y 0, acentúa aún más estos corrimientos (ver Fig. A2.4 y Tabla A2.4 en el Anexo 2). Por

consiguiente, si se hubiera producido la reducción de  $\text{Nb}^{5+}$  en los soportes compuestos luego del tratamiento reductor, las características espectrales se hubieran modificados considerablemente. Por ejemplo, de haberse formado  $\text{Nb}^{4+}$  el hombro a  $\sim 210$  eV debería haber disminuido o desaparecido dando origen, eventualmente, a otro hombro a  $\sim 205$  eV. Reducciones más profundas, originarían la aparición de bandas no solapadas a menores energías. Ninguna de estas situaciones es la que se observa aquí por la simple inspección visual de los espectros presentados en la Figura 2.21.

Por su parte, la Figura 2.22 muestra los espectros resueltos, siguiendo el procedimiento descrito en la parte Experimental, para los distintos soportes analizados que han sido previamente calcinados y posteriormente reducidos. Se aplicaron las siguientes restricciones para los ajustes de estas señales: (1) la relación de área integrada del  $\text{Nb}3d_{5/2}$  debe ser igual a 1.5 veces el área integrada de la de  $\text{Nb}3d_{3/2}$ , (2) la separación entre el doblete de  $\text{Nb}3d$  debe ser de 2.8 eV, (3) la relación entre el área integrada de  $\text{Ce}4p_{3/2}$  y  $\text{Ce}4p_{1/2}$  debe ser igual a 2, (4) la separación entre el doblete de  $\text{Ce}4p$  debe ser de 13.2 eV, y (5) el FWHM de las bandas del doblete de las señales de  $\text{Nb}3d$  y  $\text{Ce}4p$  deben ser prácticamente iguales entre ellos mismos [48,51,55-57].



**Figura 2.22.** Espectros de XPS de la zona de  $\text{Ce}4p\text{-Nb}3d$  de las muestras sintetizadas sustraído el *background* tipo Shirley y ajustados.

El detalle de los resultados obtenidos luego de los ajustes, para todas las muestras y todas los pretratamientos respecto de las posiciones y áreas de los picos, se muestra en las Tablas A2.5 y A2.6 del Anexo 2. Los valores de energía de enlace obtenidos para las bandas de  $Nb3d_{3/2}$  y  $Nb3d_{5/2}$  se encuentran a 209 y 206 eV respectivamente en todos los materiales con niobia tanto oxidados como reducidos lo que significa que no existe corrimiento del doblete  $Nb3d$  al someter los materiales a una reducción, y por ende que el estado de oxidación del niobio bajo estos tratamientos, tanto reductor como oxidante, es  $Nb^{5+}$  [18,28,50,52-54].

Si se puede afirmar, en cambio, que en los soportes reducidos existe un leve corrimiento, pero detectable, del doblete de  $Ce4p$  (ver Tabla A2.5 del Anexo 2). Este corrimiento de las señales de  $Ce4p$  es más evidente en los soportes donde se logró un mayor grado de reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  (ca. -0.7 y -0.8 eV en  $Ce95Nb5$  y  $Nb(1.00)Ce$ , respectivamente). Igualmente se observa el surgimiento de una nueva señal de  $Ce4p$  en las muestras reducidas, la cual se pudo relacionar con una banda de  $Ce4p_{3/2}$  a 208.2 eV reportada por Y.A. Teterin et al. [51] al analizar espectros de XPS de materiales con una gran cantidad de  $Ce^{3+}$  como es el  $CeF_3$ . Estos cambios son los responsable de la mejor resolución espectral que se revela en esta región espectral. Esta situación se revierte al oxidar los soportes (ver Figs. 2.21), es decir, cuando el  $Ce^{3+}$  es oxidado a  $Ce^{4+}$ .

### 2.3.3.2 Composición superficial

Se calculó la relación atómica superficial  $Nb/(Ce+Nb)$  en base a la siguiente ecuación:

$$\frac{Nb}{(Ce+Nb)} = \frac{(A_{Nb3d_{3/2}} + A_{Nb3d_{5/2}})}{(A_{v0} + A_{v'} + A_{u0} + A_{u'} + A_{v''} + A_{v'''} + A_{u''} + A_{u'''} + A_{u''''}) + (A_{Nb3d_{3/2}} + A_{Nb3d_{5/2}})} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde  $A_i$  es el área corregida por los factores de transmisión, RFP y MFP del pico "i" de XPS (ver Tablas A2.3 y A2.6 en el Anexo 2).

La Tabla 2.5 muestra los valores de esta composición atómica sobre los distintos soportes y bajo los diferentes tratamientos, igualmente se presenta el valor promedio para cada material. Se observa que bajo todos los tratamientos se tiene prácticamente la misma composición superficial para la muestra  $Nb(1.00)Ce$ . Lo anterior indica que el hecho de someter a este soporte a procesos de oxidación-reducción no afecta drásticamente la composición superficial entre el niobio y el cerio. Por su parte, los soportes  $Ce95Nb5$  y  $Nb(0.25)Ce$  muestran mayor fluctuación entre los valores de composición superficial para los diferentes tratamientos. Sin embargo, respecto a estos valores se puede considerar que estas

Tabla 2.5. Composición atómica superficial de Nb/(Ce+Nb)<sup>a</sup>

Muestra	Tratamiento				Promedio
	O <sub>2</sub> 673 K	H <sub>2</sub> 673 K	O <sub>2</sub> 298 K	O <sub>2</sub> 673 K	
<b>Ce95Nb5</b>	0.074	0.086	0.048	0.068	0.069
<b>Nb(0.25)Ce</b>	0.028	0.058	0.024	0.036	0.036
<b>Nb(1.00)Ce</b>	0.127	0.113	0.124	0.125	0.122

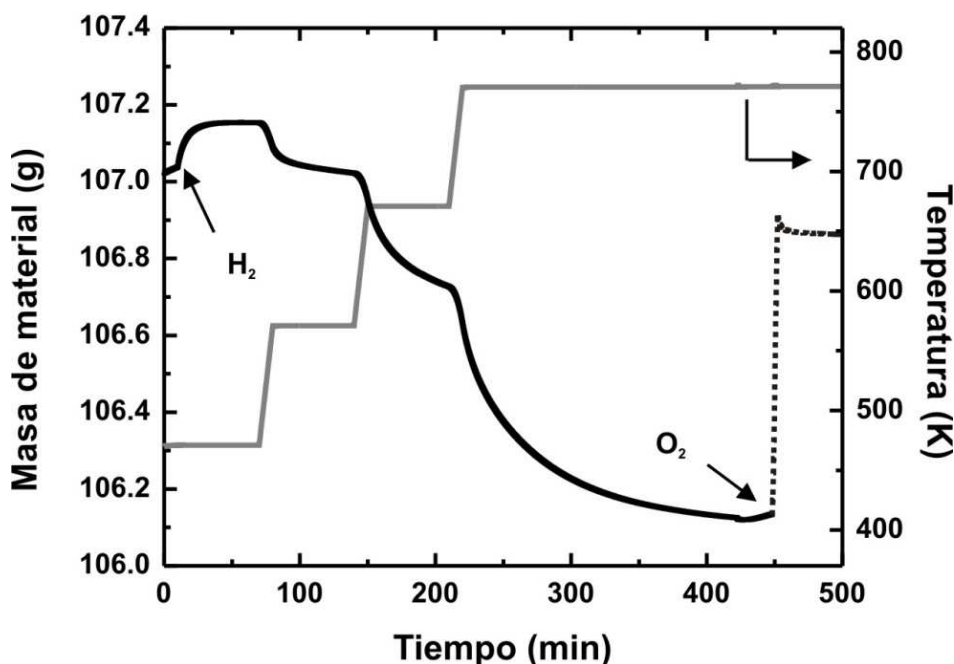
<sup>a</sup> Determinado por la relación de áreas integradas corregidas por los factores de transmisión, RFP y MFP de las señales de Nb3d/(Ce3d + Nb3d) medidas en XPS (ver Ec. 2.2).

diferencias se deben fundamentalmente al error experimental y no a los tratamientos realizados. De hecho, si no se evidenciaron cambios en el soporte Nb(1.00)Ce, donde se tiene menor error experimental respecto a la señal de Nb3d (material con mayor porcentaje superficial de niobio), entonces sería coherente suponer que tampoco se deberían presentar fluctuaciones debido a los tratamientos en los otros dos materiales [Nb(0.25)Ce y Ce95Nb5].

En la Tabla 2.5 se observa que los valores obtenidos de la composición superficial de Nb/(Ce+Nb) por XPS tienen la misma tendencia que los valores de fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> determinados por adsorción de CO<sub>2</sub>, ( $\theta_{IR}$  y  $\theta_{MS}$ , indicados en la Tabla 2.3), siendo el orden de concentración de Nb en la superficie el siguiente: Nb(1.00)Ce > Ce95Nb5 > Nb(0.25)Ce, teniendo una carga molar nominal de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 3.3, 5, y 0.8 % respectivamente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en el caso del material coprecipitado (Ce95Nb5), parte del niobio se halla en el “bulk”.

#### 2.3.4 Resultados de los experimentos de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La Figura 2.23 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de la masa de la muestra Ce95Nb5 a lo largo del tiempo durante la reducción bajo flujo de H<sub>2</sub>(5%)/He a temperaturas incrementales y, posteriormente, bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He (tratamiento de reoxidación, línea punteada). En esta figura se observa que al ingresar H<sub>2</sub> a 473 K se origina un pequeño incremento del peso del material. Esto se puede deber a: (1) posibles trazas de impurezas en la corriente de H<sub>2</sub>(5%)/Ar que pueden adsorberse en el soporte, y/o (2) una adsorción de H<sub>2</sub> en la superficie del material como lo reportaron Daturi et al. [58] al hacer experiencias de OSC sobre óxidos de cerio y ceria-circonia. Posteriormente, el soporte pierde peso ya que se produce la reducción del mismo llegando a un estado pseudo estacionario para cada valor incremental de temperatura. Finalmente, dicho peso es parcialmente recuperado al ser el soporte expuesto a



**Figura 2.23.** Evolución temporal de la masa de Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> medida por termogravimetría durante las medidas de OSC con H<sub>2</sub> (línea continua) y posteriormente con O<sub>2</sub> (línea punteada).

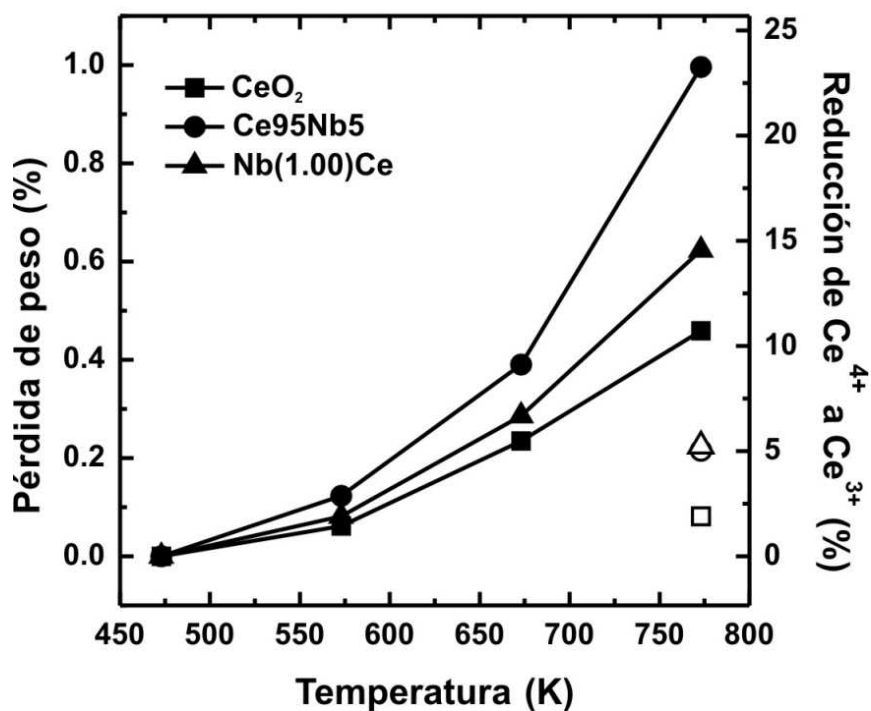
la mezcla oxidante.

Así, la Figura 2.24 resume los resultados de OSC como la pérdida porcentual de peso de cada soporte versus la temperatura de reducción isotérmica correspondiente a cada escalón. Estos valores fueron calculados a partir de la pérdida de peso a cada temperatura suponiendo que sólo ocurre reducción del sólido y no descomposición de (bi)carbonatos superficiales. Esto se puede sugerir porque las muestras fueron previamente tratadas para eliminar el mayor porcentaje de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> durante el proceso de "limpieza". Además, como fuera observado en los experimentos de XPS, son los cationes Ce<sup>4+</sup> los que se reducen a Ce<sup>3+</sup> durante este proceso, y en consecuencia es posible establecer una correlación directa con el porcentaje de reducción de dichos cationes como se indica en el eje de la derecha de esta figura.

Se destaca en la Figura 2.24 que los soportes que contienen niobio en su formulación sufren una mayor pérdida de peso que se traduce como un porcentaje superior de reducción de la ceria contenida en cada soporte (los valores de  $\mu$ moles de O por gramo de CeO<sub>2</sub> liberados se muestran en la Tabla A2.7 del Anexo 2).

En la Figura 2.24 se observa que el orden de reducción es el siguiente para todo el rango de temperatura ensayado: Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> > Nb(1.00)Ce > CeO<sub>2</sub>, es decir, el mismo orden que el obtenido en las medidas de XPS (ver Tabla 2.4).





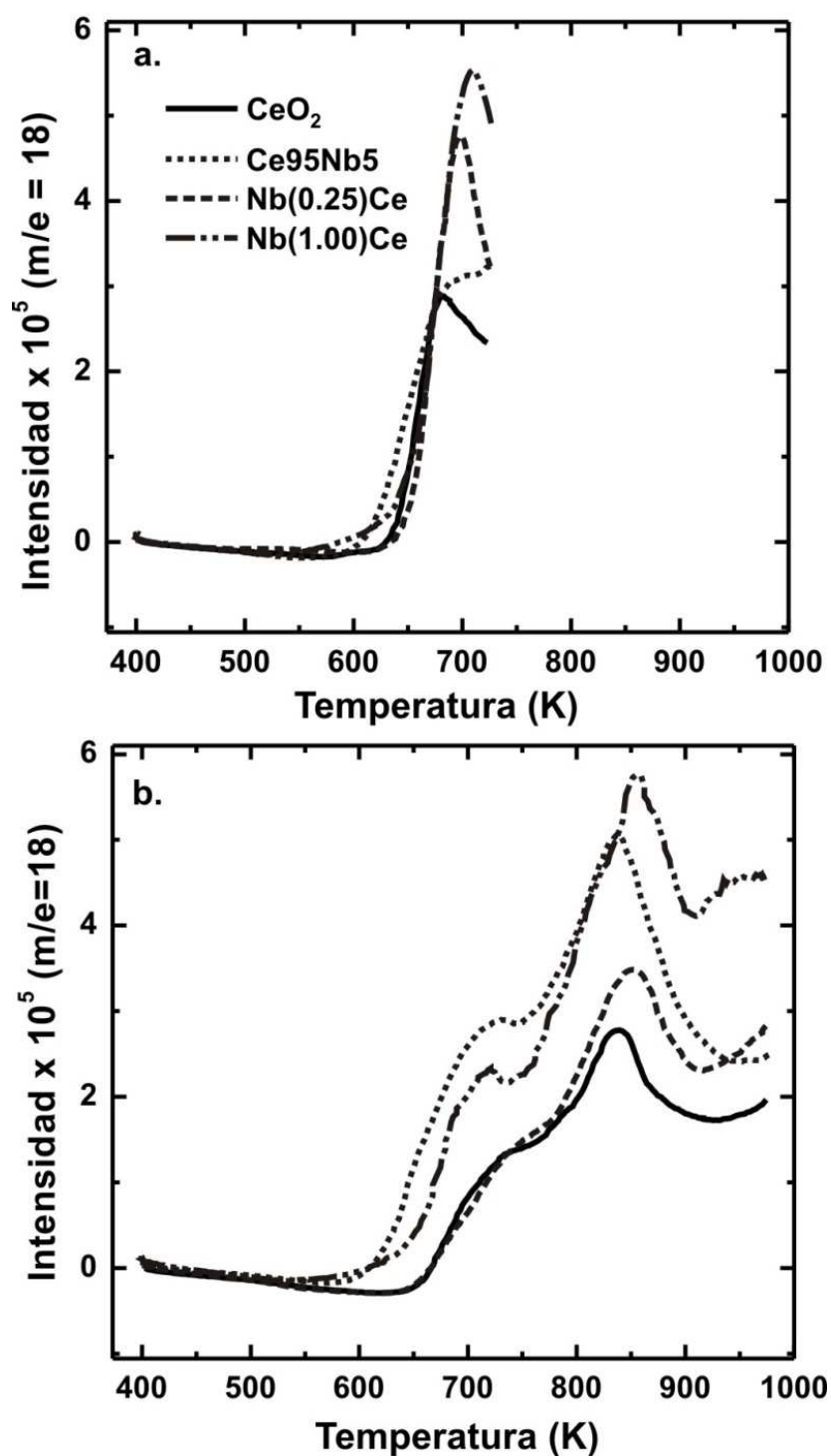
**Figura 2.24.** Pérdida de peso en función de la temperatura de reducción bajo H<sub>2</sub>, OSC-H<sub>2</sub> (símbolos llenos), y valores recuperados obtenidos luego del tratamiento final de reoxidación (símbolos vacíos).

### 2.3.5 Resultados de los experimentos de reducción a temperatura programada seguida por espectrometría de masas

#### TPR-H<sub>2</sub> (MS)

Los resultados de las trazas de H<sub>2</sub>O (m/e= 18) correspondientes a los dos TPR-H<sub>2</sub> sucesivos (TPR 1-H<sub>2</sub> y TPR 2-H<sub>2</sub>, respectivamente), con etapa de oxidación intermedia, efectuados sobre soportes seleccionados se muestran en la Figura 2.25. Es importante mencionar que durante el desarrollo de los dos TPR-H<sub>2</sub> las trazas de consumo de H<sub>2</sub> (m/e=2) fueron en todo momento una imagen especular de la del agua. La Tabla 2.6, condensa la información más relevante obtenida de estos perfiles de reducción: la temperatura de inicio de la reducción (llamada de aquí en adelante onset) y el área total integrada para cada una de las muestras analizadas.

Se observa que la temperatura de inicio de la reducción y la extensión de la misma (área integrada) presenta los siguientes órdenes para ambos TPR: (1) Nb(1.00)Ce < Ce95Nb5 < Nb(0.25)Ce ≤ CeO<sub>2</sub>, y (2) Ce95Nb5 < Nb(1.00)Ce < Nb(0.25)Ce ≤ CeO<sub>2</sub>.



**Figura 2.25.** Trazas de la señal  $m/e = 18$  ( $H_2O$ ) para los estudios de (a) TPR 1- $H_2$ (MS) y (b) TPR 2- $H_2$ (MS) sobre los soportes seleccionados de ceria y Ce-Nb.

#### **TPR-CO (MS)**

En la Figura 2.26 se muestran los resultados de las trazas de  $CO_2$  ( $m/e = 44$ ) correspondientes a los dos TPR-CO sucesivos (TPR 1-CO y TPR 2-CO, respectivamente), con

**Tabla 2.6. Onset y grado de reducción obtenido en los TPR-H<sub>2</sub> secuenciales medidos por espectrometría de masa (MS)**

Muestra	TPR 1-H <sub>2</sub> <sup>a</sup>		TPR 2-H <sub>2</sub> <sup>b</sup>	
	Onset (K) <sup>c</sup>	Área x 10 <sup>2</sup>	Onset (K) <sup>c</sup>	Área x 10 <sup>2</sup>
CeO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	610	1.73	630	25.2
Ce95Nb5	572	3.83	580	71.1
Nb(0.25)Ce	610	2.73	630	30.3
Nb(1.00)Ce	525	3.62	537	64.8

<sup>a</sup> Rango de temperatura: 398-773 K, 10 K min<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Rango de temperatura: 398-973 K, 10 K min<sup>-1</sup>

<sup>c</sup> El valor de temperatura de inicio de la reducción (K) para el TPR 1 y 2 se determinó como el valor de la menor temperatura cuando se presentó un cambio en la derivada  $\Delta$ Intensidad/ $\Delta$ Temperatura  $\geq 0.02 \mu\text{A K}^{-1}$ , utilizando un  $\Delta$ Temperatura igual a 5 K.

<sup>d</sup> CeO<sub>2</sub> referencia materiales coprecipitados.

etapa de oxidación intermedia, efectuados sobre soportes seleccionados (las trazas de consumo de CO (m/e=28) fueron una imagen especular de la del CO<sub>2</sub>). La Tabla 2.7 resume los valores de temperatura de onset y área integrada para cada uno de los soportes analizados.

Aquí se observa que la temperatura de onset presenta el siguiente orden para ambos TPR 1 y 2: Nb(1.00)Ce < Ce95Nb5 < Nb(0.25)Ce < CeO<sub>2</sub>. Por su parte la extensión de la reducción (área integrada) presenta el siguiente orden para ambos TPR 1 y 2: Ce95Nb5 < Nb(1.00)Ce < Nb(0.25)Ce  $\leq$  CeO<sub>2</sub>.

**Tabla 2.7. Onset y grado de reducción para los TPR-CO secuenciales medidos por espectrometría de masa (MS)**

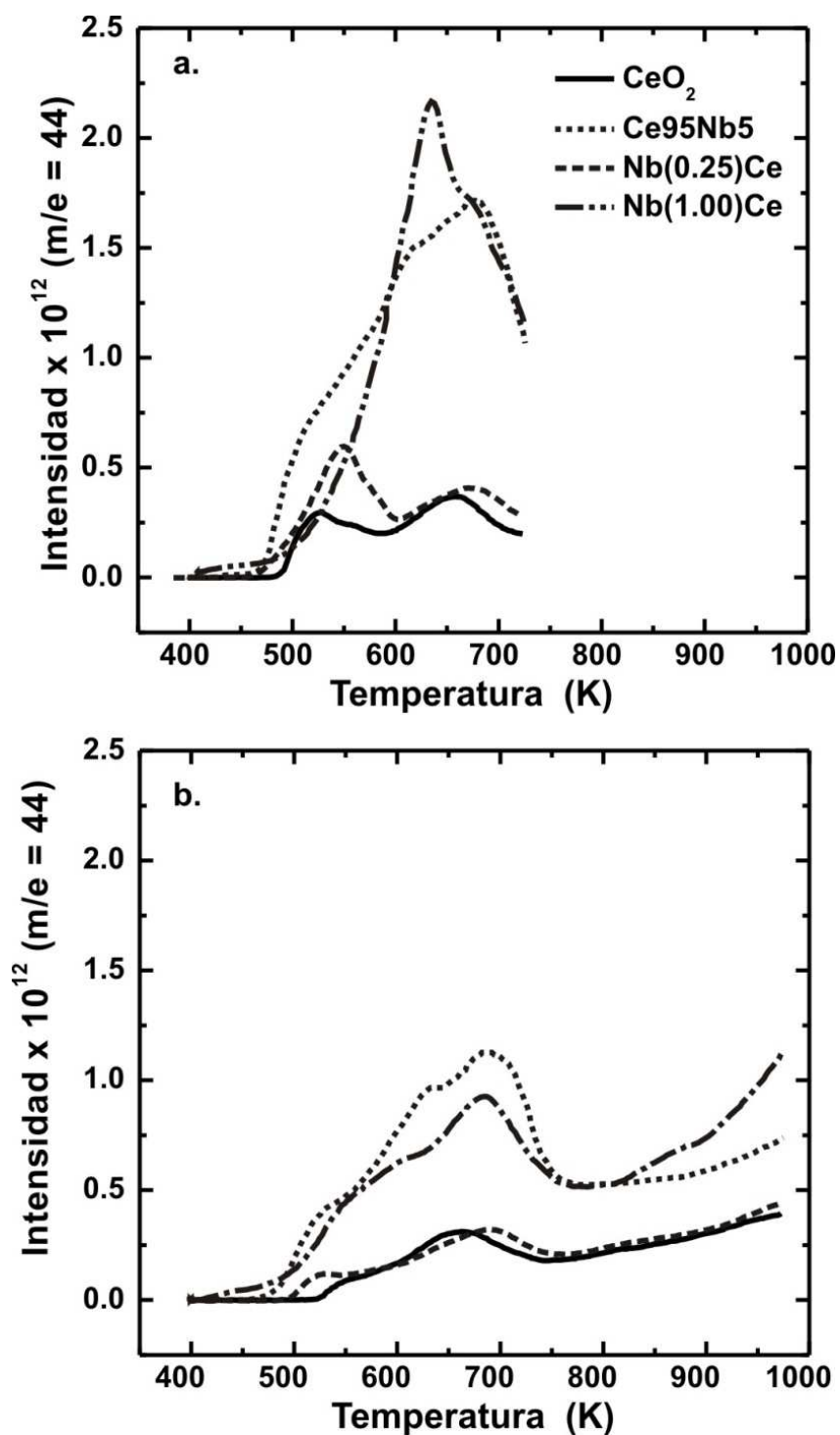
Muestra	TPR 1-CO(MS) <sup>a</sup>		TPR 2-CO(MS) <sup>b</sup>	
	Onset (K) <sup>c</sup>	Área Int. x 10 <sup>9</sup>	Onset (K) <sup>c</sup>	Área Int. x 10 <sup>9</sup>
CeO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	482	3.37	517	7.48
Ce95Nb5	457	11.31	460	29.52
Nb(0.25)Ce	460	3.70	485	7.86
Nb(1.00)Ce	407	8.75	407	23.89

<sup>a</sup> Rango de temperatura: 398-773 K, 10 K min<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Rango de temperatura: 398-973 K, 10 K min<sup>-1</sup>

<sup>c</sup> El valor de temperatura de onset (K) para el TPR 1 y 2 se determinó como el valor de la menor temperatura cuando se presentó un cambio en la derivada  $\Delta$ Intensidad/ $\Delta$ Temperatura  $\geq 1 \times 10^{-9} \mu\text{A K}^{-1}$ , utilizando un  $\Delta$ Temperatura igual a 5 K.

<sup>d</sup> CeO<sub>2</sub> referencia materiales coprecipitados.



**Figura 2.26.** Estudio de (a) TPR 1-CO(MS) y (b) TPR 2-CO(MS) sobre las muestras de ceria y Ce-Nb. Trazas correspondientes a  $m/e = 44$  (CO<sub>2</sub>).

### 2.3.6 Resultados del estudio de la reducción a temperatura programada seguida por espectroscopia IR

En los estudios IR de la reducción a temperatura programada utilizando como agentes

reductores tanto H<sub>2</sub> como CO se siguió principalmente la evolución de la banda localizada aprox. a 2120 cm<sup>-1</sup> que ha sido atribuida a la transición electrónica prohibida  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de los iones Ce<sup>3+</sup> [24,25]. Además, se comentaran en la Sección 2.3.8, las variaciones espectrales registradas a lo largo del proceso de TPR, particularmente en la zona de los oxhidrilos [4000-3500 cm<sup>-1</sup>] durante el TPR-H<sub>2</sub> o CO(IR), y en la zona de los CO<sub>3</sub><sup>=</sup> [1800-1100 cm<sup>-1</sup>] y formiatos (HCOO) [3000-2700 cm<sup>-1</sup>], durante el desarrollo del TPR-CO(IR). Tal análisis se realizó porque se observó que estas zonas presentaban cambios significativos entre las diferentes muestras examinadas a lo largo de los experimentos.

### 2.3.6.1 Evolución de la señal de Ce<sup>3+</sup>

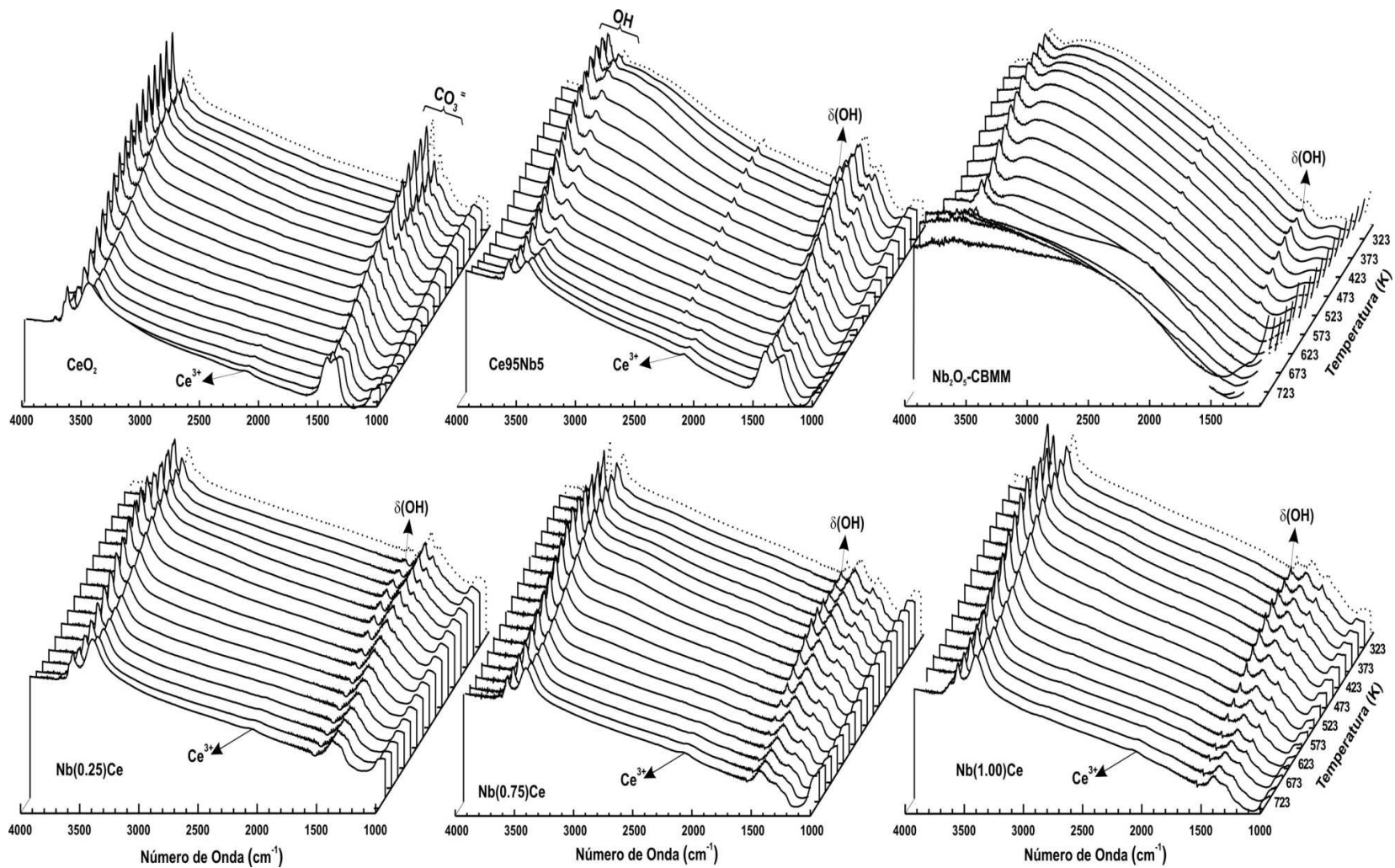
#### *TPR-H<sub>2</sub>(IR)*

En la Figura 2.27 se muestran los espectros obtenidos en el estudio de TPR-H<sub>2</sub> seguido por IR de los soportes: CeO<sub>2</sub> (referencia de los óxidos coprecipitados), Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub>, Nb(0.25)Ce, Nb(0.75)Ce, Nb(1.00)Ce y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CBMM. Antes de entrar en contacto con H<sub>2</sub> se observan bandas correspondientes a grupos oxhidrilos y bandas características de carbonatos residuales. Posteriormente, a lo largo del TPR-H<sub>2</sub>(IR) se evidencian diferentes evoluciones de dichas especies OH y carbonatos. Además, se tiene que a aproximadamente 623 K comienza a desarrollarse la banda a ~2120 cm<sup>-1</sup> (atribuida a la transición electrónica prohibida  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de los iones Ce<sup>3+</sup> [24,25]). El surgimiento de esta banda a esta temperatura sugiere el inicio de la reducción de la ceria, lo cual es congruente con lo observado en los TPR-H<sub>2</sub>(MS).

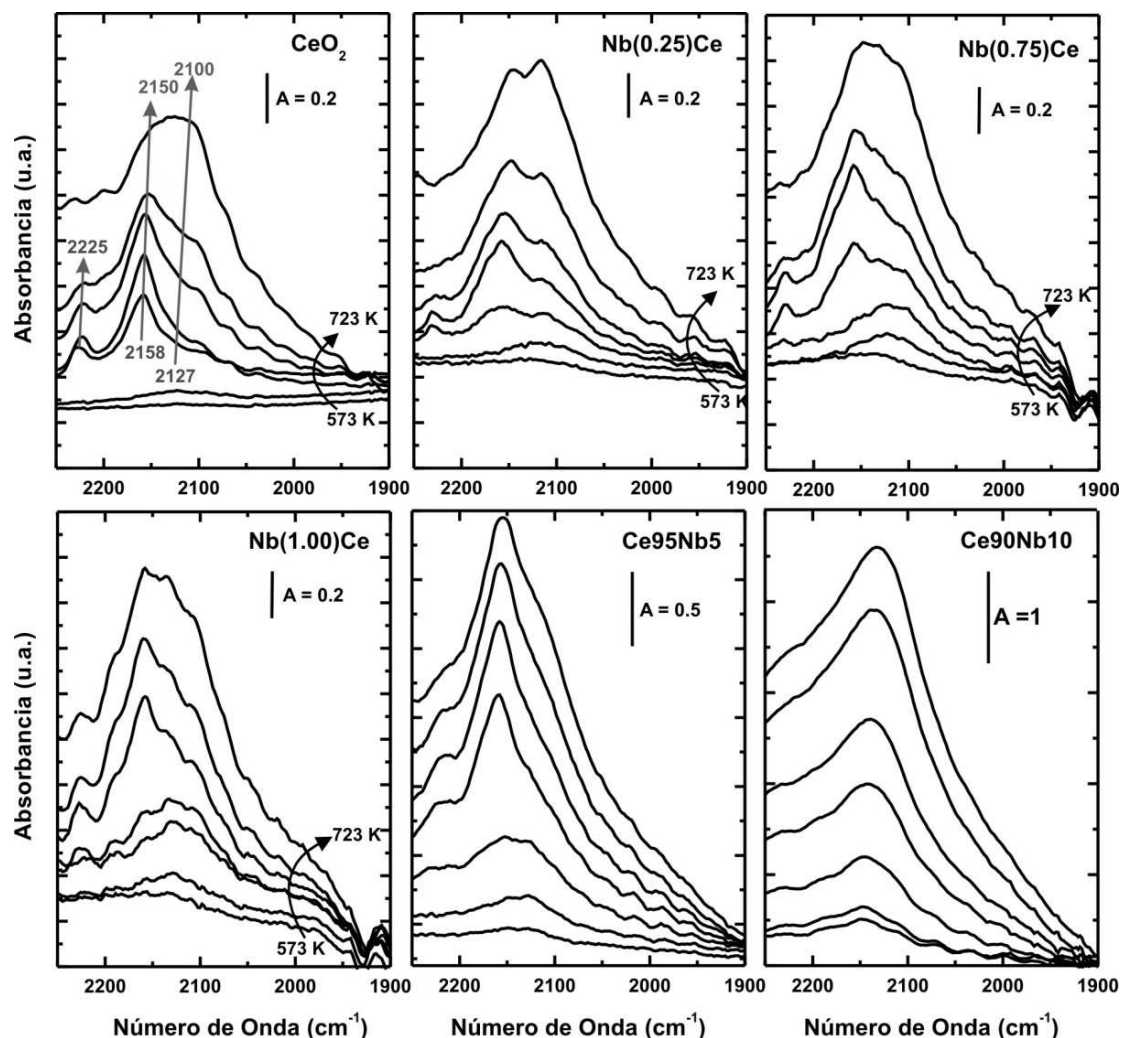
En las muestras Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CBMM se observa, además, una banda a 2340 cm<sup>-1</sup> la cual comienza a disminuir su intensidad hasta desaparecer durante el desarrollo de la TPR-H<sub>2</sub>(IR). Con respecto a esta señal no se encontró referencia alguna. Sin embargo, es lógico relacionar esta banda con vibraciones propias de la niobia puesto que se detectaron sólo en las muestras con niobia.

Ahora bien, enfocándose en la señal de IR correspondiente a Ce<sup>3+</sup>, la Figura 2.28 muestra en detalle la región 2250-1900 cm<sup>-1</sup> durante las experiencias de TPR-H<sub>2</sub>(IR) para diferentes soportes. Se pueden observar al menos tres señales en dicha región: una banda a ca. 2225 cm<sup>-1</sup> de baja intensidad, otra señal a 2158 cm<sup>-1</sup> relativamente aguda que aparece superpuesta a una banda ancha a 2127 cm<sup>-1</sup>.

La evolución térmica de estas tres señales es compleja y para correlacionarlas con la presencia de Ce<sup>3+</sup> es necesario detenerse y plantear algunos interrogantes acerca de su origen. En primer lugar, en este trabajo se observa que la banda a 2225 cm<sup>-1</sup> no solo tiene una



**Figura 2.27.** Espectros de IR entre 4000 y 1000 cm<sup>-1</sup> durante el TPR-H<sub>2</sub> desde 298 K hasta 723 K (línea llena). En línea punteada se muestra el espectro correspondiente al soporte pretratado antes de la reducción.



**Figura 2.28.** Espectros de IR (región de 2250-1900  $\text{cm}^{-1}$ ) de los soportes durante el TPR- $\text{H}_2$  de 573 a 723 K (intervalos de 25 K c/u). Todos los espectros han sido corregidos mediante sustracción de *background* a cada temperatura en atmósfera oxidante y corregidos por el peso de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla.

intensidad muy pequeña, cercana a los niveles del ruido espectral, sino que además su evolución parece ser errática. Por estos motivos, dicha banda no ha sido considerada en este estudio para el análisis de la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .

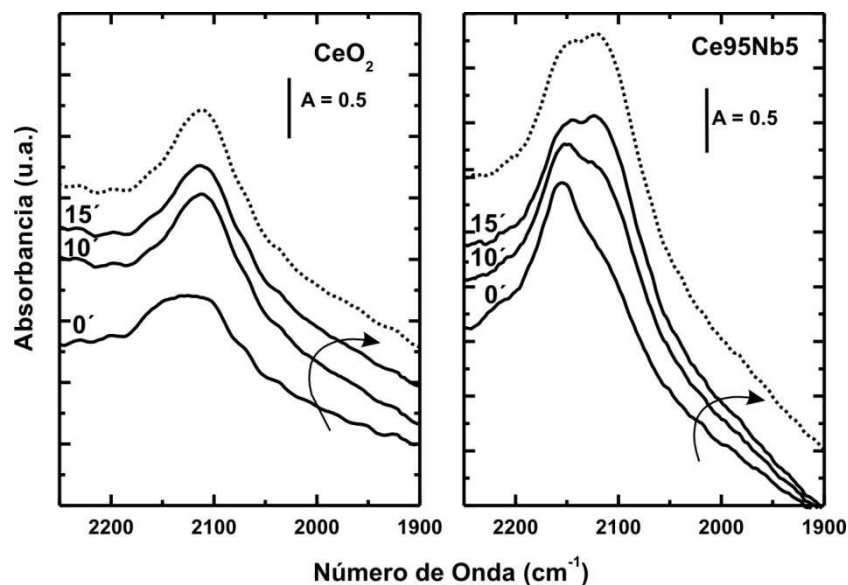
En segundo lugar, las bandas más intensas (superpuestas) pueden considerarse que tienen su origen en la transición electrónica prohibida  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de  $\text{Ce}^{3+}$  [24,25]. El análisis de señales correspondientes a transiciones electrónicas de  $\text{Ce}^{3+}$  fue realizado principalmente por el grupo de Lavalley, quienes reportaron bandas a 17000, 3700 y 2120  $\text{cm}^{-1}$  que fueron atribuidas a una transferencia de carga de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ . Estos autores han atribuido las dos primeras bandas a estados muy reducidos asociados a defectos superficiales tales como centros  $F_s$  y/o  $\text{Ce}^{2+}$  (a temperaturas superiores a 1073 K), y la

última banda a la transición electrónica prohibida  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de  $Ce^{3+}$  (visible a partir de 673 K). En esta tesis las dos primeras señales no pueden ser consideradas para analizar la presencia de estados reducidos de la ceria ya que la señal a  $17000\text{ cm}^{-1}$  queda fuera el rango espectral instrumental, y se necesitarían temperaturas de reducción superiores a las aquí empleadas para detectar la banda a  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Por consiguiente, la banda a ca.  $2120\text{ cm}^{-1}$  es la única capaz de brindar información acerca del estado de reducción de la ceria.

No obstante, pueden quedar dudas respecto del origen de dicha banda y/o su par a ca.  $2150\text{ cm}^{-1}$ , en especial relacionada a la presencia de carbonilos adsorbidos sobre centros catiónicos superficiales de iones cerio. Binet et al [25], reportaron que sobre  $Ce^{4+}$  o  $Ce^{3+}$  detectaron una banda a  $2150$  o  $2161\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, luego de exponer  $CeO_2$  oxidado o reducido a CO, respectivamente. Más tarde, Binet et al. [24] concluyeron, mediante el empleo de  ${}^{13}CO$ , que especies hipotéticas de carbonilos generados por la descomposición de impurezas de carbonatos no podían ser las responsables de la banda a  $2120\text{ cm}^{-1}$ , por lo que asignaron dicha señal a la transición electrónica prohibida de  $Ce^{3+}$  mencionada. Contemporáneamente, Bozon-Berduraz y Vensalem [59] sugirieron que luego de adsorber CO a temperatura ambiente sobre  $CeO_2$  previamente desgasado a  $< 773\text{ K}$ , aparece una banda a  $2170\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ , y que si dicho óxido es desgasado a  $> 1073\text{ K}$  o reducido bajo  $H_2$  a  $> 573\text{ K}$  dicha banda se corre a  $2120\text{-}2127\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, postularon en ambos casos que estas señales se debían a CO adsorbido sobre centros catiónicos de  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  respectivamente. Por último, Happel et al. [60], empleando catalizadores modelo de  $Pt/CeO_2(111)$ , han sugerido que la adsorción de CO a  $170\text{ K}$  es la responsable de la aparición de una señal a  $2120\text{ cm}^{-1}$ .

En nuestro caso, a manera de ejemplo, la Figura 2.29 muestra la evolución de los espectros en la región de  $2250\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  de los soportes  $CeO_2$  y  $Ce_{95}Nb_5$  durante la reducción isotérmica a  $723\text{ K}$  a lo largo de  $15\text{ min}$  y luego de ser evacuada la celda durante  $10\text{ min}$ . Se observa claramente en el soporte  $Ce_{95}Nb_5$  que la intensidad de la banda a  $2120\text{ cm}^{-1}$  crece con el tiempo de reducción y que la de  $2158\text{ cm}^{-1}$  modifica su intensidad en menor medida. Además, ambas bandas no desaparecen luego de la evacuación a  $723\text{ K}$ . En  $CeO_2$  es más difícil ver estas tendencias ya que hay un corrimiento de las señales y las intensidades son menores, pero se puede afirmar que ambas señales están presentes incluso luego de la evacuación a alta temperatura. Más aún, siendo los soportes que contienen niobia más ácidos que la ceria pura, se esperaría que la banda a  $2158\text{ cm}^{-1}$  fuera más intensa sobre este último material si proviniera de la descomposición de restos de



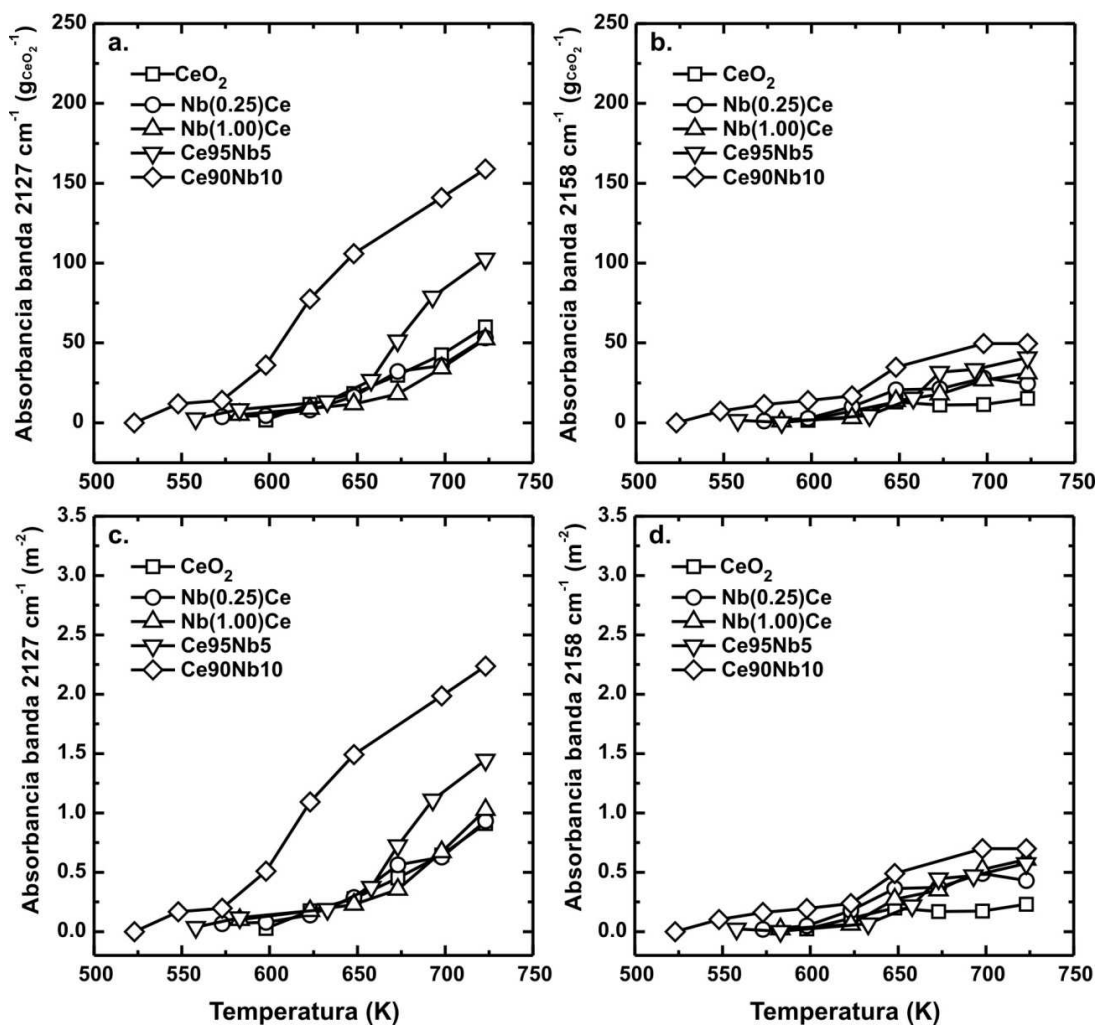


**Figura 2.29.** Espectros de IR a 723 K (región de 2250-1900  $\text{cm}^{-1}$ ) de los soportes bajo flujo de  $\text{H}_2$  al final del TPR- $\text{H}_2$  durante 0, 10 y 15 min (líneas llenas) y después de ser evacuados durante 10 min ( $1 \times 10^{-4}$  Torr) (líneas punteadas). Todos los espectros han sido corregidos mediante sustracción de *background* a cada temperatura en atmósfera oxidante y por el peso de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla.

carbonatos. Entonces, parece poco probable que impurezas de carbonatos, que podrían estar siendo eliminadas en el proceso reductivo como CO, sean las responsables de la presencia de ambas señales superpuestas o de cualquiera de ellas. Más bien, resulta lógico suponer que ambas bandas realmente tienen su origen en la transición electrónica prohibida  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  de cationes  $\text{Ce}^{3+}$  en diferentes sitios de coordinación.

En la Figura 2.28 se puede ver que a  $\sim 598$  K se empieza a detectar la banda a  $2127$   $\text{cm}^{-1}$  la que crece a medida que aumenta la temperatura, para todos los soportes. Sin embargo, se ve que el incremento no es el mismo para todos los materiales, siendo cada vez mayor a medida que aumenta la concentración de niobia en la muestra hasta llegar a un máximo en la muestra  $\text{Ce90Nb10}$ . También se observó que, a medida que aumentaba la intensidad de esta banda se presentaba un desplazamiento desde  $2127$   $\text{cm}^{-1}$  (623 K) hasta  $2100$   $\text{cm}^{-1}$  (723 K).

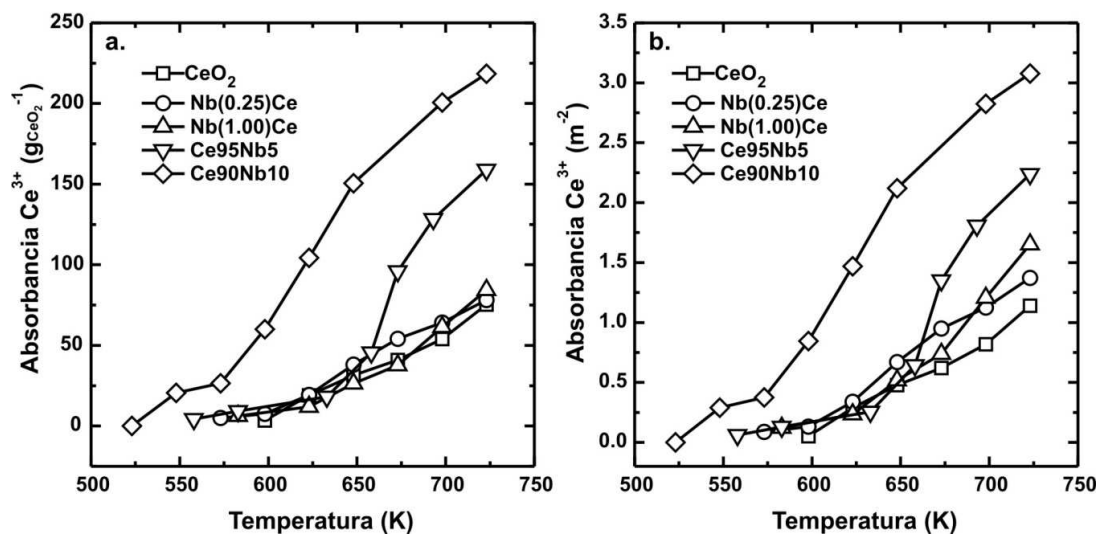
En particular, la evolución de la señal integrada de ambas bandas,  $2158$  y  $2120$   $\text{cm}^{-1}$ , en función de la temperatura durante los experimentos de TPR- $\text{H}_2$ (IR) se muestra en la Figura 2.30. La absorbancia integrada de estas bandas se obtuvo de los espectros corregidos mediante la sustracción de *background* a cada temperatura en atmósfera oxidante y se corrigieron por el peso de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla (Fig. 2.30.a y b) o por la superficie específica de cada material (Fig. 2.30.c y d). La evolución de ambas señales de IR,



**Figura 2.30.** Evolución térmica del área integrada de la absorbancia de las bandas IR a 2127 (a y c) y 2158  $\text{cm}^{-1}$  (b y d), corregidas por el peso de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla (a y b) y por la superficie específica de cada material (c y d).

más evidente para la banda a 2127  $\text{cm}^{-1}$ , es similar a lo esperado a partir de los experimentos de OSC y TPR- $\text{H}_2$ (MS).

Por lo tanto, en la Figura 2.31 se representa la evolución *conjunta* de las bandas a 2158 y 2127  $\text{cm}^{-1}$  corregida por el peso de  $\text{CeO}_2$  o por la superficie de cada material (Figs. 2.31.a y b respectivamente). Se puede ver en la Figura 2.31.a que el valor de la temperatura de onset es cercano a 600 K, lo que concuerda con los valores informados previamente a partir de los experimentos de TPR 1- $\text{H}_2$ (MS) para las muestras  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce95Nb5}$ ,  $\text{Nb(0.25)Ce}$  y  $\text{Nb(1.00)Ce}$ . Resulta razonable esperar, entonces, un menor valor de temperatura de onset para el soporte  $\text{Ce90Nb10}$  ( $\sim 500$  K) debido a la mayor carga de niobio en este óxido compuesto. Además al normalizar por área superficial de cada material (Fig. 2.31.b) se evidencia más claramente que las muestras  $\text{Nb(0.25)Ce}$  y  $\text{Nb(1.00)Ce}$  también presentan



**Figura 2.31.** Evolución térmica de la absorbancia total integrada de Ce<sup>3+</sup> (bandas 2127+2158 cm<sup>-1</sup>) durante el TPR-H<sub>2</sub>(IR). Los valores fueron corregidos por el peso de CeO<sub>2</sub> de cada pastilla (a) y por el área superficial de cada material (b).

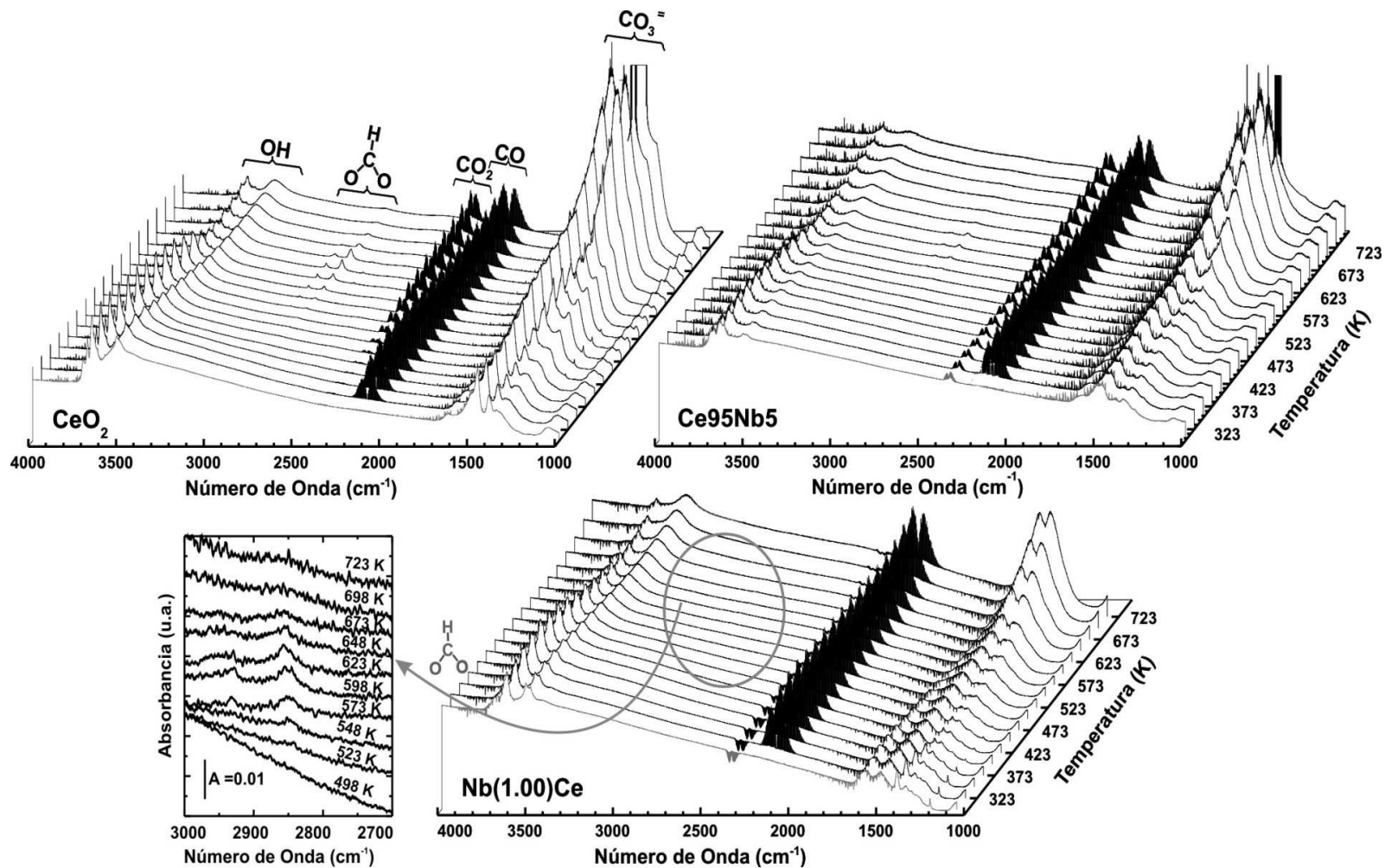
mayor reducción que la ceria pura.

Por consiguiente, parece razonable entonces considerar que la señal de IR (como suma de dos bandas a 2158 y 2127 cm<sup>-1</sup>) registrada durante los experimentos de TPR-H<sub>2</sub>(IR) es representativa de la concentración de Ce<sup>3+</sup> en las muestras compuestas de CeO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### TPR-CO(IR)

La Figura 2.32 muestra los espectros IR correspondientes a los experimentos de TPR-CO(IR) (líneas negras) sobre un reducido conjunto de soportes seleccionados CeO<sub>2</sub> (referencia de los óxidos coprecipitados), Ce95Nb5 y Nb(1.00)Ce. Cabe recordar que se empleó una resolución instrumental de 0.5 cm<sup>-1</sup>, puesto que esto permite diferenciar las bandas de las transiciones roto-vibracionales características del CO en fase gas respecto de la banda generada por la transición electrónica prohibida  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  de los iones Ce<sup>3+</sup>.

En rasgos generales, en todas las muestras se observa que los grupos OH (4000-3400 cm<sup>-1</sup>) decrecen con el aumento de la temperatura, mientras que la concentración de los grupos CO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1800-1100 cm<sup>-1</sup>) y de CO<sub>2</sub> gas se incrementan. Al mismo tiempo, y en una región intermedia de temperatura, se registra la presencia de especies formiatos -HCOO (3000-2700 cm<sup>-1</sup>)- sobre CeO<sub>2</sub>, Ce95Nb5 y en menor medida sobre la muestra Nb(1.00)Ce. En particular, respecto a esta última muestra se exhibe en la Figura 2.32 un detalle de dicha zona. La razón por la cual en esta muestra se tiene una concentración casi imperceptible de especies formiatos puede deberse a su alta fracción superficial de niobia ( $\theta_{MS} = 0.42$ ) ya que

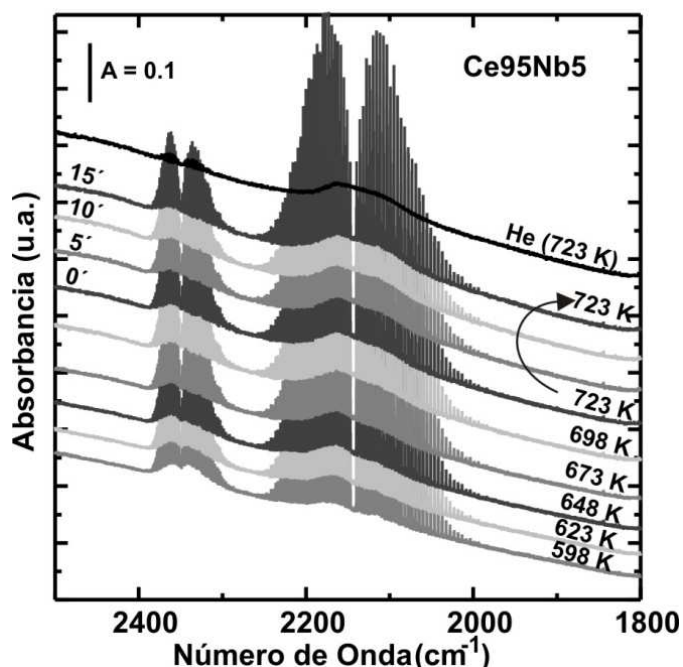


**Figura 2.32.** Espectros de IR entre 4000 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  durante el TPR-CO(IR) (298 K-723 K) correspondientes a los soportes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$  (líneas negras) y de los soportes pretratados antes de cualquier contacto con CO (línea gris). Detalle de la zona de formiatos en la muestra  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ . Resolución instrumental = 0.5  $\text{cm}^{-1}$

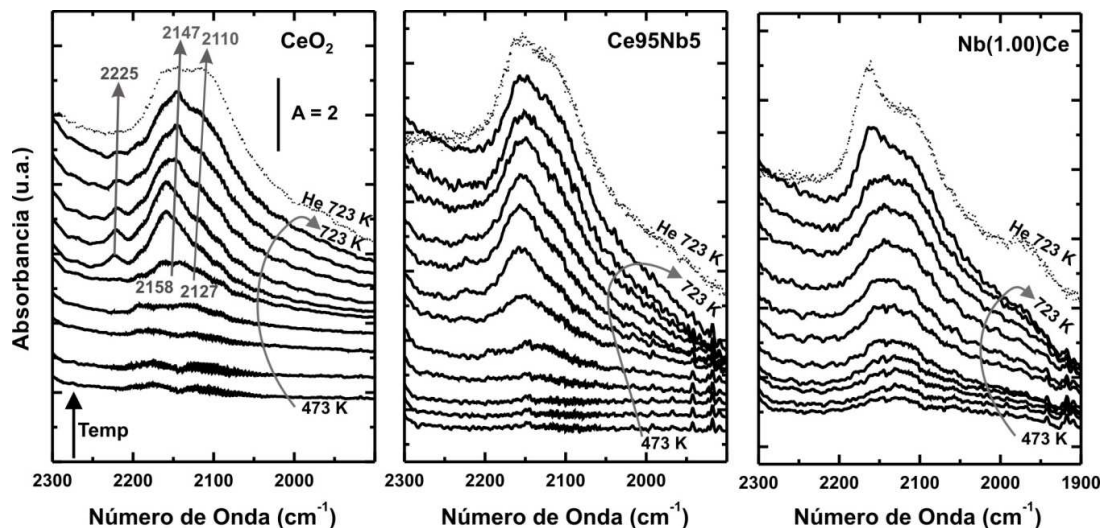
como se verá estos grupos HCOO residen sobre la superficie de la ceria. La evolución de estas especies superficiales durante el desarrollo del TPR-CO(IR) se analizará más adelante en la Sección 2.3.8.

Ahora bien, deteniéndose en la zona de la banda de  $\text{Ce}^{3+}$ , se muestran a modo de ejemplo en la Figura 2.33 los espectros IR del soporte  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  entre  $2500$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  durante el desarrollo del TPR-CO, junto con los espectros en condiciones isotérmicas a  $723\text{ K}$  durante  $15\text{ min}$  y el espectro obtenido luego del purgado bajo flujo de He durante  $10\text{ min}$  a la misma temperatura. Se ve en esta figura que es factible diferenciar claramente la señal estructurada de CO en fase gas (señales roto-vibracionales) de la banda ancha correspondiente a la transición electrónica de  $\text{Ce}^{3+}$ , sin estructura fina, que subsiste luego del purgado con He.

La Figura 2.34 presenta los espectros resultantes de  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ ) de las muestras durante el TPR-CO(IR) desde  $473\text{ K}$  hasta  $723\text{ K}$  corregidos mediante sustracción del *background* (espectros tomados a cada temperatura con la celda sin soporte bajo una corriente de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$ ) y por el peso de  $\text{CeO}_2$  en cada pastilla. Asimismo, se muestran los espectros a  $723\text{ K}$  bajo flujo de He luego de la reducción durante  $15\text{ min}$  bajo flujo de



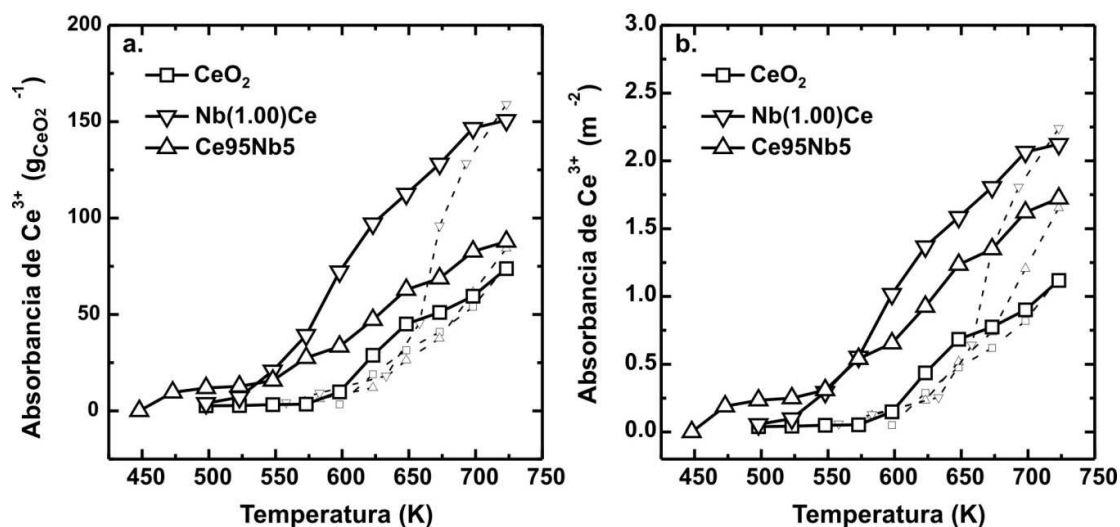
**Figura 2.33.** Espectros IR de la zona de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  sobre la muestra  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  durante el TPR-CO desde  $598\text{ K}$  hasta  $723\text{ K}$  (en escalones de  $25\text{ K}$ ), durante  $15\text{ min}$  a  $723\text{ K}$  bajo flujo de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  y después de  $10\text{ min}$  bajo flujo de He a  $723\text{ K}$ . Resolución instrumental =  $0.5\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 2.34.** Espectros IR de la zona de  $\text{Ce}^{3+}$  durante el TPR-CO desde 473 K hasta 723 K (intervalo de 25 K c/u, líneas continuas), y espectro luego de purgar la celda bajo flujo de He posterior al TPR-CO(IR) y la reducción isotérmica durante 15 min a 723 K (línea punteada). Todos los espectros han sido corregidos mediante substracción de *background* y  $\text{CO}(\text{g})$  a cada temperatura y por el peso de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla.

$\text{CO}(1\%)/\text{He}$  ( $50\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ). Es importante aclarar que durante el desarrollo del TPR-CO(IR) se desarrollan las mismas tres bandas que se observaron en los TPR- $\text{H}_2$ (IR) a: 2225, 2158 y  $2127 \text{cm}^{-1}$  (detalles en la Figura 2.34).

Así, siguiendo los criterios derivados del análisis de los resultados de los experimentos de TPR- $\text{H}_2$ (IR), en la Figura 2.35 se exhiben las absorbancias integradas de la



**Figura 2.35.** Evolución térmica de la absorbancia total integrada de  $\text{Ce}^{3+}$  (bandas  $2127+2158 \text{cm}^{-1}$ ) durante el TPR-CO(IR) (líneas llenas) y TPR- $\text{H}_2$ (IR) (líneas de trazos). Los valores fueron corregidos por el peso de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla (a) y por el área superficial de cada material (b).

banda de  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2127 + 2158 \text{ cm}^{-1}$ ) en función de la temperatura durante el desarrollo del TPR-CO(IR). Se muestran, a modo de referencia, los valores obtenidos durante el TPR- $\text{H}_2$ (IR) para poder comparar más fácilmente el comportamiento de las muestras al utilizar como agentes reductores  $\text{H}_2$  o CO. Se observa entonces que se requieren menores temperaturas para reducir los soportes al utilizar el CO en lugar de  $\text{H}_2$ . Además, la reducción del cerio comienza a más baja temperatura en los materiales con niobia cuando se empleó CO como agente reductor, siendo la temperatura onset: 473, 523 y 573 K para Nb(1.00)Ce, Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y CeO<sub>2</sub>, respectivamente.

### 2.3.7 Discusión sobre la capacidad redox de los soportes de ceria y Ce-Nb

Ahora bien, después de haber presentado todos los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas para evaluar la capacidad redox de los soportes compuestos de Ce-Nb a continuación se hace un análisis en conjunto de los mismos.

Primero que todo es importante destacar que independientemente de la técnica utilizada para evaluar la reducción de los soportes, ya sea XPS, OSC y TPR (MS o IR), y del agente reductor utilizado, CO o  $\text{H}_2$ , todos los soportes modificados con niobia (ya sean coprecipitados o ceria impregnada con niobia) presentaron mayor grado de reducción que los de ceria pura.

Los resultados de XPS permitieron determinar que el estado de oxidación del niobio es 5+ en todos los soportes compuestos de Ce-Nb bajo condiciones tanto oxidantes como reductoras. Este comportamiento en cierta forma es esperado puesto que: (1) se necesitan temperaturas muy altas (1073-1573 K) para reducir el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en  $\text{H}_2$  para formar NbO<sub>2</sub> [30], y (2) como ya se ha mencionado previamente en esta tesis, el comportamiento redox de la niobia soportada se ve fuertemente afectado por el soporte utilizado. Por ejemplo, se ha observado la reducción de la niobia superficial en soportes como SiO<sub>2</sub>, y en menor medida en TiO<sub>2</sub> [61], mientras que en algunos casos aumenta las propiedades redox de otros óxidos metálicos (V, Mo y Cr) preservando su estado de oxidación como Nb<sup>5+</sup> [61]. Así, se sugiere que la niobia al estar en “contacto” con un óxido con capacidad redox como es la ceria, tiende a promover y mejorar la propiedad del dicho óxido “huésped”, manteniendo el niobio su estado de oxidación 5+.

Por otra parte, los ciclos de oxidación-reducción en XPS fueron realizados para descartar una posible reducción irreversible de la ceria al estar en íntimo contacto con Nb, por la posible formación de niobatos de  $\text{Ce}^{3+}$  (CeNbO<sub>4</sub>), situación que ha sido reportada en

el sistema V/CeO<sub>2</sub> (ver Capítulo 1). El grupo de Bañares [15-17] indicó que la incorporación de V sobre la superficie de la ceria facilitaba su reducción por formación de CeVO<sub>4</sub>. Sin embargo, estos autores observaron que la formación de vanadato de cerio (CeVO<sub>4</sub>) era irreversible frente a agentes oxidantes como el O<sub>2</sub>, provocando así que la ceria perdiera su capacidad redox y se estabilizara como Ce<sup>3+</sup>. Finalmente, los autores concluyeron que esta reacción se promueve a altas temperaturas, altas cargas de vanadia y en ambientes reductores.

Los resultados de XPS presentados en esta tesis muestran claramente que el Ce<sup>3+</sup> recupera su estado de oxidación Ce<sup>4+</sup> en su totalidad al reoxidarse en O<sub>2</sub> a 673 K durante 10 min (ver Fig. 2.22 y Tabla A2.3 del Anexo 2). Por lo tanto, parece adecuado indicar que el comportamiento del sistema CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es diferente al de CeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en tanto que en el primero el incremento de la reducibilidad de la ceria no afecta su reoxidación, en otras palabras, el sistema ceria-niobia se comporta de manera reversible frente a ciclos de reducción-oxidación (H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>).

Cabe preguntarse, entonces, cual es el origen de la mayor reducción del óxido de cerio al estar modificado con niobia.

El incremento de la reducibilidad de la ceria por la incorporación de otros cationes en su red cristalina (como Zr<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup> entre otros), ha sido ya ampliamente reportado en la literatura [12,13,20,21,45]. Además, se ha informado el incremento de la reducción de la ceria mediante su interacción con otro óxido sin necesidad de haber formado un óxido mixto, por ejemplo, ceria impregnada con vanadia [14-17]. En particular, y con relación al aumento de la reducibilidad de la ceria por la interacción con niobia, se pueden mencionar los trabajos de Ramírez-Cabrera et al. [26] y Stosic et al. [18]. Ramírez-Cabrera et al. [26] prepararon ceria dopada con Nb (1.4 y 5% Nb atómico) y mediante experimentos de TPR con H<sub>2</sub> y XPS observaron un mayor grado de reducción en los materiales dopados con 5% at de Nb. Stosic et al. [18] prepararon óxidos combinados de ceria-niobia por coprecipitación [relación CeO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>= 75/25, 50/50 y 25/75 %p/p/%p/p] y encontraron una reducibilidad mejorada solamente en el óxido coprecipitado con relación CeO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 75/25, sugiriendo que es necesaria una alta interacción entre los óxidos para conseguir esta mejora. Así, los resultados presentados en esta tesis son consistentes con los informados por otros autores, indicando que no es imprescindible la incorporación de un catión dentro de la estructura de la ceria para conseguir una mejora en la reducibilidad de este último óxido. Es probable entonces, que la interfaz óxido-óxido reducible (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>) sea un

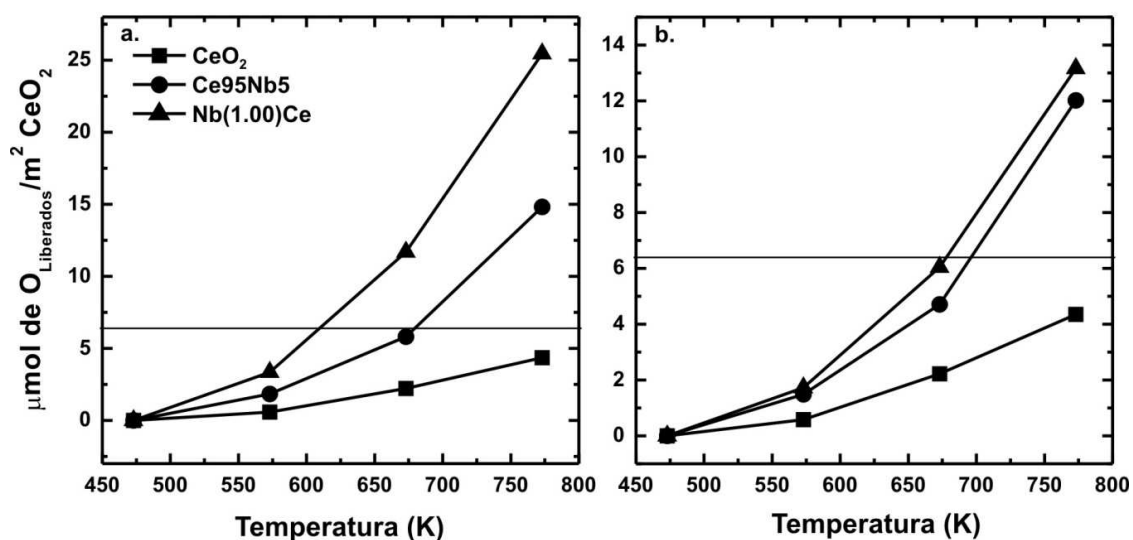


factor crítico para alcanzar más eficientemente la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .

En función de lo anteriormente expuesto, se decidió reconfigurar la presentación de los datos de OSC. La cantidad de O liberado se refirió a la fracción de la superficie  $\text{CeO}_2$  de cada soporte (Fig. 2.36). Para efectuar dicha corrección, se emplearon los datos de  $S_{\text{BET}}$  (Tabla 2.1) junto con las fracciones superficiales determinados por IR y por MS ( $\theta_{\text{IR}}$  y  $\theta_{\text{MS}}$ , Tabla 2.3). Adicionalmente, en la Figura 2.36 se incluye una estimación de la máxima reducción de  $\text{CeO}_2$  superficial esperable, que se encuentra representada por la línea horizontal de trazo lleno. Este último valor se obtuvo asumiendo que: (1) la superficie cristalina  $\text{CeO}_2(111)$  (considerada como la más estable termodinámicamente [62]) representa adecuadamente la fracción libre de ceria en estos soportes, (2) la densidad de oxígenos superficiales de dicha superficie es  $7.69 \text{ at O/nm}^2$ , y (3) la eliminación de cada uno de estos átomos de O da como resultados la reducción de dos cationes  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .

La Figura 2.36 muestra que el  $\text{CeO}_2$ , en este rango de temperatura, es capaz de reducirse por debajo del máximo valor superficial esperado. Adicionalmente, dicha figura revela que la reducción de la ceria en los soportes compuestos se extiende hacia el “bulk”. No obstante, una discrepancia aparece entre las Figs. 2.36.a y b. La primera, sugiere que los valores de reducción internos (bulk) de la ceria son superiores en  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$  que en  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$ , mientras que la segunda, devela que la liberación de O es prácticamente indistinguible, dentro de los errores experimentales, entre los materiales que contienen niobia.

Ahora bien, como se mencionara anteriormente, se propone que es la niobia en contacto íntimo con la ceria la que facilita la reducción de la segunda. Si esta reducción excede máximo valor superficial esperable, la eliminación de mayores cantidades de O origina, inevitablemente, la reducción (parcial) másica de la ceria. Este proceso, debido a que se ha asumido que se logran estados pseudo estacionarios, debería ser independiente de la fracción superficial de la ceria en los soportes compuestos. Esto es cierto, si se considera que el área de la fracción superficial de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en contacto con la ceria es la que genera este incremento, es decir que si bien la niobia favorece la remoción de O, el estado termodinámicamente estable debería ser el mismo en ambos casos. Claramente, la Fig. 2.36.b es la que mejor representa esta situación si se asume que la fracción superficial de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  determinada por MS, da el valor de la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se está adsorbiendo sobre el soporte, o sea sobre la ceria. Este valor de  $\mu\text{moles}$  de  $\text{CO}_2$  adsorbidos, no se encuentra afectado por la forma en la que este gas se adsorbe en la superficie del  $\text{CeO}_2$  al



**Figura 2.36.** Evolución del OSC-H<sub>2</sub> expresado como cantidad de O liberada por unidad de superficie de CeO<sub>2</sub> expuesta calculada a partir de la fracción superficial de niobia determinado por: (a) las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> medidas por IR ( $\theta_{\text{IR}}$ ), y (b) la adsorción dinámica de CO<sub>2</sub> medida por MS ( $\theta_{\text{MS}}$ ).

estar modificado con niobio. Así, se puede sugerir que el valor de  $\theta_{\text{MS}}$  representa directamente el área superficial de la niobia. Por otra parte, el valor de  $\theta_{\text{IR}}$  podría encontrarse afectado por las composiciones porcentuales de las diferentes especies carbonato en los óxidos compuestos de Ce-Nb como se mencionó al discutir estos resultados (Figs. 2.10 y 2.16). También es factible que el valor de  $\theta_{\text{IR}}$  no sólo represente el área superficial de niobia en función de la adsorción de CO<sub>2</sub>, como lo hace el  $\theta_{\text{MS}}$ , sino que además este influenciado por la niobia perimetral a la ceria. De este modo, si se considera que tanto el área superficial de la niobia en contacto con la ceria, como la interfaz ceria-niobia (perimetral), son responsables del aumento de la reducción de la ceria, es posible que la Figura 2.36.a sea la que mejor representa esta situación.

En consecuencia, y cualquiera sea el caso, las Figuras 2.36.a y b no solo confirman que la niobia favorece la reducción de la ceria como fuera anticipado a partir de los resultados de XPS, sino que además sugieren que por encima de  $\sim 700$  K es posible lograr la reducción (parcial) de sitios Ce<sup>4+</sup> mäsicos, para el caso de la Fig. 2.36.b, y aun a menor temperatura si la reducción de la ceria se viera también afectada por la niobia perimetral a la ceria (Fig. 2.36.a). Además cabe resaltar que la reducción másica del CeO<sub>2</sub> no es factible de ser alcanzada sobre CeO<sub>2</sub> puro aún a la más alta temperatura del ensayo (773 K).

Resulta ahora importante recordar que el empleo de H<sub>2</sub> y CO como agentes reductores es capaz de brindar diferente información respecto de las propiedades redox de

los materiales. De hecho, esto ya ha sido indicado en la literatura al estudiar óxidos mixtos basados en ceria (e.g, Ce-Zr [58,63,64] y Ce-Ga [20,21]). Existe, en primer lugar, una diferencia termodinámica intrínseca del poder de reducción entre  $H_2$  y CO. Además, y aún más relevante, los mecanismos son diferentes: para el caso del  $H_2$ , el paso que determina la velocidad global del proceso de reducción es el de la disociación del  $H_2$  adsorbido en la superficie de la muestra, mientras que en el caso de CO, no existe una etapa de disociación previa a la reducción del material por lo que suele considerarse con menor limitación cinética que la presentada bajo utilización de  $H_2$  [20,21,58,63,64].

Respecto a los resultados de TPR- $H_2$ (MS), es clara una disminución más marcada del valor del onset para los soportes con mayor carga de  $Nb_2O_5$  siendo la mayor diferencia de 85 o 93 K entre Nb(1.00)Ce y  $CeO_2$  para TPR 1 o 2, respectivamente (ver Tabla 2.6 y Fig. 2.25). Esto puede deberse a una disminución de la temperatura de disociación del  $H_2$  en las muestras con niobia respecto de ceria pura y/o a un incremento de los sitios de disociación, lo que está en acuerdo con lo informado por Yeste et al. [63,64] al modificar el óxido de cerio con circonia. En este caso, además, el orden de las temperaturas para los soportes que contienen niobia se correlaciona directamente con la mayor fracción superficial de niobia (ver Tabla 2.3), es decir, cuando mayor es la fracción superficial de niobia, tanto menor es la temperatura de inicio de la reducción. Así, nuevos sitios de disociación de  $H_2$  pueden ser generados a partir de la presencia de niobia, probablemente, sitios en la interfaz ceria-niobia.

Por otra parte, el grado de reducción alcanzado es mayor para las muestras con niobia que para ceria pura y el orden es el mismo que el registrado durante los experimentos de OSC, como era de esperar. Además, gracias a que los resultados de XPS han evidenciado que la reducción involucra únicamente a los cationes cerio, resulta obvio que la niobia es la que favorece la extensión de la reducción de la ceria. Debido a que se ha sugerido que esta reducción no es solo superficial, como se propuso mediante los resultados de OSC, no es esperable que los resultados de TPR- $H_2$  no sigan la tendencia de los valores de  $\theta_{MS}$  ni  $\theta_{IR}$ . Quizás, átomos de O de la interfaz ceria-niobia, presentes en mayor concentración másica en la muestra coprecipitada (Ce95Nb5) sean los que determinen el mayor grado de reducción de Ce95Nb5 frente a Nb(1.00)Ce. Un mecanismo de liberación de dichos O con migración de vacancias podría estar facilitando este proceso de no mediar limitaciones difusivas en el seno del sólido.

Con relación a los resultados de TPR-CO(MS), se observa que se sigue la correlación

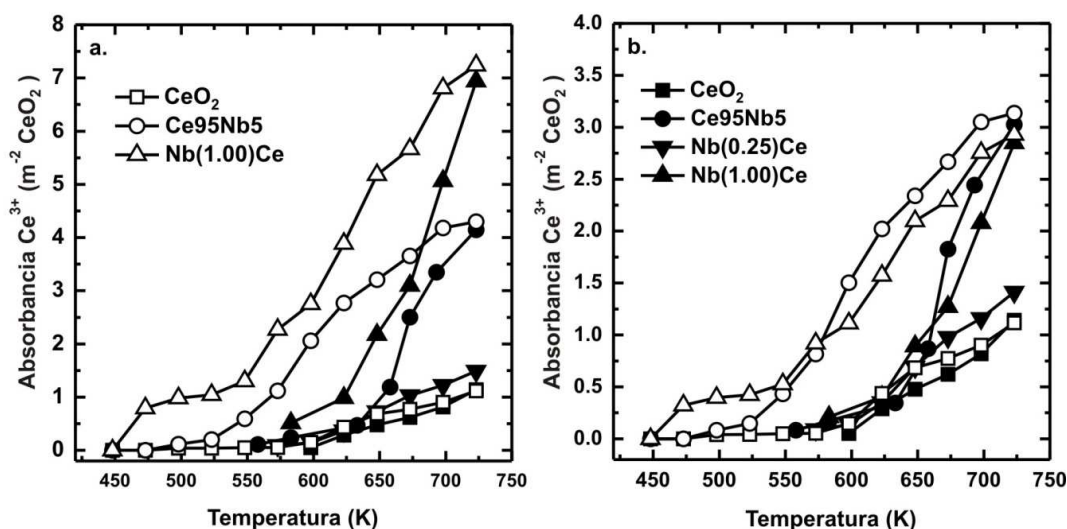
mostrada en los TPR-H<sub>2</sub>(MS) respecto a la temperatura onset y el  $\theta_{IR}$ . Sin embargo, en este caso esta correlación sugiere, por la naturaleza del reductor utilizado (CO), que se favorece la generación de vacancias de oxígeno en sitios en la interfaz ceria-niobia. Además es importante destacar que se presenta una disminución considerable del valor de temperatura onset (ca. 128 K) para todos los soportes del TPR1- y 2-CO(MS) con relación al TPR 1- y 2-H<sub>2</sub>(MS) (comparar Tablas 2.7 con 2.8). En sí, estos resultados podrían considerarse esperables puesto que, en el caso del CO, el mecanismo de reducción, como ya se mencionó previamente, no posee una etapa de disociación previa a la reducción del material, como sí sucede con el H<sub>2</sub> [20,21,63,64].

Por otra parte, existen claras diferencias entre las trazas de los TPR (H<sub>2</sub> o CO) 1 y 2 (ver Figs. 2.25 y 2.26). Por un lado, se tiene que la forma de la trazas de reducción para cada soporte cambia entre los dos experimentos de TPR consecutivos (previa oxidación intermedia). Y por el otro lado, el onset se presenta más tarde en el TPR 2 que en el TPR 1, H<sub>2</sub> o CO(MS), en las muestras de CeO<sub>2</sub> y Nb(0.25)Ce (Tablas 2.6 y 2.7). Se tiene una diferencia de 20 K entre los dos onset para el caso del TPR-H<sub>2</sub>(MS) y de 35 K y 25 K, respectivamente, para el caso del TPR-CO(MS), mientras que para los soportes con mayor carga de niobia el onset, sin importar el agente reductor utilizado, es prácticamente independiente del TPR. Esto puede sugerir que la niobia ayuda que la ceria no pierda su capacidad redox frente a ciclos de reducción-oxidación, como también se evidencio en óxidos mixtos de Ce-Zr [63,64].

Enfocándose ahora en los experimentos de TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR), en la Figura 2.37 se muestran los resultados de la absorbancia de la banda de Ce<sup>3+</sup> reconfigurados en función de la fracción de la superficie de cada soporte correspondiente a CeO<sub>2</sub> ( $S_{BET}$ ,  $\theta_{MS}$  y  $\theta_{IR}$ , tomados de Tabla 2.1 y 2.3), al igual que se realizó con los resultados de OSC.

En la Figura 2.37.a se muestra que a medida que se incrementa la fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\theta_{IR}$ ), la concentración de Ce<sup>3+</sup> también aumenta. Esto último puede sugerir que la señal de Ce<sup>3+</sup> se incrementa debido a que nuevos sitios de Ce<sup>3+</sup> se generan de la interfaz CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De hecho, en esta figura se observa que la reducción alcanzada para Nb(1.00)Ce es 1.7 veces mayor que para Ce95Nb5, siendo esto coherente si se considera que se han logrado valores perimetrales de la interfaz CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mayores en la muestra Nb(1.00)Ce que en Ce95Nb5. Esto además es consistente con los resultados presentados por HRTEM, donde se propone un cubrimiento homogéneo y mayor en la primera muestra.

Por otro lado, en la Figura 2.37.b se manifiesta una similitud en la evolución de la



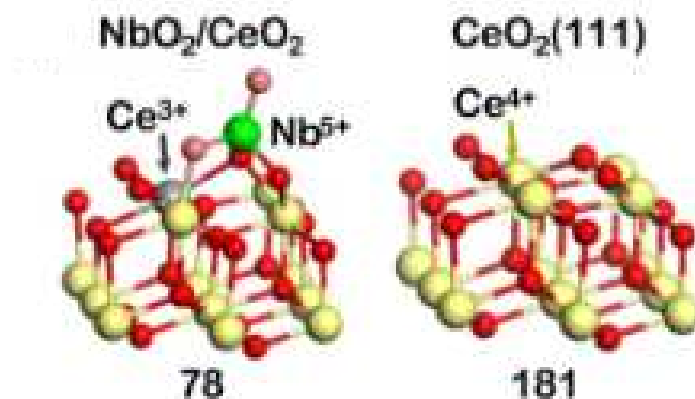
**Figura 2.37.** Evolución térmica de la absorbancia total integrada de Ce<sup>3+</sup> (bandas 2127+2158 cm<sup>-1</sup>) durante el TPR-H<sub>2</sub>(IR) (símbolos llenos) y TPR-CO(IR) (símbolos vacíos). Los valores fueron corregidos por unidad de superficie de CeO<sub>2</sub> expuesta calculada a partir de la fracción superficial de niobia determinada a partir de: (a) las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> medidas por IR ( $\theta_{IR}$ ), y (b) la adsorción isotérmica dinámica de CO<sub>2</sub> medida por MS ( $\theta_{MS}$ ).

concentración de Ce<sup>3+</sup> sobre Ce95Nb5 y Nb(1.00)Ce. Ciertamente, uno podría esperar un comportamiento intermedio entre Nb(0.25)Ce y Nb(1.00)Ce para el soporte Ce95Nb5, en consonancia con los valores de  $\theta_{MS}$ . Este comportamiento imprevisto puede comprenderse si se considera que: (1) la reducción de la ceria se relaciona directamente con el área superficial de ésta (así, es la Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que se encuentra en contacto con la ceria la que está incrementando la reducción de esta última, en otras palabras, es la niobia que se encuentra “cubriendo” a la ceria la que favorece la remoción de O, y no la niobia perimetral a ésta), o (2) la señal de IR está evaluando estados Ce<sup>3+</sup> superficiales y bulk, al menos parcialmente.

En resumen, los resultados de TPR-H<sub>2</sub> y CO (MS e IR) son congruentes con los obtenidos por XPS y OSC, indicando un mayor grado de reducción de la ceria en los soportes compuestos con niobia. La ausencia de nuevos picos de reducción ante la presencia de niobia y trazas de TPR cualitativamente semejantes para todos los soportes, son coherentes con la reducción de un único tipo de óxido, es decir, ceria en acuerdo con los resultados de XPS. Adicionalmente, la presencia de niobia se correlaciona con relativamente menores temperaturas de onset en el proceso de reducción con H<sub>2</sub>. Esto probablemente por una mejor activación del hidrógeno molecular, o la mayor labilidad de los O en la interfaz ceria-niobia, siendo esto último también observado en el proceso reductivo con CO. Por último, ciclos de reducción secuenciales tienen un impacto más

marcado sobre ceria pura o con bajo contenido de niobia ( $\text{Nb}(0.25)\text{Ce}$ ) que sobre  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ .

Asimismo, los resultados aquí mostrados concuerdan con lo predicho por cálculos teóricos por DFT (Teoría de Funcional de la Densidad) al adoptarse un modelo de  $\text{CeO}_2(111)$  y  $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$  con énfasis en bajo cubrimiento de las especies  $\text{NbO}_x$  [65-67]. Estos cálculos fueron realizados dentro del marco del programa de cooperación internacional EULANEST proyecto CERENH2 “Cerium-Based Catalysts for the Purification of Hydrogen from Renewable Sources: A Theoretical and Experimental Approach of The Structure-Reactivity Relationships” por el grupo de trabajo de la Dra. Verónica Ganduglia-Pirovano del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC (Madrid-España). Los cálculos teóricos indicaron que el  $\text{CeO}_2$  siempre estabiliza iones  $\text{Nb}^{5+}$ , incluso si la especie soportada es  $\text{NbO}_2$ . Además, se obtuvo que la energía de formación de vacancias de oxígeno en la superficie de la ceria pura era mayor que aquella de la superficie de la ceria parcialmente cubierta por las especies de Nb, o sea, que esta favorecida energéticamente la formación de vacancias de O en el modelo con niobia. En otras palabras, los cálculos por DFT permitieron concluir que la capacidad de la ceria para estabilizar estados reducidos ( $\text{Ce}^{3+}$ ) se ve favorecida por las especies de óxido de niobio en estado de oxidación  $\text{Nb}^{5+}$  (Figura 2.38).



**Figura 2.38.** Energía de formación de vacancias de oxígeno con respecto a  $\frac{1}{2} \text{O}_2$  (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (tomado de ref. [67])

### 2.3.8 Análisis de las especies superficiales durante el desarrollo del TPR-H<sub>2</sub> o CO (IR)

A continuación se presenta el análisis de las variaciones espectrales registradas a lo largo del proceso de TPR-H<sub>2</sub> o -CO (IR), particularmente de las especies: oxhidrilos [ $4000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ ], (bi)carbonatos [ $1800\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ ] y formiatos [ $3000\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ ], puesto que se

observó que estas zonas presentaban cambios significativos entre los diferentes soportes examinados.

### TPR-H<sub>2</sub> (IR)

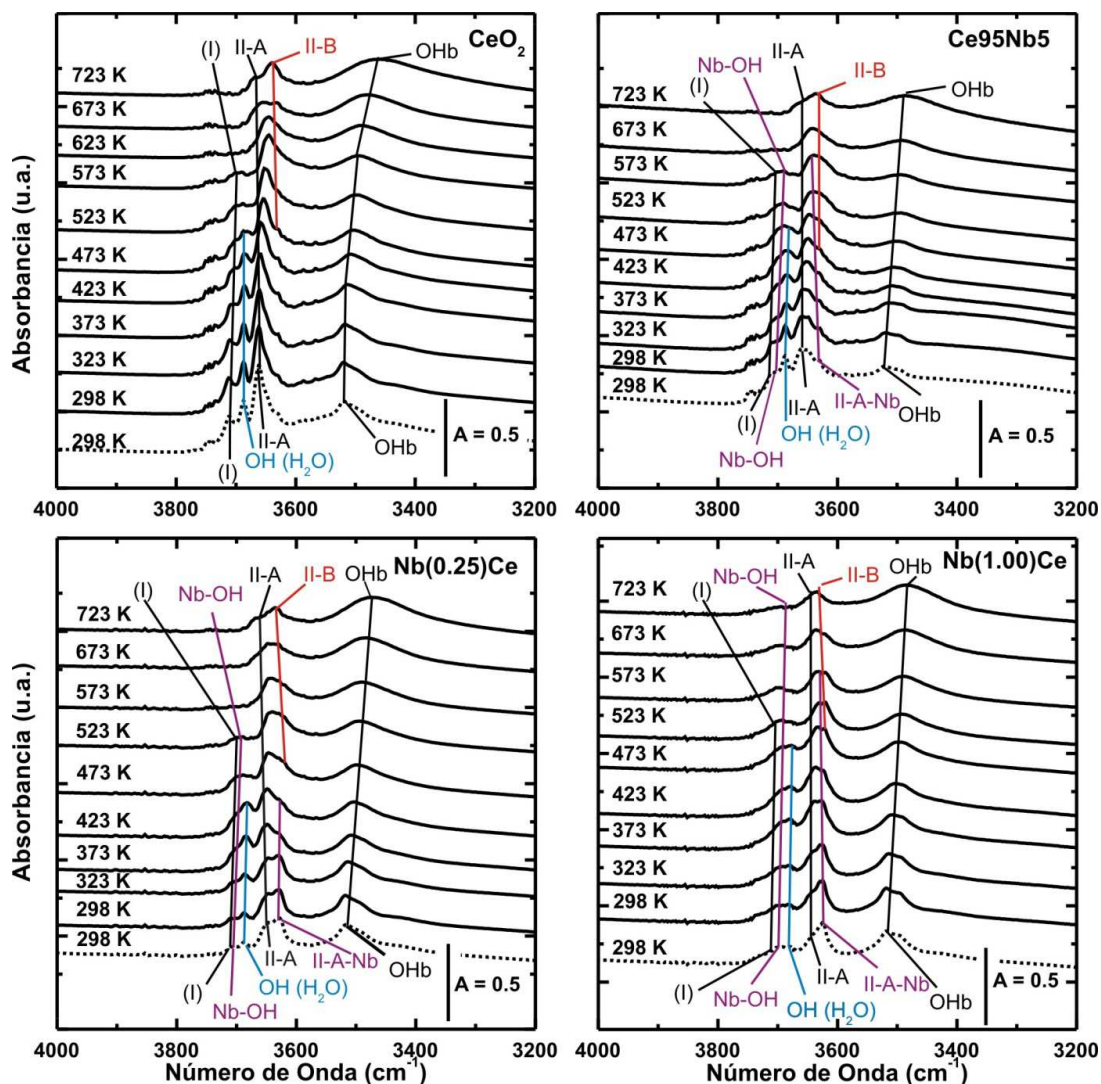
En la Figura 2.39 se muestran los espectros IR entre 4000 y 3200 cm<sup>-1</sup> durante el desarrollo de los experimentos de TPR-H<sub>2</sub>(IR) sobre los soportes medidos. Por otra parte, la Tabla 2.8 resume la asignación de los diferentes tipos de OHs reportados por Daturi et al. [68] sobre la ceria reducida en H<sub>2</sub> a distintas temperaturas: (1) OH(I), denominado OH terminal por estar coordinado a sólo un catión superficial, (2) OH(II) coordinado a dos cationes, (3) el OH(III) es una especie de oxhidrilo tri-coordinado (asignado a bandas de vibración a ca. 3600 cm<sup>-1</sup>), y finalmente (4) un OH que pertenece a una especie de hidroxilo que genera una banda ancha que se extiende hasta 2500 cm<sup>-1</sup>, la cual es debida a especies OH con puente de hidrógeno (denominada OH<sub>b</sub>). En particular, y a su vez, los OH(II) fueron diferenciados en dos clases: OH(II-A) y OH(II-B), el primero es un OH dicoordinado a dos cationes, mientras que el segundo es un OH dicoordinado a dos cationes en la proximidad de una vacancia de oxígeno. Por lo tanto, se ha argumentado que la formación de la especie OH(II-B) es un indicativo de la reducción del Ce<sup>4+</sup> por la eliminación de un oxígeno superficial. Asimismo, se observa que se presenta también la banda relacionada con la vibración ν(OH) a 3686 cm<sup>-1</sup> del agua con puente de hidrógeno, la cual se encuentra siempre acompañada de la banda a 1640 cm<sup>-1</sup> de δ(HOH) [68]. Estas dos bandas comienzan a disminuir con el incremento de la temperatura durante el desarrollo del TPR-H<sub>2</sub> hasta desaparecer a 623 K, ii) la banda OH(II-A) también comienza a perder intensidad a medida

**Tabla 2.8. Número de onda (cm<sup>-1</sup>) del modo ν(OH) para las especies OH observadas sobre CeO<sub>2</sub> después de reducción con H<sub>2</sub> a la temperatura indicada (T<sub>r</sub>). Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente bajo 13 kPa de H<sub>2</sub> (tomado de ref. [68]).**

Especies	T <sub>r</sub> (K)					
	573 <sup>a</sup>	573 <sup>b</sup>	623 <sup>b</sup>	673 <sup>b</sup>	773 <sup>b</sup>	873 <sup>b</sup>
OH(I)	3709					
OH(II-A)	3662	3671	3673	3681	3683	3664, 3682
OH(II-B)		3630	3636	3651	3651	3651
OH <sub>b</sub>	ca. 3500	ca. 3500	ca. 3500	ca. 3400	ca. 3400	ca. 3200

<sup>a</sup> Valores obtenidos luego de exponer el CeO<sub>2</sub> 0.5 h a H<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Valores obtenidos luego de exponer el CeO<sub>2</sub> por 3 veces sucesivas a H<sub>2</sub>.



**Figura 2.39.** Espectros de IR en la zona del modo  $\nu(\text{OH})$  durante el TPR- $\text{H}_2$  desde 298 hasta 723 K (línea llena) y de los soportes pretratados antes de cualquier contacto con  $\text{H}_2$  (línea punteada).

que aumenta la temperatura bajo flujo de  $\text{H}_2$  y sufre un corrimiento a mayores números de onda, iii) la banda correspondiente a especies  $\text{OH}_b$  muestra un desplazamiento a menores números de onda y un ensanchamiento a medida que aumenta la temperatura, y iv) comienza a surgir una banda a  $3634\text{ cm}^{-1}$  a 573 K, la cual se puede relacionar con especies  $\text{OH}(\text{II-B})$ , siendo esto un indicio de la reducción de la ceria, como ya se explicó previamente. En la Tabla 2.9 se resumen las asignaciones de cada banda registrada durante el TPR- $\text{H}_2$  a 298, 573 y 723 K para las diferentes muestras analizadas.

Respecto de los grupos  $\text{OH}$  en los óxidos de Ce-Nb, se pueden hacer las siguientes apreciaciones:

1. Se desarrolla una banda ancha a  $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a especies  $\text{Nb-OH}$ , la que está



presente los soportes desde 298 K y su estabilidad térmica se puede correlacionar con la fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puesto que su intensidad tiene el siguiente orden: Nb(1.00)Ce (723 K) > Ce95Nb5 (573 K) > Nb(0.25)Ce (523 K).

2. La intensidad de la banda de la especie OH(I) a 298 K es mayor en ceria pura y, además, en las muestras de ceria impregnadas con Nb (Nb(0.25)Ce y Nb(1.00)Ce) esta banda se encuentra ubicada a menor número de onda respecto a ceria pura (ver Tabla 2.9).
3. En los óxidos de Ce-Nb se observa una banda adicional, la cual se puede relacionar con especies OH ligadas a un catión Ce<sup>4+</sup> y un catión Nb<sup>5+</sup> (Nb-OH-Ce y llamadas de aquí en adelante OH(II-A-Nb)), y vibran a menores números de onda que las especies OH(II-A). Además, se observa que esta banda OH(II-A-Nb) es más inestable que la banda OH(II-A) puesto que desaparece a menores temperaturas (~ 573 K). También se observa que la intensidad de esta banda se puede relacionar con la fracción superficial de Nb, presentando el siguiente orden de intensidad: Nb(1.00)Ce > Ce95Nb5 > Nb(0.25)Ce. Esta tipo de banda OH(II-A-Nb), relacionada a la dicoordinación de OH a

**Tabla 2.9. Número de onda (cm<sup>-1</sup>) correspondiente a las bandas atribuidas al modo de estiramiento de las especies oxhidrilos (OH) sobre la superficie de CeO<sub>2</sub> y óxidos compuestos de Ce-Nb.**

Muestra/ T (K)	OH(I)	Nb-OH	OH(II-A)	OH(II-A-Nb)	OH(II-B)	OHb	OH (H <sub>2</sub> O)
<b>CeO<sub>2</sub></b>							
298	3710	-	3660	-	-	3520-3500	3686
573	3700	-	3663	-	3634	3497	-
723	-	-	3666	-	3639	3465	-
<b>Ce95Nb5</b>							
298	3710	3704	3663	3649	-	3523-3496	3686
573	3700	3690	3663	3649	3634	3494	-
723	-	-	3666	-	3634	3484	-
<b>Nb(0.25)Ce</b>							
298	3710	3703	3648	3630	-	3519-3491	3686
573	3700	3690	3653	-	3619	3492	-
723	-	-	3662	-	3637	3471	-
<b>Nb(1.00)Ce</b>							
298	3710	3700	3648	3628	-	3519-3497	3686
573	3702	3690	3652	3635	3619	3494	-
723	-	-	3655	-	3635	3485	-

dos sitios catiónicos de diferente naturaleza, ha sido propuestas sobre Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> a partir de su desplazamiento de 3734 a 3713 cm<sup>-1</sup> al aumentar la carga de niobio de 1 a 5%p/p [69].

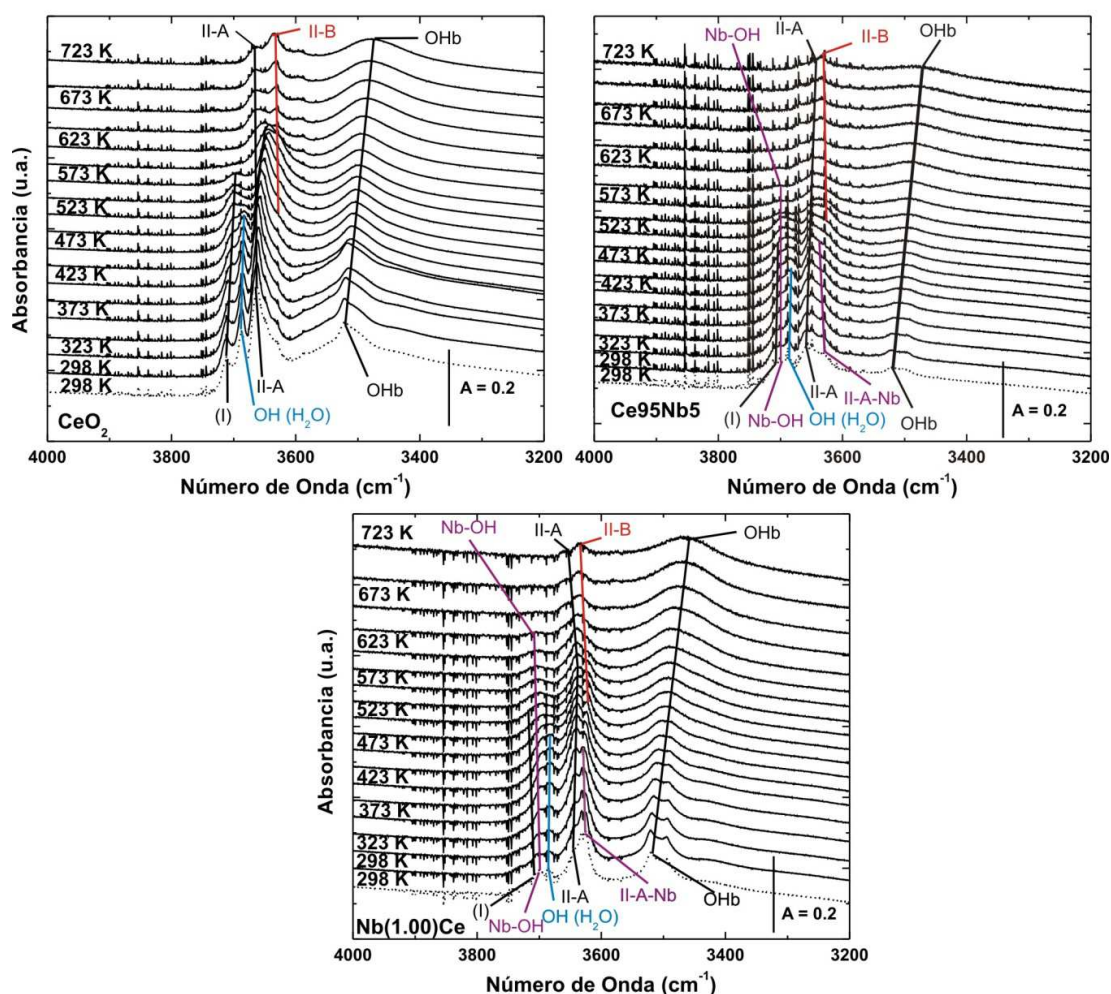
4. En todos los materiales se presentan dos bandas a ~3520 y ~3500 cm<sup>-1</sup> las cuales se correlacionaron con especies OH<sub>b</sub>. Esta última banda parece desaparecer a medida que aumenta la temperatura hasta 573 K en todas las muestras, mientras que la primera parece ensancharse y desplazarse a menores números de onda con el incremento de la temperatura.
5. La banda de la vibración ν(OH) a 3686 cm<sup>-1</sup> se observa en todos los soportes desde el pretratamiento. Su intensidad disminuye a medida que aumenta la temperatura hasta desaparecer a ~573 K, como era de esperarse.
6. La banda OH(II-B) se desarrolla sobre todos los soportes a partir de una dada temperatura (~573 K), habiendo sido relacionada en ceria pura a especies OH coordinadas a dos cationes cerio en la proximidad de una vacancia de oxígeno, es decir, es indicativa de la presencia de cationes Ce<sup>3+</sup>.

Una correcta interpretación y asignación de los grupos oxhidrilos sobre los óxidos de cerio modificados con niobio es importante para comprender el desarrollo de los TPR-CO(IR) y para analizar el comportamiento de los catalizadores bajo condiciones de reacción mediante DRIFT en el Capítulo 5, como se verá oportunamente.

### ***TPR-CO (IR)***

La Figura 2.40 muestra los espectros IR entre 4000 y 3200 cm<sup>-1</sup> durante el desarrollo de los experimentos de TPR-CO(IR) sobre los soportes medidos. La evolución de las especies OH durante el desarrollo del TPR-CO(IR) difiere un poco frente a su evolución durante el TPR-H<sub>2</sub>(IR). Estas diferencias se deben a que: (1) el producto de la reducción en el TPR-H<sub>2</sub> es el agua, la cual interactúa con la superficie del soporte generando grupos hidroxilos durante el desarrollo del TPR- H<sub>2</sub>, y (2) los grupos OH reaccionan con el CO y con el CO<sub>2</sub> para formar las especies formiato y bicarbonatos durante el desarrollo del TPR-CO.

Un punto para destacar de los espectros IR sobre todos los soportes durante el TPR-CO(IR) es la generación de la banda OH(II-B) a ~473, 523 y 573 K para los soportes Nb(1.00)Ce, Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y CeO<sub>2</sub>, respectivamente (ver Fig. 2.40). Esta señal, en acuerdo con lo mencionado, es un indicio claro del comienzo de la reducción de la ceria ya que se ha asociado a la presencia de cationes Ce<sup>3+</sup> y se correlaciona con la generación de la banda de

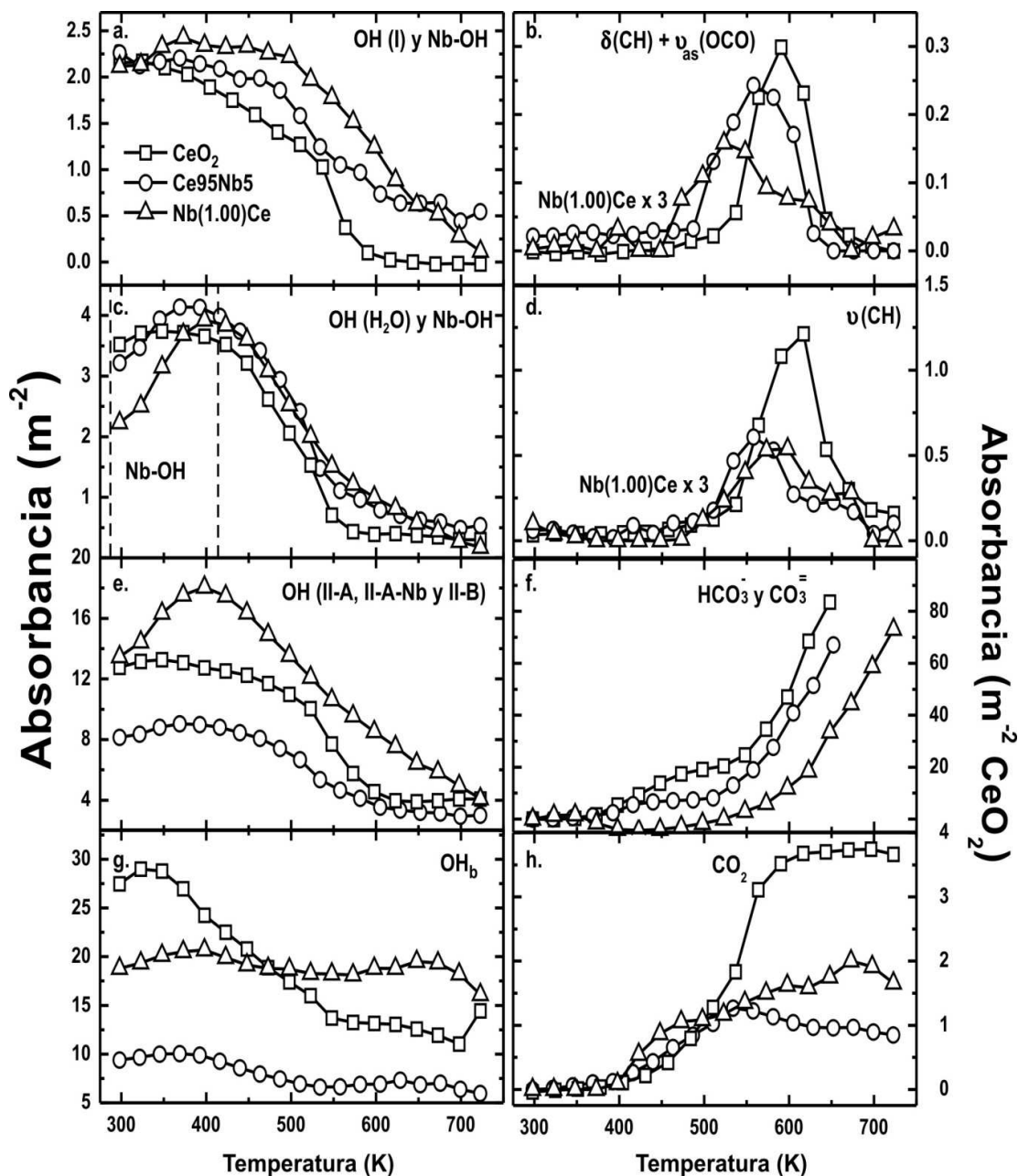


**Figura 2.40.** Espectros de IR entre 4000 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  durante el experimento de TPR-CO (298 K-723 K, en escalones de 25 K, líneas llenas) y de los soportes pretratados antes de cualquier contacto con CO (línea punteada).

$\text{Ce}^{3+}$  (Fig. 2.34).

De una mirada más detenida sobre las regiones espectrales mencionadas, surge la Figura 2.41 que exhibe las evoluciones térmicas de las principales bandas de IR con sus correspondientes asignaciones. De todas estas bandas, cuyas atribuciones fueron realizadas previamente, sólo queda por describir aquellas que corresponden a especies formiatos. En particular, los grupos formiatos ( $\text{HCOO}$ ) poseen las siguientes bandas características: estiramiento C-H [ $\nu(\text{CH}) \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ ], estiramiento asimétrico OCO [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) \sim 1650\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ ], estiramiento simétrico OCO [ $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) \sim 1300\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ ], deformación CH [ $\delta(\text{CH}) \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ ], y la banda de combinación de los modos  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\delta(\text{CH})$  [ $\nu_{\text{comb}} \sim 2945 \text{ cm}^{-1}$ ]. Más detalles de estas asignaciones se brindarán en el Capítulo 5.

Las evoluciones térmicas de las diferentes especies observadas durante el



**Figura 2.41.** Evolución térmica de la absorbancia (corregida por el peso de cada pastilla y la  $S_{\text{BET}}$  de cada soporte) correspondiente a las diferentes especies mencionadas durante el experimento de TPR-CO(IR), para las muestras  $\text{CeO}_2$  (referencia de óxidos coprecipitados),  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ . Las bandas IR corresponden a: OH(I) ( $3710\text{ cm}^{-1}$ ), Nb-OH ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ), OH( $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $3686\text{ cm}^{-1}$ ), OH(II-A) ( $3660\text{ cm}^{-1}$ ), OH(II-A-Nb) ( $\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ ), OH(II-B) ( $3635\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{OH}_b$  ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ( $2945\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CH})$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_3^-$  [ $1495\text{-}1384\text{ cm}^{-1}$ ], y  $\text{CO}_2$  fase gas ( $2340$  y  $2360\text{ cm}^{-1}$ ).

desarrollo del TPR-CO(IR) (Fig. 2.41) muestras distintos aspectos que se tratarán a continuación.

Se puede sugerir que los formiatos están sobre la superficie de la ceria ya que: i) su

concentración disminuye con el aumento de la fracción superficial de niobia, siendo el orden el siguiente:  $\text{CeO}_2 > \text{Ce95Nb5} \gg \text{Nb(1.00)Ce}$  (ver Figuras 2.41.b y d), y ii) el número de onda de los modos vibracionales  $\nu(\text{CH})$  ( $2850 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta(\text{CH})+\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ( $2945 \text{ cm}^{-1}$ ) en todas las muestras es prácticamente el mismo siendo congruente con las posiciones de las bandas de formiatos en ceria reportadas en la bibliografía [70-73].

Es posible postular que la formación de los formiatos se debe a la reacción entre algunos oxhidrilos superficiales y el CO gaseoso. De la comparación entre la evolución de los grupos OH sobre la superficie de los soportes y la de las especies formiatos se puede proponer que los oxhidrilos más reactivos son: OH(I), OH(II-A) y OH(II-A-Nb). Este último obviamente se presenta sólo sobre los soportes de Ce-Nb. Además se observó que la formación de formiatos se presenta a menores temperaturas sobre los soportes compuestos que sobre la ceria pura (Figs. 2.41.b y d), probablemente porque las especies oxhidrilos de estos materiales (OH(II-A-Nb)) son más reactivas que las especies OH(II-A). La descomposición de estas especies HCOO ocurre a: 573, 598 y 648 K sobre Ce95Nb5, Nb(1.00)Ce y  $\text{CeO}_2$ , respectivamente, aportando también a la producción de  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

Por otra parte, se puede sugerir que el CO puede interactuar con la ceria no sólo reduciéndola sino produciendo (bi)carbonatos superficiales sobre ésta. Esto se propone basándose principalmente en las evoluciones de las señales de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^-$  (Fig 2.41.f). La ausencia de generación de (bi)carbonatos superficiales en la muestra Nb(1.00)Ce puede explicarse por la menor basicidad superficial (o mayor acidez) que tiene este soporte debido a su alto valores de fracción superficial de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\theta_{\text{MS}} = 0.42$ ). Sin embargo, no puede descartarse la generación de especies  $\text{CO}_3^-$  por reacción del  $\text{CO}_2(\text{g})$ , producto de la reducción del soporte. De hecho, la señal de  $\text{CO}_2(\text{g})$  es siempre, en este rango de temperatura (400-500 K), un poco mayor en la muestra Nb(1.00)Ce, siendo esto coherente con la menor basicidad de este soporte. Asimismo, la generación de  $\text{CO}_2(\text{g})$  desde ~400 K (Fig. 2.41.g) es consistente con los valores de temperatura onset de generación de  $\text{CO}_2$  en los experimentos de TPR 1-CO(MS) (Fig. 2.26.a y Tabla 2.7) y por ende con el consumo de CO. En los resultados de TPR 1-CO(MS) se tiene, por ejemplo, una pequeña pero constante señal de  $\text{CO}_2(\text{g})$  en la muestra Nb(1.00)Ce desde 407 hasta 500 K. No obstante, no se observa la generación de la señal IR de  $\text{Ce}^{3+}$  a esta temperatura (Figs. 2.35) lo que puede indicar que estamos frente a un problema de límite de detección para la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  en IR.

A pesar de lo anterior, la tendencia de aparición de la señal IR de  $\text{Ce}^{3+}$  (Fig. 2.35) sigue el mismo orden que el determinado a partir de las temperaturas de onset en los

experimentos de TPR-CO(MS): Nb(1.00)Ce < Ce95Nb5 < CeO<sub>2</sub>.

Finalmente, un punto a resaltar es que la utilización del IR para la realización de los experimentos de TPR-CO permite afirmar que el CO interacciona de manera compleja con la superficie de la ceria en los distintos soportes, conduciendo a la formación de especies (bi)carbonatos y formiato superficiales, además de reducir Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> y liberarse CO<sub>2</sub>(g). Estas diferentes interacciones entre el CO y los soportes sugieren que es importante analizar de forma cautelosa los resultados obtenidos, por ejemplo, en experiencias de TPR-CO(MS), donde solo se detectan los reactivos/productos en fase gas quedando “oculto” el proceso o mecanismo de la reducción.

## 2.4 Conclusiones

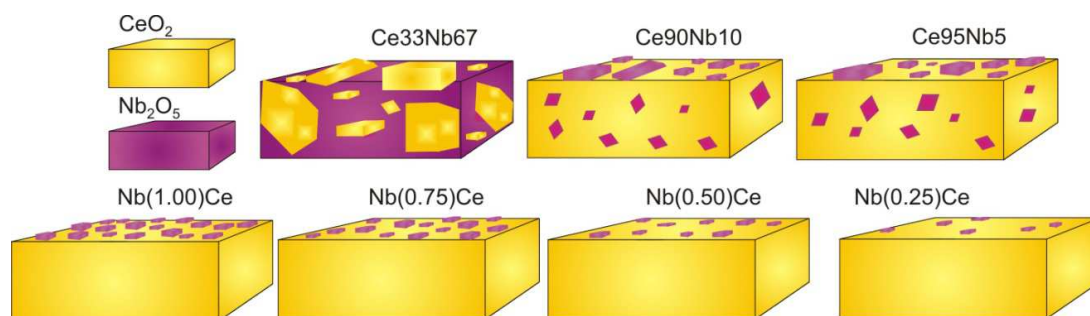
Se prepararon materiales de ceria modificados con niobio para su utilización como soportes de catalizadores de Pt para la reacción de WGS, por dos métodos: coprecipitación inversa de óxidos de Ce-Nb (relaciones molares CeO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 95/5, 90/10 y 33/67) e impregnación de ceria con diferentes cargas de niobia equivalentes a fracciones de monocapa teórica de: 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00 (considerando como monocapa teórica: 4 at Nb/ nm<sup>2</sup> CeO<sub>2</sub>).

Las principales conclusiones de la caracterización de los soportes por diferentes técnicas muestran que:

1. Los resultados del análisis estructural (XRD), nano-estructural (HRTEM) y nano-analítico (XEDS en modo STEM-HAADF), permiten concluir que la muestra coprecipitada Ce95Nb5 está constituida por una mezcla de cristales de ceria y agregados de niobia heterogéneamente distribuidos, en íntimo contacto pero sin formar un óxido mixto (o solución sólida) de ceria. Por su parte, en la muestra Nb(1.00)Ce, la niobia se encuentra distribuida homogéneamente sobre la superficie de la ceria formando pequeños cristales (no detectables por XRD ni por HRTEM) o más posiblemente estructuras amorfas altamente dispersas.
2. El análisis de las propiedades ácido-base permitió concluir que tanto al coprecipitar óxidos de Ce-Nb como al impregnar la ceria con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se reduce la capacidad de formación de carbonatos (hasta una carga de 10% molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Igualmente, se puede establecer que el método de preparación influye en la formación preferencial de las especies de carbonatos superficiales.
3. Se calculó la fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en los materiales impregnados y

coprecipitados hasta un 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por isoterma de adsorción de  $\text{CO}_2$  monitoreadas por IR ( $\theta_{\text{IR}}$ ) y dinámicas seguidas por MS ( $\theta_{\text{MS}}$ ), sugiriéndose una mejor estimación a partir de  $\theta_{\text{MS}}$ .

4. Se determinó por XPS que la reducción de Ce-Nb siempre reduce el  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  manteniéndose el Nb en estado de oxidación 5+, en acuerdo con lo predicho a partir de los cálculos teóricos sobre materiales modelos de  $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$  [67].
5. Las experiencias de OSC, TPR  $\text{H}_2$ -CO (MS e IR) permiten concluir que la niobia en contacto íntimo con la ceria, facilita su reducción, ya sea porque se involucra la fracción superficial de niobia ( $\theta_{\text{MS}}$ ), y/o por la zona perimetral entre la ceria y la niobia ( $\theta_{\text{IR}}$ ). Se determinó así que a mayor concentración de niobia en los soportes se presenta un mayor grado de reducción o reducibilidad de la ceria, sin importar el método de preparación utilizado o el tipo de gas reductor. Además, se sugirió, a partir de los resultados de OSC, que la reducción de la ceria en los soportes compuestos se extiende hacia el "bulk" ca. a 700 K, mientras que la ceria pura no logra superar la reducción superficial a la temperatura máxima medida (773 K).
6. La disminución en la temperatura onset en los experimentos de TPR- $\text{H}_2$ (MS) sobre los óxidos compuestos de Ce-Nb respecto a la ceria pura permitió proponer que en los materiales con niobia se podría tener un incremento de los sitios capaces de disociar el  $\text{H}_2$ .
7. Se determinó por medio de los experimentos de TPR- $\text{H}_2$ -CO(IR) que la señal de la transición electrónica prohibida  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  de los iones  $\text{Ce}^{3+}$  se puede cuantificar (absorbancia total integrada) para poder comparar la capacidad de reducción de diferentes materiales y agentes reductores. Además se sugirió que esta señal sólo indica el grado de reducción (sub)superficial de la ceria.
8. Se estableció por medio de los experimentos de TPR- $\text{H}_2$  y -CO(IR) que la niobia modifica la formación de grupos oxhidrilos sobre la superficie de los soportes oxídicos de Ce-Nb, y que estas especies pueden ser más reactivas para la formación de especies formiatos superficiales.
9. Finalmente, se proponen en el Esquema 2.1 los modelos visuales para los materiales de ceria-niobia.



**Esquema 2.1.** Modelos de los óxidos de Ce-Nb.

## 2.5 Referencias

1. R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5483.
2. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.* 4 (2003) 215.
3. G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *J. Appl. Catal. A Gen.* 258 (2004) 203.
4. D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca R. Burch, Y. Chen, J. M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22553.
5. O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, *Catal. Today* 137 (2008) 29.
6. H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 179.
7. C. Ratnasamy, J.P. Wagner, *Catal. Rev.* 51 (2009) 325.
8. W. Ruettinger, X.S. Liu, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 135.
9. J.M. Zalc, V. Sokolovskii, D.G. Loffler, *J. Catal.* 206 (2002) 169.
10. X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 69.
11. W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 2285.
12. S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 303 (2006) 35.
13. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ionnides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.
14. M.A. Duarte de Farias, P. Bargiela, M.G. Rocha, M.A. Fraga, *J. Catal.* 260 (2008) 93.
15. M.V. Martínez-Huerta, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18708.
16. M.V. Martínez-Huerta, G. Deo, J.L. G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11441.
17. M.V. Martínez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, G. Deo,



- J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Catal.* 225 (2004) 240.
18. D. Stosic, S. Bennici, V. Rakic, A. Auroux, *Catal. Today* 192 (2012) 160.
  19. G.Y. Adachi, T. Masui en: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, Londres, 2002, pp. 51–76 (Capítulo 3). A. Trovarelli, *Catalytic Science Series-Vol.2 -Imperial Collage Press* (2002).
  20. S. Collins, G. Finos, R. Alcantara, E. del Río, S. Bernal, A. Bonivardi, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 202.
  21. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J.M. Cíes, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today* 180 (2012) 9.
  22. I.E. Wachs, *Catal. Today* 27 (1996) 437.
  23. I.E. Wachs, L.E. Briand, J.M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, *Catal. Today* 57 (2000) 323.
  24. C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6392.
  25. C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
  26. E. Ramírez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 193.
  27. E. Ramírez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, D. Chadwick, *Catal. Today* 78 (2003) 433.
  28. S. Vaudreuil, M. Bousmina, S. Kaliaguine, L. Bonneviot, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 249.
  29. M. Schmitt, M.A. Aegerter, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2105.
  30. I. Nowak, M. Ziolk, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603.
  31. C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7683.
  32. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 85 (1989) 929.
  33. S.E. Collins, M.A. Baltanas, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5498.
  34. J.C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
  35. G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Mater. Chem.* 7 (1982) 89.
  36. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-i. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 85 (1989) 929.
  37. S.E. Collins, *Caracterización por espectroscopia infrarroja de sistemas catalíticos basados en Pt-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol*, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2005.
  38. A. Auroux, A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6371.
  39. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Com-*

- pounds, Wiley, New York, 1996.
40. K.R. Hahn, M. Iannuzzi, A.P. Seitsonen, J. Hutter, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013)1701.
  41. J. Goscianska, M. Ziolk, E. Gibson, M. Daturi, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 49.
  42. G. Cabilla, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanas, *J. Catal.* 201 (2000) 213.
  43. A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 4928.
  44. A. Vimont, J.C. Lavalley, A. Sahibed-Dine, C. Otero Areán, M. Rodríguez Delgado, M. Daturi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9656.
  45. J.C. Conesa, M. Fernandez-García, A. Martínez-Arias, en: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, Londres, 2002, pp. 169–207 (Capítulo 5).
  46. P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 17 (1976) 1686.
  47. M. Romeo, K. Bak, J.E. Fallah, F.L. Normand, L. Hilaire, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 508.
  48. W. Cai, F. Chen, X. Shen, L. Chen, J. Zhang, *Appl. Catal. B, Environ.* 101 (2010) 160.
  49. A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J.E. Fallah, L. Hilaire, F. Normand, E. Quemere, G.N. Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1601.
  50. A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, Last updated: September 15, 2012 (Created: June 06, 2000).
  51. Y.A. Teterin, A.Y. Teterin, A.M. Lebedev, I.O. Utkin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 88 (1998) 275.
  52. M. Ziolk, I. Nowak, *Catal. Today* 78 (2003) 543.
  53. K. Sugiyama, G. Anan, T. Shimada, T. Ohkoshi, T. Ushikubo, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 76.
  54. A. Dacca, G. Gemme, L. Mattera, R. Parodi, *Appl. Surf. Sci.* 126 (1998) 219.
  55. N. Maximov, Application of the x-ray photoelectron spectroscopy for development of the niobium chemical mechanical process, photomodification of silicon for the field release mass spectrometer, and analysis of the multifunctional oxide heterostructures", Tesis de Maestría, Northeastern University, 2008.
  56. N. Ozer, D.G. Chen, C.M. Lampert, *Thin Solid Films* 277 (1996) 162.
  57. J.M Campos en: Faraldos (Ed.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*,

- Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 2003, pp 491-526 (Capítulo 12).
58. M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J. C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. Kašpar, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9186.
  59. F. Bozon-Verduraz, A. Bensalem, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90* (1994) 653.
  60. M. Happel, J. Myslivecek, V. Johaneck, F. Dvorak, O. Stetsovych, Y. Lykhach, V. Matolin, J. Libuda, *J. Catal.* 289 (2012) 118.
  61. I.E. Wachs, J.M. Jehng, G. Deo, H. Hu, N. Arora, *Catal. Today* 28 (1996) 199.
  62. Z. Yang, T.K. Woo, M. Baudin, K. Hermansson, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 7741.
  63. M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2750.
  64. M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* 141 (2009) 409.
  65. M.V. Ganduglia-Pirovano, J.L.F. Da Silva, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 26101.
  66. J.F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H.J. Freund, M.V. Ganduglia-Pirovano, A.M. Burow, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 246801.
  67. S.L. Hernández, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, J.J. Delgado, J.D. López, J. Carrasco, M.V. Ganduglia-Pirovano, *Actas XXIII Congr. Iberoam. Catal.*, Santa Fe, Argentina (2012).
  68. M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4884.
  69. L.J. Burcham, J. Datka, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6015.
  70. A. Badri, C. Binet, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92* (1996) 4669.
  71. S.E. Collins, L.E. Briand, L.A. Gambaro, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14988.
  72. J.C. Lavalley, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta, Part A* 28 (1972) 2091.
  73. C. Binet, A. Badri, M. Boutonnet-Kizling, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90* (1994) 1023.

# Capítulo 3

---

Preparación y caracterización de catalizadores de 1%Pt/ceria modificados con niobio para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)

### 3.1 Introducción

Como se ha mencionado previamente, para obtener catalizadores con buen desempeño catalítico frente a la reacción de WGS no solo es importante considerar al soporte sino también el precursor de la fase metálica y el procedimiento utilizado para su incorporación [1-5]. Boaro et al. [6] estudiaron el efecto del precursor de Pt sobre la actividad hacia la reacción de WGS en catalizadores de Pt/ZrO<sub>2</sub> y Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Estos autores observaron que los catalizadores preparados con un precursor libre de iones Cl<sup>-</sup>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], eran más activos que los preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Así, sugirieron que la ausencia de cloruros era la responsable de la mayor dispersión de Pt. Mariño et al. [7] sintetizaron catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> por el método de adsorción iónica a partir de soluciones acuosas de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> a pH 11 logrando dispersiones metálicas superiores al 70%.

Con relación a los catalizadores de Pt soportados sobre niobia, Y. Zha [8] preparó catalizadores de Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por el método de impregnación por humedad incipiente (IW) y por intercambio iónico (IE), a partir de los complejos hexacloroplatinato ([PtCl<sub>6</sub>]<sup>-2</sup>) y tetraaminplatino ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+2</sup>). Los catalizadores libres de cloro fueron los que tuvieron mayores dispersiones. Sin embargo, el autor reportó que en los catalizadores obtenidos por IE las partículas de Pt aparecían decoradas con subóxidos de niobia debido a la fuerte interacción metal-soporte (fenómeno denominado SMSI). Por otra parte, el método IW condujo a la aglomeración de partículas de platino debido a la baja interacción del platino con el soporte, disminuyendo en parte la alta dispersión alcanzada en un principio. Respecto al precursor H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Zha [8] observó que se incorporaban mayor cantidad de cloro por el método IW, mientras que empleando el método IE, y teniendo largos tiempos de contacto lograban reducir el contenido de cloro. Sin embargo, sugirieron que esos largos tiempos de contacto favorecieron una adsorción química lenta de los complejos de platino sobre la niobia, lo que originó partículas de Pt más grandes, y por ende en una menor dispersión metálica.

En consecuencia, se puede pensar que la ausencia de iones Cl<sup>-</sup> en el precursor permitirá obtener catalizadores de Pt/Ce-Nb con mayor dispersión metálica.

Respecto al impacto de la incorporación de Pt sobre las propiedades redox, se puede afirmar que la incorporación de metales nobles sobre soportes reducibles incrementa o facilita su reducibilidad [9-11] Asimismo, se han propuestos fenómenos como "Normal-Support Activation" (NSA) y active-phase enhancement (APE) [12,13,14], donde se

postula que la incorporación del metal noble activa al soporte generando por ejemplo mayor cantidad de sitios activos sobre éste. Mientras que el impacto sobre las propiedades ácido-base no es predecible con facilidad.

En este Capítulo se reporta la preparación de catalizadores de Pt soportado en óxidos de cerio, niobio y algunos soportes seleccionados de ceria modificada con niobio, por medio de impregnación por humedad incipiente de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$ , es decir, un precursor libre de iones cloruro, disuelto en una solución amoniacal a pH 11, para obtener una carga nominal de 1%p/p de Pt. Se presentan, además, los resultados obtenidos de la caracterización estructural y de composición química a nivel nanoscópico de los catalizadores resultantes, así como también los provenientes del estudio de las propiedades ácido-base y redox de los catalizadores.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Preparación de catalizadores

La incorporación de la fase metálica se efectuó sobre un grupo seleccionado de los soportes preparados anteriormente (Capítulo 2):  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -CBMM (de aquí en adelante  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),  $\text{Ce}_9\text{Nb}_5$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ . Los dos últimos se seleccionaron en base a que fueron los que más notoriamente modificaron las propiedades redox y ácido-base de la ceria y, a la vez, preservaron características estructurales compatibles para su aplicación al estudio de la reacción de WGS. Para la incorporación de la fase metálica, se utilizó como precursor  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich, 99.995% Pt) disuelto en una solución amoniacal a pH 11. Cada soporte fue impregnado a humedad incipiente para lograr una carga nominal de 1%p/p de Pt. El sólido impregnado se secó en estufa a 398 K ( $5 \text{ K min}^{-1}$ ) durante 24 h. Posteriormente, se calcinó a 673 K ( $3 \text{ K min}^{-1}$ ) durante 2 h en un reactor tubular de vidrio bajo flujo pasante de  $\text{O}_2(20\%)/\text{Ar}$  ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , 10 g catalizador), luego se redujo a 673 K ( $3 \text{ K min}^{-1}$ ) durante 2 h en flujo de  $\text{H}_2$  ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , 10 g catalizador), y finalmente fue pasivado bajo  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , 10 g catalizador) aumentando paulatinamente la concentración de  $\text{O}_2$  desde 1 hasta 20% v/v.

### 3.2.2 Métodos y técnicas de caracterización

#### Superficie específica

Las áreas específicas fueron determinadas mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{\text{BET}}$ ), sobre las muestras previamente

desgasificadas a 473 K (4 h) empleando un equipo Micromeritics ASAP 2020.

### **Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)**

Se analizó el porcentaje de Nb, Ce y Pt por medio de ICP-AES en un equipo Iris Intrepid de Thermo Elemental, en las muestras Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5, Pt/Nb(1.00)Ce y Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### **Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

Los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia de los óxidos coprecipitados) y Pt/Ce95Nb5 fueron estudiados mediante microscopia electrónica de transmisión empleando el mismo equipo utilizado para la caracterización de los soportes y que se encuentra detallado en el Capítulo 2, Sección 2.2.2.

### **Adsorción de CO seguida mediante espectroscopia infrarroja**

La adsorción de CO fue monitoreada mediante espectroscopia infrarroja *in situ* en modo transmisión empleando un espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700 con un detector de MCT. Pastillas auto-soportadas de aproximadamente 30 mg cm<sup>-2</sup> de cada material fueron colocadas en una celda de infrarrojo Pyrex equipada con ventanas de CaF<sub>2</sub> refrigeradas. La celda se conectó a un sistema de distribución de gases (mayor detalle del sistema utilizado en el Anexo 1. Sección A1.8.1). Las pastillas se pretrataron de la siguiente manera: i) calentamiento (10 K min<sup>-1</sup>) bajo flujo de H<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 673 K, manteniendo el flujo de H<sub>2</sub> a esta temperatura por 30 min, ii) purgado bajo flujo de He a 673 K durante 30 min, y iii) enfriamiento desde 673 hasta 298 K bajo He. Posteriormente se admitió una corriente de CO(1%)/He a 298K por 15 min, para luego cambiar a una corriente de He por 10 min. El caudal de cualquiera de los gases fue igual a 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Los espectros se tomaron con una resolución instrumental de 0.5 cm<sup>-1</sup> debido al solapamiento entre la señal de CO gaseoso [ $\nu(\text{CO})$  2170-2116 cm<sup>-1</sup>] con la banda de Pt-CO [ $\nu(\text{CO})$  2150-1950 cm<sup>-1</sup>].

Todos los espectros y absorbancias integradas fueron corregidos por el peso de cada pastilla y la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de cada catalizador a no ser que se indique lo contrario.

### **Adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada seguida por espectroscopia infrarroja**

Se realizaron experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPA-CO<sub>2</sub>) sobre los catalizadores monitoreando las señales de las especies adsorbidas por espectroscopia infrarroja. Se empleó el mismo equipamiento y pretratamiento detallado en el estudio de la adsorción de CO con la salvedad de que luego de la reducción la muestra fue evacuada y enfriada hasta 298 K bajo vacío ( $1 \times 10^{-4}$  Torr). Luego del pretratamiento se admitió una corriente de CO<sub>2</sub>(5%)/He a 298K por 10 min ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) incrementándose, a continuación la temperatura, hasta 673 K ( $10 \text{ K min}^{-1}$ ). Durante el desarrollo del TPA-CO<sub>2</sub>, se adquirieron espectros IR en modo transmitancia promediando 100 scans a  $4 \text{ cm}^{-1}$  cada 25 K. En particular, el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce prerreducido se oxidó, antes de la admisión de la corriente de CO<sub>2</sub>, pasando por la celda una corriente de O<sub>2</sub>(0.5%)/He ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) por 5 min a 298 K hasta ver desaparecer completamente la señal de Ce<sup>3+</sup> a  $2127 \text{ cm}^{-1}$ .

Todos los espectros y absorbancias integradas fueron corregidos por la sustracción del espectro de la muestra limpia, por el S<sub>BET</sub> del catalizador y el peso de cada pastilla a no ser que se especifique lo contrario.

### **Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)**

Los espectros de XPS se midieron con el equipo y condiciones detalladas en el Capítulo 2, Sección 2.2.2.

Las muestras fueron pretratadas *in situ* del siguiente modo: i) oxidación en O<sub>2</sub>(5%)/Ar a 673 K (10 min), ii) reducción en H<sub>2</sub>(5%)/Ar a 298 K (10 min), iii) reducción en H<sub>2</sub>(5%)/Ar a 673 K (10 min), iv) oxidación en O<sub>2</sub>(5%)/Ar a 673 K (10 min). En todos los casos el flujo de los gases fue de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y la rampa de calentamiento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  para todos los tratamientos. Luego de cada tratamiento se registraron las siguientes señales: C1s, O1s, O2s (Ce5p), Ce3d, Nb3d (Ce4p), y Nb3p, y se procesaron como se describió en el Capítulo 2, Sección 2.2.2.

### **Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)**

Las medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) se realizaron de manera idéntica a las efectuadas sobre los soportes (Capítulo 2, sección 2.2.2).



### **Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> o CO (TPR-H<sub>2</sub> o TPR-CO, respectivamente) por espectrometría infrarroja**

Se empleó espectroscopia infrarroja de transmisión *in situ* para estudiar la reducibilidad de los catalizadores a temperatura programada con H<sub>2</sub> o CO (TPR-H<sub>2</sub> o TPR-CO, respectivamente). El pre-tratamiento, método, equipo y procesamiento de datos fueron idénticos a los empleados para los estudios equivalentes sobre los soportes y que se detallan en el Capítulo 2, sección 2.2.2.

Todos los espectros y absorbancias integradas fueron corregidos por el  $S_{\text{BET}}$  del catalizador y el peso de cada pastilla a no ser que se especifique lo contrario.

#### **3.2.3 Gases**

Todos los gases empleados en los diferentes experimentos y tratamientos antes mencionados son gases de calidad certificada (grado de calidad 5.0). Respecto a los experimentos realizados en IR, el contenido de las impurezas de los gases se controló como se detalló en el Capítulo 2, sección 2.2.3.

### **3.3 Resultados y discusión**

#### **3.3.1 Caracterización morfológica y estructural**

Los resultados de composición elemental de Pt, Nb y Ce y las características estructurales de los diferentes catalizadores se resumen en la Tabla 3.1.

Los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia de los soportes coprecipitados) y Pt/Ce95Nb5 presentaron valores de superficies específicas y volúmenes de poro prácticamente iguales, dentro del error experimental, a los de los soportes sin metal, por lo que se confirmó que la incorporación del platino no alteró las características morfológicas de esos soportes.

Por otra parte, los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia de los óxidos coprecipitados), y Pt/Ce95Nb5 fueron medidos mediante TEM tal y como fueron almacenados (ver Sección 3.2.1), es decir pre-reducidos a 673 K y posteriormente pasivados. Uno de los objetivos de estas medidas fue determinar una distribución de tamaño de partícula de Pt, para establecer la dispersión metálica en los catalizadores. Sin embargo, no fue posible identificar una cantidad suficiente de partículas metálicas que permitiera obtener una distribución de tamaños estadísticamente confiable.

La dificultad para identificar las partículas de platino en las medidas de HAADS-STEM se debió al bajo contraste existente entre estas pequeñas partículas de Pt y el

**Tabla 3.1. Composición y estructura de los catalizadores**

Código	Pt <sup>c</sup> (%p/p)	CeO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>d</sup> (mol/mol)	Nb <sup>d</sup> (%p/p)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>TEM</sub> <sup>e</sup> (%)
Pt/CeO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.7	100/0	0	66	0.180	> 90
Pt/Ce95Nb5	0.65	95/5	5.25 (3.3 <sup>c</sup> )	64	0.183	> 90
Pt/CeO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.8	100/0	0	n.d.	n.d.	n.d.
Pt/Nb(1.00)Ce	0.8	96.7/3.3	3.35 (2.2 <sup>c</sup> )	n.d.	n.d.	n.d.
Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.9	0	69.7 (65.2 <sup>c</sup> )	n.d.	n.d.	n.d.

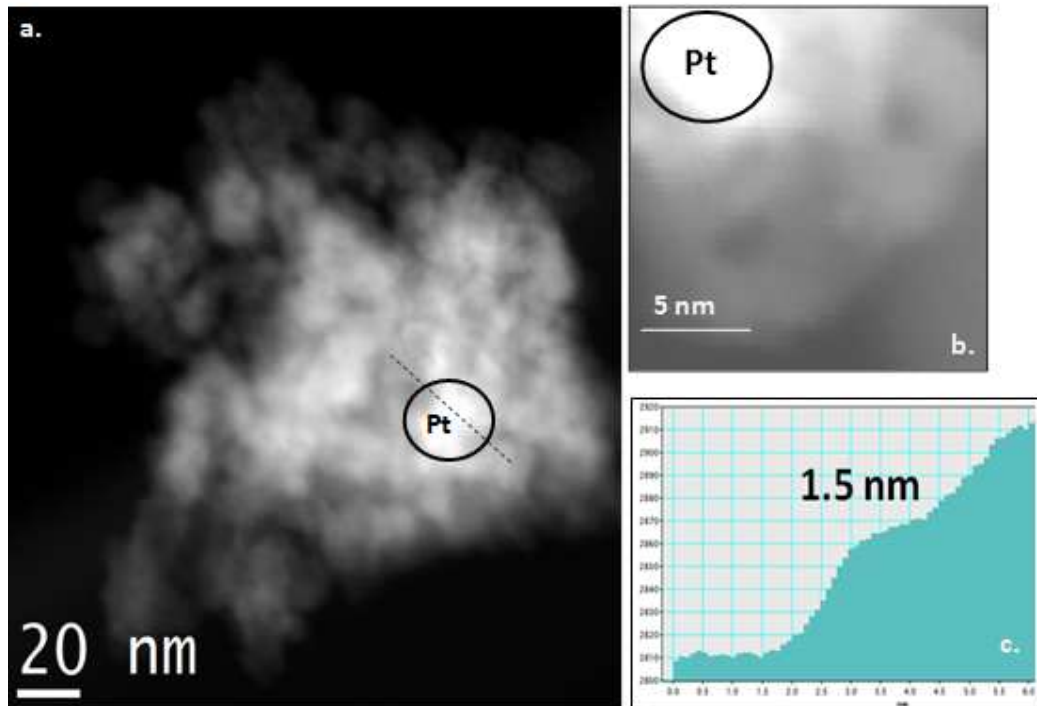
<sup>a</sup> CeO<sub>2</sub> referencia materiales coprecipitados; <sup>b</sup> CeO<sub>2</sub> referencia materiales impregnados;

<sup>c</sup> Determinado por el análisis de ICP-AES; <sup>d</sup> Composición nominal; <sup>e</sup> Dispersión metálica estimada a partir del límite de detección determinado por medio de simulación de imágenes de STEM-HAADF para clusters de Pt sobre óxido de cerio (ver Fig. 3.2).

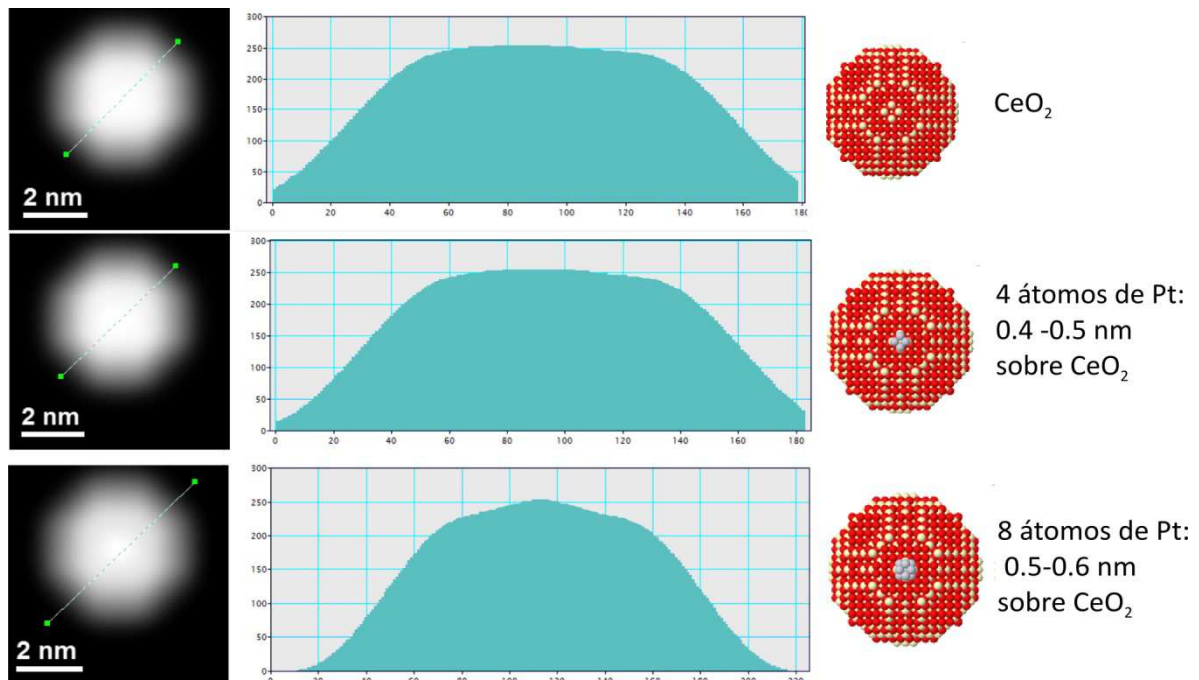
soporte. Vale recordar aquí que en las imágenes colectadas en modo HAADF-STEM el contraste es proporcional al número atómico elevado al cuadrado ( $Z^2$ ) y al espesor del material. En el caso de Pt ( $Z = 78$ ) y el Ce ( $Z = 58$ ) la diferencia de contraste es apreciable cuando se tienen partículas de tamaño suficientemente grande. Las medidas que se realizaron sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 permitieron observar sólo algunas partículas muy pequeñas, menores a 2 nm, confirmadas por análisis de EDS. En las Figura 3.1.a y b se muestran dos micrografías de HAADF-STEM del catalizador Pt/Ce95Nb5, donde se observa una partícula de platino. En la Figura 3.1.c se exhibe el perfil de intensidades a lo largo de la línea punteada mostrada en la Fig. 3.1.a. Este perfil de intensidades indica que la partícula de Pt tiene aproximadamente 1.5 nm de diámetro.

De hecho, para verificar el límite de detección, en cuanto a tamaño mínimo observable de partículas de platino sobre ceria, se realizaron simulaciones de imágenes de HAADF-STEM mediante el programa TEMSIM en la Universidad de Cádiz. En el panel central de la Figura 3.2 se presenta la intensidad del contraste a lo largo de una línea que atraviesa la imagen simulada (panel izquierdo) calculado a partir de los modelos mostrados en el panel derecho para diferentes *clusters* de Pt sobre un cristal de CeO<sub>2</sub>. Así, estas simulaciones muestran que no es posible detectar partículas de Pt de tamaños inferiores a 0.5 nm en estos catalizadores. Por lo tanto podemos inferir que la mayoría de partículas de platino en los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 son menores a 1 nm, lo cual genera dispersiones superiores a 90% (Tabla 3.1).

Por otra parte, el mapeo químico por EDS muestra que se presenta una alta distribución del Pt en el catalizador, lo cual sugiere una vez más, que se tienen dispersiones de Pt altas en estos materiales.



**Figura 3.1.** Imágenes de HAADF-STEM del catalizador Pt/Ce95Nb5 (a y b), y dentro de los círculos se señala la partícula de Pt. Perfil de intensidades a lo largo de la línea a trazos, donde se observa que la partícula de Pt detectada tiene aprox. 1.5 nm de diámetro (c).



**Figura 3.2.** Modelado y simulación de imágenes de STEM-HAADF para clusters de Pt sobre óxido de cerio. Panel izquierdo: imagen simulada, panel central: perfil de intensidad a lo largo de las líneas verdes mostradas en las imágenes, panel derecho: modelo de los diferentes sistemas CeO<sub>2</sub> y Pt/CeO<sub>2</sub> con diferentes tamaños de partícula de Pt.

### 3.3.2 Adsorción de CO seguida mediante espectroscopia infrarroja

Una técnica frecuentemente utilizada para la caracterización de partículas de metales de transición soportadas es la adsorción de CO seguida por FTIR. Esta caracterización, dependiendo del caso, permite estimar la dispersión metálica, tipos de planos expuestos, formación de aleación y, si aplica, el grado de interacción metal-soporte. La interacción del CO con el Pt se puede describir mediante el modelo de orbitales moleculares de Blyholder [15,16]. Este modelo asume que el enlace existente entre el Pt y el CO adsorbido se efectúa a través de los orbitales  $5\sigma$  (enlazantes) y  $2\pi^*$  (antienlazantes) del CO con los orbitales  $d$  del Pt. La interacción  $CO5\sigma$ -Pt dona electrones desde el carbono hacia el Pt lo que fortalece el enlace Pt-CO. Por otra parte, la interacción  $CO2\pi^*$ -Pt es una transferencia electrónica desde un orbital  $d$  lleno del Pt hacia el orbital  $2\pi^*$  (antienlazante) del CO, lo que hace que el enlace C-O se debilite, desplazando el número de onda de la vibración C-O a menores valores con respecto al CO libre.

Por otra parte, la frecuencia de vibración de  $\nu(CO)$  también se verá afectada por otros factores como: (1) la cantidad de átomos de Pt enlazados a las moléculas de CO, entre mayor sea el número de átomos de Pt involucrados en la adsorción, mayor es la retrodonación lo cual se traduce en menores valores de número de onda para la vibración  $\nu(CO)$ , (2) el grado de retrodonación entre el Pt y el CO es sensible al estado de oxidación del primero, justamente cuanto mayor es el grado de oxidación del Pt menor es el grado de donación sobre el CO, lo cual se traduce en mayor frecuencia de vibración del CO adsorbido, (3) la coordinación del Pt en el que se adsorbe el CO, cuanto mayor es la coordinación mayor el número de onda de  $\nu(CO)$ , así los sitios de adsorción de los cristales de Pt pueden tener átomos superficiales con diferentes coordinaciones (planos, esquinas, bordes) lo cual afecta directamente la frecuencia de vibración  $\nu(CO)$ , y (4) fenómenos de fuerte interacción metal-soporte (SMSI) entre el Pt y, en este caso, el  $NbO_x$  o  $CeO_x$  [17-30].

En la Tabla 3.2 se presentan, a modo de ejemplo, algunas de las asignaciones de las señales  $\nu(CO)$  sobre Pt reportadas en la bibliografía.

En particular, respecto a la adsorción de CO sobre sistemas Pt/ $CeO_2$  se destaca el trabajo de Bazin et al. [23] donde estudiaron la adsorción de CO sobre un catalizador en polvo de Pt soportado sobre  $CeO_2$ . Los autores reportaron que la adsorción de CO en la muestra previamente oxidada presenta una banda intensa a  $2101\text{ cm}^{-1}$  acompañada de un hombro a  $2054\text{ cm}^{-1}$ , las cuales fueron asignadas a CO coadsorbido con O, o partículas de Pt cargadas positivamente ( $Pt^{\delta+}$ ), y a CO adsorbido en Pt reducido ( $Pt^0$ ), respectivamente.

Estos autores también investigaron la adsorción de CO de las muestras previamente reducidas, y reportaron la aparición de algunas bandas adicionales a 2046, 2010 y 1937  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 2046  $\text{cm}^{-1}$  fue atribuida a la adsorción de CO en átomos de Pt de baja coordinación o sobre partículas de Pt pequeñas ( $\sim 1.5$  nm). Mientras que la banda a 2010  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada a CO adsorbido sobre partículas de Pt muy pequeñas ( $< 1.5$  nm) que pueden estar interaccionando fuertemente con el soporte, es decir, esta señal podría ser un caso particular de adsorción de CO en la periferia de los cristalitas de Pt. Finalmente, la banda a 1937  $\text{cm}^{-1}$  fue atribuida a la adsorción de CO puenteada en la interface metal-soporte con sitios mixtos de Pt-Ce, en la periferia de partículas muy pequeñas de Pt [23].

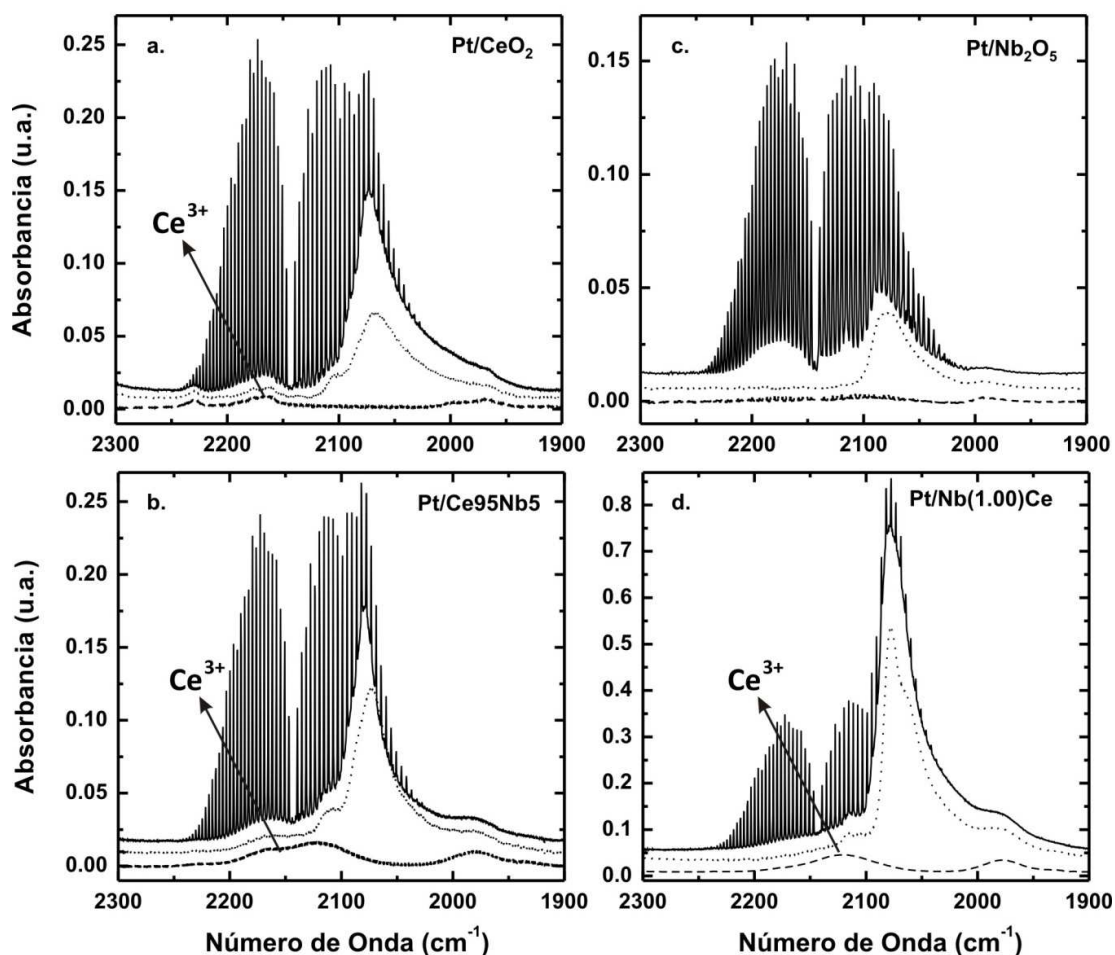
Por otro lado, M. Happela et al. [24]. reportaron resultados de la adsorción de CO sobre un catalizador modelo de Pt/CeO<sub>2</sub>(111)/Cu(111). Los autores atribuyeron las bandas observadas a CO lineal (066-2097  $\text{cm}^{-1}$ ) y puenteado (1850-1900  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, Happela et al. [24] observaron que luego de realizar varios ciclos de adsorción/desorción aparecían dos bandas adicionales a  $\sim 2053$   $\text{cm}^{-1}$  y 2090-2100  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales fueron asignadas a dos tipos diferentes de interacción metal-óxido (MO). La banda a  $\sim 2090$ -2100  $\text{cm}^{-1}$  fue atribuida a especies CO en la proximidad de oxígeno co-adsorbido en las partículas de Pt, mientras que la banda a 2053  $\text{cm}^{-1}$  fue asociada a una interacción electrónica MO modificada en la superficie de la ceria, donde la transición electrónica entre las partículas de Pt y la ceria resulta en un aumento en la retrodonación del Pt a CO. Así, se espera que la molécula del CO este localizada en las partículas de Pt cercanas a la interface metal-soporte donde este efecto es más fuerte [24].

Adicionalmente, la adsorción de CO seguida por FTIR ha sido utilizada como herramienta cuantitativa para estimar la dispersión metálica en catalizadores de metales nobles. En particular respecto a sistemas de Pt/ceria, se destaca el trabajo de Perrinchon et al. [25]. En este artículo los autores indican que se puede determinar la dispersión de un catalizador de Pt soportado sobre CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mediante adsorción de CO por FTIR [25]. Los autores realizaron una adsorción de CO a temperatura ambiente, introduciendo pequeñas dosis calibradas de CO sobre la muestra de Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> previamente reducida. La evolución de la intensidad de las bandas de  $\nu(\text{CO})$  de las señales de Pt-CO en función de la cantidad de CO adsorbido, fue utilizada por los autores para calcular la dispersión metálica, asumiendo una estequiometría CO/Pt igual a 1 para CO linealmente adsorbido y considerando despreciable la posible adsorción de CO puenteado, puesto que se tenía una muy baja intensidad de las bandas correspondientes a este último (1850  $\text{cm}^{-1}$ ). Los valores

de dispersión así obtenidos estuvieron de acuerdo con sus propios resultados reportados mediante quimisorción de  $H_2$  a 195 K. Por lo tanto, esos autores concluyeron que la adsorción de CO es un método adecuado para determinar la dispersión metálica de Pt soportado en óxidos como ceria y Ce-Zr.

Así, en este trabajo de tesis se estudió la adsorción de CO a temperatura ambiente en los catalizadores de Pt con los siguientes objetivos: (1) caracterizar el estado de oxidación del Pt, (2) la coordinación de los sitios de Pt, y (3) correlacionar las áreas integradas de las bandas de IR de CO adsorbido en Pt (Pt-CO) con la dispersión metálica.

La Figuras 3.3 muestra los espectros IR de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pt/Ce95Nb5, y Pt/Nb(1.00)Ce, antes, durante la exposición a flujo de CO(1%)/He por 10 min, y



**Figura 3.3.** Espectros de IR de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> (ref. soportes coprecipitados), Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce, pre-reducidos bajo flujo de H<sub>2</sub> a 673 K (líneas a trazos), bajo flujo de CO(1%)/He durante 10min (líneas llenas), y luego de 10 min de purgados bajo flujo de He (líneas punteada) a 298 K.

después de barrer la celda con He (10 min). En los espectros antes de cualquier contacto con CO (líneas a trazos) se observan la presencia de la banda de  $\text{Ce}^{3+}$  (aprox.  $2160\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$ ) en los catalizadores que contienen cerio [31-32], indicando que las muestras se encuentran (parcialmente) reducidas. Además esta señal se encuentra acompañada de una banda a  $1970\text{ cm}^{-1}$ , es decir a un número de onda muy cercano a la banda a  $1940\text{ cm}^{-1}$  asignada por Bazin et al. [23] a CO puenteado [CO(B)] en la interfaz metal-soporte (M-S) sobre catalizadores de Pt/ceria (ver Tabla 3.2). Ciertamente, el hecho de tener esta banda antes de cualquier contacto con CO se debe al pretratamiento realizado sobre los catalizadores (detallado en la sección Experimental de este capítulo). Así, se puede sugerir que mediante el tratamiento reductivo se descomponen los carbonatos superficiales de la ceria, produciendo a su vez CO, el cual se adsorbe sobre el Pt generando esta banda de Pt-CO-Ce ( $1970\text{ cm}^{-1}$ ). El contacto con CO genera bandas de Pt-CO, claramente discernibles debajo de las señales rotovibratorias del CO(g). Luego del purgado con He (10 min), las bandas de CO(g) son eliminadas, mientras que se observa un leve decrecimiento de las señales de Pt-CO, debido a una desorción parcial de CO.

En particular, con relación a la adsorción de CO sobre el catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> (Figura 3.3.a, línea llena), se observa una banda asimétrica con su máximo a  $2072\text{ cm}^{-1}$ . Luego del purgado (línea punteada), como ya se mencionó, se pierden los picos rotovibratorias del CO(g) y una parte importante del área de la banda a  $2072\text{ cm}^{-1}$  que a su vez se desplaza ligeramente hasta  $2068\text{ cm}^{-1}$ , además se visibiliza una banda a  $2102\text{ cm}^{-1}$ . La Tabla 3.2 resume las principales asignaciones y los valores correspondientes a los números de onda de las bandas de IR de CO adsorbido sobre la superficie de diferentes planos cristalográficos de monocristales de Pt y de Pt soportado mayormente en CeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o soportes combinados con niobio. Siguiendo como referencia las asignaciones dadas en esta tabla, la banda a  $2072\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a especies de CO linealmente adsorbido sobre Pt<sup>0</sup> y la de  $2102\text{ cm}^{-1}$  a especies CO-Pt<sup>δ+</sup>.

Por otra parte, respecto a la adsorción de CO sobre el catalizador de Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 3.3.c). La banda principal correspondiente a CO adsorbido está localizada a  $2082\text{ cm}^{-1}$ , la cual es menos intensa que la correspondiente al catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub>. Estos resultados sugirieren una menor cantidad de sitios de coordinación como consecuencia de una menor cantidad de átomos de Pt expuestos en la superficie (dispersión), puesto que, además, Pt/niobia posee una carga de Pt 30% superior a la de Pt/ceria (ver Tabla 3.1).

Respecto a la adsorción de CO sobre el catalizador de Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> (Fig. 3.3.b), en

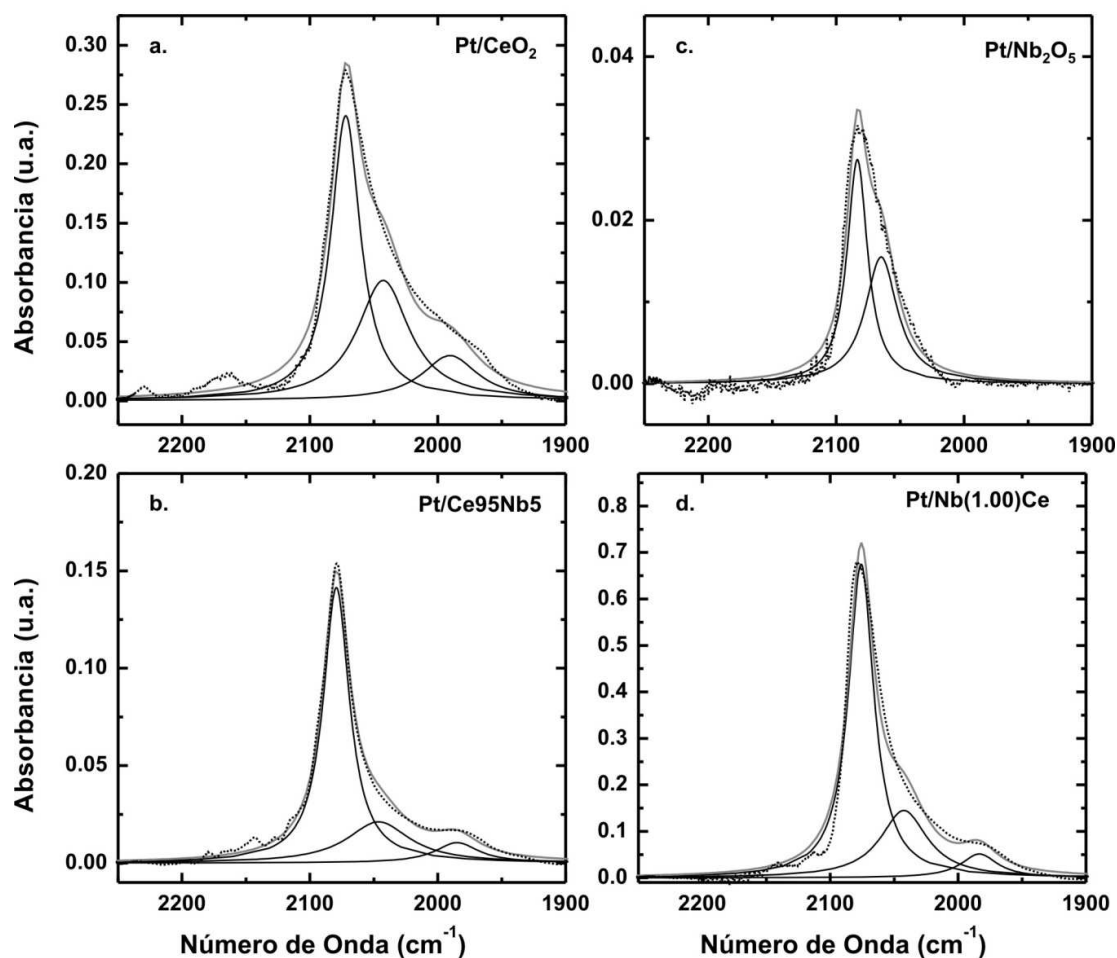
términos cualitativos se observan algunas diferencias respecto a las bandas de CO sobre el Pt/ceria y Pt/niobia: (1) el máximo de la banda asimétrica se encuentra en  $2079\text{ cm}^{-1}$  siendo este valor más cercano al obtenido en Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $2082\text{ cm}^{-1}$ ) que en Pt/CeO<sub>2</sub> ( $2072\text{ cm}^{-1}$ ), (2) esta banda es más intensa y angosta que la correspondiente sobre Pt/CeO<sub>2</sub> (este tema se tratará más a fondo al analizar los ajustes sobre los espectros), y (3) la banda relacionada a las vacancias de O (o Ce<sup>3+</sup>, a  $2127\text{ cm}^{-1}$ ) es más intensa en esta muestra que sobre Pt/ceria (tema que se abordará en las Secciones 3.3.4-3.3.6).

Posteriormente, con relación a la adsorción de CO sobre el catalizador de Pt/Nb(1.00)Ce (Fig. 3.3.d) se observa en particular que: (1) la intensidad máxima de adsorción de Pt-CO sobre este catalizador ( $A = 0.75$ ) es cinco veces mayor que la intensidad máxima alcanzada sobre Pt/CeO<sub>2</sub> ( $A = 0.15$ ), lo que sugiere que la dispersión metálica es mayor en el sistema ternario Pt/Nb(1.00)Ce que en Pt/ceria dado sus cargas metálicas equivalentes (0.8 y 0.7 %p/p Pt, respectivamente), (2) la banda asimétrica se encuentra a  $2081\text{ cm}^{-1}$  (similar al catalizador Pt/Ce95Nb5), y (3) la banda de Ce<sup>3+</sup> tiene mayor intensidad en este catalizador que en Pt soportado en la ceria pura.

Así, se realizó el ajuste (ver Fig. 3.4) mediante la suma de curvas lorentzianas, de los espectros de los diferentes catalizadores bajo la adsorción de CO durante 10 min después de ser corregidos por la sustracción del espectro de CO en la fase gas tomado con la celda sin catalizador. La Tabla 3.3 resume los resultados de estos ajustes normalizados por la carga de Pt obtenida por ICP-AES, así como, el porcentaje de cada una de estas bandas respecto al área total.

Con relación al ajuste para la muestra Pt/CeO<sub>2</sub> (Fig. 3.4.a), se observan tres bandas cuyos máximos se encuentran a  $2072$ ,  $2043$  y  $1990\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas se pueden asignar a adsorciones de CO de forma lineal en terrazas de partículas pequeñas de Pt ( $2072\text{ cm}^{-1}$ ), y en partículas muy pequeñas ( $2047\text{ cm}^{-1}$ ),  $d_p \leq 1.5\text{ nm}$  [23]. Esta última señal también podría relacionarse con CO adsorbido linealmente sobre átomos de Pt localizados en el perímetro de las partículas metálicas y en interacción con el soporte siguiendo la asignación realizada por Happela et al. [24]. Finalmente, la banda  $1990\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a CO puenteado [CO(B)] en la interfaz metal-soporte (M-S) según Bazin et al.[23] (ver Tabla 3.2). Asimismo, se muestra en la Tabla 3.3 el área por masa de Pt para cada una de las bandas ajustadas y el área total, donde la banda a  $2072\text{ cm}^{-1}$  corresponde al 49% de la absorbancia total integrada (75.7) para esta muestra.





**Figura 3.4.** Espectros de IR correspondiente a CO adsorbido sobre Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pt/Ce95Nb5, y Pt/Nb(1.00)Ce corregidos por la substracción del espectro de CO en fase gas a una resolución de 0.5 cm<sup>-1</sup> (línea punteada). El resultado de los ajustes (línea continua gris) y de las bandas resueltas (líneas continuas negras).

Respecto al ajuste realizado sobre el espectro del catalizador Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la Figura 3.4.c se observan dos bandas cuyos máximos se encuentran a 2085 y 2065 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas se pueden asignar a CO adsorbido linealmente sobre terrazas de partículas de Pt con diferentes tamaños. En particular, respecto a la adsorción de CO sobre Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es importante aclarar que se ha informado en la literatura la existencia del fenómeno de SMSI entre el Pt y el Nb [8,20,26-30]. Sin embargo, el efecto SMSI se ha reportado que se manifiesta principalmente al reducir los catalizadores de Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a temperaturas superiores a 773 K. En esta tesis, las temperaturas de reducción utilizadas (pretratamiento) para todos los experimentos no superaron los 723 K, por lo que se puede suponer que no se espera una fuerte interacción Pt-niobia en ninguno de los catalizados estudiados en este trabajo. Por otra parte, se observa que la absorbancia integrada de este ajuste es casi 5

Tabla 3.2. Asignaciones de las señales IR de  $\nu(\text{CO})$  sobre Pt, reportadas en la bibliografía

Material	Pretratamiento	Condiciones	$\nu(\text{CO})$ $\text{cm}^{-1}$	Asignación	Ref.
<b>Pt(111)</b>		$10^{-9}$ - $10^{-8}$ mbar, 300 K	2098 1853	CO-Pt <sup>0</sup> CO(B)-Pt <sup>0</sup>	[19]
<b>Pt(112)</b>		90 K	2068 1845	CO-Pt <sup>0</sup> en sitios escalón CO(B)-Pt <sup>0</sup>	[21]
<b>Pt(335)</b>		90 K	2075 2092 1880 1900	CO-Pt <sup>0</sup> en sitios escalón CO-Pt <sup>0</sup> en sitios terrazas CO(B)-Pt <sup>0</sup> en sitios escalón CO(B)-Pt <sup>0</sup> en sitios terrazas	[21]
<b>Pt/SBA15</b>	Reducido, 573 K	CO(10%)/He (30 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , 30 min)	2075 2079 2082 2090	CO-Pt (dp=1.7) CO-Pt (dp=2.9) CO-Pt (dp=3.6) CO-Pt (dp=7.1)	[22]
<b>0.5%Pt/CeO<sub>2</sub></b>	Oxidado, 723 K y evacuación, 373 K	Pco = 0.7 kPa 298 K	2100	CO-Pt <sup><math>\delta^+</math></sup>	[23]
	Oxidado, 723 K y evacuación, 673 K	Pco = 0.7 kPa 298 K	2054	CO-Pt <sup>0</sup> (dp $\approx 1.5\text{nm}$ )	
	Reducido, 423 K y evacuación, 673 K	Pco = 0.7 kPa 298 K	2054 2010 1937	CO-Pt <sup>0</sup> CO-Pt <sup>0</sup> (dp < 1.5nm) CO(B)Pt -Ce (interfaz metal- soporte M-S)	
			2096	CO-Pt <sup><math>\delta^+</math></sup> en la interfaz M-S	
<b>Pt/CeO<sub>2</sub>(111)/Cu(111)</b>		$1.33 \times 10^{-5}$ mbar s  (10 L), 170 K	2066  2080 2080- 2097 1850- 1900 2053	CO-Pt(111) coordinación esquinas(edges) CO-Pt(111) Terrazas CO-Pt(111) co. con O CO(B)Pt(111) Terrazas Pt-CO-Ce (interfaz M-S)	[24]

Tabla 3.2. Continuación

Material	Pretratamiento	Condiciones	$\nu(\text{CO})$ $\text{cm}^{-1}$	Asignación	Ref.
<b>1% Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Reducido, 473 K	CO(5%)/He (50cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	2087	CO-Pt parcialmente oxidado (SMSI Pt-Nb)	[31]
<b>1%Pt/5%Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			2045	CO-Pt	
<b>1%Pt/20%Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			2053	CO-Pt	
<b>Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Reducido, 523 K	$\theta_{\text{CO}} = 1$	2077	CO-Pt	[26]
		$\theta_{\text{CO}} = 0$	2025	CO-Pt	
<b>0.55%Pt/5%Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Reducido, 573 K	670 Pa, 10 min 300 K	2063	CO-Pt <sup>0</sup>	[27]
	Reducido, 693 K		1842	CO(B)-Pt <sup>0</sup>	
			2071	CO-Pt <sup>0</sup>	
			1844	CO(B)-Pt <sup>0</sup>	
<b>2%Pt/5%Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Reducido, 573 K	670 Pa, 10 min 300 K	2075	CO-Pt <sup>0</sup> SMSI Pt- Nb	[27]
			1851	CO(B)-Pt <sup>0</sup> SMSI Pt-Nb	
	Reducido, 693 K		2075	CO-Pt <sup>0</sup> SMSI Pt- Nb	
			1847	CO(B)-Pt <sup>0</sup> SMSI Pt-Nb	
<b>Pt/NbMCM-41</b>	Reducido, 423 K	2.22x10 <sup>-8</sup> mol CO, 298 K	2060	CO-Pt <sup>0</sup>	[20]
<b>1%Pt/1Nb/ZrO<sub>2</sub></b>	Reducido, 673 K	0.04-7.75 μmol, 298 K	2080	CO-Pt <sup>0</sup> SMSI Pt- Nb	[10]
			1850	CO(B)-Pt <sup>0</sup> SMSI Pt-Nb	
<b>1%Pt/0.3Nb/ZrO<sub>2</sub></b>	Reducido, 673 K	0.04-7.75 μmol, 298 K	2205- 2170	CO-Pt <sup>+2</sup>	[10]
			2135- 2120	CO-Pt <sup>+</sup>	

veces menor (16.3) a la absorbancia integrada de Pt-CO en la ceria pura, lo cual reafirma semicuantitativamente la menor dispersión lograda sobre Pt/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respecto de Pt/CeO<sub>2</sub>, ya señalada por simple observación de los espectros “crudos” (sin procesar) de la Fig. 3.3.

Con relación a la muestra Pt/Ce95Nb5, se presentan tres bandas a 2079, 2046, y 1985 cm<sup>-1</sup> (Fig. 3.4.b), siendo la banda a 2079 cm<sup>-1</sup> la más intensa, y la cual nuevamente se asigna a CO linealmente adsorción sobre terrazas de Pt metálico (CO-Pt<sup>0</sup>). Por su parte la banda a 2046 cm<sup>-1</sup>, que se presentan también en el catalizador de Pt soportado en ceria pura, se puede asignar a CO adsorbido sobre partículas pequeñas de  $dp \leq 1.5\text{nm}$  [23], o a

CO adsorbido linealmente sobre átomos de Pt localizados en el perímetro de las partículas metálicas y en interacción con el soporte [24]. Finalmente, la última señal a  $1985\text{ cm}^{-1}$  se puede relacionar con CO(B)Pt -Ce (interface metal-soporte M-S) [23]. De hecho, las diferencias que se observan entre la adsorción de CO sobre Pt/Ce95Nb5 y Pt/CeO<sub>2</sub> son: (1) la banda de Pt/CeO<sub>2</sub> ubicada a  $2072\text{ cm}^{-1}$  se desplaza levemente a  $2079\text{ cm}^{-1}$  en Pt/Ce95Nb5, (2) el área corregida por masa de Pt de la banda a  $\sim 1990\text{ cm}^{-1}$  asignada a CO(B)Pt -Ce es 1.7 veces menor en Pt/Ce95Nb5 que en Pt/CeO<sub>2</sub>, (3) la absorbancia total integrada por mg de Pt del ajuste de la señal de Pt-CO sobre este catalizador es levemente menor que el área de Pt/CeO<sub>2</sub> (72 vs. 75.7, respectivamente), y (4) el área de la banda de la señal de CO- Pt<sup>0</sup> ( $2079\text{ cm}^{-1}$ ) es el 68% del área total para Pt/Ce95Nb5, mientras que en el catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> dicha banda ( $2072\text{ cm}^{-1}$ ) representa un 49% del área total, lo que indica que en Pt/Ce95Nb5 esta señal es mucho más relevante que en Pt/ceria.

Por último, en el ajuste de la adsorción de CO para la muestra Pt/Nb(1.00)Ce (Fig. 3.4.d), se observan tres bandas localizadas a:  $2076$ ,  $2042$ , y  $1983\text{ cm}^{-1}$ , cuyas asignaciones son idénticas a las de los otros catalizadores basados en ceria. En particular, cabe destacar que los valores porcentuales de sus áreas son muy similares a los determinados para Pt/Ce95Nb5.

La similitud entre los valores de número de onda para bandas de CO adsorbido en Pt sobre los catalizadores Pt/ceria y Pt/Ce-Nb, sugiere fuertemente, que no se presentan fenómenos de SMSI entre el Pt y el Nb en estos últimos catalizadores. Además, esto es coherente con los resultados de XPS (ver más adelante en la Sección 3.3.4.1), donde el estado de oxidación del Nb en Pt/Nb(1.00)Ce y Pt/Ce95Nb5, después de ser sometidos a pretratamientos *in situ* de oxidación-reducción, fue siempre 5+ (una fuerte interacción Pt-niobia involucra reducción parcial de este óxido). Cabe subrayar que esto se señala para descartar el efecto de SMSI, puesto que se ha sugerido su presencia en la literatura sobre catalizadores de Pt soportados sobre niobia pura y óxidos modificados con niobio [8, 10,11,26,27-30]. Por ejemplo, Hoffer et al. [27] sugirieron que se presentaban fenómenos de SMSI en catalizadores de Pt soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnada con 5%p/p de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por su parte, Goscianska et al. [10] propusieron que se podía presentar éste fenómeno entre el Pt y el Nb en catalizadores de Pt soportados en ZrO<sub>2</sub> impregnado con 0.3 y 1 monocapa de Nb (ver Tabla 3.2).

Adicionalmente, y como ya se indicó, los espectros IR de CO adsorbido sobre metales de transición pueden utilizarse para estimar la fracción metálica expuesta,

denominada también FE, siendo esta:  $M_s/M_T$ , donde  $M_s$  son los átomos superficiales del metal M y  $M_T$  la cantidad total de átomos de metal. No obstante, para que esto sea posible se deben cumplir una serie de requisitos: (1) conocer la estequiometría entre el adsorbato y el metal, que en el caso de CO y el Pt se puede asumir que es igual a 1 [15,16,25], (2) saber cuál es la dependencia del cubrimiento con la presión sobrepuesta de CO, es decir la isoterma de adsorción, la cual idealmente debe saturar la superficie (esta isoterma ha sido medida por Perrinchon et al. [25] sobre Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> a temperatura ambiente), y (3) conocer la absorptividad molar de cada banda de CO adsorbido. En este caso en particular se puede considerar que la absorptividad de las señales de Pt-CO obtenidas sobre los catalizadores de Pt/ceria, Pt/niobia y Pt/Ce-Nb son iguales, por ser estas bandas en su mayoría (porcentual) asignadas a CO adsorbido linealmente sobre Pt<sup>0</sup>.

Así, en función del Área Total/mg Pt y las consideraciones previamente expuestas, se determinó un valor de FE para los diferentes catalizadores. Este valor se estimó suponiendo un diámetro de partícula (dp) de aprox. 1 nm para el catalizador de Pt/Nb(1.00)Ce, el cual es el catalizador que obtuvo el máximo valor de absorbancia integrada de la señal de  $\nu(\text{CO})$ . Este valor se estableció en función de los valores de dp sugeridos como límite de detección a partir de TEM para los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5. Así se determinó un valor de 90% de FE para el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce mediante la utilización de las Ecs. 8 y 37 de la referencia [34]. Luego, en función del Área Total/mg Pt para esta muestra se calcularon los valores de FE para los otros catalizadores asumiendo proporcionalidad entre las señales de IR. Además, estos valores de FE se confirmaron al obtener dp para estos catalizadores cercanos a los propuestos por TEM. Los valores de Área Total/mg de Pt, FE y dp para todos los catalizadores evaluados se encuentran resumidos en la Tabla 3.3.

Ahora bien, la causa de la mayor dispersión metálica en el catalizador de Pt/Nb(1.00)Ce puede relacionarse al método de impregnación de la fase metálica y el cubrimiento de niobia en este soporte. Al impregnar la ceria con niobia (Nb(1.00)Ce), el Nb puede terminar sobre la superficie del óxido de cerio como parches de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [10,11,15,35,36]. En la solución de impregnación para incorporar el platino, el precursor Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en solución acuosa a pH 11 se encuentra como especie [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+2</sup>.

Por lo tanto, la mayor dispersión de Pt alcanzada en Nb(1.00)Ce puede explicarse como sigue. Este complejo de Pt cargado positivamente se adsorbe preferencialmente sobre los parches de niobia más que sobre la superficie de la ceria ya que el punto

Tabla 3.3. Absorbancia integrada de las señales IR de  $\nu(\text{CO})$  obtenidas de los ajustes

Catalizador	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	Área/mg Pt	%	Área Total/mg Pt	FE (%) <sup>a</sup>	dp (nm) <sup>b</sup>
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	2072	37.0	48.9	75.7	40	3.5
	2043	27.6	36.5			
	1990	11.1	14.7			
<b>Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub></b>	2079	48.7	67.6	72.1	38	3.7
	2046	17.4	24.1			
	1985	6.0	8.3			
<b>Pt/Nb(1.00)Ce</b>	2076	113.8	66.4	171.5	90	1.2
	2042	45.2	26.4			
	1983	12.5	7.3			
<b>Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	2084	9.3	53.0	17.6	9	17.7
	2065	8.3	47.0			

<sup>a</sup> FE: Fracción metálica expuesta, determinada a partir de la relación del Área Total/mg Pt suponiendo un valor de FE de 90% para el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce.

<sup>b</sup> dp: diámetro de partícula, calculado considerando cristales de Pt cubooctaédricos (Ec. 8) y utilizando la Ec. 37 tomadas de la ref. [34].

isoeléctrico de la niobia es muy inferior al de la ceria. O sea, a un mismo pH alcalino de impregnación, la densidad de cargas superficiales negativas es superior sobre niobia que sobre ceria. Se sugiere entonces que sobre esos parches muy dispersos de niobia, principalmente en Nb(1.00)Ce, que a su vez portan una mayor densidad de sitio cargados negativamente, se absorben selectivamente los complejos aminado de platino con carga positiva. Así, los menores valores de  $\theta_{\text{IR}}$  o  $\theta_{\text{MS}}$  de niobia en Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> respecto de Nb(1.00)Ce (ver Tabla 2.3, Capítulo 2) indicarían una mayor densidad superficial de complejos de platino adsorbidos por unidad de área de parches de niobia en Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> por sobre Nb(1.00)Ce, que ha sido originada por una menor densidad de parches de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre el primer soporte por sobre el último. Finalmente, mayor densidad superficial de complejos de platino conducirían a una menor dispersión o FE del Pt en Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> que sobre Nb(1.00)Ce.

Concluyendo, durante la adsorción de CO seguida por IR sobre los catalizadores de Pt soportados se observaron bandas entre 2085 y 2060  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas se pueden asignar a Pt<sup>0</sup>-CO sobre diferente coordinación o tamaño de partícula de Pt. La señal a  $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a CO adsorbido sobre partículas metálicas de pequeños tamaños (dp  $\approx 1.5 \text{ nm}$ ) [23] o CO adsorbido linealmente sobre átomos de Pt localizados en el perímetro de las partículas metálicas y en interacción con el soporte [24]. En particular, respecto a los

catalizadores de Pt soportados en materiales basados en ceria se desarrolla, además una banda a  $1985\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda ha sido asignada a especies CO(B)Pt-Ce (o Pt-CO-Ce) [23], y en consecuencia revelan una interacción entre las partículas de Pt y la ceria en todos los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb. Por último, los resultados de la absorbancia IR integrada de las especies Pt-CO permitieron estimar valores de FE relativos (y de  $d_p$ ) para los diferentes catalizadores, los cuales presentan el siguiente orden de dispersión metálica: Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/CeO<sub>2</sub> ≈ Pt/Ce95Nb5 > Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.3.3 Adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada seguida por espectroscopia infrarroja

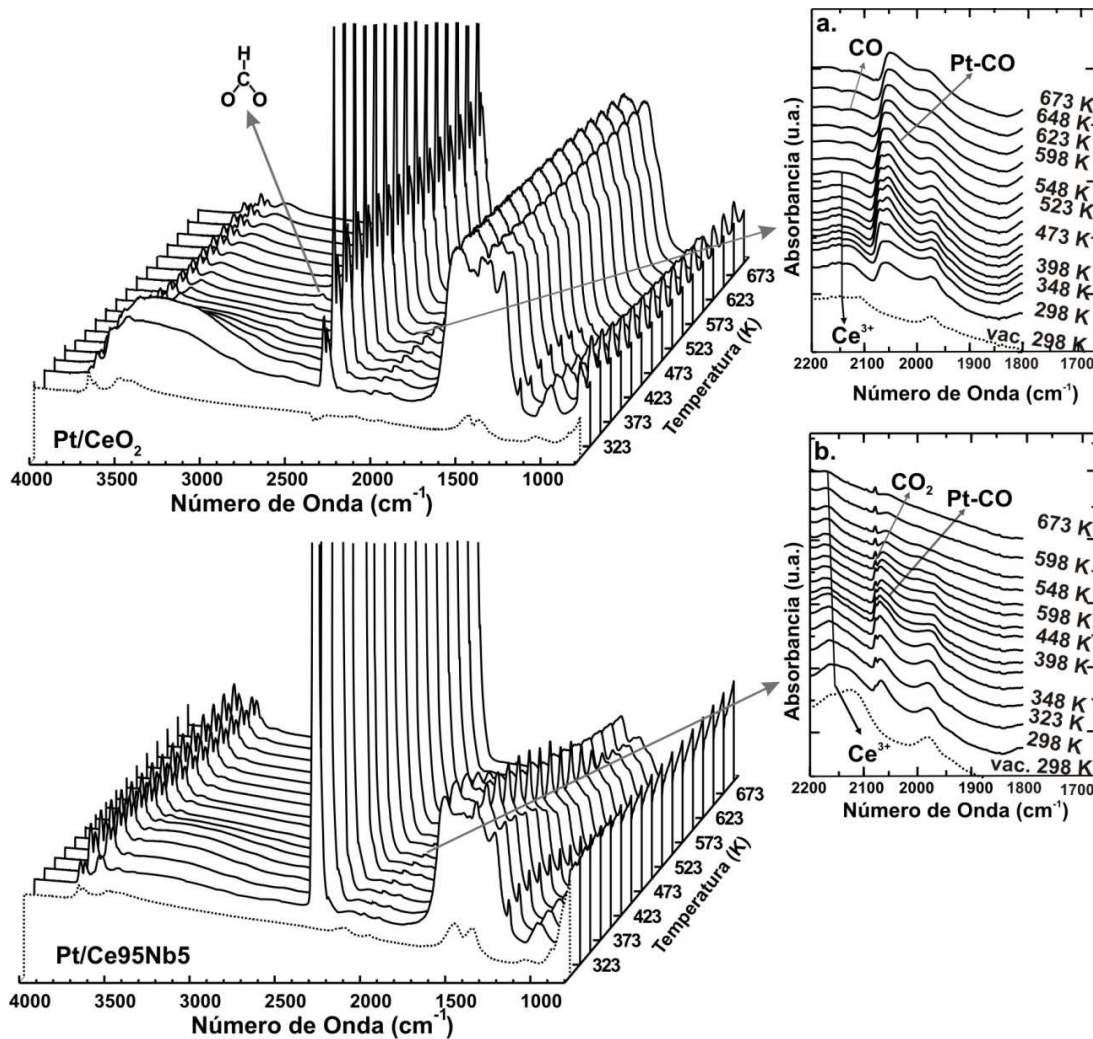
El estudio de la propiedad ácido-base de los catalizadores se basó en experimentos de TPA-CO<sub>2</sub> monitoreados por IR *in situ*. Se evaluó la formación y estabilidad de grupos (bi)carbonatos adsorbidos sobre los siguientes catalizadores pre-reducidos: Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia soporte coprecipitado) y Pt/Ce95Nb5, es decir el mismo pre-tratamiento que reciben antes de los ensayos catalíticos (ver Capítulo 4).

La Figura 3.5 muestra los espectros de IR de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 durante el TPA-CO<sub>2</sub>.

Ahora bien, antes de presentar el análisis de las especies (bi) carbonatos sobre estos catalizadores y su evolución térmica durante la adsorción, vale la pena mirar en detalle que la información espectroscópica brinda sobre algunos procesos reactivos que acompañan a la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre la ceria de los catalizadores estudiados.

En los espectros correspondientes a los catalizadores pre-reducidos, y antes de ser expuestos a CO<sub>2</sub>, se puede observar que las muestras presentan bandas correspondientes a grupos oxhidrilos (zona de  $4000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ), (bi)carbonatos residuales ( $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ), y finalmente en la zona de  $2500\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$  se presenta la señal de Ce<sup>3+</sup> a  $\sim 2127\text{ cm}^{-1}$  acompañada de una pequeña señal de Pt-CO, ídem a la observada en los catalizadores pretratados antes de la adsorción de CO (ver detalles a y b en la Fig. 3.5).

Una vez que los catalizadores entran en contacto con el CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (Fig. 3.5. líneas llenas), se generan rápidamente (bi)carbonatos superficiales. Conjuntamente se generan especies Pt-CO y se evidencia la reoxidación de la ceria, y a temperaturas superiores aparece CO(g). Jin et al. [37] indicaron que la generación de CO a partir de la adsorción de CO<sub>2</sub> era sensible al pretratamiento realizado sobre sus catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>, siendo completamente suprimida al estar la muestra oxidada.

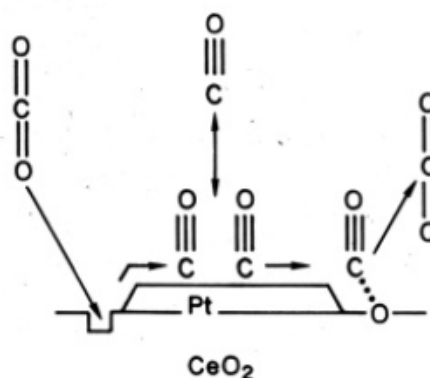


**Figura 3.5.** Espectros IR de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 luego del pretratamiento reductor (líneas punteadas) y durante el TPA-CO<sub>2</sub> (cada 25 K, líneas llenas)

Además, estos autores mostraron que era necesario el Pt para la producción de CO, puesto que no observaron ninguna banda de este gas al realizar la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre la ceria pura, tanto oxidada como reducida. Finalmente, Jin et al. [37] propusieron que la descomposición de CO<sub>2</sub> se presenta en la interfaz Pt-ceria al reaccionar con una vacancia de oxígeno de la red de la ceria, como se esquematiza en la Figura 3.6. Ciertamente, estos autores sugieren que la cantidad de CO<sub>2</sub> que se descompone va a depender del estado de oxidación de la ceria en la interfaz Pt- soporte. Tales observaciones, además, están en acuerdo con lo determinado mediante los experimentos de adsorción de CO (IR) (sección anterior).

Por otra parte, según el avance de los espectros en función de la temperatura, se





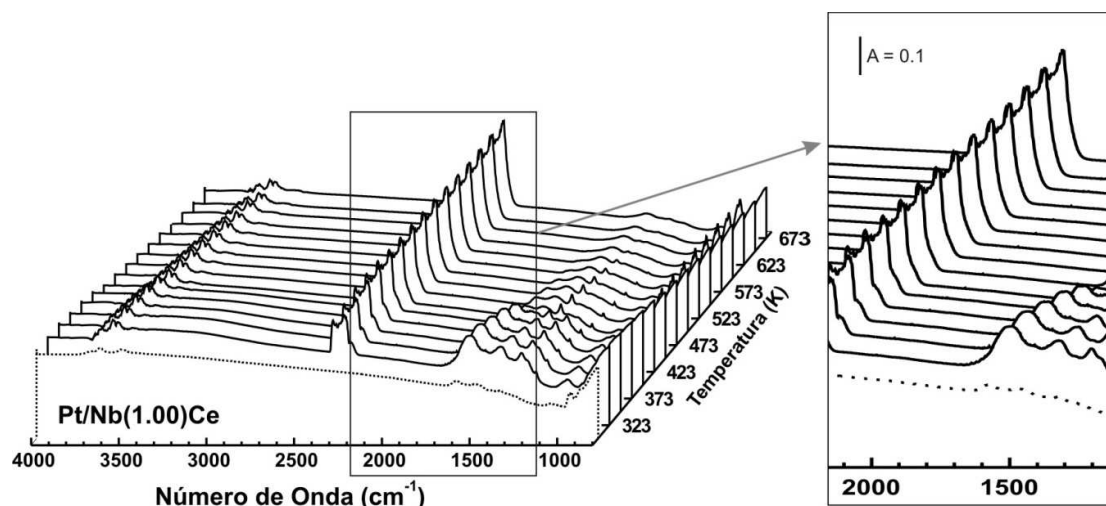
**Figura 3.6.** Esquema de las reacciones superficiales entre la ceria, CO<sub>2</sub> y CO asistidas por Pt (tomado de ref. [37])

observó la generación de especies formiatos sobre Pt/ceria. Esta especie posee bandas IR características en la zona 3000-2600 cm<sup>-1</sup>: estiramiento C-H [ $\nu(\text{CH}) = 2850 \text{ cm}^{-1}$ ], y la banda de combinación de los modos  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\delta(\text{CH})$  [ $\nu_{\text{comb}} = 2945 \text{ cm}^{-1}$ ] cuyas máximas absorbancias se encuentran a 523 K (mayor detalle de esta zona espectral y de la evolución térmica de estas señales en la Figura A2.5 del Anexo 2). Si bien las especies formiatos presentan otras bandas características como son: el estiramiento asimétrico OCO [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1650\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ ], el estiramiento simétrico OCO [ $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) = 1350\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ ] y la deformación CH [ $\delta(\text{CH}) \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ ] [38-46], las mismas se encuentran fuertemente solapadas con las señales de vibración de las especies (bi)carbonatos  $\nu(\text{OCO})$ , por lo que también cabe mencionar que la cuantificación de los carbonatos se encuentra en parte afectada por la presencia de estas especies durante el TPA-CO<sub>2</sub>. Además, respecto a la formación de especies formiato, cabe resaltar que aunque sólo se haya podido detectar la vibración en la zona de 3000-2600 cm<sup>-1</sup> sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>, resulta razonable pensar que se tienen estas especies también sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5. Sin embargo, es probable que la no detección de estas especies sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5 se deba a la menor fracción superficial de ceria ( $\theta_{\text{MS}} = 0.26$ ).

Se puede sugerir, en función de lo reportado en la literatura [31,47], que la formación de especies formiato se origine por reacción entre especies Pt-CO y grupos oxhidrilos del soporte:



De manera complementaria, se realizó el TPA-CO<sub>2</sub> sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce previamente oxidado (O<sub>2</sub>(0.5%)/He [50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>] a 298K, 5 min). Los espectros obtenidos durante esta experiencia se muestran en la Figura 3.7, donde se



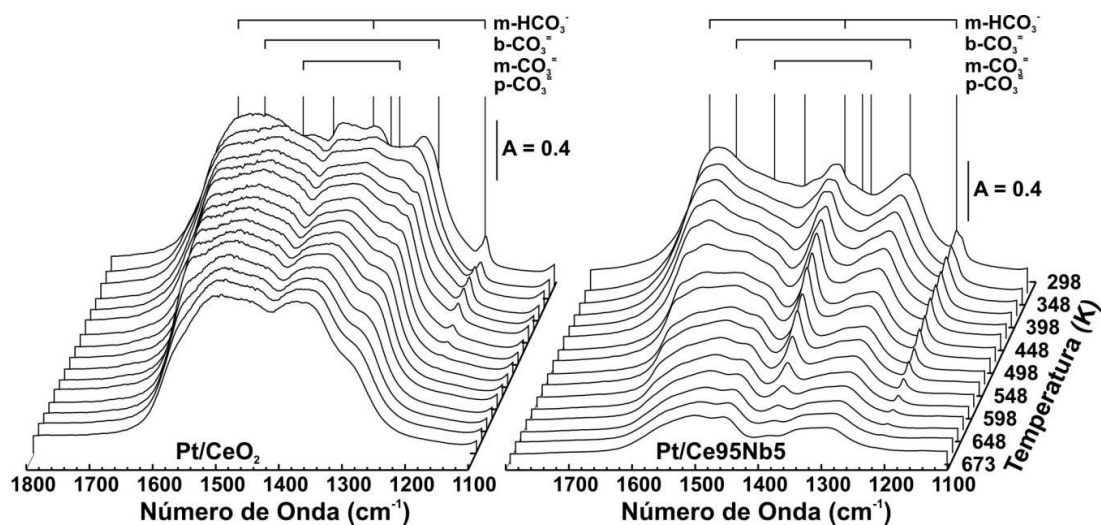
**Figura 3.7.** Espectros IR del catalizador Pt/Nb(1.00)Ce luego de pretratamiento de oxidación (línea punteada) y durante el TPA-CO<sub>2</sub> (cada 25 K, líneas llenas)

observa que la ausencia de la señal de Ce<sup>3+</sup> sobre el catalizador, como era de esperar. Durante el desarrollo del TPA-CO<sub>2</sub> tampoco se detectaron las señales de Ce<sup>3+</sup> y Pt-CO (ver detalle), ni las bandas características de las especies formiato. Por consiguiente, al estar ausente las especies de Ce<sup>3+</sup> no se genera CO, lo que además concuerda con la sugerencia realizada previamente: las especies formiato se generan a partir de la reacción entre especies Pt-CO y grupos oxhidrilos del soporte. De hecho, se observa que sobre este catalizador solamente se presentan señales correspondientes a (bi)carboantos superficiales al entrar el catalizador en contacto con CO<sub>2</sub>(g).

Finalmente, es importante mencionar que la zona de oxhidrilos se encuentra opacada durante estos experimentos en todos los catalizadores, puesto que el CO<sub>2</sub>(g) tiene dos bandas roto-vibracionales entre 4000 y 3500 cm<sup>-1</sup> [46], lo cual imposibilita analizar aquellos grupos OH.

### 3.3.3.1 Caracterización de las especies (bi)carbonatos superficiales sobre los catalizadores durante el desarrollo del TPA-CO<sub>2</sub>

La Figura 3.8 muestra los espectros de los catalizadores pre-reducidos: Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, durante el TPA-CO<sub>2</sub> (espectros tomados cada 25 K) entre 1800 y 1100 cm<sup>-1</sup>. En particular, el catalizador Pt/Ce95Nb5 tiene características espectrales diferentes a las del catalizador Pt/ceria durante todo el desarrollo del TPA-CO<sub>2</sub>. Estos resultados son congruentes con lo observado al realizar las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> seguidas por IR sobre los soportes (Capítulo 2, sección 2.3.2), donde se mostró que las especies de



**Figura 3.8.** Espectros IR de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 durante el TPA-CO<sub>2</sub> en la zona de 1800-1100 cm<sup>-1</sup>.

carbonatos adsorbidas eran diferentes en la ceria pura que en los óxidos coprecipitados de Ce-Nb. Sin embargo, se puede observar que las diferencias aquí exhibidas son mucho más marcadas que las obtenidas sobre los respectivos soportes.

Para el análisis de los espectros se utilizaron las asignaciones realizadas sobre los respectivos soportes resumidas en la Tabla 2.2 (Sección 2.3.2 del Capítulo 2).

En la muestra Pt/CeO<sub>2</sub> se observa, en todo el rango de temperatura estudiado, la presencia de una banda ancha en la zona de ~1600-1300 cm<sup>-1</sup>, lo que hace muy complejo estimar que especies (bi)carbonatos se están adsorbiendo de forma preferencial sobre este catalizador. Además la formación de especies formiato dificulta aún más este análisis, por presentar estas especies bandas de vibración en esta misma zona [1600-1100 cm<sup>-1</sup>].

Respecto al catalizador Pt/Ce95Nb5 se hacen las siguientes observaciones:

1. La presencia de bicarbonatos se puede determinar por la señal  $\delta(\text{OH})$  a 1218 cm<sup>-1</sup> a 298 K, la cual se ve claramente por encontrarse separada de las otras bandas de vibración  $\nu(\text{CO}_3)$ . Se observa que la banda a 1218 cm<sup>-1</sup> ( $\delta(\text{OH})$ ) es más intensa en Pt/Ce95Nb5 que en el catalizador de Pt soportado en ceria pura a 298 K (relación entre el área de esta señal con el área total en cada uno de los catalizadores). A su vez esta banda parece ser más estable en el óxido coprecipitado de Ce-Nb, puesto que persiste hasta 598 K en Pt/Ce95Nb5, mientras que en el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> desaparece a 473 K.
2. En los espectros a baja temperatura (< 423K) se observa la presencia de bandas de

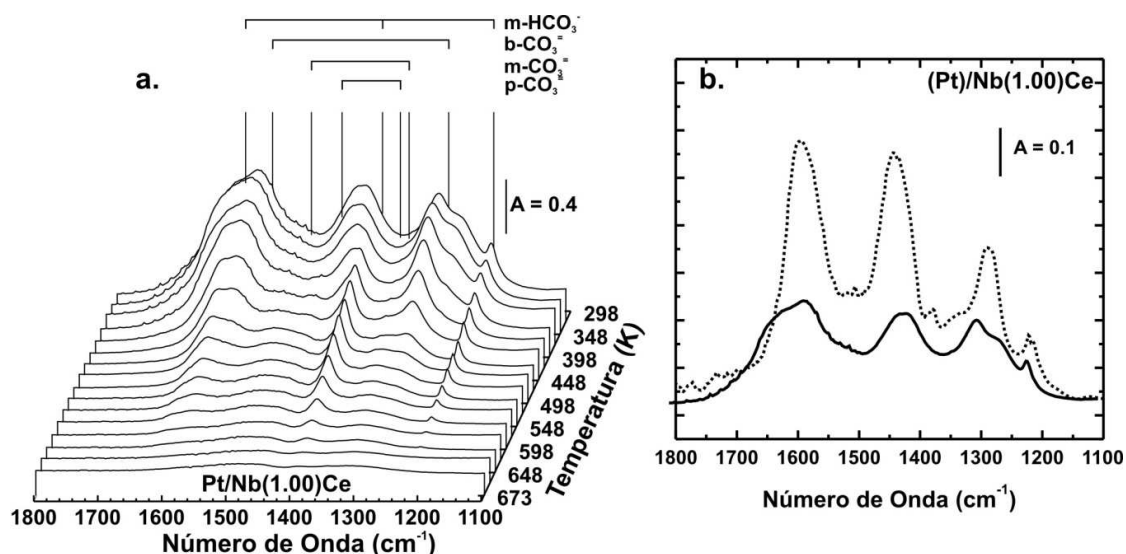
vibración las cuales se pueden relacionar a las especies carbonato bidentado ( $b\text{-CO}_3^-$ :  $\nu(\text{CO}_3)$  a 1570 y 1289  $\text{cm}^{-1}$ ), monodentato ( $m\text{-CO}_3^-$ :  $\nu(\text{CO}_3)$  a 1508 y 1352  $\text{cm}^{-1}$ ) y polidentado ( $p\text{-CO}_3^-$ :  $\nu(\text{CO}_3)$  a 1459 y 1366  $\text{cm}^{-1}$ ). Luego de superar los 423 K se conservan las bandas de las especies  $m\text{-CO}_3^-$  y  $p\text{-CO}_3^-$ .

3. Al superar los 473 K solo se mantienen las bandas características del carbonato polidentado, es decir, el carbonato más estable.

Con relación a las características espectrales sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce durante el TPA- $\text{CO}_2$  (Fig. 3.9.a) se observa:

1. La presencia de bicarbonatos ( $\delta(\text{OH})$  a 1218  $\text{cm}^{-1}$ ) a 298 K, siendo esta banda más intensa en éste catalizador que Pt/CeO<sub>2</sub> (relación del área de esta banda con el área total de carbonatos en cada uno de los catalizadores), y más estable al observar esta banda ( $\delta(\text{OH})$ ) hasta 623 K en Pt/Nb(1.00)Ce. Además, el comportamiento de los bicarbonatos sobre Pt/Nb(1.00)Ce es muy similar al mostrado sobre Pt/Ce95Nb5.
2. Se observa la presencia de especies  $b\text{-CO}_3^-$ ,  $m\text{-CO}_3^-$ , y  $p\text{-CO}_3^-$  a 298 K, al igual que en Pt/Ce95Nb5. La estabilidad de los carbonatos bidentados sobre este catalizador es mayor que la mostrada en el catalizador Pt/Ce95Nb5, puesto que su señal se mantiene hasta 548 K. Por otra parte a 673 K ya no se observan bandas de vibración de estas especies sobre esta muestra, lo que indica que la estabilidad de los (bi)carbonatos en Pt/Nb(1.00)Ce durante el TPA- $\text{CO}_2$  es menor que la presentada sobre los otros catalizadores. Esto último es congruente con la mayor fracción superficial de niobia que presenta esta muestra.

Por otra parte, en la Figura 3.9.b se muestra el espectro del catalizador Pt/Nb(1.00)Ce durante el TPA- $\text{CO}_2$  a 298 K (línea llena) y el del respectivo soporte (sin Pt) durante la isoterma de adsorción de  $\text{CO}_2$  (760 Torr, 298 K, línea punteada), estando los dos materiales pre-oxidados antes de la introducción del  $\text{CO}_2$  en la celda IR. Así, estos dos espectros nos permiten comparar de forma directa como afecta la incorporación del Pt en términos de formación de (bi)carbonatos a los soportes. Aquí se observa que, por ejemplo, mayor cantidad de carbonatos bidentados adsorbidos sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce que sobre el respectivo soporte. Además, y en términos generales, se ve que la absorción sobre el soporte es mayor que sobre el catalizador, sin embargo este último punto se analizara más a fondo en la siguiente sección.



**Figura 3.9.** (a.) Espectros IR del catalizador Pt/Nb(1.00)Ce durante el TPA-CO<sub>2</sub> en la zona de 1800-1100 cm<sup>-1</sup>, y (b.) detalle del TPA-CO<sub>2</sub> a 298 K (línea llena) sobre Pt/Nb(1.00)Ce y espectro IR sobre el respectivo soporte durante la adsorción isotérmica (298 K) de CO<sub>2</sub> a 760 Torr (líneas punteadas).

### 3.3.3.2 Análisis comparativo de la cantidades relativas de las especies (bi)carbonatos sobre los catalizadores durante el desarrollo del TPA-CO<sub>2</sub>

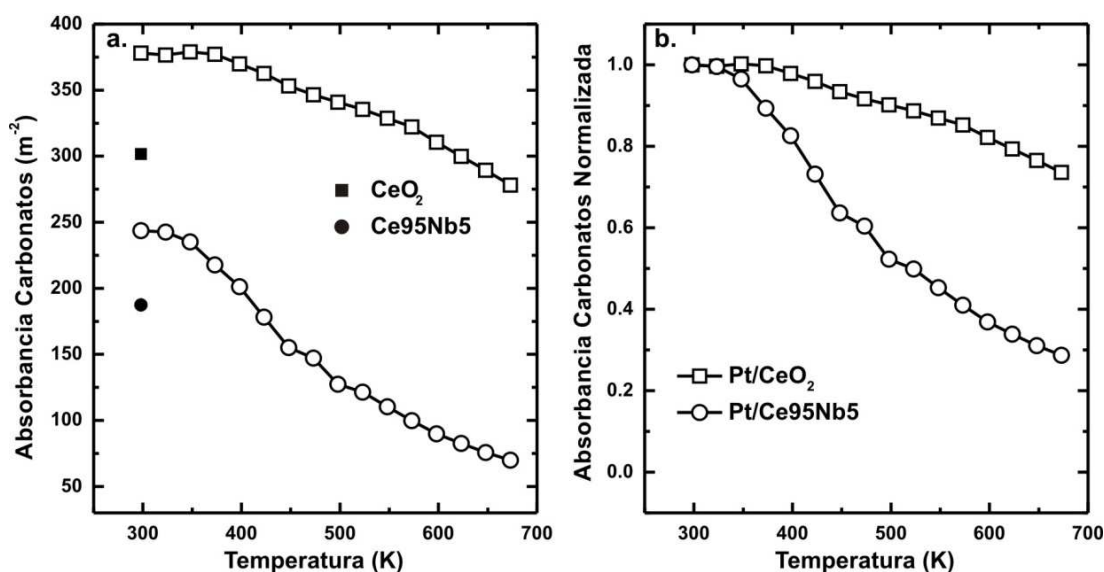
La Figura 3.10.a muestra la absorbancia total integrada de los espectros IR en la región de 1800-1100 cm<sup>-1</sup> (espectros mostrados en la Fig. 3.8), para los catalizadores Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 evaluados en función de la temperatura. Se observa que la absorbancia integrada de los (bi)carbonatos adsorbidos es mayor en Pt/CeO<sub>2</sub> que en Pt/Ce95Nb5, siendo esta tendencia congruente con lo observado sobre los soportes durante las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> (Fig. 3.10.a, símbolos llenos). Este resultado significa, nuevamente y como era de esperar, que la fase metálica, en este caso el Pt, no altera en términos globales las propiedades ácido-base de los soportes de cerio y cerio-niobio. Así, el porcentaje de carbonatos adsorbidos en la superficie de los catalizadores de Pt/Ce95Nb5 a 298 K es un 34% menor que la cantidad adsorbida sobre el catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub>. Además, a pesar de ser menor la concentración de (bi)carbonatos totales sobre los respectivos soportes, se observa que el soporte Ce95Nb5 tiene un 36 % menos de absorbancia integrada que la ceria pura, valor prácticamente idéntico al obtenido sobre los respectivos catalizadores. Cabe resaltar que no se puede hacer una comparación más directa entre los valores obtenidos de la absorbancia integrada bajo el TPA-CO<sub>2</sub> a 298 K en los catalizadores pre-reducidos respecto a los obtenidos de las isotermas de CO<sub>2</sub> a 760 Torr a 298 K sobre los soportes pre-oxidado. Esto último es así porque al tener diferentes

pretratamientos se deben tener en cuenta: (i) la formación de especies formiatos producidas por la reacción entre Pt-CO y OH superficiales, las cuales también poseen bandas de vibración  $\nu(\text{OCO})$  en la zona integrada [ $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ], y (ii) la estequiometría de la reacción entre el  $\text{CO}_2$  y la ceria depende del estado de oxidación de esta última, siendo:  $\text{CO}_2/\text{Ce}^{3+} = 1.5/1$  y  $\text{CO}_2/\text{Ce}^{4+} = 2/1$ .

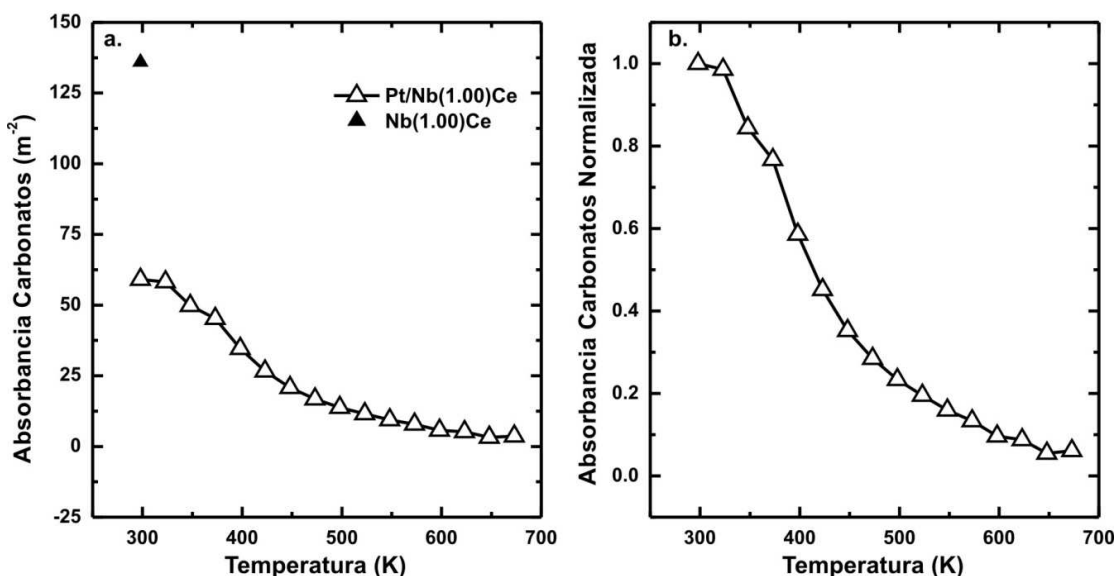
Por otro lado, y a 673 K, el porcentaje de carbonatos adsorbidos sobre la muestra de Pt/CeO<sub>2</sub> disminuyó un 26% del valor obtenido sobre este mismo catalizador a temperatura ambiente. Este comportamiento es predecible, puesto que la adsorción de carbonatos sobre la ceria es un proceso exotérmico. Así, al aumentar la temperatura durante la adsorción de CO<sub>2</sub> se espera una disminución en la cantidad de carbonatos adsorbidos [48]. Sin embargo, se ve que la incorporación de la niobia en la ceria hace que las especies carbonato sean aun más inestables al aumentar la temperatura. Este comportamiento se ve más claramente en la Figura 3.10.b, donde se muestra la absorbancia integrada de los carbonatos para cada catalizador, normalizados por el máximo valor de absorbancia integrada para cada uno de éstos. Esta gráfica permite ver la velocidad de desorción de los carbonatos en función de la temperatura en los diferentes catalizadores, y muestra que la misma es mayor para el catalizador Pt/Ce95Nb5 que para el catalizador Pt/ceria.

Ahora bien, en la Figura 3.11.a se muestra la evolución de la absorbancia de (bi)carbonatos en función de la temperatura para el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce y la del respectivo soporte (sin Pt) bajo 760 Torr de CO<sub>2</sub> estando ambos materiales oxidados. Se ve claramente, a 298 K, que la incorporación del Pt sobre este soporte genera una disminución en la adsorción de CO<sub>2</sub> (o la basicidad del soporte), puesto que el soporte tiene mayor absorbancia total de carbonatos que su respectivo catalizador. Por otra parte, la velocidad de desorción de los (bi)carbonatos (Fig. 3.11.b) de este catalizador sigue la tendencia observada sobre Pt/Ce95Nb5. Esto corrobora, una vez más, que la estabilidad de las especies (bi)carbonatos sobre la ceria se ve afectaba por la presencia de niobia. Incluso, se puede ver que en el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce es aún más drástico este comportamiento respecto de Pt/Ce95Nb5, lo cual puede correlacionarse con el mayor valor de  $\theta_{\text{MS}}$  (0.42) de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del primer soporte.

En conclusión, la basicidad relativa de los catalizadores es similar a la de sus respectivos soportes. Los catalizadores de Pt soportados sobre la ceria modificada con niobio forman menos (bi)carbonatos: (i) los catalizadores pre-reducidos siguen el orden



**Figura 3.10.** (a) Evolución de la absorbancia de carbonatos ( $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ) en función de la temperatura: Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y (b) normalizada para cada catalizador (símbolos vacíos). Los símbolos llenos indican los valores de adsorbancia integrada de la zona de carbonatos sobre los soportes (sin Pt) bajo 760 Torr de CO<sub>2</sub> (tomados de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, Fig. 2.6).



**Figura 3.12.** (a) Evolución de la absorbancia de carbonatos ( $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ) en función de la temperatura por el área superficial del catalizador Pt/Nb(1.00)Ce y (b) normalizada (símbolos vacíos). Los símbolos llenos indican el valor de la adsorbancia integrada del soporte bajo 760 Torr de CO<sub>2</sub> (tomados de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, Fig. 2.12).

Pt/Ce95Nb5 < Pt/CeO<sub>2</sub>, y (ii) en conjunto el orden es Pt/Nb(1.00)Ce < Pt/Ce95Nb5 < Pt/CeO<sub>2</sub>. Sin embargo, se puede afirmar que las cantidades relativas de (bi)carbonatos conserva una fuerte dependencia con el pretratamiento efectuado (reductor u oxidante)

sobre los catalizados.

### 3.3.4 Análisis superficial y de estados de oxidación por medio de XPS

Al igual que se realizó el análisis químico superficial de los soportes y de estados de oxidación elemental por XPS bajo condiciones reductoras y oxidantes, se realizaron estudios de XPS sobre los siguientes catalizadores: Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia materiales coprecipitados), Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Pt/Nb(1.00)Ce.

#### 3.3.4.1 Análisis de estados de oxidación de los materiales

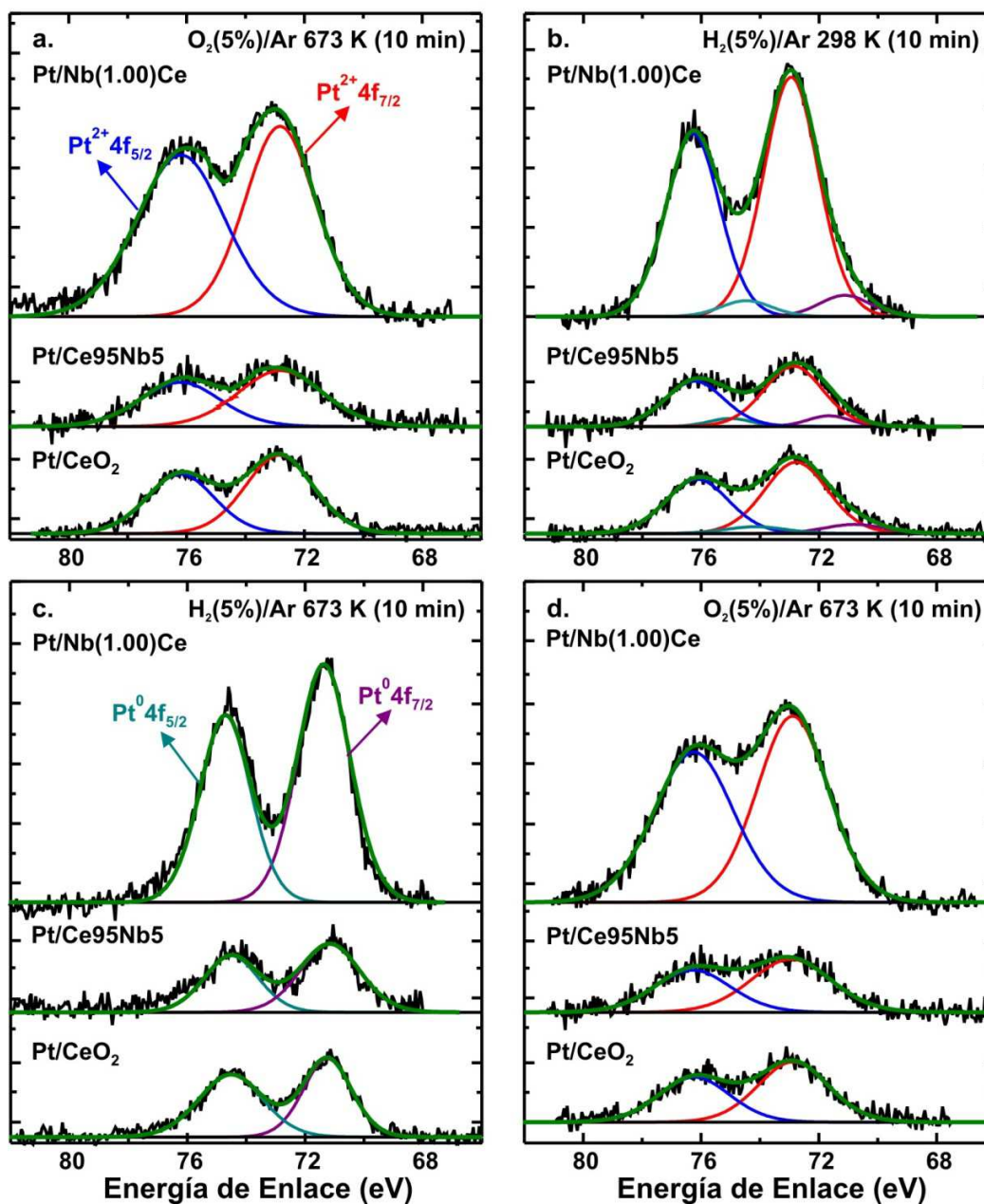
Los espectros de XPS de la señal Pt4f del conjunto de catalizadores analizados bajo los diferentes tratamientos de oxidación-reducción se muestran en la Figura 3.13. La posición del para Pt<sup>0</sup>, 77.55 y 74.2 eV para Pt<sup>2+</sup>, y 78.25 y 74.9 eV para Pt<sup>4+</sup> [49,50].

Se observa que las señales de Pt4f tienen una baja relación señal/ruido, debido a la baja carga de platino que tienen los catalizadores (0.7-0.8 % p/p de Pt), siendo siempre esta señal más intensa en la muestra de Pt/Nb(1.00)Ce, tema que se tratara más adelante al hablar de las relaciones superficiales de Pt/(Ce + Nb).

Los ajustes de estas señales se realizaron previa sustracción de un *background* de tipo Shirley y una mezcla de curvas Gaussiana-Lorentziana (G-L) con una relación porcentual de áreas de 70%-30%, respectivamente. Además, se fijaron los siguientes parámetros para el ajuste: (1) la relación entre las áreas integradas de Pt4f<sub>5/2</sub> y Pt4f<sub>7/2</sub> igual a 3:4, (2) la separación del doblete Pt4f<sub>5/2</sub> y Pt4f<sub>7/2</sub> igual a 3.35 eV, y (3) se observó que los anchos de picos a la altura media (fwhm) de las bandas del doblete sean prácticamente iguales entre ellos y para cada condición [49,50]. Las áreas integradas obtenidas fueron corregida por los factores de transmisión, RFP (Factor de sensibilidad relativa) y MFP (camino libre medio de los electrones) utilizando la base de datos del *software* CasaXPS.

Los materiales oxidados (Figs. 3.13.a) presentan un doblete de Pt4f<sub>5/2</sub> y Pt4f<sub>7/2</sub> a 76.2 y 72.9 eV, lo que se puede relacionar con la presencia de especies Pt<sup>2+</sup> [50]. Luego, la sola exposición de los catalizadores calcinados a H<sub>2</sub> a 298 K, produjo una leve reducción parcial del platino (ver Fig. 3.13.b), teniendo así dos dobletes, el de Pt<sup>2+</sup> y otro a 74.5 y 71.2eV, indicando que parte de los cationes del metal noble se han reducido a Pt<sup>0</sup> [49,50]. Luego de la reducción a 673 K (Fig. 3.13.c) se observa sólo un doblete, cuyas bandas se posicionan a 74.5 y 71.0 eV, respectivamente, el cual se puede asignar nuevamente a Pt<sup>0</sup>. Finalmente, al reoxidar la muestra a 673 K por 10 min (Fig. 3.13.d) se presentan de nuevo





**Figura 3.13.** Espectros de XPS de la zona de Pt4f (sustraído el *background* tipo Shirley) en función de los tratamientos secuenciales a, b, c y d indicados en cada caso.

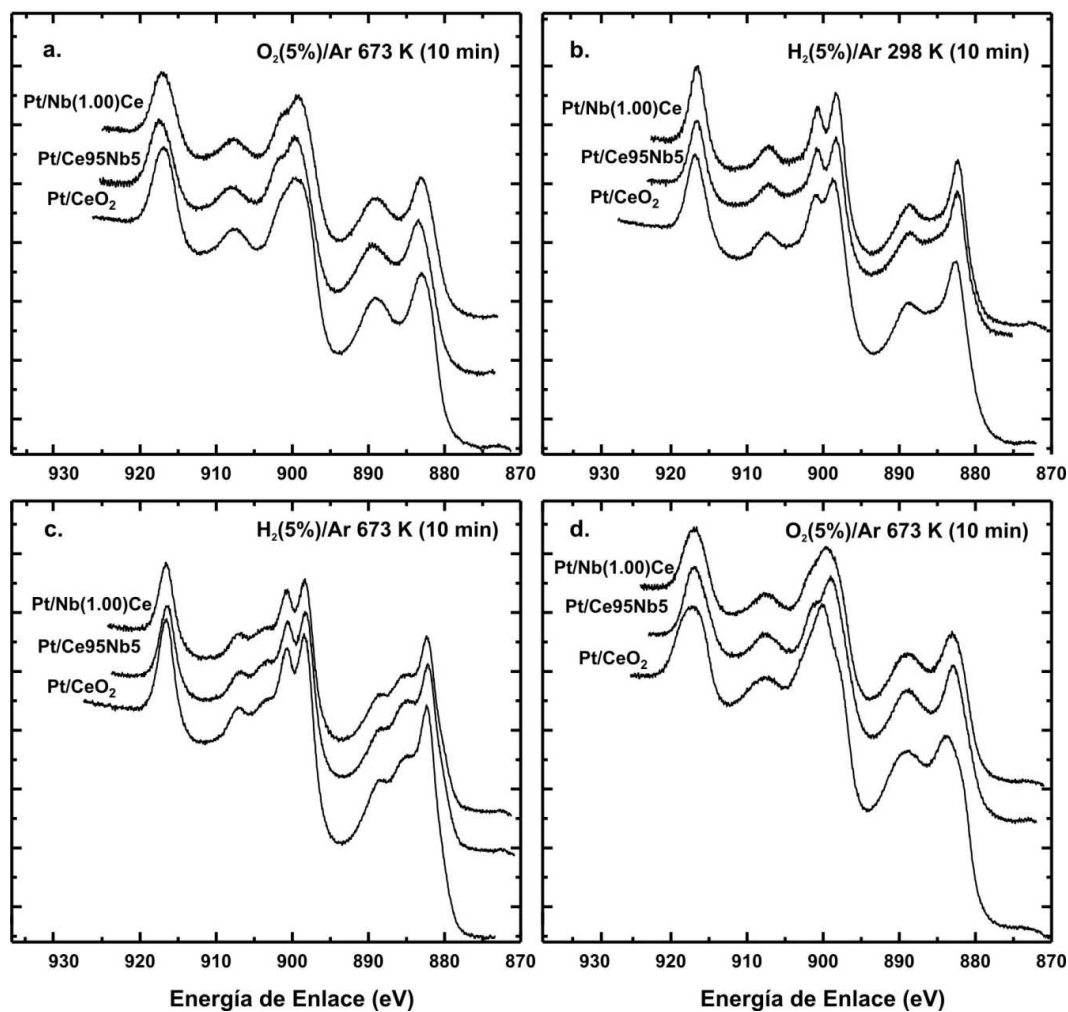
El doblete de Pt4f permite determinar el estado de oxidación del platino: 74.65 y 71.30 eV

las bandas características del doblete de Pt4f relacionado a las especies  $\text{Pt}^{2+}$ . Los valores de energías de enlace y áreas integradas obtenidas bajo todos los tratamientos realizados se muestran en el Anexo 2, Tabla A2.9 y A2.10.

Por otra parte, la Figura 3.14 muestra los espectros en la región de Ce3d correspondientes a los catalizadores sometidos a diferentes tratamientos. Como se menciona en el Capítulo 2, Sección 2.3.3.1, la señal de Ce3d presenta diez picos,

constituidos por cinco dobletes (componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ ) cuando se tiene en la muestra una mezcla de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , de los cuales tres se relacionan a  $\text{Ce}^{4+}$ :  $v$  (882.7 eV)- $u$  (901.3 eV),  $v''$  (888.9 eV)- $u''$  (907 eV) y  $v'''$  (898.2 eV)- $u'''$  (916.7 eV), y los dos restantes a  $\text{Ce}^{3+}$ :  $v_0$  (880.4 eV)- $u_0$  (898.8 eV) y  $v'$  (885.5 eV)- $u'$  (903.7 eV) [51]. Cualitativamente se observa que luego del pasaje de  $\text{H}_2$  a 298 K los espectros se han modificado (Fig. 3.14.b) y que estas modificaciones son más pronunciadas al incrementarse la temperatura de reducción a 673 K (Fig. 3.14.c). Esto claramente está asociado a la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  como se viera en el capítulo anterior. Finalmente, la reoxidación a 673 K permite recuperar las características espectrales de los materiales oxidados (Fig. 3.14.d).

En la Figura 3.15 se muestran los espectros ajustados siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2, sección 2.3.3.1 [50-52]. Los valores de energía de enlace



**Figura 3.14.** Espectros de XPS de la señal de Ce 3d para las diferentes muestras analizadas luego de ser sometidas secuencialmente a los tratamientos indicados en a, b, c y d.

obtenidos luego de realizar los ajustes son prácticamente idénticos a los valores de referencia [51] en todas las muestras y para todos los tratamientos, dependiendo desde luego del estado de oxidación del cerio. Las energías de enlace y áreas integradas corregidas por los diferentes factores se presentan en las Tablas A2.11 y A2.12, del Anexo 2.

La Tabla 3.4 y la Figura 3.16 resumen los valores correspondientes a los porcentajes de  $\text{Ce}^{3+}$  luego del empleo de la Ec. 2.1, junto con los valores de los respectivos soportes (valores en paréntesis, tomados de la Tabla 2.4). Se observa que en los catalizadores con niobia se logra mayor grado de reducción que cuando el Pt se encuentra soportado en ceria pura luego de ser reducidos tanto a 298 K como a 673 K. Incluso, en los catalizadores se logra un porcentaje mayor de reducción a 673 K que en los respectivos soportes. Estos

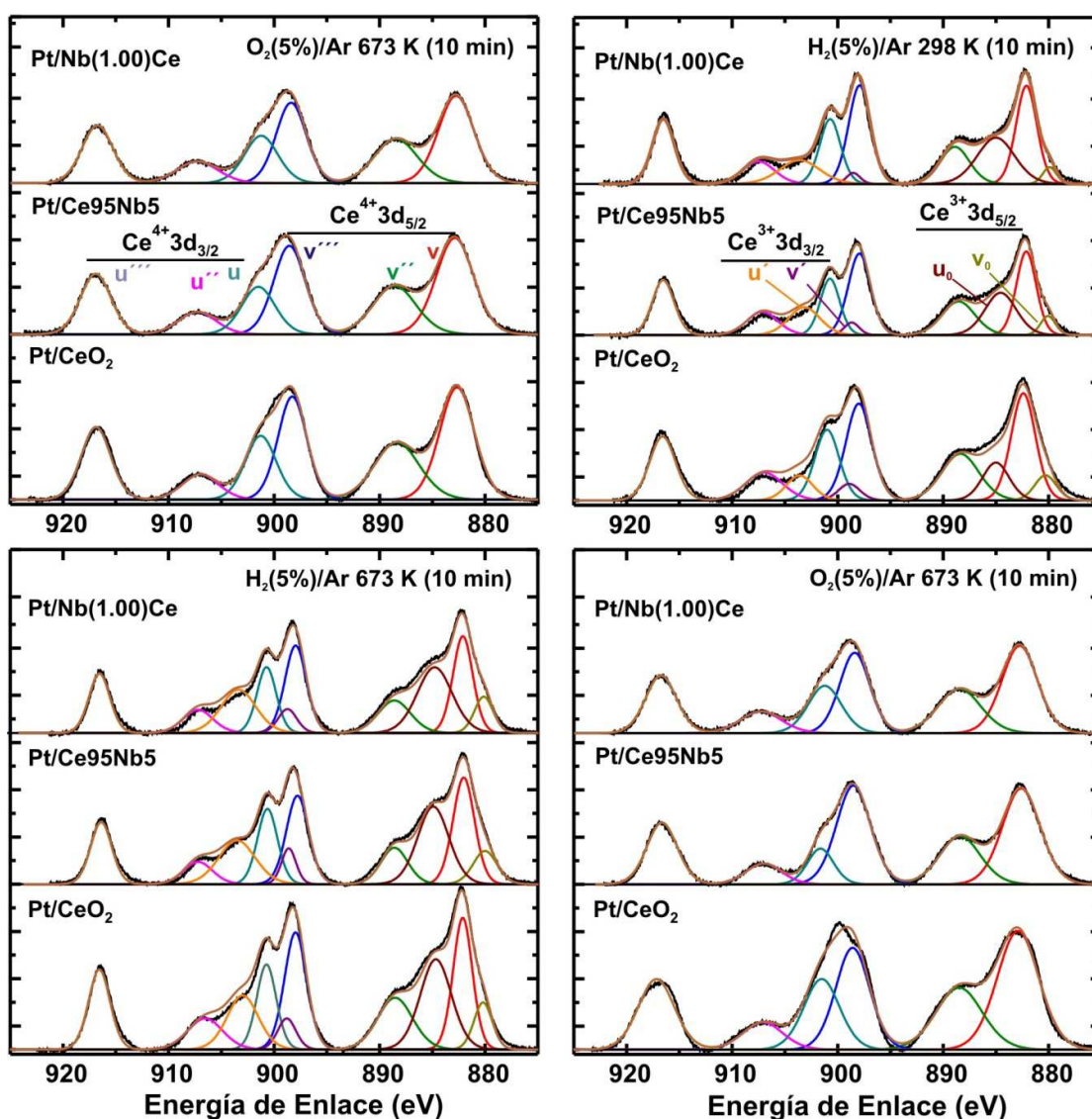


Figura 3.15. Espectros de XPS de la zona de Ce3d sustraído el *background* tipo Shirley.

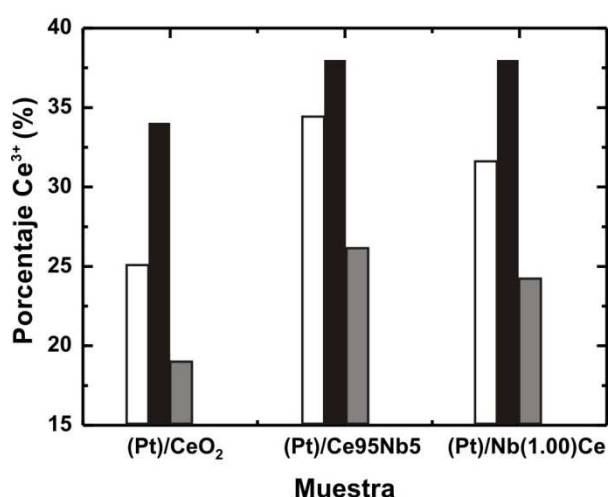
resultados indican, de acuerdo con la bibliografía [53-57], que el Pt permite disociar el  $H_2$ , incluso a temperatura ambiente, y que por medio del fenómeno de *spillover* es capaz de reducir la ceria. De hecho respecto a los fenómenos de *spillover* y de reducción a temperatura ambiente se tiene, por ejemplo, el trabajo de Hickey et al. [53]. Estos autores encontraron que cuando emplearon  $H_2$  como agente reductor de catalizadores de almacenamiento de oxígeno dinámico ( $H_2$ -OSC) con formación de  $H_2O$  a temperatura ambiente.

Por su parte, la presencia de niobia en los catalizadores, acrecienta aún más esta  $MN/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$  y  $CeO_2$  (donde MN: Rh, Pd y Pt) se midieron valores significativos de diferencia, como en el caso de los soportes solos, es decir, sin metal cuando la reducción se realiza a 298 K. Sin embargo, esto no se observa a la mayor temperatura de reducción,

**Tabla 3.4** Porcentaje de  $Ce^{3+}$ , determinado mediante la Ec. 2.1, en los diferentes catalizadores reducidos a las temperaturas indicadas (10 min, en  $H_2(5\%)/Ar$ )

Muestra	Porcentaje de $Ce^{3+}$ (%)	
	298 K	673 K
Pt/ $CeO_2$	19	34 (25) <sup>a</sup>
Pt/Nb(1.00)Ce	24	38 (31) <sup>a</sup>
Pt/Ce95Nb5	26	38 (34) <sup>a</sup>

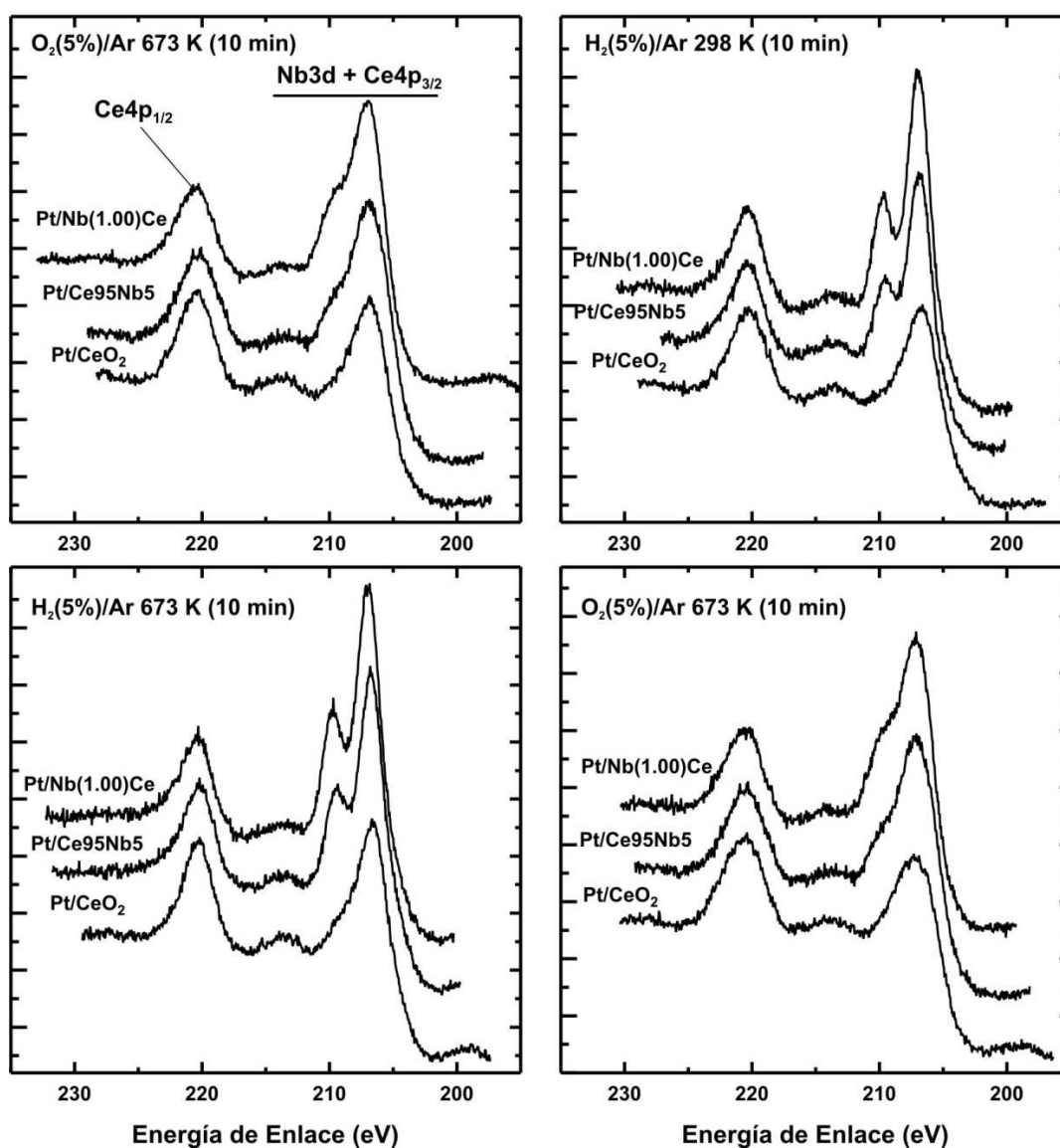
<sup>a</sup> En paréntesis se muestra el grado de reducción alcanzado de los soportes al ser sometidos a una reducción bajo flujo de  $H_2(5\%)/Ar$  a 673 K por 20 min (resultados mostrados Capítulo 2.)



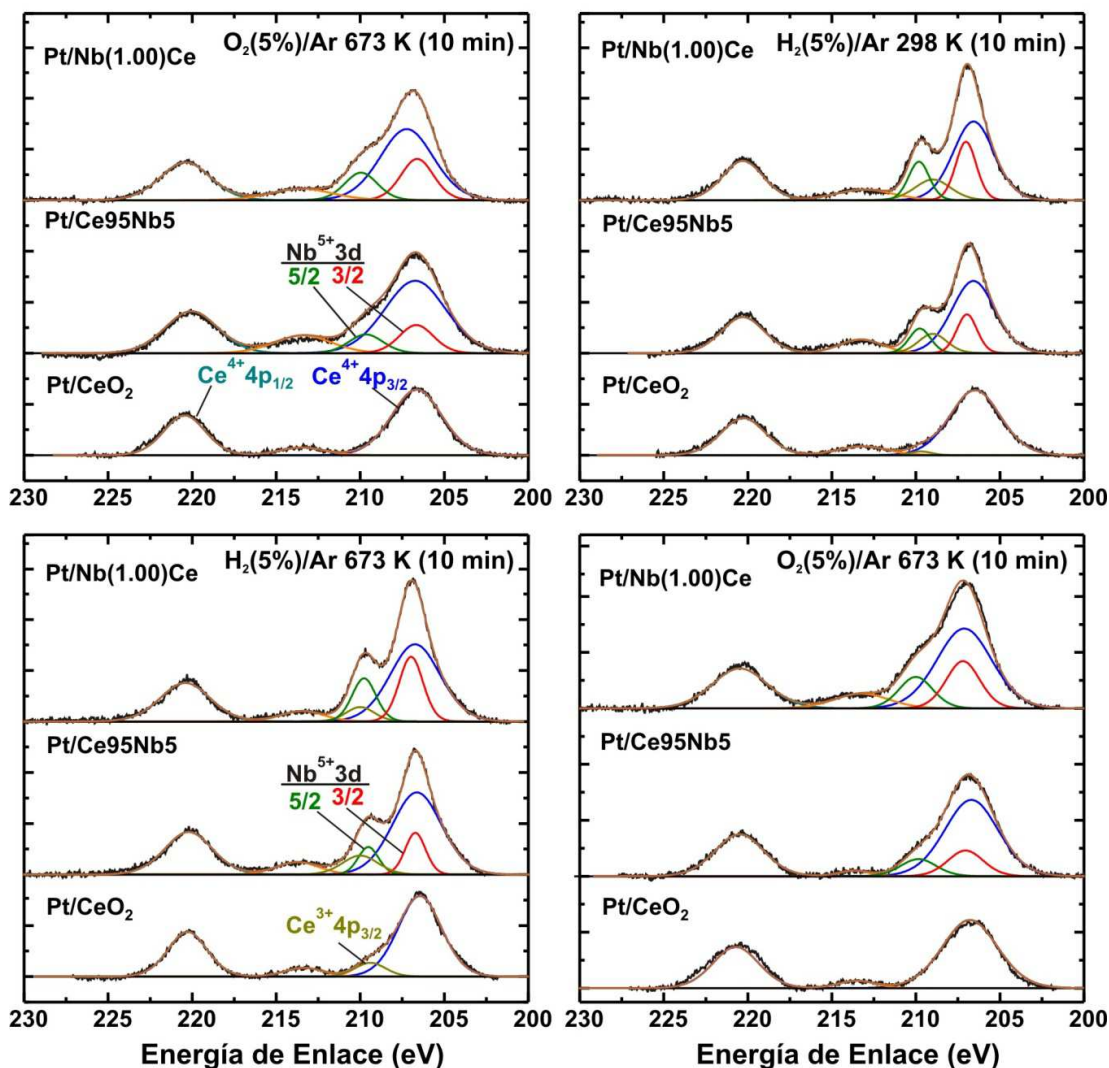
**Figura 3.16.** Porcentaje de  $Ce^{3+}$  determinados mediante la Ec. 2.1 en los diferentes materiales reducidos. Soportes reducidos a 673 K (20 min) barras blancas; y catalizadores reducidos a 673 K (10 min) y a 298 K (10 min) barras negras y grises, respectivamente.

puesto que el grado de reducción logrado no es tan afectado por la incorporación de niobia, siendo en sí muy cercano el valor obtenido para Pt/ceria y Pt/Ce-Nb. Esto último, sugiere que el proceso de reducción es más profundo, involucrando parte de la masa del soporte. Nótese que, aún cuando la señal de XPS es “superficial”, el camino libre medio para la señal de Ce3d es de 11 Å [58].

Respecto al análisis del niobio, se siguieron los mismos métodos y referencias utilizadas para en el estudio de dicho elemento en los soportes (Capítulo 2, sección 2.3.3.1) [7,50,59-62]. Las Figuras 3.17 y 3.18 exhiben las señales de Nb3d<sub>3/2</sub> y Nb3d<sub>5/2</sub> solapadas con



**Figura 3.17.** Espectros de fotoemisión XPS de la señal de Ce4p y Nb3d para las diferentes muestras analizadas luego de ser sometidas secuencialmente a los tratamientos indicados en a, b, c y d.



**Figura 3.18.** Espectros de XPS de la zona de Nb3d y Ce4p sustraído el *background* tipo Shirley.

la señal de Ce4p<sub>3/2</sub> (207.2 eV) para los diferentes tratamientos *in situ* realizados sobre los catalizadores. Aquí se observa, como ocurría en los soportes (Figura 2.24), que los tratamientos de reducción de los catalizadores soportados en Ce-Nb sólo producen una mejor resolución de los picos que aparecen superpuestos en la región de 210-200 eV (Figs. 3.17). Sin embargo, como ya se explicó en el Capítulo precedente, esta mejora de la resolución tiene su origen en el cambio de estado en el Ce de 4+ a 3+ y de la permanencia del Nb como 5+, ya que una modificación del estado de oxidación del Nb hubiera acarreado notables modificaciones espectrales (por cada variación de dicho estado de oxidación, las señales de Nb se corren -2 eV a menores valores de energía de enlace).

Los ajustes de los espectros de la zona de Ce4p-Nb3d de los catalizadores se

realizaron siguiendo los parámetros y las referencias utilizadas para los ajustes de ésta zona en el apartado de los soportes y los resultados se muestran en la Figura 3.18. Al reducirse los catalizadores, nuevamente aparece la banda de Ce4p<sub>3/2</sub> entre 208 y 209 eV, pico que se ha atribuido a la presencia de Ce<sup>3+</sup> en los soportes a 208.7 eV [59]. Las Tablas A2.13 y A2.14 del Anexo 2 resumen los valores de energías de enlace de las señales de Ce4p y Nb3d luego de los diferentes tratamientos y sus respectivas áreas integradas corregidas por los diferentes factores.

Por su lado, las bandas asignadas a Nb3d<sub>3/2</sub> y Nb3d<sub>5/2</sub> se ubican a 209 y 207 eV, respectivamente, en todos los materiales con niobia, tanto oxidados como reducidos. Esto sugiere que el niobio, aun a la más alta temperatura de reducción y en presencia de Pt, nuevamente se encuentra como Nb<sup>5+</sup> en los catalizadores [50,59-62].

### 3.3.4.2 Composición superficial: Pt/(Ce + Nb) y Nb/(Ce + Nb)

El cálculo de la relación atómica superficial Pt/(Ce+Nb) se basó en la siguiente ecuación:

$$\frac{Pt}{(Ce+Nb)} = \frac{(A_{Pt4f_{5/2}} + A_{Pt4f_{7/2}})}{(A_{v0} + A_{v'} + A_{u0} + A_{u'} + A_{v''} + A_{v'''} + A_{v''''} + A_{u''} + A_{u'''} + A_{u''''}) + (A_{Nb3d_{3/2}} + A_{Nb3d_{5/2}})} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde A<sub>i</sub> es el área corregida del pico “i” de XPS (los valores de las áreas corregidas se encuentran en las Tablas A2.10, A2.12 y A2.14 en el Anexo 2)

La Tabla 3.5 muestra la composición superficial Pt/(Ce+Nb) de los materiales evaluados bajo los diferentes tratamientos. Se ve que si bien no se aprecian variaciones muy significativas de la composición superficial de Pt, los valores sistemáticamente más bajos de Pt en los catalizadores reducidos a 673 K respecto de los oxidados puede deberse a una variación del camino libre medio de los electrones provenientes de PtO (catalizadores oxidados) respecto de Pt metálico (catalizadores reducidos) y también de sus pares Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respecto a CeO<sub>2</sub> [58].

Además, se observa que la composición superficial de Pt para Pt/Nb(1.00)Ce es prácticamente el doble que la de los otros dos catalizadores. Este resultado es congruente con lo determinado durante la adsorción de CO monitoreada por IR, donde se estableció que la absorbancia integrada de CO(ads) sobre el catalizador de Pt/Nb(1.00)Ce era superior a la de Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 (Tabla 3.3). Siendo el porcentaje de Pt determinado por ICP-AES prácticamente el mismo para todos los catalizadores, se puede considerar entonces

**Tabla 3.5. Composición superficial Pt/(Ce + Nb)<sup>a</sup>**

Muestra	Tratamiento			
	O <sub>2</sub> (673 K)	H <sub>2</sub> (298 K)	H <sub>2</sub> (673 K)	O <sub>2</sub> (673 K)
Pt/CeO <sub>2</sub>	0.020	0.019	0.014	0.016
Pt/Ce95Nb5	0.014	0.011	0.008	0.010
Pt/Nb(1.00)Ce	0.034	0.028	0.026	0.032

<sup>a</sup> Determinada a partir de la relación de las áreas corregidas de Pt4f, Ce3d y Nb3d medidas en XPS (Ec. 3.1).

que la composición superficial de Pt determinada por XPS es consistente con la tendencia de dispersión que sugieren los resultados de adsorción de CO, siendo el orden encontrado: Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/CeO<sub>2</sub> ≈ Pt/Ce95Nb5.

Por su parte, la composición superficial de Nb/(Ce + Nb) fue determinada como se indicó en el Capítulo 2 para los soportes (Sección 2.3.3.2, Ec 2.2 del Capítulo 2) y sus valores se presentan en la Tabla 3.6. Aquí se observa que la composición superficial de Nb/(Ce + Nb) para Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce es prácticamente constante durante todos los tratamientos, siendo su valor promedio igual a 0.08 y 0.12, respectivamente. A su vez, dichos valores son similares o idénticos a los registrados sobre los soportes (0.07 y 0.12, ver Tabla 2.5), lo que permite postular que la incorporación de Pt a los soportes no altera la composición superficial de Nb/(Ce + Nb) de estos últimos bajo ninguno de los tratamientos a los que fueron sometidos.

En términos generales, los resultados de XPS permiten concluir que los catalizadores, sometidos a tratamientos de reducción y reoxidación son estables, en tanto que las composiciones superficiales no se ven mayormente afectadas y que los estados de oxidación de los elementos cerio y platino pueden revertirse.

**Tabla 3.6. Composición superficial Nb/(Ce + Nb)<sup>a</sup>**

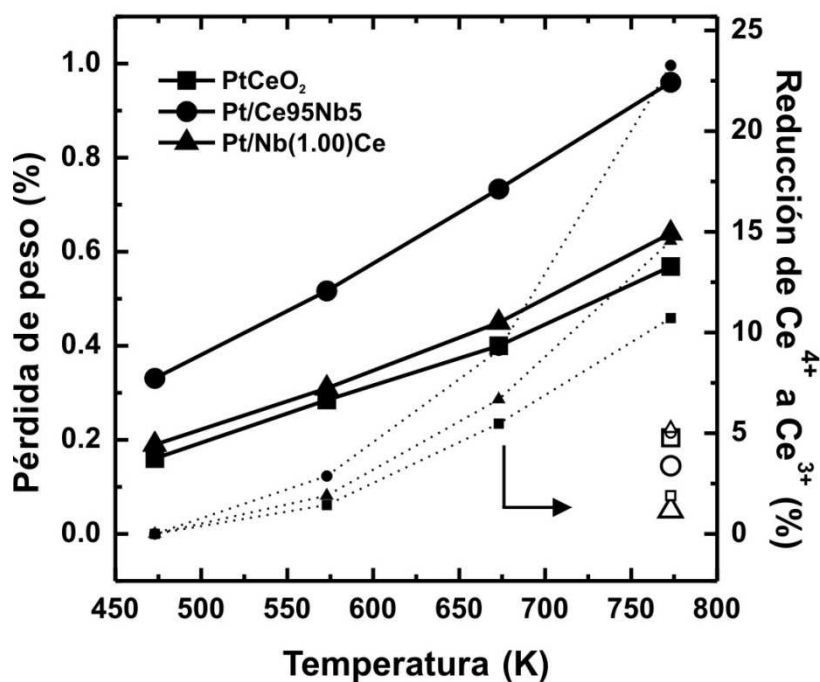
Muestra	Tratamiento				Promedio
	O <sub>2</sub> (673 K)	H <sub>2</sub> (298 K)	H <sub>2</sub> (673 K)	O <sub>2</sub> (673 K)	
Pt/Ce95Nb5	0.087	0.082	0.078	0.074	0.08
Pt/Nb(1.00)Ce	0.117	0.113	0.127	0.124	0.12

<sup>a</sup> Determinada a partir de la relación de las áreas corregidas de Ce3d y Nb3d medidas en XPS (Ec. 2.2).



### 3.3.5 Resultados de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La Figura 3.19 muestra los resultados de OSC expresados como la pérdida porcentual de peso de los catalizadores versus la temperatura de reducción. Estos valores fueron determinados de la misma forma que los de los respectivos soportes, es decir, a partir de la pérdida de peso a cada temperatura asumiendo que dicha pérdida sólo se debe a la reducción del sólido y no a la descomposición de  $\text{CO}_3^-$  superficiales remanentes o resistentes al pretratamiento de "limpieza". Además, basándose en los resultados obtenidos en los experimentos de XPS, se consideró sólo la reducción de los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  durante este proceso, despreciándose la reducción del platino, puesto que su carga es inferior al 1%p/p. Los valores de  $\mu\text{moles}$  de O por gramo de  $\text{CeO}_2$  para cada catalizador y sus respectivos soportes a cada una de las temperaturas medidas se muestran en las Tabla A2.7 y A2.8 del Anexo 2.



**Figura 3.19.** Pérdida de peso en función de la temperatura de reducción bajo  $\text{H}_2$ , OSC- $\text{H}_2$  en los catalizadores (líneas continuas y símbolos llenos grandes), los soportes correspondientes (líneas punteadas y símbolos llenos pequeños), y valores recuperados obtenidos luego de tratamiento final de reoxidación (símbolos vacíos, respectivamente).

En esta figura, que incluye los valores de  $\text{H}_2$ -OSC de los soportes con propósitos comparativos, se ve que las evoluciones de la pérdida de peso con la temperatura de reducción de los catalizadores son diferentes a las de los soportes. Los porcentajes de

reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  son superiores en los catalizadores que en los soportes solos: desde 473 K ya se observa la reducción de la ceria cuando el Pt está sobre la superficie del soporte y estos valores se incrementan de manera proporcional a la temperatura de reducción para cualesquiera de los catalizadores. Esto es coherente con el hecho de que los centros de Pt metálicos favorecen la disociación de  $\text{H}_2$ , en otras palabras, el proceso de reducción no está limitado por esta etapa y parece depender sólo del estado termodinámico más estable alcanzable a cada temperatura, como ha sido además ya reportado en la literatura sobre catalizadores de MN soportados sobre óxidos reducibles [56,57]. Por otro lado, también se puede afirmar que la incorporación de la niobia favorece la reducción de la ceria en los catalizadores, como se ve que ocurre para los soportes solos, siguiendo el mismo orden de reducibilidad en términos másicos, es decir:  $\text{Pt/Ce95Nb5} > \text{Pt/Nb(1.00)Ce} \geq \text{Pt/CeO}_2$ .

### 3.3.6 Resultados de la reducción a temperatura programada seguida por espectroscopia IR

En los estudios de TPR- $\text{H}_2$  y -CO medidos por IR *in situ* se evaluó principalmente la evolución de la banda a  $2127 \text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la transición electrónica prohibida  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{2/7}$  de los iones  $\text{Ce}^{3+}$  [31,32].

#### TPR- $\text{H}_2$ (IR)

La Figura 3.22 muestra una serie de espectros recolectados durante el TPR- $\text{H}_2$  para los catalizadores de  $\text{Pt/CeO}_2$  (referencia materiales coprecipitados),  $\text{Pt/Ce95Nb5}$ ,  $\text{Pt/Nb(1.00)Ce}$  y  $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ . Se incluyen, además, los espectros de los catalizadores “limpios”, es decir, antes de cualquier contacto con  $\text{H}_2$  (línea punteada).

Todos los catalizadores que contienen  $\text{CeO}_2$  en su formulación desarrollan, ya a temperatura ambiente, la banda a  $2127 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la transición  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{2/7}$  de  $\text{Ce}^{3+}$ , la cual conserva su intensidad a lo largo del TPR- $\text{H}_2$ . Conjuntamente con esta banda, se desarrolla una gran banda a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (asignada a una microfase de hidróxido de cerio [31-63] o, eventualmente agua adsorbida en la superficie de los catalizadores dada la presencia simultánea del modo  $\delta(\text{OH})$  a  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) y otra banda a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a especies  $\text{OH}_b$ , las que son congruentes con la formación de agua a partir de la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  [31]. Lo anterior indica que los catalizadores son reducidos a temperatura ambiente al entrar en contacto con hidrógeno.

Los resultados de XPS presentados en la sección anterior son coherentes con estos

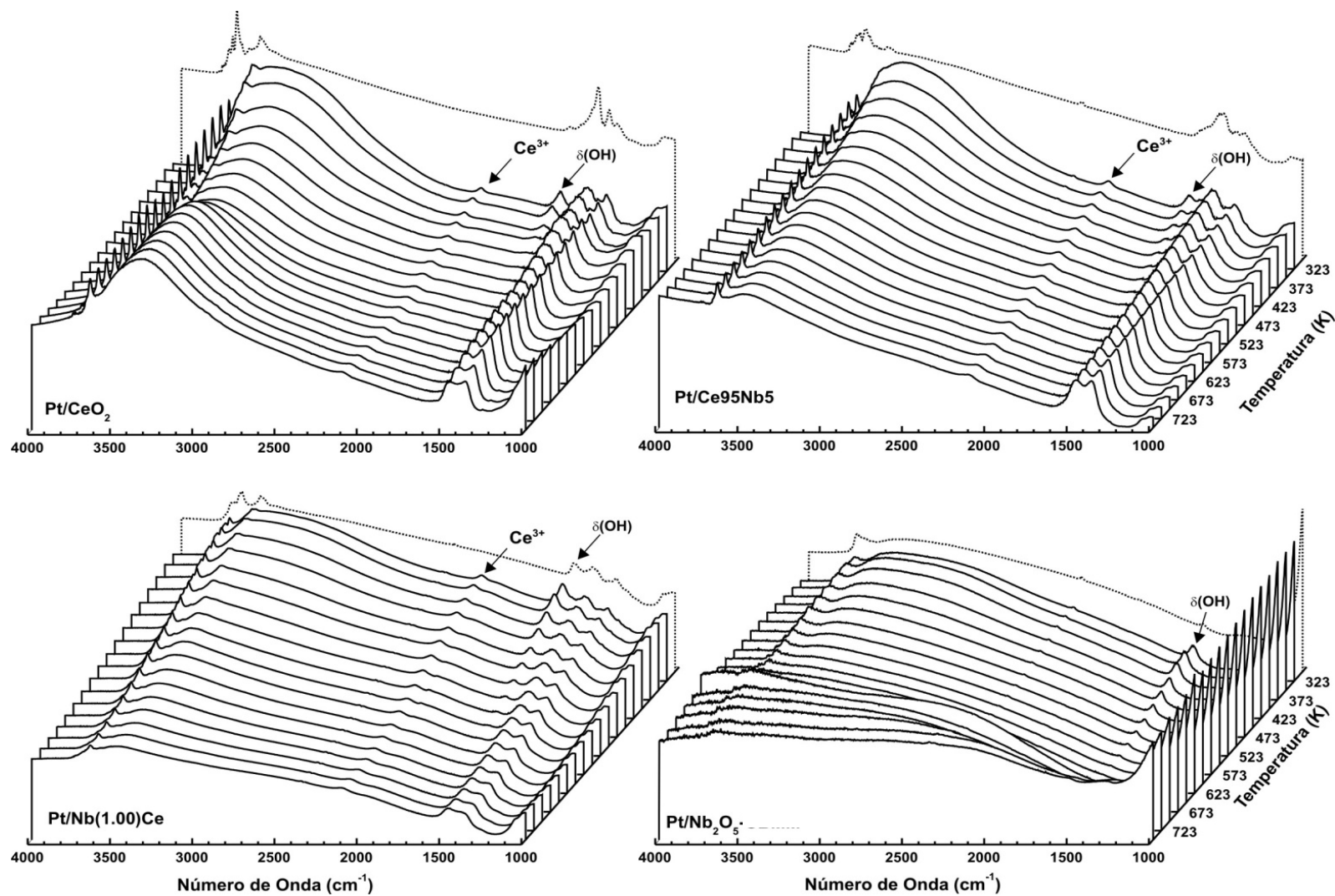
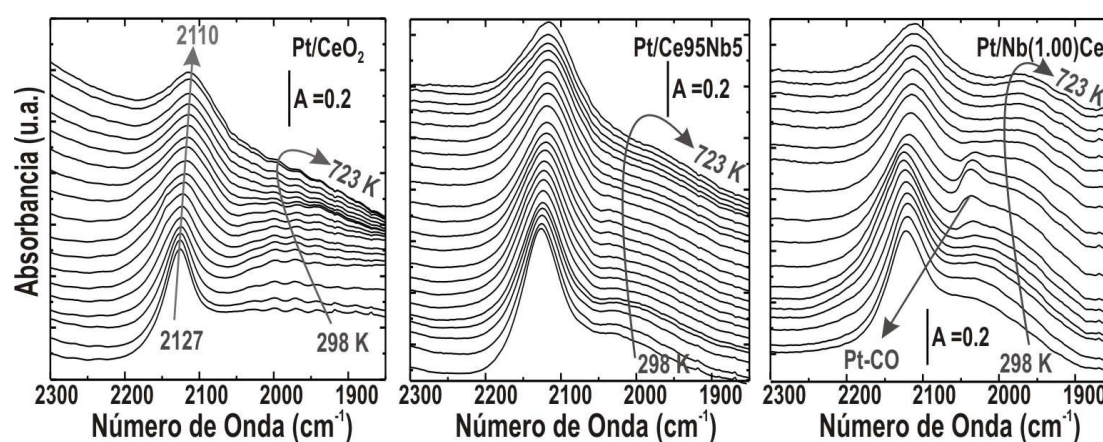


Figura 3.22. Espectros de IR de los catalizadores limpios (línea punteada) y durante el TPR-H<sub>2</sub> (líneas continuas)

resultados: a 298 K parte del  $\text{Pt}^{2+}$  se ha reducido a  $\text{Pt}^0$  a la vez que el  $\text{Ce}^{4+}$  lo ha hecho a  $\text{Ce}^{3+}$ , por lo que se postula, nuevamente que la fracción de platino metálico ya reducido a temperatura ambiente, es capaz de disociar el hidrógeno molecular en atómico, el que a su vez puede reducir al  $\text{Ce}^{4+}$  por *spillover*. Esta reducción de la ceria a baja temperatura en presencia de un metal capaz de disociar  $\text{H}_2$  ha sido ya ampliamente estudiada y reportada, como ya se ha mencionado [53-57]. En particular, Collins et al. [63] estudiaron la reducción de catalizadores de  $\text{Au/Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ . Estos autores mostraron por medio de FTIR que al someter el catalizador, pretratado en atmosfera oxidante, a una presión de 40 Torr de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente se observaba tanto la banda relacionada con  $\text{Ce}^{3+}$  como el crecimiento de las bandas en la zona de los hidroxilos.

La Figura 3.23 muestra en detalle la evolución térmica de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  durante el TPR- $\text{H}_2$ . Se observa que, el pico angosto y centrado a  $2127\text{ cm}^{-1}$  evoluciona incrementando su ancho y corriéndose hacia menores números de onda ( $2010\text{ cm}^{-1}$ ). Como detalle adicional, se observa a temperaturas intermedias la señal de CO adsorbido sobre Pt en el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce. Esta señal de Pt-CO se debe probablemente al producto de la reacción reversa de gas de agua entre el  $\text{H}_2$  de la corriente gaseosa y restos de  $\text{CO}_2$  liberados por este catalizador, lo cual fue facilitado por la mayor acidez de este catalizador frente a Pt/ $\text{CeO}_2$  y Pt/Ce95Nb5, y/o revelado por la mayor dispersión de Pt del mismo (mayor capacidad de detección). Esta banda de Pt-CO fue sustraída en el proceso de integración de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$ . El análisis de la absorbancia integrada de esta banda se realiza, más adelante, junto con los resultados de TPR-CO(IR) (ver Fig. 3.26).



**Figura 3.23.** Espectros de IR (región de  $2300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ ) de los catalizadores durante el TPR- $\text{H}_2$  de 298 a 723 K (intervalos de 25 K c/u). Todos los espectros han sido corregidos mediante sustracción de *background* a cada temperatura en atmósfera oxidante y corregidos por la masa de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla.

### **TPR-CO(IR)**

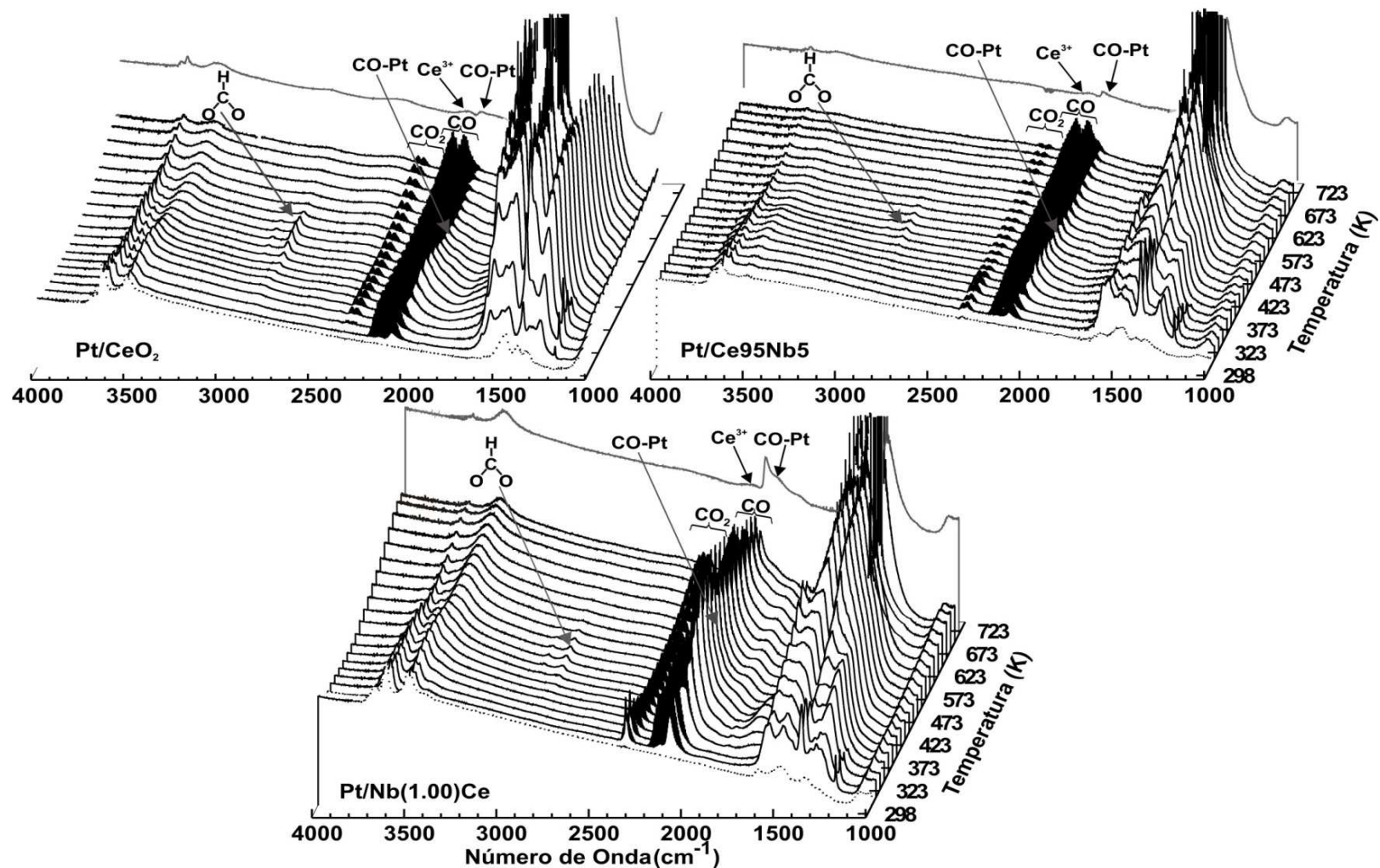
Los espectros obtenidos durante el desarrollo del TPR-CO(IR) realizado sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia materiales coprecipitados), Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Pt/Nb(1.00)Ce se muestran en la Figura 3.24. En términos generales, durante el TPR-CO se observó la reducción de la ceria, junto con la formación de CO<sub>2</sub>(g), especies carbonatos y formiatos, y CO adsorbido sobre sitios de platino metálico. Las evoluciones y relaciones entre estas especies se profundizan más adelante.

Por su parte, respecto al tratamiento de los espectros en la zona de Pt-CO, y Ce<sup>3+</sup> (2250-1700 cm<sup>-1</sup>) se siguió el procedimiento empleado durante el TPR-CO(IR) sobre los soportes (Capítulo 2, Sección 2.3.5). Se sustrajo la señal de CO(g) de los espectros y se corrigieron éstos mediante sustracción del *background* de la muestra limpia a cada temperatura. Los espectros resultantes de este proceso se muestran en la Figura 3.25.a junto con el espectro obtenido bajo flujo de He posterior al TPR-CO.

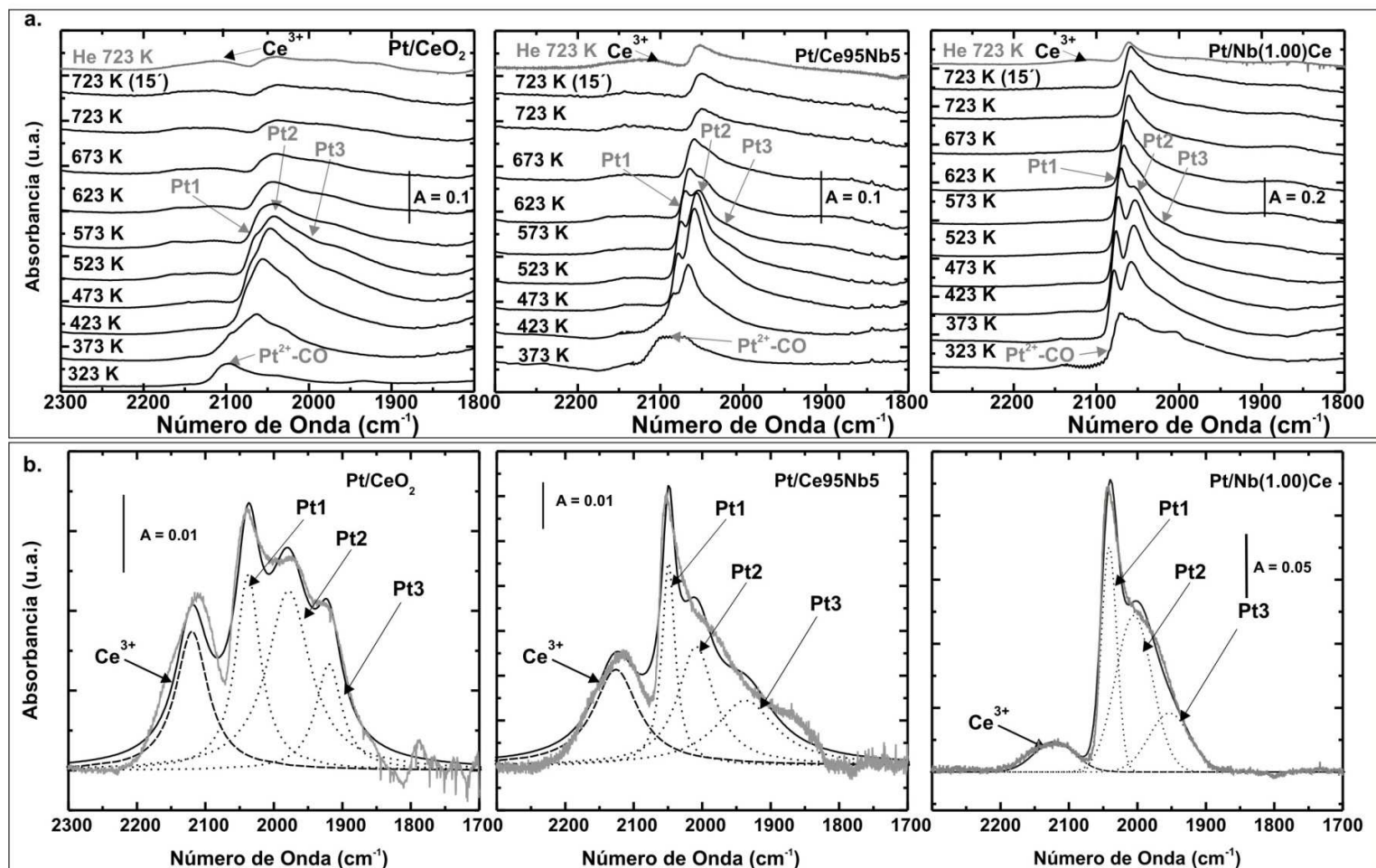
Cabe notar que la banda de Ce<sup>3+</sup>, de hallarse a bajas temperaturas (< 400 K), se encontraría fuertemente solapada con las señales de Pt-CO. Este solapamiento es debido principalmente a la presencia de la banda Pt<sup>2+</sup>-CO (2100 cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, a mayores temperaturas (> 400 K), aunque se logra divisar parte de la banda de Ce<sup>3+</sup> (2127 cm<sup>-1</sup>), otra parte de ésta aún se encuentra fuertemente solapada con algunas bandas de Pt<sup>0</sup>-CO (2080-1900 cm<sup>-1</sup>). De hecho, las bandas de Pt-CO se conservan prácticamente durante todo el desarrollo del TPR-CO(IR), lo que hace compleja la cuantificación de la absorbancia integrada de la banda de Ce<sup>3+</sup>. Por ese motivo, se decidió purgar la celda de IR después de terminar el TPR-CO(IR) a 723 K para desorber la mayor cantidad de especies Pt<sup>0</sup>-CO posibles y así eliminar, dentro de lo posible, la mayor parte de la interferencia de la banda de Pt-CO por sobre la señal de Ce<sup>3+</sup>. Sin embargo, aún después del purgado se mantiene parte del CO adsorbido sobre el Pt(Fig. 3.25.b). Por lo tanto, la absorbancia integrada de Ce<sup>3+</sup> se calculó al realizar un ajuste del espectro purgado de cada catalizador. Además, se realizó el ajuste de los espectros durante el TPR-CO(IR), para intentar cuantificar el área de la banda de Ce<sup>3+</sup>. Sin embargo, la estimación de la absorbancia integrada por este método resultó ser poco confiable, puesto que los valores obtenidos oscilaban con la temperatura.

### **Absorbancia Integrada de la Señal Ce<sup>3+</sup>**

A continuación, para poder comparar el grado de reducción de la ceria en los diferentes catalizadores durante el desarrollo de los TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR), se muestra en la



**Figura 3.24.** Espectros de IR entre 4000 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  durante el TPR-CO(IR) (298 K-723 K) correspondientes a los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Pt/Nb(1.00)Ce (líneas negras) y de los catalizadores pretratados antes de cualquier contacto con CO (línea punteada).

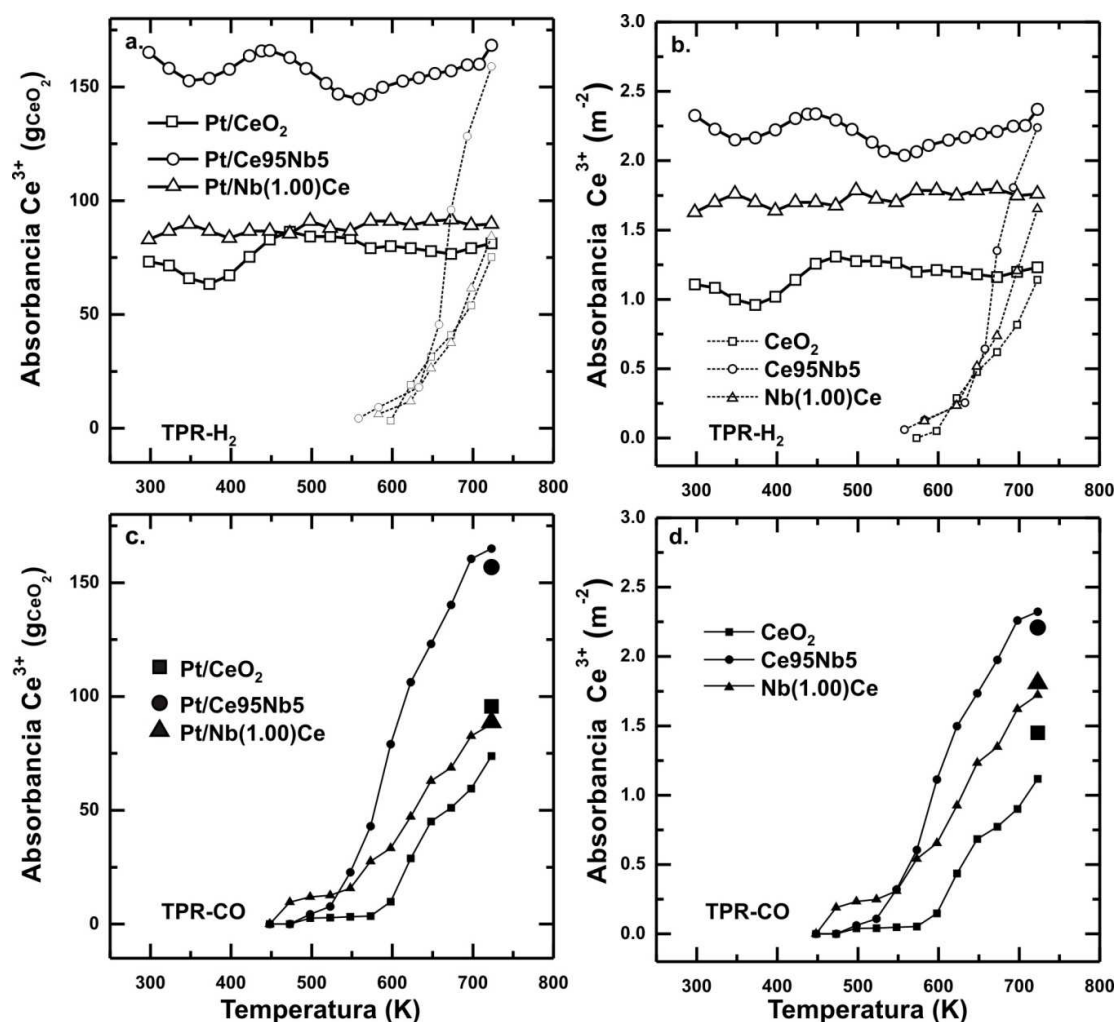


**Figura 3.25.** (a) Espectros IR de los catalizadores durante el TPR-CO en la región 1800-2300 cm<sup>-1</sup> desde 323 K hasta 723 K (líneas negras) y espectros luego del purgado con He posterior al TPR-CO (línea gris). (b) Resultado del ajuste de los espectros obtenidos luego del purgado con He (línea negra continua). Las bandas indicadas corresponden a: Pt<sup>2+</sup>-CO (2100 cm<sup>-1</sup>), Pt1 (2170 cm<sup>-1</sup>), Pt2 (2040 cm<sup>-1</sup>), y Pt3 (1950 cm<sup>-1</sup>). Los espectros han sido corregidos por sustracción de *background* en atmósfera oxidante, CO(g) y por masa de CeO<sub>2</sub> de cada pastilla.

Figura 3.26 la evolución térmica de la absorbancia total integrada de la banda a  $2127\text{ cm}^{-1}$ , normalizada por la masa de  $\text{CeO}_2$  de cada pastilla (Fig. 3.26.a y c), y por la  $S_{\text{BET}}$  de cada material (Fig. 3.26.b y d). Además, para poder comparar más fácilmente como afecta el platino la reducción de la ceria, se muestra la reducción de los respectivos soportes durante el TPR- $\text{H}_2$  y CO (IR) (símbolos pequeños).

Respecto al TPR-CO(IR), como ya se mencionó previamente, sólo se muestra la absorbancia integrada obtenida por el ajuste de los espectros de los catalizadores al ser purgados bajo flujo de He a  $723\text{ K}$  después de finalizado el TPR-CO (IR) (Fig. 3.25.b).

Con relación al TPR- $\text{H}_2$ , el grado de reducción de la ceria en los catalizadores es constante



**Figura 3.26.** (a y b) Evolución térmica de la absorbancia integrada de  $\text{Ce}^{3+}$  de los catalizadores (símbolos grandes), y de sus respectivos soportes (símbolos pequeños) durante: (a y b) el TPR- $\text{H}_2$ (IR) (símbolos vacíos y (c y d) el TPR-CO(IR) (símbolos llenos). Valores corregidos por: (a y c) el peso de  $\text{CeO}_2$  de la pastilla, y (b y d) por la  $S_{\text{BET}}$  de cada material.



desde 298 K. También, es importante mencionar que a 723 K se tiene, casi el mismo valor de absorbancia integrada de  $\text{Ce}^{3+}$  en los catalizadores como en los respectivos soportes durante el desarrollo del TPR- $\text{H}_2$  y -CO (IR).

### 3.3.7 Discusión sobre la capacidad redox de los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb

Primero, es importante destacar que independientemente de la técnica empleada, ya sea XPS, OSC y/o TPR (IR), o el agente reductor utilizado, CO o  $\text{H}_2$ , todos los catalizadores mostraron una disminución en la temperatura inicial de reducción con relación a sus respectivos soportes. Asimismo, la niobia siempre incremento el grado de reducción de la ceria, tanto en soportes como catalizadores.

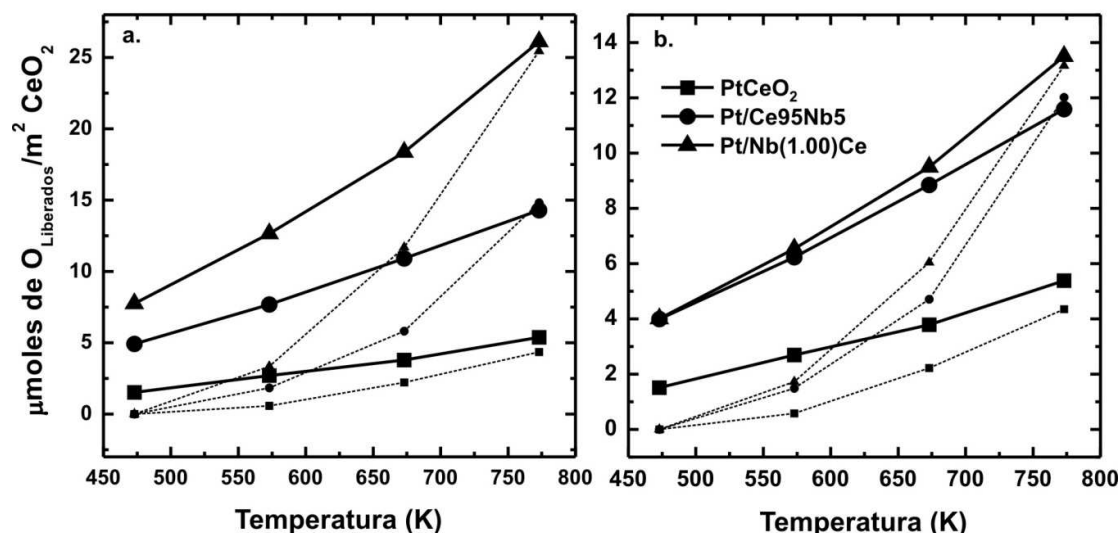
Los resultados de los análisis de XPS permitieron determinar los estados de oxidación del Pt, Ce y Nb después de los diferentes tratamientos realizados. Así, los elementos constituyentes se encuentran como  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$ , bajo el primer tratamiento oxidante. Los tratamientos de reducción con  $\text{H}_2$  a 298 y 673 K no afectaron el estado de oxidación del niobio, permaneciendo como  $\text{Nb}^{5+}$ . Por otra parte, al ser expuestos los catalizadores a una corriente de  $\text{H}_2$  a 298 K se observó una reducción muy leve del  $\text{Pt}^{2+}$  a platino metálico, mientras que una fracción importante (superior a aprox. el 20%) del  $\text{Ce}^{4+}$  se redujo a  $\text{Ce}^{3+}$ . El incremento de la temperatura de reducción a 673 K, trajo aparejado un aumento de la fracción de ceria reducida, siendo superior a aprox. 35% en todos los catalizadores, junto con la reducción completa de  $\text{Pt}^2$  a  $\text{Pt}^0$ . Además, es importante remarcar que luego de la reducción a 673 K, en todos los catalizadores la fracción de  $\text{Ce}^{3+}$  determinada por XPS, fue mayor que la lograda en los soportes solos. Finalmente, tanto el  $\text{Pt}^0$  como el  $\text{Ce}^{3+}$  son reoxidados en su totalidad a  $\text{Pt}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  luego de ser expuestos a una corriente de  $\text{O}_2$  a 673 K durante 10 min.

Si se asume que luego de la incorporación de platino no se han producido modificaciones en los cubrimientos superficiales de niobia y que los catalizadores son estables (bajo los términos que sugieren los experimentos de XPS), es posible representar los resultados de  $\text{H}_2$ -OSC como la cantidad de O liberado corregida por la fracción superficial de ceria de cada soporte obtenida a partir tanto de la adsorción isotérmica dinámica de  $\text{CO}_2$  medida por MS ( $\theta_{\text{MS}}$ ), como de la adsorción de  $\text{CO}_2$  seguida por IR ( $\theta_{\text{IR}}$ ) (valores extraídos de la Tabla 2.3, Capítulo 2). La Figura 3.27 muestra estos resultados de  $\text{H}_2$ -OSC donde se observa que el orden de reducibilidad resultante, en términos de la fracción superficial de niobia obtenido a partir de  $\theta_{\text{MS}}$ , es:  $\text{Pt/Ce95Nb5} \sim \text{Pt/Nb(1.00)Ce} >$

Pt/CeO<sub>2</sub> (Fig. 3.27.b).

Debido a que se ha asumido que se logran estados pseudo-estacionarios a cada temperatura, resulta razonable esperar los mismos grados de reducibilidad para Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce, y además, que dicho valor sea superior al de Pt/CeO<sub>2</sub> ya que destacamos un carácter promotor a la niobia en contacto con la ceria. También este resultado es coherente si se considera que este carácter promotor está relacionado con el área de la fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en contacto con la ceria. Es decir, este proceso, al igual que lo sugerido en los soportes solos, no culmina en la superficie sino que se extiende a niveles subsuperficiales/másicos ya que los valores de remoción de O logran ser superiores a aquellos estimados para la sola superficie del soporte.

Por otra parte, la Figura 3.27.a discrepa con la Figura 3.27.b ya el orden de reducibilidad resultante en términos de la fracción superficial de niobia medida a partir de  $\theta_{IR}$ , es: Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub>. Este resultado insinúa que tanto el área de ceria en contacto con niobia como la zona perimetral en la interfaz ceria-niobia, son los sitios responsables de la mayor labilidad de los O en los soportes compuestos de Ce-Nb y por ende es mayor la reducción alcanzada para el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, el cual además de tener mayor área de ceria en contacto con niobia superficial, también ha logrado valores perimetrales (por unidad de área) entre la ceria y la niobia mayores.

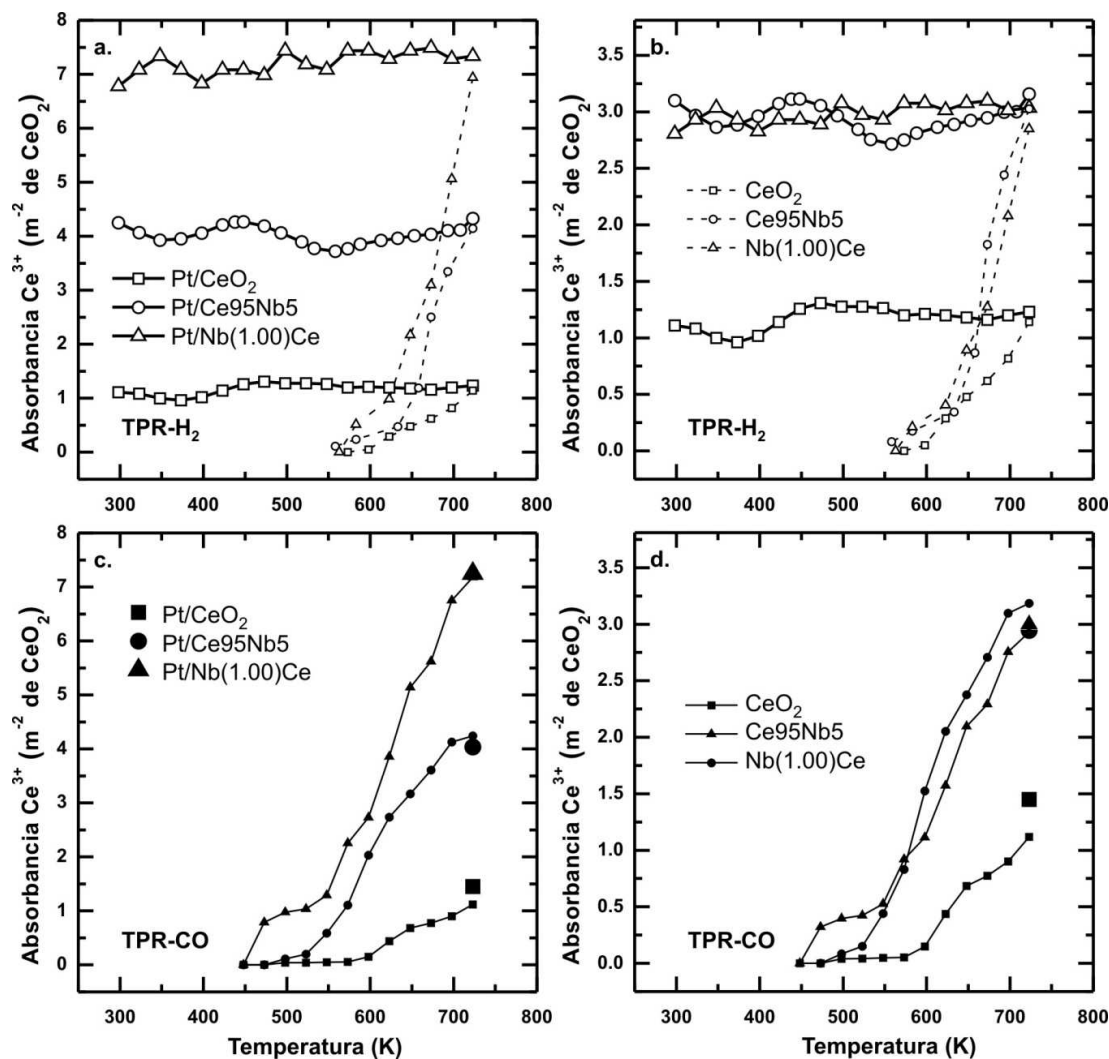


**Figura 3.27.** Evolución H<sub>2</sub>-OSC expresado como cantidad de O liberada en los catalizadores y los soportes correspondientes (símbolos grandes y pequeños, respectivamente), por unidad de superficie de CeO<sub>2</sub> expuesta calculada a partir de la fracción superficial de niobia determinada a partir de: (a) la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> medida por IR ( $\theta_{IR}$ ), y (b) la adsorción isotérmica dinámica de CO<sub>2</sub> medida por MS ( $\theta_{MS}$ ).

Los resultados de TPR-H<sub>2</sub> y CO (IR) también pueden reconfigurarse corrigiendo la absorbancia integrada de la banda de Ce<sup>3+</sup> por la fracción de la superficie de cada soporte correspondiente a CeO<sub>2</sub> (Figura 3.28). Aquí se observa que los resultados obtenidos presentan la misma tendencia que los resultados de OSC, respecto a las correcciones de estos valores en función de  $\theta_{IR}$  y  $\theta_{MS}$ . Así, a medida que se incrementa la fracción superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\theta_{IR}$ ) (Figs. 3.28.a y c), la concentración de Ce<sup>3+</sup> también aumenta. Esto último puede estar indicando, al igual que en OSC, que la señal de Ce<sup>3+</sup> se incrementa debido a que nuevos sitios de Ce<sup>3+</sup> se generan de la interfaz CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Por su parte, las Figuras 3.28 b y d presentan una similitud en la evolución de la concentración de Ce<sup>3+</sup> observada entre (Pt)/Ce95Nb5 y (Pt)/Nb(1.00)Ce. Este comportamiento imprevisto en parte por no estar en consonancia con los valores de  $\theta_{MS}$ , al presentarse tanto en los soportes como en los catalizadores, fortalece lo sugerido al analizar los soportes libres de la fase metálica, que este comportamiento se debe a la reducción de la ceria que se relaciona directamente con el área superficial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y no la niobia perimetral a la ceria, o bien que la señal de IR está evaluando estados Ce<sup>3+</sup> superficiales y bulk, al menos parcialmente.

Respecto a este último punto, el hecho de tener la banda de Ce<sup>3+</sup> a 298K en los experimentos de TPR-H<sub>2</sub>(IR) en los catalizadores concuerda con lo observado por XPS, donde también se determinó un porcentaje de Ce<sup>3+</sup> al pre-reducir los catalizadores a 298 K (Tabla 3.4). Sin embargo, los resultados de XPS mostraron que a 673 K se tiene un mayor porcentaje de Ce<sup>3+</sup> en todos los catalizadores respecto al valor alcanzado a 298K y por sus respectivos soportes a 673 K (valores mostrados en Tabla 3.4). Esto último es lo que también se pone en evidencia en las experiencias de OSC, donde se llega siempre a mayor grado de reducción en los catalizadores a medida que aumenta la temperatura desde 473 hasta 773 K. Así, estos resultados obtenidos por XPS y OSC no son congruentes con: (1) tener una absorbancia integrada de la señal de Ce<sup>3+</sup> prácticamente constante al ir aumento la temperatura durante el TPR-H<sub>2</sub>(IR) en los catalizadores, y (2) tener aproximadamente el mismo valor de absorbancia integrada de la señal de Ce<sup>3+</sup> a 723 K durante el TPR-H<sub>2</sub>(IR) en los soportes y catalizadores. En sí, lo que estas discrepancias sugieren es que la señal de Ce<sup>3+</sup> es una señal (sub)superficial, como lo mencionara también Binet et al. [31,32], y por esto se llega a un valor máximo igual en todos los casos anteriormente indicados. Por su parte, los resultados de XPS son capaces de mostrar algún porcentaje de reducción del seno del soporte, como se indicó anteriormente. Además, esta sugerencia se refuerza al observar



**Figura 3.28.** Evolución térmica de la absorbancia integrada de  $\text{Ce}^{3+}$  de los catalizadores (símbolos grandes) y de sus respectivos soportes (símbolos pequeños) durante: (a y b) el TPR-H<sub>2</sub>(IR) (símbolos vacíos) y (c y d) el TPR-CO(IR) (símbolos llenos). Valores corregidos por unidad de superficie de  $\text{CeO}_2$  expuesta calculada a partir de la fracción superficial de niobia determinada por: (a y c) las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  medidas por IR ( $\theta_{\text{IR}}$ ), y (b y d) la adsorción isotérmica dinámica de  $\text{CO}_2$  medida por MS ( $\theta_{\text{MS}}$ ).

que el valor de la absorbancia integrada de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  de los catalizadores luego del TPR-CO(IR) a 723 K (Fig. 3.28.c y d) y aquel de la absorbancia de  $\text{Ce}^{3+}$  alcanzada en los respectivos soportes a 723 K durante el TPR-CO(IR), son prácticamente los mismos que los provenientes de experimentos TPR-H<sub>2</sub> tanto sobre los soportes como los catalizadores.

Finalmente, y en concordancia con los resultados presentados, Fu et al. [12] sugirieron que bajo condiciones de reacción, la fase metálica de catalizadores de Au y Pt soportados sobre  $\text{CeO}_2$  evaluados en la reacción de WGS, no solamente actúa como un centro activo para la adsorción de CO, sino que también puede afectar la reducibilidad del

soporte, lo cual genera nuevos sitios activos. Esos autores proponen, por ejemplo, la generación de vacancias de oxígeno o centros reducidos en la interfaz metal-soporte. Sugieren que la mejora en la actividad sobre sus catalizadores se relaciona directamente con el mecanismo conocido como “Normal-Support Activation” (NSA) [12,13]. Este mecanismo se fundamenta en el incremento de la reducibilidad del soporte por incorporación de un metal precioso como producto de la interacción entre ambos. Esta modificación en la reducibilidad del soporte provoca un aumento del número de centros reducidos que pueden convertirse en sitios activos para la reacción de desplazamiento de gas de agua.

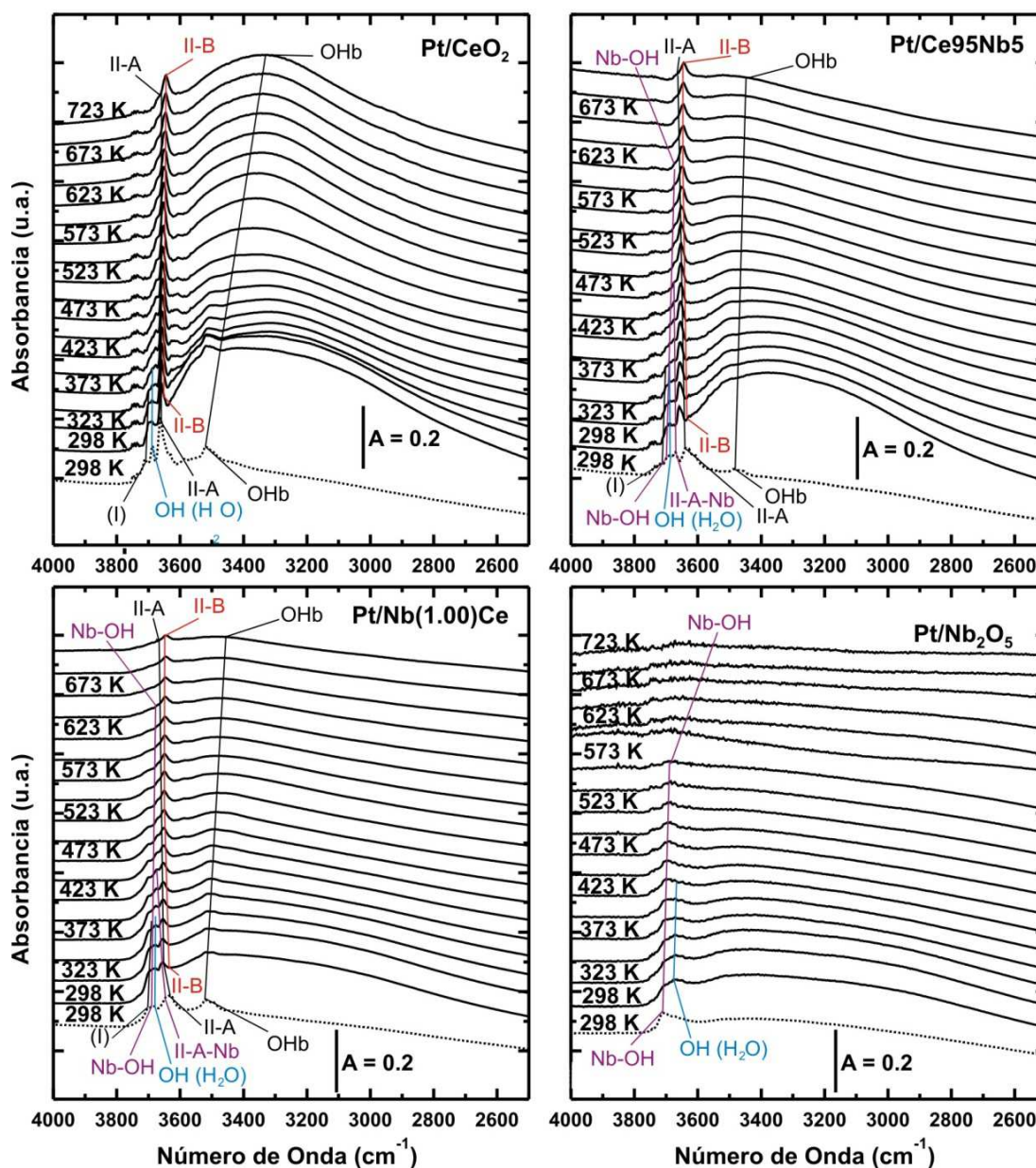
### 3.3.8 Análisis de las especies superficiales durante el desarrollo del TPR-H<sub>2</sub> y CO (IR)

A continuación se analizarán las otras zonas espectrales, las cuales también nos pueden proporcionar información relevante frente a la interacción de los agentes reductores con los catalizadores en el desarrollo de los TPR-H<sub>2</sub> y CO(IR).

#### *TPR-H<sub>2</sub>(IR)*

La evolución térmica de las especies OH se muestra en la Figura 3.29. Las asignaciones de los diferentes grupos OH son idénticas a las realizadas sobre los soportes en el capítulo precedente durante los TPR-H<sub>2</sub> (ver Tabla 2.9, Figs. 2.39). Los catalizadores pretratados exhiben prácticamente las mismas especies oxhidrilos que se presentan sobre los soportes, libres de la fase metálica (Fig. 2.39), lo cual sugiere que la incorporación del Pt no afecta, al menos drásticamente, dichos grupos superficiales durante el pretratamiento. Luego de exponer los catalizadores “limpios” a la corriente de H<sub>2</sub>, y a diferencia de lo que ocurrió en los soportes solos, la zona de los oxhidrilos cambia radicalmente. El cambio más notorio es el desarrollo de la banda de especies OH<sub>b</sub> (3400 cm<sup>-1</sup>) en los catalizadores con ceria, la que disminuye su intensidad con el aumento en la temperatura. Esta banda ancha se debe, como ya se ha mencionado, a la generación de H<sub>2</sub>O producto, fundamentalmente, de la reducción de la ceria a 298 K por el H<sub>2</sub>.

También se observa la presencia de la señal OH(II-B) a bajas temperaturas (323 K), fuertemente solapada con la banda OH<sub>b</sub> a temperaturas inferiores a 448 K. No obstante, al aumentar la temperatura esta banda puede distinguirse más claramente en todos los catalizadores con ceria. Se ha sugerido con anterioridad, que esta banda OH(II-B) es indicativa de la reducción de la ceria, ya que ha sido asignada a especies OH dicoordinadas

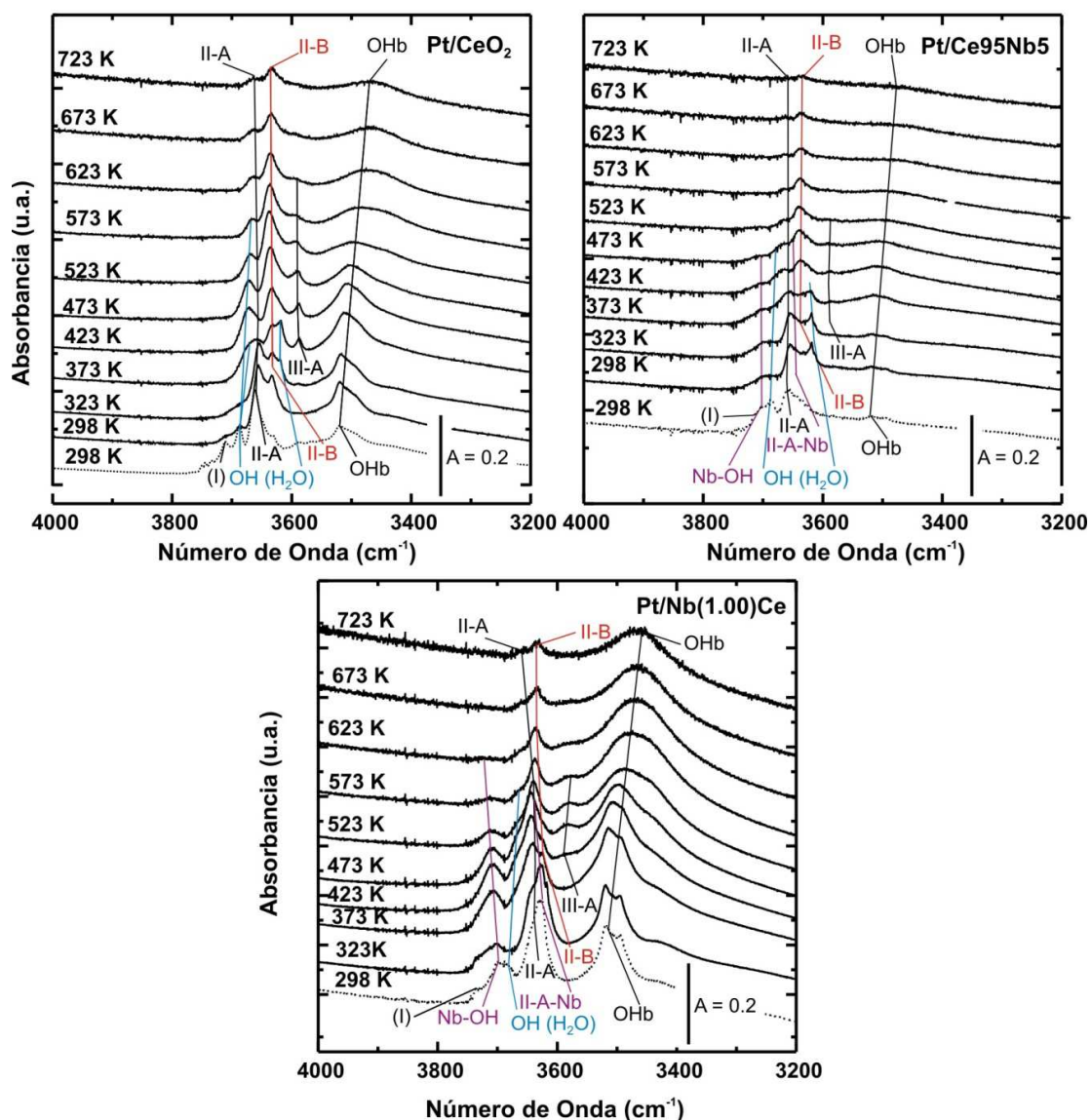


**Figura 3.29.** Espectros IR entre 4000 y 2500  $\text{cm}^{-1}$  durante el experimento de TPR- $\text{H}_2$  (líneas llenas). Se incluyen los espectros de los catalizadores pretratados antes de cualquier contacto con  $\text{H}_2$  (línea punteada).

a dos cationes en la proximidad de una vacancia de oxígeno [64].

### TPR-CO(IR)

En lo que respecta a la evolución de las especies OH, cuyo detalle espectral se muestra en la Figura 3.30 para cada uno de los catalizadores ensayados, es posible afirmar que presentan características diferentes a la de los TPR- $\text{H}_2$ (IR). En primer lugar, y es de



**Figura 3.30.** Espectros IR entre 4000 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  durante el experimento de TPR-CO (298 K-723 K, en escalones de 50 K, líneas llenas) y de los catalizadores pretratados antes de cualquier contacto con CO (línea punteada). Pt/CeO<sub>2</sub>.

esperar, no se detecta la banda ancha alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  que fue atribuida a la presencia de grupos OH<sub>b</sub> proveniente de agua generada por la reducción de la ceria. En segundo, se desarrolla la banda de estiramiento del grupo OH(III-A) en todos los catalizadores a 3585  $\text{cm}^{-1}$  (entre 423-623 K), siendo siempre esta banda más intensa sobre

Este cambio en la generación y evoluciones de las especies OH en los catalizadores al ser sometidos a los reductores H<sub>2</sub> o CO, indican, una vez más, que la interacción de estos reductores con los catalizadores es diferente. En el desarrollo del TPR-CO(IR) se ve que

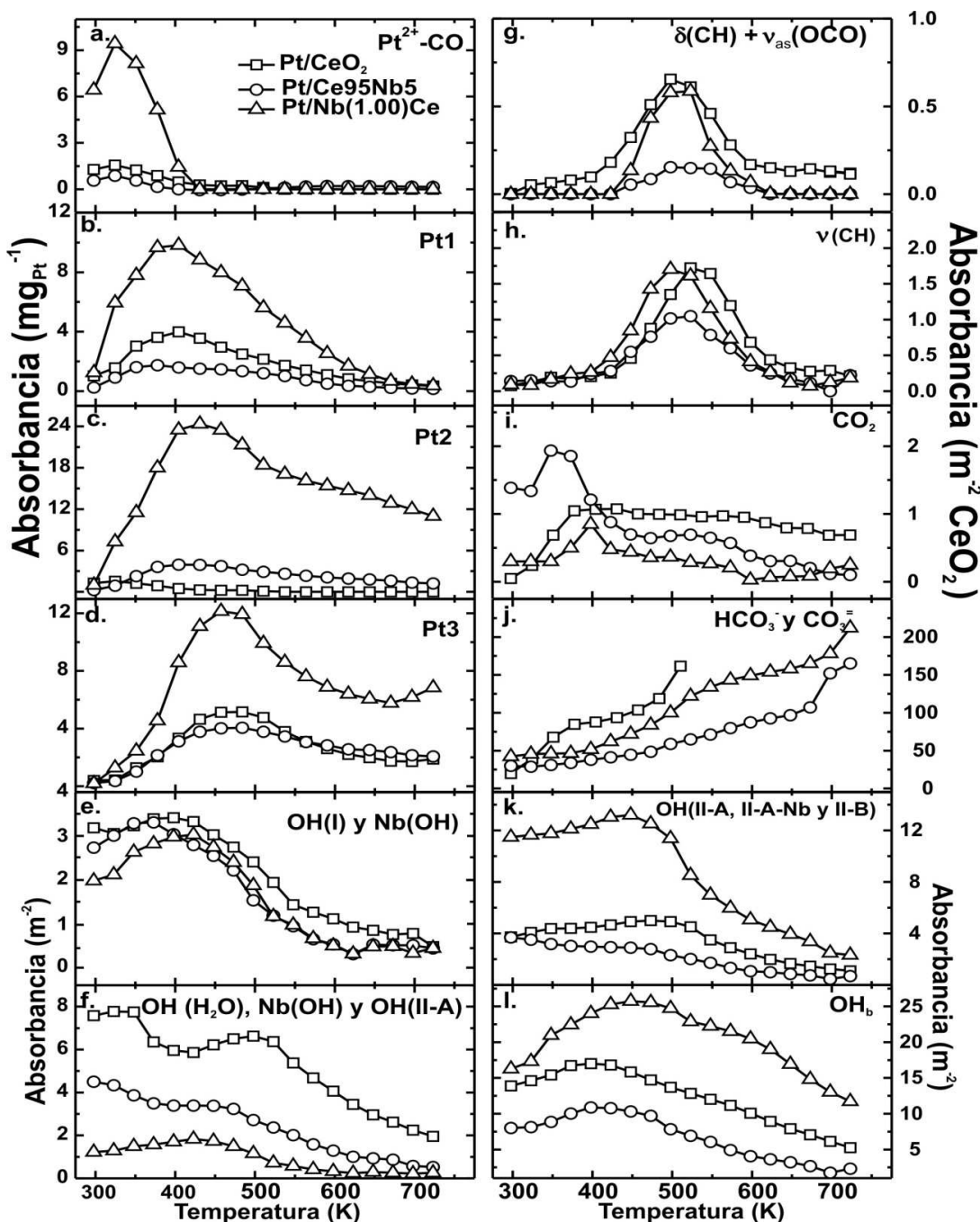
algunas de las especies OH, surgen al comienzo de la reducción, como son las especies OH(II-A), OH(II-A-Nb) y OH<sub>b</sub>, pero luego su concentración disminuye (Fig. 3.30). La disminución de la concentración de estas especies OH se encuentra acompañada de la formación de especies formiato sobre el soporte. Este indica que durante el desarrollo del TPR-CO(IR) el CO reacciona con los oxhidrilos y, en paralelo, con el soporte del catalizador reduciendo el Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>.

La Figura 3.31 muestra las evoluciones térmicas de las principales bandas de IR que surgen de una mirada más detenida en diferentes las regiones espectrales (Pt-CO, OH, CO<sub>2</sub>(g), ν(CH), δ(CH) + ν<sub>as</sub>(OCO), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Del comportamiento de las evoluciones térmicas de estas diferentes especies durante el TRP-CO(IR) surgen varias observaciones que se plantean a continuación:

El CO no sólo interactúa con la ceria sino que se adsorbe inmediatamente al entrar en contacto con el catalizador sobre partículas de Pt oxidadas (ver Figs. 3.25.a y 3.31.a). De hecho, se observa que parte de estas partículas oxidadas se reducen con el CO rápidamente, lo que se manifiesta a partir de la señal de Pt<sup>0</sup>-CO ya presente a 298 K. Además, la señal de Pt<sup>2+</sup>-CO desaparece por completo alrededor de 423 K en todos los catalizadores, es decir, cuando se alcanza un máximo en las señales de Pt<sup>0</sup>-CO. A temperaturas superiores, la concentración de dichas especies Pt<sup>0</sup>-CO decrece, ya que la adsorción de CO sobre platino es de naturaleza exotérmica. Estas últimas señales, presentan sus máximos ligeramente desplazados y evolucionan térmicamente indicando un orden de estabilidad como el que sigue: Pt1 < Pt2 < Pt3. Estas observaciones son congruentes con lo sugerido por Pillonel et al. [18] al realizar experiencias de TPA-CO sobre catalizadores de Pt/ceria.

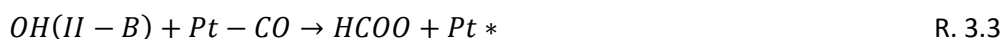
Por otra parte, los grupos formiatos alcanzan su máxima concentración a aproximadamente 500 K y su concentración tiene el siguiente orden: Pt/CeO<sub>2</sub> ≈ Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/Ce95Nb5 (ver Figs. 3.31.g y h). Cabe resaltar que los formiatos se desarrollan a partir de 423 K sobre los catalizadores, es decir, aproximadamente 75 K menos que en los soportes. También, la concentración de formiatos fue superior en los catalizadores que en los respectivos soportes (comparar Figs. 3.31. g y h con Figs. 2.41.b y d). La disminución en la temperatura de formación y el incremento en la concentración de los formiatos puede originarse por una interacción más eficiente entre el CO y los oxhidrilos superficiales facilitada por la presencia de Pt, el cual adsorbe el CO activándolo [25,65]. Las especies Pt-CO reaccionan con diferentes OH de la superficie del soporte generando





**Figura 3.31.** Evolución térmica de la absorbancia de diferentes especies durante el TPR-CO(IR). Las bandas analizadas corresponden a:  $Pt^{2+}$ -CO ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ), Pt1 ( $2170\text{ cm}^{-1}$ ), Pt2 ( $2040\text{ cm}^{-1}$ ), Pt3 ( $1950\text{ cm}^{-1}$ ), OH(I) ( $3710\text{ cm}^{-1}$ ), Nb-OH ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ), OH( $H_2O$ ) ( $3686\text{ cm}^{-1}$ ), OH(II-A) ( $3660\text{ cm}^{-1}$ ), OH(II-A-Nb) ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ), OH(II-B) ( $3635\text{ cm}^{-1}$ ),  $OH_b$  ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(CH) + v_{as}(OCO)$  ( $2945\text{ cm}^{-1}$ )  $v(CH)$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ),  $CO_2(g)$  ( $2340$  y  $2360\text{ cm}^{-1}$ ),  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$  ( $1495$ - $1384\text{ cm}^{-1}$ ).

especies formiatos [31,47] proponiéndose las siguientes reacciones:





Aquí es importante destacar que la menor formación de formiatos sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5 se correlaciona con la menor concentración de especies OH reactivas en este catalizador, en particular especies OH<sub>b</sub>.

Las especies (bi)carbonato se desarrollan sobre la ceria desde 298 K (Fig. 3.31.j), lo cual ocurre a 400 K sobre los soportes solos (sin Pt). Por consiguiente, la incorporación del Pt facilita la adsorción del CO sobre la ceria, lo que puede explicarse por el fenómeno de *spillover* de CO desde el Pt hacia el soporte. Esto también ha sido sugerido en la literatura, por ejemplo Tanabe et al. [65] y Perrichon et al. [25], entre otros. Estos autores mencionan que sistemas Pt/ceria son capaces de adsorber CO y formar especies carbonáceas desde 298 K. La evolución de estas especies sobre los catalizadores durante el TPR-CO(IR) tiene el siguiente orden de concentración: Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/Ce95Nb5 (Fig. 3.31.j). Se puede sugerir que, la mayor concentración de (bi)carbonatos sobre Pt/Nb(1.00)Ce, aun presentando una fracción superficial de niobia mayor que Pt/Ce95Nb5, está relacionada a una mayor dispersión de Pt en Pt/Nb(1.00)Ce. Esta mayor dispersión de Pt resulta en la formación más eficiente de (bi)carbonatos.

Respecto de la evolución de CO<sub>2</sub>(g) se puede decir que es un indicador de la reducción de la ceria más que del Pt<sup>2+</sup>, debido a la baja carga de este metal noble.

Finalmente, los resultados obtenidos de los TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR) claramente demuestran que los métodos de cuantificación de la dispersión de platino por quimisorción de H<sub>2</sub> o CO a temperatura ambiente no se pueden utilizar en catalizadores de MN soportados en óxidos reducibles, como la ceria, ya que ambos agentes reaccionan aun a 298 K con el soporte lo que conllevaría a una sobreestimación de la dispersión de la fase metálica.

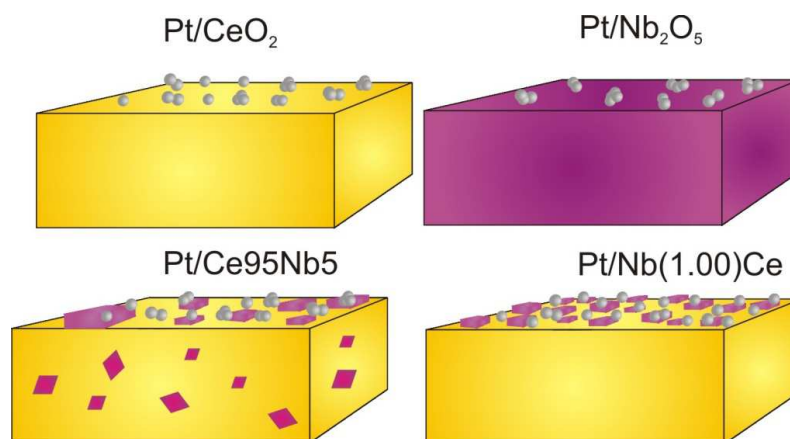
### 3.4 Conclusiones

Se prepararon catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce empleando como precursor de platino una sal libre de cloruros, Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que se adicionó por impregnación por humedad incipiente a pH 11 para alcanzar una carga aproximada de un 1% p/p de Pt

Dichos catalizadores fueron caracterizados por una variedad de técnicas para obtener información relevante respecto de su estructura, morfología, propiedad ácido-base y capacidad redox.

Así los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores mostraron que:

1. La dispersión metálica estimada a partir de la adsorción de CO monitoreada por FTIR, junto con los resultados de ICP-AES y XPS, indicó que el catalizador de Pt/Nb(1.00)Ce presenta el doble de dispersión que Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, Se sugiere que esto puede ser ocasionado por el método de preparación donde se ha logra una mayor interacción entre el precursor de platino y la superficie de la niobia.
2. La banda de adsorción de CO a 1990 cm<sup>-1</sup> revela que se presenta una interacción entre el Pt y el cerio en todos los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb. Esta banda ha sido asignada a especies CO(B)Pt-Ce (interface metal-soporte M-S).
3. El estado de oxidación del niobio (5+) determinado por XPS, aún bajo condiciones reductoras (H<sub>2</sub>, 673 K), sugieren que la interacción entre Pt-niobio no es significativa para reducir el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha esas temperaturas.
4. La incorporación del platino sobre los soportes no afecta de manera significativa sus propiedades ácido-base, por lo que se conserva el orden de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> observado en los soportes: Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Ce95Nb5 > Pt/Nb(1.00)Ce. La estabilidad de las especies (bi)carbonatos durante el desarrollo del TPA-CO<sub>2</sub>(IR) sigue el orden determinado por fracción superficial de niobia ( $\theta_{MS}$ ): Pt/Nb(1.00)Ce < Pt/Ce95Nb5 < Pt/CeO<sub>2</sub>, lo que indica que la Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> favorece la descomposición de dichas especies.
5. Los análisis de XPS, H<sub>2</sub>-OSC, y TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR) permitieron concluir que la incorporación de Pt facilita la reducción de la ceria del soporte desde temperaturas más bajas al utilizar como agente reductor H<sub>2</sub> o CO y se conserva la mayor reducibilidad de los catalizadores que contienen niobia.
6. Si bien resulta controvertida la determinación de la fracción superficial de niobia ( $\theta_{IR}$  vs.  $\theta_{MS}$ ), las intercorrelaciones entre los resultados proveniente de las medidas de H<sub>2</sub>-OSC, XPS y TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR) indican una mayor confiabilidad de los resultados provenientes de las medidas de adsorción isotérmica dinámica de CO<sub>2</sub> por MS ( $\theta_{MS}$ ), incluso cuando las presión parcial de CO<sub>2</sub> fue inferior al valor de saturación sugerido por los experimentos estáticos de adsorción de CO<sub>2</sub>(IR).
7. La detallada caracterización permite además proponer los esquemas representativos mostrados en el Esquema 3.1 para los catalizadores de Pt soportados en óxidos de cerio-niobio.



**Esquema 3.1.** Esquemas representativos de los catalizadores de Pt soportados sobre óxidos de cerio, niobio y Ce-Nb

### 3.5 Referencias

1. R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5483.
2. C. Ratnasamy; J.P. Wagner, *Catal. Rev.* 51 (2009) 325
3. S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 303 (2006) 35.
4. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ionnides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. Journal* 134 (2007) 16.X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 69.
5. W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2285
6. M. Boaro, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 272.
7. Mariño F., Descorme C., Duprez D., *Applied Catalysis B Environ.* 54 (2004) 59.
8. Y. Zha, "The Rational Preparation of Niobia Supported and Promoted Platinum Catalysts", Tesis Doctoral, Universidad de Illinois de Chicago, 2007.
9. G.Y. Adachi, T. Masui en: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, Londres, 2002, pp. 51–76 (Capítulo 3). A. Trovarelli, *Catalytic Science Series-Vol.2 -Imperial Collage Press* (2002).
10. J. Goscianska, M. Ziolk, E. Gibson, M. Daturi, *Catal. Today* 152 (2010) 33.
11. J. Goscianska, M. Ziolk, E. Gibson, M. Daturi, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 49.
12. Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* 301 (2003) 935.
13. A. Goguet, F. Meunier, J.P. Burch, M.I. Petch, A.F. Ghenciu, *J. Catal.* 226 (2004) 382.
14. S. Golunski, R. Rajaram, N. Hodge, G.J. Hutchings, G. J., C.J. Kiely, *Catal. Today* 72

- (2002) 107.
15. B.J. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
  16. B.J. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 756.
  17. A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Langmuir* 17 (2001) 5496.
  18. .P. Pillonel, S. Derrouiche, A. Bourane, F. Gaillard, P. Vernoux, D. Bianchi, *Appl. Catal. A Gen.* 278 (2005) 223.
  19. E. Carrasco, A. Amumer, M.A. Brown, R. Dowler, I. Palacio, S. Song, M. Sterrer, *Surf. Sci.* 604 (2010) 1320.
  20. I. Sobczak, J. Goscińska, M. Ziolek, J. Grams, C. Verrier, P. Bazin, O. Marie, M. Daturi, *Catal. Today* 114 (2006) 281.
  21. J. Xu, J.T. Yates, *Surf. Sci.* 327 (1995) 193.
  22. R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, M. Grass, H. Song, K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, *Langmuir* 24 (2008) 198.
  23. P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, *Phys Chem. Chem.*, 7 (2005) 187.
  24. M. Happela, J. Mysilvecek, V. Johánek, F. Dvorak, O. Stetsovych, Y. Lykhach, V. Matolín, J. Libuda, *J. Catal.* 289 (2012) 118.
  25. V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A Gen.* 260 (2004) 1.
  26. D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* 171 (1997) 398.
  27. T. Hoffer, S. Dobos, L. Guzzi, *Catal. Today* 16 (1993) 435.
  28. M. Ziolek, I. Nowak, *Catal. Today* 78 (2003) 543.
  29. I. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603.
  30. K. Tanabe, *Catal. Today* 78 (2003) 65.
  31. C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6392.
  32. C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
  33. S. Guerrero, J.T. Miller, E.E. Wolf, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 27.
  34. A. Borodźński, M. Bonarowska, *Langmuir* 13 (1997) 5613-5620.
  35. I.E. Wachs, J.M. Jehng, G. Deo, H. Hu, N. Arora, *Catal. Today* 28 (1996) 199.
  36. J. M Jehng, I.E. Wachs, *J. of Mol. Catal.* 67 (1991) 369.
  37. T. Jin, Y. Zhou, G.J. Mains, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5931.
  38. S. Collins, G. Finos, R. Alcantara, E. del Río, S. Bernal, A. Bonivardi, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 202.

39. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J.M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today* 180 (2012) 9.
40. S.E. Collins, M.A. Baltanas, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498.
41. J.C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
42. G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7 (1982) 89.
43. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-i. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 85 (1989) 929.
44. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-i. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 85 (1989) 1451.
45. S.E. Collins, Caracterización por espectroscopia infrarroja de sistemas catalíticos basados en Pt-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2005.
46. Datos de la Base de Datos de Referencia Estándar del NIST 69: *Libro del Web de Química del NIST*, (2013).
47. G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 333 (2007) 192.
48. K.R. Hahn, M. Iannuzzi, AP. Seitsonen, J. Hutter, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1701.
49. J.E. Drawdy, G.B. Hoflmd, S.D. Gardner, E. Yngvadottir, D.R. Schryer, *Surf. and Inter. Anal.* 16 (1990) 369.
50. A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, Last updated: September 15, 2012 (Created: June 06, 2000).
51. P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 17 (1976) 1686.
52. C. Dablemont, P. Lang, C. Mangeney, J.Y. Piquemal, V. Petkov, F. Herbst, G. Viau, *Langmuir* 24 (2008) 5832.
53. N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kaspar, J.M. Gatica, S. Bernal, *J. Catal.* 200 (2001) 181.
54. N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, G. Blanco, S. Bernal, *Chem. Commun.* (2000) 357.
55. J.M. Gatica, R.T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, G. Blanco, J. Kaspar, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4667.
56. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J.M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 717.
57. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodriguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir,

- J. Catal. 137 (1992) 1.
58. E.J. Preisler, O.J. Marsh, R.A. Beach, T.C. McGill, J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 1611.
59. Y.A. Teterin, A.Y. Teterin, A.M. Lebedev, I.O. Utkin, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88 (1998) 275.
60. M. Ziolk, I. Nowak, Catal. Today 78 (2003) 543.
61. K. Sugiyama, G. Anan, T. Shimada, T. Ohkoshi, T. Ushikubo, Surf. Coat. Technol. 112 (1999) 76.
62. A. Dacca, G. Gemme, L. Mattera, R. Parodi, Appl. Surf. Sci. 126 (1998) 219.
63. S.E. Collins, J.M. C, E. del Río, M. López-Haro, S. Trasobares, J.J. Calvino, J.M. Pintado, S. Bernal, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14371.
64. M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4884.
65. T. Tanabe, Y. Nagai, T. Hirabayashi, N. Takagi, K. Dohmaea, N. Takahashi, Sh. Matsumoto, H. Shinjoh, J.N. Kondo, J.C. Schouten, H.H. Brongersma, Appl. Catal. A Gen. 370 (2009) 108.

# Capítulo 4

---

Ensayos catalíticos sobre catalizadores de Pt/ceria modificados con niobio para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)



#### 4.1 Introducción

En el Capítulo 3 se reportó la preparación y caracterización de catalizadores de Pt impregnado sobre un grupo seleccionado de óxidos de cerio-niobio, los cuales poseen una dispersión elevada de la fase metálica acorde para su empleo como catalizadores. Adicionalmente los catalizadores basados en soportes compuestos poseen, respecto a la ceria pura, mejores propiedades redox y cambios en sus propiedades ácido-base, es decir, disminución de la basicidad superficial. En otras palabras, se ha mostrado que la incorporación de la fase metálica no ha alterado las características principales de las propiedades logradas en los soportes mixtos, mejoras que pueden ser consideradas como deseables para alcanzar un mejor desempeño catalítico frente a la reacción de WGS [1-9].

Como ya se ha mencionado, es ampliamente conocido que los catalizadores de platino basados en ceria que se emplean para WGS, resultan susceptibles a factores como: el método de preparación, la carga de metal noble, el pre-tratamiento y la mezcla de reacción utilizada, entre otras [1-10]. De hecho, este último factor se ha correlacionado con la estabilidad de estos catalizadores [11-14]. En este sentido se han postulado en la bibliografía -discutida en los capítulos precedentes- tres posibles causas de desactivación: (i) disminución de la dispersión de la fase metálica [11], (ii) (sobre)reducción irreversible del soporte [12], y/o (iii) adsorción de venenos sobre la fase activa o el soporte [13,14].

Por lo tanto, resulta de interés evaluar cómo se ve afectada la actividad de los catalizadores de Pt soportados en óxidos de cerio modificados con niobio frente a la reacción de WGS bajo diferentes condiciones de reacción. Un factor importante a tener en cuenta es el posible envenenamiento de la fase activa de los soportes debido a uno de los productos de la reacción: el dióxido de carbono, que se puede quimisorber sobre la ceria formando especies (hidroxi)carbonáceas estables [13,14]. Por otra parte, es deseable también evaluar los catalizadores bajo condiciones netamente reductoras, es decir exponiéndolos a una corriente de entrada que contenga  $H_2$ , lo cual puede tener impacto sobre el desempeño de los mismos. Por último, la evaluación bajo condiciones de reacción pseudo-reales (composición relativa de gases similar a la de la salida de un reformador de alcoholes pero en condiciones diluidas) de los catalizadores de Pt sobre ceria y ceria modificada con niobio permitirá contrastar las posibles diferencias entre los mismos.

Así, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los ensayos catalíticos sobre los catalizadores de Pt soportados en los óxidos de cerio y niobio puros como en los óxidos compuestos de Ce-Nb para la reacción de WGS empleando mezclas

multigases (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>) diluidas en He.

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Oxidación de CO

La actividad para la oxidación de CO se evaluó como un experimento de prueba (*test*) en un microrreactor tubular de vidrio de lecho fijo, con un diámetro interno de 4 mm, conectado a un sistema de distribución de gases. Dicho módulo de reacción se encuentra detallado en el Anexo 1 sección A1.9. Los gases de reacción se analizaron mediante un espectrómetro de masas (MS) Baltzers modelo QMG 421. El lecho catalítico consistió en una mezcla de 25 mg de catalizador diluido con 100 mg de cuarzo molido (80-200 mesh). Este lecho fue ubicado entre dos tapones de lana de vidrio silanizada. Previo al lecho catalítico se colocó un lecho de cuarzo molido grueso (20-40 mesh) para facilitar el precalentamiento de los gases antes de entrar en contacto con el catalizador. Los catalizadores fueron activados *in situ* bajo el siguiente pretratamiento: (1) calentamiento bajo flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) desde temperatura ambiente hasta 473 K (10 K min<sup>-1</sup>) manteniéndolo a esta temperatura por 30 min, (2) flujo de He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) durante 30 min (473 K) y (3) enfriamiento bajo flujo de He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) hasta 298 K. La mezcla reaccionante empleada fue 1%CO + 0.6%O<sub>2</sub> balanceada con He. El caudal total fue de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (GHSV = 240000 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y W/F<sub>CO</sub> = 416.7 g h m<sup>-3</sup>). La temperatura bajo mezcla reaccionante se incrementó desde 298 hasta 473 K en escalones de 25 K (rampa de calentamiento igual a 2 K min<sup>-1</sup> entre escalones de 30 min de duración), seguido del descenso progresivo de la temperatura hasta 353 K. Finalmente, el desempeño catalítico también fue evaluado empleando un rampa de calentamiento de 2 K min<sup>-1</sup> (curvas de *light-off*).

### 4.2.2 Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)

Los catalizadores de Pt soportados en ceria, niobia y óxidos de Ce-Nb fueron evaluados en la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) empleando el mismo equipo de los ensayos catalíticos para la reacción de oxidación de CO. Se cargaron 50 mg de catalizador diluido en 100 mg de cuarzo molido (80-200 mesh). Los catalizadores fueron activados *in situ* bajo la misma secuencia de pretratamiento utilizada en las medidas de reacción de oxidación de CO, con la particularidad que la reducción se llevó a cabo hasta 673 K y posteriormente se enfrió hasta 373 K. Luego se alimentó la mezcla reaccionante y la

temperatura se incrementó con escalones de 50 K, de 1 h de duración, hasta 673 K (rampa de calentamiento de 5 K min<sup>-1</sup> entre escalones). El desempeño catalítico también fue evaluado durante el descenso progresivo de la temperatura hasta 523 K. El caudal total fue de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (GHSV = 120000 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y W/F<sub>CO</sub> = 833.3 g h m<sup>-3</sup>).

Se emplearon las siguientes mezclas reaccionantes: 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O (M1), 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 5% CO<sub>2</sub> (M2), 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 7% H<sub>2</sub> (M3) y 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 1% CO<sub>2</sub> + 7% H<sub>2</sub> (M4), con balance de He. La mezcla reaccionante M4 es una mezcla que simula, en términos de relaciones molares, las condiciones de un reformador de alcoholes para la producción de H<sub>2</sub> destinado a su utilización en pilas de combustible [3]. El agua se incorporó a la mezcla reaccionante mediante un sistema sobresaturador-condensador (detallado en el Anexo 1, sección A1.9), donde la temperatura del sobresaturador fue de 313 K para todas las mezclas y la del condensador de 290 K para la mezcla M1 y 295 K para las otras mezclas utilizadas.

También, se midió la estabilidad de los catalizadores en condiciones de iso-conversión ( $x_{CO} \cong 85\%$ ) durante 20 h a 573 K empleando la mezcla M1. Para ello, se varió el W/F<sub>CO</sub> modificando la masa de catalizador (59, 43 y 83 mg para Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente) y manteniendo constante el flujo de gases.

La conversión de CO se determinó a partir de las señales del espectrómetro de masas de la siguiente manera:

$$x_{CO}(\%) = \frac{(m_{a,28} - m_{T,28})}{m_{a,28}} \cdot 100 \quad \text{Ec 4.1}$$

donde  $m_{a,28}$  y  $m_{T,28}$  son las señales de CO (m/e = 28 u.m.a.) en la alimentación y a la salida del reactor operado a cada temperatura. Ambos valores fueron corregidos por la señal de fondo (*background*) y la fragmentación del CO<sub>2</sub> (ver Anexo 2, sección A2.7.1).

Adicionalmente, se determinaron los valores de velocidad inicial de reacción ( $r_{CO}$ ), actividad intrínseca (turnover frequency, TOF) y la energía de activación sobre los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, utilizando el mismo módulo de reacción que el empleado en las medidas de actividad y estabilidad catalíticas. Sin embargo, en este caso, la composición de los gases a la salida fue analizada mediante un cromatografo de gases Shimadzu 9A, provisto con una columna rellena Porapak Q (diámetro interno = 1/8'' y longitud = 3 m), un loop de muestreo de 5 cm<sup>3</sup> y un detector de conductividad térmica (TCD). El avance de reacción se determinó mediante la concentración de CO<sub>2</sub>(g) producido, además se siguió el consumo de CO(g) para así cerrar el balance de materia. Las curvas de

calibrado utilizadas para esta cuantificación se muestran en la Figura A2.6 del Anexo 2. Se trabajó en condiciones diferenciales ( $x_{CO} < 5\%$ ) con escalones de temperatura de 10 K entre 473 y 513 K (1h por escalón). La carga de catalizador utilizada fue de 25 y 15 mg para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, respectivamente, diluida con 100 mg de cuarzo molido con un tamaño de partícula entre 75 a 150  $\mu\text{m}$  (80-200 mesh). La mezcla reaccionante utilizada fue 3%CO + 3%H<sub>2</sub>O balanceada con He. El caudal total de gases se varió entre 50 y 250  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  ( $W/F_{CO}$ : 55.6-277.8  $\text{g h m}^{-3}$  y 33.3-166.7  $\text{g h m}^{-3}$  para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, respectivamente). Los catalizadores fueron activados *in situ* bajo el mismo pretratamiento reductor y de limpieza utilizado en los ensayos de actividad catalítica antes descritos. El agua se incorporó con el sobresaturador y condensador operados a 320 y 306 K, respectivamente.

Es importante aclarar que se escogieron los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 para realizar las experiencias en condiciones diferenciales, puesto que estos dos catalizadores tienen prácticamente la misma carga y dispersión metálica. Esto permite evaluar claramente el efecto de la incorporación de la niobia en la formulación del soporte frente a la actividad catalítica de los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb en la reacción de WGS.

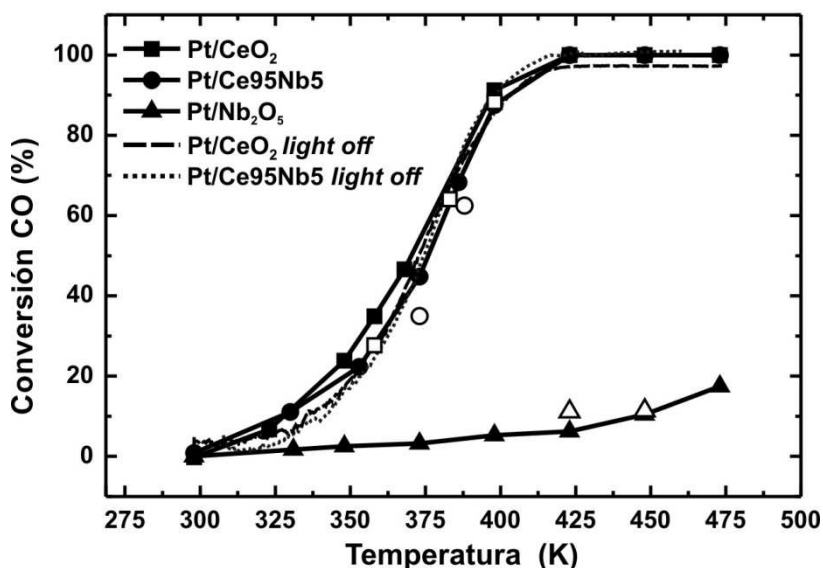
#### 4.2.3 Gases

Todos los gases empleados en los diferentes experimentos y tratamientos antes mencionados fueron provistos por INDURA de calidad certificada 5.0 (99.999% de pureza).

### 4.3 Resultados y discusión

#### 4.3.1 Desempeño catalítico frente a la reacción de oxidación de CO

Se evaluaron los catalizadores Pt/Ce95Nb5, Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia de los materiales coprecipitados) y Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> frente a la reacción de oxidación de CO. Los resultados de esta evaluación se muestran en la Figura 4.1. Se observa que el catalizador Pt/niobia es prácticamente inactivo frente a la oxidación de CO alcanzándose sólo un 17% de conversión de CO a la mayor temperatura de trabajo (473 K). Por el contrario, los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 mostraron ser activos y no presentaron diferencias significativas de actividad entre ellos, obteniendo una conversión de CO de 100% a 423 K. También se ve que los valores de conversión no se modificaron significativamente cuando se enfrió el sistema (símbolos vacíos) lo que indica que los catalizadores fueron estables bajo estas



**Figura 4.1.** Conversión de CO sobre los catalizadores de Pt soportados en función de la temperatura durante la oxidación de CO. Condiciones de reacción: 1%CO + 0.6%O<sub>2</sub>, GHSV = 240000 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Los símbolos vacíos representan la conversión alcanzada durante el descenso de la temperatura.

condiciones de operación. Similares resultados de actividad se observaron durante una rampa de calentamiento de 2 K min<sup>-1</sup> (curvas de *light-off*).

Resulta claro entonces que la mayor actividad de los catalizadores basados en ceria se debe a la presencia de este óxido reducible, el que se asume participa en la reacción de oxidación de CO como se ha mencionado ya en la literatura [15,16]. Por su parte el catalizador de Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presenta un comportamiento semejante al reportado sobre un catalizador de Pt sobre un soporte *inerte*: Souza et al. informaron que su catalizador de (1%p/p)Pt/SiO<sub>2</sub> alcanzaba conversiones de 100 % recién a 573 K bajo una mezcla reaccionante de 5%CO+ 5%O<sub>2</sub>/He (80 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, 140 mg de catalizador) [17].

Los resultados obtenidos sobre Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 muestran que la actividad de estos catalizadores frente a la reacción de oxidación de CO no se ve afectada por la incorporación de la niobia a la ceria. Así, cabe resaltar que en la bibliografía se ha propuesto que el mecanismo de reacción de la oxidación de CO sobre el catalizador Pt/ceria es bifuncional [18-21]. Esto último sugiere entonces que en particular frente a la reacción de oxidación de CO los sitios activos en la interface metal-soporte son prácticamente los mismos para estos dos catalizadores. Además esto coincide con lo propuesto anteriormente, mediante la adsorción de CO (IR) (Capítulo 3): (1) los valores de FE de Pt son prácticamente los mismos para Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5, y (2) en los catalizadores de Pt/ceria

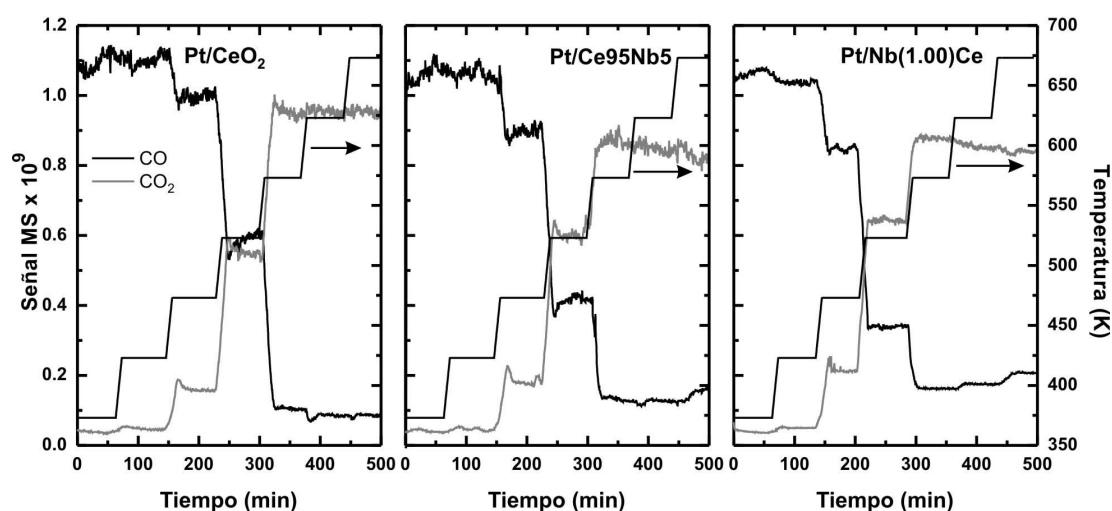
y Pt/Ce-Nb se logró obtener catalizadores con una fuerte interacción entre el Pt y la ceria.

### 4.3.2 Desempeño catalítico frente a la reacción de WGS

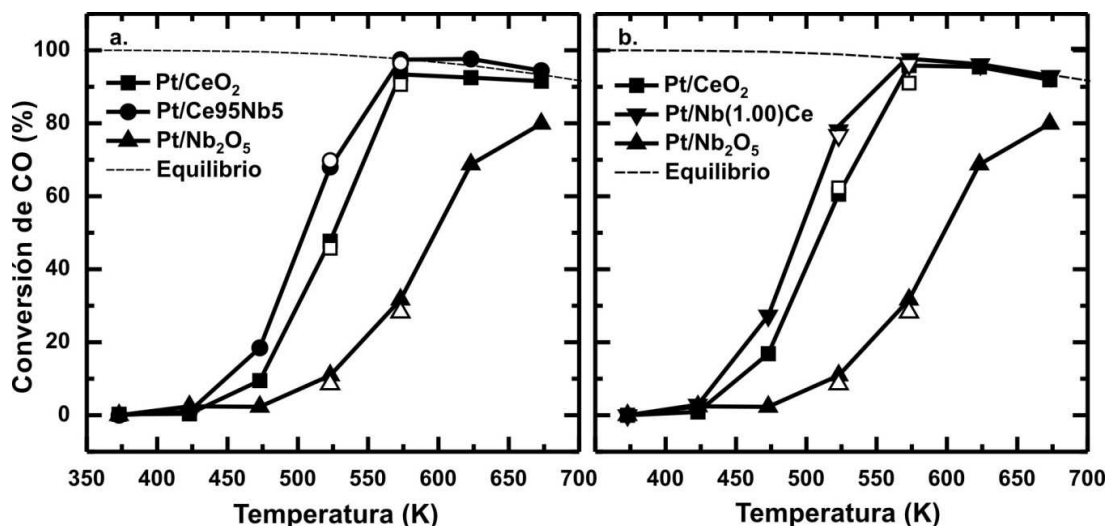
La Figura 4.2 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de las señales de CO (m/e = 28) y CO<sub>2</sub> (m/e = 44) a la salida del reactor para los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia óxidos coprecipitados), Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce durante la reacción de WGS entre 373 y 673 K utilizando la mezcla M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O).

En esta figura se observa que a medida que se incrementó la temperatura también lo hizo la señal de CO<sub>2</sub> a expensa de la de CO. Además, no se detectó otro producto de reacción sobre ninguno de los catalizadores ensayados. También se observó, al inicio de cada escalón de temperatura (durante aprox. 10 min), un pico para la señal de CO<sub>2</sub> acompañado de un mínimo para la de CO, indicando una mayor "reactividad" en dicho período. Esto último, más evidente a bajas temperaturas (< 573 K), ha sido atribuido a un pequeño aumento de la temperatura al finalizar la rampa de calentamiento respecto de la temperatura de consigna para la meseta (aprox. 5 K). Por su parte, luego de los 10 min, la estabilización de dichas señales indicó que se había alcanzado un estado pseudo-estacionario, a partir del cual se reportan los valores de conversión en las Figs. 4.3 y 4.4.

La Figura 4.3 muestra la conversión de CO en la reacción de WGS para la mezcla de reacción M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O). Los catalizadores modificados con niobio, Pt/Ce95Nb5 y



**Figura 4.2.** Evolución de las señales MS de CO y CO<sub>2</sub> durante la reacción de WGS utilizando la mezcla de reacción M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce.



**Figura 4.3.** Conversión de CO sobre los catalizadores de Pt soportados en función de la temperatura de reacción utilizando la mezcla M1 (1%CO + 2% $H_2O$ ). Los símbolos llenos y vacíos muestran la conversión alcanzada durante el ascenso y descenso de temperatura, respectivamente. La conversión de CO en el equilibrio para la mezcla de reacción utilizada se presenta en línea de trazos.

y Pt/Nb(1.00)Ce, se han representado junto a su respectivo catalizador de referencia Pt/CeO<sub>2</sub> (como se explicó en los Capítulos 2 y 3, cada uno de estos soportes compuestos posee su respectivo CeO<sub>2</sub> de referencia) y el catalizador Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. También se muestra la conversión de CO en el equilibrio para la mezcla de reacción utilizada.

Así, para el rango de conversiones inferiores a la del equilibrio termodinámico, el orden de actividad catalítica de los materiales para la reacción de WGS utilizando la mezcla de reacción M1 es el siguiente: Pt/Nb(1.00)Ce  $\approx$  Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub> >> Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para efectuar una mejor comparación del desempeño catalítico, la Tabla 4.1 exhibe los valores

**Tabla 4.1.** Temperaturas para el 50 % de conversión de CO ( $T_{50}$ ) durante la reacción de WGS bajo diferentes mezclas de alimentación para los catalizadores de Pt soportado

Catalizador	Pt (%) <sup>c</sup>	$T_{50}$ (K)			
		M1 <sup>e</sup>	M2 <sup>f</sup>	M3 <sup>g</sup>	M4 <sup>h</sup>
Pt/CeO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.7	526	541	584	608
Pt/Ce95Nb5	0.65	504	523	561	585
Pt/CeO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.8	511	531	573	591
Pt/Nb(1.00)Ce	0.8	495	506	557	560
Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.9	598	n.d	n.d	n.d

<sup>a</sup> Pt/CeO<sub>2</sub> referencia de Pt/Ce95Nb5; <sup>b</sup> Pt/CeO<sub>2</sub> referencia de Pt/Nb(1.00)Ce;

<sup>c</sup> Determinado por ICP-AES; <sup>d</sup> n.d: no determinado; <sup>e</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O; <sup>f</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 5% CO<sub>2</sub>; <sup>g</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 7% H<sub>2</sub>; <sup>h</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 7% H<sub>2</sub> + 1% CO<sub>2</sub>.

valores de  $T_{50}$  para los catalizadores de ceria promovidos con niobia, cuando se emplea la mezcla M1, son aproximadamente 20 K inferiores a los de sus respectivas referencias. Además la Tabla 4.2 muestra la velocidad de reacción global de CO ( $r_{CO}$ ) a 523 K durante la reacción de WGS bajo las diferentes mezclas de reacción utilizadas. Allí se observa que los valores de  $r_{CO}$ , bajo el empleo de la mezcla M1, son siempre mayores para los catalizadores de Pt/Ce-Nb respecto a su catalizador de Pt/ceria de referencia.

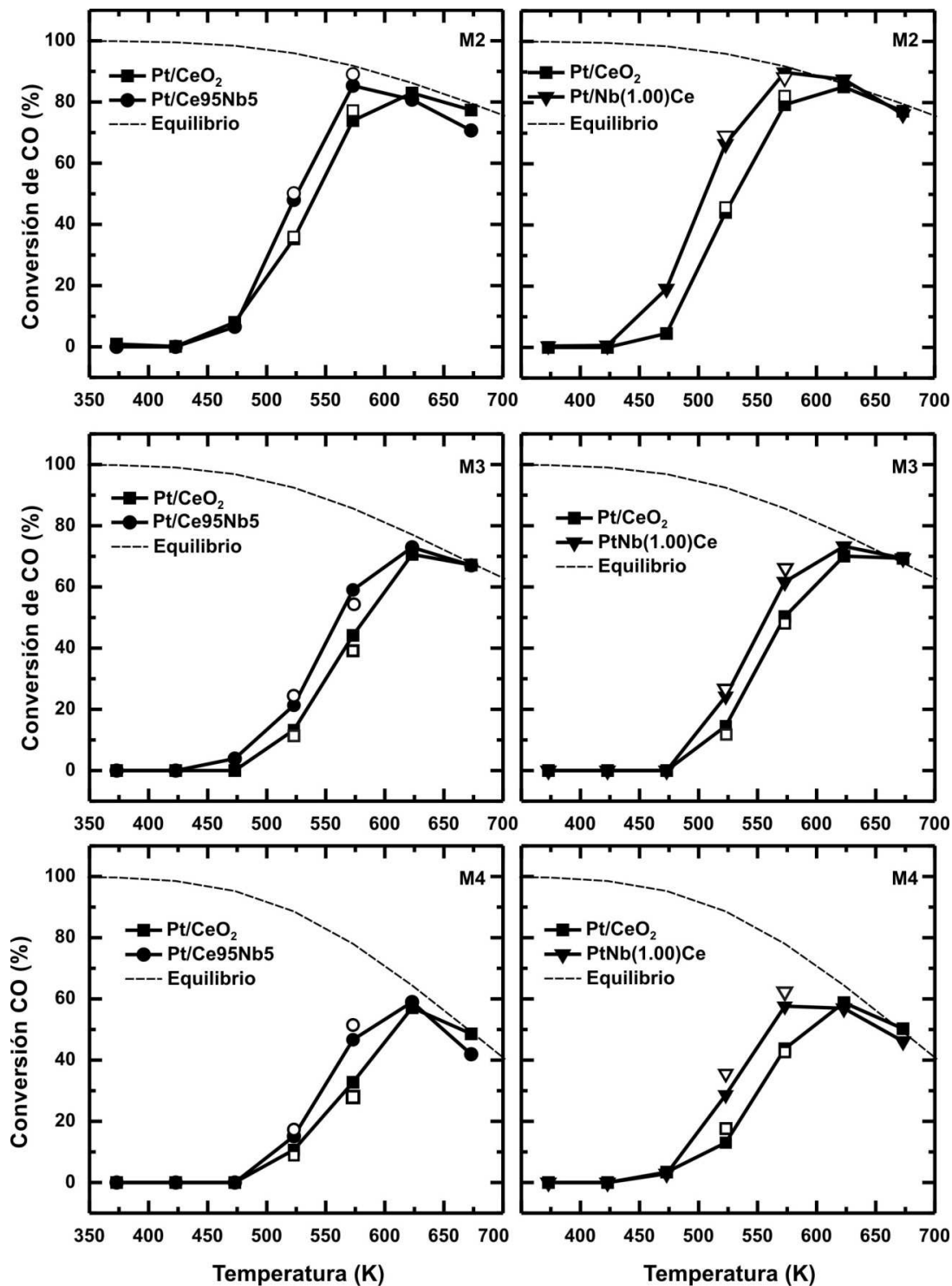
La Figura 4.3 también muestra que durante la etapa de enfriamiento, los puntos de conversión logrados fueron similares a los obtenidos durante el calentamiento, evidenciando que todos los catalizadores son estables bajo la mezcla de reacción M1 hasta 673 K.

La Figura. 4.4 exhibe los resultados de conversión de CO cuando se emplean mezclas de reactivos y productos (M2, M3 y M4). Por un lado, en todos los casos, y como es sabido, la incorporación de los productos de la reacción de WGS,  $CO_2$  y/o  $H_2$ , a la mezcla de alimentación se vio reflejada en una menor conversión de CO que la obtenida a las mismas temperaturas con mezcla M1. En otras palabras, la  $T_{50}$  para los catalizadores Pt/ $CeO_2$  de referencia se incrementó aproximadamente 20, 60 y 80 K con la incorporación de  $CO_2$  (M2),  $H_2$  (M3) y  $CO_2 + H_2$  (M4) a la mezcla de reactivos con respecto al valor obtenido con la mezcla M1 (ver Tabla 4.1). Similares incrementos de  $T_{50}$  fueron observados para los catalizadores basados en ceria y promovidos con niobia al cambiar las mezclas de reacción.

Respecto a la inclusión de  $CO_2(g)$  en la corriente de entrada, se ha sugerido en la literatura que éste puede ser causante de desactivación sobre estos sistemas a partir de su fuerte adsorción sobre la fase activa y/o el soporte [13,14]. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores modificados con niobia fueron menos afectados por la presencia de  $CO_2$  que sus respectivas referencias de Pt/ $CeO_2$ . Lo anterior se presenta principalmente sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, el cual tiene la mayor fracción superficial de Nb ( $\theta_{MS} = 0.42$ ). Así, estos resultados concuerdan con la hipótesis propuesta en cuanto a la menor basicidad superficial de los soportes de ceria modificada con niobia.

Luego, para las proporciones ensayadas, la inclusión de  $H_2$  en la alimentación tuvo un efecto más pronunciado sobre la conversión de CO que la sola incorporación de  $CO_2$ . Esto podría deberse a una posible sobre-reducción de los catalizadores al tener  $H_2$  en la corriente de entrada como lo sugirieron Zalc et al. [12].





**Figura 4.4.** Conversión de CO sobre los catalizadores de Pt soportados en función de la temperatura de reacción utilizando la mezcla: M2 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub>), M3 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 7%H<sub>2</sub>) y M4 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 1%CO<sub>2</sub> + 7%H<sub>2</sub>). Los símbolos llenos y vacíos muestran la conversión alcanzada durante el ascenso y descenso de temperatura, respectivamente. La conversión de CO en el equilibrio para la mezcla de reacción utilizada se presenta en línea de trazos.

**Tabla 4.2. Velocidad de reacción de CO ( $r_{CO}$ ) a 523 K durante la reacción de WGS bajo diferentes mezclas de alimentación para los catalizadores de Pt soportados**

Catalizador	Pt (%) <sup>c</sup>	$r_{CO}$ (mol CO min <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>4</sup>			
		M1 <sup>e</sup>	M2 <sup>f</sup>	M3 <sup>g</sup>	M4 <sup>h</sup>
Pt/CeO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.7	4.25	3.14	1.19	0.95
Pt/Ce95Nb5	0.65	6.07	4.29	1.91	1.35
Pt/CeO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.8	5.41	3.94	1.29	1.16
Pt/Nb(1.00)Ce	0.8	6.97	5.94	2.17	2.56
Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.9	0.97	n.d.	n.d.	n.d.

<sup>a</sup> Pt/CeO<sub>2</sub> referencia de Pt/Ce95Nb5; <sup>b</sup> Pt/CeO<sub>2</sub> referencia de Pt/Nb(1.00)Ce; <sup>c</sup> Determinado por ICP-AES; <sup>d</sup> n.d.: no determinado; <sup>e</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O; <sup>f</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 5% CO<sub>2</sub>; <sup>g</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 7% H<sub>2</sub>; <sup>h</sup> 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 7% H<sub>2</sub> + 1% CO<sub>2</sub>.

El efecto que puedan tener las diferentes mezclas de reacción sobre la concentración de especies superficiales en los catalizadores evaluados, y en consecuencia en la actividad catalítica exhibida por éstos, se analizará con más detalle en el Capítulo siguiente mediante experimentos *in situ* en estado estacionario monitoreados por DRIFT.

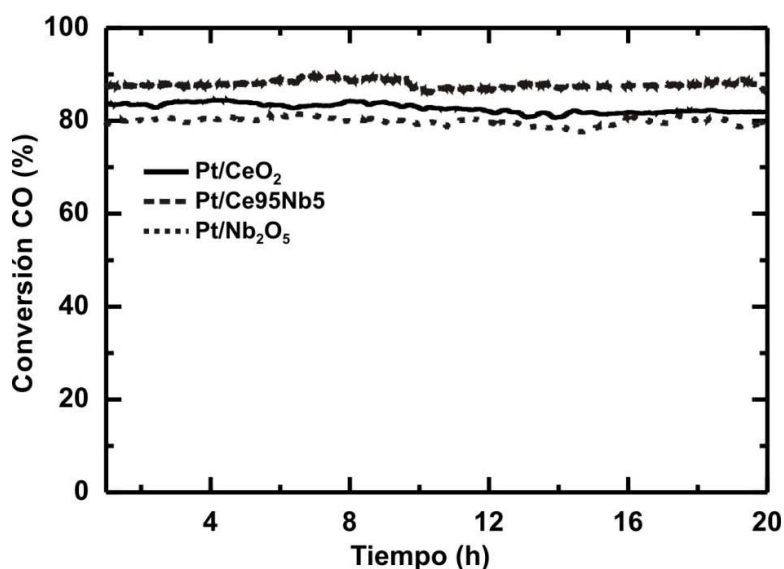
Como observación global, puede concluirse de los datos resumidos en la Tabla 4.2 que la velocidad de reacción de CO a 523 K es superior para los catalizadores basados en ceria promovidos con niobia bajo las diferentes mezclas de reacción utilizadas. Además se observa que para cada catalizador, el valor de  $r_{CO}$  decrece con la incorporación de productos de la reacción. Estas tendencias son congruentes, como es de esperar, con los valores de  $T_{50}$  reportados en la Tabla 4.1.

Se puede sugerir que el orden de actividad de los diferentes catalizadores fue indiferente al tipo de mezcla ensayada, es decir: Pt/Nb(1.00)Ce  $\approx$  Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lo que muestra un claro efecto promotor de la niobia sobre el catalizador Pt/ceria frente a la reacción de WGS.

Respecto de la estabilidad de los catalizadores, la evolución temporal de la conversión de CO sobre Pt/Ce95Nb5, Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bajo condiciones de isoconversión (aprox.  $x_{CO} \cong 85\%$ ) durante 20 h empleando la mezcla de reacción M1 a 573 K se presenta en la Figura 4.5. Resulta claro que todos estos catalizadores fueron estables durante el período ensayado. Esta conclusión se ve reforzada, y ampliada, con los valores de conversión de CO registrados durante el descenso de temperatura (símbolos vacíos en las Figs. 4.3-4.4), los cuales fueron prácticamente idénticos a los registrados durante el ascenso de la temperatura de reacción para cualquiera de los catalizadores y mezclas de alimentación evaluadas.

### 4.3.3 Determinación de la velocidad inicial de reacción ( $r_{CO}$ ) y de la energía de activación ( $E_a$ ) para la reacción de WGS

La determinación de la velocidad inicial de reacción y  $E_a$  se realizó sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5. Esto, como ya se mencionó en la sección Experimental porque estos dos catalizadores tienen prácticamente la misma carga y dispersión metálica. Esto permite evaluar claramente el efecto de la incorporación de la niobia en la formulación

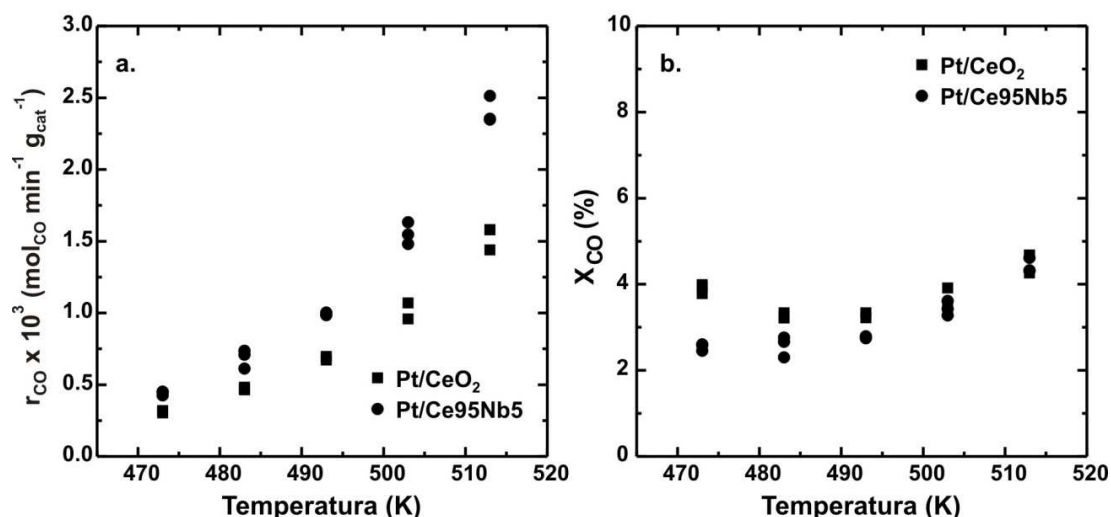


**Figura 4.5.** Conversión de CO en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de Pt soportado utilizando la mezcla M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) a 573 K. Se varió el W/F<sub>CO</sub> modificando la masa de catalizador (59, 43 y 83 mg para Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente) y manteniendo constante el flujo de gases.

del soporte frente a la actividad catalítica de los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb en la reacción de WGS.

Dicho lo anterior, en la Figura 4.6 se muestra la velocidad de reacción  $r_{CO}$  (mol CO min<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) y la conversión de CO alcanzadas sobre los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 dentro del intervalo de temperatura estudiado (473-513 K). Aquí se observa que todos los valores de conversión de CO están comprendidos en el rango de 2-5 %, es decir, se ha trabajado en condiciones diferenciales de operación.

La Tabla 4.3 exhibe los valores promedio de velocidad inicial de reacción ( $r_{CO}$ ) para ambos catalizadores a las diferentes temperaturas. En esta tabla se puede ver que a todas las temperaturas se tienen valores de  $r_{CO}$  mayores para el catalizador Pt/Ce95Nb5 respecto a Pt/ceria.



**Figura 4.6.** (a.) Valores de velocidad de reacción de CO y (b.) de conversión de CO en función de la temperatura sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5. trabajado en condiciones diferenciales de operación.

La Tabla 4.3 exhibe los valores promedio de velocidad inicial de reacción ( $r_{CO}$ ) para ambos catalizadores a las diferentes temperaturas. En esta tabla se puede ver que a todas las temperaturas se tienen valores de  $r_{CO}$  mayores para el catalizador Pt/Ce95Nb5 respecto a Pt/ceria.

La gráfica de Arrhenius para cada catalizador se muestra en la Figura 4.7 y los valores de  $E_a$  y  $A'$  (factor pre-exponencial aparente) se informan en la Tabla 4.4. Es claro que, dentro del error experimental, los valores de  $E_a$  para ambos catalizadores son indistinguibles ( $\sim 83$  KJ mol<sup>-1</sup>) y muy próximos a los reportados por otros autores (ver Tabla 4.5).

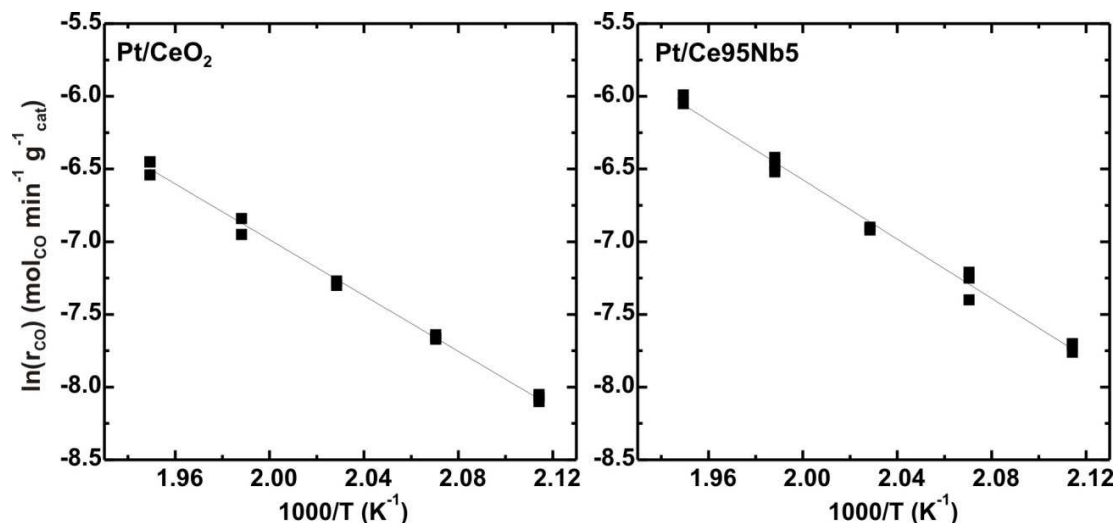
Por otra parte, y con el objetivo de comparar el desempeño de los catalizadores preparados en esta tesis con los reportados en la bibliografía, la Tabla 4.5 también resume algunos valores de velocidad inicial ( $r_{CO}$ ) y actividad intrínseca (turnover frequency de CO en

**Tabla 4.3. Velocidad inicial de reacción para la WGS ( $r_{CO} \times 10^3$ )<sup>a,b</sup>**

Catalizador	Temperatura (K)				
	473	483	493	503	513
Pt/CeO <sub>2</sub>	0.31	0.47	0.69	1.01	1.53
Pt/Ce95Nb5	0.44	0.69	0.94	1.55	2.41

<sup>a</sup> En mol CO min<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 1 atm, mezcla reaccionante: 3% CO + 3% H<sub>2</sub>O balanceada con He,  $X_{CO} < 5\%$ , rango W/F<sub>CO</sub>: 55.6-277.8 y 33.3-166.7 g h m<sup>-3</sup> para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, respectivamente.



**Figura 4.7.** Gráfica de Arrhenius para la reacción de WGS sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5. Condiciones de reacción: 1 atm, 473-513 K, mezcla 3% CO + 3% H<sub>2</sub>O balanceada con He y rango de W/F<sub>CO</sub> = 55.6-277.8 y 33.3-166.7 g h m<sup>-3</sup> para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5.

**Tabla 4.4.** Energías de activación (*E<sub>a</sub>*) y factor pre-exponencial aparente (*A'*) para la reacción de WGS<sup>a</sup>

Muestra	<i>E<sub>a</sub></i> (KJ mol <sup>-1</sup> )	<i>A'</i> × 10 <sup>5</sup> (mol CO min <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Pt/CeO <sub>2</sub>	80 ± 5	1.99 ± 0.24
Pt/Ce95Nb5	86 ± 4	10.1 ± 2.6

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: presión: 1 atm, temperatura: 473 K - 513 K, mezcla reaccionante: 3% CO + 3% H<sub>2</sub>O, W/F<sub>CO</sub> desde 55.6 hasta 277.8 g h m<sup>-3</sup> y desde 33.3 hasta 166.7 g h m<sup>-3</sup> para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, respectivamente.

base Pt superficial, TOF<sub>PtS</sub>) para la reacción de WGS sobre catalizadores de Pt soportados en ceria y ceria modificada con otros cationes a 523 K. Los catalizadores presentados en esta tabla fueron seleccionados teniendo en cuenta que las condiciones de reacción utilizadas fueran comparables a las empleadas en este trabajo de tesis. Además se incluyen los valores para Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5, aquí estudiados, extrapolados a 523 K a partir de los valores de energía de activación y factor pre-exponencial con fines comparativos.

Cabe destacar aquí que no resulta sencillo hallar valores reportados en condiciones similares de operación de la reacción de WGS, como lo marca en su revisión sobre el tema Burch [1]. Si analizamos los valores de la Tabla 4.5, se observa que los TOF<sub>PtS</sub> sobre Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 de los catalizadores de este trabajo son significativamente superiores a los reportados por otros autores [22-24]. Por lo tanto, es necesario realizar algunas observaciones antes de hacer una comparación directa de los resultados. En el caso de los

**Tabla 4.5. Actividad catalítica y energía de activación de catalizadores de Pt soportados sobre ceria o ceria modificada para la reacción de WGS**

Catalizador	Mezcla de reacción / W/F <sub>CO</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pt <sup>a</sup> (%)	FE <sup>b</sup> (%)	r <sub>CO</sub> <sup>c</sup>	TOF <sub>Pts</sub> (s <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	E <sub>a</sub> (KJ mol <sup>-1</sup> )	Ref.
Pt/CeO <sub>2</sub>	3%CO,	66	0.7 <sup>e</sup>	40	2847 <sup>f</sup>	2.46 <sup>f</sup>	80 <sup>g</sup>	(*)
Pt/Ce <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub>	3%H <sub>2</sub> O	64	0.7 <sup>e</sup>	38	4548 <sup>f</sup>	4.46 <sup>f</sup>	85 <sup>g</sup>	
Pt/Ce-Yb	3%CO,	41	0.5	40	1056	1.28	79 <sup>h</sup>	[22]
Pt/Ce-Gd	10%H <sub>2</sub> O	42	0.5	52	895	0.83	86 <sup>h</sup>	
Pt/Ce-Zr	277.8 g h m <sup>-3</sup>	27	0.5	100	863	0.42	83 <sup>h</sup>	
Pt/Ce-Mg		33	0.5	58	814	0.68	85 <sup>h</sup>	
Pt/Ce-La		50	0.5	73	778	0.52	80 <sup>h</sup>	
Pt/Ce-Ca		43	0.5	45	502	0.54	87 <sup>h</sup>	
Pt/Ce-Y		28	0.5	48	420	0.42	86 <sup>h</sup>	
Pt/Ce-Zn		20	0.5	37	107	0.14	84 <sup>h</sup>	
Pt/CeO <sub>2</sub>		8	0.5	46	527	0.55	76 <sup>h</sup>	
Pt/CeO <sub>2</sub>	3%CO,	5.6	0.6	37	55	0.06	65 <sup>i</sup>	
Pt/CeO <sub>2</sub>	10%H <sub>2</sub> O		1	22	73	0.08		
Pt/CeO <sub>2</sub>	248-1488 g h m <sup>-3</sup>		2	14	93	0.08		
Pt/CeO <sub>2</sub>	3%CO, 3% H <sub>2</sub> O,	41	0.4	37	219	0.362		[24]
Pt/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	84.2 g h m <sup>-3</sup>	73	0.4	48	297	0.374		
Pt/CeO <sub>2</sub>	6%CO,	93	1	n.d.	27		79 <sup>j</sup>	[25]
Pt/6VCeO <sub>2</sub>	1.6%CO <sub>2</sub> , 16%H <sub>2</sub> , 60%H <sub>2</sub> O, 0.4%CH <sub>4</sub> 3703 g h m <sup>-3</sup>	65	1	n.d.	75		86 <sup>j</sup>	

(\*) Esta tesis; <sup>a</sup> Composición nominal (%p/p); <sup>b</sup> Dispersión metálica; <sup>c</sup> Velocidad inicial de reacción para la WGS calculada a 523 K (cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>); <sup>d</sup> Actividad intrínseca de CO [(mol CO) (mol Pt<sub>s</sub>)<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> o s<sup>-1</sup>]; <sup>e</sup> Determinado por el análisis de ICP-AES; <sup>f</sup> Valores extrapolados a 523 K a partir de los valores calculados de E<sub>a</sub> y A'; <sup>g</sup> Condiciones de reacción especificadas en la sección Experimental de este Capítulo; <sup>h</sup> Temperatura: 453 K - 553 K, 100 mg de catalizador; <sup>i</sup> Temperatura: 523 K - 573 K, 50 mg de catalizador; <sup>j</sup> Temperatura: 473 - 583 K.

valores reportados por Kalamaras et al. [23], los mismos fueron obtenidos para conversiones de CO entre 5 y 25% por lo que corresponden a condiciones integrales de operación de su reactor, y por ende, sus valores de actividad deben ser inferiores que los

que se obtendrían en condiciones diferenciales. Por otra parte, se puede observar que las superficies específicas de los catalizadores de Pt/ceria reportados en las referencias [22] y [23] son sustancialmente inferiores a las del catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> empleado en este trabajo, siendo además, las cargas de Pt y las dispersiones similares entre los tres catalizadores (el estudiado en esta tesis, [22] y [23]). Con relación al catalizador de Pt/ceria estudiado por Vignatti et al. [24], este ha sido evaluado a una velocidad espacial menor a la utilizada en esta tesis (ver Tabla 4.5).

Por otra parte, también pueden existir otros factores que afecten la actividad catalítica como ser: la morfología del soporte, la pureza de los precursores utilizados tanto para la preparación del soporte como para la impregnación del Pt, el pretratamiento realizado, entre otras, algunas de hecho ya referenciadas a lo largo de esta tesis [26-34]. En particular, respecto a la morfología del soporte existen algunos trabajos como los publicados por los grupos de Corma [29-31] y de Bernal et al. [32,33]. En esos trabajos se propone que catalizadores de MN soportados en ceria nanoestructurada son notoriamente más activos frente a diferentes reacciones (oxidación de CO y WGS, entre otras).

Dicho esto, podemos remarcar nuevamente que surgen problemas al intentar comparar actividades reportadas en la literatura. No obstante, las diferencias halladas entre los valores de TOF<sub>Pts</sub> de los diferentes catalizadores de Pt/ceria apuntan sobre todo a que la cantidad de sitios platino superficiales no es una buena base de comparación, es decir, no es el sitio activo único. De hecho lo anterior en parte es esperable, puesto que como se ha indicado en la literatura, es generalmente aceptado que la reacción de WGS sobre catalizadores de MN soportados en óxidos reducibles operan de forma bifuncional con la participación tanto del metal como del soporte [1,2,35-49]. Sin embargo, resulta común encontrar en la literatura la comparación de estos sistemas catalíticos frente a la reacción de WGS en función de valores de actividades intrínsecas sobre la base de sitios de Pt superficial (como se muestra en la Tabla 4.5). Esto último, según las comparaciones anteriormente expuestas y lo planteado en la bibliografía, resulta incorrecto puesto que el mecanismo de reacción no está relacionado exclusivamente con los sitios Pt superficiales, tema que se discutirá más a fondo en el Capítulo 5.

Por otra parte, si la reacción ocurre en la interfaz metal-soporte, o sea en el perímetro de las partículas metálicas, los valores de TOF<sub>Pts</sub> informados en la Tabla 4.5 se verían afectados por un factor igual a  $\frac{1}{4}$  del diámetro de partícula metálica ( $dp/4$ ). Siendo el  $dp$  de estos catalizadores: 3.5, 2.9, 3.5 y 3.8 nm para este trabajo, [22], [23] y [24]

respectivamente (considerándose que las partículas de Pt son cubooctahédricas [ver Capítulo 3] y suponiendo una distribución del Pt homogénea). Así, si se estima un nuevo TOF pero solamente contabilizando los sitios Pt perimetrales,  $\text{TOF}_{\text{PtP}}$ , los resultados obtenidos indican que las diferencias entre las actividades por unidad de perímetro se mantienen.

Es posible ahora centrarse en la comparación de actividades entre los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 preparados en esta tesis, donde la única diferencia significativa es la incorporación de Nb en la formulación, con el objetivo de determinar –de ser viable- la/s razón/es por la/s que el catalizador de Pt/Ce95Nb5 es más activo que el catalizador de Pt/ceria frente a la reacción de WGS.

Cabe recordar que se determinó que la  $E_a$  es indistinguible para estos dos catalizadores. En consecuencia, se puede afirmar que es altamente probable que la incorporación de niobia a la ceria no haya producido una alteración de la barrera de activación de la etapa limitante de la velocidad de reacción (rate-determining step, *rd*s) que permita justificar la mayor actividad observada en los catalizadores de Pt soportado en los óxidos compuestos de Ce-Nb. Además, y como resultado de lo anterior, se esperaría que la relación entre los cocientes del factor pre-exponencial  $A'$  con los cocientes de los valores  $r_{\text{CO}}$  de estos dos catalizadores fueran iguales. Sin embargo, esto último no se cumple, puesto que los cocientes de  $A'$  y de  $r_{\text{CO}}$  son 5 y 1.5, respectivamente  $[(\text{Pt/Ce95Nb5})/(\text{Pt/CeO}_2)]$ . Esta discrepancia debe manejarse con extremo cuidado, ya que es común la aparición del llamado “efecto de compensación cinética”, el cual tiene su origen en errores sistemáticos debido a la linealización de la ecuación de Arrhenius, tal como ha sido extensamente estudiado por ejemplo en la referencia [50,51]. El efecto de compensación cinética afecta directamente a los valores de  $\ln(A')$  obtenidos por la linealización. Por lo tanto, es más apropiado hacer un análisis en función del cociente obtenido de los valores de  $r_{\text{CO}}$  de los dos catalizadores. De este modo, la relación encontrada entre los  $r_{\text{CO}}$ ,  $\sim 1.5$  (valor promedio entre 473 y 513 K para  $r_{\text{CO}}(\text{Pt/Ce95Nb5})/r_{\text{CO}}(\text{Pt/CeO}_2)$ ), advierte sobre modificaciones cuantitativas acerca del número de los sitios activos, en la etapa limitante.

Anteriormente se ha discutido sobre la utilidad de la normalización de las velocidades iniciales en base al número de sitios de platino superficiales ( $\text{TOF}_{\text{Pts}}$ ). Cabe mencionar aquí que los valores de dispersión se mantuvieron prácticamente constantes luego de exponer los catalizadores a la mezcla de reacción M1, y como se reportó en la



Figure 4.5 no se observa desactivación en estos sistemas catalíticos. Los valores de  $\text{TOF}_{\text{Pts}}$  en la Tabla 4.6 muestran que siempre el catalizador de Pt/Ce95Nb5 es más activo que el Pt/CeO<sub>2</sub> (con una relación promedio de ~1.7 veces mayor). Este resultado podría interpretarse de dos maneras: (1) que el platino soportado sobre estos dos catalizadores posee características o reactividades diferente entre ellos, o (2) la etapa limitante no involucra solamente átomos de Pt superficiales, es decir, que se tiene un mecanismo bifuncional con participación del soporte.

Respecto del primer punto, este supuesto parecería no ser correcto, ya que los resultados discutidos en el Capítulo 3 sugieren que el Pt soportado sobre los óxidos de ceria y óxidos compuestos de Ce-Nb poseen características similares. También se descartó la presencia de fenómenos de SMSI entre el Pt y el Nb o el Pt y la ceria en los catalizadores de Pt/Ce-Nb y Pt/CeO<sub>2</sub>. Adicionalmente, en la sección anterior se mostró que la actividad catalítica de los catalizadores Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 frente a la reacción de oxidación de CO fue idéntica sobre ambos materiales. Así, podría argumentarse también que sólo los sitios activos en el perímetro de las partículas sean activos, pero ya se ha mostrado que los  $\text{TOF}_{\text{Ptp}}$  conservarían la misma tendencia que los  $\text{TOF}_{\text{Pts}}$ , en virtud que solo los liga una factor de 1/4.

Todas estas observaciones sugieren fuertemente que no puede atribuirse la diferencia hallada entre las actividades a diferencias en la fase metálica.

En segundo lugar, es necesario analizar ahora que los sitios activos estén relacionados con el soporte. Puesto que ya se ha arguido en varios lugares de esta tesis sobre la alta actividad presentada por los catalizadores basados en óxido de cerio, es posible suponer que los sitios activos correspondientes a la *rds* se encuentran sobre la superficies de la ceria de este soporte. Por el contrario, la actividad de la niobia es muy

**Tabla 4.6. Actividad intrínseca para la WGS por mol de Pt superficial ( $\text{TOF}_{\text{Pts}}$ )<sup>a,b</sup>**

Catalizador	Pt <sup>c</sup> (%p/p)	FE <sup>d</sup> (%)	dp <sup>e</sup> (nm)	Temperatura (K)				
				473	483	493	503	513
Pt/CeO <sub>2</sub>	0.7	40	3.5	0.36	0.55	0.79	1.18	1.78
Pt/Ce95Nb5	0.65	38	3.7	0.58	0.90	1.31	2.04	3.17

<sup>a</sup> En mol CO (mol Pt<sub>s</sub>)<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, o s<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> Condiciones de reacción: 1 atm, mezcla reaccionante: 3% CO + 3% H<sub>2</sub>O balanceada con He, X<sub>CO</sub> < 5%, rango W/F<sub>CO</sub>: 55.6-277.8 y 33.3-166.7 g h m<sup>-3</sup> para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, respectivamente; <sup>c</sup> Determinado por ICP-AES

<sup>d</sup> FE: Fracción expuesta, valores tomados de la Tabla 3.3, del Capítulo 3; <sup>e</sup> dp: diámetro de partícula, valores tomados de la Tabla 3.3, del Capítulo 3.

limitada y no debería contribuir en forma significativa como sitio activo. De esta manera, la actividad intrínseca se puede calcular sobre la base de la fracción superficial de ceria expuesta de cada uno de los soportes ( $\text{TOF}_{\text{CeO}_2\text{s}}$ ), asumiendo que estos valores son la resultante de una situación promedio pseudohomogénea a nivel superficial dado que la niobia se halla altamente dispersa como fuera determinado por HRTEM en la Sección 2.3.1, Capítulo 2. Para el cálculo de los  $\text{TOF}_{\text{CeO}_2\text{s}}$  se utilizaron los valores de  $S_{\text{BET}}$  y la fracción expuesta de ceria determinada por adsorción isotérmica dinámica de  $\text{CO}_2$  por MS ( $\theta_{\text{MS}}$ , ver Tabla 2.3 Capítulo 2), y una densidad de sitios Ce en  $\text{CeO}_2(111)$  igual a 3.84 átomos de Ce/nm<sup>2</sup> (Tabla 4.7).

Al comparar los valores así calculados, se observa que aún se presenta una diferencia entre los valores de  $\text{TOF}_{\text{CeO}_2\text{s}}$  de los catalizadores Pt/Ce95Nb5 y Pt/ceria con una relación entre el primero y el segundo de aproximadamente 2 (última línea de la Tabla 4.7). Nuevamente, este resultado indica que no todos los sitios Ce del soporte están participando de la reacción. De hecho esta hipótesis ya ha sido discutida por varios autores [35,36]. Por ejemplo, Jacobs et al. [36] analizaron la importancia relativa de las áreas de soporte en las adyacencias de las partículas metálicas en catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> con cargas entre 0.5-2.5% (p/p) de Pt y con tamaño de partícula en el rango de 1-2 nm, es decir variando las densidades de partículas de Pt. La hipótesis del grupo de Davis involucra la que se presentaba una relación directa entre las distintas velocidades de descomposición existencia de movilidad superficial de especies intermediarias en una “zona de reacción” centrada en las partículas metálicas y extendida sobre el soporte. Estos autores observaron

**Tabla 4.7. Actividad intrínseca para la WGS y Absorbancia IR de Ce<sup>3+</sup>**

Catalizador	$\text{TOF}_{\text{CeO}_2\text{s}}$ [mol CO (mol Ce <sub>s</sub> ) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] <sup>a,b</sup>					Absorbancia Ce <sup>3+</sup>	
	Temperatura (K)					TRP-H <sub>2</sub>	TPR-CO
	473	483	493	503	513	(m <sup>-2</sup> CeO <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>	(m <sup>-2</sup> CeO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup>
Pt/CeO <sub>2</sub>	0.012	0.019	0.027	0.040	0.061	1.29	1.46
Pt/Ce95Nb5	0.024	0.038	0.055	0.086	0.133	3.03	2.94
Relación entre (Pt/Ce95Nb5)/ (Pt/CeO <sub>2</sub> )	1.97	2.02	2.03	2.13	2.19	2.35	2.01

<sup>a</sup> Valor de actividad intrínseca referido a Ce superficial (corregido por el valor de  $\theta_{\text{MS}}$  (0.26) para Pt/Ce95Nb5; <sup>b</sup> Condiciones de reacción: 1 atm, mezcla reaccionante: 3% CO + 3% H<sub>2</sub>O balanceada con He,  $X_{\text{CO}} < 5\%$ , rango W/F<sub>CO</sub>: 55.6-277.8 y 33.3-166.7 g h m<sup>-3</sup> para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, respectivamente; <sup>c</sup> Valores reportados en la Fig. 3.26.b promediados en el rango de 473-513 K; <sup>d</sup> Valores reportados en la Fig. 3.26.d a 723 K.

de las especies formiato y la carga metálica. Esta diferencia fue explicada suponiendo que los formiatos difunden superficialmente hacia la interface metal-soporte para descomponerse. Así, propusieron que existía una zona de reacción rápida cercana a las partículas metálicas, una zona intermedia, donde la especie formiato tienen que difundir hacia el metal para reaccionar, y una zona donde las especies formiato están atrapadas y no pueden difundir hacia el metal porque están muy lejos de la partícula. Finalmente, los autores propusieron que en el caso donde la densidad superficial de partículas metálicas es baja, la superficie del catalizador estaba compuesta por las tres zonas de reacción, mientras que si dicha densidad era suficientemente elevada, solo está presente la zona de alta reactividad, y por lo tanto todos los formiatos superficiales son reactivos y se descomponen rápidamente.

Siguiendo este modelo, se puede proponer que la actividad de estos sistemas frente a la reacción de WGS dependen de la densidad de partícula metálica y del radio de acción (zona "activa") que tiene ésta sobre el soporte. Así, en función del  $d_p$  y del área superficial de cada catalizador se estimó la densidad superficial de partículas de Pt, obteniéndose los siguientes valores: 4 y 3.6 partículas de Pt por  $1000 \text{ nm}^2$  para los catalizadores Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 respectivamente. Estos valores de densidad de partículas de Pt nos permiten estimar una distancia promedio entre ellas de aproximadamente 15 nm para ambos catalizadores (por tener valores de FE y  $d_p$  muy similares). Por lo tanto, al tener prácticamente la misma densidad de partículas metálicas sobre estos dos catalizadores, no es posible explicar la diferencia entre actividades intrínsecas de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 aquí estudiados.

Finalmente, queda por analizar la posibilidad de que la mayor actividad observada en el catalizador modificado con niobia se deba a la/s modificación/es de las propiedades, individuales o combinadas de la ceria generadas a partir de la incorporación del Nb en la formulación del soporte. Tales propiedades han sido mencionadas en los capítulos previos y corresponden a las propiedades redox y ácido-base de los soportes (Capítulo 2), las que en sus magnitudes relativas se ven afectadas por la presencia del metal (ver Capítulo 3). Por lo tanto, si se supone que la etapa limitante de la velocidad de reacción es idéntica sobre ambos catalizadores (Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5, respectivamente), ya que como se mencionara con anterioridad los valores de  $E_a$  obtenidos para la WGS son indistinguibles, la relación entre los valores de  $\text{TOF}_{\text{CeO}_2\text{s}}$  se debe correlacionar con la variación del número de sitios activos. Sin embargo, no parece sencillo establecer a priori una correlación directa de

aquellas propiedades con la actividad de los catalizadores en tanto la *rds* depende del mecanismo que prevalezca, redox o asociativo. Así, la etapa limitante propuesta para el mecanismo redox ha sido la reoxidación de la ceria por el agua [1,43-48]. Mientras que la *rds* que se ha postulado para el mecanismo asociativo es la descomposición de un intermediario carbonáceo, sea esté formiato, carbonato o carboxilato [1,36,37].

Las modificaciones de las propiedades ácido-base, tanto en la disminución como en la formación preferencial de algunas especies carbonáceas sobre la superficie de la ceria cuando está promovida con niobia podría influir sobre la actividad de los catalizadores. En el Capítulo 3 (Sección 3.3.3) se mostró mediante experimentos de TPA-CO<sub>2</sub> que el catalizador Pt/Ce95Nb5 presenta cerca de 2.5 veces menos carbonatos (a temperaturas entre 473 y 523 K) respecto a la de Pt/ceria. Así, podría argumentarse que especies intermediarias tipo carbonato/carboxilato en la etapa de *rds* son menos estables en el soporte modificado con niobio, lo cual daría como resultado una actividad mayor. Sin embargo esto implicaría un cambio en la energía de activación de esta etapa elemental que se ha asumido idéntica en ambos catalizadores. Por otra parte en los capítulos precedentes también se evidenció que la niobia modifica la formación de grupos oxhidrilos sobre la superficie de los soportes oxídicos de Ce-Nb, y que estas especies pueden ser más reactivas en la formación de formiatos superficiales al interactuar los óxidos con CO (TPR-H<sub>2</sub> y CO (IR), Sección 2.3.6.2, Capítulo 2). Esto podría influir directamente en la actividad catalítica de ser el mecanismo asociativo el preponderante sobre los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb. Desafortunadamente, no es posible establecer por el momento ninguna relación semicuantitativa al respecto que de sustento a esta hipótesis.

Ahora bien, respecto a las propiedades redox, hemos probado en capítulos anteriores que la reducibilidad de la ceria es mejorada por la presencia de niobia. Por lo tanto, la mayor densidad de sitios Ce<sup>+3</sup> podría estar relacionada con la mayor actividad observada. Esta hipótesis se basa en las siguientes observaciones. Respecto al mecanismo redox se ha propuesto que el agua se disocia principalmente en los sitios del soporte reducido (Ce<sup>3+</sup>), reoxidando el soporte y produciéndose H<sub>2</sub>(g) [1,43-49]. Por su parte, en el mecanismo asociativo no se descarta que sea posible que los sitios Ce<sup>3+</sup> provean capacidad para que se formen/estabilicen intermediarios superficiales o faciliten su difusión [36-40]. Así, por ejemplo, Jacobs et al. [36-40] proponen que el incremento de la reducción de la ceria promueve la formación de grupos OH “geminales”. Tener un mayor número de estos grupos oxhidrilos repercute directamente en la cantidad de sitios capaces de formar los

intermediarios claves de reacción (formiato, carboxilo), los cuales se descomponen en presencia de agua para producir  $H_2$  y  $CO_2$  [36].

Si esto fuera así los valores de TOF basados en la densidad de sitios  $Ce^{3+}$  superficiales,  $TOF_{Ce^{3+}}$ , podrían explicar los resultados obtenidos. Sin embargo, no se cuenta actualmente con una técnica de caracterización *in situ* para determinar cuantitativamente la concentración de  $Ce^{3+}$  superficial. Las técnicas que dan información *in situ*, tales como XANES [39,40], o DRX resuelto en el tiempo [52] brindan información a nivel másico, mientras que por ejemplo, XPS *in situ* permite trabajar sólo en el orden de mbar de reactivos, lo cual podría estimar una cantidad de sitios superficiales de  $Ce^{3+}$  distinto al que posiblemente se presente bajo condiciones de reacción reales. Sin embargo, se ha mostrado en capítulos anteriores que la señal a  $2120\text{ cm}^{-1}$  asignada a la transición electrónica prohibida  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{2/7}$  puede relacionarse con la concentración (sub)superficial de  $Ce^{3+}$  y, si bien hasta el momento no se ha validado esta metodología para lograr una cuantificación de su concentración, es decir, determinar el coeficiente de absorptividad molar de esta banda, como primera aproximación resulta factible comparar las relaciones entre el cociente de los valores de  $TOF_{CeO_2s}$  con los cocientes obtenidos durante la caracterización de las propiedades redox, por ejemplo entre la absorbancia de  $Ce^{3+}$  de los experimentos de TPR- $H_2$  y -CO(IR). En la Tabla 4.7 se muestran los valores promediados de la absorbancia normalizada de  $Ce^{3+}$  entre 473 y 513 K bajo el TPR- $H_2$  y -CO a 723 K para ambos catalizadores. Es notable que empleando estos valores relativos, las relaciones encontradas fueron de 1.97 y 2.19 con  $H_2$  y CO como reductores, respectivamente. En otras palabras, estas relaciones de densidad superficial de sitios  $Ce^{3+}$  son similares a la relación entre las actividades específicas de los catalizadores,  $TOF_{CeO_2s}$ . Es decir, que preliminarmente se puede correlacionar la concentración (relativa en este caso) de sitios  $Ce^{3+}$  en la superficie del soporte, capaz de alojar por ejemplo intermediarios claves de la *rd*s, con la actividad intrínseca de estos materiales. Esta hipótesis se investigará en mayor detalle en el próximo Capítulo mediante el empleo de espectroscopia IR en estado estacionario (EE) y excitación modulada por concentración (c-MES).

#### 4.4 Conclusiones

Se evaluaron los catalizadores de Pt/ceria, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> frente a la reacción de oxidación de CO como reacción *test*. Los resultados sugieren: (1) que la *activación* de la molécula de CO por parte del Pt es indistinguible en los catalizadores

Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5, y (2) que se tiene prácticamente la misma concentración de sitios en la interface metal soporte sobre ambos catalizadores, lo cual está de acuerdo con lo propuesto en el Capítulo 3 según los resultados obtenidos de adsorción de CO (IR).

Los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb fueron evaluados frente a la reacción de WGS, utilizando diferentes mezclas reaccionantes, y se evidenció que independientemente de las condiciones de reacción el orden de actividad catalítica fue: Pt/(Nb(1.00)Ce  $\approx$  Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub> >> Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Además se observó que todos los catalizadores son estables bajo las diferentes mezclas reaccionantes utilizadas.

Se determinó que el valor de  $E_a$  para los catalizadores Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 frente a la reacción de WGS, era prácticamente indistinguible para ambos catalizadores ( $\sim 83$  kJ mol<sup>-1</sup>) -dentro del error experimental-. Este resultado sugiere que si el mecanismo de reacción de WGS es el mismo sobre los dos catalizadores, la incorporación de niobia a la ceria no produjo una modificación de la barrera de activación de la etapa limitante.

El análisis de la actividad intrínseca por moles de ceria superficial TOF<sub>CeO<sub>2s</sub></sub> fue superior para el catalizador promovido con niobia. Tal resultado advierte sobre modificaciones cuantitativas acerca del número de los sitios activos del soporte, en la etapa limitante, la cual solo puede deberse a la/s modificación/es de las propiedades, individuales o combinadas, de la ceria generadas a partir de la incorporación de niobia en la formulación del soporte. Así, se sugirió que es posible que las modificaciones estructurales y de la basicidad de la ceria al incorporarle Nb puede aumentar los sitios activos sobre el soporte de Pt/Ce-Nb, especialmente de mediar un mecanismo asociativo. Además, mediante la caracterización de los soportes y catalizadores realizada en los capítulos precedentes se sugiere que los sitios Ce<sup>3+</sup> juegan un rol preponderante en la determinación de la actividad de estos catalizadores sin importar el mecanismo de reacción predominante (redox o asociativo).

Finalmente, para hondar en la/s razón/es por las que los catalizadores Pt/Ce-Nb son más activos que el catalizador Pt/ceria, se propone en el siguiente Capítulo la evaluación de estudios *in situ* mediante DRIFT, acompañados de experimentos dinámicos c-MES.

#### 4.5 Referencias

1. R. Burch, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 5483.
2. C. Ratnasamy, J.P. Wagner, Catal. Rev. 51 (2009) 325.
3. N.E. Amadeo, M.A. Laborde, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995) 949.

4. A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *Catal. Today* 123 (2007) 224.
5. O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, *Catal. Today* 137 (2008) 29.
6. I.D. González, R.M. Navarro, W. Wen, N. Marinkovic, J.A. Rodríguez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 149 (2010) 372.
7. J.A. Francesconi, M.C. Mussati, P.A. Aguirre, *J. Power Sources* 173 (2007) 467.
8. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.* 4 (2003) 215.
9. T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva I. Mitov, *Appl. Catal. A Gen.* 202 (2000) 91.
10. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
11. W. Ruettinger, X.S. Liu, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 135.
12. J.M. Zalc, V. Sokolovskii, D.G. Loffler, *J. Catal.* 206 (2002) 169.
13. X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 69.
14. W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 2285.
15. U. Oran, D. Uner, *Appl. Catal. B, Environ.* 54 (2004) 183.
16. A.D. Allian, K. Takanahe, K.L. Furdala, X. Hao, T.J. Truex, J. Cai, C. Buda, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4498.
17. M.M.V.M. Souza, N.F.P. Ribeiro, M. Schmal, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 425.
18. C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, *J. Catal.* 141 (1993) 1.
19. C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, *J. Catal.* 141 (1993) 9.
20. C. Li, Y.X. Chen, W.Z. Li, Q. Xin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 77 (1993) 217.
21. T. Jin, T. Okuhara, G.J. Mains, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3310.
22. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ionnides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.
23. C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 279 (2011) 287.
24. C.I. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguía, T.F. Garetto, *Catal. Today* 171 (2011) 297.
25. Duarte de Farias, P. Bargiela, M.G. Rocha, M.A. Fraga, *J. Catal.* 260 (2008) 93.
26. I.D. González, R.M. Navarro, W. Wen, N. Marinkovic, J.A. Rodríguez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 149 (2010) 372.
27. T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal B Environ.* 15 (1998) 107.
28. M. Boaro, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 272.
29. J. Guzman, S. Carrettin, J.C. Fierro-Gonzales, Y. Hao, B.C. Gates, A. Corma, *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl. 44 (2005) 4778.
30. S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J.M.López, V.F. Puentes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 2538.
  31. J. Guzman, S. Carrettin, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2005) 3286.
  32. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* 50 (1999) 175.
  33. S. Bernal, J.J. Calvino, J.M. Gatica, C. Larese, C. López-Cartes, J.A. Pérez-Omil, *J. Catal.* 169 (1997) 510.
  34. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. A Gen.* 298 (2006) 127.
  35. C.M. Kalamaras, I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11595.
  36. G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 333 (2007) 192.
  37. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10398.
  38. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 252 (2003) 107.
  39. G. Jacobs, S. Khalid, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 268 (2004) 255.
  40. G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499.
  41. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71.
  42. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
  43. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, *Appl. Catal. A Gen.* 289 (2005) 104.
  44. F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.* 252 (2007) 18.
  45. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, *Catal. Today* 126 (2007) 143.
  46. F.C. Meunier, G. Yablonsky, D. Reid, S.O. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, M. Lazman, *Catal. Today* 138 (2008) 216.
  47. F.C. Meunier, *Catal. Today* 155 (2010) 164.
  48. R. Burch, A. Goguet, F.C. Meunier, *Appl. Catal. A Gen.* 409–410 (2011) 3.
  49. C. M. Kalamaras, D. D. Dionysiou, A. M. Efstathiou, *ACS Catal.* 2 (2012) 2729.



50. P.J. Barrie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 318.
51. P.J. Barrie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 327.
52. M.J. Vecchiatti, *Catalizadores de Oro y de Platino Soportados en Óxidos Mixtos de Ce-Ga para la Purificación de Hidrógeno por la Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2013.

# Capítulo 5

---

Estudio por espectroscopia DRIFT del  
mecanismo de la reacción de  
desplazamiento del gas de agua sobre  
catalizadores de Pt/ceria modificada con  
niobio

## 5.1 Introducción

En el Capítulo anterior se observó que los catalizadores de Pt promovidos con niobia son más activos frente a la reacción de WGS que el catalizador de Pt soportado sobre ceria pura, sin importar la mezcla reaccionante utilizada. También se determinó que los catalizadores Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5 tienen la misma energía de activación para esta reacción. Este último resultado sugiere que si el mecanismo de reacción de WGS es el mismo en ambos catalizadores, la incorporación de la niobia no altera la barrera de activación de la etapa limitante. La diferencia entre los valores de  $\text{TOF}_{\text{Pts}}$  (TOF en base a platino superficial) obtenidos para Pt/Ce95Nb5 y Pt/ceria sugirió que dicha etapa limitante no involucra átomos de Pt superficiales aislados, sino que se está en presencia de una modificación cuantitativa del número de los sitios activos, relacionados a la superficie del soporte ( $\text{TOF}_{\text{CeO}_2\text{s}}$ ). Sobre la base de los datos de reducibilidad mejorada de los catalizadores modificados con niobia respecto a la ceria pura, se propuso que los sitios  $\text{Ce}^{3+}$  podrían jugar un rol preponderante en la determinación de la actividad de estos catalizadores.

En el capítulo introductorio de esta tesis se detallaron los mecanismos de reacción de WGS que se han postulado en la literatura, en particular se discutió sobre los dos posibles mecanismos de reacción sobre sistemas catalíticos de MN soportados en óxido de cerio: i) el mecanismo redox, y ii) el mecanismo asociativo (vía formiato, carboxilo o carbonato/carboxilato) [1-3]. La propuesta de estos mecanismos de reacción se ha basado principalmente en estudios realizados *in situ* u *operando* utilizando técnicas como DRIFT [3-8], XANES [7], SSITKA-DRIFT (análisis cinético del transitorio isotópico en estado estacionario seguido por DRIFT) [9-17], SSITKA-MS [3,4,10], y cálculos de química computacional [18-20]. Sin embargo, aun no existe consenso en la literatura sobre cuál o cuáles son los mecanismos predominantes sobre estos sistemas. Esto lleva a plantear la necesidad de realizar estudios detallados de caracterización en modo *in situ*. El objetivo principal de esos estudios es ganar información sobre posibles intermediarios y mecanismos de reacción que se estén presentando sobre los catalizadores de Pt/ceria y Pt/Ce-Nb con el fin último de encontrar correlaciones entre su estructura y reactividad.

En nuestro grupo de INTEC se viene empleando la espectroscopia infrarroja para estudiar mecanismos de reacción en sus diferentes modos: transmisión, reflexión total atenuada (ATR) y reflectancia difusa (DRIFT). En el caso de DRIFT, se utiliza una celda reactor calefaccionada de flujo pasante que asemeja un reactor de flujo pistón, donde se puede estudiar el catalizador bajo condiciones reales de reacción (composición de

reactivos, temperatura y presión). Más aún, es posible realizar estudios en transitorio mediante cambios rápidos de reactivos tomando espectros resueltos en el tiempo para registrar la evolución de especies adsorbidas. Adicionalmente, se ha desarrollado en nuestro grupo la metodología conocida como Espectroscopia de Excitación Modulada por concentración de los reactivos (*c-MES, concentration-modulation excitation spectroscopy*) seguida por DRIFT para investigar intermediarios y mecanismos de reacción [21]. Esta metodología, se basa en el trabajo pionero de Baurcht y Fringeli [22] donde un sistema en estado estacionario (EE) es perturbado mediante la variación periódica de un parámetro (o estímulo) externo cuidadosamente elegido, tal como la temperatura, presión, o concentración de un reactivo. Por lo tanto, todas las especies del sistema que son afectadas por este parámetro, también cambiarán periódicamente con la misma frecuencia pero con un desplazamiento en la fase, mientras que las señales de especies que no son afectadas por el estímulo permanecerán estáticas. Así, experimentos de *c-MES* monitoreados por espectroscopia IR bajo condiciones reales de reacción, es decir en modo *operando*, tienen el potencial de detectar selectivamente especies directamente involucradas en una reacción (posibles intermediarias de reacción). Esto último se logra mediante la técnica de detección sensible a la fase (PSD, phase-sensitive detection). Detalles de esta técnica se pueden hallar en la Sección A1.8.2.1 del Anexo 1) [23-27].

En el presente Capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante experimentos realizados empleando espectroscopia infrarroja en modo DRIFT para evaluar los intermediarios de reacción superficial en el conjunto de catalizadores objetos de esta tesis y su rol en el mecanismo de reacción. En particular se realizaron experimentos *in situ* monitoreados por DRIFT en estado estacionario (EE), en transitorios resueltos en el tiempo y experimentos de modulación utilizando la metodología *c-MES-PSD*.

## 5.2 Experimental

Los diferentes experimentos se realizaron sobre el siguiente conjunto de muestras: Pt/CeO<sub>2</sub> (referencia de los soportes coprecipitados), Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Pt/Nb(1.00)Ce.

### 5.2.1 Experimentos en estado estacionario

Se realizaron estudios mediante DRIFT en estado estacionario bajo condiciones de reacción de WGS similares a las utilizadas en las medidas de actividad catalítica presentadas en el Capítulo anterior de esta tesis. Se cargaron 50 mg de cada catalizador en forma de

polvo en la celda DRIFT, los cuales fueron activados *in situ* con la siguiente secuencia: (1) calentamiento bajo flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) desde temperatura ambiente hasta 623 K (10 K min<sup>-1</sup>), manteniéndolo a esta temperatura por 30 min, (2) flujo de He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) durante 30 min (623 K) y (3) enfriamiento bajo flujo de He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) hasta 423 K. Luego se alimentó la mezcla reaccionante (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) y la temperatura se incrementó con escalones de 50 K, de 30 min de duración, hasta 623 K (rampa de calentamiento de 5 K min<sup>-1</sup> entre escalones). Posteriormente se enfrió la celda hasta 523 K bajo la mezcla reaccionante y se mantuvo 30 min a esta última temperatura. Se colectaron espectros IR cada 5 min, con un promedio de 100 scans y una resolución instrumental de 4 cm<sup>-1</sup>. También se registraron espectros con una resolución instrumental de 0.5 cm<sup>-1</sup> para lograr diferenciar las señales rotovibratorias del CO gaseoso [ $\nu(\text{CO}) = 2170\text{-}2116 \text{ cm}^{-1}$ ] de la banda de Ce<sup>3+</sup> [ $2127 \text{ cm}^{-1}$ ] y de Pt-CO [ $\nu(\text{CO}) = 2150\text{-}1950 \text{ cm}^{-1}$ ].

La celda de DRIFT se conectó a un sistema de distribución de gases mediante una válvula de conmutación electrónica de 10 vías (VICI-Valco Instruments), sincronizada con el espectrómetro FTIR (ver Anexo 1). Todos los caudales de gases utilizados fueron ajustados mediante controladores de flujo másico. Las mezclas de reacción utilizadas en estos experimentos, como ya se mencionó, presentaron la misma composición que aquellas de los ensayos de desempeño catalítico: 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O (M1), 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 5% CO<sub>2</sub> (M2), 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 7% H<sub>2</sub> (M3), y 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 1% CO<sub>2</sub> + 7% H<sub>2</sub> (M4) con balance de He para obtener siempre un caudal total de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. El agua se incorporó a la corriente gaseosa mediante un sistema saturador/condensador de vidrio, operado a 290 y 295 K para la mezcla M1 y el resto de las mezclas, respectivamente. En el Anexo 1, Sección A.1.8.2 se presenta en detalle el equipamiento utilizado para estos experimentos.

### **5.2.2 Experimentos dinámicos: espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES) y transitorios**

Se realizaron estudios de la reacción de WGS mediante experimentos transitorios y de c-MES por DRIFT. En esta última se empleó el sistema experimental y la metodología desarrollada en el grupo de INTEC [21]. Se realizaron dos tipos de experimentos modulados variando la concentración de los gases a la entrada de la celda DRIFT: (i) se conmutó entre una corriente de CO(1%)/He y otra de H<sub>2</sub>O(2%)/He y (ii) se conmutó entre la mezcla de reacción M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) y He puro. Las conmutaciones entre las corrientes gaseosas se realizaron en tres frecuencias ( $\omega$ ) de: 8.3, 4.2 y 1.7 mHz (períodos de 2, 4 y 10 min

respectivamente). El sistema empleado asegura que el intercambio del 98% de la composición de la atmósfera gaseosa ocurre en menos de 30 s. En los ciclos de 8.3, 4.2 y 1.7 mHz se tomaron 62, 125 y 312 espectros, promediando 5 scans por espectro a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El primero de los experimentos donde se conmutó entre una corriente de CO(1%)/He a una de H<sub>2</sub>O(2%)/He, se analizan principalmente los estados transitorios obtenidos, promediando los ciclos realizados para los períodos de 10 y 4 min. El segundo de los experimentos, donde se conmutó de la mezcla M1 a He se analizan los resultados obtenidos mediante el uso de la metodología c-MES-PSD (detalles de esta técnica en Anexo 1, Sección 1.8.2.1). El caudal fue  $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  para cualquiera de las corrientes gaseosas y se emplearon 50 mg de catalizador, pretratados dentro de la celda como se describió en la sección anterior.

### 5.3 Resultados y discusión

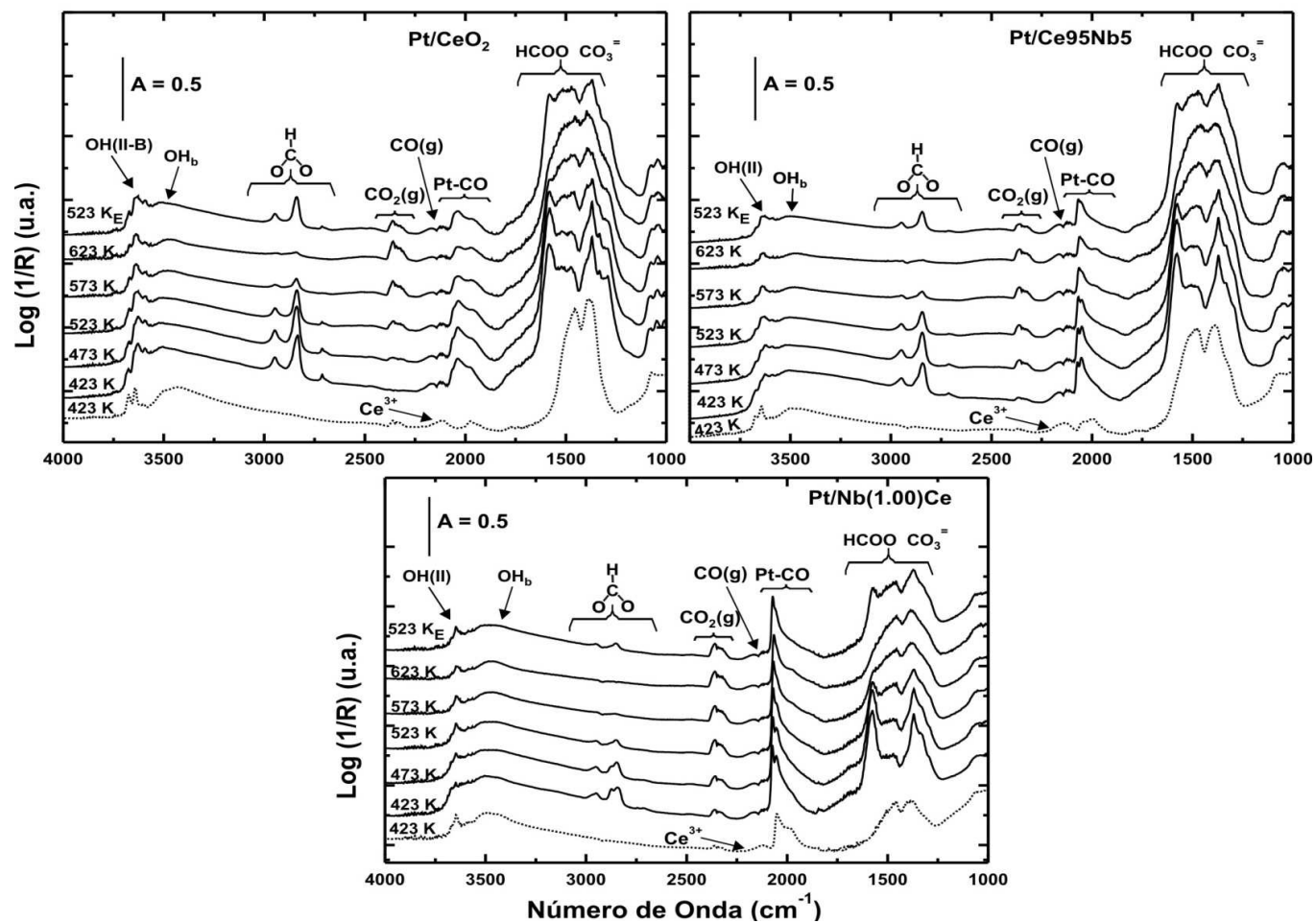
#### 5.3.1 Resultados de los experimentos en estado estacionario

##### *Mezcla de Reacción M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O)*

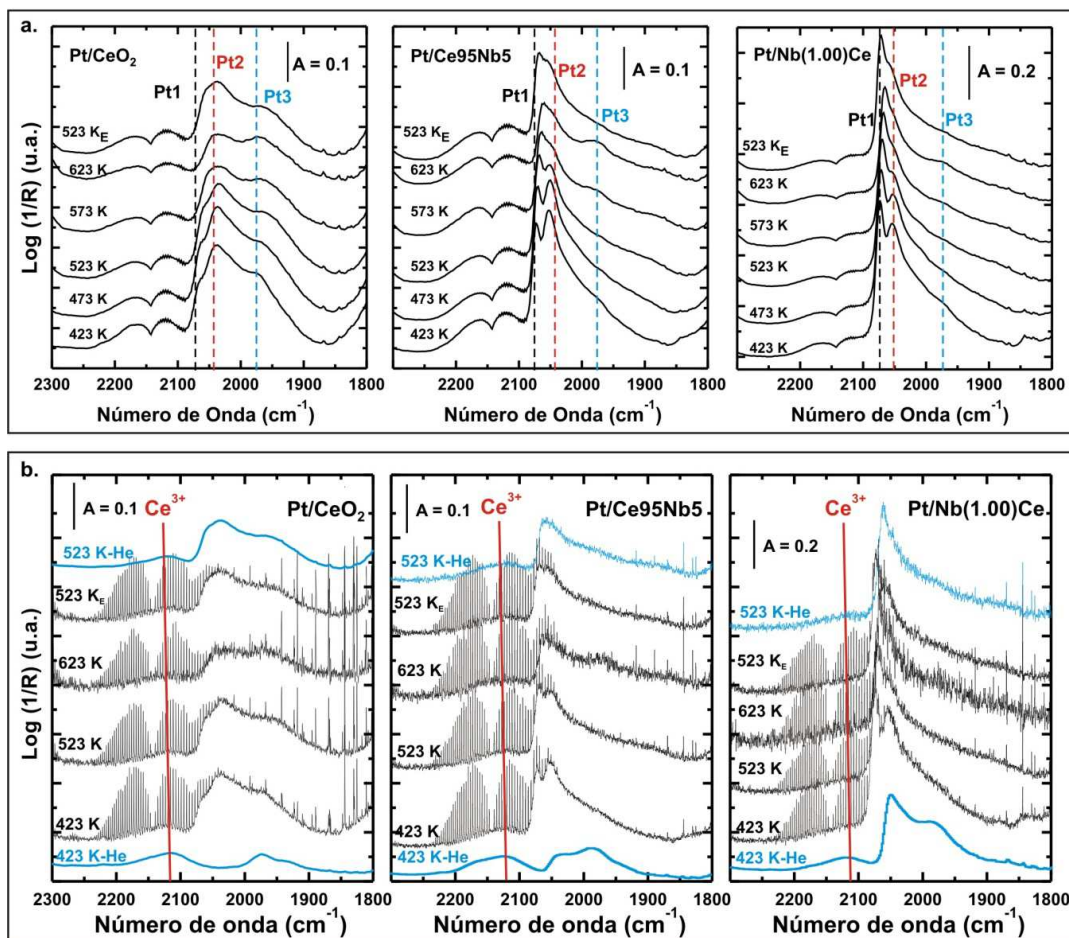
En la Figura 5.1 se muestran los espectros para cada catalizador evaluado, en orden ascendente: (i) a 423 K bajo flujo de He luego del pretratamiento de activación, (ii) luego de permanecer 30 min a cada una de las temperaturas bajo la mezcla M1, entre 423 y 623 K, y (iii) luego de disminuir la temperatura hasta 523 K bajo reacción.

Los espectros IR de los catalizadores pre-reducidos (líneas punteadas) presentan bandas correspondientes a la señal de Ce<sup>3+</sup> ( $2120\text{ cm}^{-1}$ ) producido por el tratamiento de reducción, y bandas residuales de CO adsorbido en Pt [ $2150\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$ ], carbonatos y grupos oxhidrilos sobre ceria y niobia según corresponda a cada material, ya descritos en los Capítulos 2 y 3.

Al introducir la mezcla de reacción en la celda a 423 K se observan varios cambios significativos en los espectros. En primer lugar, se registra el surgimiento de las señales características de CO adsorbido sobre las partículas de platino. En la Figura 5.2 se presenta un detalle de los espectros en la región de Pt-CO [ $2300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ] a dos resoluciones diferentes: 4 y  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . Se observan las mismas bandas de Pt-CO, ya asignadas durante las experiencias de adsorción de CO (IR) sobre los diferentes catalizadores a 298 K (Capítulo 3, Sección 3.3.2), denominadas Pt1, Pt2 y Pt3. Todas estas señales disminuyen su intensidad al aumentar la temperatura, debido al menor cubrimiento esperado a mayores temperaturas (las evoluciones registradas para las bandas de Pt1, Pt2 y Pt3 son similares a las observadas



**Figura 5.1.** Espectros DRIFT en función de la temperatura de reacción luego de 30 min bajo flujo de la alimentación M1 (1%CO + 2% $\text{H}_2\text{O}$ ) sobre los catalizadores. Con (E) se indica el espectro bajo condiciones de reacción a 523 K luego del enfriamiento. En línea de puntos se presentan los espectros a 423 K luego del pretratamiento de activación.



**Figura 5.2.** Detalle de los espectros de DRIFT en función de la temperatura luego de 30 min bajo flujo de mezcla de reacción M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para diferentes resoluciones de adquisición: (a.) 4  $\text{cm}^{-1}$  y (b.) 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . Con (E) se indica el espectro bajo condiciones de reacción a 523 K durante el enfriamiento y con He (líneas celeste) se muestran los espectros luego de purgar la celda con He antes y después de la reacción. Pt1 (2170  $\text{cm}^{-1}$ ), Pt2 (2050  $\text{cm}^{-1}$ ) y Pt3 (1970  $\text{cm}^{-1}$ ) fueron asignadas previamente (Capítulo 3, Sección 3.3.2).

durante los TPR-CO en el Capítulo 3). Es importante notar también en esta región espectral, que durante la reacción a las distintas temperaturas ensayadas aún se encuentra presente la banda correspondiente a la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  que puede apreciarse claramente en los espectros adquiridos a una resolución de 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . Este resultado muestra, a simple vista, que durante la reacción de WGS los catalizadores se encuentran parcialmente reducidos

Después de la exposición de los catalizadores a la mezcla de reacción, se incrementa la intensidad de las bandas de especies OH, debido a la presencia de agua en la mezcla reaccionante. En Pt/CeO<sub>2</sub> se pueden diferenciar las señales correspondientes a las especies OH tipo OH(II-B), OH(II) y OH<sub>b</sub>. Por su parte, sobre los catalizadores de Pt/Ce-Nb se distinguen las bandas correspondientes a: Nb-OH, OH<sub>b</sub>, OH(II-B) y OH(II-A-Nb).



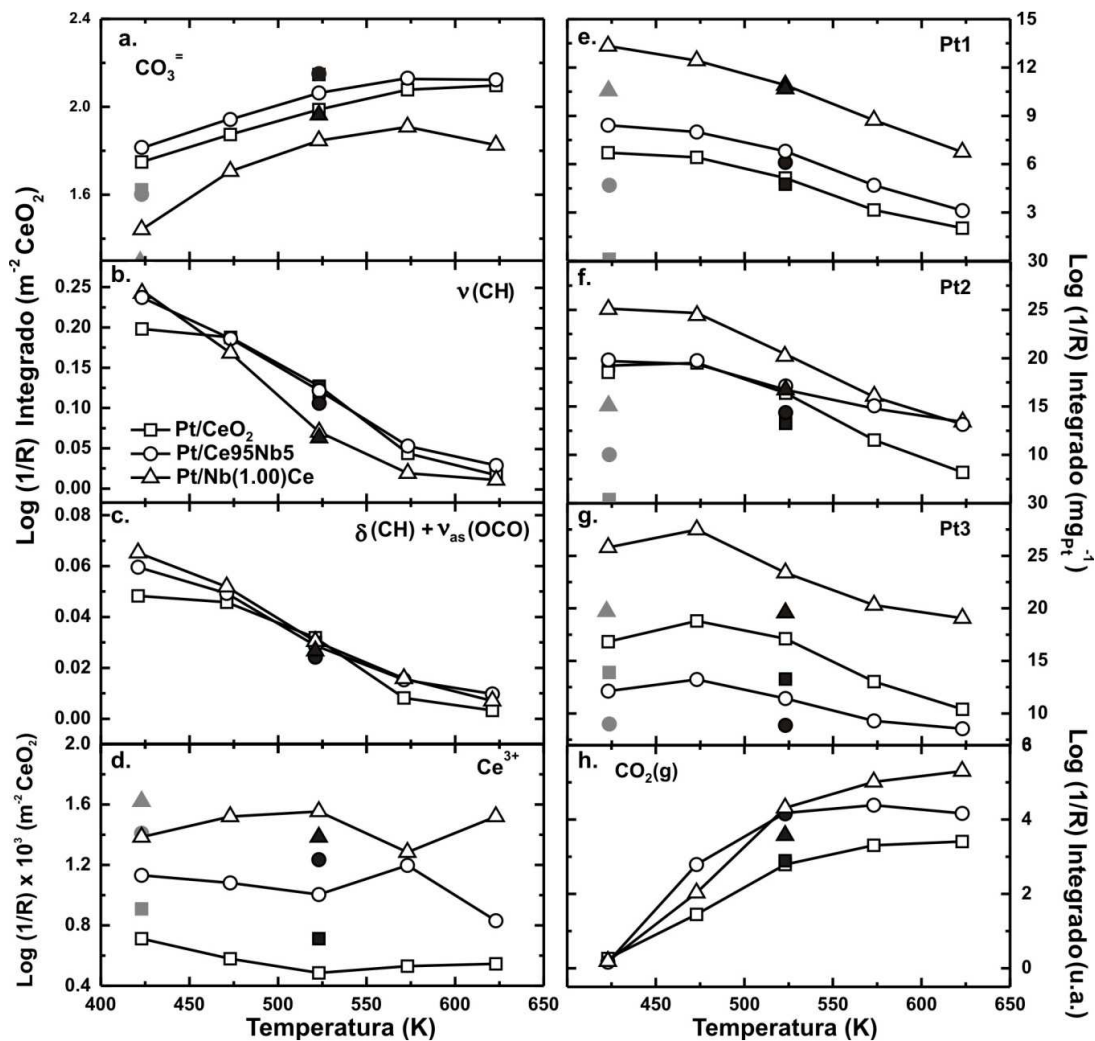
Por otra parte, desde 423 K (Fig. 5.1) se observa el surgimiento de señales correspondientes a especies formiatos superficiales:  $\nu(\text{CH}) = 2830\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ , combinación  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH}) = 2930\text{-}2960 \text{ cm}^{-1}$ , y combinación  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH}) = 2730\text{-}2710 \text{ cm}^{-1}$  en la zona 3000 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ ; y  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1590\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}) = 1370 \text{ cm}^{-1}$ , y  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) = 1270\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$  en la zona 1800-1100  $\text{cm}^{-1}$  [28-43]. Estas bandas corresponden a diferentes grupos formiato, probablemente formiatos puenteado (br-HCOO), bidentado (b-HCOO) y monodentado (m-HCOO), aunque debido a la alta superposición de estas señales con las de los grupos carbonatos, por el momento se tratan en forma global siguiendo las bandas en la región 3000 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ , puesto que éstas no poseen contribuciones espectrales de otras especies.

También, sobre todos los catalizadores se registró la formación de grupos carbonato en la superficie de la ceria (como ya fuera demostrado en los capítulos anteriores). Las bandas observadas pueden ser asignadas principalmente a especies carbonato monodentado y/o polidentado a ca. 1510 y 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, se registra la presencia de dióxido de carbono en la fase gas [2340 -2360  $\text{cm}^{-1}$ ] producto del avance de la conversión de la reacción de WGS.

En la Figura 5.3 se muestran las evoluciones térmicas de las principales especies detectadas: carbonatos ( $\text{CO}_3^-$ ), formiatos (HCOO),  $\text{Ce}^{3+}$ , Pt-CO (Pt1, Pt2 y Pt3) y  $\text{CO}_2(\text{g})$  durante la reacción de WGS con la mezcla M1. Para el seguimiento de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  se emplearon los espectros adquiridos a resolución de 0.5  $\text{cm}^{-1}$  para separar la contribución del CO en la fase gas, y se muestra es la intensidad a 2120  $\text{cm}^{-1}$ .

Para facilitar la comparación, las intensidades integradas de las especies asociadas al óxido de cerio, formiato, carbonato y  $\text{Ce}^{3+}$  fueron normalizadas por la fracción superficial de  $\text{CeO}_2$  ( $\theta_{\text{MS}}$ ) en cada catalizador. Por su parte las especies Pt1, Pt2 y Pt3 fueron normalizadas por la carga de Pt en cada catalizador (Tabla 3.1), y finalmente la intensidad de  $\text{CO}_2(\text{g})$  fue corregida sustrayendo la señal registrada antes de incluir la mezcla de reacción en la celda.

La Figura 5.3 muestra que la intensidad de  $\text{CO}_2(\text{g})$  sigue aproximadamente el aumento de la conversión con la temperatura reportado en el capítulo anterior, siendo el orden de evolución el siguiente:  $\text{Pt}/\text{Nb}(1.00)\text{Ce} \approx \text{Pt}/\text{Ce}95\text{Nb}5 > \text{Pt}/\text{CeO}_2$ . Las señales de las especies CO adsorbidas sobre platino decaen al aumentar la temperatura (la señal de Pt3 se incrementa levemente al inicio y luego disminuye), y esto se debe a la disminución del



**Figura 5.3.** Evolución térmica del  $\log(1/R)$  corregido (como indican en cada caso las unidades) de diferentes especies durante la reacción bajo la mezcla M1 (símbolos vacíos) y posteriormente al bajar la temperatura a 523 K (símbolos llenos). Los símbolos grises muestran la absorbancia previa a la entrada de la mezcla reaccionante. Las bandas analizadas corresponden a:  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^-$  [ $1537\text{-}1392\text{ cm}^{-1}$ ],  $\nu(\text{CH})$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ( $2945\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2120\text{ cm}^{-1}$ ), Pt1 ( $2170\text{ cm}^{-1}$ ), Pt2 ( $2040\text{ cm}^{-1}$ ), Pt3 ( $1950\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2(\text{g})$  [ $2340\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ ].

cubrimiento CO con la temperatura. Puede notarse también que las intensidades normalizadas para cada catalizador sigue el mismo orden que se exhibió durante la adsorción de CO (IR) (ver Capítulo 3, Sección 3.3.2):  $\text{Pt/Nb}(1.00)\text{Ce} > \text{Pt/CeO}_2 \geq \text{Pt/Ce95Nb5}$ .

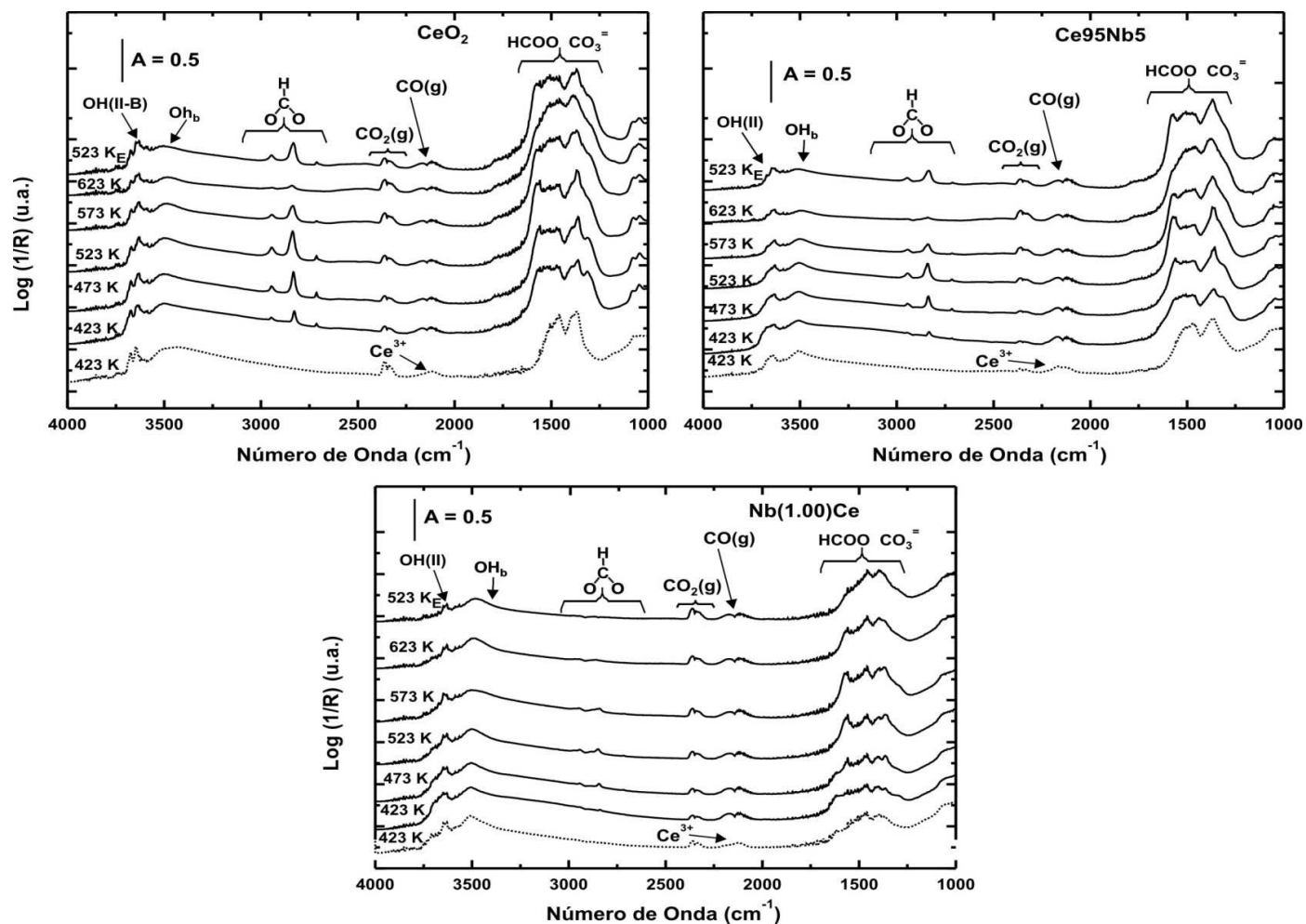
Respecto a las especies formiato (Figs. 5.3.b y c), se observa que inicialmente (423 K) su concentración superficial sigue el orden:  $\text{Pt/Nb}(1.00)\text{Ce} \approx \text{Pt/Ce95Nb5} > \text{Pt/ceria}$ . Luego, al aumentar la temperatura la concentración de los HCOO disminuye marcadamente en todos los catalizadores. Cabe resaltar que a 423 K estos catalizadores prácticamente no muestran actividad de WGS, lo cual sugiere que estos intermediarios se forman fácilmente

y acumulan en la superficie.

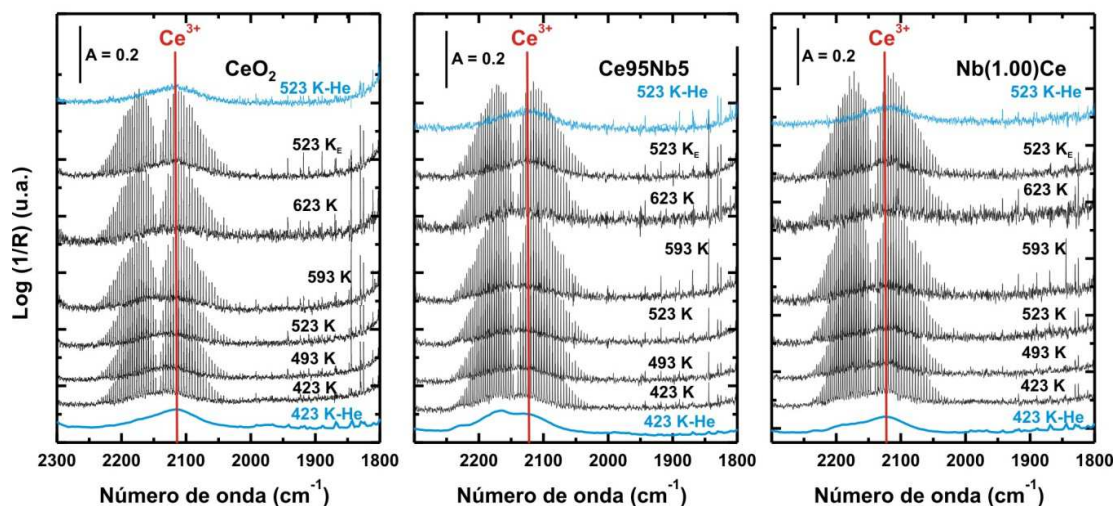
Por otra parte, al incrementar la temperatura se observa una acumulación de carbonatos superficiales, con intensidades relativas que siguen el siguiente orden: Pt/Ce95Nb5  $\approx$  Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Nb(1.00)Ce. En cuanto a la señal de Ce<sup>3+</sup>, su intensidad permanece, dentro del error experimental, aproximadamente constante en todos los catalizadores durante la reacción a las diferentes temperaturas ensayadas (Fig. 5.3.d). Además, se observa que tanto en las muestras pretratadas como bajo la mezcla reaccionante, la señal de Ce<sup>3+</sup> normalizada es más intensa para los catalizadores soportados en Ce-Nb. Este resultado indica que bajo condiciones de reacción se conserva la mayor reducibilidad de los soportes modificados con niobio en comparación con la ceria pura. Es importante destacar aquí, que la intensidad de la señal de Ce<sup>3+</sup> normalizada por superficie expuesta de CeO<sub>2</sub> (Figura 3.3 d) es en promedio 0.6 para Pt/CeO<sub>2</sub> y 1.2 para Pt/Ce95Nb5, cuyo cociente es aproximadamente 2, tal como se había discutido para la velocidad de reacción de estos catalizadores, TOF<sub>CeO<sub>2</sub>s</sub>, bajo la mezcla de reacción M1 en el Capítulo 4.

Complementariamente, se realizaron experiencias similares de reacción sobre los soportes sin metal pretratados de igual manera que los catalizadores. El objetivo principal de estos experimentos fue determinar la influencia que tiene la incorporación del Pt sobre la formación y estabilidad de las especies superficiales bajo condiciones de reacción. En la Figura 5.4 se presentan los espectros registrados bajo reacción, la Figura 5.5 muestra un detalle de la zona de Ce<sup>3+</sup> y CO(g) en espectros a resolución de 0.5 cm<sup>-1</sup>. La Figura 5.6 presenta la evolución de las señales de CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, Ce<sup>3+</sup>, CO<sub>2</sub>(g) y formiatos.

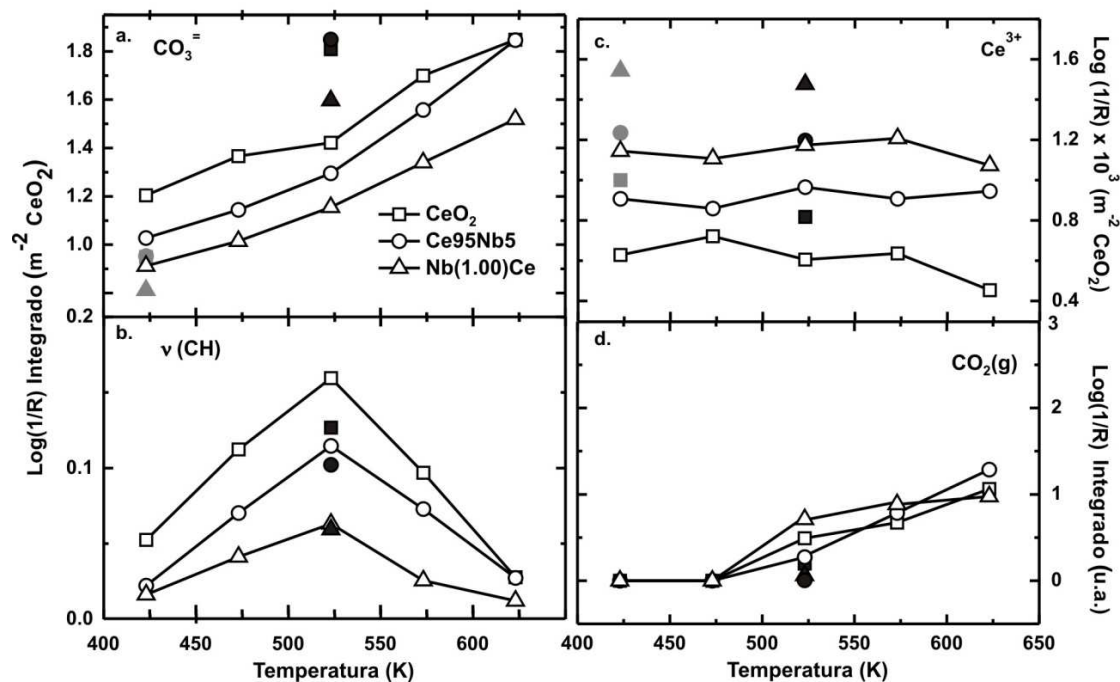
Con relación a la señal de Ce<sup>3+</sup>, se observa una disminución de su intensidad en todos los óxidos al entrar en contacto con la mezcla M1 (comparar símbolos vacíos con símbolos grises). Al incrementar la temperatura bajo reacción se ve que la banda de Ce<sup>3+</sup> permanece prácticamente constante, al igual que en los catalizadores. Además, el orden del grado de reducción sobre los soportes es: Nb(1.00)Ce > Ce95Nb5 > CeO<sub>2</sub>, el cual es también similar al registrado sobre los catalizadores. No obstante, debe notarse que el grado de reducción logrado en los soportes (sin metal) durante el pre-tratamiento es 1.3 veces menor que el presentado sobre los respectivos catalizadores. Con relación a las especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, se observa que las mismas se generan en los soportes al entrar en contacto con la mezcla reaccionante; sin embargo, en este caso también la concentración es ca. 1.2 veces menor que en los catalizadores con metal. Como ya se había resaltado en capítulos anteriores, la concentración de carbonatos disminuye en los materiales con niobia debido a



**Figura 5.4.** Espectros DRIFT en función de la temperatura de reacción luego de 30 min bajo flujo de la alimentación M1 (1%CO + 2% $\text{H}_2\text{O}$ ) sobre los soportes. Con (E) se indica el espectro bajo condiciones de reacción a 523 K luego del enfriamiento. En línea de puntos se presentan los espectros a 423 K luego del pretratamiento de activación.



**Figura 5.5.** Detalle de los espectros de DRIFT registrados con resolución  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  a distintas temperaturas durante la reacción de WGS con la mezcla M1 ( $1\% \text{CO} + 2\% \text{H}_2\text{O}$ ), y bajo flujo de He antes y después de estar bajo la mezcla reaccionante (líneas azules), en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los soportes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  y  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ .



**Figura 5.6.** Evolución térmica del  $\log(1/R)$  corregido (como indican en cada caso las unidades) de  $\nu(\text{CH})$  ( $2850 \text{ cm}^{-1}$ ) (a.) y de la señal de  $\text{Ce}_{3+}$  (b.) durante la reacción bajo la mezcla M1 (símbolos vacíos) y posteriormente al bajar la temperatura a  $523 \text{ K}$  (símbolos llenos). Los símbolos grises muestran la absorbancia previa a la entrada de la mezcla reaccionante.

su mayor acidez, el orden de concentración es:  $\text{CeO}_2 > \text{Ce}_{95}\text{Nb}_5 > \text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ .

Por el contrario, la evolución de la concentración de las especies formiato con la

temperatura de reacción fue diferente a las de los catalizadores. Sobre los soportes se observa que los formiatos incrementaron sus concentraciones desde 423 K hasta un máximo a 523 K, para luego decrecer a mayores temperaturas. Al enfriar la celda (523 K<sub>E</sub>), se recupera un cubrimiento de formiatos similar al registrado durante la etapa de calentamiento. El orden de concentración de los formiatos sobre los soportes a 523 K es: CeO<sub>2</sub> > Ce95Nb5 > Nb(1.00)Ce.

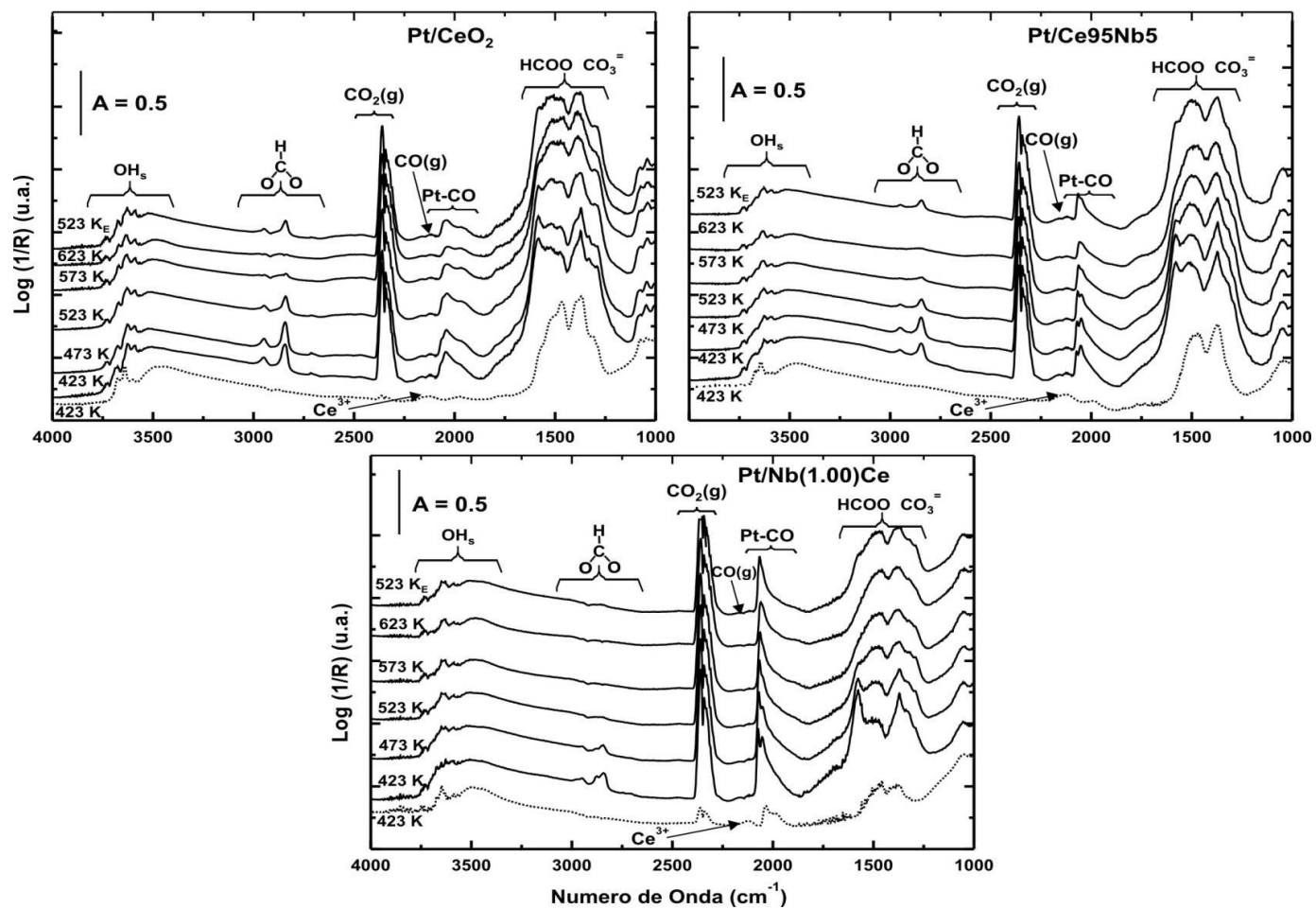
Claramente la presencia de platino disperso en la superficie de los soportes facilita tanto la formación como la descomposición de los grupos formiatos. Además, también se tiene mayor reducción de la ceria, como formación de CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sobre los soportes bajo condiciones de reacción con la presencia del metal.

### **Mezcla de Reacción M2 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub>)**

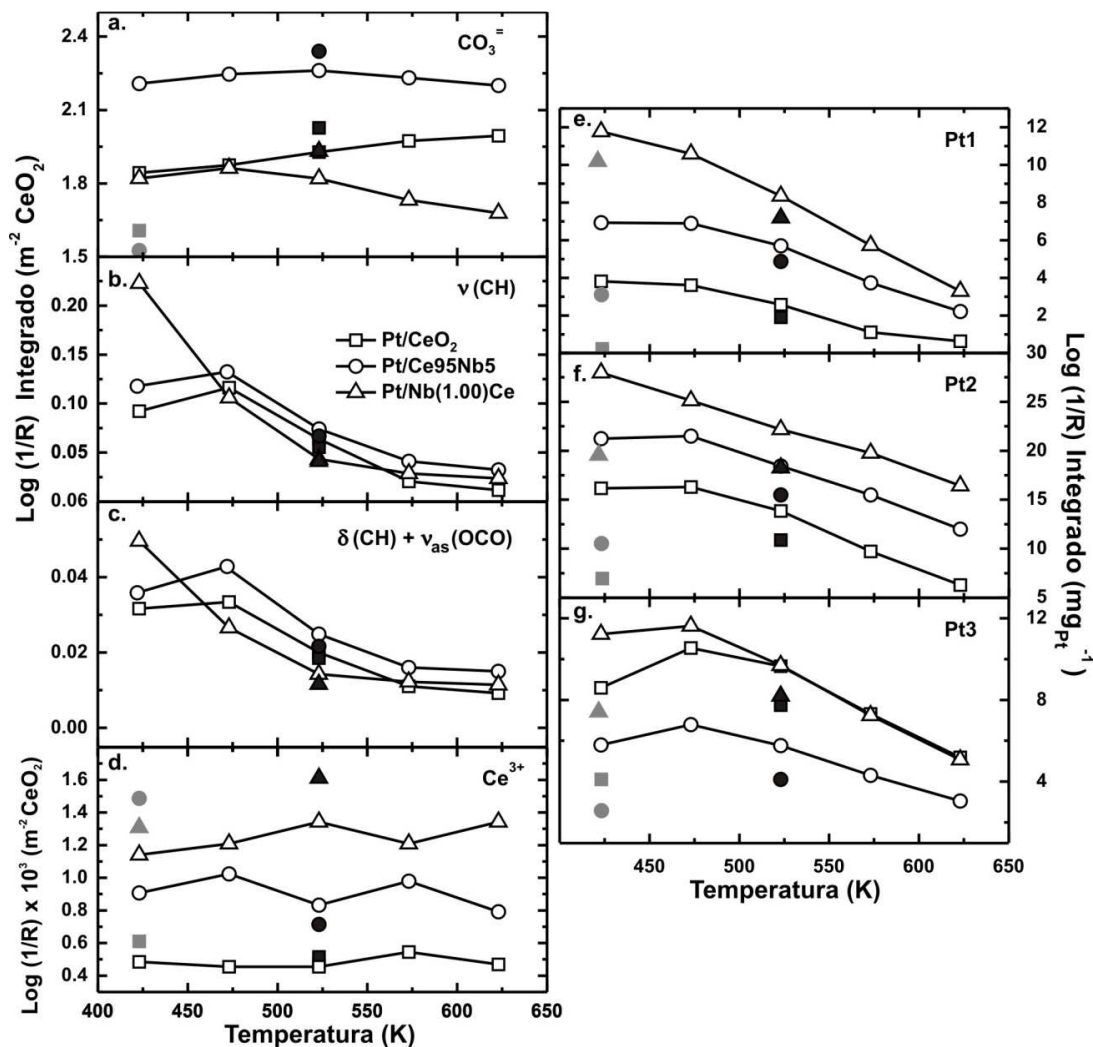
En la Figura 5.7 se muestran los espectros durante la exposición de cada catalizador a la mezcla M2. Similarmente a lo descrito antes, se forman desde la menor temperatura ensayada las especies superficiales Pt-CO, carbonatos y formiatos. La señal de CO<sub>2</sub>(g) alimentado se observa en todos los espectros y no fue posible cuantificar la evolución de la conversión al aumentar la temperatura.

En la Figura 5.8 se presentan las evoluciones térmicas de las señales seleccionadas de las especies superficiales y de Ce<sup>3+</sup>. En general se observan las mismas tendencias registradas empleando la mezcla M1. Las bandas de Pt-CO bajo la mezcla de reacción M2 mostraron una menor intensidad con respecto a la mezcla M1. Este comportamiento fue más marcado para las señales Pt1 y Pt2 sobre el catalizador Pt/ceria. De hecho el orden de absorbancia integrada para estas dos bandas bajo la mezcla M2 es: Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/Ce95Nb5 > Pt/ceria.

Con relación a la concentración de CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, es un poco mayor que durante la alimentación con M1, como era de esperar debido a la presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación. No se observa un aumento del cubrimiento de esas especies con la temperatura como en el caso de la mezcla M1, posiblemente debido a que la superficie se encuentra saturada desde el inicio de la medida. Nuevamente, se observa que la concentración de los formiatos disminuye en todos los catalizadores monotónicamente con el aumento de la temperatura. Sin embargo, su concentración fue menor con la M2 respecto a M1, en todos los catalizadores. Esto puede explicarse si se considera una competencia por los sitios superficiales de ceria entre carbonatos y formiatos.



**Figura 5.7.** Espectros DRIFT en función de la temperatura de reacción luego de 30 min bajo flujo de la alimentación M2 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub>) sobre los catalizadores. Con (E) se indica el espectro bajo condiciones de reacción a 523 K luego del enfriamiento. En línea de puntos se presentan los espectros a 423 K luego del pretratamiento de activación.



**Figura 5.8.** Evolución térmica del  $\log(1/R)$  corregido (como indican en cada caso las unidades) de diferentes especies durante la reacción bajo la mezcla M2 (símbolos vacíos) y posteriormente al bajar la temperatura a 523 K (símbolos llenos). Los símbolos grises muestran la absorbancia previa a la entrada de la mezcla reaccionante. Las bandas analizadas corresponden a:  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^-$  [ $1537\text{-}1392\text{ cm}^{-1}$ ],  $\nu(\text{CH})$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ( $2945\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sim 2120\text{ cm}^{-1}$ ), Pt1 ( $2170\text{ cm}^{-1}$ ), Pt2 ( $2040\text{ cm}^{-1}$ ), Pt3 ( $1950\text{ cm}^{-1}$ ).

Finalmente, el comportamiento de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  bajo esta condición de reacción parece ser muy similar para todos los catalizadores. Se ve que la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  disminuye un poco al entrar en contacto con la mezcla reaccionante, para luego mantenerse prácticamente constante al ir incrementándose la temperatura de reacción (en la Figura A2.7 del Anexo 2 se muestra un detalle de la zona de  $\text{Ce}^{3+}$  y Pt-CO en espectros a resolución de  $0.5\text{ cm}^{-1}$  bajo esta mezcla reaccionante sobre los diferentes catalizadores). Además, se mantiene el orden del grado de reducción observado bajo la mezcla M1:  $\text{Pt}/\text{Nb}(1.00)\text{Ce} > \text{Pt}/\text{Ce}95\text{Nb}5 > \text{Pt}/\text{CeO}_2$ . Sin embargo, dicho grado es algo menor que bajo M1. Esto puede deberse a que el  $\text{CO}_2(\text{g})$  en la corriente de entrada está reoxidando parcialmente la ceria



reducida, como se evidenció que ocurría sobre los catalizadores prereducidos durante el TPA-CO<sub>2</sub> (ver Sección 3.3.3, Capítulo 3).

### **Mezcla de Reacción M3 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 7%H<sub>2</sub>)**

En la Figura 5.9 se exhiben los espectros de los diferentes catalizadores evaluados bajo la mezcla M3, y en la Figura 5.10 se presentan las evoluciones térmicas de las principales bandas de IR con sus correspondientes asignaciones. La evolución de la concentración de CO<sub>2</sub>(g) observada en estos experimentos sigue aproximadamente al orden presentado en los experimentos bajo la mezcla reaccionante M1: Pt/Nb(1.00)Ce ≈ Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub>. Asimismo, y como era de esperar, se observó que es menor la intensidad de CO<sub>2</sub>(g) bajo esta experiencia que la alcanzada bajo M1, en buen acuerdo con la menor conversión registrada para esta condición de alimentación como fuera reportado en el Capítulo anterior.

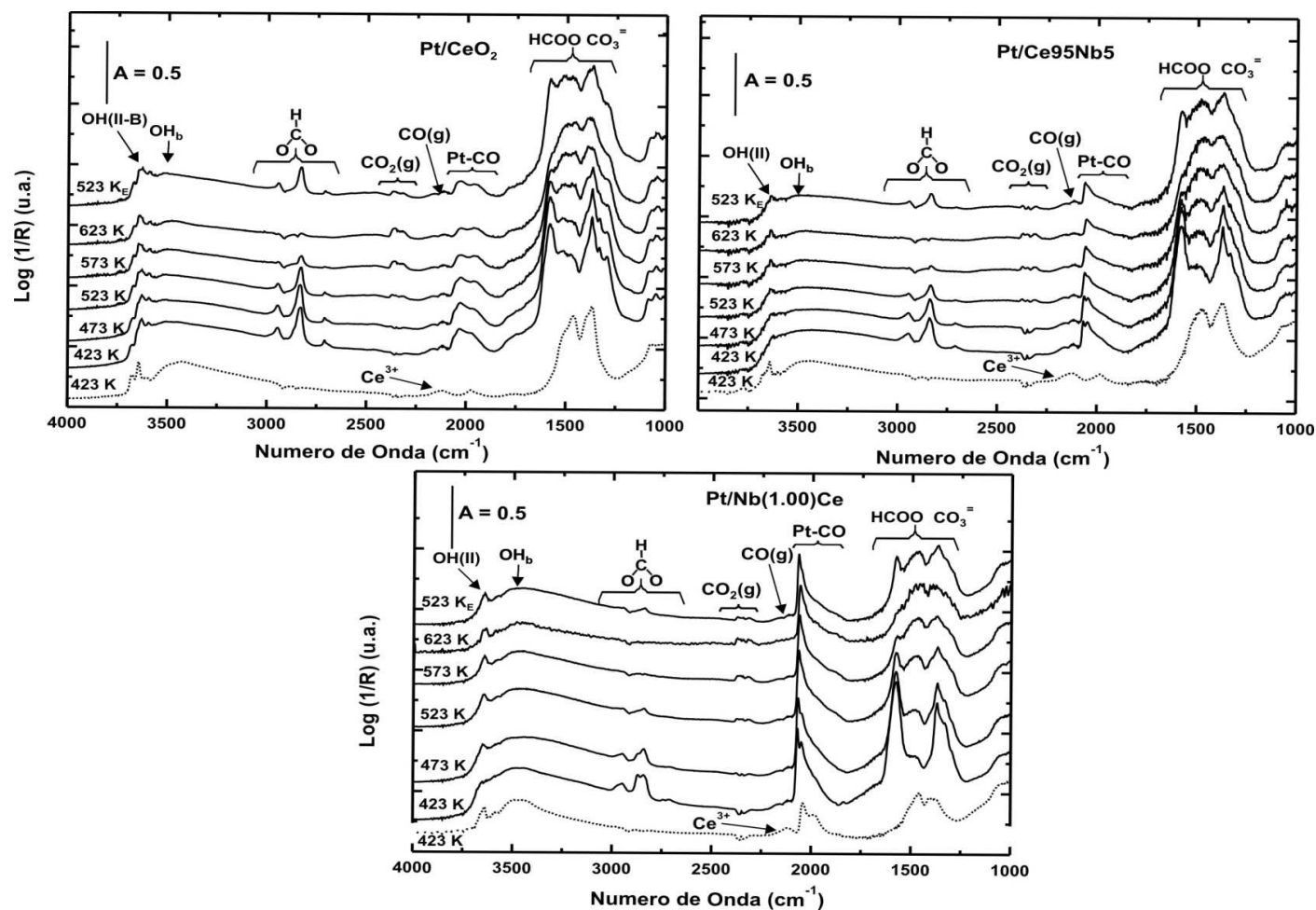
Las señales de Pt-CO registradas bajo la mezcla que contiene hidrógeno co-alimentado, son levemente más intensas que con la mezcla M1. La evolución térmica de estas señales es similar a la registrada anteriormente decrece con el incremento de la temperatura. Por su parte, el orden de la concentración de formiatos a 423 K es igual al presentado bajo M1 y M2: Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub>.

En cuanto a los grupos carbonato, se observa un incremento en la concentración superficial con la temperatura, similar a lo registrado en la mezcla M1, pero con la particularidad que para el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce sobre los 523 K la cantidad de carbonatos disminuye. Esto podría deberse a una descomposición de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> sobre este soporte inducida o asistida por una mayor reducción del mismo en presencia de H<sub>2</sub>. Este punto se discutirá más adelante.

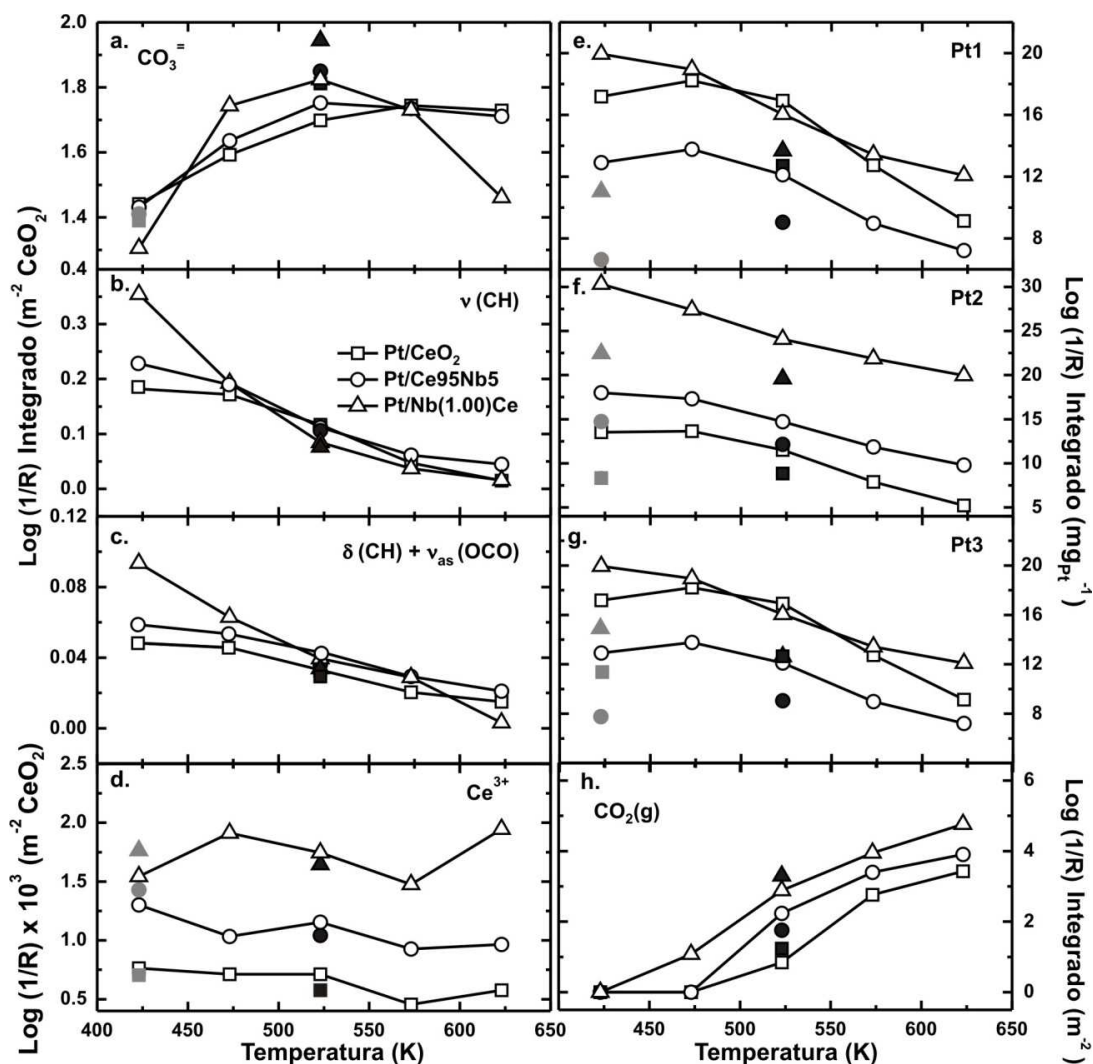
Por otra parte, la intensidad de la señal de Ce<sup>3+</sup> bajo condiciones de reacción netamente reductoras (7% H<sub>2</sub>) es algo mayor, como era de esperarse, que la registrada en M1. Finalmente, durante el aumento de la temperatura la intensidad de esta señal se mantiene prácticamente constante como en los dos casos anteriores, M1 y M2 (en la Fig. A2.8 del Anexo 2 se muestra los espectros sobre los diferentes catalizadores en la zona de Ce<sup>3+</sup> y Pt-CO en resolución de 0.5 cm<sup>-1</sup> bajo esta mezcla reaccionante).

### **Mezcla de Reacción M4 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 7%H<sub>2</sub> + 1%CO<sub>2</sub>)**

En la Figura 5.11 se muestran los espectros de los diferentes catalizadores



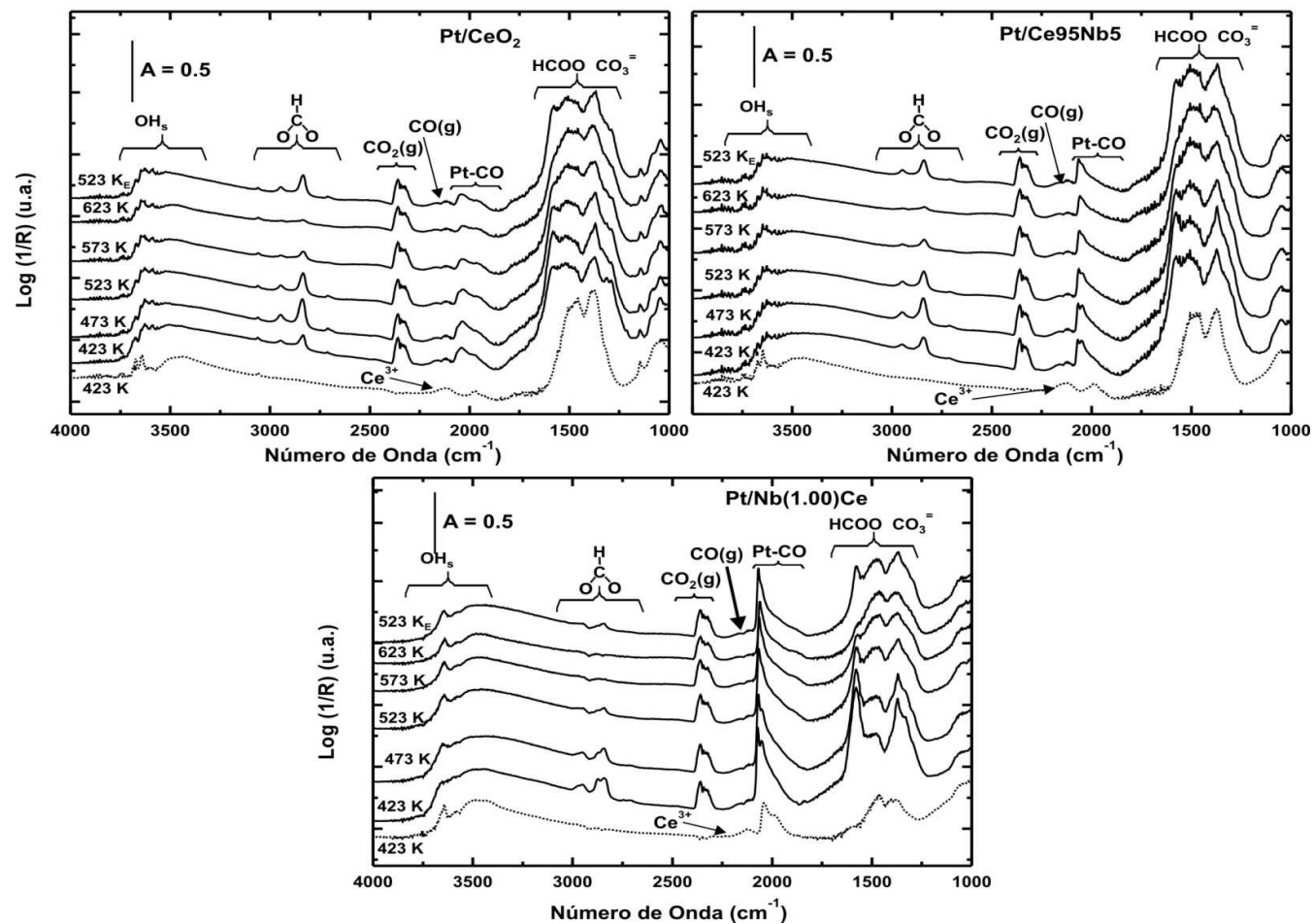
**Figura 5.9.** Espectros DRIFT en función de la temperatura de reacción luego de 30 min bajo flujo de la alimentación M3 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 7%H<sub>2</sub>) sobre los catalizadores. Con (E) se indica el espectro bajo condiciones de reacción a 523 K luego del enfriamiento. En línea de puntos se presentan los espectros a 423 K luego del pretratamiento de activación.



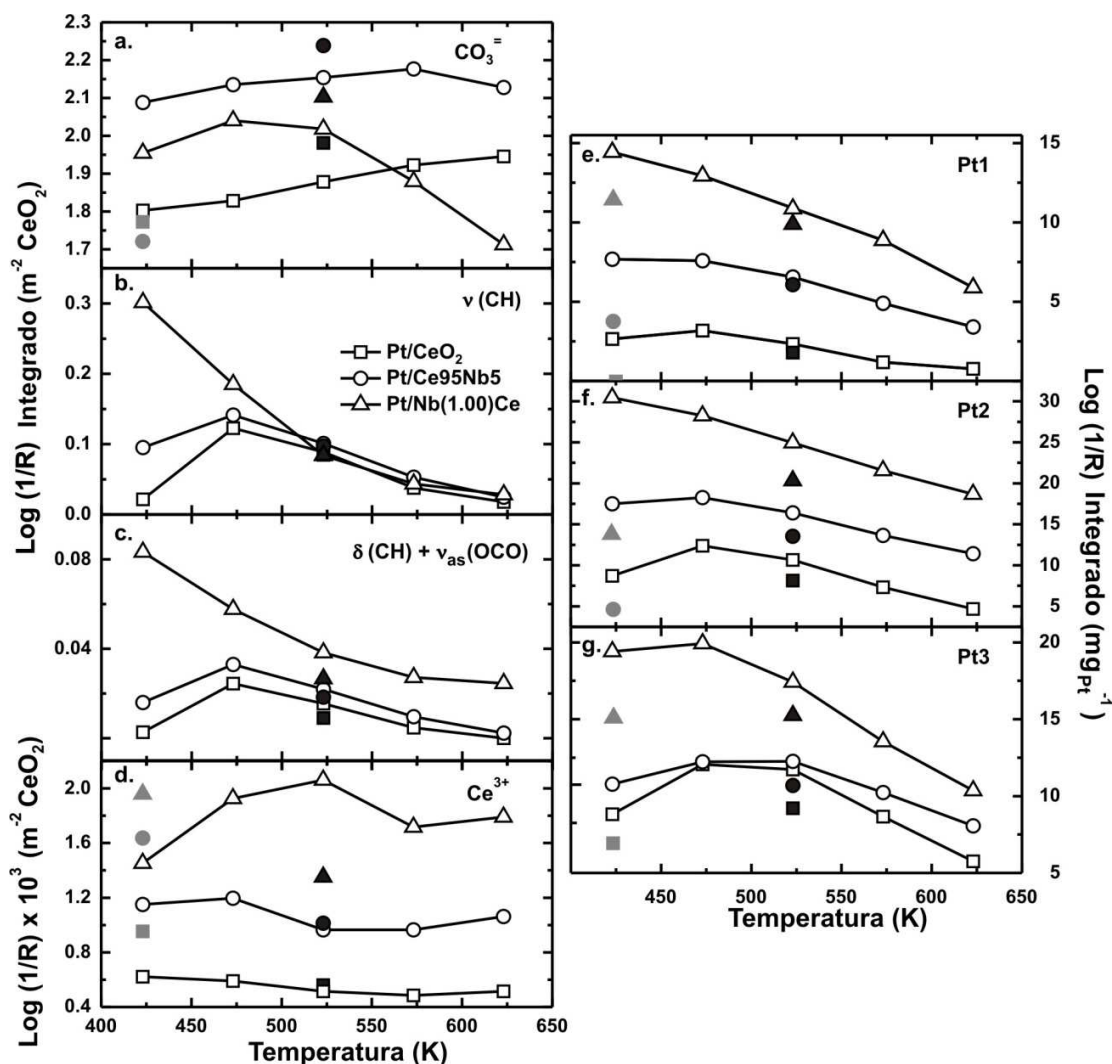
**Figura 5.10.** Evolución térmica del  $\log(1/R)$  corregido (como indican en cada caso las unidades) de diferentes especies durante la reacción bajo la mezcla M3 (símbolos vacíos) y posteriormente al bajar la temperatura a 523 K (símbolos llenos). Los símbolos grises muestran la Absorbancia de Ce<sup>3+</sup> previa a la entrada de la mezcla reaccionante. Las bandas analizadas corresponden a: a: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>=</sup> [1537-1392 cm<sup>-1</sup>], v(CH) (~2850 cm<sup>-1</sup>), δ(CH) + v<sub>as</sub>(OCO) (~2945 cm<sup>-1</sup>), Ce<sup>3+</sup> (~2120 cm<sup>-1</sup>), Pt1 (~2170 cm<sup>-1</sup>), Pt2 (~2040 cm<sup>-1</sup>), Pt3 (~1950 cm<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub>(g) [2340 -2360 cm<sup>-1</sup>].

evaluados bajo la mezcla M4, y en la Figura 5.12 se presentan las evoluciones térmicas de las principales bandas de DRIFT con sus correspondientes asignaciones para esta mezcla. Además en la Fig. A2.9 del Anexo 2 se muestran los espectros en resolución de 0.5 cm<sup>-1</sup> en la zona de Ce<sup>3+</sup> y Pt-CO bajo esta mezcla reaccionante sobre los diferentes catalizadores.

Los resultados bajo la mezcla de reacción M4 presentan similitudes con los resultados bajo M2 y M3. Se observa que es mayor la intensidad integrada de las señales



**Figura 5.11.** Espectros DRIFT en función de la temperatura de reacción luego de 30 min bajo flujo de la alimentación M4 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 1%H<sub>2</sub> + 1%CO<sub>2</sub>) sobre los catalizadores. Con (E) se indica el espectro bajo condiciones de reacción a 523 K luego del enfriamiento. En línea de puntos se presentan los espectros a 423 K luego del pretratamiento de activación.



**Figura 5.12.** Evolución térmica del  $\log(1/R)$  corregido (como indican en cada caso las unidades) de diferentes especies durante la reacción bajo la mezcla M4 (símbolos vacíos) y posteriormente al bajar la temperatura a 523 K (símbolos llenos). Los símbolos grises muestran la Absorbancia de  $\text{Ce}^{3+}$  previa a la entrada de la mezcla reaccionante. Las bandas analizadas corresponden a:  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{=}$  [ $1537\text{-}1392\text{ cm}^{-1}$ ],  $\nu(\text{CH})$  ( $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ( $\sim 2945\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sim 2120\text{ cm}^{-1}$ ), Pt1 ( $\sim 2170\text{ cm}^{-1}$ ), Pt2 ( $\sim 2040\text{ cm}^{-1}$ ), Pt3 ( $\sim 1950\text{ cm}^{-1}$ ).

Pt-CO en Pt/Nb(1.00)Ce y Pt/Ce95Nb5 respecto a la observada en M1 pero menor a la presentada bajo la mezcla M3, probablemente por contener también  $\text{CO}_2(\text{g})$  en la corriente de alimentación. Esto último además es coherente con el hecho de que este aumento es menor para la muestra Pt/ceria.

Con relación a los carbonatos, el orden de concentración es: Pt/Ce95Nb5 > Pt/Nb(1.00)Ce > Pt/CeO<sub>2</sub> entre 473 y 523 K. Por encima de 523 K, sobre la muestra Pt/Nb(1.00)Ce se registró una disminución monótona de estas especies con la temperatura.

Este comportamiento particular es similar al registrado bajo la mezcla M3 para este

último catalizador, y una vez más puede deberse a la menor estabilidad de los carbonatos sobre este soporte al contener  $H_2(g)$  la corriente de alimentación.

Respecto a las especies formiato, se observa que estas tienen un comportamiento semejante al presentado bajo la mezcla M2. Es decir, se presenta un leve aumento en la concentración de estas especies hasta 473 K y luego una caída paulatina sobre Pt/ceria y Pt/Ce95Nb5; mientras que sobre Pt/Nb(1.00)Ce, la concentración de HCOO disminuye en todas las etapas de calentamiento.

Con relación a la evolución térmica de la señal de  $Ce^{3+}$ , se ve que los catalizadores presentan un comportamiento similar al exhibido bajo las otras mezclas. Como es predecible, la inclusión de  $H_2(g)$  en la corriente de entrada se tiene mayor intensidad de estas señales que bajo la mezcla M1 y M2, pero menor que bajo M3 por tener  $CO_2(g)$ .

A continuación se resumen algunas observaciones generales de los resultados obtenidos en las experiencias de reacción de WGS en estado estacionario monitoreadas por DRIFT *in situ*.

El CO se adsorbe rápidamente sobre los sitios metálicos, Pt, y su concentración es cercana al equilibrio para cada temperatura. Se mostró que las intensidades de las señales Pt-CO y sus variaciones con la temperatura son similares a las observadas durante los experimentos de TPR-CO en el Capítulo 3. Por otra parte, el CO también se adsorbe sobre la ceria formando grupos carbonatos. Notar aquí que con las mezclas M1 y M3, que no contienen  $CO_2$  en la alimentación y, a 423 K cuando aún no hay conversión apreciable a  $CO_2$ , los carbonatos formados sólo pueden provenir directamente del  $CO(g)$ . De hecho como ya se mencionó en el Capítulo 3, el Pt *activa* y facilita el *spillover* del CO hacia el soporte, puesto que la formación de carbonatos es mayor sobre los catalizadores que sobre sus respectivos soportes bajo la mezcla M1 [44-50].

Bajo todas las mezclas reaccionantes se observaron pequeñas diferencias en las señales de Pt-CO al bajar la temperatura a 523 K después de haber estado bajo condiciones de reacción hasta 623 K (denotados en las Figs. 5.1, 5.7, 5.9 y 5.11 como 523 K<sub>E</sub>). Esto podría deberse a una leve sinterización de las partículas metálicas (la señal disminuye entre un 15-20% con respecto a la inicial a la misma temperatura). No obstante se ha mostrado en el Capítulo 4 que todos los catalizadores fueron estables en todas las condiciones de reacción empleadas. Por lo que la cantidad de sitios platino presentes serían suficientes para no afectar la velocidad de reacción global observable. De hecho, los valores de  $TOF_{Pt}$  en el Capítulo 4, no permitieron explicar las diferencias de actividad encontradas sobre los

catalizadores de Py/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5.

Con todas las mezclas empleadas y sobre todos los catalizadores se observó la formación a la menor temperatura de especies formiato superficiales, aún a temperaturas donde no se registró conversión según los datos de actividad mostrados en el Capítulo 4. La formación de estas especies está favorecida en presencia de platino, por lo cual es posible que se formen a partir de la reacción entre Pt-CO con grupos OH del soporte como fuera indicado en el Capítulo 3 y por varios autores [1,8,9]:



s: soporte (CeO<sub>2</sub>)

A su vez, la estabilidad de los grupos formiato es menor en presencia del metal en comparación con los soportes puros. Ha sido sugerido en la literatura que los grupos formiato pueden descomponerse en la interface metal-soporte mediante la ruptura del enlace C-H, dejando el átomo de H sobre el metal, que luego al asociarse a otro H se desorbe como H<sub>2</sub> molecular, y liberando dióxido de carbono [7-9]:



Por otra parte, debido a que los catalizadores se han activado mediante un tratamiento bajo flujo de H<sub>2</sub> a 673 K, los mismos se encuentran altamente reducidos antes de entrar en contacto con las mezclas de reacción. Se observó, particularmente en las mezclas M1 y M2 que no contienen H<sub>2</sub> en la alimentación, que la señal de Ce<sup>3+</sup> disminuye su intensidad al ponerse en contacto con estas mezclas. No obstante, la señal de Ce<sup>3+</sup> nunca desaparece, por el contrario se mantiene casi constante en la mayoría de los experimentos con el incremento de la temperatura de reacción. Esto indica claramente que los catalizadores están parcialmente reducidos durante la reacción, incluso en las mezclas M1 y M2 que contiene un exceso de H<sub>2</sub>O con respecto a la mezcla estequiométrica de reactivos de WGS.

En todos los catalizadores se observó que al entrar en contacto el catalizador activado con las mezclas de reacción se forman diferentes grupos OH superficiales. Esto indica que el H<sub>2</sub>O podría adsorberse y disociarse sobre sitios del soporte:



Particularmente, se han identificado grupos OH(II-B) adsorbidos sobre sitios Ce<sup>3+</sup> y grupos OH<sub>b</sub>, mientras que en los catalizadores Pt/Ce-Nb se observa la generación de especies OH(II-A-Nb), OH(II-B) y OH<sub>b</sub> conjuntamente. Resultados de cálculos por DFT empleando un sistema modelo Pt<sub>8</sub>/CeO<sub>2</sub>(111) realizados mediante una colaboración entre

nuestro grupo de INTEC y el de la Dra. Mónica Calatayud (UMPC-Paris, Francia) mostraron que la adsorción disociativa de H<sub>2</sub>O está favorecida energéticamente sobre una vacancia en la interface platino/soporte [51]. Estos resultados están en línea con los reportados por Chen et al. para catalizadores de Au<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> [18] y del grupo de Heyden [19,20] para Pt<sub>10</sub>/CeO<sub>2</sub>(111).

Con relación a los grupos carbonato, ya se mencionó que pueden formarse a partir de la adsorción de CO, pero también se registró un incremento de su cubrimiento superficial durante el aumento de la conversión con la temperatura, producto, posiblemente, de la re-adsorción de CO<sub>2</sub> sobre el soporte o como precursor de este. Asimismo, al disminuir la temperatura hasta 523 K, se registró una concentración de carbonatos mayor que la que se ve a la misma temperatura de reacción durante el calentamiento. Entonces, se puede afirmar que la acumulación registrada de grupos carbonato no desactiva los catalizadores, ya que bajo las condiciones experimentales en la que fueron ensayados todos ellos fueron estables (ver Capítulo 4).

Por otra parte, la concentración de Ce<sup>3+</sup> fue siempre mayor sobre los catalizadores de Pt/Ce-Nb respecto a Pt/CeO<sub>2</sub>, a todas las temperaturas y mezclas reaccionantes evaluadas. De hecho se tiene aproximadamente 2 veces mayor intensidad de Ce<sup>3+</sup> sobre los catalizadores de Pt/Ce95Nb5 respecto a Pt/CeO<sub>2</sub>, valor que coincide con el cociente entre los valores de TOF<sub>CeO<sub>2</sub></sub> presentados en el Capítulo 4. Este resultado, nuevamente apunta a que los sitios Ce<sup>3+</sup> juegan un rol preponderante en la determinación de la actividad de estos catalizadores. No obstante, no se registró una variación de esta señal al aumentar la temperatura bajo condiciones de reacción, es decir al aumentar la conversión, sobre ninguno de los catalizadores evaluados. Así, los sitios Ce<sup>3+</sup> superficiales podrían ser sitios capaces de formar posibles intermediarios de reacción, por ejemplo para activar la molécula de agua, pero es posible que la cupla Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> no participe activamente de la reacción. Esto último además sugeriría que el mecanismo redox no es el mecanismo preponderante sobre estos catalizadores en las condiciones aquí evaluadas. Además, tampoco se logró determinar una correlación directa entre la concentración de formiatos superficiales con la absorbancia de Ce<sup>3+</sup> bajo condiciones de reacción. Esto probablemente se deba a que la formación y descomposición de las especies formiato no sólo están relacionadas a los sitios Ce<sup>3+</sup>. En este sentido, cabe resaltar nuevamente que la cuantificación de los grupos formiato se realizó empleando las bandas  $\nu(\text{CH})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$  que no permiten discriminar entre diferentes tipos de estas especies, ya que las



señales de  $\nu_{as}(\text{OCO})$  y  $\nu_s(\text{OCO})$  de *fingerprint* [32,43] en la zona  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  se hallan fuertemente solapadas con las de los grupos carbonatos. Por lo tanto, hasta el momento no resulta posible concluir que algún tipo particular de especie formiato constituya un verdadero intermediario de reacción, y pueda así relacionarse con los sitios  $\text{Ce}^{3+}$ . Como se verá más adelante, esta dificultad puede ser superada mediante experiencias de c-MES-PSD.

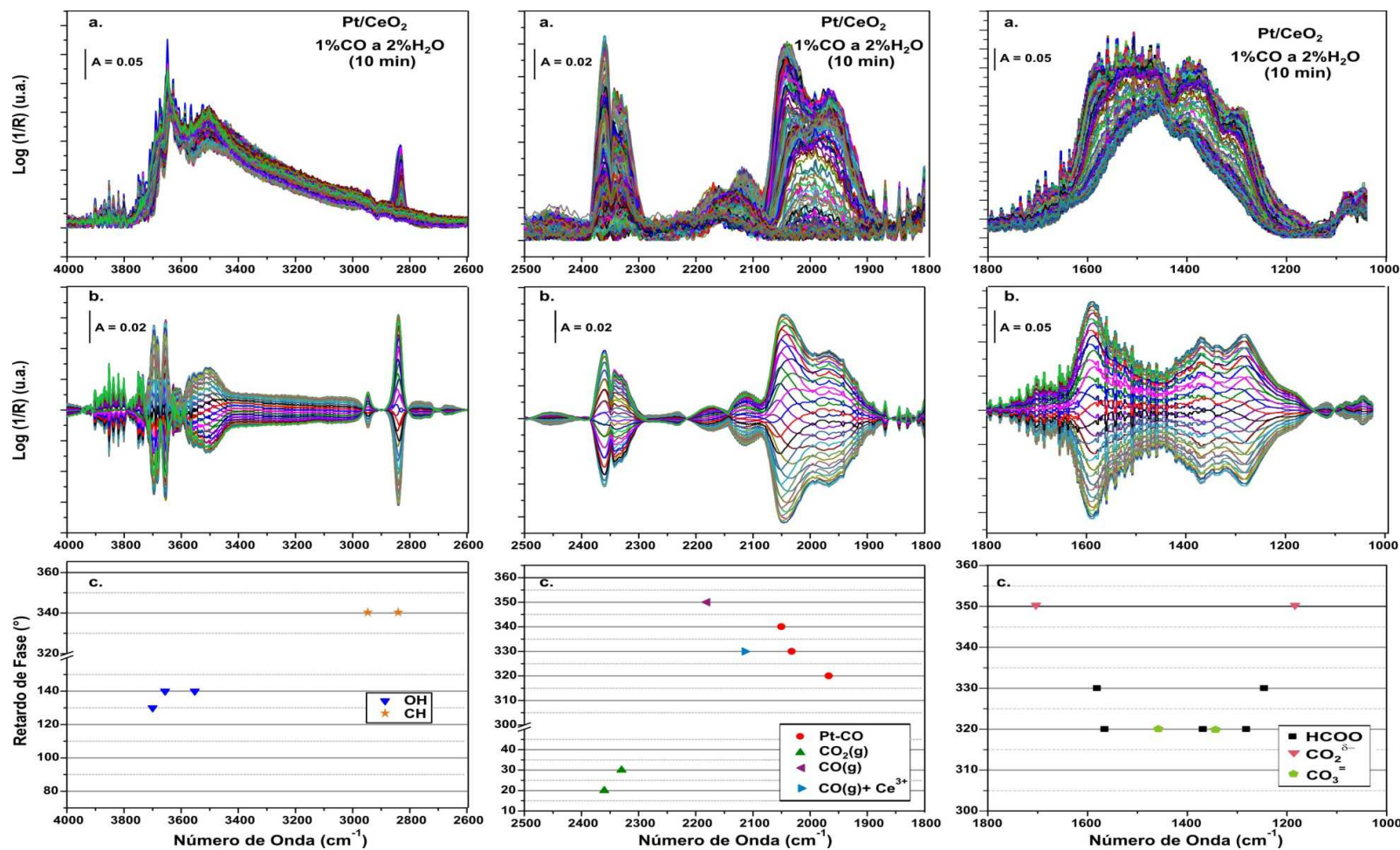
Hasta este punto, los resultados obtenidos permiten proponer que la incorporación del Pt en los catalizadores *activa* la molécula de CO para que reaccione con OH del soporte y forme especies formiato a menor temperatura que sobre los soportes sin metal. La adsorción de agua produce diferentes especies OH, y se mantiene el estadio reducido del soporte bajo condiciones de reacción. Adicionalmente, parece haber una relación entre la concentración global de especies formiato con el avance de reacción sobre todos los catalizadores. Finalmente, se sugirió que la mayor absorbancia de  $\text{Ce}^{3+}$  sobre los catalizadores Pt/Ce-Nb bajo condiciones de reacción, puede estar relacionada con la mayor actividad catalítica mostrada por los catalizadores promovidos con niobia.

A continuación se presentan los resultados de los experimentos dinámicos. Con estos experimentos se espera, como ya se mencionó previamente, ganar información que permita lograr discriminar entre especies intermediarias y espectadoras principalmente al utilizar la metodología c-MES-PSD al conmutar entre corrientes de  $\text{M1}(1\%\text{CO}+2\%\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{He}$  y  $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , y en particular al evaluar los estados transitorios en esta última conmutación.

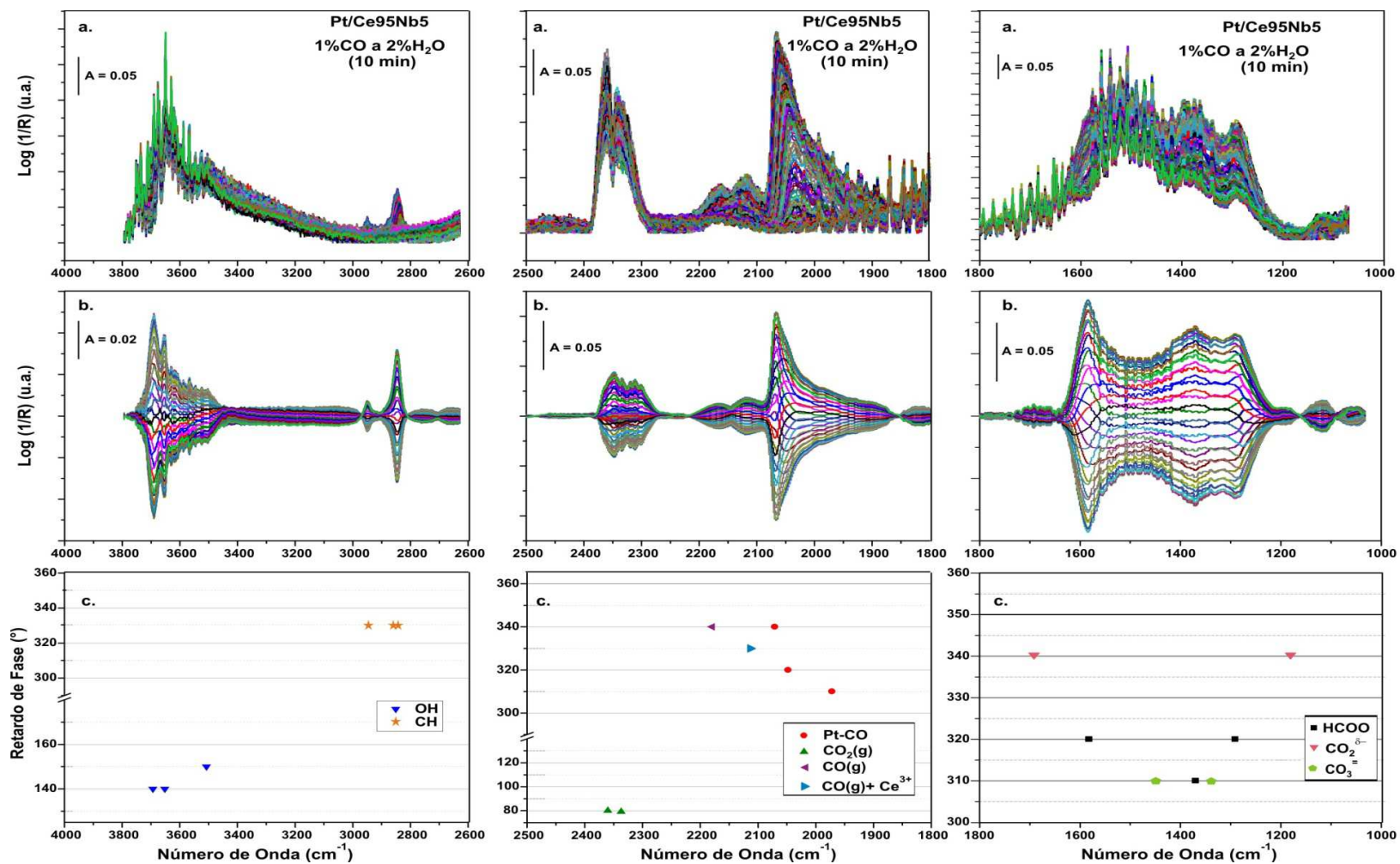
### 5.3.2 Resultados y discusión de los experimentos dinámicos: Espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES) y transitorios

#### 5.3.2.1 Conmutación entre $\text{CO}(1\%)/\text{He}$ y $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{He}$

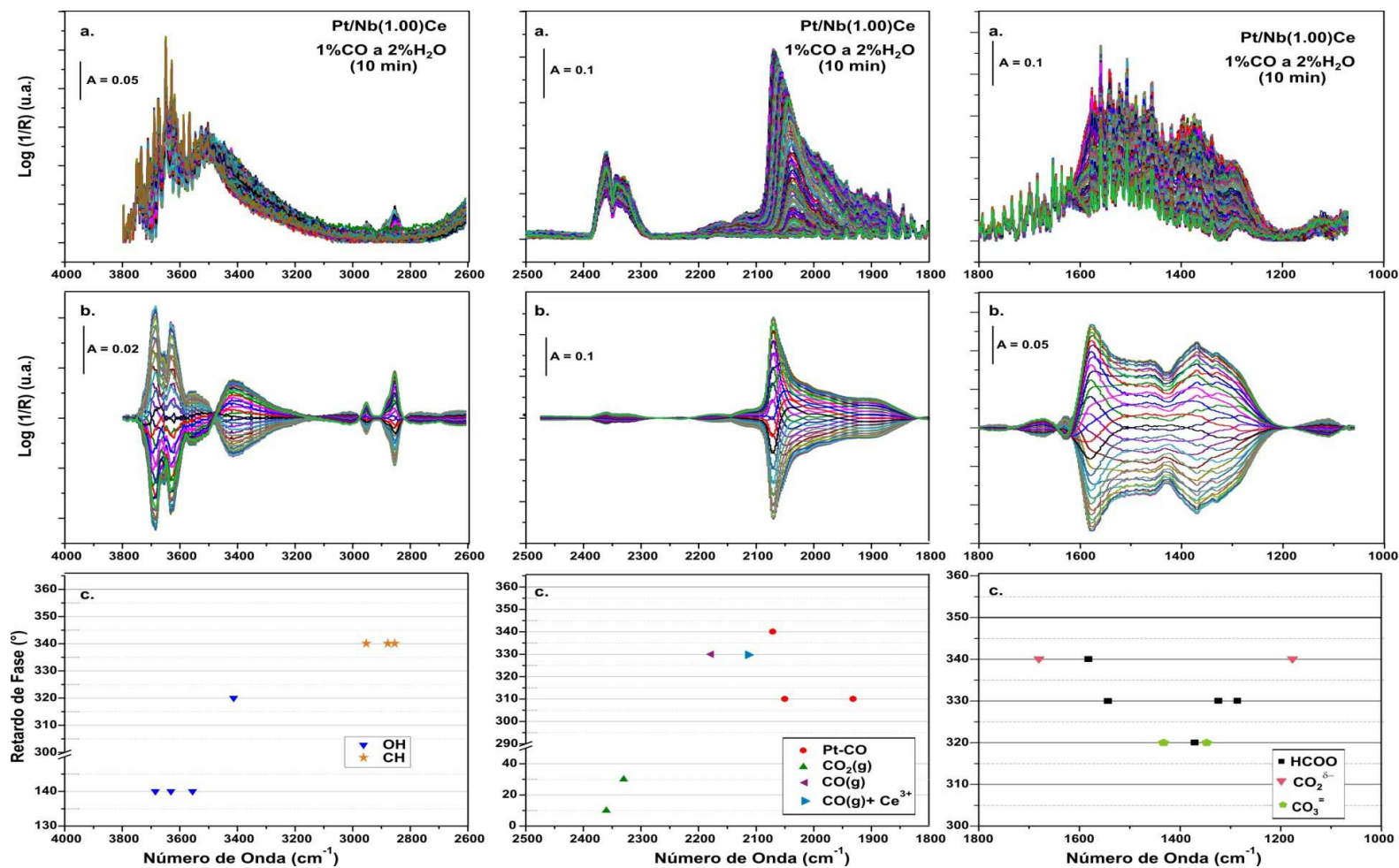
Las Figuras 5.13, 5.14 y 5.15 reportan resultados obtenidos en experimentos c-MES-PSD para un ciclo completo de 10 min ( $\omega=1.7\text{ mHz}$ ) conmutando entre una corriente de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  y una de  $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{He}$ , para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Pt/Nb(1.00)Ce, respectivamente. Estas figuras muestran las diferentes regiones espectrales para una más fácil identificación de las especies involucradas. Los espectros en el dominio de tiempo (panel superior, "a.", en cada figura) muestran las variaciones sufridas durante la conmutación  $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ; mientras que los espectros en el dominio de fase (panel medio, "b.", de cada figura), luego de aplicar el algoritmo de PSD, muestran solamente cuales



**Figura 5.13.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, CO(1%)He a H<sub>2</sub>O(2%)/He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega$ =1.7 mHz), sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.



**Figura 5.14.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, CO(1%)He a H<sub>2</sub>O(2%)/He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega=1.7$  mHz), sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.



**Figura 5.15.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, CO(1%)He a H<sub>2</sub>O(2%)/He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K, ω=1.7 mHz), sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.

**Tabla 5.1. Resumen de las señales, retardos de fase y asignaciones en los espectros resueltos en fase luego de aplicar el algoritmo PSD sobre los diferentes catalizadores durante la conmutación 1%CO/He a 2%H<sub>2</sub>O/He (1.7 mHz, 523 K)**

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )			Retardo de Fase, $\phi$ (°)			Asignación	Especie
Pt/CeO <sub>2</sub>	Pt/Ce95Nb5	Pt/Nb(1.00)Ce	Pt/CeO <sub>2</sub>	Pt/Ce95Nb5	Pt/Nb(1.00)Ce		
1193	1193	1193	350	340	340	$\nu_s(\text{CO})^-$	CO <sub>2</sub> <sup>δ-</sup>
1245	1290	1290	330	320	330	$\nu_s(\text{OCO})$	m-HCOO <sup>a</sup>
1280	-	1330	320	-	330	$\nu_s(\text{OCO})$	bi-HCOO <sup>a</sup>
1353	1348	1350	320	310	320	$\nu_s(\text{OCO})$	m-CO <sub>3</sub> <sup>=b</sup>
1364	1360	1370	320	310	320	$\delta(\text{CH})$	m/bi-HCOO <sup>a</sup>
1450	1448	1451	320	310	320	$\nu_{as}(\text{OCO})$	m-CO <sub>3</sub> <sup>=b</sup>
1565	-	1542	320	-	330	$\nu_{as}(\text{OCO})$	bi-HCOO <sup>a</sup>
1596	1590	1590	330	320	340	$\nu_{as}(\text{OCO})$	m-HCOO <sup>a</sup>
1683	1677	1670	350	340	340	$\nu_{as}(\text{CO})$	CO <sub>2</sub> <sup>δ-</sup>
1967	1932	1930	320	310	310	$\nu(\text{CO})$	Pt-CO (Pt3)
2032	2045	2050	330	320	310	$\nu(\text{CO})$	Pt-CO (Pt2)
2050	2070	2071	340	340	340	$\nu(\text{CO})$	Pt-CO (Pt1)
211	2112	2112	330	330	330	$\nu(\text{CO})$	CO(g) + Ce <sup>3+</sup>
2180	2180	2180	350	340	330	$\nu(\text{CO})$	CO(g)
2330	2330	2330	30	80	30	$\nu(\text{CO}_2)$	CO <sub>2</sub> (g)
2360	2360	2360	20	80	10	$\nu(\text{CO}_2)$	CO <sub>2</sub> (g)
2830	2845	2856	340	330	340	$\nu(\text{CH})$	m/bi-HCOO <sup>a</sup>
-	2857	2877	-	330	340	$\nu(\text{CH})$	m/bi-HCOO <sup>a</sup>
2945	2945	2945	340	330	340	$\nu_{as}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$	m/bi-HCOO <sup>a</sup>
-	-	3413	-	-	320	$\nu(\text{OH})$	H <sub>2</sub> O
3550	3543	3556	140	150	140	$\nu(\text{OH})$	OH <sub>b</sub> <sup>b</sup>
3655	3651	3631	140	140	140	$\nu(\text{OH})$	OH(II-A) <sup>b</sup>
3700	3693	3686	130	140	140	$\nu(\text{OH})$	OH(I)/OH-Nb <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Asignación realizada a partir de la separación de las señales  $\nu_{as}(\text{OCO})$  y  $\nu_s(\text{OCO})$ :  $\Delta\nu(\text{COO}) \sim 320$  y  $250 \text{ cm}^{-1}$  para m-HCOO y bi-HCOO, respectivamente. [32,43].

<sup>b</sup> Asignación realizadas en el Capítulo 2 en la Tabla 2.2 y 2.9 para especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y OH respectivamente.

los experimentos en estado estacionario: OH,  $Ce^{3+}$ , HCOO y  $CO_3^{=}$ , y además, especies carboxilatos ( $CO_2^{\delta-}$ ). Esta última especie fue asignada en función de las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico:  $v_{as}(OCO)$  entre 1700 y 1650  $cm^{-1}$  y  $v_s(OCO)$  a 1193  $cm^{-1}$  respectivamente y por tener una separación entre estas señales  $\Delta\nu(COO) = 484 cm^{-1}$  (valor promedio) [30-43,52,53]. Por otra parte, en fase gas se observan claramente la señales de CO(g) y CO<sub>2</sub>(g). Adicionalmente, respecto a las especies oxhidrilos, se ve que bajo esta conmutación las especies afectadas sobre todos los catalizadores son: OH(II-A), OH(I), OH-Nb y OH<sub>b</sub>. Cabe destacar que estas últimas especies se encuentran en fase con el agua, lo que sustenta lo propuesto durante los experimentos en EE acerca de que el agua se adsorbe y disocia sobre sitios del soporte. Se registró, además, una señal a 3413  $cm^{-1}$  sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, que se halla en fase con el ingreso de CO a la celda ( $\phi = 340^\circ$ ). Por el momento no es posible interpretar el comportamiento de esta señal.

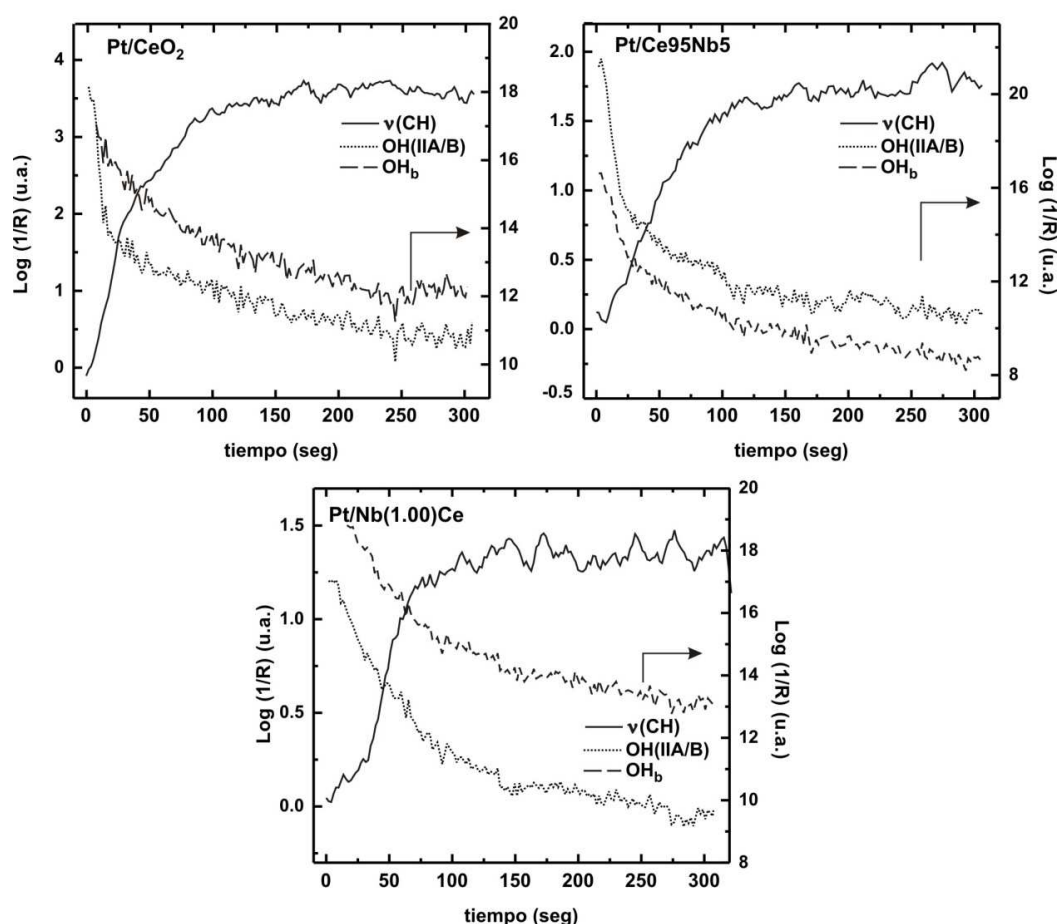
Prácticamente todas estas especies sufren variaciones de sus concentraciones durante la conmutación seleccionada  $CO \rightarrow H_2O$ , lo que nítidamente se manifiesta en los espectros resueltos en el dominio de fase. Es importante notar aquí que la amplitud de las señales en el dominio de fases es al menos tres veces menor que en los espectros en dominio de tiempo, con una relación señal/ruido notablemente mejorada, lo cual es característico de la técnica MES-PSD. Es reseñable en el caso de la zona de carbonatos, que la mayor parte de las señales de estos grupos permanece estática durante la modulación de reactivos. Una observación similar puede hacerse sobre la zona de grupos oxhidrilos. En ambos casos, esto indica que la mayor parte de estas especies se comportan como espectadoras de la reacción.

Ahora bien, focalizando sobre las especies que variaron sus concentraciones, detalladas en la Tabla 5.1., se observa que los valores de  $\phi$  son relativamente cercanos entre sí (al menos para varias especies superficiales) por lo que no resulta sencillo extraer conclusiones del dominio de fase. En este caso, el análisis de los estados transitorios que desarrollan esas especies suele ser de mayor utilidad, los cuales no son todos factibles de ser evaluados con suficiente precisión debido a las variables relaciones señal/ruido de las diferentes regiones espectrales en el dominio de tiempo (Figs. 5.13.a-5.15.a) y/o la superposición de las bandas rotovibratoriales de la deformación H-O originadas por la presencia de agua gaseosa en la región de 1850-1450  $cm^{-1}$ . Por estos motivos, se seleccionaron las bandas de IR más representativas y con mejor relación señal/ruido, o menor interferencia espectral, para estudiar dichos estados transitorios, cuyas evoluciones

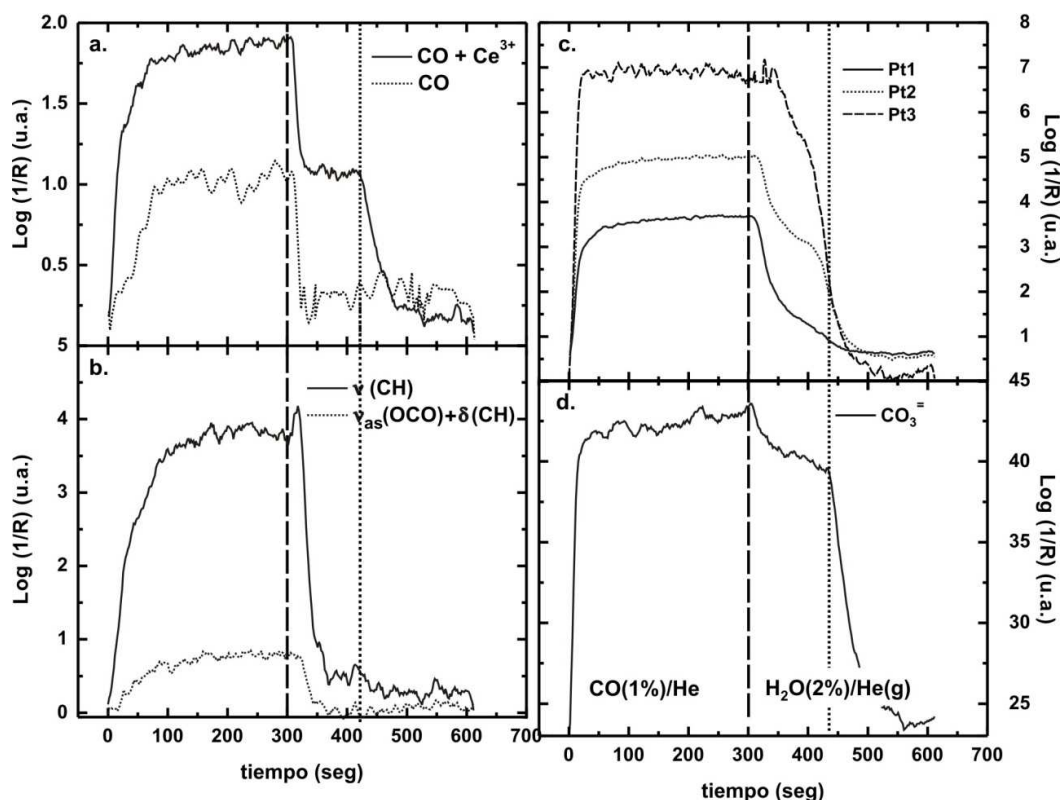
se encuentran representadas en las Figs. 5.16, 5.17, 5.18 y 5.19 para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce, respectivamente.

En primer lugar, en la Figura 5.16 se presentan las evoluciones temporales de grupos OH y de HCOO luego de conmutar la corriente de alimentación de H<sub>2</sub>O(2%) a CO(1%). Anteriormente se ha sugerido sobre la base de los resultados de DRIFT en estado estacionario que los grupos formiato podrían formarse por reacción entre CO con especies superficiales OH, generadas por adsorción disociativa de agua. Estas evoluciones muestran una correlación directa entre el consumo de grupos OH superficiales al ingresar el CO a la celda y la formación de especies HCOO.

Por otra parte, en las figuras siguientes se presentan, para mayor detalle para un ciclo completo de conmutación CO-H<sub>2</sub>O (5.17, 5.18 y 5.19). Estas figuras muestran que tanto el CO(g) como los grupos HCOO (m- y/o b-) son los primeros que desaparecen luego



**Figura 5.16.** Evolución temporal de las señales:  $\nu(\text{CH})$  ( $2830\text{ cm}^{-1}$ ) (eje izquierdo) y OH(IIA/B) [ $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ] y OH<sub>b</sub> [ $3600\text{-}3500$ ] (eje derecho), luego de la conmutación desde H<sub>2</sub>O(2%)/He a CO(1%)/He para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce.

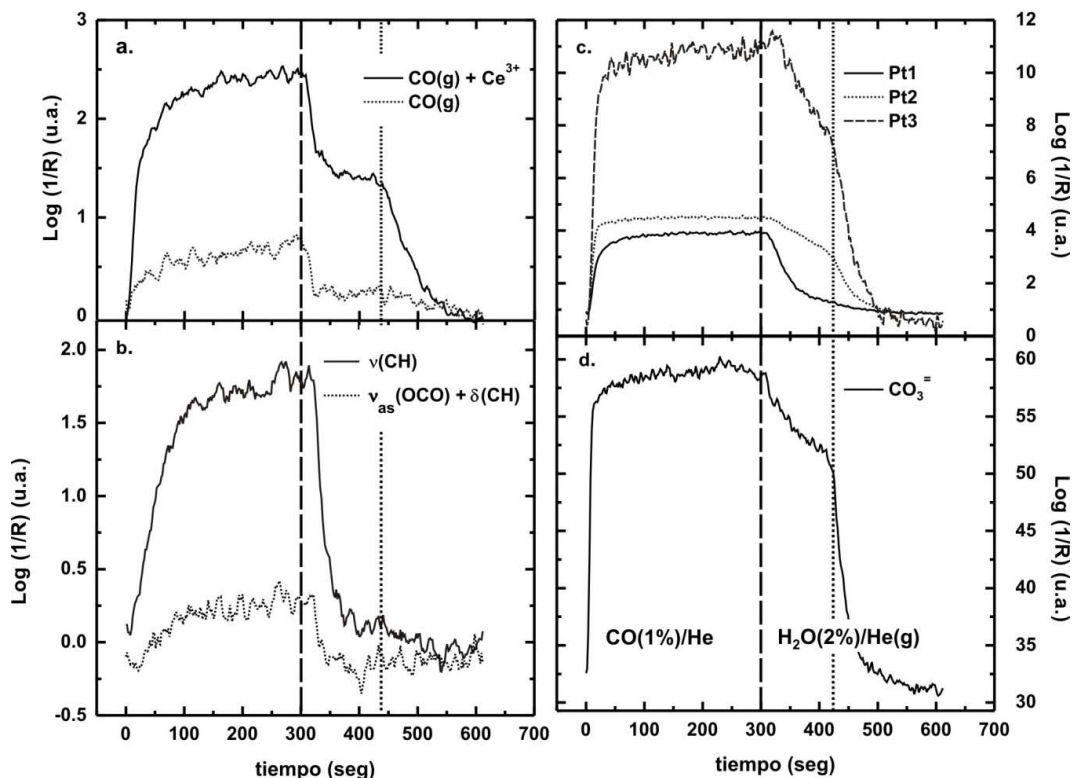


**Figura 5.17.** Evolución temporal durante un ciclo de CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He de 10 min para el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> de las siguientes señales: (a) CO(g) (2180 cm<sup>-1</sup>), CO(g) + Ce<sup>3+</sup> (2112 cm<sup>-1</sup>); (b) v(CH) (2830 cm<sup>-1</sup>), v<sub>as</sub>(OCO) + δ(CH) (2945 cm<sup>-1</sup>); (c) Pt1 (2170 cm<sup>-1</sup>), Pt2 (2040 cm<sup>-1</sup>), Pt3 (1950), y (d) CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1537-1392 cm<sup>-1</sup>). La línea vertical a trazos en 300 s marca la permutación del flujo de CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He. La línea vertical punteada marca el comienzo de la reoxidación de la ceria, el cambio de pendiente en la descomposición de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y el consumo de las especies Pt2 y Pt3.

de producida la conmutación desde CO a H<sub>2</sub>O (t= 300s), lo que es consistente con los altos valores de φ. El resto de las señales sufren variaciones complejas que pueden, en principio, diferenciarse en dos etapas. En particular, la banda de Ce<sup>3+</sup> se encuentra superpuesta a la de CO(g) [CO(g) + Ce<sup>3+</sup>] por lo que la primera caída (exponencial decreciente) de la señal CO(g) + Ce<sup>3+</sup> se atribuye a la remoción de CO(g) de la celda DRIFT, mientras que la segunda corresponde a la disminución de la señal de Ce<sup>3+</sup> sin interferencia de CO(g). Esto sugiere que el H<sub>2</sub>O ha sido capaz de oxidar el Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup>, pero a un tiempo muy superior al necesario para barrer el CO(g) de la celda DRIFT.

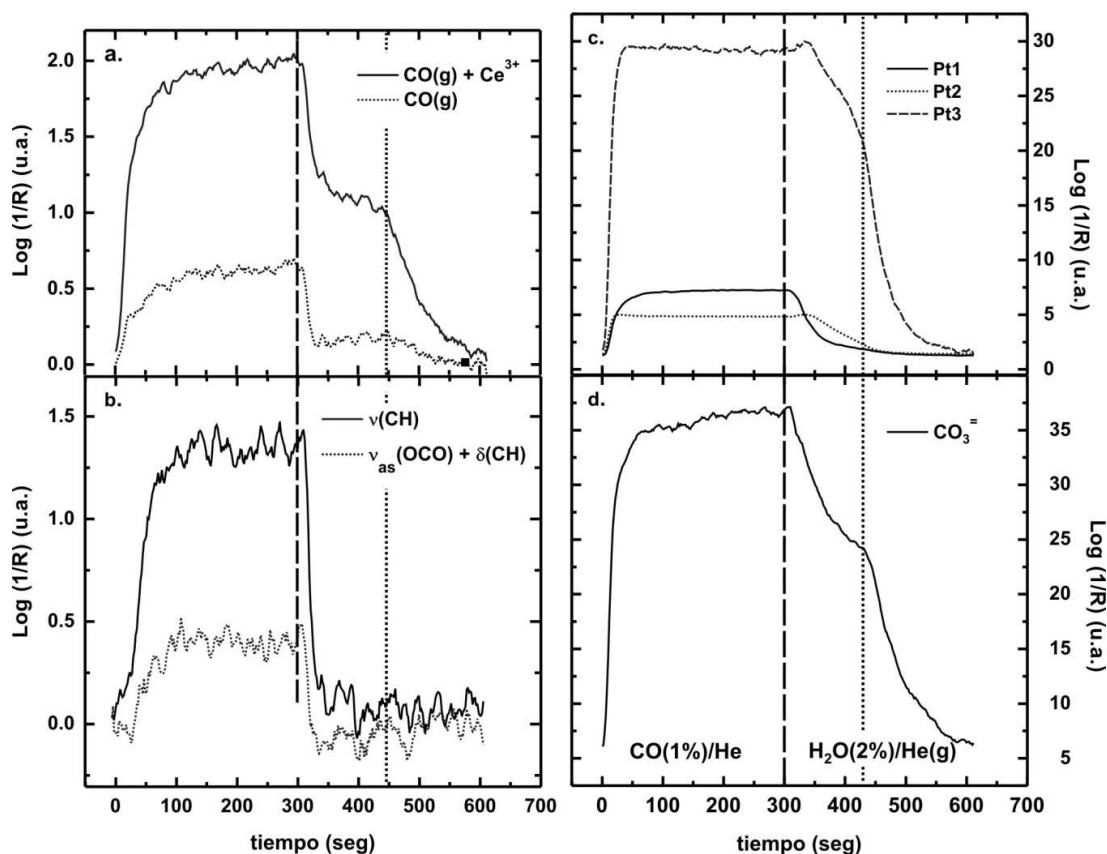
Una situación más compleja se presenta para la evolución de las bandas correspondientes a Pt-CO (Pt1, Pt2 y Pt3). El CO lineal tipo 1 (Pt1), es el que se elimina más rápidamente; mientras el de tipo 2 (Pt2) lo hace en dos etapas: primero su concentración decrece lentamente (más aun en presencia de niobio) y, al agotarse el CO(g), su caída es





**Figura 5.18.** Evolución temporal durante un ciclo de CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He de 10 min para el catalizador Pt/Ce95Nb5 de las siguientes señales: (a) CO(g) (2180 cm<sup>-1</sup>), CO(g) + Ce<sup>3+</sup> (2112 cm<sup>-1</sup>); (b) v(CH) (2830 cm<sup>-1</sup>), v<sub>as</sub>(OCO) + δ(CH) (2945 cm<sup>-1</sup>); (c) Pt1 (2170 cm<sup>-1</sup>), Pt2 (2040 cm<sup>-1</sup>), Pt3 (1950), y (d) CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1537-1392 cm<sup>-1</sup>). La línea vertical a trazos en 300 s marca la permutación del flujo de CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He. La línea vertical punteada marca el comienzo de la reoxidación de la ceria, el cambio de pendiente en la descomposición de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y el consumo de las especies Pt2 y Pt3.

exponencial. Por otro lado, el CO tipo 3 (Pt3, asignado a especies interfaciales Pt-CO-Ce) presenta un mayor retardo en la caída de su concentración, es más, en los catalizadores promovidos con niobio se observa un incremento inicial de su concentración. Estas observaciones sugieren que existe interconversión entre las diferentes especies Pt-CO, la que puede entenderse si asumimos que junto con la desorción del CO el H<sub>2</sub>O se adsorbe sobre la superficie de las partículas metálicas de Pt produciendo un desplazamiento de las especies Pt-CO del tipo 1 y 2 a la región interfacial, es decir: Pt1 → Pt2 → Pt3, lo que habla de una mayor estabilidad de Pt-CO tipo 3 (Pt3) frente a las otras especies. Esto puede corroborarse a partir de Pt/CeO<sub>2</sub>, donde el máximo inicial de Pt3 está ausente y la evolución de Pt2 en la primera parte del transitorio se asimila a un decaimiento exponencial, retardado respecto del correspondiente a Pt1. Así, es probable que parte del CO adsorbido sea capaz de “preservar” el estado de oxidación del Ce<sup>3+</sup> durante esta primera etapa, recién luego de la cual, una vez agotado el CO(g) y parte del CO adsorbido (fundamentalmente Pt1), el agua



**Figura 5.19.** Evolución temporal durante un ciclo de CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He de 10 min para el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce de las siguientes señales: (a) CO(g) (2180 cm<sup>-1</sup>), CO(g) + Ce<sup>3+</sup> (2112 cm<sup>-1</sup>); (b) v(CH) (2830 cm<sup>-1</sup>), v<sub>as</sub>(OCO) + δ(CH) (2945 cm<sup>-1</sup>); (c) Pt1 (2170 cm<sup>-1</sup>), Pt2 (2040 cm<sup>-1</sup>), Pt3 (1950), y (d) CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1537-1392 cm<sup>-1</sup>). La línea vertical a trazos en 300 s marca la permutación del flujo de CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He. La línea vertical punteada marca el comienzo de la reoxidación de la ceria, el cambio de pendiente en la descomposición de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y el consumo de las especies Pt2 y Pt3.

es capaz de oxidar los cationes Ce<sup>3+</sup>, iniciándose este proceso en las interfaz metal-soporte.

Ahora bien, para efectuar un análisis más ajustado de los procesos anteriores, se calcularon las constantes cinéticas de reacción para el consumo/eliminación de Ce<sup>3+</sup>, HCOO, CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y Pt1 asumiendo procesos independientes de pseudo-primer orden. Los valores de dichas constantes se reportan en la Tabla 5.2 (la Figs. A2.11 muestran los ajustes realizados para las diferentes bandas analizadas).

En primer lugar, se deduce que el tiempo de residencia resultante del CO(g) en la celda DRIFT es aproximadamente 7 s para un caudal de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, idéntico al obtenido en un experimento por separado sobre un lecho inerte de SiO<sub>2</sub> donde no existe adsorción ni reacción química (no mostrado). De los otros procesos, la descomposición de las especies HCOO (m- y/o bi-) es la más rápida y, en términos generales, le siguen las de los CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y

luego la oxidación del  $\text{Ce}^{3+}$ :  $k_{\text{HCOO}} > k_{\text{CO}_3^-} > k_{\text{Ce}^{3+}}$ , respectivamente. Si asumimos que la velocidad intrínseca global de la reacción de WGS es la suma de las velocidades de diferentes mecanismos que pueden operar en forma simultánea, es decir, aquellas del mecanismo redox y la del asociativo, y que las etapas limitantes involucradas en dichos mecanismos son la reoxidación del  $\text{Ce}^{3+}$  por parte del  $\text{H}_2\text{O}$  y la descomposición de  $\text{HCOO}$ , respectivamente. Así, se deriva de los resultados anteriores que el mecanismo asociativo sería el dominante, siendo el formiato el intermediario clave de la reacción.

Más aún, los valores de  $k_{\text{Ce}^{3+}}$  para los diferentes catalizadores [ $k_{\text{Ce}^{3+}}(\text{Pt}/\text{Ce95Nb5}) \sim k_{\text{Ce}^{3+}}(\text{Pt}/\text{Nb}(1.00)\text{Ce}) \ll k_{\text{Ce}^{3+}}(\text{Pt}/\text{CeO}_2)$ ] no pueden explicar el orden de reactividad ( $\text{Pt}/\text{Ce-Nb} > \text{Pt}/\text{CeO}_2$ ) mostrado en el capítulo precedente. Por consiguiente, esto reafirma la hipótesis de que el mecanismo redox no puede ser el dominante sobre estos catalizadores, si la reoxidación de  $\text{Ce}^{3+}$  es considerada como la etapa limitante, ya que los resultados indican que es más dificultosa su oxidación en presencia de niobia en el soporte.

Sin embargo, los valores de las constantes cinéticas para la descomposición de formiatos tampoco pueden explicar el orden de reactividad mencionado ( $\text{Pt}/\text{Ce-Nb} > \text{Pt}/\text{CeO}_2$ ), ya que  $k_{\text{HCOO}}(\text{Pt}/\text{CeO}_2) \sim k_{\text{HCOO}}(\text{Pt}/\text{Ce95Nb5}) < k_{\text{HCOO}}(\text{Pt}/\text{Nb}(1.00)\text{Ce})$ , dentro de los errores experimentales. Esta aparente inconsistencia puede deberse a que dichas constantes cinéticas se estimaron a partir de las señales de  $\nu(\text{CH})$  ( $2830 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$  ( $2945 \text{ cm}^{-1}$ ) que no permite discriminar entre diferentes grupos formiato (m- y bi-). Más aún, los valores de actividad global (TOF) pueden contener contribuciones de más de un camino de reacción que opere en paralelo incluso dentro del mecanismo asociativo.

**Tabla 5.2. Constantes cinéticas de pseudo primer orden para el consumo/eliminación de las diferentes especies observadas<sup>a</sup>**

Especie, i	Constante cinética, $k_i$ ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )		
	Pt/CeO <sub>2</sub>	Pt/Ce95Nb5	Pt/Nb(1.00)Ce
CO(g) <sup>b</sup>	132 ( $\pm 20$ )	134 ( $\pm 20$ )	154 ( $\pm 32$ )
Ce <sup>3+</sup>	25 ( $\pm 2$ )	6 ( $\pm 1$ )	4 ( $\pm 1$ )
HCOO	87 ( $\pm 3$ )	73 ( $\pm 6$ )	172 ( $\pm 32$ )
CO <sub>3</sub> <sup>=c</sup>	9 ( $\pm 2$ )	19 ( $\pm 8$ )	14 ( $\pm 2$ )
CO <sub>3</sub> <sup>=d</sup>	44 ( $\pm 2$ )	18 ( $\pm 2$ )	17 ( $\pm 2$ )
Pt1	35 ( $\pm 2$ )	39 ( $\pm 1$ )	22 ( $\pm 1$ )

<sup>a</sup> CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a 523 K, 50 mg de catalizador ( $\omega = 1.7 \text{ mHz}$ ). Entre paréntesis se reporta el error estándar del ajuste (ver Tabla A2.15 del Anexo 2);

<sup>b</sup> Inversa del tiempo de residencia ( $1/\tau$ ) del CO(g) en la celda DRIFT, determinado a partir de la señal CO(g) [ $2180 \text{ cm}^{-1}$ ]; <sup>c</sup> Determinada en el intervalo de tiempo entre 300 y 400 seg.

<sup>d</sup> Determinada en el intervalo de tiempo entre 430 y 515 seg.

Volveremos sobre este punto más adelante.

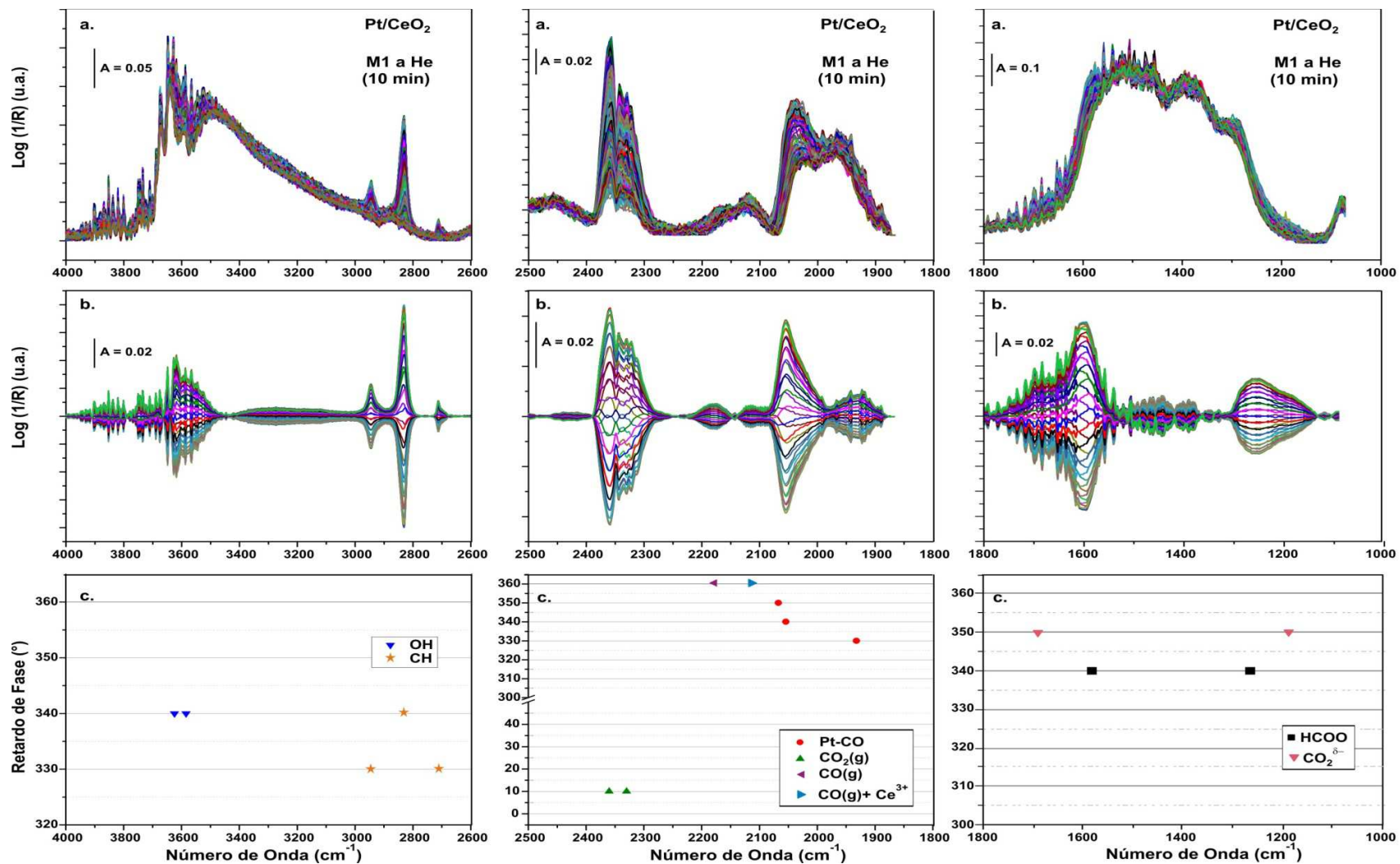
Por otra parte, es importante remarcar en este punto que los resultados correspondientes a los experimentos llevados a cabo con una mayor frecuencia de conmutación ( $\omega = 4.2$  mHz, ciclo de 4 min) mostrados en la Sección A2.9 del Anexo 2, son en un todo consistentes con las tendencias extraídas a partir de los resultados anteriores.

No obstante, varios puntos quedan por dilucidar más claramente cuando los catalizadores se exponen a condiciones de reacción. Algunos de ellos son: (1) ¿Cuál el rol de los carbonatos -si lo tuvieran-?, (2) ¿Qué tipo de especie HCOO es activa o espectadora?, (3) ¿Cuál es el estado relativo de reducción del cerio y su posible variabilidad en condiciones dinámicas? Para responder a estas preguntas, se realizaron los experimentos c-MES de M1  $\rightarrow$  He cuyos resultados y discusión se presentan a continuación.

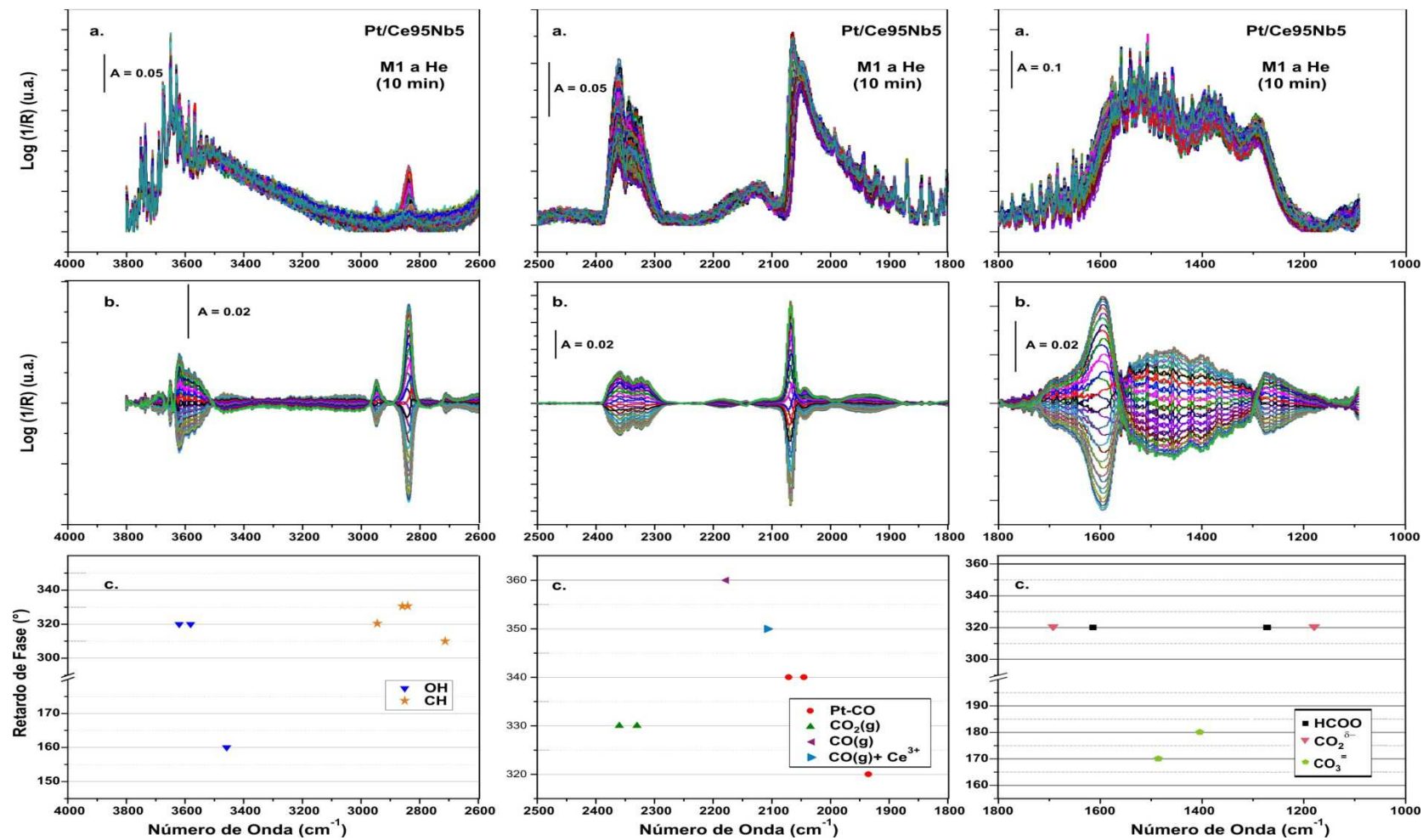
### 5.3.2.2 Conmutación entre M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) y He

Los espectros resultantes de la modulación entre la mezcla de reactivos M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O, balanceada con He) y He puro, con una frecuencia de 1.7 mHz, sobre los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.0)Ce se muestran en las Figs. 5.20, 5.21 y 5.22, respectivamente. Mientras que la Tabla 5.3 resume las asignaciones de las diferentes señales y los retardos de fase ( $\phi$ ) respectivos, también registrados en el panel inferior de las figuras anteriores.

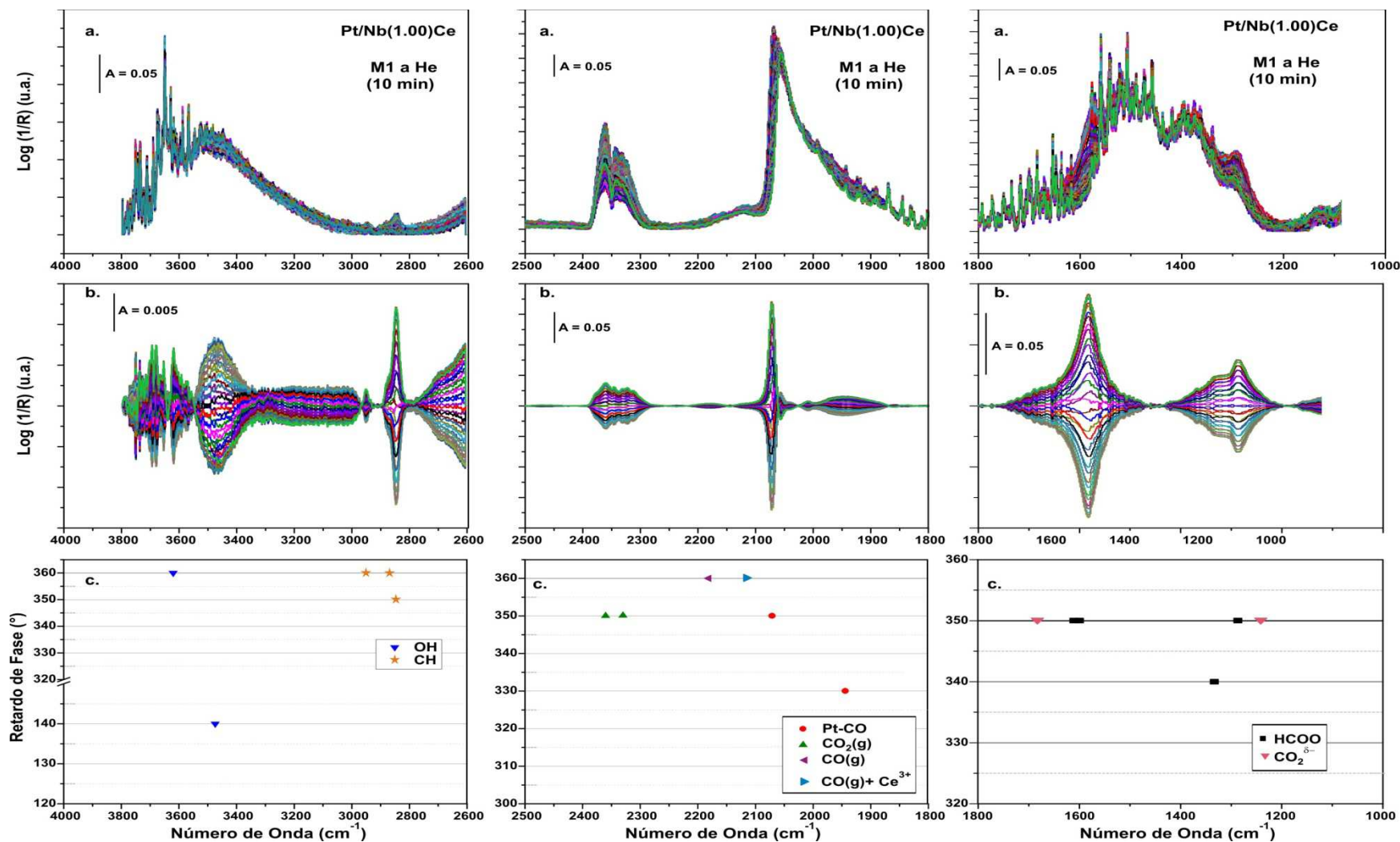
Debe notarse aquí que la perturbación aplicada en este caso mantiene la relación de reactivos constante durante el ciclo, por lo cual es menor la perturbación sufrida por las diferentes bandas de IR cuando se comparan estos resultados con los obtenidos en el apartado anterior para la conmutación CO $\rightarrow$ H<sub>2</sub>O. En primer lugar, de las especies Pt-CO, Pt1 es la especie que desarrolla mayor amplitud durante la modulación (ver panel intermedio, "b.", en las Figs. 5.20-5.22) y en un grado muy inferior Pt2 y Pt3. Esto puede indicar, en virtud de los retardo de fase, desorción y/o participación en la reacción de WGS de dicha especie. Segundo, y en términos generales, se puede afirmar que la concentración de carbonatos superficiales permanece inalterada durante la modulación. Para la frecuencia de modulación de 1.7 mHz, sólo una pequeña amplitud es detectada para las especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1357 y 1453 cm<sup>-1</sup>) sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5 con un  $\phi = 180^\circ$ , lo que sugiere desorción de dichos carbonatos. Sin embargo, sobre los otros catalizadores y a mayores frecuencias de conmutación (ver Sección A2.9 del Anexo 2 para 4.2 y 8.3 mHz, es decir, ciclos de 4 y 2 min, respectivamente) las especies carbonatos no son perturbadas por



**Figura 5.20.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega=1.7$  mHz), sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.



**Figura 5.21.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $523\text{ K}$ ,  $\omega=1.7\text{ mHz}$ ), sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.



**Figura 5.22.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $523\text{ K}$ ,  $\omega=1.7\text{ mHz}$ ), sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.

**Tabla 5.3. Resumen de las señales, retardo de fase y asignación de los espectros resueltos en fase luego de aplicar el algoritmo PSD sobre los diferentes catalizadores durante la conmutación entre: M1 y He (1.7 mHz, 523 K)**

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )			Retardo de Fase $\varphi$ (°)			Asignación	Especie
Pt/CeO <sub>2</sub>	Pt/Ce95Nb5	Pt/Nb(1.00)Ce	Pt/CeO <sub>2</sub>	Pt/Ce95Nb5	Pt/Nb(1.00)Ce		
1193	1193	1193	350	320	350	$\nu_s(\text{CO})^-$	CO <sub>2</sub> <sup>δ</sup>
1258	1274	1284	340		350	$\nu_s(\text{OCO})$	m-HCOO <sup>a</sup>
-	1357	-	-	180	-	$\nu_s(\text{CO}_3)$	m-CO <sub>3</sub> <sup>=b</sup>
-	1453	-	-	170	-	$\nu_{as}(\text{CO}_3)$	m-CO <sub>3</sub> <sup>=b</sup>
-	-	1366	-	-	340	$\delta(\text{CH})$	m-HCOO <sup>a</sup>
1596	1595	1580	340	320	350	$\nu_{as}(\text{OCO})$	m-HCOO <sup>a</sup>
1683	1677	1670	350	320	350	$\nu_{as}(\text{CO})$	CO <sub>2</sub> <sup>δ-</sup>
1932	1940	1944	330	320	330	$\nu(\text{CO})$ Pt-CO	Pt3
2030	2039	-	340	340	-	$\nu(\text{CO})$ Pt-CO	Pt2
2054	2071	2071	350	340	350	$\nu(\text{CO})$ Pt-CO	Pt1
2112	2112	2112	360	350	360	$\nu(\text{CO})$	CO(g) + Ce <sup>3+</sup>
2180	2180	2180	360	360	360	$\nu(\text{CO})$	CO(g)
2330	2330	2330	10	330	350	$\nu(\text{CO}_2)$	CO <sub>2</sub> (g)
2360	2360	2360	10	330	350	$\nu(\text{CO}_2)$	CO <sub>2</sub> (g)
2715	2712	-	330	310	-	$\nu_s(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$	m-HCOO <sup>a</sup>
2830	2842	2847	340	330	350	$\nu(\text{CH})$	m-HCOO <sup>a</sup>
-	2857	2870	-	330	360	$\nu(\text{CH})$	m-HCOO <sup>a</sup>
2945	2945	2950	330	320	360	$\nu_{as}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$	m-HCOO <sup>a</sup>
-	3453	3474	-	160	140	$\nu(\text{OH})$	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>
3584	3584	-	340	320	-	$\nu(\text{OH})$	OH <sub>b</sub> <sup>b</sup>
3624	3624	3622	340	320	360	$\nu(\text{OH})$	OH(II-B) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Asignación realizada por: las señales  $\nu_{as}(\text{OCO})$  y  $\nu_s(\text{OCO})$  y de la separación entre ellas  $\Delta\nu(\text{COO}) = 338, 321$  y  $298 \text{ cm}^{-1}$  para Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce, respectivamente [32,43].

<sup>b</sup> Asignación realizadas en el Capítulo 2 en la Tabla 2.3 y 2.10 para especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y OH respectivamente.



el estímulo. Esto sugiere fuertemente que los carbonatos son especies espectadoras más que intermediarios de la reacción de WGS, confirmando los resultados de los experimentos provenientes de la modulación  $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . En tercer término, en la zona de estiramiento de oxhidrilos se observa que las bandas ubicadas en  $3624$  y  $3584 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales se designan a especies  $\text{OH}(\text{II-B})$  y  $\text{OH}_b$ , respectivamente, presentan retardos de fase de  $320\text{-}340^\circ$ , generadas por adsorción disociativa de agua.

Por otro lado, se ve que de los formiatos sólo el  $m\text{-HCOO}$  es activo ya que solamente sus bandas han mostrado ser afectadas por el estímulo, con  $\varphi = 340\text{-}350^\circ$  (ver Figs. 5.19-5.21 y Tabla 5.3), mientras que no se observan cambios en las señales de los grupos formiato bidentado/puenteado, cuyas intensidades son mayores en el dominio de tiempo. También los grupos  $\text{CO}_2^{\delta-}$  son afectados por la perturbación con retardos de fase del mismo orden,  $\varphi = 320\text{-}350^\circ$ . Estos resultados demuestran que de los grupos formiato, los intermediarios más reactivos son las especies formiato monodentado y que junto con los carboxilato parecen ser los intermediarios más destacados de la reacción de WGS, mientras que los grupos carbonatos pueden considerarse principalmente espectadores.

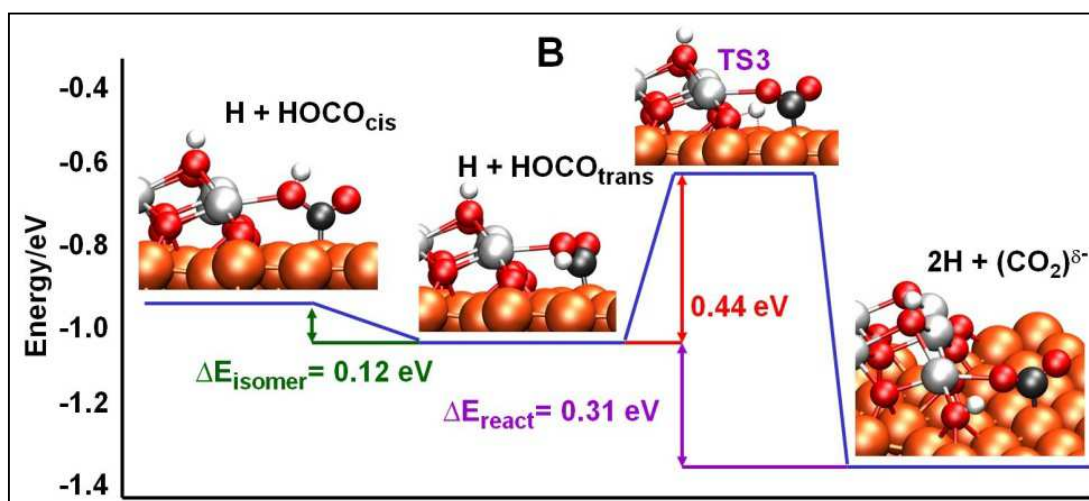
En este punto se debe resaltar que estos resultados ya constituyen una evidencia espectroscópica directa del rol de especies superficiales carbonáceas en el contexto de un mecanismo asociativo para estos catalizadores en polvo. Como se mencionó en el Capítulo 1, se han reportado trabajos teóricos que predicen que el mecanismo de reacción predominante de WGS de baja temperatura en catalizadores de  $\text{MN}/\text{CeO}_2$  considera a las especies carboxilo ( $\text{HOCO}$ )/carboxilato ( $\text{CO}_2^{\delta-}$ ) como intermediarios clave. No obstante, hasta el momento no se han reportado evidencias experimentales de la detección de especies carboxilo. Recientemente, Mudiyanse et al. [54], estudiaron la reacción de WGS sobre un catalizador inverso de nanopartículas de  $\text{CeO}_x$  depositadas sobre  $\text{Cu}(111)$  y  $\text{Au}(111)$  mediante NAP-XPS (*near-ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy*), IRRAS (*infrared reflection absorption spectroscopy*) y cálculos DFT (*density functional theory*). En ese trabajo los autores registraron la presencia de especies  $\text{CO}_2^{\delta-}$  y concluyeron que es una evidencia indirecta de la ruta a través del intermediario carboxilo ( $\text{HOCO}$ ) en la interface metal-soporte. En dicho mecanismo, el intermediario carboxilo formado en la interface metal/soporte es deshidrogenado produciendo especies carboxilato,  $\text{CO}_2^{\delta-}$  (Esquema 5.1). Los grupos carboxilo también pueden isomerizarse formando grupos formiatos. Los resultados de c-MES-PSD presentados aquí están en línea con esa propuesta.

Por último, la señal DRIFT de  $\text{Ce}^{3+}$  no se vio afectada por la modulación  $\text{M1} \rightarrow \text{He}$

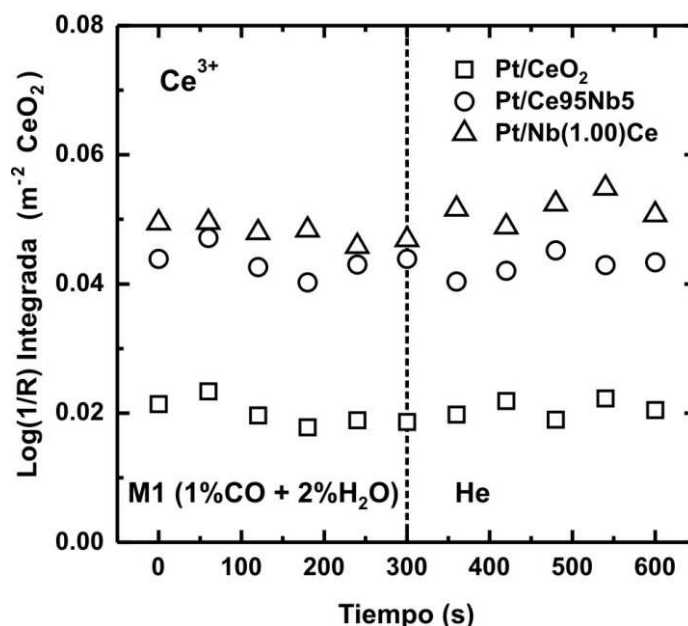
como surge a partir de la ausencia de esta banda en los espectros en el dominio de fase para cualquiera de los catalizadores estudiados y cualquiera de las frecuencias de modulación empleadas. Estos resultados reafirman la no participación de la cupla redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  en el curso de la reacción, como fuera anticipado en los experimentos previos; en otras palabras, que el mecanismo de reacción predominante bajo estas condiciones de reacción no es el mecanismo redox.

Sin embargo, vale la pena notar los valores relativos de reducción de los catalizadores bajo esta perturbación. La Figura 5.22 muestra la intensidad integrada de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  para un ciclo de 10 min de  $\text{M1} \rightarrow \text{He}$ . Dichos valores han sido normalizados por el área correspondiente a  $\text{CeO}_2$  considerando los cubrimientos de niobia determinados por espectrometría de masa ( $\theta_{\text{MS}}$ ). Así, asumiendo linealidad entre los valores de intensidad integrada del  $\text{Log}(1/R)$  con la concentración, la concentración relativa de  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{Pt}/\text{Ce95Nb5}$  y  $\text{Pt}/\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$  respecto de  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ , resultó ser 2.2 y 2.4, respectivamente, es decir, equivalente a los grados de reducción relativos obtenidos sobre los catalizadores durante los TPR- $\text{H}_2$  y TPR- $\text{CO}$  (2.4 y 2 respectivamente) y cercanos a aquellos provenientes de los experimentos en estado estacionario (inciso 5.3.1).

Entonces, si bien el mecanismo redox no parece ser el predominante, la correlación entre la actividad intrínseca y los grados de reducción relativos del catalizador  $\text{Pt}/\text{Ce95Nb5}$  respecto de  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ , junto con el indicio de una misma etapa limitante operando sobre ambos catalizadores (idénticas energías de activación), permiten postular que la etapa limitante de la velocidad de reacción (*rds*) involucra especies activas superficiales



**Esquema 5.1.** Camino de reacción propuesto para la transformación de especies carboxilo en carboxilato sobre un catalizador inverso de  $\text{CeOx}/\text{Cu}(111)$  (tomada de la ref [54]).

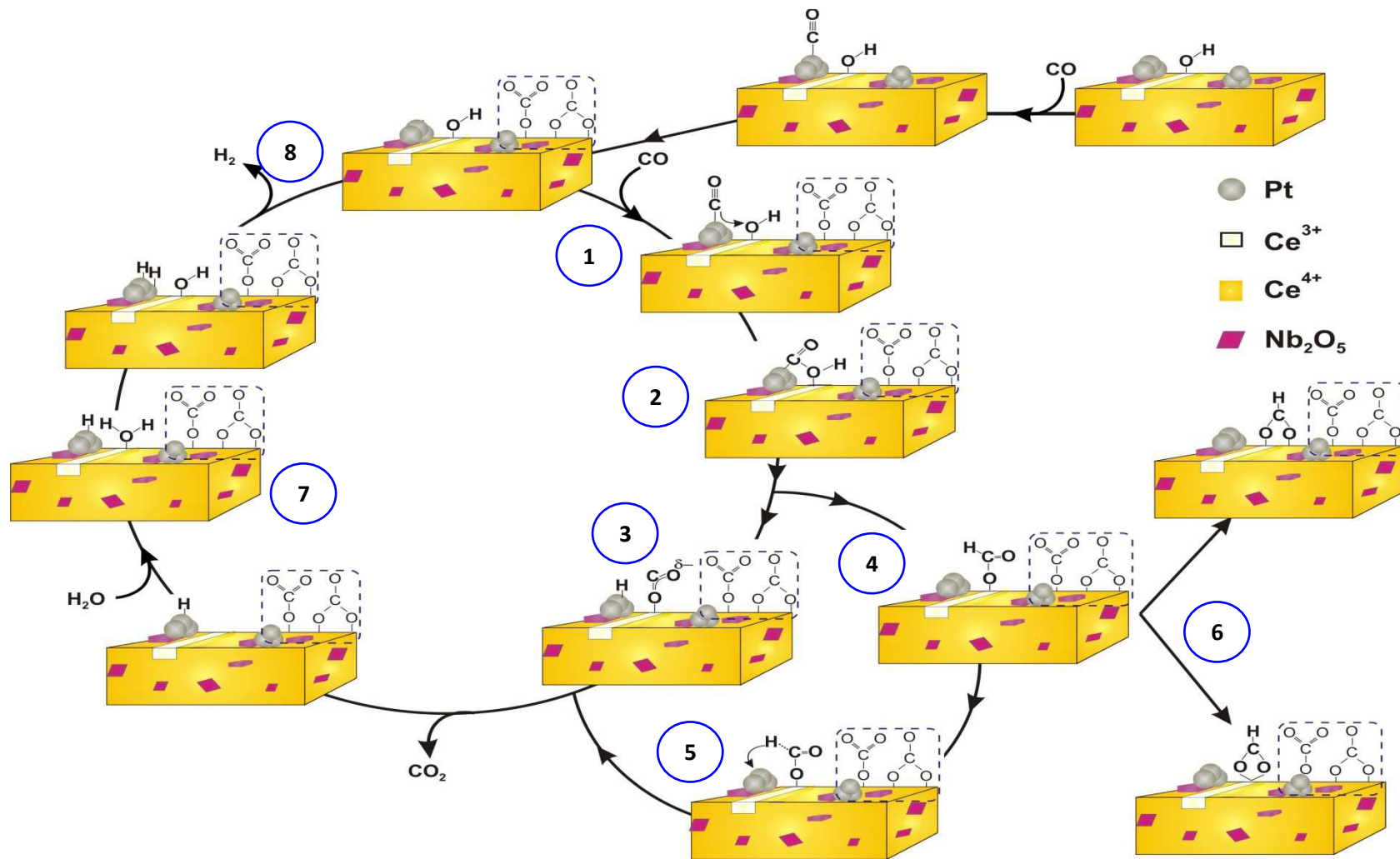


**Figura 5.22.** Intensidad de la señal correspondiente a  $\text{Ce}^{3+}$  durante un ciclo completo de la conmutación M1→He a 523K sobre los catalizadores de Pt soportado.

carboxilato/formiato estabilizadas sobre sitios  $\text{Ce}^{3+}$ . Una mayor abundancia superficial de dichos sitios, por promoción con niobia, garantiza una mayor actividad hacia la reacción de WGS.

#### 5.4 Conclusiones

Los resultados presentados a lo largo de este capítulo de tesis permiten postular un mecanismo de reacción consolidado para los catalizadores de Pt/Ce-Nb y Pt/ceria del tipo asociativo vía carboxilo. Este mecanismo se muestra esquemáticamente en el Esquema 5.2. En este modelo se propone primero que el CO se adsorbe sobre sitios de la partícula metálica (Pt-CO), donde es “activado” ①. Este Pt-CO puede difundir sobre el soporte dando origen a especies carbonato, las cuales mayoritariamente no participan de la reacción (estas especies se encuentran indicadas en el modelo dentro de un recuadro azul, con línea a trazos). Las especies Pt-CO, en el perímetro de la partícula metálica, pueden reaccionar con grupos OH, presumiblemente sobre sitios  $\text{Ce}^{3+}$  del soporte, para formar especies carboxilo (HOCO) ②. Siguiendo el ciclo catalítico, la especie carboxilo (HOCO) puede deshidrogenarse produciendo grupos carboxilato ( $\text{CO}_2^{\delta-}$ ) ③ que luego se desorbe como  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Asimismo, las especies carboxilo pueden isomerizarse dando grupos formiato monodentado (m-HCOO) ④. Este último puede, a su vez, descomponerse asistido por los sitios metálicos, en este caso Pt. Así, se obtiene Pt-H, y se libera  $\text{CO}_2(\text{g})$  ⑤. Por otra parte el



**Esquema 5.2.** Mecanismo propuesto para la reacción de WGS sobre los catalizadores de Pt. Los recuadros en color azul representan algunas especies espectadoras. El hueco en el soporte representa vacancias de oxígeno en la ceria (Ce<sup>3+</sup>).

formiato monodentado también puede formar especies más estables, b-HCOO y br-HCOO, que son espectadoras de la reacción (esta es una vía muerta o *dead-end*) ⑥.

Seguidamente, el hidrógeno adsorbido sobre la partícula metálica, Pt-H, proveniente de la descomposición del carboxilo a carboxilato o del formiato monodentado, puede asociarse con un H proveniente de la adsorción disociativa de H<sub>2</sub>O sobre una vacancia (Ce<sup>3+</sup>) en la interface metal/soporte ⑦. Así se libera H<sub>2</sub>(g), regenerando el grupo OH en el sitio interfacial para completar el ciclo catalítico ⑧.

Finalmente, se concluye que mediante este esquema de reacción se puede interpretar la mayor actividad revelada por los catalizadores Pt/Ce-Nb respecto al catalizador de Pt soportado sobre ceria pura frente a la reacción de WGS sobre la base de la mayor abundancia superficial de sitios Ce<sup>3+</sup> que han sido promovidos por la incorporación de la niobia en la formulación del soporte.

## 5.5 Referencias

1. R. Burch, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 5483.
2. C. Ratnasamy, J.P. Wagner, Catal. Rev. 51 (2009) 325.
3. C.M. Kalamaras, I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 11595.
4. C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, J. of Catal. 279 (2011) 287.
5. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 10398.
6. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. A Gen. 252 (2003) 107.
7. G. Jacobs, S. Khalid, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. A Gen. 268 (2004) 255.
8. G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, J. Catal. 229 (2005) 499.
9. G. Jacobs, B.H. Davis, Appl. Catal. A Gen. 333 (2007) 192.
10. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, Appl. Catal. A Gen. 289 (2005) 104.
11. F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, J. Catal. 252 (2007) 18.
12. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, Catal. Today 126 (2007) 143.

13. F.C. Meunier, *Catal. Today* 155 (2010) 164.
14. D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, *Catal. Today* 113 (2006) 94.
15. F.C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 247 (2007) 277.
16. F.C. Meunier, G. Yablonsky, D. Reid, S.O. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, M. Lazman, *Catal. Today* 138 (2008) 216.
17. R. Burch, A. Goguet, F.C. Meunier, *Appl. Catal. A Gen.* 409-410 (2011) 3.
18. Y. Chen, H. Wang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, *Faraday Discuss.* 152 (2011) 121.
19. S. Aranifard, S.Ch. Ammal, A. Heyden; *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9029.
20. S. Aranifard, S.Ch. Ammal, A. Heyden; *J. Catal.* 309 (2014) 314.
21. A. Aguirre, S.E. Collins, *Catal. Today* 205 (2013) 34.
22. D. Baurecht, U.P. Fringeli, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 3782.
23. D. Baurecht, I. Porth, U.P. Fringeli, *Vib. Spectrosc.* 30 (2002) 85.
24. T. Bürgi, A. Baiker. *Adv. Catal.* 50 (2006) 227.
25. A. Urakawa, T. Bürgi, A. Baiker, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4902.
26. T. Bürgi, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10649.
27. A. Urakawa, T. Bürgi, A. Baiker *Chem. Phys.* 324 (2006) 653.
28. S. Collins, G. Finos, R. Alcantara, E. del Río, S. Bernal, A. Bonivardi, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 202.
29. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J.M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today* 180 (2012) 9.
30. S.E. Collins, M.A. Baltanas, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498.
31. J.C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
32. G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7 (1982) 89.
33. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-i. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 85 4 (1989) 929.
34. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-i. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 85 6 (1989) 1451.
35. S.E. Collins, Caracterización por espectroscopia infrarroja de sistemas catalíticos basados en Pt-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2005.
36. S.E. Collins, L.E. Briand, L.A. Gambaro, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14988.

37. J.C. Lavalley, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta Part A* 28 (1972) 2091.
38. C. Binet, A. Badri, M. Boutonnet-Kizling, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 1023.
39. A. Badri, C. Binet, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 4669.
40. P. Pillonel, S. Derrouiche, A. Bourane, F. Gaillard, Ph. Vernoux, D. Bianchi, *Appl. Catal. A Gen.* 278 (2005) 223.
41. C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6392.
42. C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
43. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3ra ed. Wiley-Interscienci, New York, 1987.
44. V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A Gen.* 260 (2004) 1.
45. N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kaspar, J.M. Gatica, S. Bernal, *J. Catal.* 200 (2001) 181.
46. N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, G. Blanco, S. Bernal, *Chem. Commun.* (2000) 357.
47. J.M. Gatica, R.T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, G. Blanco, J. Kaspar, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4667.
48. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J.M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 717.
49. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodriguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir, *J. Catal.* 137 (1992) 1.
50. T. Tanabe, Y. Nagai, T. Hirabayashi, N. Takagi, K. Dohmaea, N. Takahashi, Sh. Matsumoto, H. Shinjoh, J.N. Kondo, J.C. Schouten, H.H. Brongersma, *Appl. Catal. A Gen.* 370 (2009) 108.
51. J. Vecchiotti, A. Bonivardi, W. Xu, D. Stacchiola, J.J. Delgado, M. Calatayud, S. Collins, *ACS Catal.* 4, (2014) 2088.
52. D.H. Gibson, *Coord. Chem. Rev.* 185 (1999) 335.
53. C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1779.
54. K. Mudiyansele, S.D. Senanayake, L. Ferial, S. Kundu, A.E. Baber, J. Graciani, A.B. Vidal, S. Agnoli, J. Evans, R. Chang, S. Axnanda, Z. Liu, J.F. Sanz, P. Liu, J.A. Rodriguez, D.J. Stacchiola, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52 (2013) 5101.

# Capítulo 6

---

## Conclusiones Finales y Perspectivas Futuras



Se sintetizaron óxidos de cerio modificados con niobio para su utilización como soportes de catalizadores de Pt para la reacción de WGS. Se decidió preparar los soportes de Ce-Nb por dos métodos: coprecipitación inversa de óxidos de Ce-Nb (relaciones molares  $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ : 95/5, 90/10 y 33/67) e impregnación de ceria con diferentes cargas de niobia equivalentes a fracciones de monocapa teórica de: 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00 (considerando para el cálculo de monocapa teórica: 4 at Nb/  $\text{nm}^2$   $\text{CeO}_2$ ).

Los soportes sintetizados se caracterizaron empleando una batería de técnicas: textura y superficie específica por isoterma de sorción de nitrógeno ( $S_{\text{BET}}$ ), químicamente por ICP-AES, estructuralmente por XRD, y nanoestructuralmente por microscopía electrónica (HRTEM, STEM-HAAD) y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS). Se mostró que los óxidos coprecipitados son mesoporosos con superficies específicas cercanas a  $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , con una composición química cercana a la nominal, y todos presentaron estructura cristalina tipo fluorita propia de la ceria. A nivel nanométrico, se concluyó que el óxido  $\text{Ce}_{95}\text{Nb}_5$  se encuentra constituido por una mezcla de cristales de ceria y agregados de niobia heterogéneamente distribuidos, donde la niobia se encuentra en íntimo contacto con la ceria pero sin formar un óxido mixto (o solución sólida); mientras que en la muestra de ceria impregnada con una monocapa teórica de niobia,  $\text{Nb}(1.00)\text{Ce}$ , se determinó que la niobia se encuentra cubriendo parte de la superficie de la ceria de forma homogénea, formando pequeños cristales (no detectables por XRD ni por HRTEM), o probablemente estructuras amorfas altamente dispersas.

Se investigaron también las propiedades ácido-base y redox de los soportes sintetizados. Estas propiedades han sido reportadas en la literatura como fundamentales para obtener catalizadores de metales nobles soportados en óxidos reducibles altamente activos y estables frente a la reacción de WGS.

La basicidad se estudió mediante adsorción de  $\text{CO}_2$  a 298 K monitoreadas por FTIR y espectrometría de masas. Los resultados mostraron que tanto al coprecipitar óxidos de Ce-Nb como al impregnar la ceria con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se reduce la capacidad de formación de carbonatos (hasta una carga de 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Además, se logró determinar que el método de preparación utilizado influye en la formación preferencial de las especies (bi)carbonato superficiales. Estos resultados permitieron calcular la fracción superficial de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en los materiales impregnados y coprecipitados hasta un 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  monitoreadas por IR ( $\theta_{\text{IR}}$ ). Adicionalmente dentro del grupo de INTEC se determinó la fracción superficial de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mediante adsorción isotérmica dinámica de  $\text{CO}_2$

seguida por MS ( $\theta_{MS}$ ). Finalmente, se sugirió una mejor estimación a partir de  $\theta_{MS}$ .

La evaluación de la capacidad redox sobre los diferentes óxidos de Ce-Nb se realizó mediante XPS, OSC, TPR-H<sub>2</sub> y -CO (empleando MS e IR en la detección). Los resultados obtenidos mostraron que solamente se reduce Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> manteniéndose el Nb siempre en estado de oxidación 5+. Además, se encontró que la niobia en contacto íntimo con la ceria, facilita su reducción empleando H<sub>2</sub> o CO como reductores. Adicionalmente, se determinó por medio de los experimentos de TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR) que la señal de la transición electrónica prohibida  $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$  de los iones Ce<sup>3+</sup> se puede emplear para evaluar el grado de reducción de diferentes materiales. Se sugirió que esta señal sólo indica el grado de reducción (sub)superficial de la ceria.

Posteriormente, se prepararon catalizadores de Pt soportados sobre algunos óxidos seleccionados de Ce-Nb [Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> y Nb(1.00)Ce] y sobre los óxidos puros (CeO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mediante el método de impregnación a humedad incipiente con un precursor libre de cloro. La carga metálica determinada por ICP-AES fue cercana al 0.7 % p/p en todos los catalizadores. Se obtuvieron altas dispersiones determinadas por microscopia electrónica y adsorción de CO (FTIR).

Del mismo modo que en los soportes, se evaluaron las propiedades ácido-base de los catalizadores mediante experimentos de adsorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> (TPA-CO<sub>2</sub>) monitoreada por FTIR. Se demostró que la presencia de Pt no modificó drásticamente las propiedades ácido-base de los respectivos soportes, manteniéndose soportes compuestos de CeO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con basicidad superficial controlada. En cuanto a las propiedades redox, las mismas se evaluaron por XPS, OSC, TPR-H<sub>2</sub> y -CO(IR). Se observó que la reducibilidad de la ceria en los catalizadores mejoró considerablemente gracias a la incorporación del Pt con relación a sus respectivos soportes. Estas mejoras se relacionaron con la capacidad de disociación del H<sub>2</sub> en el Pt, y a los fenómenos de *spillover* del H o CO, desde la partícula metálica hacia el soporte. Asimismo, se conserva el hecho de tener mayor reducción de la ceria al tener niobia en los materiales.

Se midió el desempeño de todos los catalizadores frente a la reacción de WGS entre 373 y 673 K bajo diferentes mezclas de reacción incluyendo reactivos y productos: 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O (M1), 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 5% CO<sub>2</sub> (M2), 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 7% H<sub>2</sub> (M3) y 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 1% CO<sub>2</sub> + 7% H<sub>2</sub> (M4). La mezcla reaccionante M4 contiene una relación molar similar a la presente a la salida de un reformador de alcoholes para la producción de H<sub>2</sub>. Se determinó que independientemente de las condiciones de reacción el orden de actividad catalítica fue:

Pt/(Nb(1.00)Ce  $\approx$  Pt/Ce95Nb5 > Pt/CeO<sub>2</sub> > > Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Es decir se halló una sinergia con respecto a la reacción al incorporar niobia a los catalizadores basados en platino/ceria. Además, se observó que todos los catalizadores eran estables bajo las diferentes condiciones de reacción evaluadas en este trabajo de tesis.

Por otra parte, se encontró que la energía de activación para la reacción de WGS era similar para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Nb5 ( $\sim 83$  kJ mol<sup>-1</sup>). Por lo tanto, se propuso que si el camino de reacción es el mismo en ambos catalizadores, la incorporación de niobia a la ceria no modifica la barrera de activación de la etapa limitante y, en consecuencia, que la mayor actividad de los catalizadores promovidos con niobia reside en el incremento de sitios activos que esta produce y que participan de la etapa limitante. El análisis de la actividad intrínseca por moles de ceria superficial (turnover frequency, TOF<sub>CeO<sub>2s</sub></sub>) mostró que la mejora es proporcional al aumento de la reducibilidad superficial ocasionada por el promotor. Tal resultado advierte sobre modificaciones cuantitativas acerca del número de los sitios activos del soporte, en la etapa limitante. En definitiva, se sugiere que los sitios Ce<sup>3+</sup> juegan un rol preponderante en la determinación de la actividad de estos catalizadores.

Estos resultados impulsaron estudios *in situ* mediante DRIFT en estado estacionario (EE), experimentos dinámicos por medio de Espectroscopia de Excitación Modulada por concentración (c-MES), y el análisis de experimentos en estado transitorio, con el objetivo de dilucidar las razones de la mayor actividad presentada por los catalizadores de Pt/Ce-Nb.

El análisis de los experimentos en EE bajo las diferentes mezclas reaccionantes, indicó que el soporte de ceria se mantiene parcialmente reducido bajo condiciones de reacción. Además, se observó que la concentración de Ce<sup>3+</sup> fue siempre mayor sobre los catalizadores de Pt/Ce-Nb respecto a Pt/CeO<sub>2</sub>, para todas las temperaturas y mezclas reaccionantes evaluadas. Por otra parte, se destacó que el Pt en los catalizadores *activa* la molécula de CO para que reaccione con OH del soporte y forme especies formiato a menor temperatura que sobre los soportes. También se sugirió que el agua se adsorbe de forma disociativa formando diferentes especies OH. Se propuso, entonces, que los sitios Ce<sup>3+</sup> superficiales podrían ser sitios capaces de formar posibles intermediarios de reacción, pero que la cupla Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> no participa activamente de la reacción. Esto último apuntó a que el mecanismo redox no es el preponderante sobre estos catalizadores en las condiciones aquí evaluadas.

Los resultados de los experimentos dinámicos conmutando entre una corriente de CO(1%)/He a una de H<sub>2</sub>O(2%)/He utilizando la técnica de c-MES y analizando los resultados de los estados transitorios permitieron confirmar la hipótesis de que el mecanismo redox no

puede ser el dominante sobre estos catalizadores, sí la reoxidación de  $\text{Ce}^{3+}$  es considerada como la etapa limitante, ya que los resultados indican que es más dificultosa su oxidación en presencia de niobia en el soporte.

Por su parte los resultados de los experimentos c-MES conmutando entre una corriente de reactivos ( $1\%\text{CO} + 2\%\text{H}_2\text{O}$ ) a He permitieron postular que los grupos carbonatos y los grupos formiato puenteado y bidentado, son espectadores de la reacción. Por el contrario, se observó que los grupos formiato monodentado y carboxilato son las especies carbonáceas más activas. Se sugirió que estos intermediarios se forman por deshidrogenación o isomerización, respectivamente, de especies carboxilo. Este intermediario de baja estabilidad, no observado experimentalmente, se forma por la reacción entre CO adsorbido sobre platino y grupos OH sobre sitios del soporte, especialmente sobre sitios  $\text{Ce}^{3+}$  en la interface con la partícula metálica. Sobre estos sitios  $\text{Ce}^{3+}$  coordinativamente insaturados se produce también la adsorción disociativa de agua.

Ahora bien, como acciones futuras se propone ahondar en estudios sobre los mecanismos de reacción que se puedan estar presentando sobre los catalizadores de Pt/Ce-Nb y Pt/ceria bajo diferentes condiciones de reacción. Para estos estudios se propone principalmente la realización de experimentos utilizando la metodología MES, diferentes ciclos de conmutación, como por ejemplo:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{He}$  (para analizar el impacto del  $\text{H}_2\text{O}$  en la regeneración de OHs y correlacionarlo con la formación de formiatos en los ciclos  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}$ ) y  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  (para comprender la influencia de la cupla redox  $\text{CO}/\text{CO}_2$  sobre el par  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ), entre otros. Un parámetro importante a variar es la temperatura aplicada a diferentes ciclos, quizás con ello pueda detectarse la especie carboxilo que ha sido propuesta por la teoría pero no hay a la fecha evidencia experimental de su existencia.

Finalmente, se propone trabajar con diferentes técnicas o métodos cuantitativos (por ejemplo, combinaciones de XPS, TPR- $\text{H}_2$ (MS), TPR-CO(MS)) que permitan cuantificar las concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  y poder calcular un TOF absoluto en base a este valor. Se estima que deberá correlacionarse con medidas IR para contabilizar dichos sitios en condiciones de reacción.

# Anexo 1

---

## Técnicas de caracterización y métodos experimentales

### **A1.1 Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente**

La espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente [*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*- (ICP-AES)] fue la técnica empleada en el análisis químico de los catalizadores sintetizados. El espectrómetro utilizado fue Thermo Elemental, modelo Iris Intrepid, el cual se encuentra instalado en los Servicios Centrales de la Universidad de Cádiz, en la Facultad de Ciencias (España). La digestión de las muestras se llevó a cabo mediante un tratamiento en medio ácido, activado por microondas en un equipo de Milestone, modelo Ethos 1600. El análisis se realizó por duplicado, empleándose entre 100 y 200 mg de muestra pesados exactamente, que se llevaron hasta 0.1 L mediante dilución con agua MQ (ultrapura, 0.05  $\mu$ S a 298K), obtenida en un equipo MILLIPORE, modelo Milli-Q Element.

### **A1.2 Adsorción volumétrica de N<sub>2</sub> a 77 K.**

La fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K es una técnica habitualmente utilizada en la caracterización textural de materiales catalíticos. Esta técnica proporciona información sobre parámetros tales como superficie específica, volumen de meso- y microporos, y distribución de tamaños de mesoporos. El área superficial específica de las muestras sólidas en polvo sinterizadas en esta tesis se determinó mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller [1,2]. Las isothermas de adsorción-desorción volumétrica de N<sub>2</sub> a 77 K se obtuvieron en un equipo automático, Micromeritics, modelo ASAP-2020, ubicado en la Universidad de Cádiz, en la Facultad de Ciencias (España). El control del instrumento y la adquisición de los datos se efectuaron por medio de un computador conectado al equipo, mediante el software (ASAP 2020, versión 3.00). Este programa informático proporciona también los datos de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen y distribución de tamaño de mesoporos, y volumen de microporos.

### **A1.3 Microscopia electrónica de transmisión**

Los materiales investigados también se caracterizaron mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM). Estos estudios se realizaron en el Sistema de Microscopia

---

Electrónica de la Universidad de Cádiz (España) [3,4]. La caracterización nanoestructural de los materiales se realizó mediante imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y de campo oscuro a alto ángulo (Scanning transmission electron microscopy-high angle annular dark field [STEM-HAADF]). Estas técnicas permiten obtener información sobre la estructura del cristal a escala atómica. Así, es posible detectar la presencia de discontinuidades tales como intercaras, interface y superficies. Igualmente, se realizaron estudios por medio de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS), la cual permite determinar la composición química del material que se está analizando.

La Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión (STEM) es una técnica complementaria al modo de alta resolución (HREM). El microscopio STEM está compuesto por una sonda de electrones de dimensiones reducidas que barre la muestra y la intensidad de la señal producida es registrada directamente en un detector. La imagen obtenida de este barrido es el mapa de distribución de la intensidad de la señal elegida en un plano. La interacción de la sonda de electrones con la muestra genera diferentes señales, las cuales proporcionan información química y estructural de la muestra. Entre ellas, la señal HAADF corresponde a aquellos electrones que interactúan con el potencial eléctrico del núcleo y son dispersados a un alto ángulo, formando imágenes que se denominan imágenes HAADF o Contraste-Z. La intensidad HAADF es experimentalmente proporcional al número atómico (Z) elevado al cuadrado, y por lo tanto este tipo de imágenes nos permite relacionar las diferentes intensidades presentes en la imagen con los elementos químicos que constituyen el material y pueden ser utilizadas para el análisis estadístico de tamaños de partículas metálicas presentes en los catalizadores soportados en distintos óxidos puesto que las zonas más brillantes corresponderían al elemento de mayor número atómico, en este caso en particular Pt. A partir de la distribución del tamaño de estas partículas metálicas, que resulta de la proyección bidimensional de las mismas, es posible estimar la dispersión de la fase metálica [5], siendo la dispersión (D) o fracción metálica expuesta (FE) la relación entre el número de átomos metálicos en la superficie por unidad de masa del catalizador y el número total de átomos metálicos por unidad de masa del catalizador.

Las imágenes de HREM y HAADF se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) modelo JEOL JEM-2010F con un cañón de electrones de emisión de campo y un voltaje de aceleración de 200 KV. En la Figura A1.1 se presenta una fotografía de dicho microscopio.

Para el registro digital de las imágenes se ha utilizado una cámara CCD, modelo GATAN 810 DUAL VIEW 600W. La resolución estructural en modo HREM del equipo es de

0.19 nm. Las imágenes STEM-HAADF, por su parte, se obtuvieron con una sonda electrónica de 0.5 nm de diámetro y con una longitud en la cámara de difracción de 10 cm. El microscopio está equipado con un espectrómetro de energía dispersiva Oxford INCA Energy 2000 System, con una resolución de energía de 0.13 keV. Para evitar cualquier contacto con disolventes, las muestras estudiadas por microscopía electrónica se depositaron directamente sobre una rejilla de cobre cubierta con una película de carbón agujereada (*holey carbons*), mediante la inmersión de las mismas en una pequeña fracción del material en polvo. El exceso de muestra sobre la rejilla, se eliminó soplando suavemente la misma con una corriente de gas inerte. Con este método de preparación las partículas de la muestra quedan depositadas sobre la rejilla en una orientación cristalográfica aleatoria respecto al haz de electrones [5].



**Figura A1.1.** Microscopio Electrónico de Transmisión de 200 KV, JEOL-2010F.

#### **A1.4 Difracción de rayos X**

El estudio por medio de difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas básicas más utilizadas para la caracterización de los materiales catalíticos. Los estudios de XRD permiten resolver las estructuras cristalinas o la diferenciación de formas alotrópicas o isomórficas [6] y, así, identificar las fases cristalinas que presentan en los distintos componentes de los materiales investigados.

Los diagramas de difracción de rayos X realizados en esta tesis doctoral se registraron en un difractómetro de las muestras en polvo con un equipo Shimadzu XD-D1.

Las condiciones experimentales de registro fueron las siguiente: radiación: Cu K $\alpha$ ; rango de barrido de 2 $\theta$ : 20°-70°; tamaño de paso: 2°; y tiempo de acumulación por paso: 1 min.

### **A1.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.**

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se basa en la interacción entre la materia y los fotones; el principio físico aplicado es el fotoeléctrico. Se basa en irradiar una muestra con fotones con una energía superior a la energía de enlace de los electrones de los átomos de la muestra, para luego analizar la energía de los electrones emitidos desde la superficie del material [7].

Así, suponiendo que los electrones emitidos no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear un balance de energía:

$$BE = h\nu - KE - W \quad \text{Ec. A1.1}$$

donde  $BE$  es la energía de enlace de los electrones emitidos que se obtiene de la relación entre la naturaleza de la radiación X emitida ( $h\nu$ ), la energía cinética de los electrones fotoemitidos ( $KE$ ) y un cuarto sumando, la función trabajo ( $W$ ), que depende del equipo utilizado.

En particular, aunque los rayos X tengan la capacidad de penetrar profundamente en la muestra analizada, solamente los electrones procedentes de las inmediaciones de la superficie pueden escapar del sólido sin pérdidas significativas en su energía cinética. Esto significa que la técnica de XPS proporciona información superficial, siendo el espesor de análisis de aproximadamente 5 nm, lo cual corresponde a profundidades típicas entre 4 y 20 capas atómicas del material [3]. Así, la técnica de XPS proporciona información acerca de la composición química superficial y del estado electrónico en que se encuentran los átomos de los materiales investigados.

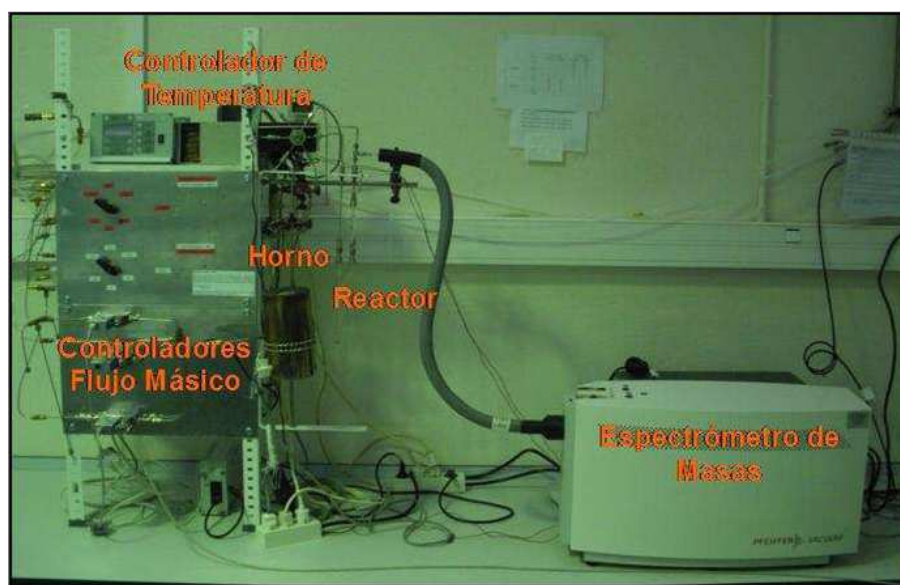
El análisis de XPS se realizó en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT), modo de lentes de área grande, ranura de entrada 5:7x20, voltaje del detector 2700 V, energía de paso de 30 eV y para una función trabajo del analizador de 4.417 V.

### **A1.6 Reducción a temperatura programada con análisis de los productos gaseosos mediante espectrometría de masas.**

La reducción a temperatura programada con análisis de los productos gaseosos mediante espectrometría de masas (TPR-MS) forma parte de la familia de las técnicas



termoanalíticas como desorción/reducción/oxidación a temperatura programada (TPD/TPR/TPO), según sea la atmosfera química a la que se someta la muestra: inerte, reductora u oxidante, respectivamente. Estas técnicas son de las más utilizadas para la caracterización química de catalizadores heterogéneos. En sí proporcionan información acerca de los componentes gaseosos consumidos y/o generados a lo largo del programa de calentamiento (generalmente lineal) al que se someten los materiales estudiados mientras circula una corriente gaseosa a través de ellos. Así, es fundamental el dispositivo utilizado en el análisis de estos gases de salida. En el presente caso, se utilizó un espectrómetro de masas con cuadrupolo Pfeiffer Vacuum, modelo Thermostar GSD301T1. Este equipo está provisto de una fuente de ionización cerrada, analizador y detector de copa de Faraday. Los gases objeto de análisis se introdujeron al espectrómetro a través de un capilar de cuarzo debidamente calefaccionado. En la Figura A1.2, se muestra el dispositivo experimental en que se llevaron a cabo estos estudios durante una estadía de 1 (un) mes de duración en la Universidad de Cádiz, en la Facultad de Ciencias, (España) [3].



**Figura A1.2.** Dispositivo utilizado para los experimentos de TPR-MS (tomado de ref. [3])

#### **A1.7 Capacidad de almacenamiento de oxígeno mediante termogravimetría.**

Las medidas de Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (OSC) se desarrollaron principalmente para la caracterización de los catalizadores de tres vías (*Three-Way Catalysts: TWC*), los cuales son normalmente basados en ceria. Estos catalizadores son empleados en la eliminación (por medio de la oxidación) de los tres contaminantes principales de los gases de escape de los automóviles, es decir, CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos.

Bajo condiciones reales de operación, el oxígeno en la composición de los gases de escape varía drásticamente. Por esta razón, para mantener la eficiencia de los TWC, los soportes deben almacenar oxígeno cuando hay exceso y liberarlo cuando hay deficiencia [8].

Las medidas de (OSC) consisten en la determinación de la cantidad de gas reductor ( $H_2$ , CO) que es oxidado después de pasar a través de un catalizador o material previamente saturado con  $O_2$ . Las medidas de OSC se pueden llevar a cabo de diferentes formas, dependiendo esencialmente las condiciones experimentales. En escala de laboratorio se tienen las medidas de OSC bajo condiciones dinámicas de acuerdo al método introducido por Yao y Yu Yao [9] y luego adoptado por Duprez [10]. Así se distinguen dos medidas de OSC conocidas como OSC *total* o OSCC (*Oxygen Storage Capacity Complete*) y OSC *dinámica*. Las medidas de OSC *total*, como su nombre lo indica, estiman la cantidad máxima de capacidad de almacenamiento de oxígeno, o el límite superior de oxígeno intercambiado bajo ciertas condiciones pre-establecidas [11]. Por otro lado, las medidas de OSC *dinámica* están relacionadas con las especies de oxígeno más reactivas y los átomos de oxígeno más fácilmente disponibles. Este método caracteriza la dinámica del sistema [8].

En esta tesis, se efectuó la evaluación de OSC *total* de los distintos materiales mediante termogravimetría. Estos ensayos se realizaron en una termobalanza TA, modelo Q-600 la cual se encuentra en la Universidad de Cádiz, en la Facultad de Ciencias (España). Las medidas termogravimétricas de OSC radican en seguir la pérdida de peso del material sometido a una reducción bajo flujo de un gas reductor (en este caso  $H_2$ ), en escalones isotérmicos a distintas temperaturas (1000 K durante 1 h.). El valor de OSC total se determina a partir de la pérdida de peso alcanzada en cada paso isotérmico (siendo el paso isotérmico determinado en 1 h para estos materiales, puesto que después de 40 min aproximadamente no se observaron cambios de peso en la termobalanza), y suponiendo que la pérdida significativa del peso de la muestra se debe únicamente a la eliminación de oxígeno de la red de los óxidos durante el proceso de reducción. Esta suposición se puede cumplir al tener un pretratamiento donde se eliminan aproximadamente en su totalidad las impurezas superficiales de los materiales.

#### **A1.8 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier**

La espectroscopia infrarroja (IR) se basa en la interacción entre la radiación IR y las moléculas. Las moléculas absorben la radiación IR lo que genera un cambio de estado en su energía vibracional y rotacional. En particular, respecto a las transiciones entre dos estados rotacionales se requiere muy poca energía, por lo que sólo es posible observar estas

transiciones en el caso de muestras gaseosas [12].

Los experimentos de IR se realizaron en dos espectrofotómetros marca Nicolet, modelos 8700 FTIR y Magna 550. Los dos espectrofotómetros se operaron con un detector de MCT (Hg-Cd-Te) enfriado con nitrógeno líquido y manteniendo purgado constantemente con aire seco (generador de aire seco Parker Balston) para eliminar el agua gaseosa del ambiente que interfiere en los espectros del compartimento de muestra de cada espectrofotómetro. Los experimentos se realizaron tanto en modo Transmisión como en modo de Reflectancia Difusa (DRIFTS).

#### **A1.8.1 Espectroscopia IR en modo transmisión**

La espectroscopia IR basada en la medida de la intensidad de radiación que atraviesa una muestra, conocida como en modo de transmisión, es la más comúnmente utilizada en la espectroscopia IR. A continuación se detalla el sistema experimental empleado en esta tesis [12].

#### **Sistema dosificador de gases**

La Figura A1.3 muestra el esquema del sistema utilizado para la dosificación de gases a la celda de infrarrojo desarrollado y detallado en [13].

#### **Medidores de presión**

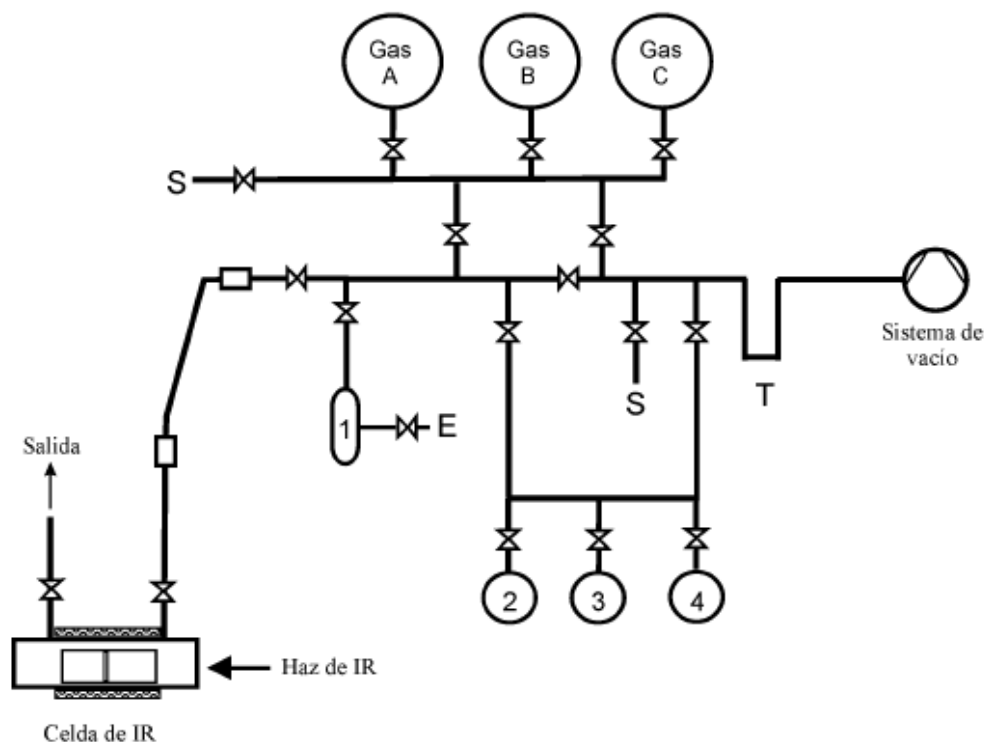
Manovacúmetro: Este componente es un tubo Bourdon Matheson, cuya escala va desde 0 a 760 Torr.

Tubo Pirani: Es una unidad HPS, modelo Sensa Vac TM Series 953, que realiza las lecturas entre 100 y  $10^{-3}$  Torr. Este tubo Pirani habilita al sensor de Cátodo Frío para las lecturas de presión en el sistema cuando la misma es inferior a  $10^{-2}$  Torr.

Sensor de Cátodo Frío: El sistema incluye también una unidad HPS, modelo Sensa Vac TM Series 953 Gauge System, que mide las presiones entre  $10^{-9}$  y  $10^{-3}$  Torr. El cátodo frío es un sensor de descarga magnética, que consiste en un ánodo y un cátodo con una diferencia de potencial de varios kilovoltios.

#### **Válvulas y uniones**

Todas las válvulas indicadas en la Figura A1.3 son válvulas Kontes para alto vacío capaces de operar sin pérdidas hasta  $10^{-6}$  Torr, en tanto que las conexiones efectuadas en las terminales del sistema son uniones Cajon, que sellan por medio de O-rings, y están



- 1 Receptáculo de tamiz molecular
- 2 Medidor de presión de cátodo frío ( $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  Torr)
- 3 Medidor de presión Pirani ( $100$  a  $10^{-3}$  Torr)
- 4 Manovacuómetro ( $760$  a  $0$  Torr)
- ⊗ Válvula Kontes
- Unión Cajon
- E Entrada de gases desde el sistema purificador
- S Salidas auxiliares
- T Trampa de nitrógeno líquido

**Figura A1.3.** Esquema del sistema dosificador de gases para los experimentos de IR en modo transmitancia (tomado de ref. [13])

diseñadas para operar en condiciones de alto vacío.

### Terminales externas

La primera terminal (entrada y/o salida) se usa para los gases purificados provenientes de sus respectivos cilindros que ingresan al sistema por medio de la válvula de admisión. La segunda terminal se utiliza para la salida de los gases hacia el espectrofotómetro de IR. Esta última terminal está conectada a la celda de IR (de vidrio Pyrex) por medio de un fuelle metal-vidrio-metal de 1/4" de diámetro exterior (de diseño

---

Cajon), unido por ambos extremos, es decir a la celda y al manifold, por medio de reducciones Cajon 3/8"- 1/4".

### **Trampa de nitrógeno líquido**

Este componente cumple una función importante: condensar compuestos volátiles, que pueden provenir tanto de las bombas de vacío en dirección al sistema dosificador de gases, como a la inversa. Estos compuestos volátiles podrían causar un daño grave tanto en un caso como en el otro, influyendo en la pureza de la muestra y en la calidad del vacío a obtener.

### **Sistema de vacío**

El sistema de vacío está conformado por un equipo marca Leybold, modelo PD 40L refrigerado por aire, de dos etapas, cuya presión mínima de operación es  $10^{-6}$  Torr en la cabeza de la bomba difusora. Consta de dos bombas: una difusora de aceite y una mecánica de vano rotatorio.

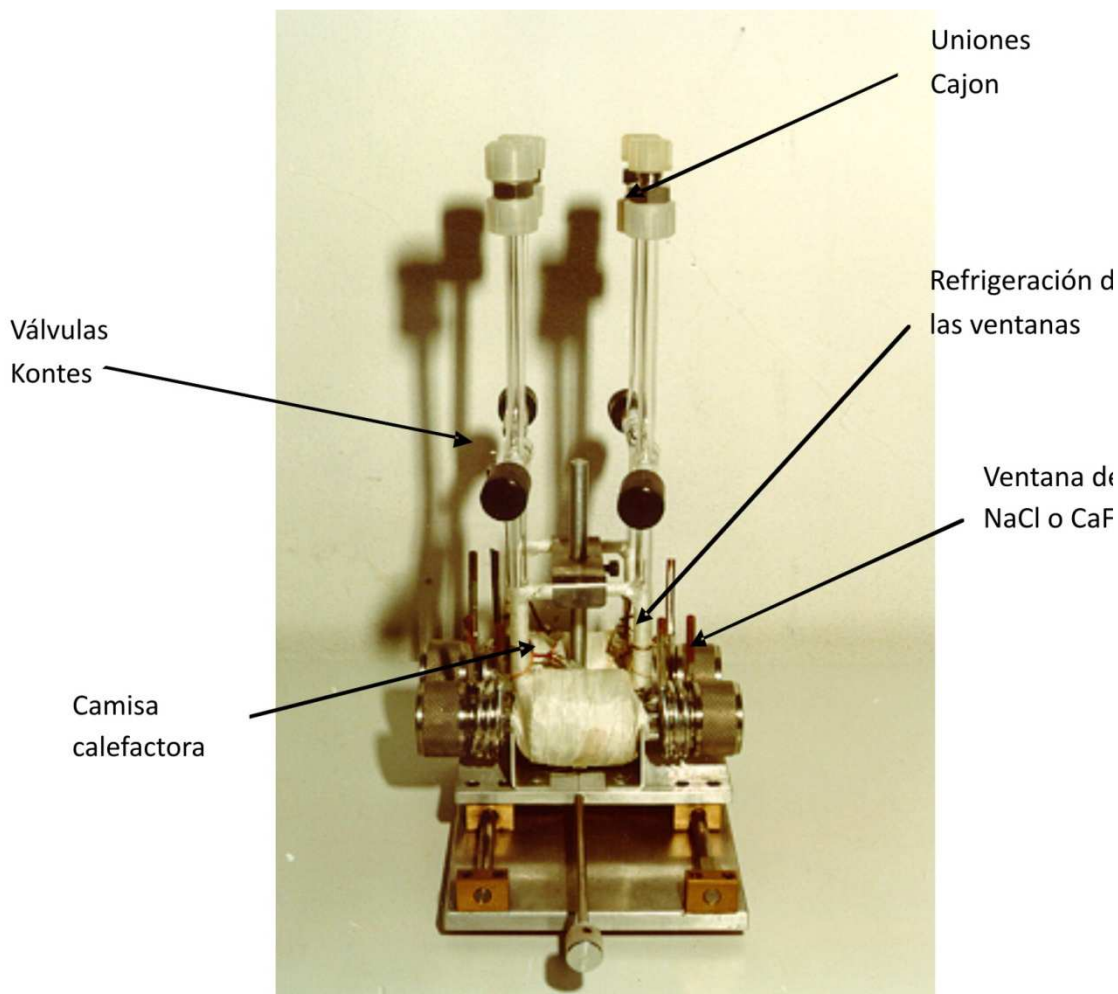
### **Celda de IR de vidrio**

Esta celda permite trabajar en modo transmitancia desde temperatura ambiente hasta 723 K y desde  $10^{-6}$  Torr (presión base del sistema de vacío) hasta 760 Torr (0.1 MPa). La celda propiamente dicha está fabricada en vidrio Pyrex de forma tubular con 18 mm de diámetro interior y 24,6 mm de diámetro exterior (Figura A1.4).

El cuerpo de la celda se calefacciona exteriormente mediante una camisa calefactora de residencia eléctrica, aislada con lana de caolinita ("kaowool") [13]. La temperatura en el interior de la celda se lee por medio de una termocupla tipo J, inserta desde el lateral del cuerpo de la celda unida mediante un cierre tipo Cajon. La termocupla se colocó de modo tal de estar en una posición muy próxima a la pastilla del catalizador.

Los programas de temperatura de la celda se realizaron mediante un controlador proporcional/derivativo marca Love Controls modelo 16110.

Dentro de la celda se halla tallada una pequeña muesca, ubicada aproximadamente en el centro del cuerpo de la celda donde calza el porta muestra. Los porta muestras son tubos cilíndricos de vidrio de caldera de 10 mm de diámetro interior y 16 mm de diámetro exterior, afinándose hacia el extremo que se apoya en la muesca. En este extremo más fino hay un corte transversal y allí se colocan, perpendiculares al cuerpo de la celda, las pastillas de muestra a irradiar. En el cuerpo de la celda desembocan dos



**Figura A1.4.** Vista lateral de la celda calefaccionada y soporte para su aplicación en modo transmitancia (tomado de ref. [13])

tubos de 3/8", por los que se produce el ingreso/egreso de los gases. Estos constan de sus respectivas válvulas Kontes y sus cierres tipo Cajon que posibilitan que dentro de la celda se mantenga la presión deseada, aun habiéndose separado éstas del sistema central de vacío.

El extremo superior de los tubos de entrada/salida de las celdas consta de dos conexiones Cajon: una para el ingreso de los gases desde el sistema dosificador y otro para desalojar los gases al exterior.

Los cierres del cuerpo principal resisten, sin pérdidas, hasta  $10^{-6}$  Torr y son también uniones tipo Cajon diseñadas especialmente para este fin, ya que deben albergar las ventanas de NaCl (o CaF<sub>2</sub>) transparentes al haz de IR. Las uniones fijan las ventanas por medio de O-rings, lográndose de esta forma la estanqueidad.

Los extremos de la celda se encuentran rodeados por una camisa de enfriamiento de cobre estañado cuya función es mantener las ventanas y los sellos a una temperatura

adecuada. El enfriamiento se hace con agua a 288 K que circula a través de un baño criostático marca Lauda.

### **Carro transportador de gases**

Este carro, está construido sobre una base de madera provista de ruedas que permite el desplazamiento de los cilindros de gases con facilidad. El carro también soporta las trampas purificadoras de gases.

### **Sistema purificador de gases**

Los gases utilizados fueron de calidad certificada. No obstante el contenido de sus impurezas se controló a través de un sistema de purificación, para evitar así señales espurias en los espectros, provenientes de estas impurezas o contaminantes ocasionales. Los purificadores utilizados dependieron del tipo de gas y se buscó eliminar las impurezas perjudiciales para el sistema bajo estudio. Estas impurezas son: agua, oxígeno y dióxido de carbono.

Cualquiera de los gases utilizados se hizo pasar por una trampa de tamiz molecular (Molindicator, 3 Å, Fisher Co.) para eliminar trazas de agua.

Los gases  $H_2$ , CO y  $CO_2$ , atravesaron una trampa (cada uno) para retener oxígeno. Este último puede ser parte de las impurezas propias del gas o bien puede introducirse al sistema a través de las uniones de los tubos que contienen el material de las trampas o de las tuberías que conectan los cilindros de gases con el sistema de dosificación. Las trampas para retener oxígeno son de dióxido de manganeso soportado en pellets de alúmina. Este material es un óxido mixto que en estado reducido (es decir, cuando la trampa está activa), es de color verde, en tanto que en estado oxidado es de color pardo. A causa de esta coloración tan distintiva de uno u otro estado, estas trampas son de tubos de vidrio, de modo de poder controlar visualmente su estado de actividad.

Entre los tubos del nivel superior e inferior se han colocado válvulas de tres vías, las que permiten efectuar una conexión a la salida del sistema de purificación del hidrógeno, para poder regenerar la trampa de dióxido de manganeso cuando su actividad decae. La mencionada regeneración se realizó circulando hidrógeno en cantidad suficiente a 673K.

Por su parte, gases tales como CO y  $O_2$  necesitan ser purificados de cualquier vestigio de  $CO_2$ . La trampa para retener dióxido de carbono fue Ascarita®. Ascarita es el nombre comercial de un producto que consta esencialmente de NaOH sobre asbesto. Como

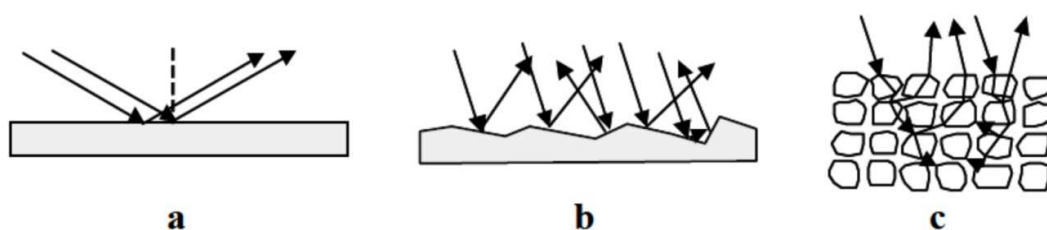
es sabido, los compuestos alcalinos y en especial el hidróxido de sodio, son muy activos a la hora de retener  $\text{CO}_2$ .

Al final de las líneas de purificación hay válvulas reguladoras de aguja (Nupro, tipo S). Estas válvulas reguladoras cumplen su función regulando caudales de gas, entre 50 y 250  $\text{cm}^3$ .

### A1.8.2 Espectroscopia IR de Reflectancia Difusa

La técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) es una técnica que como su nombre lo indica se base en el fenómeno de la reflexión. Así, cuando la luz incide sobre una muestra opaca y no absorbente se presenta el fenómeno de la reflexión especular regida por la ecuación de Fresnel (Figura A1.5.a). Por su parte cuando la luz incide sobre una superficie irregular, se considera que la frontera entre el medio y la muestra se forma por una serie de pequeñas interfaces orientadas en todos los posibles ángulos (Figura A1.5.b). Por lo que aunque se puede considerar que cada una de estas interfaces refleja la luz siguiendo la ley de Fresnel, el efecto global es una reflexión de la luz a cualquier ángulo, a lo cual se le denomina reflectancia difusa.

En la Figura A1.5.c. se muestra el fenómeno de reflectancia difusa donde se observa que la radiación que se transmite a través de la primera interfaz puede ser adsorbida por la muestra, haciendo que la intensidad de la luz se vea atenuada según la ley de Beer. Así esta radiación que logro atravesar la primera capa de partículas se difunde a las siguientes a través de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión, y en sí puede llegar a sufrir nuevos fenómenos de atenuación. Posteriormente, la radiación dispersada es dirigida al detector mediante un espejo elipsoidal. Esto hace que sea muy difícil la descripción matemática de la longitud de camino óptico seguido por esta luz, aun más si las partículas de la muestra tienen tamaños heterogéneos, por lo que no se ha llegado a desarrollar una teoría rigurosa sobre este fenómeno. Lo que sí existe son teorías basadas en la práctica, por



**Figura A1.5.** Procesos de reflexión en un material: (a) especular, (b) irregular y (c) reflectancia difusa (tomado de ref. [12])



ejemplo la función Kubelka-Munk (KM) [14]. Así los datos obtenidos por DRIFT se pueden expresar como (pseudo-)absorbancia, es decir  $\log 1/R$ , donde R es la reflectancia de la muestra, o empleando la función KM siendo esta última una de las más utilizadas. No obstante, en la literatura se ha reportado que la (pseudo-)absorbancia proporciona una mejor representación lineal de la intensidad de banda versus el cubrimiento superficial que la que da la función KM en el rango de reflectancia relativa comprendido entre 100-60% [15].

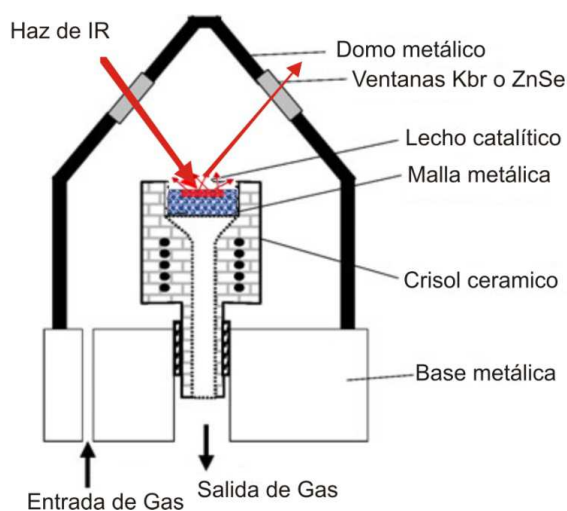
La técnica de reflectancia difusa permite desarrollar estudios *in situ* para determinar las especies adsorbidas sobre una muestra sólida en polvo cuando se somete a diferentes ensayos, ya sean experimentos de adsorción-desorción y/o estudios en condiciones de reacción donde el flujo de reactivos atraviesa la muestra.

A continuación se describirá el equipamiento utilizado para los experimentos de DRIFT desarrollados en esta tesis doctoral.

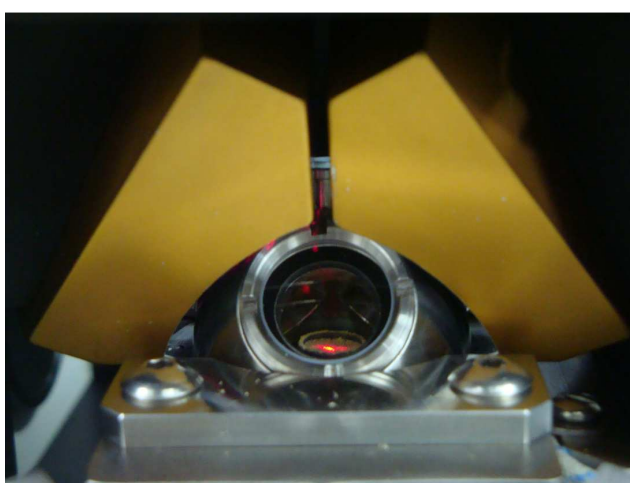
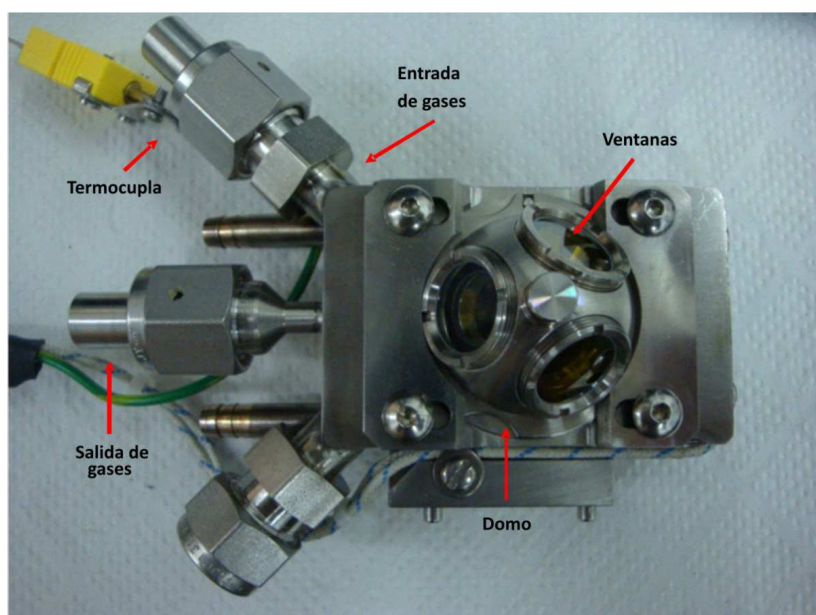
### **Celda de DRIFTS**

Para los experimentos de espectroscopia infrarroja DRIFT se utilizó una celda de alta temperatura Harrick modelo HCV-DRP, con sistema de colección Praying Mantis. El colector consiste en una serie de espejos, los cuales son alineados para lograr la amplitud máxima de la señal. En la Figura A1.6 se presenta un esquema y en la Figura A1.7 unas fotografías de la celda.

Como se observa en la Figura A1.6 la celda de DRIFT está conformada por un domo con ventanas ya sean de ZnSe o de KBr, el cual está atornillado al cuerpo de la celda y sellado con un O-ring. La muestra es colocada en el portamuestra y se sostiene mediante una malla metálica. La entrada y salida de gases está diseñada de tal forma que se asegura el pasaje de los gases a través de la muestra. Esta celda de DRIFT se comporta como un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) en el cual el tiempo de residencia viene dado por  $\tau=V/F$ , donde V es el volumen muerto (aproximadamente  $18 \text{ cm}^3$ ) y F es el caudal volumétrico de los gases. Por su parte, se puede considerar que el lecho catalítico se comporta como un reactor de flujo pistón. Es importante aclarar que el haz de infrarrojo es capaz de sensar únicamente  $200 \mu\text{m}$  de la parte superior del lecho (ver Figura A1.6). La celda es calefaccionada mediante una resistencia de calefacción de baja tensión colocada debajo del portamuestra y la temperatura es controlada mediante con una termocupla tipo K. Debido a la ubicación de la termocupla, la temperatura medida en la celda DRIFT fue corregida mediante calibración con una termocupla insertada dentro del portamuestra



**Figura A1.6.** Esquema de la celda DRIFTS (tomado de ref. [16])



**Figura A1.7.** Vista superior de la celda DRIFTS (arriba) y vista de la celda ubicada en el colector (abajo)

---

cargado con SiO<sub>2</sub> y bajo flujo de gas. Esta celda de DRIFTS es capaz de llegar hasta una temperatura de 623 K. Asimismo la celda contiene un sistema de refrigeración con agua para proteger el sello del domo.

### **Sistema de distribución de gases**

Para los experimentos de DRIFT la celda se conectó a un sistema de distribución de gases, constituido por líneas de acero inoxidable de bajo volumen. En particular este sistema permite el rápido intercambio de los gases mediante la conmutación de una válvula electrónica de 12 vías (Vici-Valco Instruments), la cual evita la caída de presión durante el intercambio de gases. Esta válvula fue sincronizada con el espectrómetro FTIR. Todos los caudales de los gases utilizados fueron ajustados mediante controladores de flujo másico. Por su parte, el agua gaseosa utilizada en los experimentos de WGS *in situ*, fue incorporada al sistema mediante un saturador/condensador (en este caso de vidrio), similar al detallado más adelante en la sección A1.9 para los ensayos de reactividad. Asimismo, en algunas ocasiones se utilizó el carro de gases del sistema de transmitancia, ya descrito en la sección anterior.

Por lo tanto, esta celda DRIFT permitió la realización de un número de experiencias de IR resueltas en el tiempo bajo atmósferas oxidantes, reductoras y de reacción sobre los soportes y catalizadores. El mismo sistema se empleó para los experimentos de espectroscopia de excitación modulada (MES), los que se detallan a continuación. El espectrómetro utilizado aquí, permite la adquisición de espectro en tiempos muy bajos de hasta 25 scan/seg (modo Rapid Scan), de manera de obtener una resolución temporal adecuada para monitorear los procesos estudiados.

#### **A1.8.2.1 Espectroscopia de excitación modulada (MES)**

La espectroscopia de excitación modulada (MES) es una metodología que se ha implementado recientemente para estudiar de forma detallada los mecanismos de reacción utilizando el análisis de perturbaciones periódicas de sistemas reaccionantes. Baurcht et al. [17] fueron los primeros en formalizar el uso de esta técnica para determinar mecanismos de reacción. En nuestro laboratorio de INTEC se ha implementando esta novedosa metodología para estudiar reacciones catalíticas heterogéneas mediante espectroscopia infrarroja en sistemas de interfaz líquido/sólido [18] y gas/sólido [19]. La metodología MES se basa en perturbar un sistema operando bajo condiciones de estado estacionario (EE) variando de forma periódica un parámetro externo como pueden ser la temperatura,

presión o concentración de reactivos. Esto genera que todas las especies del sistema que puedan ser afectadas por dicho parámetro externo cambien periódicamente con la misma frecuencia que la de la perturbación, pero con un retardo de fase ( $\varphi$ ) [17,20,21].

Así, gracias a la utilización de la metodología MES se puede realizar el análisis de las señales obtenidas (en nuestro caso espectros) y de igual forma ser tratadas mediante la demodulación de la señal oscilante,  $A(t)$ , usando el método de detección sensible de fase (PSD: *phase-sensitive detection*) [17]:

$$A_k(\varphi_k^{PSD}) = \frac{2}{T} \int_0^T A(t) \cdot \sin(k\omega t + \varphi_k^{PSD}) dt \quad \text{Ec. A1.2}$$

donde,  $t$  es la duración de un período,  $\omega$  es la frecuencia de estimulación,  $k$  es el índice de demodulación,  $\varphi_k^{PSD}$  es el ángulo de fase de demodulación para la frecuencia  $k\omega$ , y  $A(t)$  y  $A(\varphi^{PSD})$  son la respuestas de especies activas en el dominio de tiempo y de fase, respectivamente. Así lo que la Ec. A1.2 permite es el transformar los espectros resueltos en el tiempo,  $A(t)$ , es espectros resueltos en la fase,  $A_k(\varphi_k^{PSD})$ . Los principales beneficios que tiene la utilización del método PSD son: (1) al tener una eliminación de las señales estáticas en los espectros en el dominio de fase se obtienen espectros limpios que permiten diferenciar las señales que cambian, lo que implica poder separar fácilmente especies espectadoras de intermediarios; (2) se obtiene un espectro con mejor relación señal-ruido; y (3) los retrasos en el dominio de fase de las señales de las diferentes especies activas se distinguen mejor que los retrasos en el dominio del tiempo [5]

Como se mencionaba anteriormente, luego de aplicar el algoritmo de PSD se puede determinar con precisión el retardo de fase de las diferentes señales, es decir, el valor de ángulo de fase ( $\varphi^{PSD}$ ) en que la amplitud alcanza un máximo. Estas señales, pueden ser por ejemplo, intermediarios. Por lo tanto, los retardos de fase y las amplitudes de estas señales en el dominio de fase poseen información cinética del sistema, lo que permite estudiar el comportamiento dinámico de los mismos. Entonces, basado en los valores de  $\varphi$ , es posible diferenciar las distintas especies intermediarias y postular mecanismos o etapas elementales de reacción.

Como han demostrado Baurecht et al. [17], la respuesta en el dominio de fase puede ser derivada analíticamente para una estimulación armónica a partir de la Ec. A1.3:

$$A(\bar{\nu}, PSD) = A \cdot \cos(\varphi - \phi^{PSD}) \quad \text{Ec. A1.3}$$

donde  $\bar{\nu}$  representa el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Así, la amplitud  $A(\bar{\nu}, PSD)$  es máxima para  $(\varphi - \phi^{PSD}) = 0^\circ$  o  $360^\circ$ , los cuales se denominan ángulos 'en fase', y es mínima (negativo) para  $(\varphi - \phi^{PSD}) = 180^\circ$ , el cual se denomina ángulo 'fuera de fase', y es

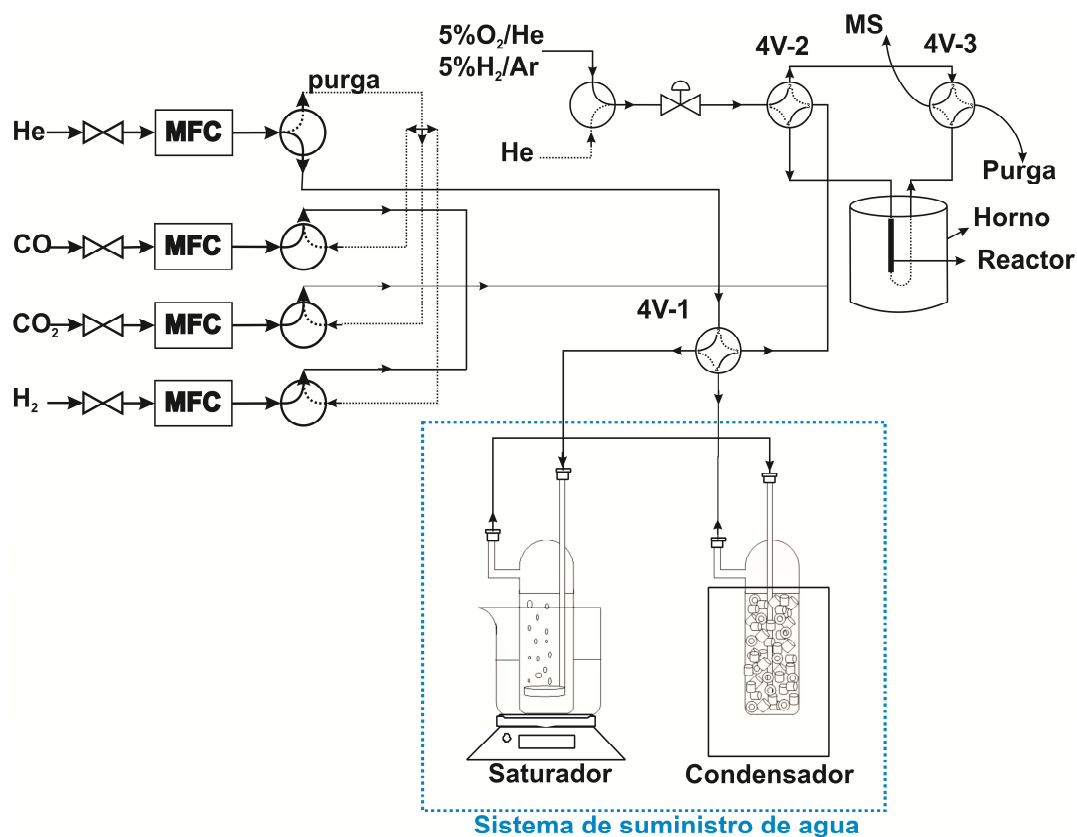
cero para  $(\varphi - \phi_{PSD}) = 90^\circ$  o  $270^\circ$ . Esto significa que a partir de la Ec. A1.3 se puede calcular el retardo de fase  $\varphi$ , ya sea real o aparente, el cual tiene información cinética del proceso observado [17]. En particular, el utilizar una estimulación de onda cuadrada (en este caso generada por la conmutación de la válvula electrónica Vici-Valco Instruments) permite la obtención de retardos de fases de alta frecuencia a partir de un único experimento de onda cuadrada. Así, los valores de  $\varphi$  a frecuencias de estimulación elevadas,  $1\omega$ ,  $3\omega$ ,  $5\omega$ , . . . son adquiridas mediante un único experimento con una estimulación de onda cuadrada a  $1\omega$  [20]. En la práctica solamente se usa  $1\omega$  y  $3\omega$  debido a la pérdida de la relación señal/ruido a frecuencias más elevadas. Como se explicó anteriormente, el domo de la celda DRIFTS (previo al lecho catalítico) se comporta como un sistema CSTR con un tiempo de residencia  $\tau$  y por lo tanto puede ser usado para amortiguar la amplitud de la perturbación (concentración de reactivos) en la celda.

#### **A1.9 Ensayos de actividad catalítica.**

Las medidas de actividad catalítica de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) y la determinación de la energía de activación aparente se realizaron en un equipo construido dentro de nuestro grupo de investigación de INTEC [5]. En las Figuras A1.8 y A1.9 se presentan el esquema y una foto, respectivamente. El equipo de reacción se construyó sobre una plataforma móvil que permite desplazarlo y conectar la salida del reactor a diferentes equipos (MS, cromatografo, DRIFTS, etc.).

Tanto el desempeño catalítico como la energía de activación aparente para la reacción de WGS se midieron en un microrreactor de acero inoxidable con paredes internas vidriadas (diam. = 4 mm). La calefacción del reactor se realizó mediante un horno el cual fue controlado en todo momento por un controlador de temperatura Love Controls modelo 16110. Una termocupla tipo J se colocó a la altura del lecho del catalizador.

Como se observa en el esquema de la Figura A1.8, el sistema de reacción posee dos líneas principales para el suministro de los gases, una para el pretratamiento, y otra para el suministro de los gases de reacción. El control de los caudales de los gases de reacción se realizaron mediante controladores de flujo másico (MFC) Alicat Scientific Serie 16 (MC-XXSCCM-D, donde XX depende del rango de caudal de medición), por su parte, los gases de pre-tratamiento se controlaron mediante una válvula aguja. Asimismo, se tiene una válvula de 3 vías. Igualmente, se colocó una trampa de carbonilos rellena con cuarzo molido calefaccionado a 523 K aproximadamente antes de la entrada del CO al MFC.

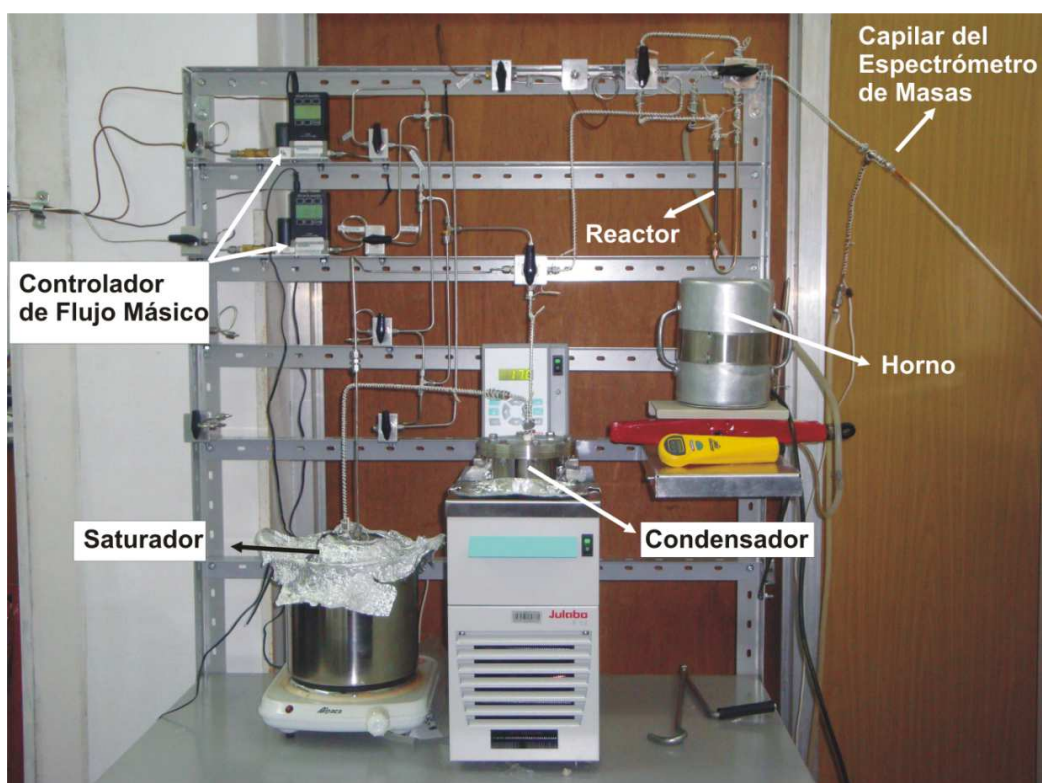


**Figura A1.8.** Esquema del equipo para la evaluación de los catalizadores en la reacción de WGS (tomado de ref. [5])

Por su parte, la incorporación del agua a la mezcla de reacción se realizó mediante un sistema de saturación/condensación. El saturador consistió en un recipiente de acero inoxidable de un volumen de  $150 \text{ cm}^3$ , sellado mediante un sistema de brida con O-ring de vitón, el cual se llenó con agua deionizada ( $18 \text{ M}\Omega$ ). De la misma forma, para lograr una adecuada saturación del gas inerte con el agua, se utilizó como burbujeador un tubo de acero inoxidable fritado con una porosidad de  $0.2 \mu\text{m}$ . Así, el burbujeador generaba microburbujas que se distribuyeron uniformemente en todo el saturador. Por otra parte, el exceso de agua se descartó mediante un condensador el cual residió en un recipiente semejante al saturador. Sin embargo, para aumentar el área de contacto de éste se relleno con anillos Raschig de vidrio y así asegurar la condensación del agua. El condensador fue sumergido en un baño termostatzado Julabo modelo F12-MB y de esta forma controlar adecuadamente la temperatura de éste, la cual determina con precisión la concentración de agua en la mezcla reaccionante. Todas las líneas en contacto con agua gaseosa se calefaccionaron a  $353 \text{ K}$  mediante resistencias de Nicrom envainadas en espaguetis de teflón.

Asimismo, en la Figura A1.8 se observa en particular que se tienen tres válvulas de 4 vías: La válvula indicada como 4V-1 permite la entrada de los gases de reacción al sistema

de saturación/condensación de agua o desviarlos directamente hacia el reactor. Esto significa que se puede operar las diferentes mezclas de reacción con o sin agua. La válvula 4V-2 es la que permite direccionar los gases que entran al reactor, ya sean los gases del pretratamiento o los gases reaccionantes, dirigiendo a su vez los gases que no pasan por el reactor hacia un bypass. Por último se tiene la válvula 4V-3, la cual selecciona hacia donde se dirige la salida del reactor, y el bypass, ya sea a un equipo para la cuantificación de la concentración de los gases (espectrómetro de masas, cromatografo, etc.) o una purga.



**Figura A1.9.** Vista frontal del equipo construido para la evaluación de los catalizadores en la reacción de WGS (Tomado de ref. [5]).

#### A1.10 Referencias

1. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
2. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1723-1732.
3. E. del Rio, Catalizadores de Oro Soportado sobre Óxidos Mixtos de tipo Ce-Zr. Influencia de las Condiciones de Pretratamiento sobre su Actividad en la Oxidación de CO, Tesis doctoral, Universidad de Cádiz, 2010.
4. M. López-Haro, Caracterización a Escala Atómica de Catalizadores de Au/Óxidos de

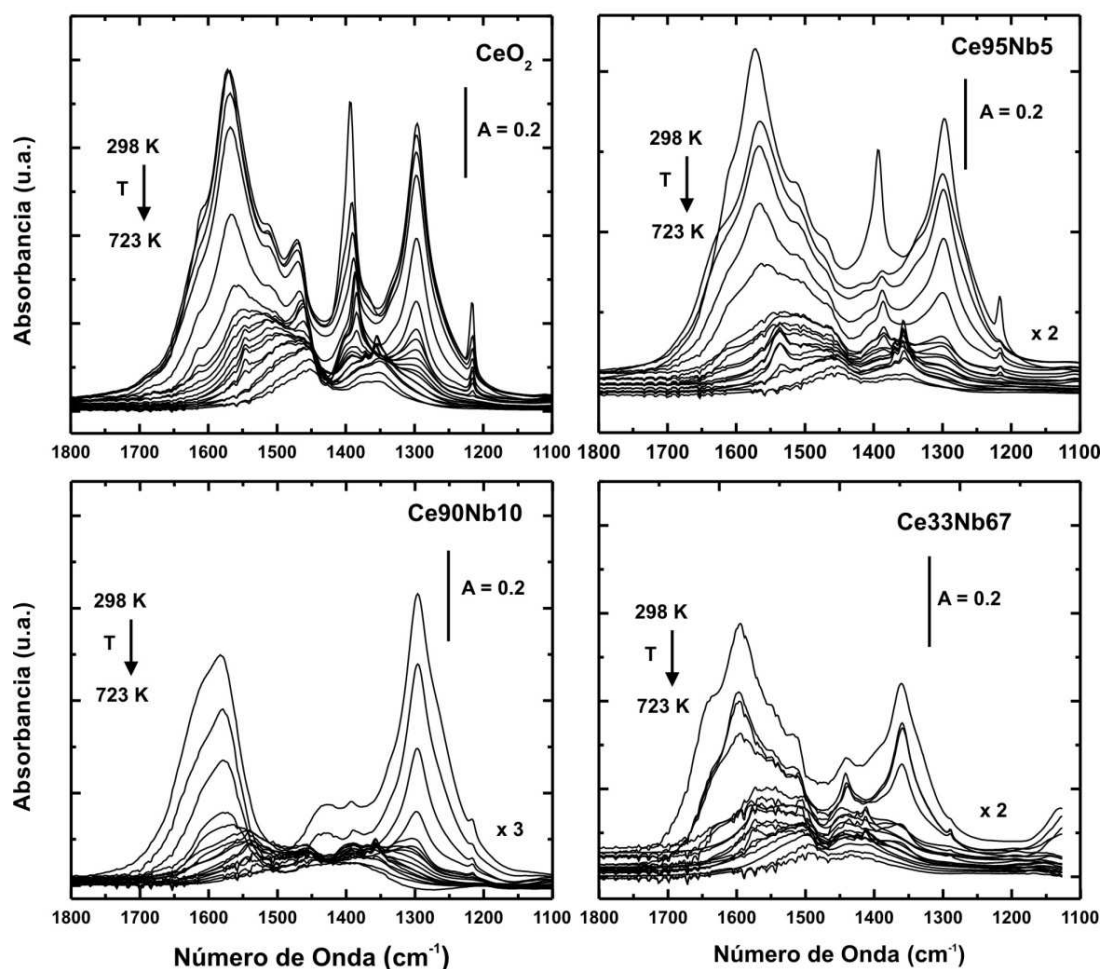
- Ce. Contribuciones de la Microscopia Electrónica de Aberraciones Corregidas, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 2010.
5. M.J. Vecchiotti, Catalizadores de Oro y de Platino Soportados en Óxidos Mixtos de Ce-Ga para la Purificación de Hidrógeno por la Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2013.
  6. S.M. Mascarós en: M. Faraldos (Ed.), Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 2003, pp 395-438 (Capítulo 10).
  7. J.M Campos en: Faraldos (Ed.), Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 2003, pp 491-526 (Capítulo 12).
  8. D. Duprez, Cl. Descorme, en: A. Trovarelli (Ed.), Catalysis by Ceria and Related Materials, Imperial College Press, Londres, 2002, pp. 169–207 (Capítulo 7).
  9. H.C. Yao, Y.F. Yu Yao; J. Catal. 86 (1984) 254.
  10. D. Duprez; J. Chim. Phys. 80 (1983) 487.
  11. H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colón, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, Appl. Catal. B-Env., 27 (2000) 49.
  12. H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colón, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, Appl. Catal. B-Env., 30 (2001) 75.
  13. S. Macho; Metodologías Analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica; Tesis Doctoral, Universidad Rovia i Virgili, 2002.
  14. V.P. Kubelka, F. Munk; Z. Tech. Physik. 12, 1931, 593.
  15. Sirita, S. Phanichphant, F.C. Meunier, Anal. Chem., 79 (2007) 3912.
  16. F.C. Meunier; Chem. Soc. Rev., 39 (2010) 4602.
  17. D. Baurecht, U.P. Fringeli; Rev. Sci. Instrum., 72 (2001) 3782-3792.
  18. A. Aguirre, A Bonivardi, S. Matkovic, L. E. Briand, S. Collins, Top. Catal. 54 (2011) 229–235.
  19. A. Aguirre, S.E. Collins, Catal. Today 205 (2012) 34-40.
  20. D. Baurecht, I. Porth, U.P. Fringeli, Vibr. Spectrosc., 30 (2002) 85-92.
  21. A. Urakawaa, T. Bürgi, A. Baiker; Chem. Eng. Sci. 63 (2008) 4902-4909.



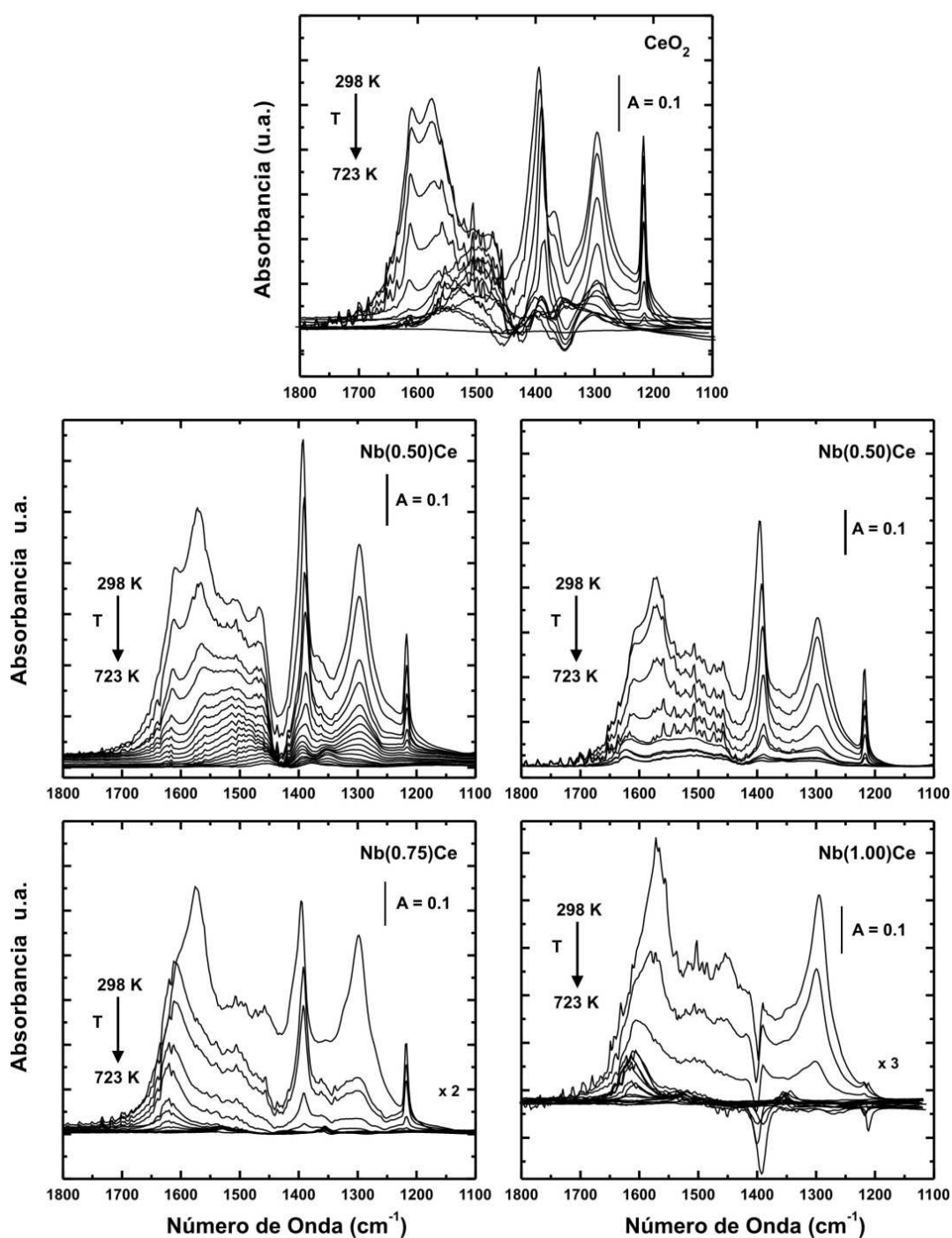
## Anexo 2

### Información auxiliar

#### A2.1 Experiencias de desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD)



**Figura A2.1.** Espectros IR colectados sobre los óxidos de Ce y Ce-Nb durante el TPD bajo flujo de He ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) desde 298 hasta 723 K a  $10 \text{ Kmin}^{-1}$ . Los espectros fueron corregidos por el peso de la pastilla y el  $S_{\text{BET}}$  de la muestra (espectros tomados cada 25 K).

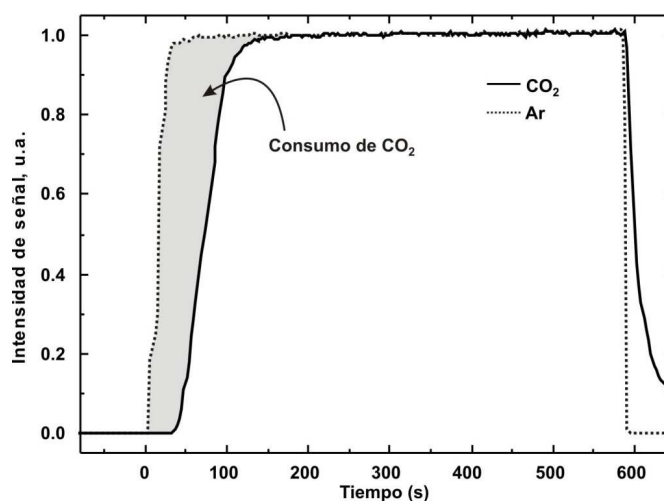


**Figura A2.2.** Espectros IR colectados sobre Nb(0.75)Ce durante el TPD bajo vacío ( $1 \times 10^{-4}$  Torr) desde 298 hasta 723 K a  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Los espectros fueron corregidos por el peso de la pastilla y el  $S_{\text{BET}}$  de la muestra.

## A2.2 Experiencias de adsorción de CO<sub>2</sub> dinámica monitoreada por espectrometría de masas (MS-CO<sub>2</sub>)

Los soportes fueron pretratados desde 298 hasta 723 K, (10 K min<sup>-1</sup>) en flujo de H<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) y se mantuvo por 15 min en H<sub>2</sub> a 723K. Posteriormente se barrió el reactor con He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) durante 15 min, luego O<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) por otros 15 min y finalmente se enfrió hasta 293 K en atmósfera de He (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>).

La adsorción de CO<sub>2</sub> se realizó a 293 K, empleando una mezcla patrón de CO<sub>2</sub> (1%)/He y como trazador se utilizó Ar (1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). El caudal total empleado fue de 25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. La Fig. A2.3 muestra un escalón típico de la medida de adsorción de CO<sub>2</sub>, y la Tabla A2.1 muestra los resultados de dicha adsorción. Cabe aclarar que estas experiencias fueron desarrolladas por otro integrante del grupo de investigación de INTEC.



**Figura A2.3.** Evolución de la señal de CO<sub>2</sub>, en función del tiempo sobre la muestra Nb(1.00)Ce. Esta señal se normalizó por la señal de Ar al finalizar la experiencia.

**Tabla A2.1** Valores de adsorción isotérmica dinámica de CO<sub>2</sub> (293 K)

Catalizador	Adsorción CO <sub>2</sub> (μmol CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> )	Cubrimiento superficial de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fracción superficial de CeO <sub>2</sub> expuesta
CeO <sub>2</sub>	1.796	0.000	1.000
Nb(0.25)Ce	1.739	0.032	0.968
Nb(0.50)Ce	1.512	0.158	0.841
Nb(1.00)Ce	1.046	0.417	0.583
Ce95Nb5	1.325	0.262	0.738

## A2.3 Experiencias de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) sobre los soportes

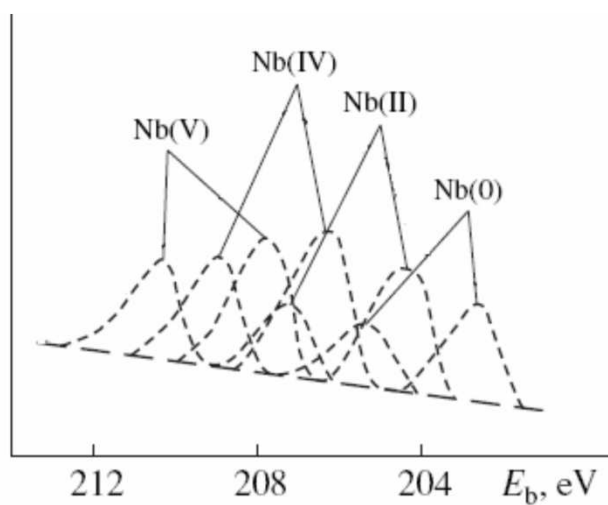
Tabla A2.2. Energías de ligadura (eV) para las diferentes señales de Ce 3d luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )

Muestra	Tratamiento	Señales									
		v	v''	v'''	u	u''	u'''	v <sub>0</sub>	u <sub>0</sub>	v'	u'
CeO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (673 K)	882.6	888.2	898.2	901.2	906.8	916.8				
	H <sub>2</sub> (673 K)	882.1	887.6	897.7	900.7	906.2	916.3	880.0	884.8	898.6	903.4
	O <sub>2</sub> (298 K)	882.7	888.2	898.3	901.3	906.8	916.9				
	O <sub>2</sub> (673 K)	882.6	888.3	898.2	901.2	906.9	916.8				
Ce <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> (673 K)	882.7	888.4	898.3	901.3	907.0	916.9				
	H <sub>2</sub> (673 K)	882.0	888.1	897.7	900.6	906.7	916.3	880.0	884.8	898.6	903.4
	O <sub>2</sub> (298 K)	882.6	887.9	898.3	901.2	906.5	916.9				
	O <sub>2</sub> (673 K)	882.6	888.3	898.2	901.2	906.9	916.8				
Nb(0.25)Ce	O <sub>2</sub> (673 K)	882.7	888.4	898.4	901.3	907.0	917.0				
	H <sub>2</sub> (673 K)	883.09	889.00	898.92	901.69	907.60	917.52	881.00	885.53	899.60	904.13
	O <sub>2</sub> (298 K)	882.5	887.9	898.2	901.1	906.5	916.8				
	O <sub>2</sub> (673 K)	882.5	888.1	898.1	901.1	906.7	916.7				
Nb(1.00)Ce	O <sub>2</sub> (673 K)	882.8	888.4	898.5	901.4	907.0	917.1				
	H <sub>2</sub> (673 K)	882.1	887.7	897.7	900.7	906.3	916.3	880.4	884.6	899.0	903.2
	O <sub>2</sub> (298 K)	882.6	888.1	898.3	901.2	906.7	916.9				
	O <sub>2</sub> (673 K)	883.0	888.6	898.7	901.6	907.2	917.3				

**Tabla A2.3. Areas de los diferentes picos correspondientes a Ce 3d luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )**

Muestra	Tratamiento	Área Integrada de las Señales /((RSF*T*MFP) <sup>a</sup>									
		$v$	$v''$	$v'''$	$u$	$u''$	$u'''$	$v_0$	$u_0$	$v'$	$u'$
<b>CeO<sub>2</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)	2614.41	2165.2	2121.6	2512.37	854.14	2039.18				
	H <sub>2</sub> (673 K)	2101.92	1678.92	1642.2	2020.15	806.51	1578.57	424.05	686.49	407.54	659.81
	O <sub>2</sub> (298 K)	2209.29	2058.21	1795.68	2123.09	742.94	1725.94				
	O <sub>2</sub> (673 K)	2286.22	2027.58	1925.99	2196.96	669.29	1851.14				
<b>Ce95Nb5</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	2212.88	1857.42	1849.02	2126.53	795.03	1777.2				
	H <sub>2</sub> (673 K)	1764.32	936.41	1405.43	1695.7	900.06	1351.03	577.09	1517.08	554.63	1458.12
	O <sub>2</sub> (298 K)	1685.85	1652.71	1372.92	1620.06	636.10	1319.59				
	O <sub>2</sub> (673 K)	2210.91	1758.98	1847.72	2124.62	811.82	1775.94				
<b>Nb(0.25)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	2159.64	1755.67	1753.95	2075.38	724.19	1685.83				
	H <sub>2</sub> (673 K)	1015.92	858.82	969.01	954.05	447.60	909.60	274.56	793.99	257.85	745.59
	O <sub>2</sub> (298 K)	2309.55	1932.08	1800.64	2219.41	779.74	1730.68				
	O <sub>2</sub> (673 K)	2589.59	2019.45	2041.46	2488.44	729.72	1962.09				
<b>Nb(1.00)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	1940.39	1738.59	1590.3	1864.7	499.89	1528.55				
	H <sub>2</sub> (673 K)	1273.23	1144.24	1307.55	1223.71	503.42	1256.94	700.61	860.35	673.35	826.92
	O <sub>2</sub> (298 K)	2094.14	1692.32	1601.88	2012.42	815.72	1539.66				
	O <sub>2</sub> (673 K)	2279.98	1770.2	1855.75	2191.01	683.85	1783.66				

<sup>a</sup>. Las áreas de los picos obtenidas de los ajustes fueron corregidos por los factores de transmisión, RFP (Factor de sensibilidad relativa o Factor de Scofield) y MFP (Camino libre medio de los electrones o profundidad de escape) utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.



**Figura A2.4.** Energía de ligadura (eV) de Nb en sus diferentes estados de oxidación (ver ref. [1])

**Tabla A2.4** Valores de energía de ligadura de Nb en sus diferentes estados de oxidación

Estado de Oxidación de Nb	Nb3d <sub>3/2</sub> (eV)	Nb3d <sub>5/2</sub> (eV)	Ref.
Nb <sup>0</sup>	205.2	202.4	[2]
Nb <sup>2+</sup>	206.3	204.4	[3]
Nb <sup>4+</sup>	207.0	205.0	[3]
Nb <sup>5+</sup>	209.7	207.4	[3]

**Tabla A2.5. Energías de ligadura (eV) para las diferentes señales de Nb 3d y Ce4p luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )**

Muestra	Tratamiento	Señales					
		Nb3d		Ce4p			
		Nb3d <sub>3/2</sub>	Nb3d <sub>5/2</sub>	Ce4p <sub>1/2</sub>	Ce4p <sub>3/2</sub>	Ce4p Sat	Ce4p <sub>3/2</sub>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)			220.5	206.6	213.7	
	H <sub>2</sub> (673 K)			220.2	206.3	213.0	209.0
	O <sub>2</sub> (298 K)			220.6	206.7	213.9	
	O <sub>2</sub> (673 K)			220.4	206.5	213.9	
<b>Ce95Nb5</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	209.6	206.8	220.5	206.8	213.2	
	H <sub>2</sub> (673 K)	209.6	206.8	220.1	206.1	214.0	209.0
	O <sub>2</sub> (298 K)	209.8	207.0	220.6	206.9	213.7	
	O <sub>2</sub> (673 K)	209.5	206.7	220.2	207.0	213.3	
<b>Nb(0.25)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	209.7	206.9	220.5	206.8	213.7	
	H <sub>2</sub> (673K)	209.8	207.0	220.5	206.5	213.5	209.2
	O <sub>2</sub> (298 K)	209.6	206.8	220.4	206.5	214.2	
	O <sub>2</sub> (673 K)	209.3	206.5	220.4	206.5	213.2	
<b>Nb(1.00)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	210.0	207.2	220.8	207.2	214.0	
	H <sub>2</sub> (673 K)	209.7	206.7	220.1	206.4	213.0	209.0
	O <sub>2</sub> (298 K)	209.8	206.8	220.6	207.0	213.5	
	O <sub>2</sub> (673 K)	209.9	207.1	220.8	207.2	215.0	

**Tabla A2.6. Areas de los diferentes picos correspondientes a Nb 3d y Ce 4p luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )**

Muestra	Tratamiento	Área integrada de las Señales /(RSF*T*MFP) <sup>a</sup>					
		Nb3d		Ce4p			
		Nb3d <sub>3/2</sub>	Nb3d <sub>5/2</sub>	Ce4p <sub>1/2</sub>	Ce4p <sub>3/2</sub>	Ce4p Sat	Ce4p <sub>3/2</sub>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)			3303.24	2412.67	216.18	
	H <sub>2</sub> (673 K)			2612.91	2549.29	189.46	238.57
	O <sub>2</sub> (298 K)			2817.4	2120.02	202.36	
	O <sub>2</sub> (673 K)			2748.81	2260.06	262.94	
<b>Ce95Nb5</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	418	433	2643.39	2681.68	259.00	
	H <sub>2</sub> (673 K)	563.95	583.73	2600.56	2537.29	238.61	381.43
	O <sub>2</sub> (298 K)	209.76	206.96	2206.4	206.94	213.73	
	O <sub>2</sub> (673 K)	375	388	3241.17	3137.18	621	
<b>Nb(0.25)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	144.945	151.301	2337.87	2262.66	146.71	
	H <sub>2</sub> (673K)	207.3	216.74	2415.63	2356.91	94.7104	88.24
	O <sub>2</sub> (298 K)	127.981	133.811	2376.87	2318.73	182.739	
	O <sub>2</sub> (673 K)	213.142	222.85	2649.15	2584.72	117.563	
<b>Nb(1.00)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	653.562	682.222	2524.4	2443.18	213.07	
	H <sub>2</sub> (673 K)	576.33	662.88	2563.68	2501.06	179.96	465.72
	O <sub>2</sub> (298 K)	678.307	708.033	2430.91	2352.72	173.794	
	O <sub>2</sub> (673 K)	735.88	768.15	2647.22	2562.05	148.348	

<sup>a</sup>. Las áreas de los picos obtenidas de los ajustes fueron corregidos por los factores de transmisión, RFP (Factor de sensibilidad relativa o Factor de Scofield) y MFP (Camino libre medio de los electrones o profundidad de escape) utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

#### A2.4 Experiencias de OSC sobre los soportes y catalizadores

**Tabla A2.7. Capacidad de almacenamiento de oxígeno de los materiales**

Temperatura (K)	OSC ( $\mu$ moles O/g CeO <sub>2</sub> )		
	CeO <sub>2</sub>	Ce95Nb5	Nb(1.00)Ce
<b>473</b>	0	0	0
<b>573</b>	38	77	51
<b>673</b>	147	244	179
<b>773</b>	287	623	389



Tabla A2.8. Capacidad de almacenamiento de oxígeno de los materiales

Temperatura (K)	OSC ( $\mu\text{moles O/g CeO}_2$ )		
	Pt/CeO <sub>2</sub>	Pt/Ce95Nb5	Pt/Nb(1.00)Ce
473	100	207	119
573	178	323	194
673	250	458	281
773	356	600	400

### A2.5 Experiencias de TPA-CO<sub>2</sub> seguida por espectroscopia infrarroja sobre los catalizadores

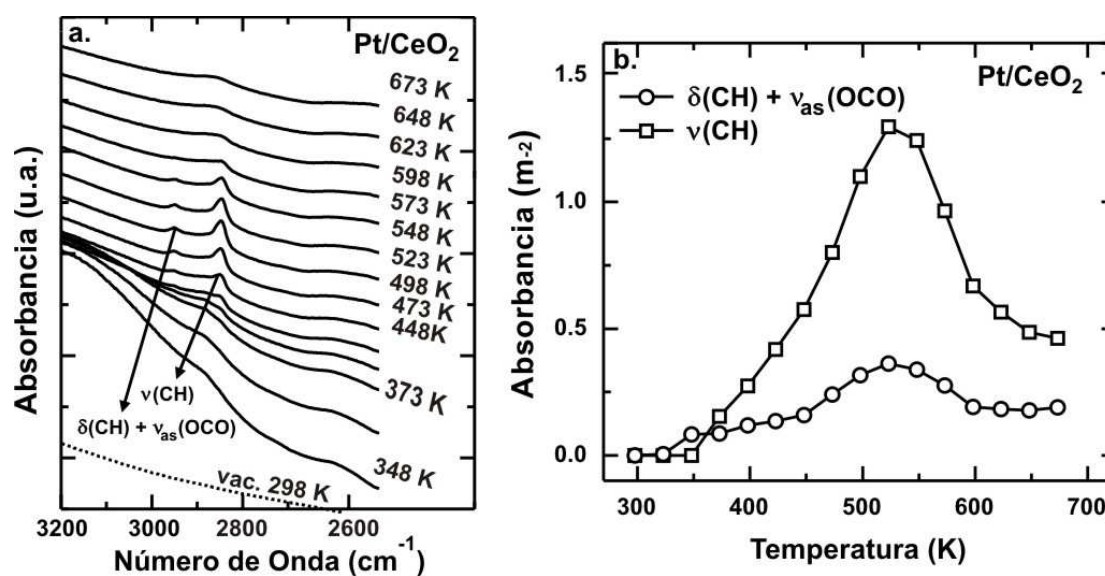


Figura A2.5. Espectros IR colectados sobre Pt/CeO<sub>2</sub> durante el TPA-CO<sub>2</sub> (cada 25 K, líneas llenas) entre 3200 y 2575 cm<sup>-1</sup> (a.). Evolución térmica de la absorbancia de las señales  $\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  (2945 cm<sup>-1</sup>) y  $\nu(\text{CH})$  (2850 cm<sup>-1</sup>) (b.).

## A2.6 Experiencias de espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS) sobre los catalizadores

Tabla A2.9. Energías de enlace (eV) para las diferentes señales de Pt 4f luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )

Muestra	Tratamiento	Señales Pt4f	
		Pt4f <sub>5/2</sub>	Pt4f <sub>7/2</sub>
Pt/CeO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (673 K)	76.2	72.9
	H <sub>2</sub> (298 K)	{ 76.1	{ 72.8
		{ 74.2	{ 70.8
	H <sub>2</sub> (673 K)	74.5	71.2
O <sub>2</sub> (673 K)	76.3	72.9	
Pt/Ce <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> (673 K)	76.3	73.0
	H <sub>2</sub> (298 K)	{ 76.2	{ 72.9
		{ 75.0	{ 71.7
	H <sub>2</sub> (673 K)	74.5	71.2
O <sub>2</sub> (673 K)	76.3	72.9	
Pt/Nb(1.00)Ce	O <sub>2</sub> (673 K)	76.2	72.9
	H <sub>2</sub> (298 K)	{ 76.3	{ 72.9
		{ 74.4	{ 71.0
	H <sub>2</sub> (673 K)	74.7	71.4
O <sub>2</sub> (673 K)	75.9	72.6	

**Tabla A2.10. Áreas de los diferentes picos correspondientes a Pt 4f luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )**

Muestra	Tratamiento	Área Integrada de las Señales <sup>a</sup>	
		Pt4f <sub>5/2</sub>	Pt4f <sub>7/2</sub>
Pt/CeO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (673 K)	97.9	102.5
	H <sub>2</sub> (298 K)	{ 83.4	{ 87.3
		{ 10.1	{ 10.5
	H <sub>2</sub> (673 K)	73.0	97.9
O <sub>2</sub> (673 K)	98.9	103.5	
Pt/Ce <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> (673 K)	71.5	74.3
	H <sub>2</sub> (298 K)	{ 65.5	{ 68.8
		{ 8.4	{ 8.8
	H <sub>2</sub> (673 K)	75.4	79.2
O <sub>2</sub> (673 K)	74.4	77.6	
Pt/Nb(1.00)Ce	O <sub>2</sub> (673 K)	254.5	287.6
	H <sub>2</sub> (298 K)	{ 242.5	{ 254.5
		{ 18.2	{ 19.2
	H <sub>2</sub> (673 K)	231.5	242.3
O <sub>2</sub> (673 K)	256.4	293.4	

<sup>a</sup> Las áreas de los picos obtenidas de los ajustes fueron corregidos por los factores de transmisión, RFP (Factor de sensibilidad relativa o Factor de Scofield) y MFP (Camino libre medio de los electrones o profundidad de escape) utilizando para esta corrección la base de datos del software CasaXPS.

Tabla A2.11. Energías de enlace (eV) para las diferentes señales de Ce 3d luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )

Muestra	Tratamiento	Señales									
		v	v''	v'''	u	u''	u'''	v <sub>0</sub>	u <sub>0</sub>	v'	u'
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)	882.7	888.4	898.3	901.3	907.0	916.9				
	H <sub>2</sub> (298 K)	882.4	888.4	898.0	901.0	907.0	916.6	880.3	885.0	898.9	903.6
	H <sub>2</sub> (673 K)	882.1	888.5	898.0	900.7	906.5	916.6	880.2	884.7	898.8	903.0
	O <sub>2</sub> (673 K)	882.9	888.5	898.6	901.5	907.1	917.2				
<b>Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)	882.9	888.6	898.5	901.5	907.3	916.9				
	H <sub>2</sub> (298 K)	882.1	888.5	897.9	900.7	907.1	916.5	880.1	884.6	898.7	903.2
	H <sub>2</sub> (673 K)	882	888.6	897.8	900.6	907.2	916.4	880	884.9	898.6	903.5
	O <sub>2</sub> (673 K)	882.6	888.4	898.5	901.6	907.00	916.6				
<b>Pt/Nb(1.00)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	882.8	888.5	898.4	901.2	907.3	916.7				
	H <sub>2</sub> (298 K)	882.2	887.6	897.9	900.8	906.2	916.5	880	884.4	898.6	903
	H <sub>2</sub> (673 K)	882.1	888.6	898	900.7	907.2	916.6	880.1	884.8	898.7	903.4
	O <sub>2</sub> (673 K)	882.9	888.7	898.3	901	906.8	916.7				

**Tabla A2.12. Areas de los diferentes picos correspondientes a Ce 3d luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )**

Muestra	Tratamiento	Área Integrada de las Señales <sup>a</sup>									
		v	v''	v'''	u	u''	u'''	v <sub>0</sub>	u <sub>0</sub>	v'	u'
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)	2425.4	1591.0	1818.7	1744.5	808.4	1863.6				
	H <sub>2</sub> (298 K)	1624.6	1078.5	1548.1	1525.5	920.5	1453.0	340.7	629.9	319.9	591.4
	H <sub>2</sub> (673 K)	1583.3	1128.3	1604.2	1486.8	963.6	1505.8	540.9	1763.5	507.9	1505.8
	O <sub>2</sub> (673 K)	3084.6	1783.1	2114.5	2232.8	963.5	2224.3				
<b>Pt/Ce<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)	2249.9	1297.7	1713.8	742.5	1608.8	1403.0				
	H <sub>2</sub> (298 K)	1724.7	1154.4	1910.6	1657.5	1109.5	1836.6	294.4	1382.8	282.9	1329.0
	H <sub>2</sub> (673 K)	2393.7	1022.9	2071.0	2300.6	983.2	1990.9	826.9	2535.4	794.7	2436.9
	O <sub>2</sub> (673 K)	3766.2	2038.6	3509.3	1409.1	1130.1	2860.2				
<b>Pt/Nb(1.00)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	3265.5	1997.7	2554.5	2407.3	1369.2	2738.8				
	H <sub>2</sub> (298 K)	2665.1	1431.7	2640.8	2502.7	1344.2	2478.7	263.7	1972.4	247.7	1683.7
	H <sub>2</sub> (673 K)	2003.3	1105.8	1976.4	1925.4	1062.9	1899.9	708.3	2403.8	680.7	2310.4
	O <sub>2</sub> (673 K)	4049.5	1754.9	2662.4	2542.9	1686.1	2558.9				

<sup>a</sup>. Las áreas de los picos obtenidas de los ajustes fueron corregidos por los factores de transmisión, RFP (Factor de sensibilidad relativa o Factor de Scofield) y MFP (Camino libre medio de los electrones o profundidad de escape) utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

**Tabla A2.13. Energías de enlace (eV) para las diferentes señales de Nb 3d y Ce 4p luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )**

Muestra	Tratamiento	Señales					
		Nb3d		Ce4p			
		Nb3d <sub>3/2</sub>	Nb3d <sub>5/2</sub>	Ce4p <sub>1/2</sub>	Ce4p <sub>3/2</sub>	Ce4p <sup>a</sup>	Ce4p <sub>3/2</sub>
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)			220.5	206.6	213.4	
	H <sub>2</sub> (298 K)			220.3	206.5	213.2	209.7
	H <sub>2</sub> (673 K)			220.3	206.5	213.4	209.4
	O <sub>2</sub> (673 K)			220.7	206.8	213.5	
<b>Pt/Ce95Nb5</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	209.7	206.7	220.1	206.7	213.4	
	H <sub>2</sub> (298 K)	209.8	207.0	220.3	206.6	213.3	209.0
	H <sub>2</sub> (673 K)	209.5	206.7	220.2	206.6	213.7	210.0
	O <sub>2</sub> (673 K)	209.8	207.0	220.5	206.7	213.7	
<b>Pt/Nb(1.00)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	210.0	206.6	220.4	207.2	213.5	
	H <sub>2</sub> (298 K)	209.8	207.0	220.3	206.6	213.1	209.0
	H <sub>2</sub> (673 K)	209.8	207.0	220.4	206.7	213.5	210.0
	O <sub>2</sub> (673 K)	210.0	207.2	220.5	207.1	213.2	

**Tabla A2.14. Áreas de los diferentes picos correspondientes a Nb 3d y Ce 4p luego de los tratamientos in situ (Al K $\alpha$ )**

Muestra	Tratamiento	Área integradas de las Señales <sup>a</sup>					
		Nb3d		Ce4p			
		Nb3d <sub>3/2</sub>	Nb3d <sub>5/2</sub>	Ce4p <sub>1/2</sub>	Ce4p <sub>3/2</sub>	Ce4p Sat	Ce4p <sub>3/2</sub>
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	O <sub>2</sub> (673 K)			3608.5	3520.6	377.5	
	H <sub>2</sub> (298 K)			3598.1	3510.4	474.0	86.3
	H <sub>2</sub> (673 K)			3834.9	3741.3	356.2	447.2
	O <sub>2</sub> (673 K)			3759.9	3668.5	261.9	
<b>Pt/Ce95Nb5</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	593	613	4672.6	4522.5	1032.9	
	H <sub>2</sub> (298 K)	508.0	525.8	3416.0	3332.5	629.6	589.1
	H <sub>2</sub> (673 K)	722.7	827.3	4442.8	4334.0	382.3	376.0
	O <sub>2</sub> (673 K)	535.4	554.2	4071.5	3972.3	163.7	
<b>Pt/Nb(1.00)Ce</b>	O <sub>2</sub> (673 K)	827.6	855.1	3986.2	3858.4	719.3	
	H <sub>2</sub> (298 K)	773.9	809.2	3527.3	3441.1	645.7	785.7
	H <sub>2</sub> (673 K)	1000.0	1035.1	4238.0	4134.4	481.9	437.8
	O <sub>2</sub> (673 K)	929.6	962.2	4385.6	4277.9	774.6	

<sup>a</sup>. Las áreas de los picos obtenidas de los ajustes fueron corregidos por los factores de transmisión, RFP (Factor de sensibilidad relativa o Factor de Scofield) y MFP (Camino libre medio de los electrones o profundidad de escape) utilizando para esta corrección la base de datos del Software CasaXPS.

## A2.7 Información adicional Capítulo 4

### A2.7.1 Cálculo de la conversión de CO

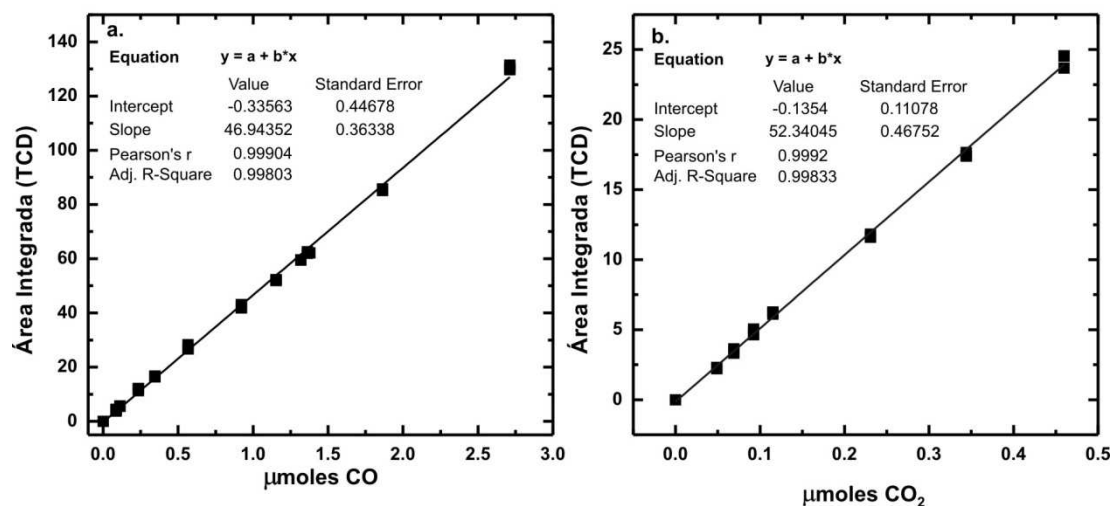
Un factor importante para resaltar en la cuantificación de los valores de  $m_{a,28}$  y  $m_{T,28}$ , es la contribución del  $\text{CO}_2$  al valor de la  $m/e = 28$ , ya que el  $\text{CO}_2$  sufre fragmentación y es necesario considerarla para evitar sobreestimaciones cuando se trabaja a altas conversiones o al incluir este compuesto en la mezcla reaccionante. Así, se determinó experimentalmente que la magnitud de la contribución del  $\text{CO}_2$  a tal señal es un 13% respecto del valor de la señal de  $\text{CO}_2$  ( $m/e = 44$ ). De tal forma que, el  $m_{a,28}$  y  $m_{T,28}$  se calcularon de la siguiente manera:

$$m_{a,28} = (m_{28}^{\max} - 0.13 \cdot m_{44}^{\max})_{\text{bypass}} - (m_{28}^{\min} - 0.13 \cdot m_{44}^{\min})_{\text{bypass}} \quad \text{Ec A2.2}$$

$$m_{T,28} = (m_{28}^{\max} - 0.13 \cdot m_{44}^{\max})_{\text{reacción}} - (m_{28}^{\min} - 0.13 \cdot m_{44}^{\min})_{\text{bypass}} \quad \text{Ec A2.3}$$

donde:  $m_{28}^{\max}$  y  $m_{44}^{\max}$  del bypass son las señales máximas de  $m/e = 28$  y 44 u.m.a., respectivamente, al hacer pasar la mezcla reaccionante por el bypass del reactor, y  $m_{28}^{\min}$  y  $m_{44}^{\min}$  del bypass son las señales de  $m/e = 28$  y 44 u.m.a., respectivamente, al pasar una corriente de He pura por el bypass del reactor (background). Finalmente,  $m_{28}^{\max}$  y  $m_{44}^{\max}$  de reacción son los valores alcanzados de  $m/e = 28$  y 44, respectivamente, a cada temperatura (T) al llegar al estado pseudo-estacionario.

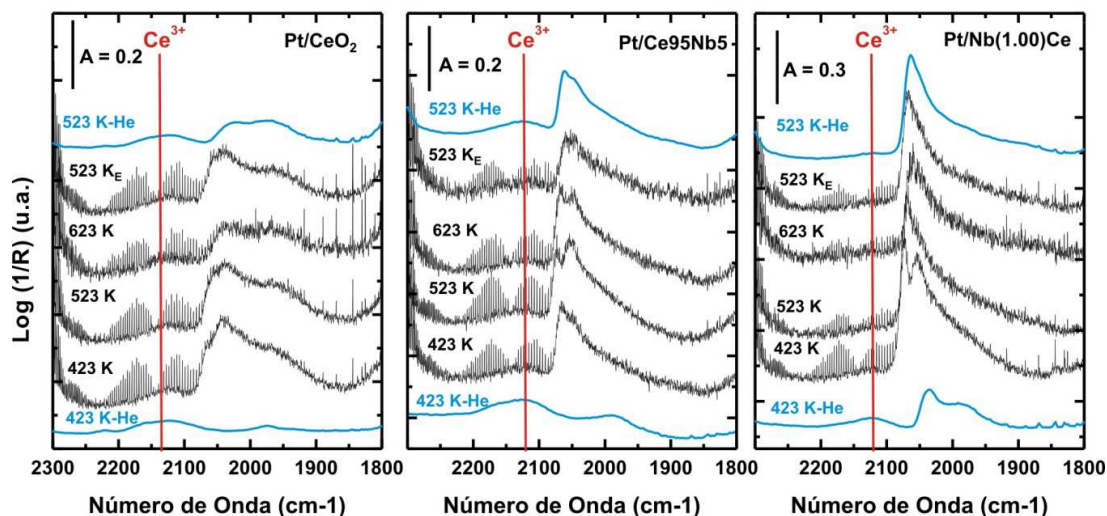
### A2.7.2 Información adicional de los experimentos de determinación de la velocidad inicial



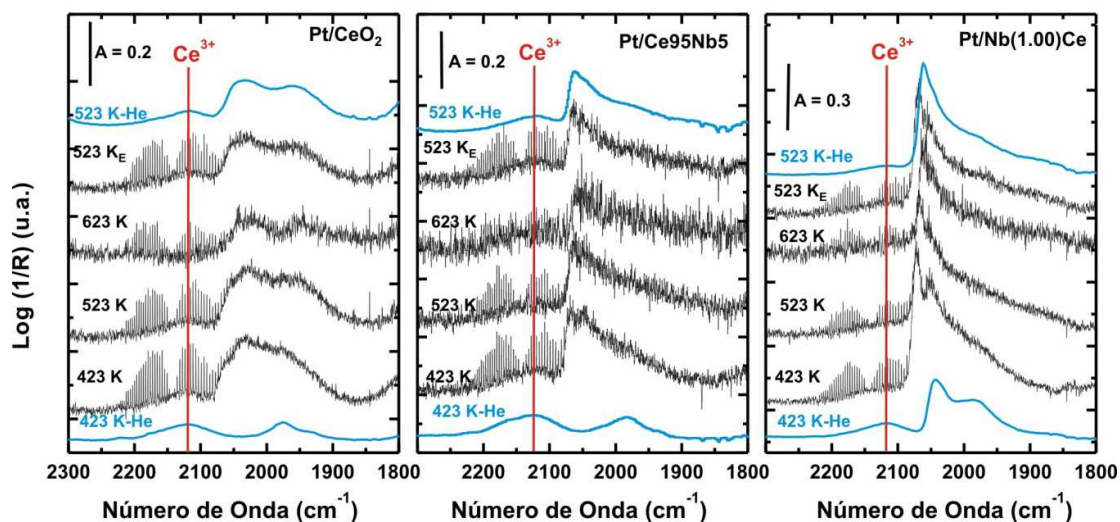
**Figura A2.6.** Curvas de calibrado empleadas para cuantificar el CO (a) y  $\text{CO}_2$  (b) por cromatografía gaseosa, empleando mezclas patrones de  $\text{CO}(5\%)/\text{He}$ , y  $\text{CO}_2(1\%)/\text{He}$ , respectivamente, diluidas en diferentes proporciones con He utilizando un controlador de flujo másico de He y un *loop* de  $5 \text{ cm}^3$  (mismo *loop* utilizado en la medida de desempeño catalítico).



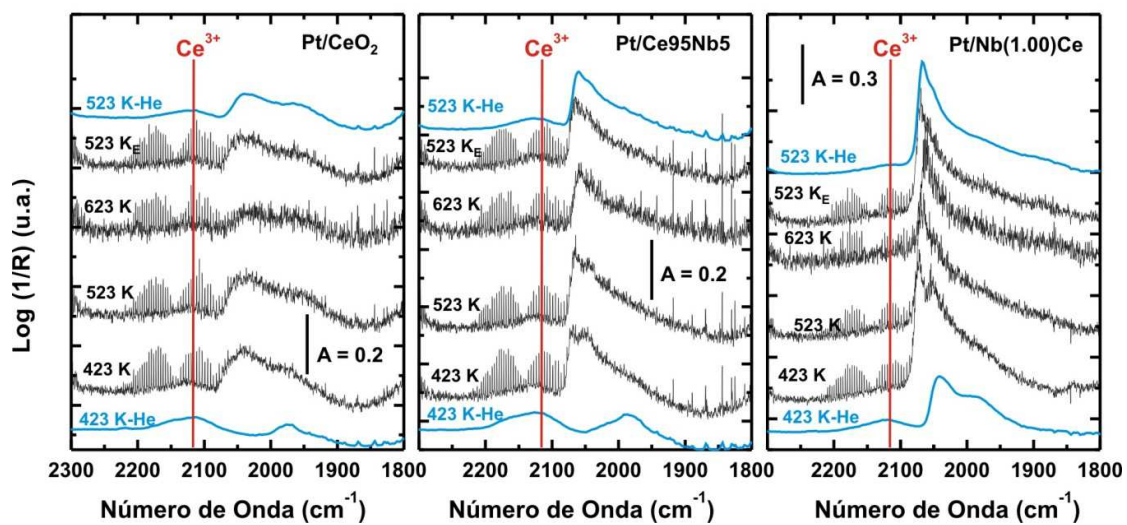
## A2.8 Información adicional de los experimentos de DRIFT en EE



**Figura A2.7.** Detalle de los espectros de DRIFT registrados con resolución  $0.5\text{ cm}^{-1}$  a distintas temperaturas durante la reacción de WGS con la mezcla M2 ( $1\%\text{CO} + 2\%\text{H}_2\text{O} + 5\%\text{CO}_2$ ), y bajo flujo de He antes y después de estar bajo la mezcla reaccionante (líneas azules), en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce.

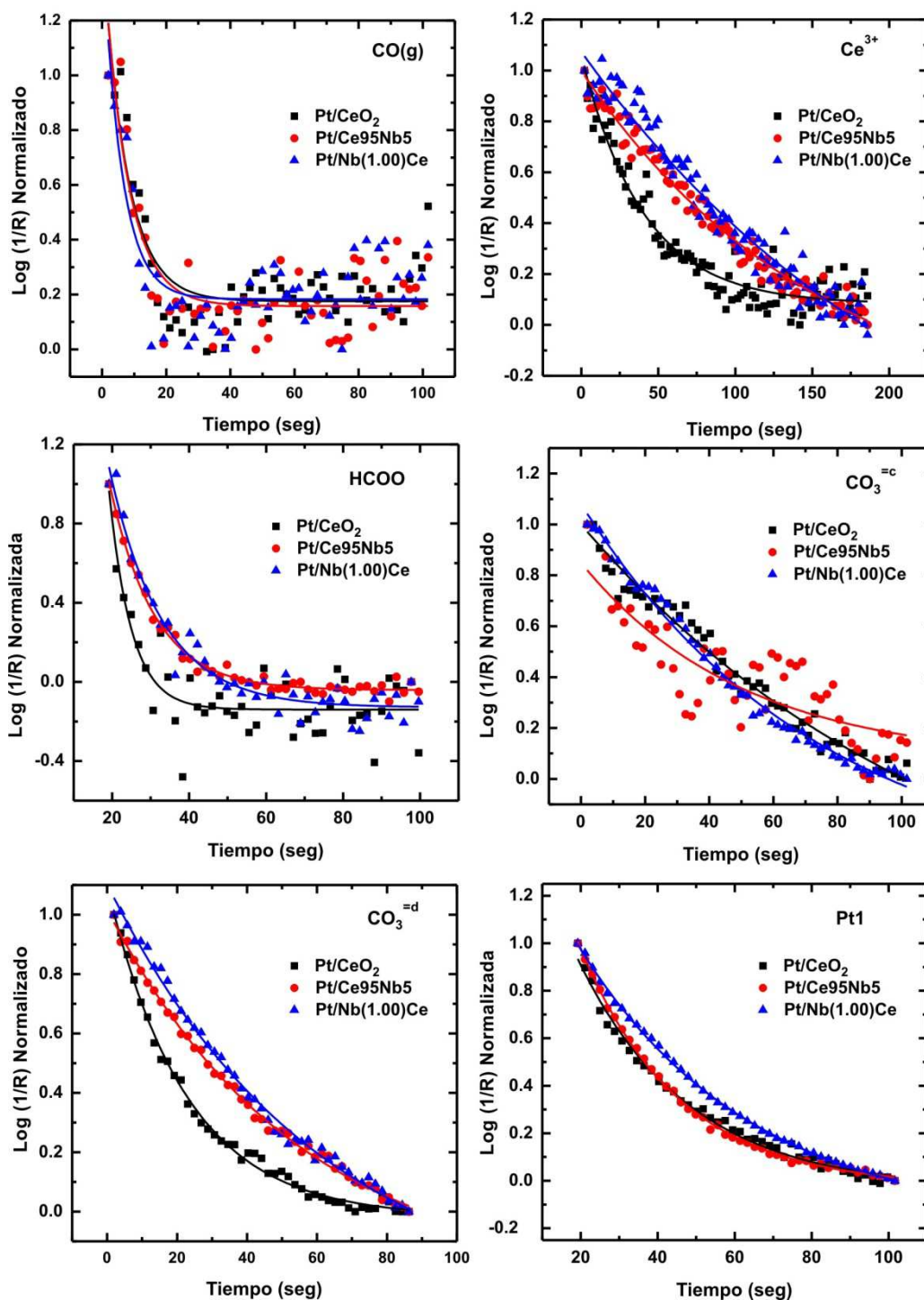


**Figura A2.8.** Detalle de los espectros de DRIFT registrados con resolución  $0.5\text{ cm}^{-1}$  a distintas temperaturas durante la reacción de WGS con la mezcla M3 ( $1\%\text{CO} + 2\%\text{H}_2\text{O} + 7\%\text{H}_2$ ), y bajo flujo de He antes y después de estar bajo la mezcla reaccionante (líneas azules), en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce.



**Figura A2.9.** Detalle de los espectros de DRIFT registrados con resolución  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  a distintas temperaturas durante la reacción de WGS con la mezcla M4 ( $1\% \text{CO} + 2\% \text{H}_2\text{O} + 7\% \text{H}_2 + 1\% \text{CO}_2$ ), y bajo flujo de He antes y después de estar bajo la mezcla reaccionante (líneas azules), en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> Pt/Ce95Nb5 y Pt/Nb(1.00)Ce.

## A2.9 Información adicional de los experimentos dinámicos



**Figura A2.10.** Evoluciones temporales de:  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{HCOO}$ ,  $\text{CO}_3^{\text{c}}$ ,  $\text{CO}_3^{\text{d}}$  y  $\text{Pt1}$  para el transitorio entre la corriente de  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2\text{O}$  y los ajustes obtenidos al suponer procesos independientes de pseudo primer orden (valores mostrados en Tabla 5.2). Los valores de los parámetros y sus errores se resumen en la Tabla A2.15.

Tabla A2.15. Resumen de los parámetros y sus respectivos errores obtenidos de las evoluciones temporales de las especies evaluadas durante el transitorio  $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  al suponer procesos independientes de pseudo primer orden.<sup>a</sup>

Especie/Muestra	Parámetro	Valor	Error Estandar	Adj. R <sup>2</sup>
<b>CO(g)<sup>b</sup></b>				
Pt/CeO <sub>2</sub>	y0	0.17592	0.01887	0.7589
	A	1.31252	0.15482	
	R0	-0.13238	0.02112	
Pt/Ce95Nb5	y0	0.15772	0.01885	0.765
	A	1.34492	0.15646	
	R0	-0.13386	0.021	
Pt/Nb(1.00)Ce	y0	0.18308	0.01868	0.68937
	A	1.32053	0.1976	
	R0	-0.16919	0.03206	
<b>Ce<sup>3+</sup></b>				
Pt/CeO <sub>2</sub>	y0	0.08259	0.0133	0.93712
	A	0.97534	0.02843	
	R0	-0.02487	0.00161	
Pt/Ce95Nb5	y0	-0.40672	0.08551	0.97632
	A	1.40536	0.0762	
	R0	-0.00645	6.8471E-4	
Pt/Nb(1.00)Ce	y0	-0.91728	0.283	0.96036
	A	1.99001	0.26857	
	R0	-0.00423	8.76357E-4	
<b>HCOO</b>				
Pt/CeO <sub>2</sub>	y0	-0.04152	0.00644	0.98838
	A	5.53414	0.38976	
	R0	-0.08653	0.00314	
Pt/Ce95Nb5	y0	-0.12876	0.01852	0.94776
	A	4.9402	0.6662	
	R0	-0.07326	0.00596	
Pt/Nb(1.00)Ce	y0	-0.13995	0.02406	0.7406
	A	30.07289	20.28592	
	R0	-0.17236	0.03224	
<b>CO<sub>3</sub><sup>=c</sup></b>				
Pt/CeO <sub>2</sub>	y0	-0.73001	0.26297	0.96739
	A	1.73046	0.24619	
	R0	-0.00857	0.00198	
Pt/Ce95Nb5	y0	0.06725	0.12228	0.74928
	A	0.78265	0.09341	
	R0	-0.01988	0.00779	
Pt/Nb(1.00)Ce	y0	-0.40808	0.06108	0.99111
	A	1.48948	0.05251	
	R0	-0.01352	0.00105	

Tabla A2.15. Continuación

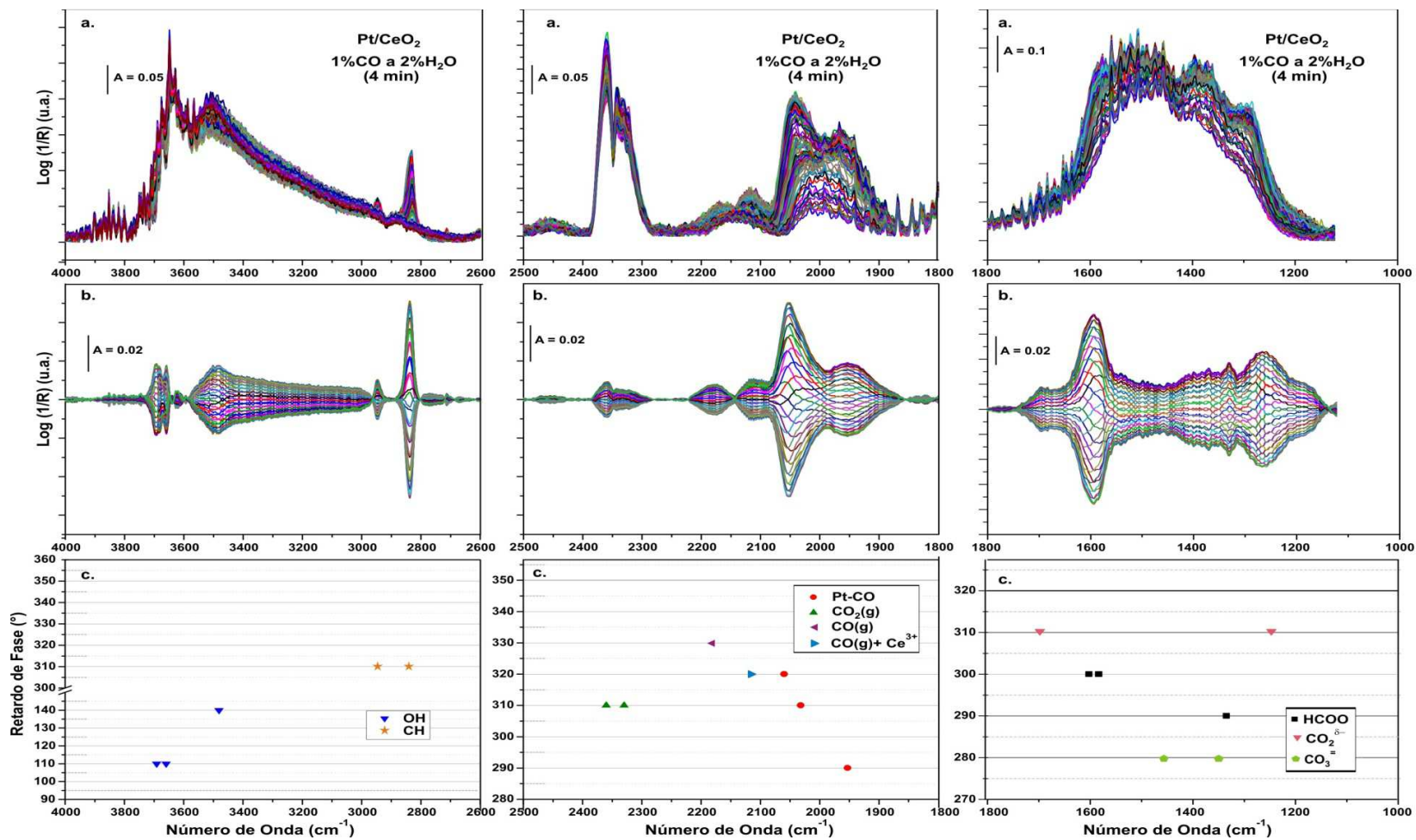
Especie/Muestra	Parámetro	Valor	Error Estandar	Adj. R <sup>2</sup>
<b>CO<sub>3</sub><sup>=d</sup></b>				
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	y0	-0.0186	0.00772	0.99503
	A	1.11681	0.01256	
	R0	-0.04431	0.00127	
<b>Pt/Ce95Nb5</b>	y0	-0.24053	0.02553	0.99717
	A	1.25914	0.02113	
	R0	-0.01832	7.64714E-4	
<b>Pt/Nb(1.00)Ce</b>	y0	-0.33509	0.04756	0.99446
	A	1.43793	0.04038	
	R0	-0.01656	0.00106	
<b>Pt1</b>				
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	y0	-0.03788	0.0147	0.99084
	A	1.8945	0.05828	
	R0	-0.03474	0.00161	
<b>Pt/Ce95Nb5</b>	y0	-0.02652	0.005	0.99869
	A	2.1888	0.02826	
	R0	-0.03895	6.33145E-4	
<b>Pt/Nb(1.00)Ce</b>	y0	-0.18332	0.01008	0.99921
	A	1.81343	0.00897	
	R0	-0.02247	4.2838E-4	

<sup>a</sup> La ecuación del modelo de ajuste es:  $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ . Condiciones de medida: CO(1%)/He a H<sub>2</sub>O(2%)/He (100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) a 523 K, 50 mg de catalizador ( $\omega = 1.7$  mHz).

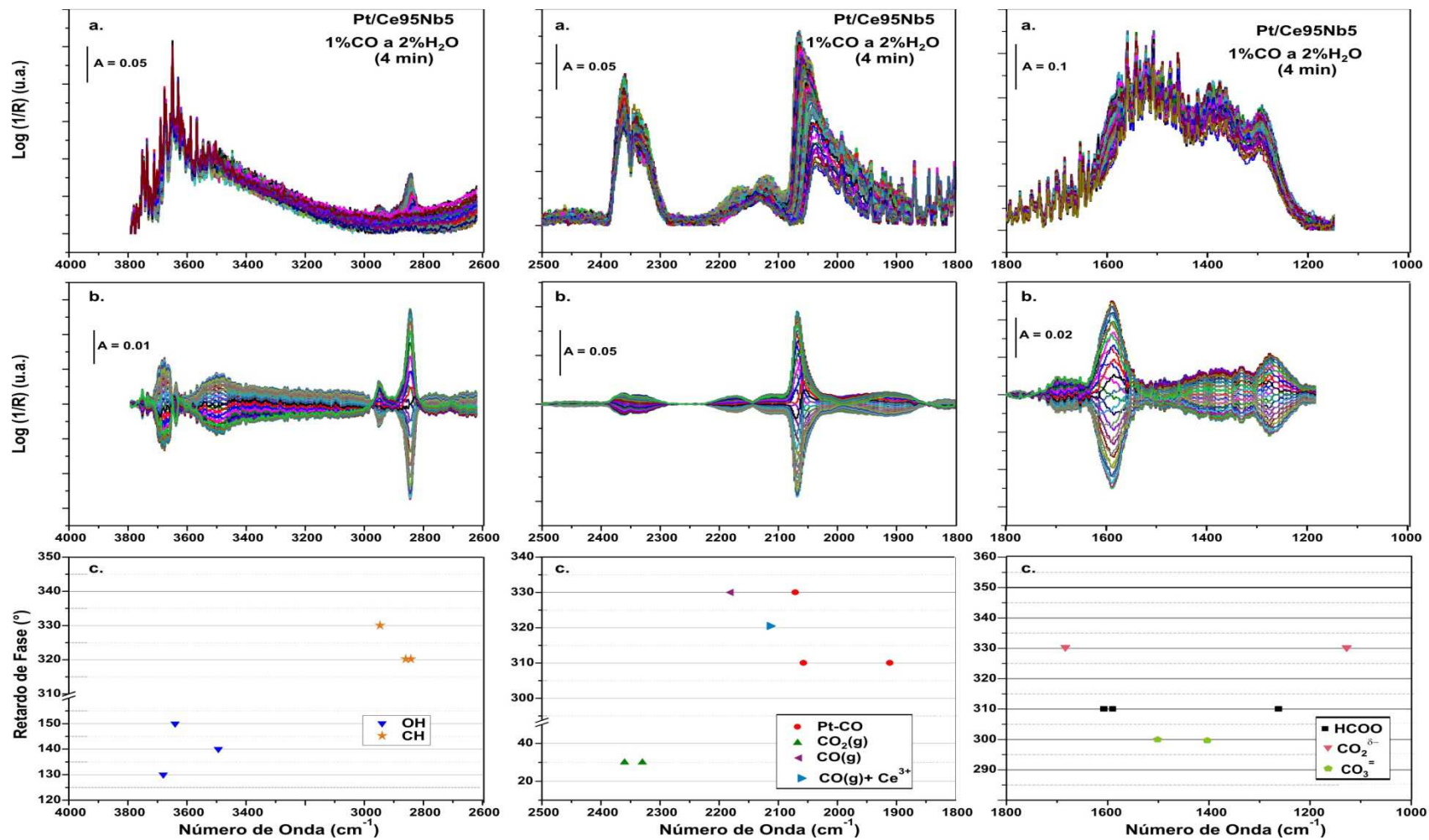
<sup>b</sup> Inversa del tiempo de residencia (1/t) del CO(g) en la celda DRIFT, determinado a partir de la señal CO(g) [2180 cm<sup>-1</sup>].

<sup>c</sup> Determinada en el intervalo de tiempo entre 300 y 400 seg.

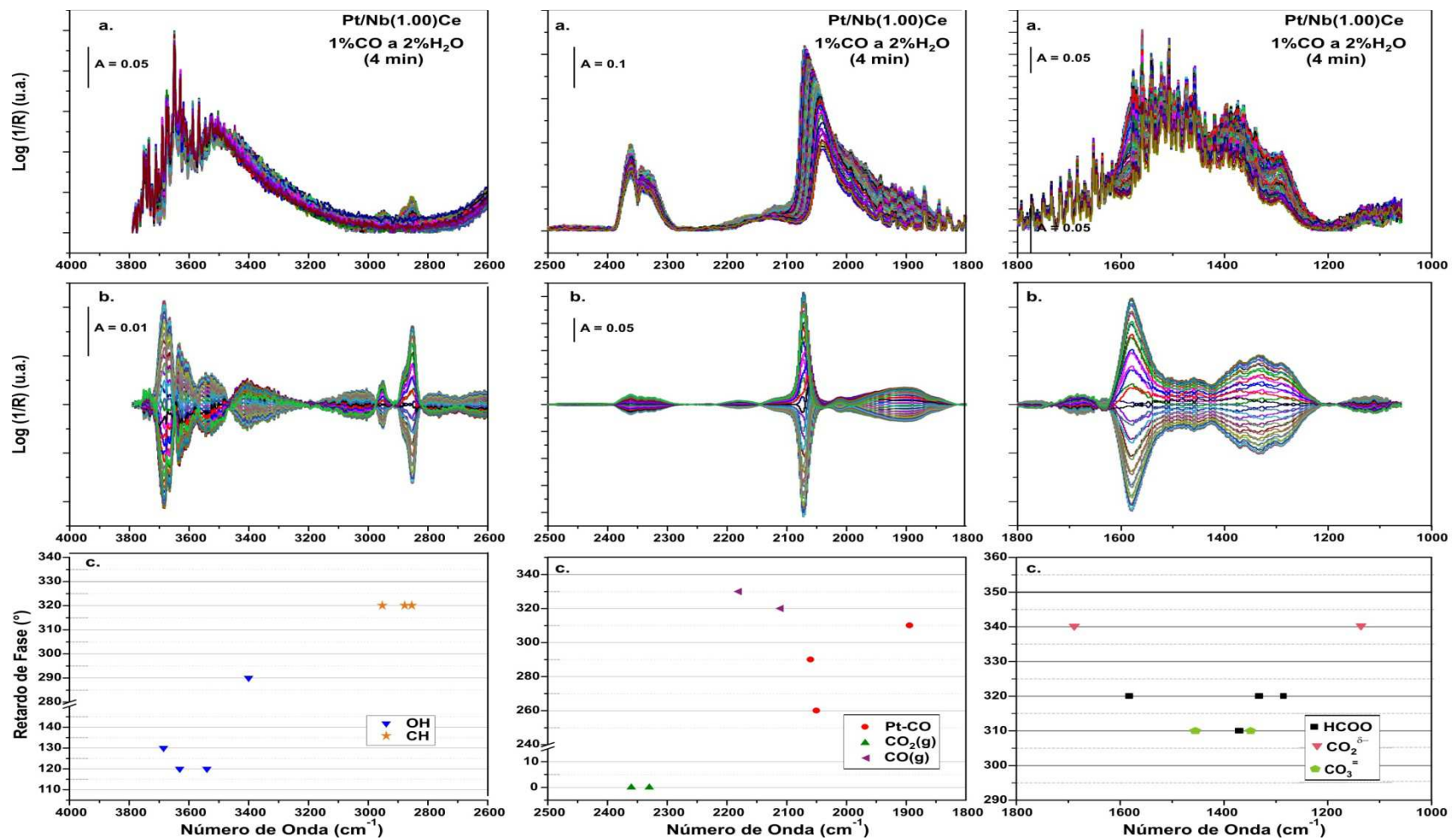
<sup>d</sup> Determinada en el intervalo de tiempo entre 430 y 515 seg.



**Figura A2.11.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, CO(1%)He a H<sub>2</sub>O(2%)/He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega$ =4.2 mHz), sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.

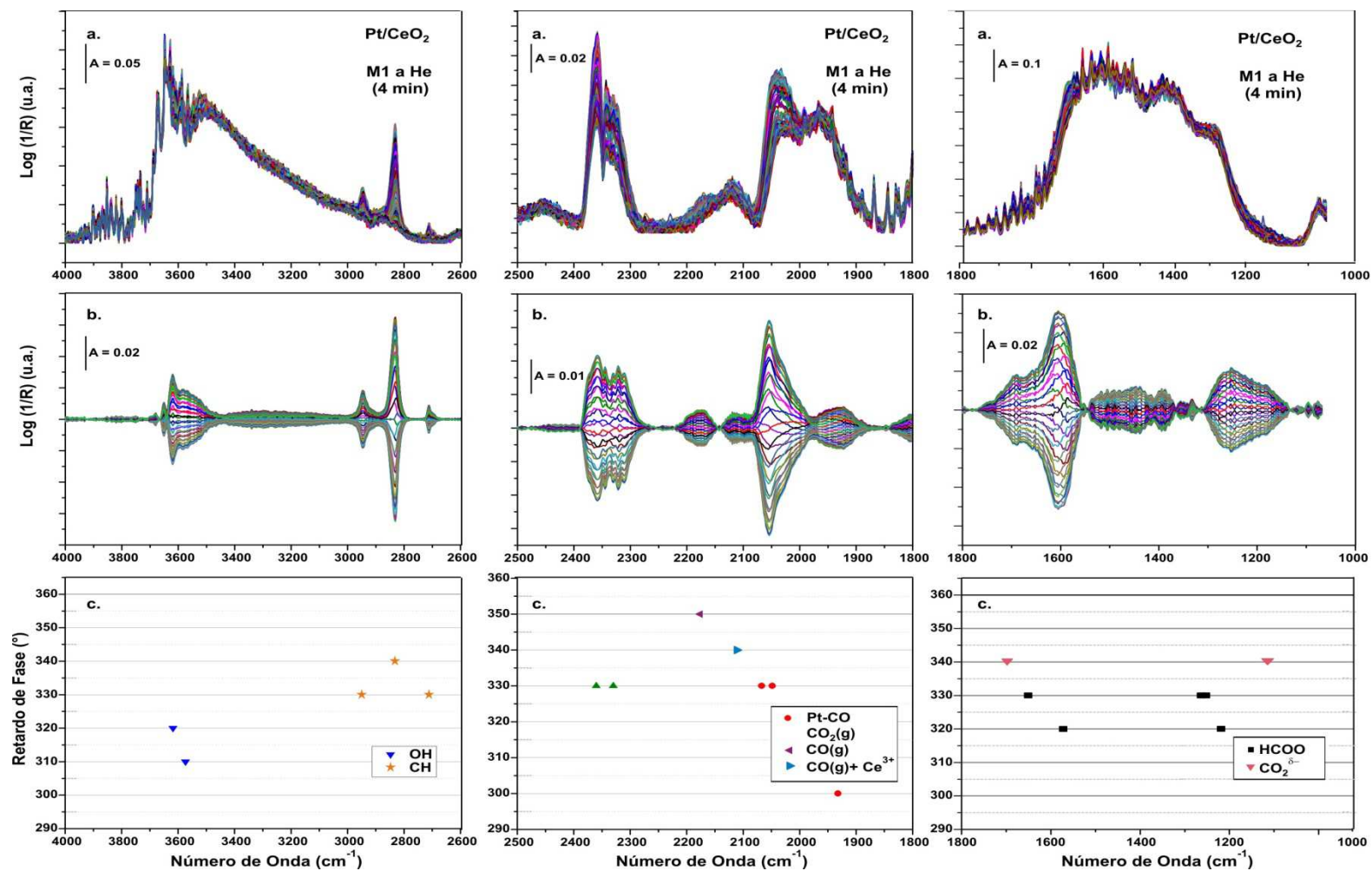


**Figura A2.12.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, CO(1%)He a H<sub>2</sub>O(2%)/He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K, ω=4.2 mHz), sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.

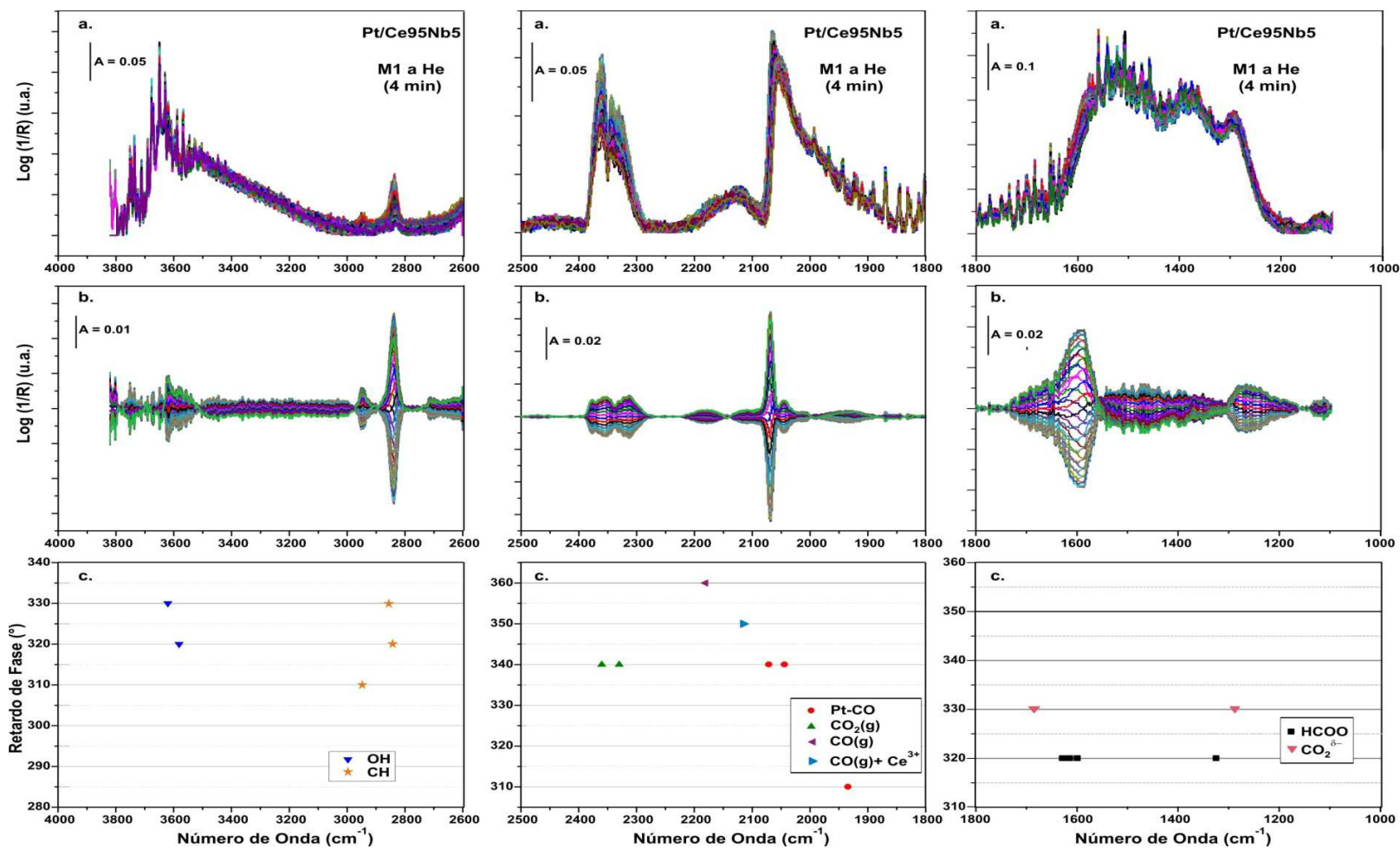


**Figura A2.13.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, CO(1%)He a H<sub>2</sub>O(2%)/He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega$ =4.2 mHz), sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.

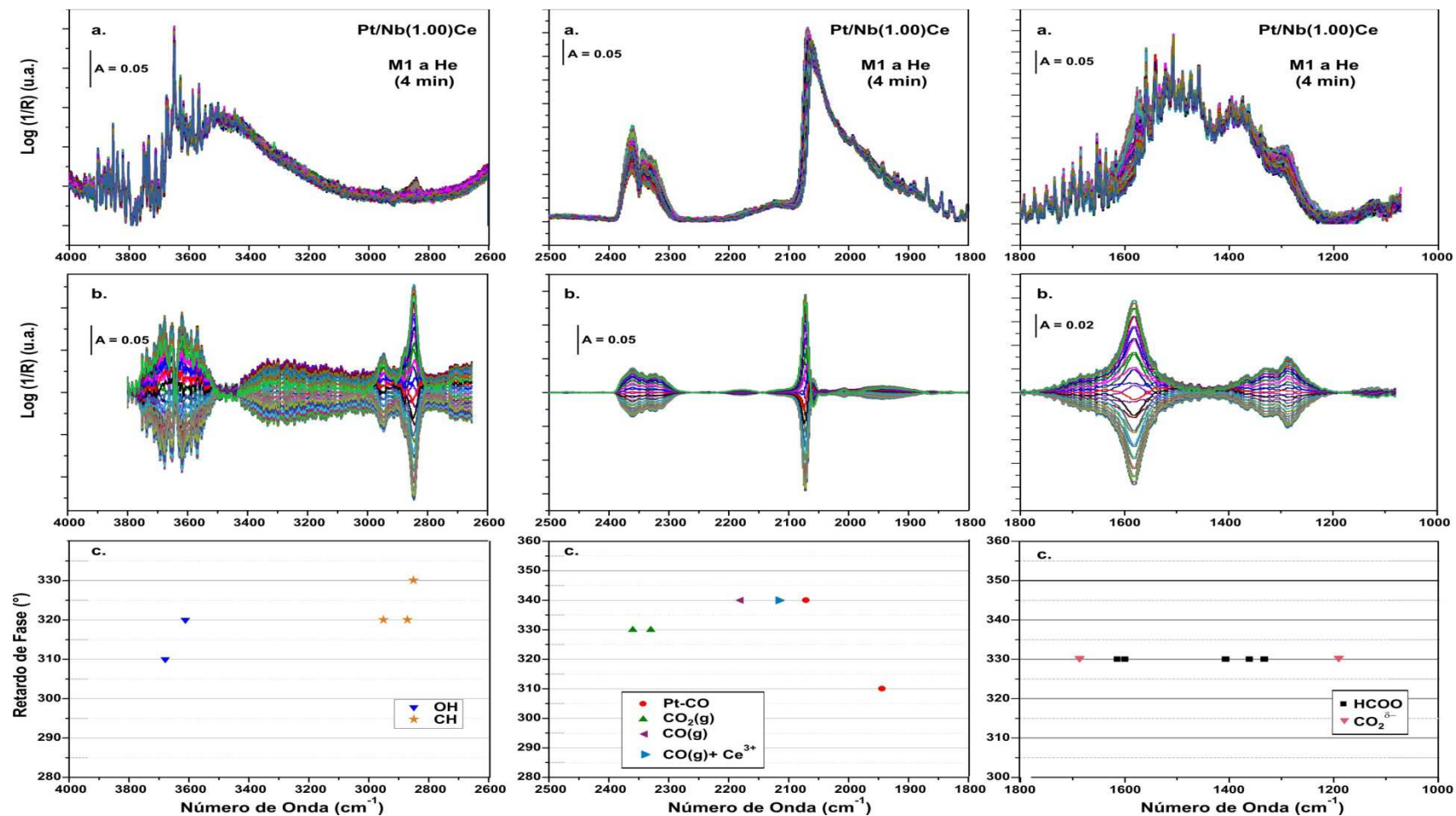




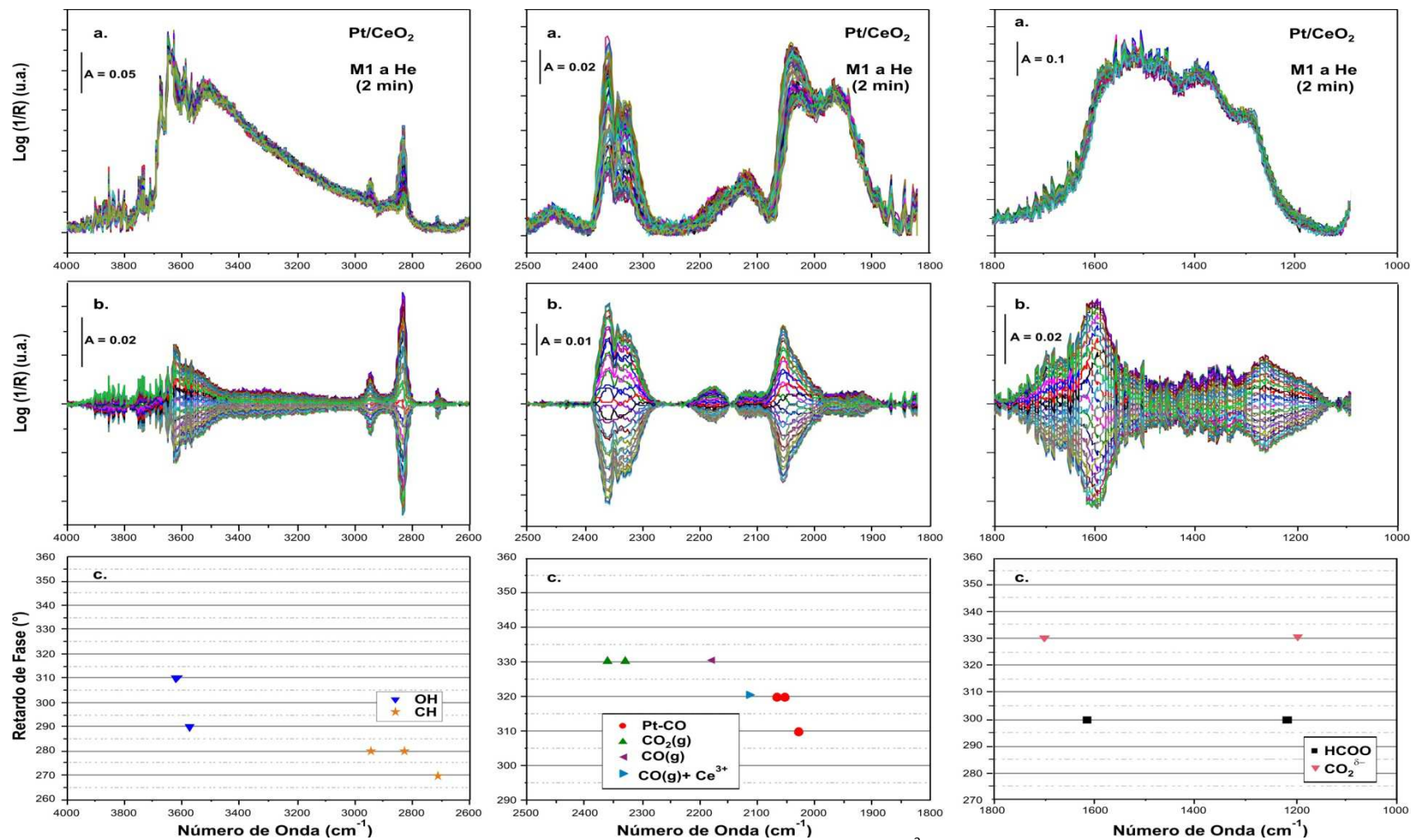
**Figura A2.14** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega$ =4.2 mHz), sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.



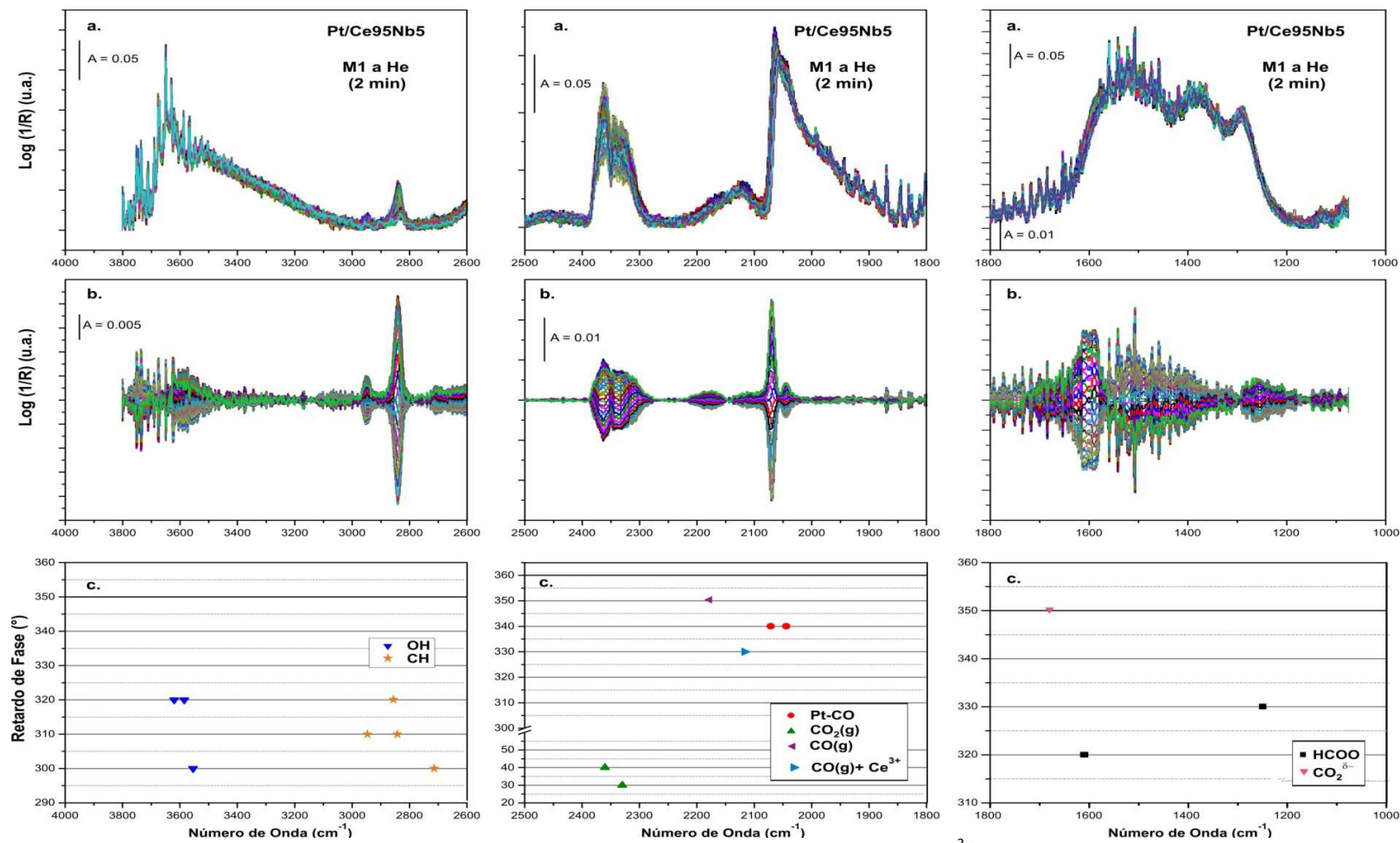
**Figura A2.15.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $523\text{ K}$ ,  $\omega=4.2\text{ mHz}$ ), sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.



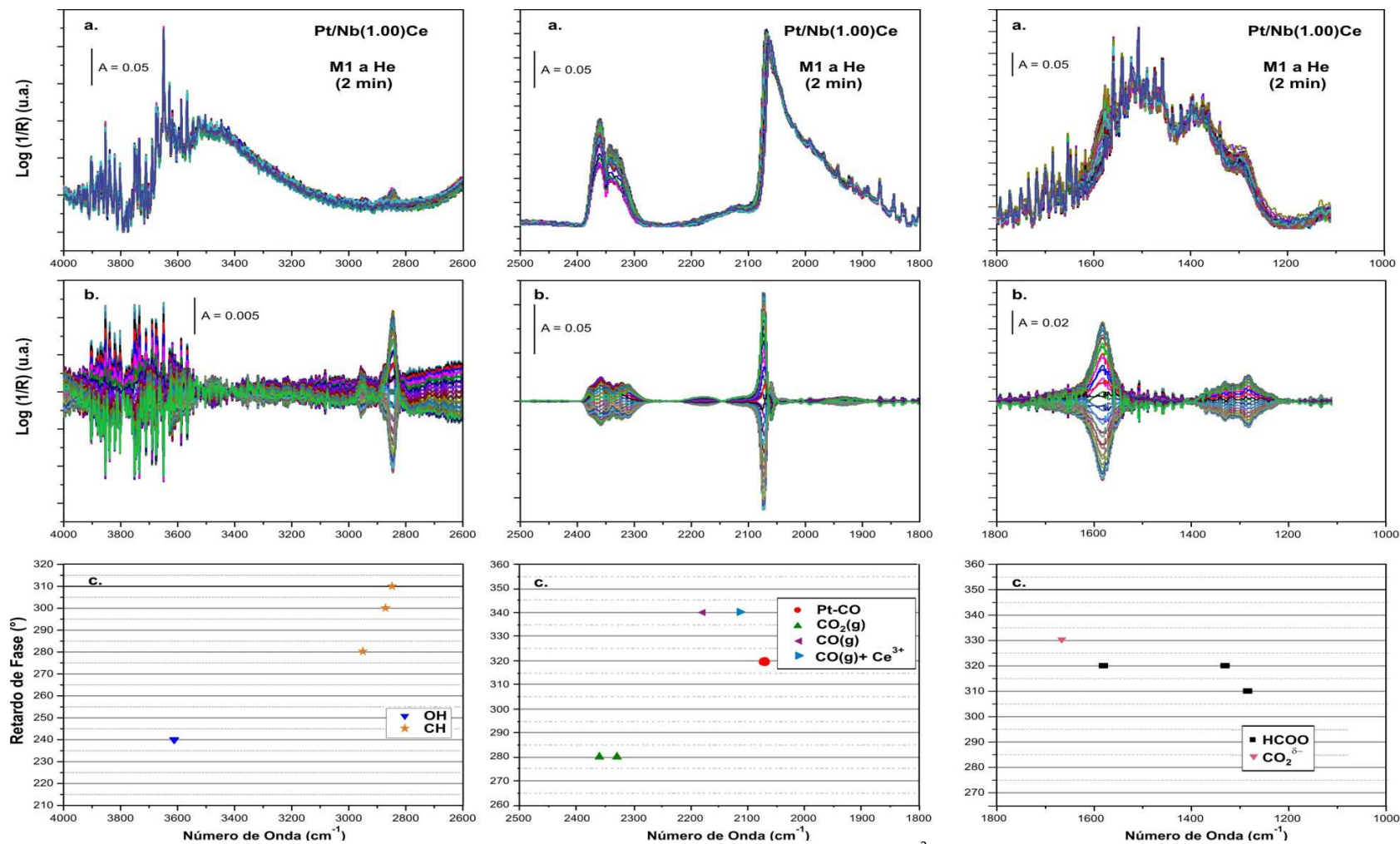
**Figura A2.16.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $523\text{ K}$ ,  $\omega=4.2\text{ mHz}$ ), sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.



**Figura A2.17.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K, ω=8.3 mHz), sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase (φ) para las bandas seleccionadas.



**Figura A2.18.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega$ =8.3 mHz), sobre el catalizador Pt/Ce95Nb5, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.



**Figura A2.19.** (a.) Espectros DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1 a He ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $523\text{ K}$ ,  $\omega=8.3\text{ mHz}$ ), sobre el catalizador Pt/Nb(1.00)Ce, (b.) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y (c.) retardo de fase ( $\phi$ ) para las bandas seleccionadas.

**A.2.10 Referencias**

- [1] Y. Zha; The Rational Preparation of Niobia Supported and Promoted Platinum Catalysts, Tesis doctoral, University of Illinois at Chicago (2007)
- [2] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell; NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, Last updated: September 15, 2012 (Created: June 06, 2000)
- [3] K. Sugiyama, G. Anan, T. Shimada, T. Ohkoshi, T. Ushikubo; Surface and Coatings Technology 112 (1999) 76.
- [4] Technology 112 (1999) 76.