



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Ingeniería Química

En el Campo de:

Catálisis Heterogénea

Título de la tesis:

Desarrollo de nanopartículas de óxidos simples, óxidos mixtos y metálicas para su utilización en procesos catalíticos

Unidad de Investigación donde se realizó:

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
(INCAPE, FIQ, UNL-CONICET)**

Autor: **Ing. Leonardo Federico Peiretti**

Director: **Dr. Eduardo Ernesto Miró**

Co-Directora: **Dra. Inés Silvia Tiscornia**

Miembros del jurado: **Ing. Graciela T. Baronetti**

Dr. Roberto J. Candal

Dr. Sergio R. de Miguel

福 Felicidad

*Dedicada a todos aquellos que pueden encontrar el amor en lo que hacen
y agradecimiento en las personas que lo rodean,
porque nada se hace bien sin amor
y nada se aprende en soledad*

和 Paz

春 Amor

神 Dios

平 Equilibrio

智 Sabiduría

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a todas las personas que me ayudaron en la elaboración de esta tesis, tanto en lo personal, como en lo laboral; personas que siendo colegas se transformaron en amigos.

A mis directores Eduardo e Inés que no sólo colaboraron con su conocimiento, sino que también me dieron un espacio para plantear mis dudas, quejas, sugerencias, planteos, curiosidades, etc. Me dieron la libertad para poder tomar mis propias decisiones en lo que, a mi criterio, era un buen camino para continuar con el desarrollo de esta tesis. El apoyo intelectual y emocional para poder superar los inconvenientes tan comunes en el ámbito científico, así como las decepciones cuando las cosas no iban hacia el lugar esperado; fueron inestimables.

Al personal de apoyo a la investigación y a los investigadores que colaboraron con una excelente predisposición para la caracterización e interpretación de resultados: José Martín Ramallo López, María Concepción Sánchez Sierra, Adriana Serquis, María Belén Gilliard, María Fernanda Mori, Fabio Ricardo Fontanarrosa, Carlos Cuestas, María Claudia Marchi, Nuria Navascués García y Esther María Fixman.

A todo el personal del Instituto de Nanociencia de Aragón de Zaragoza (España) que me hicieron sentir como en casa en los 6 meses que estuve conviviendo con ellos. Sábel, Maçiej, Magda, Andrea, Laura U., Laura L., Martín, Marimar, Ane, Iván, Ana, Vanesa, Maricarmen, Ángela, Miguel E., Ismael, Carlos, Sara, Mónica, Parsh, Tiki, Anetka, Tishka, Miguel U., Toshi, Hakan, Grażyna, Xavi, Irene, Alex, Tom, Leyre, Jesús, Yolanda, Adela, Dani... A todos ellos ¡¡¡MUCHAS GRACIAS!!!

E imposible olvidarme de mis compañeros de grupo que hoy, muchos de ellos, se convirtieron en amigos: Lea, Caro, Juampi, Leti, Rami, Pauli, Eze, Lau, Flaco, Diana, Yoha, Nando, Nico, Anto, Brenda, Sabri, Ale, Nadia, Beti, Juanma, Fer, Nacho, Esteban, Santi, Ana, John, Pochón, Agus, Lucila... A todos los conocí en distintos momentos, algunos durante unos meses y otros durante estos cinco años, algunos se fueron en el medio, otros incluso se mudaron; pero todos dejaron una marca imborrable: el recuerdo de esos momentos compartidos. ¡¡¡MUCHAS GRACIAS a todos!!!, que me ayudaron desde lo más insignificante hasta lo más complejo, desde lo estrictamente laboral hasta lo personal, pero por sobre todo porque me brindaron un ambiente de trabajo increíble, alegre y vivo.

Y como es probable que me olvide de muchas personas, le quiero agradecer a todos aquellos que directa o indirectamente contribuyeron a la elaboración de este trabajo, a mi formación profesional y, sobre todo, a mi crecimiento personal.

Muchas gracias...

Índice de contenidos

Resumen	VII
Abreviaturas utilizadas	IX
Capítulo 1	
A : Panorama energético	3
A.1. Un poco de historia	3
A.2. Fuentes no renovables: situación global.....	5
A.3. Situación energética mundial	7
A.4. Fuentes de energía renovables... e inagotables.....	9
B : Producción de H₂, ¿una alternativa viable?	11
B.1. H ₂ a partir de combustibles fósiles	12
B.2. Biomasa: ¿producción de H ₂ a partir de desechos?	14
B.3. H ₂ a partir de la disociación del agua.....	14
B.4. Almacenamiento y distribución del H ₂ producido	16
C : Purificación de H₂ y celdas de combustible PEM	19
C.1. Celdas de combustible para H ₂	19
C.2. Purificación de H ₂	23
D : Nanocatalizadores	28
D.1. Métodos de síntesis	29
E : Referencias	37

Capítulo 2

A : Resumen de capítulo.....	47
B : Síntesis de Np's de óxidos de Ce, Co y Cu	48
B.1. Precipitación controlada por difusión.....	48
B.2. Síntesis solvotermal	51
B.3. Impregnación húmeda (WI)	52
B.4. CeO ₂ comercial marca Nyacol®.....	54
C : Técnicas de caracterización	54
C.1. Absorción de rayos X: XANES y EXAFS.....	55
C.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	56
C.3. Difracción de rayos X (XRD).....	57
C.4. Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial zeta (ζ)	61
C.5. Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDXRF).....	63
C.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	65
C.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	66
C.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM).....	73
C.9. Reducción a Temperatura Programa (TPR).....	75
C.10. Rendimiento de la síntesis.....	79
C.11. Superficie específica	79
D : Evaluación catalítica.....	80
E : Referencias.....	82

Capítulo 3

A : Resumen de Capítulo	87
B : Fundamento del método de síntesis	88
B.1. Nucleación homogénea.....	88
C : Selección de las condiciones de síntesis	94
C.1. Óxido de cerio (CeO ₂).....	94
C.2. Diseño de experiencias.....	96
C.3. Procedimiento de síntesis.....	97
C.4. Efecto de la sonicación.....	101
C.5. Efecto del pH y del aditivo utilizado.....	107
C.6. Análisis termogravimétrico (TGA) y estudio de la descomposición de los precursores.....	110
D : COPrOx en las nanopartículas de CeO₂	117
D.1. Efecto del método de síntesis.....	117
D.2. Desempeño en la COPrOx para las muestras preparadas con EG: influencia de los restos orgánicos.....	119
E : Optimización de la síntesis de NP's de CeO₂ con EG	124
E.1. Caudal de la bomba jeringa.....	125
E.2. Tiempo de envejecimiento.....	129
E.3. Cálculo del potencial ζ para las NP's de CeO ₂	134
E.4. Síntesis sin cambio de pH y envejecimiento de 13 h.....	136
E.5. Oxidación con H ₂ O ₂	136
F : Conclusiones	147
G : Referencias	149

Capítulo 4

A : Resumen de capítulo.....	155
B : Síntesis de NP's de CoO_x-CeO₂ por coprecipitación controlada por difusión.....	156
B.1. Precipitación con NH ₄ OH.....	156
B.2. Precipitación con NaOH	164
B.3. Conclusiones.....	173
C : Síntesis de NP's de Co₃O₄/CeO₂ por impregnación húmeda	173
C.1. Método de impregnación	174
C.2. Soporte de CeO ₂	174
C.3. Efecto de la x _{Co} en la COPrOx	181
C.4. Efecto de la superficie específica del soporte para x _{Co} = 0,5.....	188
D : NP's de CuO-Co₃O₄/CeO₂.....	203
D.1. Resultados en la COPrOx.....	203
D.2. Especies superficiales luego de la reacción.....	205
D.3. XRD	212
E : Conclusiones	213
F : Referencias.....	215

Capítulo 5

A : Resumen de Capítulo.....	225
B : NP's de CeO₂ de alta superficie específica	226
B.1. Método de síntesis	226
B.2. XRD y BET	227
B.3. COPrOx	229

B.4. XPS y FTIR	230
B.5. Conclusiones: NP's STEG-Ce500	231
C :. NP's de CeO₂@CoO_x.....	232
C.1. Procedimiento de síntesis.....	232
C.2. TEM/STEM	233
C.3. XANES/EXAFS.....	235
C.4. XRD	239
C.5. COPrO _x	239
C.6. XPS.....	242
C.7. Conclusiones: NP's de CeO ₂ @CoO _x	243
D :. Conclusiones	243
E :. Referencias.....	245
 Capítulo 6	
A :. Conclusiones.....	249
A.1 Contexto.....	249
A.2. Problemática.....	250
A.3. Objetivos.....	250
A.4. Resultados y discusión	251
B :. Perspectivas futuras.....	253

Resumen

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron nanopartículas de CeO_2 , las cuales fueron combinadas mediante distintos procedimientos sintéticos con Co, como Co_3O_4 o CoO_x y CuO. Entre los métodos disponibles para generar nanopartículas, se seleccionó la precipitación controlada por difusión por ser uno de los más simples y flexibles al cambio de escala. La generación de nanopartículas de CeO_2 consistió en una primera etapa de selección de las condiciones adecuadas: pH, sonicación y aditivos a emplear para lograr tamaños nanométricos. La utilización de etilenglicol, acidificación hasta $\text{pH} = 4$ antes de la purificación y ausencia del ultrasonido, fueron las condiciones que permitieron obtener nanopartículas de CeO_2 con una buena actividad en la reacción catalítica elegida: oxidación preferencial de CO (COPrOx). Una segunda etapa consistió en la selección de la temperatura óptima de calcinación. Nuestros resultados mostraron que se necesita un valor mínimo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ para lograr la remoción completa de los solventes y precursores. Una última etapa incluyó la optimización del método mediante la minimización del tiempo de envejecimiento y la maximización del rendimiento mediante el agregado de H_2O_2 . A pesar de la mejora obtenida, los restos de sustancias orgánicas por la reacción entre el oxidante y el solvente disminuyeron la actividad de las nanopartículas de CeO_2 en la reacción.

Las nanopartículas mixtas de Co_3O_4 y CeO_2 se sintetizaron por coprecipitación controlada e impregnación húmeda. En el primer método se utilizó etilenglicol para el control difusivo y NH_4OH con distintas concentraciones, así como también diferentes valores de fracción molar de Co. El desempeño en la COPrOx para estas nanopartículas no mostró grandes cambios respecto al CeO_2 puro. También se utilizó NaOH para mejorar el rendimiento en la precipitación. Estos catalizadores, sintetizados a $\text{pH} 4$ y 10 , presentaron bajas superficies específicas. En el método de impregnación húmeda, una vez evaluada la influencia de la naturaleza y la superficie específica del soporte (CeO_2) en la COPrOx, se analizó el efecto que ejercían distintas concentraciones de Co_3O_4 en los catalizadores mixtos. Los perfiles de conversión resultaron muy similares para las fracciones molares iguales a $0,3$ y $0,5$. Independiente del soporte utilizado, cuando la $x_{\text{Co}} = 0,5$; los valores de conversión de CO fueron prácticamente idénticos por encima de $175\text{ }^\circ\text{C}$, mejorando considerablemente respecto de las coprecipitadas, obteniéndose conversiones completas de CO a más de $200\text{ }^\circ\text{C}$ con una selectividad a CO_2 promedio de $30,2\%$. Se observó la formación de CH_4 debido a la reducción del Co_3O_4 a CoO/Co^0 .

El agregado de CuO se realizó también por impregnación sobre los catalizadores sin calcinar para intentar disminuir la temperatura de eliminación de CO. Si bien no se logró una conversión completa, sí se observó el corrimiento esperado, un incremento de la selectividad y una menor producción de CH_4 .

Nanopartículas esféricas de CeO_2 de mayor diámetro se sintetizaron por el método solvotermal con etilenglicol y precursores nitratos para evaluar el efecto del aumento del área superficial y del tamaño. Presentaron un área cercana al 60 % de las NP's sintetizadas por los otros métodos. Las conversiones de CO fueron menores, debido probablemente al mayor tamaño de las partículas (menor energía superficial) y a la remoción incompleta de los restos orgánicos. Por otro lado, las nanopartículas tipo core-shell de $\text{CeO}_2@ \text{CoO}_x$ no mostraron una dependencia respecto a la $[\text{Co}^{2+}]$, ni respecto al tiempo de síntesis para la formación de la fase de CoO_x . La caracterización orientada a observar la morfología tipo core-shell se realizó por XAS con radiación sincrotrón, ya que otros métodos presentaron señales muy débiles. Los resultados en COPrOx fueron similares e incluso superiores en algunos casos a las muestras impregnadas para temperaturas menores a 225 °C, con menor producción de CH_4 .

Abreviaturas utilizadas

AFC: Alkaline Fuel Cell

ATR: Autothermal Reforming

BE: Binding Energy

BEP: Barril equivalente de petróleo

BJH: Barret-Joyner-Halenda

C/A: Cloro-Álcali

CMNUCC: Convención Marco de las Naciones Unidas

COPrOx: CO Preferential Oxidation

CRM: Confocal Raman Microscope

CUS: Coordinatively Undersaturated Sites

DLS: Dynamic Light Scattering

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

DOE: Department of Energy of U.S.

DTG: Derivative of TGA curve

EDX: Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

EERE: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy

EG: Etilenglicol

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure

FEG: Field Emission Gun

FE-SEM: Field Emission SEM

FTIR: Fourier Transform Infrared spectroscopy

FWHM: Full Width at Half Maximum

HER: Reacción de Evolución de Hidrógeno

HFC: Hidrofluorocarbonos

HTWGSR: High Temperature Water Gas Shift Reaction

IEA: Agencia Internacional de Energía

IR: Infrared Radiation

IWI: Incipient Wetness Impregnation

JCPDS-ICDD: Joint Committee on Powder Diffraction-International Centre for Diffraction Data

LCOE: Levelized Cost Of Electricity

LRS: Láser Raman Spectroscopy

LTWGSR: Low Temperature Water Gas Shift Reaction

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

MEA: Monoetilamina

NP's: Nanopartículas

ODMP: One-Droplet-to-Multiple-Particles

ODOP: One-Droplet-to-One-Particle

OER: Reacción de Evolución de Oxígeno

ONG: Organización No Gubernamental

ONU: Organización de las Naciones Unidas

OPEC: Organización de Países Exportadores de Petróleo

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

PBI: Producto Bruto Interno

PEM: Membrana de Electrolito Polimérico

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

PFC: Perfluorocarbonos

POx: Partial Oxidation

PSA: Pressure Swing Adsorption

SDTA: Single Differential Thermal Analysis

SEM: Scanning Electron Microscopy

SMR: Steam Methane Reforming

SOEC: Celda Electrolítica de Óxido Sólido

SOFC: Celdas de Combustible de Óxido Sólido

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

STEM: Scanning Transmission Electron Microscope

TCD: Thermal Conductivity Detector

TEM: Transmission Electron Microscopy

TGA: Thermogravimetric Analysis

TMAH: Tetramethylammonium hydroxide

TOF: Turnover Frequency

TPR: Temperature-programmed reduction

WGSR: Water Gas Shift Reaction

WI: Wetness Impregnation

XAFS: X-ray Absorption Fine Structure

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

XAS: X-ray Absorption Spectrometry

XPS: X-ray Photoelectronic Spectroscopy

XRD: X-Ray Diffraction

YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia

Variables y sus abreviaturas

Constante de los gases ideales, R

Conversión de CO a 100 °C, x_{CO}^{100}

Conversión de CO, x_{CO}

Flujo volumétrico de CO inicial, $F_{CO,v}^0$

Flujo volumétrico total inicial, F_v^0

Fracción másica del compuesto A, w_A

Fracción molar del compuesto A, x_A

Masa de catalizador, W_{cat}

Parámetro Auger modificado, α'

Partes por millón volumétricas de CO iniciales, $ppm_{v,CO}$

Peso molecular del compuesto x, PM_x

Presión, p

Selectividad a CO_2 , S_{CO_2}

Selectividad a la cual $x_{\text{CO}} = 50\%$, $S_{50\%}$

Superficie específica BET, S_{BET}

Temperatura a la cual $x_{\text{CO}} = 50\%$, $T_{50\%}$

Temperatura inicial, T_0

Capítulo 1

Introducción

智

A :. Panorama energético

A.1. Un poco de historia

La crisis energética mundial no sucedió de un día para el otro, sino que se vino gestando desde que la humanidad conoció la producción en masa allá por la segunda mitad del siglo XVIII en Gran Bretaña con la **Revolución Industrial**. La producción tanto agrícola como de la naciente industria se multiplicó a la vez que disminuía el tiempo de producción. A partir de 1800 la riqueza y la renta per cápita se multiplicó como no lo había hecho nunca en la historia, pues hasta entonces el Producto Bruto Interno (PBI) per cápita se había mantenido prácticamente estancado durante siglos [1]. La introducción de la **máquina de vapor** de James Watt en las distintas industrias fue el paso definitivo en el éxito de esta revolución, pues su uso significó un aumento espectacular de la capacidad de producción. Más tarde el desarrollo de los barcos y ferrocarriles a vapor así como el desarrollo en la segunda mitad del XIX del motor de combustión interna y la energía eléctrica supusieron un progreso tecnológico sin precedentes. La **primera guerra mundial** (1914-1918) impuso una demanda energética que impulsó la creación de organismos que permitieran administrarla de forma eficiente. Así, en 1923 Daniel Dunlop decidió reunir a 40 países para discutir los problemas de cara a la industria energética mundial. En esa reunión crearon el «**World Energy Committee**», una ONG sin fines de lucro. Hasta el inicio de la **segunda guerra mundial** en 1939, las reuniones se sucedieron una vez cada 3 años. La victoria de las Fuerzas Aliadas en 1945 implicó un consumo masivo de petróleo hasta finales de la década del '70. Sólo en Estados Unidos, el consumo se había duplicado entre 1945 y 1974. Con un 6 % de la población mundial, EEUU consumía el 33 % de la energía de todo el mundo. El 17 de septiembre de 1960 se creó la **Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEC)**, un grupo de catorce países, incluyendo siete naciones árabes para protestar contra la presión de las grandes compañías petroleras (Figura 1.1). Sin embargo, la estrategia política derivada de la **Guerra del Yom Kipur** (1973), fue que la OPEC detuviera la producción de crudo y estableciera un embargo para los envíos petrolíferos hacia los países que habían apoyado a Israel durante el enfrentamiento, especialmente Estados Unidos. El precio del petróleo se cuadruplicó en 1974 hasta llegar casi a los 12 dólares por barril (75 dólares/m³), cuando se decidió finalizar el embargo después de las negociaciones en la Cumbre Petrolífera de Washington. En el mismo año se creó la **Agencia Internacional de Energía (IEA)**, con el objetivo de que los países consumidores de crudo coordinaran las medidas necesarias para asegurar el abastecimiento del petróleo. A largo plazo, todo esto produjo un cambio en algunas políticas estructurales de Occidente, avanzando hacia una mayor conciencia energética y una política monetaria más restrictiva para combatir mejor la inflación. En 1979, la Revolución iraní agudizó aún más el incremento de los precios del petróleo. A finales de 1985, tras múltiples advertencias, Arabia Saudita abandonó la posición de bisagra y

elevó su producción, lo que provocó un desplome de los precios en 1986 (produciéndose así la tercera crisis del precio del petróleo). Hacia el final de la década, los precios aumentaron, pero sin llegar a los elevados niveles de principios de los ochenta. Los asuntos relacionados con el medio ambiente comenzaron a introducirse en la agenda internacional.

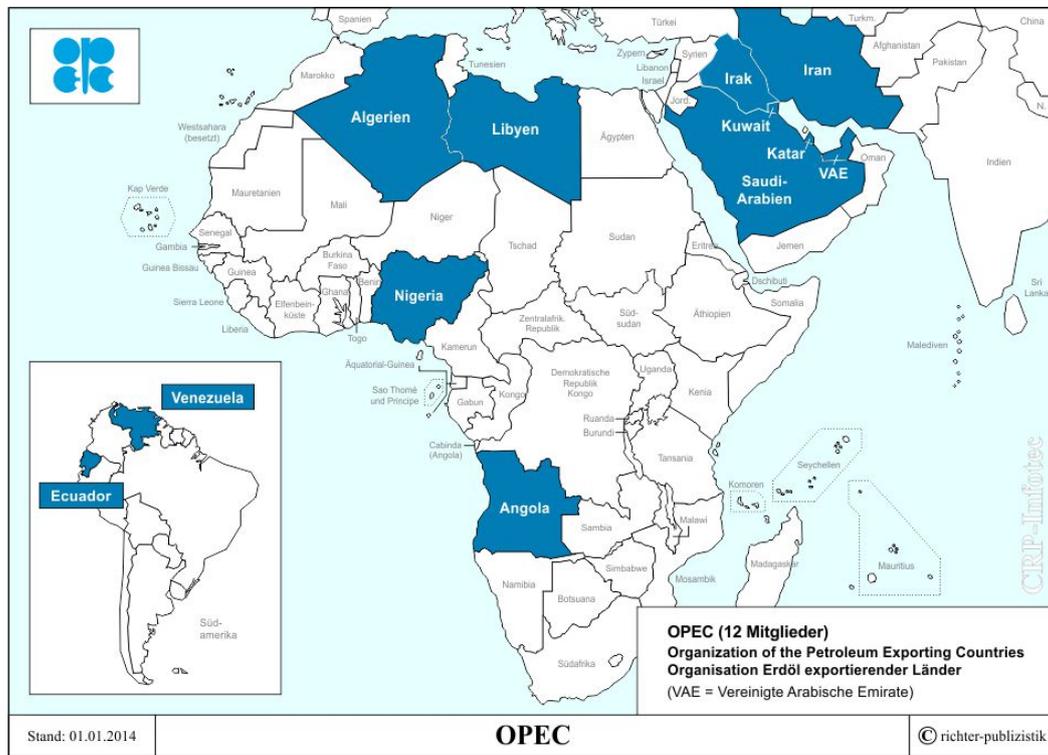


Figura 1.1. Países miembros de la OPEC.

Fuente: CRP-Infotec (http://www.crp-infotec.de/06orgs/02_m_z/opec/opec.html).

En 1985 se celebró la **Convención de Viena** para la protección de la capa de ozono cuyo objetivo era alentar a los países participantes a promover la cooperación a través de observaciones sistemáticas, investigaciones e intercambio de información sobre el impacto de las actividades humanas en la capa de ozono y para adoptar medidas legislativas o administrativas en contra de actividades que puedan producir efectos adversos en la misma. Esta celebración incluyó en 1987 el **Protocolo de Montreal** que fue diseñado para reducir la producción y consumo de sustancias que agotan la capa de ozono reduciendo su abundancia en la atmósfera. Entró en vigor el 1° de enero de 1989 y ya ha sido ratificado por 197 países. La **Convención Marco de las Naciones Unidas (CMNUCC)** fue adoptada en Nueva York el 9 de mayo de 1992 por los países miembros de la Organización de las Naciones Unidas (ONU). Allí, se acordó reforzar la conciencia pública, a escala mundial, de los problemas relacionados con el cambio climático. El **Protocolo de Kyoto** se desprendió de esta convención en 1997 y estableció como objetivo reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O), además de tres gases industriales: hidrofluorocarburos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆)

en un porcentaje aproximado de al menos un 5 %, dentro del período que va desde 2008 a 2012, en comparación a las emisiones en 1990. La reducción de CO₂, CH₄ y N₂O planteó también la necesidad de reemplazar los combustibles derivados del petróleo por tecnologías más limpias. Las organizaciones que han surgido en este escenario tienen por objetivo establecer políticas para regular la producción y asegurar el abastecimiento energético global.

A.2. Fuentes no renovables: situación global

En la Figura 1.2 puede verse que el mayor consumo mundial de energía se basa en fuentes no renovables como el petróleo y sus derivados, carbón y gas natural. Los mayores consumidores de estos productos son el sector industrial (61 %) y el de transporte (96 %) como puede verse en la Figura 1.3.

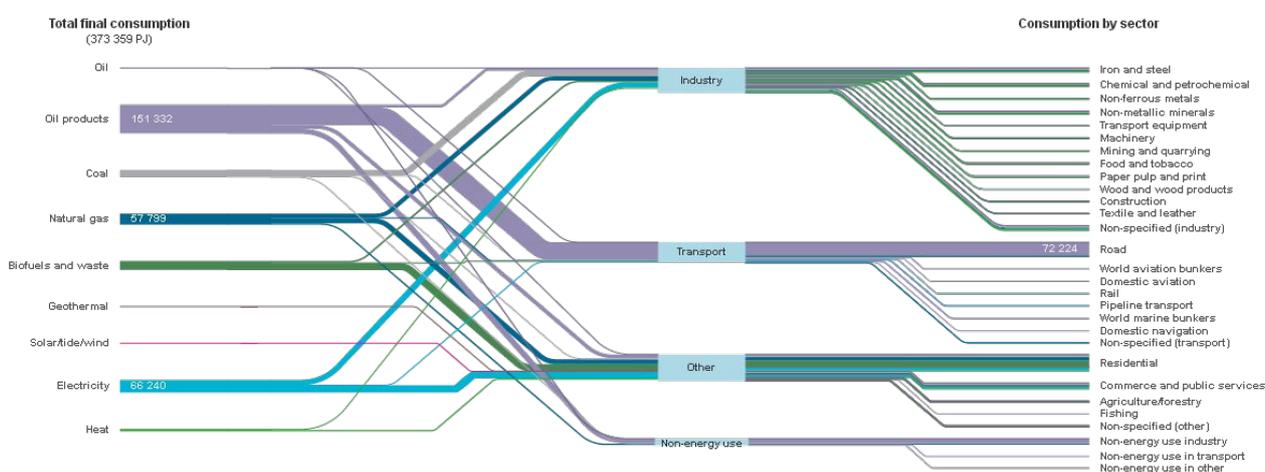


Figura 1.2. Consumo mundial de energía por sector en 2011 (en PJ).

Fuente: International Energy Agency (IEA, <http://www.iea.org>).

Por otro lado, la cantidad de reservas de petróleo descubierta mantiene un crecimiento sostenido desde 1960 como lo indica la Figura 1.4. Esta tendencia no parece mostrar que exista un pico en el mediano plazo y la búsqueda de fuentes renovables parece no ser un asunto urgente en cuanto a disponibilidad de combustibles.

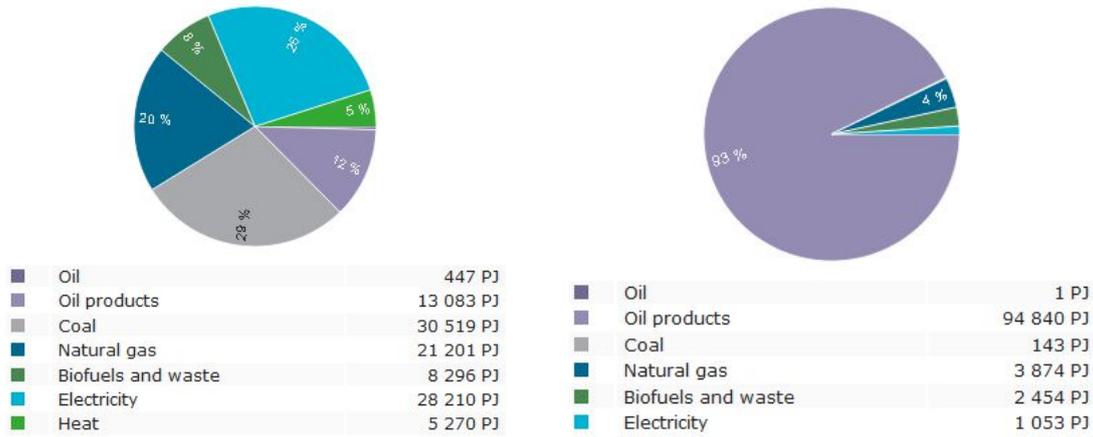


Figura 1.3. Consumo mundial en 2011 en PJ (A) Industria, (B) Transporte.

Fuente: International Energy Agency (IEA, <http://www.iea.org>).

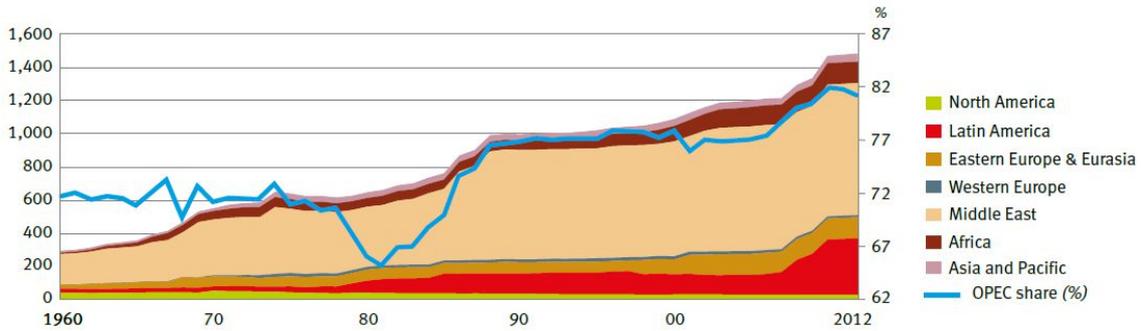


Figura 1.4. Reservas mundiales de petróleo demostradas por año en mil millones de barriles*.

Fuente: OPEC Annual Statistical Bulletin 2013.

Por otro lado, es interesante comparar la capacidad de producción de derivados del petróleo dirigidos a la obtención de energía. Según la OPEC, la producción mundial de derivados del petróleo en 2011 fue de 82.927.000 b/d[†] y la demanda, 88.103.800 b/d. Es decir, que en ese año, la demanda superó en promedio a la producción. Asimismo, la comparación de la Figura 1.5 con la Figura 1.6 muestra que este comportamiento se sostuvo históricamente hasta nuestros días. Y si bien, la gran cantidad de reservas y su disponibilidad, así como la mejora de las tecnologías extractivas y de recuperación de pozos permiten proveer cantidades de materia prima suficiente, la capacidad productiva de las refinerías no es suficiente para afrontar esa demanda.

* 1 barril = 0,159 m³

† b/d = barril por día

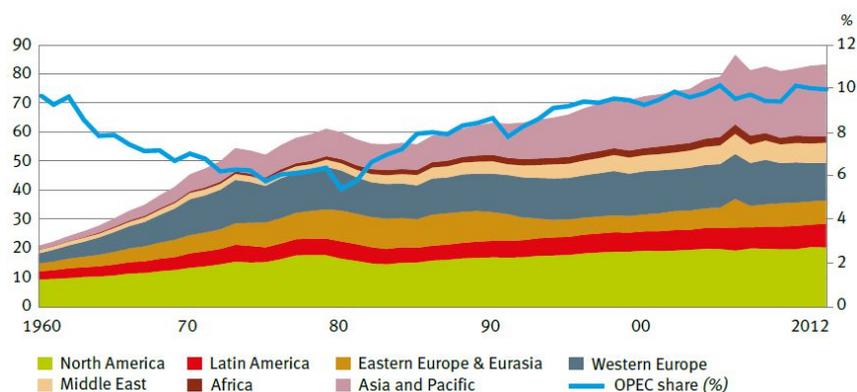


Figura 1.5. Producción mundial de productos de petróleo por año en millones de barriles por día.

Fuente: OPEC Annual Statistical Bulletin 2013.

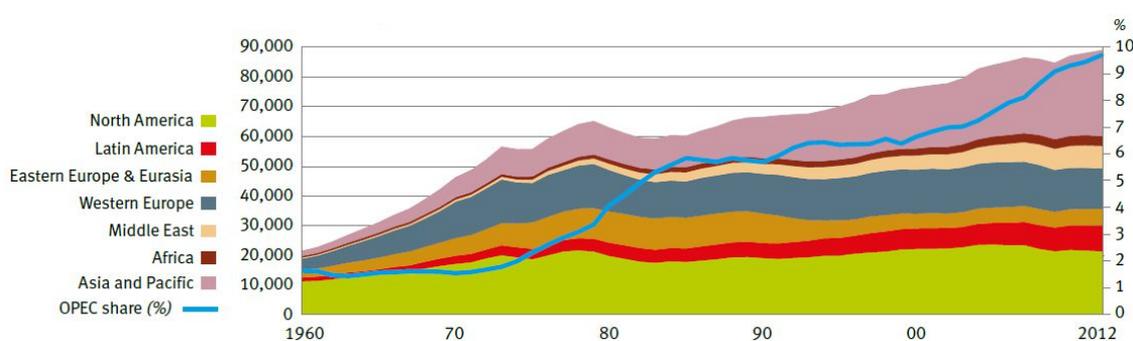


Figura 1.6. Demanda mundial de subproductos de petróleo por año en miles de barriles por día.

Fuente: OPEC Annual Statistical Bulletin 2013.

A.3. Situación energética mundial

En la Figura 1.2 puede verse que el consumo mundial de energía en 2011, reportado por la IEA, fue 373.359 PJ. Adicionalmente, el volumen de crudo producido en el mismo escenario para el mismo año, reportado por la OPEC, fue de 1.478.211 millones de barriles. Un cálculo simple permite tener una idea de cuánta energía aporta esta cantidad: 1 barril equivalente de petróleo (BEP) es igual a $6,12 \cdot 10^{-6}$ PJ, así la producción energética sin procesar en 2011 fue de 9.043.493 PJ. Así, si el consumo de estos productos reportado fue de 152.117 PJ (Figura 1.2), existe un gran remanente de energía sin procesar. Es razonable pensar entonces que la crisis energética tiene su origen en que la creciente demanda no puede ser cubierta por las tecnologías existentes, a pesar de los grandes avances que ha habido últimamente. Estos últimos tienden a optimizar la extracción [2], utilizar y agregar valor a los desechos sólidos del procesamiento del petróleo [3] e incluso modelar el proceso de destilado para predecir los pesos moleculares de los cortes [4] o para aumentar la eficiencia energética [5]. Al respecto, la Figura 1.7 muestra el porcentaje de autosuficiencia de 2011 discriminado por países. Este índice se calcula como la energía producida dividida por la TPES (Total Primary Energy Supply). El TPES se define como: producción interna + importaciones – exportaciones – búnkeres

marinos internacionales – búnkeres internacionales aéreos \pm cambios de stock. Al respecto puede verse cómo la crisis energética se ve reflejada en los países más desarrollados ubicados en Norteamérica, Europa occidental, Oceanía y algunos de Asia como Japón, China, Mongolia e India. Las causas se reparten entre el gran índice de industrias, una alta densidad poblacional y un nivel de vida elevado.

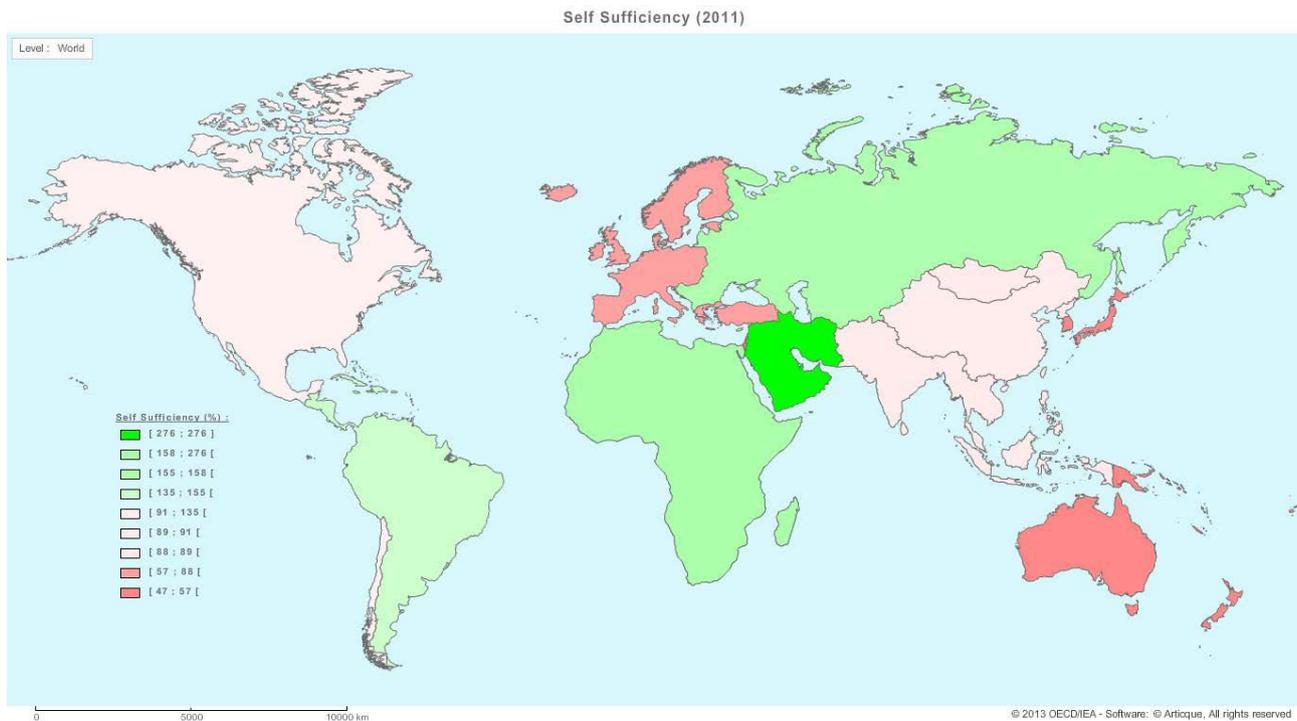


Figura 1.7. Autosuficiencia por países en % para el año 2011.

Fuente: International Energy Agency (IEA, <http://www.iea.org>).

Bajo este panorama se hace necesaria la implementación de medidas tendientes a aumentar la cuota de las energías alternativas tales como los biocombustibles, la geotermal, solar, mareomotriz y eólica (Figura 1.2). Éstas tienen un ámbito de aplicabilidad más amplio y no se restringen a la ubicación de una fuente puntual. Algunas de ellas incluso plantean además, emisiones más limpias o incluso nulas. Otro punto a favor de estas alternativas es la sustentabilidad que poseen, siendo prácticamente inagotables. Hasta el momento, sin embargo, su poder energético no es suficiente para suplir las necesidades mundiales; además de algunos problemas relativos a su aplicabilidad (condiciones locales) y eficiencia, pero principalmente a los costos de implementación y mantenimiento. Respecto a este último parámetro, para comparar las distintas tecnologías se utiliza el «Levelized Cost of Electricity» (LCOE). El LCOE representa el costo de generar electricidad en el punto de conexión a una red de carga o electricidad. Incluye el capital inicial, la tasa de descuento, así como los costos de operación continua, combustible y mantenimiento. Por ejemplo, en Alemania para el año 2013, las fuentes no renovables son las que todavía poseen menor LCOE, sólo equiparado con la energía eólica terrestre y algunas fuentes fotovoltaicas (Figura 1.8).

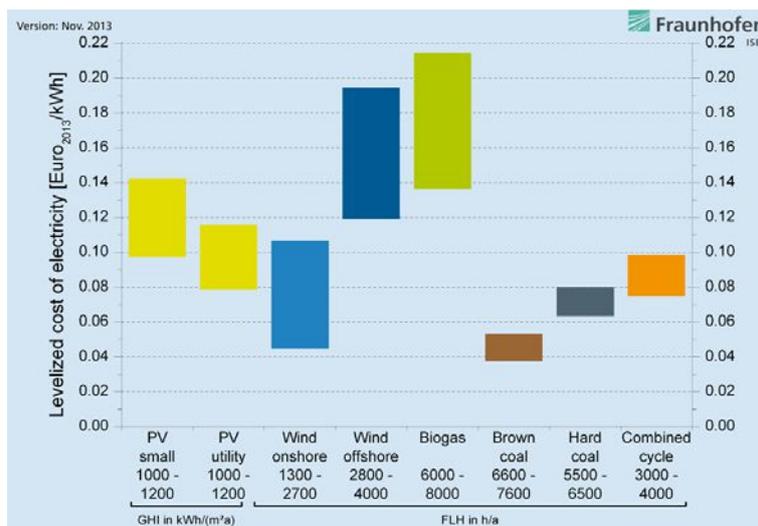


Figura 1.8. LCOE de tecnologías de energías renovables y plantas generadoras convencionales en Alemania en 2013.

Fuente: "Study: Levelized Cost of Electricity- Renewable Energy Technologies", Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE.

A.4. Fuentes de energía renovables... e inagotables

En un panorama a muy largo plazo, las únicas alternativas realmente ilimitadas son la energía solar y el hidrógeno. La primera, porque su disponibilidad depende exclusivamente de la vida de la estrella. Y la segunda, porque el H₂ es el elemento más abundante del universo.

Las celdas fotovoltaicas, principal equipamiento para la captura de energía solar, han sufrido un alto desarrollo en los últimos años. Sin embargo, tienen algunas desventajas como el alto costo, la baja eficiencia energética y que suele restringirse su uso a lugares donde las horas diurnas son suficientes para garantizar una buena producción. Se están desarrollando nuevos materiales con polímeros orgánicos, mediante tecnologías de películas finas o con nanotecnologías. Adicionalmente, se están adoptando medidas gubernamentales tendientes a incentivar el uso de paneles solares, ya sea con la reducción de impuestos o recompensas por producción casera (al respecto hubo un caso regional [6]). El otro parámetro a mejorar, la eficiencia, ha tenido muchos avances en los últimos años. La Figura 1.9 muestra la evolución de la eficiencia a través de los años, la cual varía entre 8,6 y 44,4 % actualmente. Estos valores los ubican como muy buenos equipos para la generación de electricidad casera o incluso para pequeñas industrias. Existen actualmente plantas de generación de electricidad a partir de celdas fotovoltaicas. La primera se construyó en Brandis (Alemania) entre 2007 y 2008, con una potencia de 52 MWp[‡]. Actualmente la que mayor potencia entrega a nivel mundial es la Longyangxia Dam (Longyang Gorge, China) con 320 MWp, construida en 2013 [7]. En comparación, la mayor central energética a nivel mundial también se encuentra en China (Three Gorges Dam

[‡] MWp (MW peak): es potencia máxima que puede alcanzar la generación de energía.

en Sandouping) con una capacidad de 22.500 MW a partir de energía hidroeléctrica. La capacidad de la energía fotovoltaica se puede comparar actualmente con la producida por la energía eólica (no continental), la obtenida a través de biomasa y la geotermal.

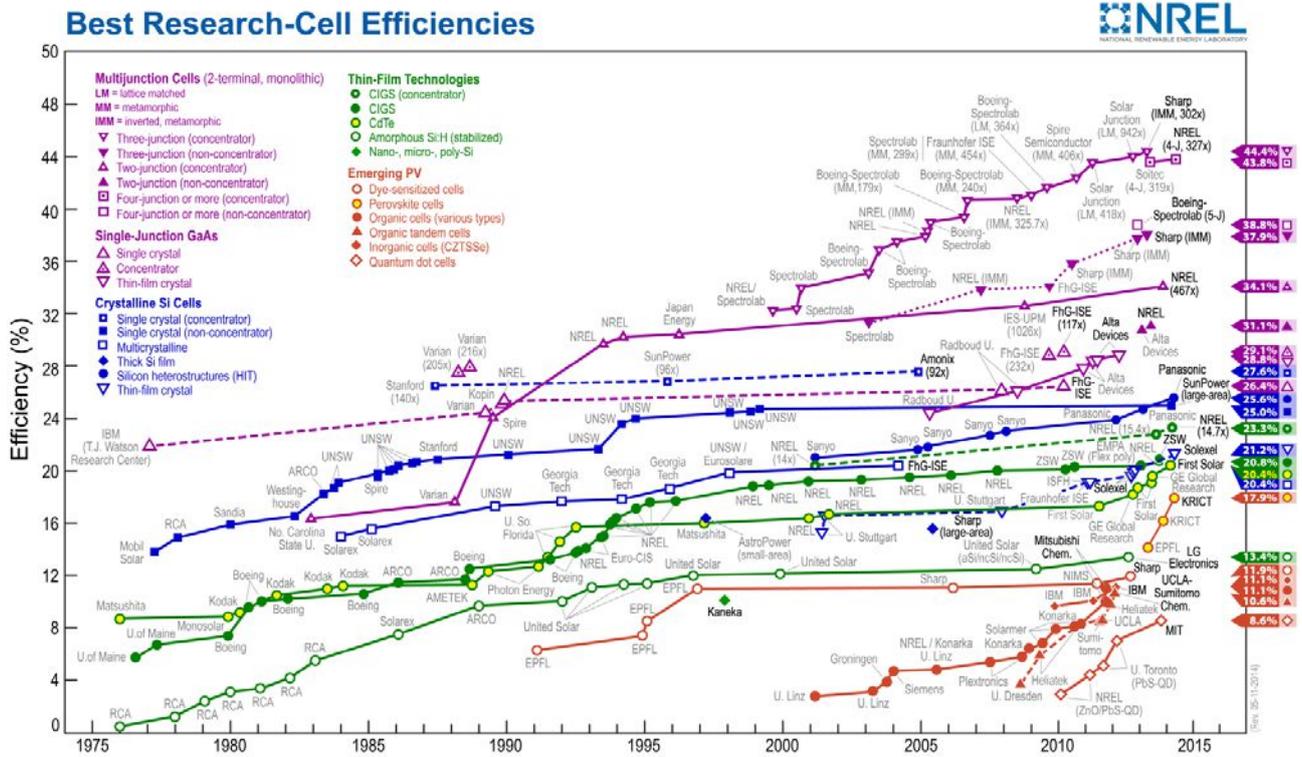


Figura 1.9. Evolución de las tecnologías aplicadas a celdas fotovoltaicas a través de los años.

Fuente: National Center for Photovoltaics (<http://www.nrel.gov/ncpv/>).

A modo comparativo, la eficiencia energética de las distintas fuentes se recopiló en la Tabla 1.1. Un análisis de la misma muestra que la conversión de energía química en mecánica (combustión) es menos eficiente que cualquier otra fuente. Esto se debe en mayor medida al calor que no se utiliza para producir el movimiento. Sin embargo, la gran ventaja de estos sistemas es que entregan mayor potencia.

Tabla 1.1: Eficiencia energética de las fuentes más comunes.

Convertidor	Tipo de energía ingresada	Tipo de energía entregada	Eficiencia (%)
Motor de combustión interna	Química	Mecánica	20 - 25
Motor diésel	Química	Mecánica	30 - 45
Motor eléctrico	Eléctrica	Mecánica	80 - 95
Hervidor y turbina	Térmica	Mecánica	7-40
Turbina hidráulica	Cinética	Mecánica	30 - 70

Generador eléctrico	Mecánica	Eléctrica	80 - 95
Celda Solar	Radiante	Eléctrica	8 - 44
Colector solar	Radiante	Térmica	25 - 65

Fuente: adaptado de Food and Agriculture Organization (FAO), <http://www.fao.org/>.

B :. Producción de H₂, ¿una alternativa viable?

En estos últimos años, la utilización de hidrógeno como un vector de energía está tomando gran importancia debido a que es una alternativa de energía limpia. Este gas es obtenido por un gran número de rutas diferentes como ser:

- Reformado catalítico de hidrocarburos
- Gasificación de carbón y biomasa
- Procesos petroquímicos (subproducto)
- Disociación de agua por electrólisis, fotoelectrólisis, producción fotobiológica y descomposición a alta temperatura

El reformado de gas natural y la electrólisis de agua son las tecnologías elegidas en la actualidad y a corto plazo. Sin embargo, es importante tener en mente que sólo se utilicen fuentes renovables para su generación, purificación, almacenamiento, transporte y captura o eliminación de residuos. Hasta ahora sólo las plantas electrolíticas pueden ser operadas únicamente con electricidad obtenida a partir de fuentes renovables. En EEUU, por ejemplo, cerca de mil millones de toneladas de hidrógeno[§] pueden ser producidas anualmente a partir de recursos eólicos, solares y de biomasa, según un informe de 2007 [8]. Por otro lado, en el corto y mediano plazo, las tecnologías provenientes de fuentes no renovables son las que mayor desarrollo poseen, con lo cual es más factible pensar en su conversión hacia modelos más limpios que en su total reemplazo. Incluso, la purificación del hidrógeno obtenido a partir de fuentes totalmente renovables requiere equipos cuyo funcionamiento depende de energías no renovables. La electrólisis es el proceso que produce el hidrógeno más limpio, sin embargo, existen razones económicas a favor de la producción a partir de carbón y biomasa debido a los bajos costos y la disponibilidad continua de estos combustibles.

[§] A modo de comparación, 1 kg de H₂ posee la misma cantidad de energía que 3,8 L de nafta.

B.1. H₂ a partir de combustibles fósiles

El hidrógeno puede ser producido a partir de la mayoría de los combustibles fósiles, lo que varía es la complejidad del proceso. Debido a que el CO₂ es un subproducto, el mismo debe ser capturado para asegurar una producción limpia. Las alternativas más atractivas en la actualidad son a partir de gas natural y de carbón.

B.1.1. Producción a partir de gas natural

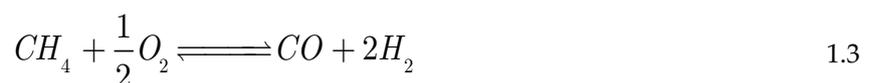
Aunque su composición varía en función del yacimiento del que se saca, el gas natural está compuesto principalmente por CH₄ en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 o 95 % y suele contener otros gases como N₂, H₂S, He y mercaptanos. Las formas más estudiadas para convertir estos gases en H₂ y que están próximas a la comercialización del producto son las siguientes:

- Reformado con vapor (steam reforming o steam methane reforming - SMR)
- Oxidación parcial (POx)
- Reformado autotérmico (ATR)

El **reformado con vapor** consiste en la conversión endotérmica de metano en H₂ y CO (ec. 1.1). Este último, cuya concentración suele llegar al 12 % dependiendo del proceso, puede seguir reaccionando a través de la Reacción del Gas de Agua (WGSR, ec. 1.2), la cual es exotérmica. El reformado se produce a temperaturas entre 700 y 850 °C y presiones de 3 a 25 bar. Sin embargo, se están desarrollando catalizadores basados en Ni/Al₂O₃-MgO que permiten utilizar condiciones menos severas [9].



En la **oxidación parcial** de metano se produce la combustión del metano en déficit de O₂ liberando calor (ec. 1.3). Aquí el diseño del reactor puede ser más simple, ya que no se requiere calentamiento externo. Al liberarse también CO, el mismo puede utilizarse para generar más H₂ como en el proceso anterior.



En el **reformado autotérmico**, lo que ocurre es una combinación de los dos procesos anteriores. Al ser la reacción total exotérmica, no requiere calentamiento. La temperatura del gas a la salida del reactor puede llegar hasta 1100 °C con una presión tan alta como 100 bar (sin catalizador).

B.1.2. Producción a partir de carbón

El carbón puede ser gasificado a través de varios procesos para obtener H_2 . Entre ellos se encuentran: lecho fijo, fluidizado o por flujo de arrastre. En la práctica, cuando este último se realiza a altas temperaturas se favorece la conversión de carbón evitando la formación de cantidades apreciables de *char* (material carbonizado), *tar* (alquitrán) y fenoles. Al ser la reacción endotérmica (ec. 1.4) se requiere calor externo como en el SMR. El CO liberado se convierte al igual que en los procesos anteriores a través de la WGSR. Si bien este proceso es el que mejor posicionado está comercialmente, es más complejo que los descritos anteriormente.



B.1.3. Captura de CO_2

La emisión de CO_2 es uno de los mayores problemas en la producción de H_2 a partir de combustibles fósiles. La captura y almacenamiento de este gas se conoce como descarbonización. Existen tres formas para realizar este proceso:

- Post-combustión
 - Captura con solvente: se utilizan monoetilamina (MEA) o aminas de otro tipo. También pueden utilizarse otros solventes que reaccionen reversiblemente con el CO_2 (captura) y lo liberen mediante la aplicación de calor.
 - Ciclo del CaO: se utiliza este óxido para formar $CaCO_3$. Su liberación se realiza mediante la calcinación del carbonato formado. También suele utilizarse para aumentar el rendimiento de la WGSR y producir H_2 de alta pureza que puede ser utilizado directamente en una celda de combustible.
- Pre-combustión: cualquiera de los procesos mencionados anteriormente donde el CO_2 producido está puro y puede ser almacenado directamente.
 - Proceso ZECA: aquí se produce la gasificación del carbón, pero con H_2 producido por el mismo proceso. El CH_4 formado luego se reforma con vapor y la consiguiente WGSR en presencia de CaO para desplazar el equilibrio y aumentar el rendimiento de H_2 .
- Oxidación: aquí el comburente es O_2 puro y no aire, de esta manera se forma una corriente de CO_2 puro y H_2O . Esta mezcla puede condensarse y el CO_2 que escapa se dirige al quemador para regular la temperatura de la llama.

El CO_2 puro puede ser luego desechado en los acuíferos salinos subsuperficiales, reservorios, masas oceánicas, para el envejecimiento de campos petrolíferos, u en otros sumideros de carbono.

B.2. Biomasa: ¿producción de H₂ a partir de desechos?

La biomasa, como recurso energético, puede clasificarse como [10]:

- Natural**, que es la que se produce en la naturaleza sin intervención humana.
- Residual**, que es el subproducto o residuo generado en las actividades agrícolas, forestales y ganaderas, residuos de la industria agroalimentaria y de la industria de transformación de la madera, residuos de depuradoras y del reciclado de aceites.
- Cultivos energéticos**, que son aquellos que están destinados a la producción de biocombustibles. Un ejemplo son los cultivos existentes para la industria alimentaria tales como cereales y remolacha para producción de bioetanol y oleaginosas para producción de biodiesel.
- Primaria**, que está constituida por los desechos y residuos agrícolas y forestales.
- Secundaria**, procedente de las industrias agroalimentarias y forestales, una vez que se han elaborado los productos o materiales.

Actualmente, los métodos utilizados para producir H₂ a partir de estos desechos naturales son muy variados: gasificación con vapor (directa o indirecta), o con arrastre de O₂ y algunos más complejos en pleno desarrollo. Las tecnologías disponibles y el avance alcanzado, hacen pensar que la gasificación y la pirólisis son los métodos más promisorios para la obtención de H₂ a mediano plazo.

Un inconveniente de este sistema es que la naturaleza tan diversa de los biocombustibles implica una dificultad a la hora de estandarizar el proceso. Por ello, se hace necesaria la aplicación de ajustar la calidad de las materias primas. Reactores a gran escala son más adecuados para biocombustibles baratos y de baja calidad, mientras que para aquellos más pequeños se requiere una mayor pureza y homogeneidad.

B.3. H₂ a partir de la disociación del agua

Existen varios métodos para disociar el H₂O y producir H₂ (ec. 1.5). Entre ellos se encuentran: electrólisis [alcalina, a altas temperaturas y en membranas de electrolito polimérico (PEM)], fotoelectrólisis, biofotólisis y descomposición a altas temperaturas. La electrólisis es el proceso que posee el mayor desarrollo para su aplicación en fuentes móviles y la generación de electricidad hogareña. En cambio, los otros procesos están destinados a fuentes fijas ya que requieren condiciones de operación específicas tales como: luz solar constante y de suficiente intensidad, un reactor biológico (algas) o temperaturas muy altas (3.000 °C).



B.3.1. Electrólisis alcalina

En este proceso se utiliza una solución de KOH como transportador de carga. Los electrolizadores alcalinos se utilizan para aplicaciones estacionarias ya que requieren presiones de hasta 25 bar. Su tecnología es la más madura a nivel comercial [11] con lo que son una de las alternativas más promisorias para la generación de energía a grandes escalas [12]. La Figura 1.10 muestra las reacciones que ocurren en un electrolizador alcalino.

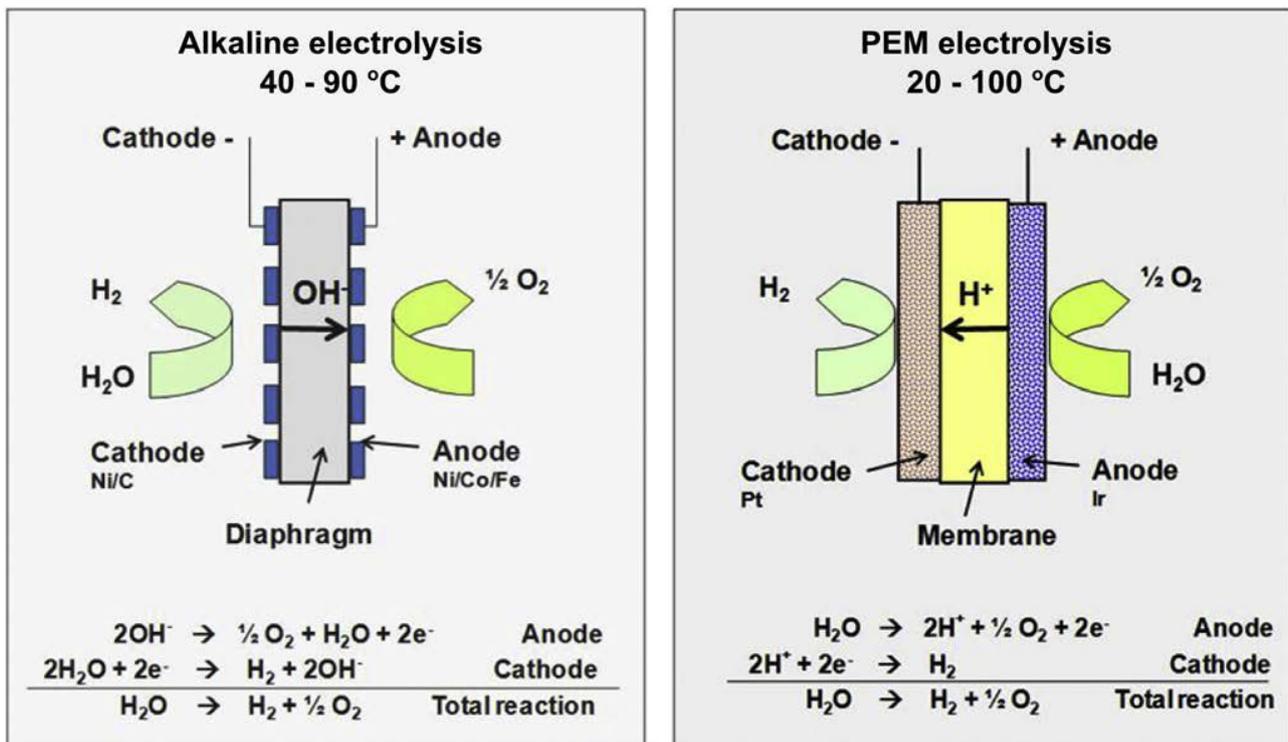


Figura 1.10. Esquemas para un electrolizador alcalino y uno de membrana (PEM).

Fuente: M. Carmo et al. [13].

El sistema de gap cero desarrollado recientemente en un electrolizador de Cloro-Álcali (C/A) junto con nuevas tecnologías en la fabricación y diseño de electrodos, han introducido una mejora importante en este sistema [12]. Incluso se ha reportado un nuevo tipo de electrodo con una durabilidad de 9.000 h que ha mostrado una alta eficiencia hacia la reacción de evolución de hidrógeno (HER) [11]. Sin embargo, todavía se requiere una mayor eficiencia en la reacción de evolución de oxígeno (OER).

B.3.2. Electrólisis a alta temperatura

Este proceso utiliza celdas de combustibles de alta temperatura que disocian el H₂O entre 700 y 1.000 °C con menor consumo de electricidad que un electrolizador de baja temperatura. El equipo típico que se utiliza es una celda electrolítica de óxido sólido (SOEC) la cual opera en modo regenerativo para producir

H₂ y O₂. Está basada en la celda de combustible de óxido sólido (SOFC) cuya temperatura de operación hace posible revertir la pila eléctrica en una electrólisis. La clave a mejorar en estas celdas es la resistencia termoeléctrica de los materiales [14].

B.3.3. Electrolizadores de PEM

En los electrolizadores tipo PEM el electrolito es una membrana polimérica de intercambio de protones, lo cual simplifica en gran medida el diseño. En ellos, las reacciones que ocurren son las mostradas en la Figura 1.10. Estos sistemas pueden ser diseñados para trabajar hasta presiones de cientos de bar y son adecuados tanto para aplicaciones estacionarias como móviles. La mayor desventaja que poseen es el tiempo de vida de la membrana. Sin embargo, respecto a los electrolizadores alcalinos, poseen un rango de carga parcial más bajo (para poca demanda), son más seguros debido a la ausencia de sustancias nocivas como el KOH o el Cl₂, poseen un diseño más compacto debido a su mayor densidad y pueden operarse a mayores presiones.

De todos modos, estos sistemas para producir H₂ todavía requieren más desarrollo. Su alto costo, baja capacidad productiva y eficiencia, y baja durabilidad los hacen menos promisorios que los electrolizadores alcalinos.

B.4. Almacenamiento y distribución del H₂ producido

La producción de H₂ a gran escala a partir de fuentes fósiles es por el momento la que posee la tecnología suficiente para ser industrializada. Sin embargo, todavía no se puede hablar de obtener utilidades, ya que se requiere bajar aún más los costos. Probablemente el escenario a mediano-largo plazo sea una combinación de varias alternativas como la producción a partir de gas natural y la electrólisis que son las más cercanas a un proceso viable económicamente en gran escala.

Entre las grandes fuentes de consumo de energía proveniente de recursos fósiles nos enfocaremos en las fuentes móviles que, como vimos anteriormente, son las que más demandan [Figura 1.3(B)]. La otra motivación es la necesidad de centralizar la captura de CO₂ para reducir al mínimo su emisión a la atmósfera. Así, existen tres formas de almacenar el H₂ para su utilización en los vehículos: gaseosa, líquida y sólida. La Figura 1.11 muestra comparativamente el estado del arte de las opciones mejor desarrolladas actualmente y el objetivo a corto plazo para el año 2015. De esta figura se desprende la necesidad de definir correctamente estos dos parámetros: capacidad volumétrica (g/L) y gravimétrica (%P). La primera, indica la cantidad de H₂ almacenado por unidad de volumen de material para el caso de sólidos, dejando de lado la expansión del material debida a absorción y/o adsorción. La segunda, representa la masa de H₂ almacenada por unidad de masa del material que lo contiene (cilindros para líquidos y gases e hidruro saturado más su contenedor, para

sólidos). Sin embargo, se ha propuesto mejorar estas definiciones de modo de dar una mejor representatividad al momento de comparar [15].

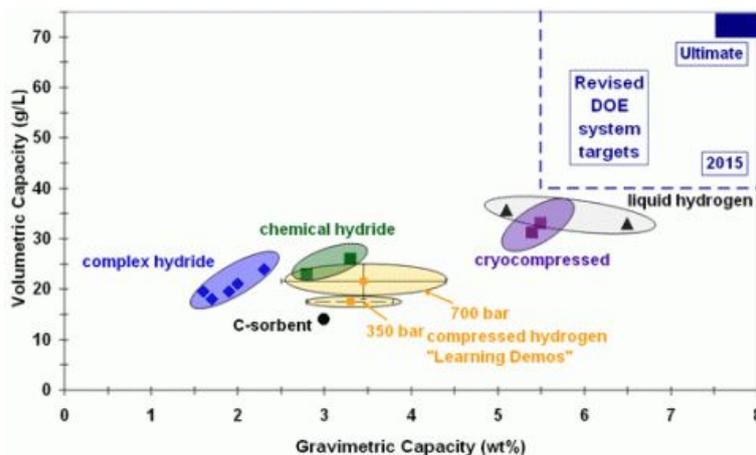


Figura 1.11. Capacidad volumétrica (g/L) vs gravimétrica (%P) para las tecnologías actuales de almacenamiento de H₂.

Fuente: Department Of Energy (DOE, <http://energy.gov/eere/fuelcells/status-hydrogen-storage-technologies>).

El sistema de almacenamiento dentro de los vehículos requiere, a excepción del tipo gaseoso, la presencia de un intercambiador de calor para poder liberar el H₂ almacenado. Un esquema típico de producción de energía en un automóvil a través de una celda de combustible es la que se muestra en la Figura 1.12.

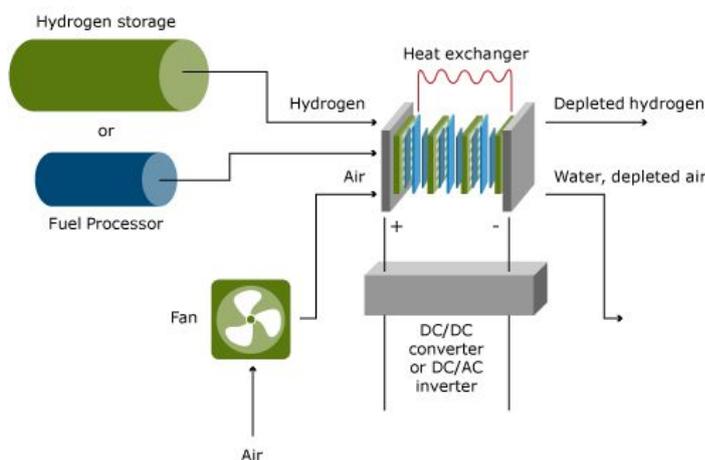


Figura 1.12. Ejemplo de una celda de combustible aplicada a un sistema móvil.

Fuente: NedStack (<http://www.nedstack.com/>).

El desafío técnico a superar, en términos de transporte vehicular, para el almacenamiento de hidrógeno es cómo acumular la cantidad suficiente para conducir por más de 483 km** dentro de las

** 300 millas.

limitaciones de peso, volumen, eficiencia, seguridad y costo. La durabilidad, basada en la vida útil de estos sistemas, debe ser verificada y validada, además de lograr un número aceptable de recargas. En general, los requerimientos para el almacenamiento a granel son menos restrictivos que el necesario para vehículos. Así, los desafíos claves a superar son:

- **Peso y volumen:** actualmente estos parámetros en los sistemas de almacenamiento de H₂ son muy altos, resultando inadecuados para automóviles en comparación con los convencionales. Se necesitan materiales y componentes que sean compactos, livianos y que permitan superar el objetivo de los 480 km de autonomía.
- **Eficiencia:** la energía requerida para admitir y liberar H₂ en forma reversible es actualmente un gran problema para los materiales de estado sólido. La eficiencia del ciclo de vida de carga y descarga es un desafío para el almacenamiento en forma de hidruros, ya que el material debe ser regenerado exteriormente una vez agotado. Por otro lado, la energía necesaria para comprimir y licuar el H₂ también debe tenerse en cuenta en el balance.
- **Durabilidad:** todavía es inadecuada. Los materiales y componentes necesarios para almacenar este combustible deberían soportar tiempos de vida de 1500 ciclos.
- **Tiempo de recarga:** aún es muy prolongado, se pretende que sea menor a 3 min en relación a la vida útil del sistema.
- **Costo:** se requiere bajar aún más el costo de los materiales y componentes de los sistemas de almacenamiento de H₂, así como diseñar métodos de producción de bajo costo y alto volumen de fabricación.
- **Normas y estándares:** no se han establecido para estos sistemas, lo cual facilitaría su implementación y comercialización, así como también mejoraría la seguridad y la aceptación pública. Se requieren procedimientos operativos y un hardware estandarizado.
- **Análisis del ciclo de vida y la eficiencia:** existe una carencia en lo que respecta a estos parámetros en parte debido a la naturaleza tan disímil de los sistemas y debido a la falta de definiciones precisas para definir el desempeño de los mismos [15].

El programa de almacenamiento de H₂ para vehículos livianos de la Oficina de Eficiencia Energética y Energías renovables (EERE) de los EEUU, tiene como objetivo proveer suficiente gas a bordo para obtener una autonomía mayor a los 500 km. Asimismo debe ser comparativo a los sistemas convencionales en cuanto a facilidad de ensamble, costo, seguridad y desempeño. Para el año 2017, este programa tiene como objetivo desarrollar y verificar que los sistemas de almacenamiento de H₂ a bordo de vehículos alcancen los siguientes parámetros mínimos que permitan su aplicación en algunos automóviles impulsados con esta tecnología:

- 1,8 kWh/kg sistema (5,5 %P)

- 1,3 kWh/L sistema (40 kg H₂/L)
- 12 US\$/kWh (400 US\$/kg capacidad de almacenamiento de H₂)

Sin embargo, las metas para facilitar la introducción de los sistemas impulsados con H₂ para la mayor parte de marcas y clases de vehículos son las siguientes:

- 2,5 kWh/kg sistema (7,5 %P)
- 2,3 kWh/L sistema (70 kg H₂/L)
- 8 US\$/kWh (266 US\$/kg capacidad de almacenamiento de H₂)

C :. Purificación de H₂ y celdas de combustible PEM

C.1. Celdas de combustible para H₂

Existen varios tipos y su aplicabilidad varía según la temperatura de operación, combustible y electrolito utilizado. En la Figura 1.13 se realiza una comparación entre estos tres aspectos, donde cada celda de combustible se abrevia como sigue: PEMFC (membrana de intercambio protónico), AFC (alcalina), DMFC (metanol directo), PAFC (ácido fosfórico), MCFC (carbonato fundido) y SOFC (óxido sólido). Debido a las temperaturas de operación, las que podrían tener aplicación en la industria automotriz podrían ser las tres primeras.

	Operating temp. (°C)	Fuel	Electrolyte
PEMFC	40-90	H ₂ (/CO ₂)	Polymer
AFC	40-200	H ₂	KOH
DMFC	60-130	Methanol	Polymer
PAFC	200	H ₂ (/CO ₂)	Phosphoric Acid
MCFC	650	CH ₄ , H ₂ , CO	Molten Carbonate
SOFC	600-950	CH ₄ , H ₂ , CO	Solid Oxide

Noble metals

Noble metals/non-noble metals

Non-noble metals

Figura 1.13. Tipos de celdas de combustible disponibles actualmente.

Fuente: NedStack (<http://www.nedstack.com/>).

Las AFC poseen una temperatura de operación típica de 80 °C. Actualmente se están utilizando para generación de energía en los transbordadores espaciales. Su uso está limitado, ya que prácticamente sólo

pueden usar H_2 puro como combustible. El aire que ingresa no debe contener CO_2 lo cual limita bastante su aplicación. La densidad de potencia que entregan está dentro de 0,1 y 0,3 $W\ cm^{-2}$. Una gran ventaja de este tipo de celdas es que los electrodos están exentos de Pt y pueden ser utilizados tanto como ánodos o cátodos. En la práctica, sin embargo, se les agrega algo de este metal para aumentar la densidad de potencia. Los últimos desarrollos están abocados a reemplazar el electrolito líquido por una membrana de intercambio aniónico.

Las **DMFC** son una variación de las PEMFC, ya que usan el mismo tipo de electrolito. El combustible, como su nombre lo indica, es una solución de metanol en agua; la cual se oxida a CO_2 . La potencia que son capaces de entregar es mucho menor que las PEMFC, además de usar mayores cargas de metales nobles. Por ello, están pensadas para su aplicación en electrónica.

C.1.1. PEMFC

Entre los diferentes tipos de celdas de combustible existentes, las de membrana de intercambio protónico son consideradas unas de las más avanzadas técnicamente para diversas aplicaciones. Muy similares a los electrolizadores del mismo tipo, consisten en una membrana de intercambio protónico. La temperatura de operación típica es de 80 °C y pueden arrancar en frío hasta temperaturas cercanas a 0 °C. Son la alternativa de elección para su aplicación en automóviles.

Una celda está formada por los siguientes elementos como muestra la Figura 1.14:

- Ánodo
- Cátodo
- Membrana de intercambio protónico (electrolito)
- Sellos de teflón
- Placas de flujo de grafito

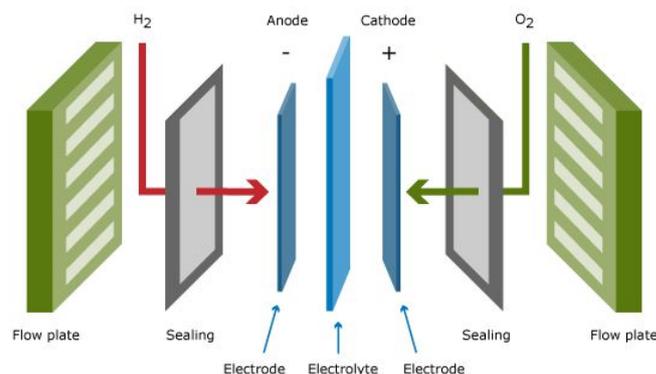


Figura 1.14. Esquema de una PEMFC.

Fuente: NedStack (<http://www.nedstack.com/>).

Este arreglo singular permite obtener voltajes de sólo 0,6-0,7 V, lo cual es muy bajo para aplicaciones prácticas. Por ello, se realizan bloques en serie de celdas apiladas denominados *stacks* (Figura 1.15) en los cuales se logra aumentar el voltaje entregado. Entre estas, se ubican las placas de flujo —también llamadas placas separadoras o bipolares— que conectan el ánodo de una celda con el cátodo de la contigua. Debido a esto, las mismas deben poseer una alta conductividad eléctrica (grafito) además de actuar como separador de gases. Poseen patrones de flujo a ambos lados: en el que está en contacto con la celda para generar una distribución pareja de los gases, mientras que en el de atrás circula un líquido refrigerante que elimina el calor. Adicionalmente, el stack está contenido por dos placas de cierre y dos colectoras de corriente. Un esquema completo se mostró en la Figura 1.12.

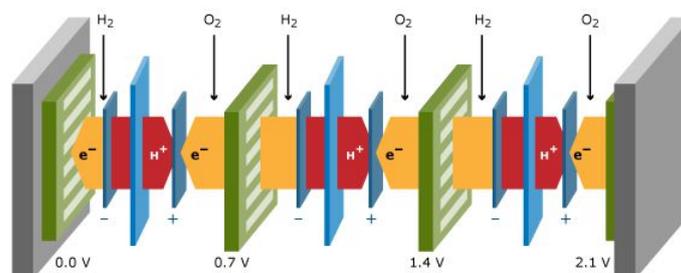


Figura 1.15. Stack de PEMFC's.

Fuente: NedStack (<http://www.nedstack.com/>).

Desde el año 2009 se han fabricado prototipos de automóviles alimentados por celdas de combustible o híbridos^{††}. Incluso, en los últimos años los costos han disminuido considerablemente. Este comportamiento puede verse en la Figura 1.16, en la que se ha estimado el valor de un stack PEMFC de 80 kW_{neto} basado en una producción de 500.000 vehículos/año. En este análisis de 2013 se reexaminaron y actualizaron los costos

^{††} Sistemas que poseen más de una fuente de energía.

estimados previamente. Este proceso pretendió mostrar los costos de los años anteriores si se hubiesen tenido en cuenta el aumento del precio del Pt, el reajuste en la eficiencia de los compresores y turbinas, y la disipación de calor objetivo establecida por la DOE: $Q/\Delta T \leq 1,45$. Una estimación más completa fue calculada en 2006 por S. K. Kamarudin *et al.* [16] el cual tuvo en cuenta el sistema completo incluyendo un ATR, un reactor de WGS, membrana, adsorbedor PSA y el stack de PEMFC. El cálculo obtenido fue de **500 US\$/kW** para un sistema de **5 kW** sin tener en cuenta la proyección de 500.000 unidades/año, sino una curva de aprendizaje. Ésta, empleó un macro modelo basado en un escenario de velocidad de reducción del costo de la membrana moderada con un incremento mediano en la densidad de potencia. La producción automotriz correspondiente en 2000, 2010 y 2020 fue estimada en 40, 50.000 y 500.000 automóviles impulsados con PEMFC, respectivamente [17].



Figura 1.16. Costo (en US\$) modelado y ajustado de un sistema PEMFC de 80 kW_{neto} basado en la proyección de una alta capacidad productiva (500.000 unidades/año).

Fuente: programa de hidrógeno y celdas de combustible del DOE

(http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/13012_fuel_cell_system_cost_2013.pdf).

La eficiencia energética ideal de una PEMFC se calcula haciendo el cociente entre la energía útil producida y la energía térmica almacenada en la reacción de formación de agua (ec. 1.6). El voltaje ideal (funcionamiento reversible) de una celda alimentada con H₂/O₂ es de 1,18 V a 25 °C, valor que disminuye con el aumento de la temperatura. Las máquinas de combustión interna, en contraposición, poseen un límite termodinámico en condiciones ideales de 0,37.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 0,83 \tag{1.6}$$

Debido a la extracción de la corriente generada y a la eficiencia de remoción de calor, la eficiencia real para una celda real está entre 0,40 y 0,57 [18]. Actualmente, la densidad de potencia entregada por este tipo de celda ronda los 700 mW cm⁻², dependiendo de las condiciones de operación.

C.2. Purificación de H₂

Las PEMFC utilizan como catalizadores anódicos y catódicos nanopartículas de Pt sobre un soporte de carbono poroso. Este metal es hasta ahora uno de los más efectivos en esta aplicación. Las cargas varían entre 2 y 4 mg Pt cm⁻², pero en la actualidad han disminuido hasta 0,1 mg Pt cm⁻² [19]. Esta disminución es necesaria para disminuir los costos y convertir a las PEMFC en una alternativa real a los motores de combustión interna. Así, lo que se requiere es aumentar la actividad de los electrodos basados en Pt para poder alcanzar la misma producción con menor catalizador. Los métodos actuales para lograr esto son: cambiar las propiedades estructurales (disminuir el tamaño de partícula, aumentar el área BET, aumentar la exposición de una cara cristalina, etc.) o alearlo con otros metales (como Ni, Co, Cr) [20-22].

C.2.1. Reacción del Gas de Agua (WGSR)

Un apartado especial merece esta etapa presente en la producción de H₂. Como se mencionó anteriormente, esta reacción (ec. 1.2) permite aumentar la cantidad de gas producido, además de disminuir la concentración de CO. Al no haber variación en el número de moles, el equilibrio no puede modificarse variando la presión. El aumento de la temperatura favorece la formación de productos, a pesar de ser la reacción moderadamente exotérmica, debido al gran incremento de la cinética (Ley de Arrhenius). Existen dos tipos de equipos según la temperatura a la que operan: de alta temperatura (HTWGSR) que opera entre 300 y 450 °C y de baja temperatura (LTWGSR) que funciona entre 200 y 250 °C. La concentración de CO a la salida de la primera ronda el 3 %, mientras que en la segunda se suele llegar hasta el 1 %. En la Figura 1.17 puede verse este hecho y qué tecnologías hay disponibles que permiten alcanzar el nivel de CO requerido por la PEMFC, las cuales se describirán a continuación.

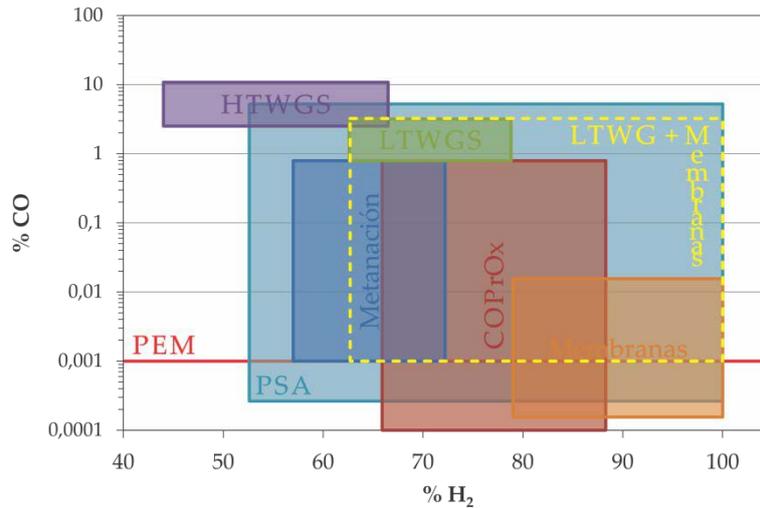


Figura 1.17. Intervalos de operación para las diferentes tecnologías de producción de H₂ y eliminación de CO.

Fuente: adaptado de [18].

C.2.2. Envenenamiento con CO

El gran problema existente en las PEMFC, a diferencia de las PAFC y las de alta temperatura (MCFC y SOFC), es que son las más propensas al envenenamiento con CO. Es sabida la alta afinidad que tiene este gas para adsorberse en la superficie del Pt. Sin embargo, cuando la concentración es menor a 10 ppm, el electrodo no es afectado en su actividad catalítica [23]. Actualmente se están investigando formas de aumentar la resistencia al CO, por ej. mediante el uso de polímeros [24].

En algunas aplicaciones (por ej., después del reformado con vapor de metanol o de dimetileter) la concentración de CO a la salida es tan baja (2-3 %V) que muchas veces no es necesaria la WGSR. Un valor usual de CO, en la corriente rica en H₂ a la salida, es del 0,5-1,0 %V (5.000-10.000 ppm_v). De esta forma, se hace necesaria la eliminación de la mayor cantidad de CO remanente, hasta un valor por debajo de 10 ppm como se mencionó anteriormente. Las diferentes alternativas existentes para llevar a cabo este objetivo se explican a continuación.

C.2.3. Pressure Swing Adsorption (PSA)

Esta tecnología es utilizada para la separación de ciertos componentes presentes en una mezcla gaseosa, de acuerdo a las características moleculares de la especie y la afinidad por el material adsorbente. Es una operación de alta eficiencia, donde se obtiene una pureza de H₂ muy elevada pero que es aplicable sólo a procesos discontinuos y de grandes producciones [25].

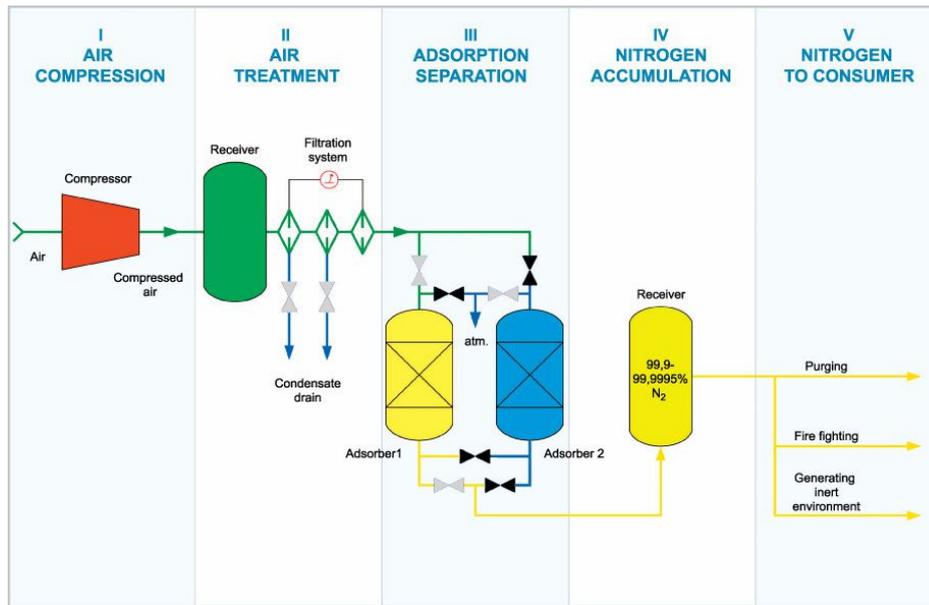


Figura 1.18. Proceso de purificación de N₂ por PSA.

Fuente: modificado de Wikipedia (http://en.wikipedia.org/wiki/Oxygen_plant).

C.2.4. Membranas selectivas al H₂

Las membranas más permeables y selectivas al H₂ son aquellas formadas por aleaciones metálicas de Pd. Éstas, poseen una elevada permeabilidad fisicoquímica selectiva al H₂. El proceso involucra básicamente las siguientes etapas [26]:

- 1º. Quimisorción disociativa de hidrógeno sobre la superficie del Pd
- 2º. Disolución reversible de hidrógeno atómico superficial en el Pd volumétrico siguiendo la ley de Sieverts
- 3º. Difusión tipo Knudsen del hidrógeno atómico en la membrana
- 4º. Recombinación de los átomos de H en el lado opuesto de la membrana
- 5º. Desorción del H₂ de la superficie metálica

Las ventajas de este sistema son las siguientes [27]:

- La celda de combustible puede ser más pequeña y barata gracias a la alta pureza del H₂ alimentado
- Se maximiza la utilización de H₂ dentro de la celda del combustible, ya que puede funcionar sin pérdidas en el ánodo del stack
- El sistema se simplifica debido a que no son necesarios los componentes que se requieren en el sistema de COPrOx para controlar el calor o la inyección de aire
- Se puede simplificar al máximo el reformado, ya que puede desplazarse el equilibrio extrayendo el H₂ producido a través de la membrana con un gas de arrastre (*sweep gas*).

Por otro lado, es una tecnología más costosa debido al precio del Pd y al sistema de control de presión que se requiere para su operación [28]. Debido a que está limitada a bajos flujos de hidrógeno, se hace dificultosa su aplicación a grandes escalas.

C.2.5. Metanación selectiva de CO

Las siguientes reacciones pueden ser llevadas a cabo sobre catalizadores que favorezcan la hidrogenación en presencia de CO y CO₂, ya que son los principales componentes gaseosos a la salida del reactor donde sucede la WGSR:



La reacción 1.7 puede ser promisoria debido a que no requiere la introducción de otro gas, como ocurre en el caso de la Oxidación Preferencial de CO (COPrOx). Sin embargo, este método presenta algunos inconvenientes [27]:

- La reacción es muy exotérmica y puede representar un peligro a grandes escalas
- La temperatura necesaria es suficientemente alta como para que pueda ocurrir la WGSR reversa
- En ausencia de un control estricto de la temperatura, la metanación de CO₂ puede producir un elevado consumo de H₂
- La concentración de CO a la entrada debe ser baja para evitar tener que usar una gran cantidad de catalizador

Esta reacción está tomando importancia cuando es combinada con la COPrOx. Estudios recientes indican que la metanación del CO que no es oxidado por el O₂ podría resultar en una conversión mayor con una mejor selectividad [29, 30].

C.2.6. Oxidación preferencial de CO (COPrOx)

Entre estos métodos mencionados, la COPrOx es el menos costoso para purificar la corriente de hidrógeno. El CO a la salida del reactor de la WGSR puede ser eliminado mediante un catalizador diseñado específicamente para producir la oxidación, utilizando O₂ que se suministra externamente. Idealmente, no se consume H₂, lo cual ya es una ventaja con respecto al sistema de metanación selectiva. Esta reacción suele llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 70 y 250 °C, las cuales vienen determinadas por la temperatura a la salida de la/s unidad/es donde se produce la WGSR y la temperatura de operación de la

PEMFC (70-100 °C). La reacción es irreversible, exotérmica y entra en competencia con la oxidación del hidrógeno para dar agua.

Las reacciones involucradas en el sistema de COPrOx, además de las ec. 1.7 y 1.8, son las siguientes:



El desafío principal es lograr la conversión de CO a valores menores a 10 ppm (0,001 %) sin disminuir la producción de H₂. La eficiencia energética del proceso global requiere que la temperatura de operación sea lo más cercana posible a aquella de la LTWGS. De este modo, el catalizador deberá tener una ventana térmica de máxima conversión lo suficientemente amplia para adaptarse a la temperatura del gas de alimentación. Existen numerosas publicaciones que reportan diferentes tipos de catalizadores desarrollados e investigados para la COPrOx. Entre los más activos, puede hacerse una clasificación en tres grandes grupos:

- **Catalizadores basados en metales nobles:** entre los metales más estudiados para la oxidación preferencial de CO se encuentran el Pt, Pd, Ru y Rh, soportados principalmente en Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y sobre distintos tipos de zeolitas, tales como la tipo A y mordenita [27, 31]. De los metales mencionados, el Pt es el más ampliamente estudiado. Diversos trabajos reportaron conversiones cercanas al 100 % a temperaturas por debajo de 200 °C [32, 33]. Una desventaja que existe es una importante competencia entre el CO y el H₂ por los sitios activos del Pt [34]. Por otro lado, se ha reportado que el pretratamiento con vapor de H₂O mejora la actividad a bajas temperaturas [33].
- **Catalizadores de nanopartículas de Oro:** los catalizadores de oro son generalmente más activos y más selectivos que los de platino en un amplio rango de temperatura. Entre los de mejor desempeño se encuentran: Au/Mn₂O₃, Au/Fe₂O₃, Au/MO_x/Al₂O₃ (M = metal), y Au/CeO₂ [35]. Sin embargo, éstos padecen problemas de desactivación por sinterización durante la reacción [31]. Uno de los pasos decisivos en el mecanismo de reacción ocurre en la interfase soporte-metal en sitios de vacancia Au-O.
- **Catalizadores de óxidos metálicos:** se han reportado un sinnúmero de trabajos incluyendo metales activos a bajas temperaturas en la COPrOx tales como Cu, Fe, Co, Ni, Mn, y metales alcalinos [35] soportados sobre óxidos con distintas propiedades redox y ácido-base: MgO, La₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂.

Entre los óxidos de metales, el sistema CuO-CeO₂ es uno de los más activos y más estudiados por diversos grupos [36-39]. Se han publicado artículos donde la conversión de CO alcanza valores cercanos a los reportados por los metales nobles en similares condiciones de reacción y donde la selectividad alcanzada es marcadamente superior. Esta mejora en la actividad del cobre cuando está soportado en un óxido reducible

como es el óxido de cerio es atribuida a un efecto sinérgico, donde el CuO altamente disperso en CeO₂ podría adsorber mejor al CO [40]. La importancia tecnológica en la utilización de la ceria está vinculada al par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ que le permite al material suministrar y almacenar oxígeno. Estas propiedades se deben a efectos estructurales como son las vacancias de oxígeno y al tamaño del cristal. En general, un decrecimiento en el tamaño del cristal conduce a un aumento del área superficial y a un cambio en la morfología que provoca la aparición de los sitios potencialmente activos [41, 42].

Los catalizadores basados en cobalto muestran también muy buena performance para esta reacción. Se ha reportado muy buena actividad con el sistema CoO_x/CeO₂, donde la espinela Co₃O₄ sería la fase activa [43]. El agregado de Mn promueve la actividad del Co₃O₄ [44]. Sus propiedades catalíticas también se deben a la capacidad del manganeso de formar óxidos con estados de oxidación diferentes, y su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno [45]. El sistema ternario CuO/Co₃O₄/CeO₂ ha dado muy buenos resultados [46], ya que se combinan varios aspectos: la baja temperatura de reacción del CuO, el poder oxidante del Co₃O₄, su capacidad como metanador (en determinadas condiciones) y su mejor selectividad; y el CeO₂ como par redox para regenerar a los óxidos. El costo relativamente bajo de estos catalizadores y su muy buena actividad hacen que sean capaces de reemplazar a aquellos basados en metales nobles.

Sin embargo, a pesar del considerable progreso que se ha hecho al respecto, la reducción de CO a niveles inferiores a 10 ppm y la minimización simultánea de la pérdida de H₂ está acotada a rangos estrechos de temperatura. Recientemente el sistema ternario de CuO/Co₃O₄/CeO₂ resultó promisorio, con una ventana de 75 °C (entre 98 y 173 °C), y una conversión completa de CO y selectividad a CO₂ del 100 % a 98 °C [46].

D :. Nanocatalizadores

En los últimos 30 años se ha avanzado significativamente en la implementación de sistemas catalíticos tendientes a corregir, por ejemplo, procesos industriales ineficientes y la incorporación a la naturaleza de desechos generados por el hombre, motivos de gran preocupación social a nivel mundial. En los procesos catalíticos, la actividad y la selectividad son factores fundamentales a la hora de incrementar la eficiencia. Estos factores pueden mejorarse utilizando distintas formulaciones de catalizadores o variando la dispersión de las especies activas, es decir, modificando aspectos fisicoquímicos de los mismos, y también con un correcto diseño del reactor. En los últimos años (Figura 1.19), se ha encontrado que el diseño de estructuras catalíticas en micro y nano escalas permite incrementar notablemente la eficiencia de los procesos [47, 48].

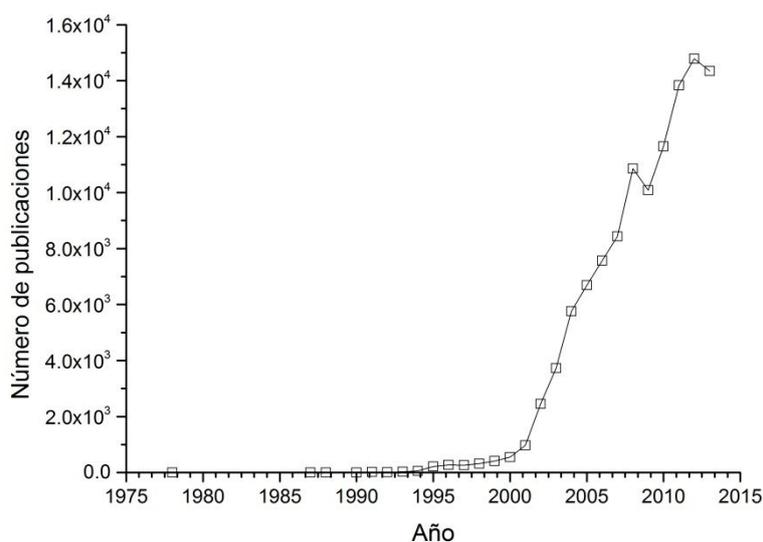


Figura 1.19. Número de publicaciones por año que contienen la/s palabra/s: *nanoscience*, *nanotechnology*, *nanomaterial* o *nanocatalyst*.

Fuente: búsqueda en Scopus (<http://www.scopus.com/>).

Los **materiales nanoestructurados** han abierto un amplio campo de investigación debido a que, por sus dimensiones, las propiedades bulk dejan de ser importantes comparadas con las superficiales. Así, la **nanotecnología** se define como la manipulación, ubicación precisa, medida, modelado o manufactura de la materia en una escala menor a los 100 nm [49]. Por ello es que la **nanociencia** va más allá en su campo de aplicación y no se refiere exclusivamente a la síntesis de materiales nanométricos, sino de adaptar el tamaño de los objetos individuales a las necesidades del fenómeno físico en el cual está basada su función [49]. Según A. Bonaccorsi *et al.* [50], en ambas disciplinas la producción de nuevo conocimiento está creciendo más rápido que el promedio para la ciencia e ingeniería, además de que las personas involucradas están teniendo un tremendo impacto en la actividad del patentamiento y que todo el campo está caracterizado por un alto nivel de complementariedad entre la universidad y la industria.

La razón de base del efecto del tamaño en muchas aplicaciones catalíticas es la habilidad del material nanoestructurado de estar en configuraciones de no-equilibrio que son metaestables bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de esto son la presencia de Sitios de Coordinación Insaturada (CUS), elevadas áreas superficiales o el incremento de la cinética de reacción, entre otros [51].

D.1. Métodos de síntesis

Las estructuras y morfologías que pueden obtenerse a partir de los diferentes métodos de síntesis son muy variadas. Se clasifican según la cantidad de dimensiones [51] y pueden ser: 0D, 1D, 2D y 3D. Todas ellas muestran novedosas propiedades químicas y físicas que difieren considerablemente de los materiales

convencionales (con propiedades bulk). Diversas técnicas han sido desarrolladas para sintetizar y fabricar estas estructuras con un preciso control del tamaño, la forma, la dimensionalidad y la estructura. Los métodos se suelen clasificar en:

- **Físicos:** evaporación, *sputtering*, litografía, plasma (frío o caliente), pirólisis de spray, condensación en una atmósfera de gas inerte, ablación laser pulsada, reducción sonoquímica.
- **Químicos:** patrones de cristal líquido liotrópico, deposición electroquímica, deposición autocatalítica (*electroless plating*), deposición química de vapor (CVD), deposición química de vapor con láser (LCVD), pirolisis láser, flame spray pyrolysis [52], diferentes técnicas de microemulsión [48, 53], método sol-gel [54], precipitación controlada [55], síntesis solvotermal [56] e impregnación húmeda (WI) o a humedad incipiente (IWI) para los soportados.

En general, los métodos químicos permiten sintetizar mayor cantidad de material que los físicos.

D.1.1. Flame spray pyrolysis

Este método de síntesis permite la producción de polvos con características controladas [57] a altas velocidades [58]. Por ello es que se ha aplicado a la producción industrial de los mismos. Esta técnica derivó de los reactores tipo aerosol de llama alimentada con vapor, los cuales son muy conocidos por su uso en la producción de polvos como titania para pigmentos, sílice vaporizada, alúmina e incluso fibras ópticas. El proceso consiste básicamente en la pulverización de la solución que contiene al precursor metálico sobre una llama generada por un combustible, comúnmente un alcohol (Figura 1.20). En este proceso, el precursor se descompone a causa de las altas temperaturas y en su paso por la llama sufre los pasos típicos de una precipitación: nucleación/condensación, agregación y aglomeración. Las partículas así formadas son capturadas por un precipitador electrostático, el cual luego invierte su carga para liberarlas.

En esta forma de producción, el tipo de precursor es un factor muy importante a la hora de determinar el tamaño de partícula deseado. Los organometálicos producen polvos de tamaños nanométricos. Por otro lado, cuando se utilizan sales acuosas el tipo de atomizador es crítico para decidir el tamaño. El mecanismo implica la formación de una partícula por gota (ODOP), mientras que cuando existen componentes orgánicos, la descomposición térmica de los mismos permite producir más de una partícula por gota (ODMP) [59]. Algunos de los catalizadores producidos y reportados en bibliografía para la producción de H₂ se muestran en la Tabla 1.2.

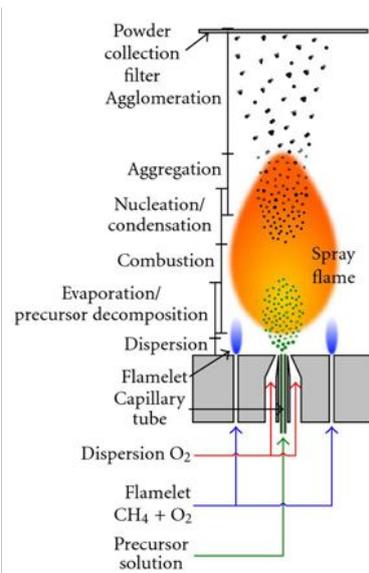


Figura 1.20. Esquema de funcionamiento de la Flame spray pyrolysis.

Fuente: <http://www.hindawi.com/>

Tabla 1.2: Catalizadores para la producción de H₂ obtenidos por Flame spray pyrolysis.

Precursor	Solvente	Catalizador	Aplicación	Referencia
Isopropóxido 2-Etilhexanoato n-Propóxido	Tolueno	1. Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ y promovido con CeO ₂ 2. Pt o Cu soportado sobre CeO ₂ o ZrO ₂	WGSR	[60]
Isopropóxido	Ácido propanoico en xileno o hexafluorobenceno	Pt/TiO ₂ fluorinado	Producción fotocatalítica de H ₂	[61]
Nitrato	Dietilenglicol butil éter	CeO ₂	Síntesis de NP's	[52]
Nitrato	H ₂ O	CuO	Disociación fotoquímica de agua	[62]
Isopropóxido Acetilacetato	Xileno	TiO ₂ y Au/TiO ₂	Producción de H ₂ a partir del fotoreformado de CH ₃ OH	[63]

D.1.2. Microemulsión

Una microemulsión es una dispersión compuesta por agua, aceite y surfactante (a veces también con co-surfactante); isotrópica y termodinámicamente estable con un dominio disperso cuyo diámetro se encuentra entre 1 y 100 nm, o más usualmente entre 10 y 50 nm. En función de su formulación, los sistemas agua-aceite-surfactante se pueden clasificar de acuerdo a las fases que presentan en el equilibrio (Figura 1.21):

- Microemulsión única (Winsor IV)
- Sistema en equilibrio con una fase oleosa (Winsor I) o acuosa (Winsor II)
- Microemulsión en equilibrio con ambas fases a la vez (Winsor III).

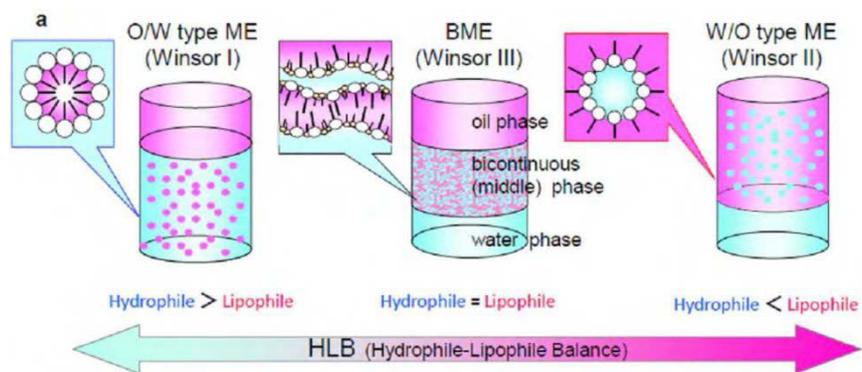


Figura 1.21. Esquema de los tipos de microemulsiones de 2 o más fases.

Fuente: <http://chem.chem.kumamoto-u.ac.jp>

En la literatura, sin embargo, es más común encontrarlas definidas según el predominio de la fase continua como: microemulsión **directa** (aceite disperso en agua, O/W), **reversa** (agua dispersa en aceite, W/O) o **bicontinua** cuando no hay predominio de ninguna fase (Winsor III).

Estos sistemas son comercialmente útiles en la producción de limpiadores y pulidores de pisos, de formulaciones para cuidado personal, pesticidas, aceites lubricantes y refrigerantes en las máquinas de corte, para algunos procesos de limpieza en seco, en la fabricación de drogas, etc. En el campo de la catálisis ambiental se han desarrollado nanopartículas y sistemas nanoestructurados para diversos usos: oxidación de CO (CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, y TiO_2) [64], producción de H_2 por oxidación parcial de metanol (Cu/ZnO) [65], oxidación parcial de CH_4 ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [66], entre otros.

D.1.3. Método sol-gel

Este método de síntesis surgió en los años 30 del siglo XX cuando Geffcken postuló que los alcóxidos podrían utilizarse para la preparación de películas de óxidos. Luego, fue investigado en profundidad por la firma alemana Schott y explicado en una revisión de Schroeder [67]. A partir de esa década, mucho se ha

publicado de esta técnica debido a su versatilidad, ya sea por sus variadas aplicaciones o por los óxidos que pueden sintetizarse a través de ella (Figura 1.22). Existen actualmente publicaciones, revisiones y libros con las más variadas aplicaciones.

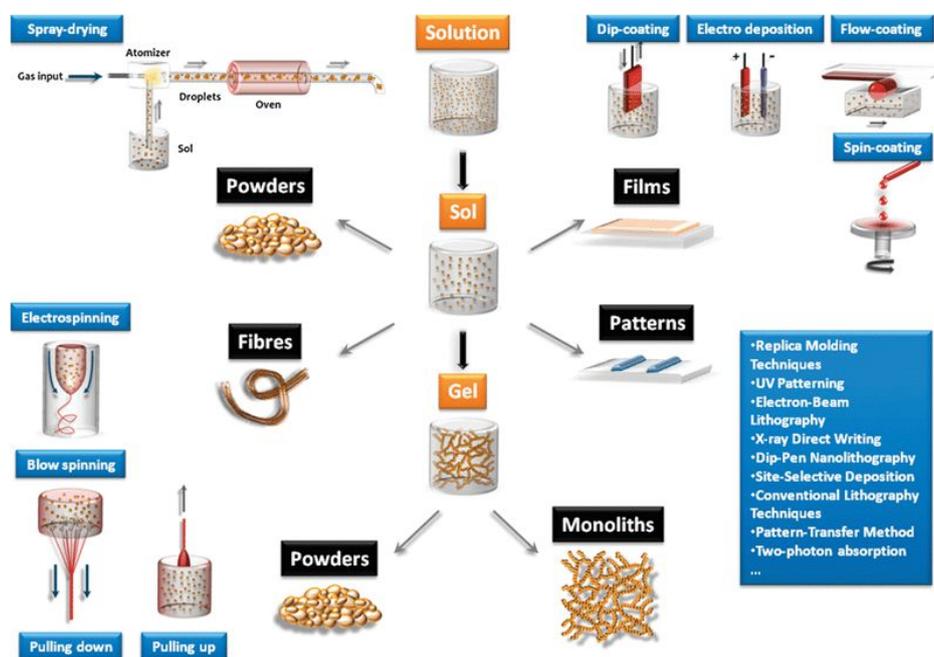


Figura 1.22. Esquema de aplicaciones y variaciones sintéticas del método sol-gel.

Fuente: <http://pubs.rsc.org/>

En esta síntesis se utilizan varios tipos de precursores que, combinados con el solvente adecuado, permiten obtener la solución precursora (sol). Se utilizan, en general, tres tipos: sales (M_aA_m), alcóhdidos [$M(OR)_m$] y organometálicos (MR_m). Este proceso incluye dos grandes etapas que son la hidrólisis (formación del sol) y condensación (gelificación). Las condiciones utilizadas para ambas dirigen el método hacia la formación de productos distintos: cadenas lineales o ramificadas, continuas o particuladas, geles con redes lineales o cuaguladas, etc.

En el campo de la catálisis para la producción o purificación de H_2 , existen numerosos catalizadores sintetizados por este método para las distintas aplicaciones (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Catalizadores sintetizados por el método sol-gel aplicados a la producción o purificación de H_2 .

Catalizador	Aplicación	Referencia
Pt/CeO ₂ , Au/CeO ₂ y Pt-Au/CeO ₂	COPrOx	[68, 69]
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Oxidación parcial de etanol	[70]
CuO/Ce _{1-x} Ti _x O ₂	COPrOx	[71]
Ni-Al ₂ O ₃ aerogel	Reformado con vapor de gas natural licuado	[72]

Pt-Co-Al ₂ O ₃ aerogel	COPrOx	[73]
PtAu/Ce _x Zn _y O ₂	COPrOx	[74]

D.1.4. Precipitación controlada

A diferencia de una precipitación usual, el mecanismo de crecimiento puede controlarse a través de: el tipo de solvente (viscosidad, constante dieléctrica), la velocidad de goteo, la concentración de saturación, etc. Esto permite obtener distribuciones de partículas más estrechas, menores tamaños y mayor homogeneidad. Los precursores suelen ser sales de metales con NO₃⁻, Cl⁻ o SO₄²⁻ (no muy frecuente). Los precipitantes más utilizados son NH₄OH, NaOH y urea [O=C(NH₂)₂]. Este último se aplica a la precipitación por liberación progresiva de la base para obtener una nucleación más homogénea [75].

Una gran cantidad de catalizadores de tamaños nanométricos se han sintetizado por esta técnica debido a su simpleza, el bajo costo de los reactivos, la disponibilidad de precursores y la facilidad para el cambio de escala. Debido a que la mayoría de los catalizadores son óxidos bimetálicos el método se convierte en una coprecipitación. En este caso, se puede producir un óxido mixto o una mezcla de óxidos si son solubles entre ellos. Para ello, es necesario que ambos tengan K_{ps} similares, condición que suele ser la limitante al momento de aplicarlo. Sin embargo, a veces el soporte se sintetiza con este método y luego la/s fase/s activa/s se impregna/n sobre el sólido, lo que se conoce como **Impregnación húmeda (WI)** o **Impregnación a humedad incipiente (IWI)**. Ambas consisten en disolver al precursor de la fase activa en una solución acuosa u orgánica para luego impregnar con ella al soporte. Si el volumen de la disolución es igual al de los poros del sólido, entonces es una IWI; mientras que, si es mayor, es una WI.

E. D. Park *et al.* [27] presentaron un resumen de los catalizadores reportados en la literatura con sus respectivos métodos de síntesis para la eliminación de CO en la corriente del reformado. Un breve resumen se presenta en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Resumen de catalizadores obtenidos por precipitación y técnicas complementarias según E. D. Park *et al.* [27].

Método de síntesis	Catalizador	Aplicación
Deposición-Precipitación	Ru/Al ₂ O ₃ y Rh/Al ₂ O ₃	Metanación selectiva de CO
Impregnación	Ru/TiO ₂ y Ni/ZrO ₂	
Coprecipitación	CuO-CeO ₂ , Cu ₅ Ce _{47,5} Zr _{47,5} , CuO/Ce _{0,9} Zr _{0,1} O ₂ -Al ₂ O ₃	COPrOx con CuO-CeO ₂

Impregnación	Cu-CeO ₂ , Cu ₄ Ce _{15,8} Co _{0,2} /γ-Al ₂ O ₃ , CuO/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	
Impregnación-coprecipitación	Cu/Sm-CeO ₂	
Coprecipitación	Au/MnO _x , Au/CeO _x , Au/FeO _x , Au/FeO ₃ , Au/ZnO	COPrOx en catalizadores de Au soportados
Deposición-precipitación	Au/MnO _x /MgO/Al ₂ O ₃ , Au/CeO ₂ , Au/TiO ₂ , Au/γ-Al ₂ O ₃ , Au/ThO ₂	
Impregnación	Pt/CeO ₂ , FeO _x /Pt/CeO _x , FeO _x /Pt/TiO ₂ , Pt-CeO _x /carbón activado, Co/Pt/TiO ₂ , Pt-Co-Ce/MgO	COPrOx en catalizadores de Pt soportado
Impregnación-precipitación	Rh/Nb ₂ O ₅	COPrOx en catalizadores de Rh o Ir soportado
Deposición-precipitación	Ir/CeO ₂	

Otros métodos muy utilizados en la deposición de catalizadores se basan en la inmersión del soporte estructurado en suspensiones conteniendo el material de interés. Entre estas están: **washcoating**, **dip-coating**, **spin-coating**, entre otras. La primera se ha utilizado ampliamente para la producción de H₂ [76] y los procesos involucrados: reformado con vapor de metanol [77] o etanol [78], COPrOx [79-82], WGS [83]; o en procesos de interés ambiental como la oxidación de CO [84, 85].

D.1.5. Síntesis solvotermal

La síntesis solvotermal es un método apto para preparar una gran variedad de materiales tales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros. El proceso involucra el uso de un solvente bajo presiones moderadas a altas: típicamente entre 1 y 10.000 atm, y temperaturas entre 100 y 1.000 °C [86]. Estas condiciones facilitan la interacción entre los precursores durante la síntesis. Si se utiliza agua como solvente, el método se denomina hidrotermal. Para efectuar el procedimiento se utiliza un autoclave de síntesis que está compuesto por un cuerpo de Teflón® contenido en un bloque de acero inoxidable con algunos elementos de seguridad para evitar las sobrepresiones (Figura 1.23).



Figura 1.23. Autoclave para síntesis solvotermal.

La síntesis solvotermal permite tener un control más preciso del tamaño y su distribución, y la cristalinidad de NP's de óxidos metálicos o nanoestructuras; comparado con la hidrotermal o la sol-gel. Estas características pueden ser alteradas cambiando determinados parámetros tales como: temperatura, tiempo, tipo de solvente, surfactante y precursor [87].

No existen muchos trabajos reportados acerca de catalizadores sintetizados por este medio para reacciones de producción y/o purificación de H_2 . Para la reacción de oxidación de CO, D. Mrabet *et al.* [88] sintetizaron NP's de Cu-Ce-O_x; mientras que D. Zhang *et al.* [89] obtuvieron nanoesferas de CeO₂ dopadas con Cu, pero a través de una síntesis hidrotermal; S. A. C. Carabineiro *et al.* [90], por otro lado, produjeron NP's de Au soportadas sobre CeO₂ obtenido por síntesis solvotermal. Si bien estas publicaciones detallan la síntesis de catalizadores que se utilizan en reacciones relacionadas con la producción de H_2 , no aparecen aplicados a estas.

En los capítulos siguientes de esta tesis se continuará incorporando información bibliográfica, acerca de los métodos específicos para la obtención de catalizadores en forma de NP's, como así también sobre aspectos relevantes de la reacción de COPrOx.

E :. Referencias^{##}

1. L. E. Robert, *The Industrial Revolution: Past and Future*, in *Annual Report Essay*. 2003, The Federal Reserve Bank of Minneapolis: https://www.minneapolisfed.org/publications_papers/pub_display.cfm?id=3333&.
2. T. Hunter, *The role of regulatory frameworks and state regulation in optimising the extraction of petroleum resources: A study of Australia and Norway*. The Extractive Industries and Society, 2014. **1**(1): p. 48-58.
3. G. Hu, J. Li and G. Zeng, *Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **261**(0): p. 470-490.
4. L. Z. Liñan *et al.*, *Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011. **78**(1): p. 78-85.
5. I. J. Halvorsen and S. Skogestad, *Energy efficient distillation*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2011. **3**(4): p. 571-580.
6. L. E. Blanco, *Por primera vez en Argentina, un particular proveerá su propia energía a la EPE*, in *La Capital*. 2014, Diario La Capital S. A.: Rosario
7. D. Lenardič. *Large-Scale Photovoltaic Power Plants. Ranking 1-50*. 2014 3/15/2014 8:49:21 PM [cited 2014 May 22th]; Available from: <http://www.pvresources.com/pvpowerplants/top50.aspx>.
8. A. Milbrandt and M. Mann, *Potential for Hydrogen Production from Key Renewable Resources in the United States*. February 2007, National Renewable Energy Laboratory.
9. H. Wu *et al.*, *Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems*. Catalysts, 2013. **3**(2): p. 563-583.
10. X. E. Castells, *Tratamiento y valorización energética de residuos*. 2005, Spain: Fundación Universitaria Iberoamericana. 1256.
11. C. K. Kjartansdóttir, L. P. Nielsen and P. Møller, *Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(20): p. 8221-8231.
12. A. Manabe *et al.*, *Basic study of alkaline water electrolysis*. Electrochimica Acta, 2013. **100**(0): p. 249-256.
13. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel and D. Stolten, *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.
14. X. Zhang *et al.*, *Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(1): p. 20-28.

[#] En las referencias con 6 o más autores, sólo se cita al primero seguido de la abreviatura *et al.* (*et alii*, «entre otros»).

15. U. B. Demirci and P. Miele, *Chemical hydrogen storage: 'material' gravimetric capacity versus 'system' gravimetric capacity*. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(9): p. 3334-3341.
16. S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, A. Md.Som, M. S. Takriff and A. W. Mohammad, *Technical design and economic evaluation of a PEM fuel cell system*. *Journal of Power Sources*, 2006. **157**(2): p. 641-649.
17. H. Tsuchiya and O. Kobayashi, *Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004. **29**(10): p. 985-990.
18. M. A. Laborde *et al.*, *Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible*. Proyecto IV.21: Pilas de combustible a hidrógeno producido a partir de bioetanol, ed. C.C.y.T.p.e. desarrollo. 2006, Argentina.
19. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. **56**(1-2 SPEC. ISS.): p. 9-35.
20. B. P. Vinayan *et al.*, *Catalytic activity of platinum-cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEMFC*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(1): p. 412-421.
21. V. R. Stamenkovic *et al.*, *Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability*. *Science*, 2007. **315**(5811): p. 493-497.
22. A. Seo, J. Lee, K. Han and H. Kim, *Performance and stability of Pt-based ternary alloy catalysts for PEMFC*. *Electrochimica Acta*, 2006. **52**(4): p. 1603-1611.
23. J. Z. Zhang, Z. Liu and J. G. Goodwin Jr, *The effect of low concentrations of CO on H₂ adsorption and activation on Pt/C. Part 1: In the absence of humidity*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(10): p. 3060-3068.
24. S. M. Choi, M. H. Seo, H. J. Kim, E. J. Lim and W. B. Kim, *Effect of polyoxometalate amount deposited on Pt/C electrocatalysts for CO tolerant electrooxidation of H₂ in polymer electrolyte fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(13): p. 6853-6862.
25. S. D. Sharma, *FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Gas Cleaning: Pressure Swing Adsorption*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, G. Editor-in-Chief: Jürgen, Editor. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 335-349.
26. M. Vadrucci, F. Borgognoni, A. Moriani, A. Santucci and S. Tosti, *Hydrogen permeation through Pd-Ag membranes: Surface effects and Sieverts' law*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(10): p. 4144-4152.
27. E. D. Park, D. Lee and H. C. Lee, *Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream*. *Catalysis Today*, 2009. **139**(4): p. 280-290.
28. M. Benito, R. Padilla, J. L. Sanz and L. Daza, *Thermodynamic analysis and performance of a 1kW bioethanol processor for a PEMFC operation*. *Journal of Power Sources*, 2007. **169**(1): p. 123-130.

29. G. Xu, X. Chen and Z.-G. Zhang, *Temperature-staged methanation: An alternative method to purify hydrogen-rich fuel gas for PEFC*. Chemical Engineering Journal, 2006. **121**(2–3): p. 97-107.
30. G. Xu and Z.-G. Zhang, *Preferential CO oxidation on Ru/Al₂O₃ catalyst: An investigation by considering the simultaneously involved methanation*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 64-77.
31. N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño and D. Duprez, *Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks*. Topics in Catalysis, 2008. **51**(1-4): p. 76-88.
32. A. Luengnaruemitchai, M. Nimsuk, P. Naknam, S. Wongkasemjit and S. Osuwan, *A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite-supported Pt catalysts for selective CO oxidation in -rich stream*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(1): p. 206-213.
33. I. H. Son, M. Shamsuzzoha and A. M. Lane, *Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by New Pretreatment for Low-Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells*. Journal of Catalysis, 2002. **210**(2): p. 460-465.
34. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, *Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 1997. **171**(1): p. 93-105.
35. E. Y. Ko *et al.*, *A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen*. Catalysis Today, 2006. **116**(3): p. 377-383.
36. F. Mariño *et al.*, *Optimized CuO–CeO₂ catalysts for COPROX reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(4): p. 1345-1353.
37. G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev and T. Ioannides, *A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction*. Chemical Engineering Journal, 2006. **124**(1–3): p. 41-45.
38. M. Meng, Y. Liu, Z. Sun, L. Zhang and X. Wang, *Synthesis of highly-dispersed CuO–CeO₂ catalyst through a chemisorption-hydrolysis route for CO preferential oxidation in H₂-rich stream*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(19): p. 14133-14142.
39. S. Zeng, W. Zhang, M. Śliwa and H. Su, *Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(9): p. 3597-3605.
40. A.-P. Jia, S.-Y. Jiang, J.-Q. Lu and M.-F. Luo, *Study of Catalytic Activity at the CuO–CeO₂ Interface for CO Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(49): p. 21605-21610.
41. E. Poggio *et al.*, *Influence of the calcination temperature on the structure and reducibility of nanoceria obtained from crystalline Ce(OH)CO₃ precursor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(24): p. 15899-15905.

42. A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre and G. Díaz, *Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts*. *Catalysis Today*, 2008. **133–135**(0): p. 743-749.
43. M. P. Woods, P. Gawade, B. Tan and U. S. Ozkan, *Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **97**(1-2): p. 28-35.
44. Q. Zhang, X. Liu, W. Fan and Y. Wang, *Manganese-promoted cobalt oxide as efficient and stable non-noble metal catalyst for preferential oxidation of CO in H₂ stream*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **102**(1-2): p. 207-214.
45. Z. Zhao *et al.*, *Mesoporous C_xMn_{1-x}O₂ composites as novel alternative carriers of supported Co₃O₄ catalysts for CO preferential oxidation in H₂ stream*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(6): p. 4774-4786.
46. Y. Chen *et al.*, *Ternary composite oxide catalysts CuO/Co₃O₄-CeO₂ with wide temperature-window for the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **234**(0): p. 88-98.
47. G. Kolb and V. Hessel, *Micro-structured reactors for gas phase reactions*. *Chemical Engineering Journal*, 2004. **98**(1-2): p. 1-38.
48. M. Boutonnet, S. Lögdberg and E. Elm Svensson, *Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008. **13**(4): p. 270-286.
49. R. Schlögl and S. B. Abd Hamid, *Nanocatalysis: Mature Science Revisited or Something Really New?* *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(13): p. 1628-1637.
50. A. Bonaccorsi and G. Thoma, *Institutional complementarity and inventive performance in nano science and technology*. *Research Policy*, 2007. **36**(6): p. 813-831.
51. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari and K. S. Kim, *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*. *Progress in Materials Science*, 2012. **57**(4): p. 724-803.
52. H. Oh and S. Kim, *Synthesis of ceria nanoparticles by flame electrospray pyrolysis*. *Journal of Aerosol Science*, 2007. **38**(12): p. 1185-1196.
53. E. Kockrick, C. Schrage, A. Grigas, D. Geiger and S. Kaskel, *Synthesis and catalytic properties of microemulsion-derived cerium oxide nanoparticles*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. **181**(7): p. 1614-1620.
54. Y. Ao, J. Xu, D. Fu, X. Shen and C. Yuan, *Low temperature preparation of anatase TiO₂-activated carbon composite film*. *Applied Surface Science*, 2008. **254**(13): p. 4001-4006.
55. H.-I. Chen and H.-Y. Chang, *Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method*. *Ceramics International*, 2005. **31**(6): p. 795-802.

56. X. Liang *et al.*, *Formation of CeO₂-ZrO₂ Solid Solution Nanocages with Controllable Structures via Kirkendall Effect*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(9): p. 2736-2737.
57. L. Mädler, H. K. Kammler, R. Mueller and S. E. Pratsinis, *Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis*. Journal of Aerosol Science, 2002. **33**(2): p. 369-389.
58. R. Mueller, L. Mädler and S. E. Pratsinis, *Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**(10): p. 1969-1976.
59. A. Purwanto, W. N. Wang and K. Okuyama, *Flame Spray Pyrolysis*, in *Handbook of Atomization and Sprays*, N. Ashgriz, Editor. 2011, Springer US. p. 869-879.
60. H. Meland *et al.*, *Preparation of low temperature water-gas shift catalysts by flame spray pyrolysis*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M.D.D.E.D.V.S.H.P.A.J.J.A.M. E.M. Gaigneaux and P. Ruiz, Editors. 2006, Elsevier. p. 985-992.
61. G. L. Chiarello, M. V. Dozzi, M. Scavini, J.-D. Grunwaldt and E. Selli, *One step flame-made fluorinated Pt/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **160-161**(0): p. 144-151.
62. C.-Y. Chiang, K. Aroh and S. H. Ehrman, *Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting – Part I. CuO nanoparticle preparation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(6): p. 4871-4879.
63. G. L. Chiarello, L. Forni and E. Selli, *Photocatalytic hydrogen production by liquid- and gas-phase reforming of CH₃OH over flame-made TiO₂ and Au/TiO₂*. Catalysis Today, 2009. **144**(1-2): p. 69-74.
64. M. Sanchez-Dominguez *et al.*, *Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation*. Catalysis Today, 2010. **158**(1-2): p. 35-43.
65. J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Järås and M. Boutonnet, *Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique*. Applied Catalysis A: General, 2001. **211**(2): p. 239-250.
66. S. Xu, R. Zhao and X. Wang, *Highly coking resistant and stable Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by W/O microemulsion for partial oxidation of methane*. Fuel Processing Technology, 2004. **86**(2): p. 123-133.
67. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1st Edition ed. 1990: Academic Press (Elsevier).
68. S. Monyanon, S. Pongstabodee and A. Luengnaruemitchai, *Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt, Au monometallic catalyst, and Pt-Au bimetallic catalyst supported on ceria in hydrogen-rich reformat*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2007. **38**(5-6): p. 435-441.
69. S. Monyanon, S. Pongstabodee and A. Luengnaruemitchai, *Catalytic activity of Pt-Au/CeO₂ catalyst for the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream*. Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 547-554.

70. J. L. Lakshmi, T. R. B. Jones, M. Gurgi and J. M. Miller, *Synthesis, characterization and activity studies of vanadia catalysts supported on sol-gel derived Al₂O₃-ZrO₂ mixed oxide*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000. **152**(1-2): p. 99-110.
71. Z. Wu *et al.*, *Preferential oxidation of CO in H₂-rich stream over CuO/Ce_{1-x}Ti_xO₂ catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **98**(3-4): p. 204-212.
72. Y. Bang, J. G. Seo, M. H. Youn and I. K. Song, *Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-Al₂O₃ aerogel catalyst prepared by a single-step epoxide-driven sol-gel method*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(2): p. 1436-1443.
73. C. Kwak, T.-J. Park and D. J. Suh, *Preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gas over platinum-cobalt-alumina aerogel catalysts*. *Chemical Engineering Science*, 2005. **60**(5): p. 1211-1217.
74. S. Monyanon, A. Luengnaruemitchai and S. Pongstabodee, *Preferential oxidation of carbon monoxide in simulated reformed gas over PtAu/Ce_xZn_yO₂ catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(8): p. 3234-3242.
75. F. Jing, Y. Zhang, S. Luo, W. Chu and W. Qian, *Nano-size MZnAl (M=Cu, Co, Ni) metal oxides obtained by combining hydrothermal synthesis with urea homogeneous precipitation procedures*. *Applied Clay Science*, 2010. **48**(1-2): p. 203-207.
76. O. Sanz, F. J. Echave, F. Romero-Sarria, J. A. Odriozola and M. Montes, *Chapter 9 - Advances in Structured and Microstructured Catalytic Reactors for Hydrogen Production*, in *Renewable Hydrogen Technologies*, L.M.G.A.M. Diéguez, Editor. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 201-224.
77. F. J. Echave, O. Sanz and M. Montes, *Washcoating of microchannel reactors with PdZnO catalyst for methanol steam reforming*. *Applied Catalysis A: General*, 2014. **474**(0): p. 159-167.
78. A. Casanovas, C. de Leitenburg, A. Trovarelli and J. Llorca, *Catalytic monoliths for ethanol steam reforming*. *Catalysis Today*, 2008. **138**(3-4): p. 187-192.
79. L. E. Gómez, I. S. Tiscornia, A. V. Boix and E. E. Miró, *Co/ZrO₂ catalysts coated on cordierite monoliths for CO preferential oxidation*. *Applied Catalysis A: General*, 2011. **401**(1-2): p. 124-133.
80. L. E. Gómez, I. S. Tiscornia, A. V. Boix and E. E. Miró, *CO preferential oxidation on cordierite monoliths coated with Co/CeO₂ catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(19): p. 14812-14819.
81. J. L. Ayastuy, N. K. Gamboa, M. P. González-Marcos and M. A. Gutiérrez-Ortiz, *CuO/CeO₂ washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **171**(1): p. 224-231.
82. N. C. Pérez, E. E. Miró and J. M. Zamaro, *Microreactors based on CuO-CeO₂/zeolite films synthesized onto brass microgrids for the oxidation of CO*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. **129**(0): p. 416-425.
83. X. Du *et al.*, *Monolithic Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂/cordierite catalysts for low temperature water gas shift reaction in the real reformate*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(14): p. 3710-3718.

84. V. G. Milt *et al.*, *Au/TiO₂ supported on ferritic stainless steel monoliths as CO oxidation catalysts*. *Applied Surface Science*, 2013. **270**(0): p. 169-177.
85. J. M. Zamaro *et al.*, *HKUST-1 MOF: A matrix to synthesize CuO and CuO–CeO₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation*. *Chemical Engineering Journal*, 2012. **195–196**(0): p. 180-187.
86. B. Gersten. *Solvothermal Synthesis of Nanoparticles*. Solid-State Synthesis 2005; Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/solvothermal-synthesis.html>.
87. G. Demazeau, *Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials*. *Journal of Materials Science*, 2008. **43**(7): p. 2104-2114.
88. D. Mrabet, A. Abassi, R. Cherizol and T.-O. Do, *One-pot solvothermal synthesis of mixed Cu-Ce-Ox nanocatalysts and their catalytic activity for low temperature CO oxidation*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. **447–448**(0): p. 60-66.
89. D. Zhang *et al.*, *Cu-doped CeO₂ spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity*. *Catalysis Communications*, 2012. **26**: p. 164-168.
90. S. A. C. Carabineiro, A. M. T. Silva, G. Dražić, P. B. Tavares and J. L. Figueiredo, *Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide*. *Catalysis Today*, 2010. **154**(1–2): p. 21-30.

Capítulo 2

Experimental

和

A :. Resumen de capítulo

En este capítulo se presentan los protocolos de síntesis que se utilizaron para obtener las distintas muestras de la presente tesis. Debido a que uno de los principales enfoques de la misma es hacia la optimización de los parámetros de síntesis, los pasos que ayudaron a la concreción de las siguientes secuencias, se mostrarán con más detalle en sus capítulos correspondientes. Se incluyen, también, los fundamentos teóricos que sustentan las técnicas utilizadas cuyo objetivo fue la producción de nanopartículas con métodos simples, rápidos y —en lo posible— económicos y escalables. Así, se han obtenido varios tipos de partículas con propiedades características.

Se describe también el sistema y las condiciones utilizadas en la reacción test a la que fueron sometidos los polvos sintetizados, con el objetivo de observar cómo afectaba el método de síntesis en su actividad. La misma fue la Oxidación Preferencial de CO (COPrOx).

Las técnicas de caracterización utilizadas para los distintos catalizadores se explican brevemente y se detallan las condiciones operativas así como también los equipos utilizados.

B : Síntesis de Np's de óxidos de Ce, Co y Cu

En particular, las nanopartículas (NP's) de CeO_2 se sintetizaron por dos métodos:

1. Precipitación controlada por difusión
 - a. con cambio de pH a 4 y envejecimiento por 24 h
 - b. sin cambio de pH y envejecimiento por 13 h
 - c. agregado de H_2O_2 , sin cambio de pH y envejecimiento por 10 min
2. Síntesis solvotermal

Además se incluyó en los estudios una muestra de CeO_2 comercial de la marca Nyacol®, cuyo tratamiento se explica en la sección B.4.

Las NP's de $\text{CeO}_2@\text{CoO}_x$ se obtuvieron a través de una síntesis solvotermal secuencial. Las de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ y $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ se prepararon por impregnación húmeda.

La organización de las secciones subsiguientes se realizó por tipo de síntesis, y no por el tipo de producto obtenido (NP's de CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{CoO}_x$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ o $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$).

B.1. Precipitación controlada por difusión

En este método se pretende controlar la difusión de las especies con etilenglicol para mejorar la homogeneidad de la distribución de tamaño, y obtener partículas más pequeñas y estables. Una mejor discusión del fundamento se realiza en el Capítulo 3. A continuación se muestran los protocolos obtenidos para la síntesis de NP's de CeO_2 .

Las NP's de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ obtenidas en el Capítulo 4 (Sección B) se sintetizaron en base al mismo fundamento.

Preparación de reactivos comunes a todas las síntesis:

- Solución al 70 %V de EG/ H_2O
- Solución de Ce^{3+} 0,2 M disolviendo el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución anterior
- Solución 3 M (mín.*) de NH_4OH con H_2O

* Para el cálculo se utilizó la concentración mínima reportada en la botella (28-30 %)

B.1.1. Reactivos

Todos los reactivos se usaron sin purificación previa y fueron almacenados a temperatura ambiente, salvo el H₂O₂ que se mantuvo siempre en heladera. A continuación se listan todos los reactivos utilizados a pesar de no estar expresados en el protocolo por ser parte de las pruebas preliminares.

Tabla 2.1. Tabla de reactivos utilizados para la síntesis de NP's de CeO₂.

Reactivo	Fórmula y pureza	Proveedor
Nitrato de cerio hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O, 99 %	
Solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH)	(CH ₃) ₄ N(OH), 1,0 M ± 0,02 M	Sigma-Aldrich®
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH, 28-30 % (como NH ₃)	
Etilenglicol (EG)	HO(CH ₂) ₂ OH, ≥99,5 %	Cicarelli®
Etanol absoluto	CH ₃ CH ₂ OH, 99,5 %	
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂ , 30 %	Anedra®

B.1.2. Con cambio de pH a 4 y envejecimiento por 24 h

Procedimiento:

- Colocar 12,5 mL de la solución de NH₄OH en un vaso de precipitados de 100 mL y agitar a temperatura ambiente con buzo magnético.
- Tomar 25 mL de la solución de Ce³⁺ en EG /H₂O con una jeringa de 60 mL. Asegurarse de que no existan burbujas en la misma.
- Hacer gotear la solución de Ce³⁺ sobre la de NH₄OH a 1,5 mL/min con bomba jeringa, colocando una aguja hipodérmica para controlar el tamaño de la gota mientras se continúa la agitación.
- A partir de la última gota, dejar envejecer bajo agitación por 24 h.
- Cambio de pH:
 - Medir el pH final de la síntesis.
 - Bajarlo a 4 con HNO₃ diluido 1:15.
- Centrifugaciones (12.000 rpm, 15 min). Los lavados se realizan desechando el sobrenadante anterior, agregando el solvente y redispersando por completo el sólido agitando con varilla de vidrio en ultrasonido.
 - Primera: sin agregado de solvente.
 - Segunda: lavando con etanol.
 - Tercera: lavando con H₂O.

7. Secar en estufa a 70 °C hasta sequedad.
8. Calcinar en flujo de aire ($Q \approx 100 \text{ mL/min}$) siguiendo el diagrama de la Figura 2.1.

B.1.3. Sin cambio de pH y envejecimiento por 13 h

Se procede en forma idéntica al proceso anterior, pero disminuyendo el envejecimiento a 13 h (paso 4) y omitiendo el cambio de pH (paso 5). Esto obedece a una optimización del proceso en cuanto al tamaño de partícula que se obtiene, el cual será explicado detalladamente en el próximo capítulo.

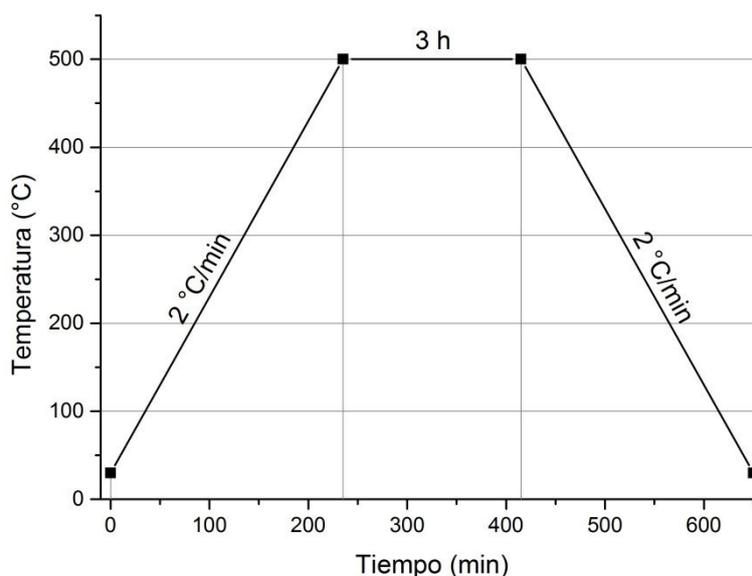


Figura 2.1. Programa de calcinación para las NP's de CeO_2 en flujo de aire.

B.1.4. Con H_2O_2 , sin cambio de pH y envejecimiento por 10 min

Esta síntesis es la última etapa de optimización para las NP's de CeO_2 . Aquí se utiliza el H_2O_2 para mejorar la oxidación y aumentar el rendimiento.

Procedimiento:

1. Colocar 25 mL de la solución de Ce^{3+} en EG / H_2O en un vaso de precipitados de 50 mL y agitar a temperatura ambiente con buzo magnético.
2. Agregar 256 μL de H_2O_2 al 30 % (cantidad estequiométrica) a la solución anterior y dejar en contacto por 10 min.
3. Tomar con una jeringa de 60 mL la mezcla anterior. Asegurarse de que no existan burbujas en la misma.
4. Colocar 12,5 mL de la solución de NH_4OH en un vaso de precipitados de 100 mL y agitar a temperatura ambiente con buzo magnético.

5. Hacer gotear la solución preparada en el punto 2 sobre la de NH_4OH a 1,5 mL/min con bomba jeringa, colocando una aguja hipodérmica para controlar el tamaño de la gota mientras se continúa la agitación.
6. A partir de la última gota, dejar envejecer por 10 min y centrifugar inmediatamente.
7. Centrifugaciones (12.000 rpm, 15 min). Los lavados se realizan desechando el sobrenadante anterior, agregando el solvente y redispersando por completo el sólido agitando con varilla de vidrio en ultrasonido.
 - 7.1. Primera: sin agregado de solvente.
 - 7.2. Segunda: lavando con etanol.
 - 7.3. Tercera: lavando con H_2O .
8. Secar en estufa a 70 °C hasta sequedad.
9. Calcinar en flujo de aire ($Q \approx 100$ mL/min) siguiendo el diagrama de la Figura 2.1.

B.2. Síntesis solvotermal

La síntesis de NP's de CeO_2 por solvotermólisis se extrajo del procedimiento reportado por X. Liang *et al.* [1] para NP's huecas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$.

Procedimiento:

1. Agregar en el cuerpo de Teflón® del autoclave:
 - 1.1. 1 mL de una solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 M.
 - 1.2. 30 mL de EG.
2. Insertar el recipiente anterior en el autoclave y cerrar el cuerpo metálico.
3. Voltar varias veces el recipiente para homogeneizar la solución.
4. Llevar a estufa: calentar a 2 °C/min hasta 180 °C y mantener a esa temperatura por 16 h.
5. Dejar enfriar a temperatura ambiente.
6. Poner la suspensión en estufa a 180 °C hasta sequedad.
7. Calcinar siguiendo el programa de la Figura 2.1.

El autoclave utilizado posee las dimensiones mostradas en la Figura 2.2.

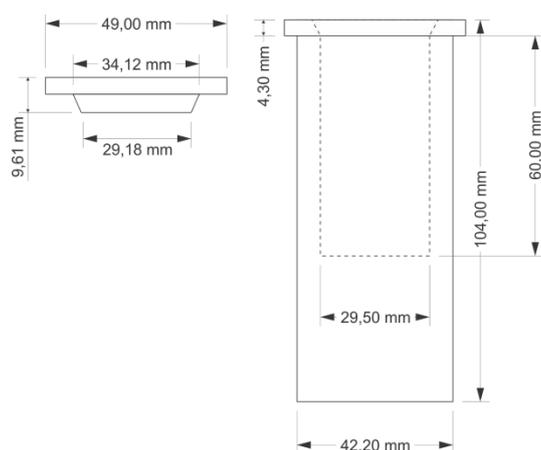


Figura 2.2. Dimensiones del cuerpo de Teflón® inserto en el autoclave.

B.2.1. NP's de $\text{CeO}_2@x\text{CoO}_x$

Estos catalizadores se prepararon agregando el volumen correspondiente de una solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1 M (Tabla 2.2) al autoclave conteniendo la suspensión de NP's de CeO_2 preparadas como se describió anteriormente. Luego de cerrado el mismo, se volteó varias veces para mezclar ambas preparaciones y se introdujo en estufa de síntesis llevándose hasta $180\text{ }^\circ\text{C}$ a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El tiempo al que se mantuvo esta temperatura varió entre 6 y 16 h. La fracción molar de Co (x_{Co}) se definió según la ec. 2.1.

Tabla 2.2. Volumen agregado de Co^{2+} 1 M a las NP's de CeO_2 (solvotermal).

x_{Co}	μL de Co 1 M
0,1	56
0,3	214
0,5	500

El producto en polvo, necesario para algunas caracterizaciones, se obtuvo mediante el procedimiento de centrifugación descrito anteriormente (Secciones B.1.2, B.1.3 y B.1.4). Posteriormente fue secado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.1).

B.3. Impregnación húmeda (WI)

Este método se utilizó para incorporar el Co^{2+} y el Cu^{2+} al soporte de CeO_2 . Para el caso de los catalizadores de Cu, el precursor $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ se impregnó sobre el soporte de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$. En la Tabla 2.3 se detallan los reactivos usados como precursores de los óxidos de cobalto y cobre.

Tabla 2.3. Tabla de reactivos utilizados para la síntesis de NP's de CuO/Co₃O₄/CeO₂.

Reactivo	Fórmula y pureza	Proveedor
Nitrato de cobalto hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, 98 %	Sigma-Aldrich®
Nitrato de cobre trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O, 99,5 %	Merck®

B.3.1. NP's de Co₃O₄/CeO₂

La fracción molar de Co en las muestras se definió según la ec. 2.1, donde Co son los moles de cobalto metálico y Ce son los moles de cerio metálico.

$$x_{Co} = \frac{Co}{Co + Ce} \quad 2.1$$

Procedimiento:

1. Pesarse 200 mg de CeO₂. Este material podrá ser el sintetizado por los métodos anteriores o el obtenido mediante secado y calcinación del comercial.
2. Pesarse las masas de Co(NO₃)₂ · 6H₂O en tres tubos Eppendorf® (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Masas del precursor de Co²⁺ para impregnar el CeO₂ a distintas relaciones molares.

Fracción molar	0,1 molar Co	0,3 molar Co	0,5 molar Co
Masa de Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0,0376 g	0,1449 g	0,3382 g

3. Agregar a cada tubo Eppendorf® 100 µL de H₂O.
4. Poner en ultrasonido unos minutos para disolver la sal del precursor.
5. Impregnar el soporte con 20 µL de la solución anterior cada vez, mientras se agita el sólido. Formada la pasta, se agregan otros 20 µL, y así sucesivamente hasta terminar los 100 µL.
6. Agregar otros 50 µL de H₂O para limpiar el tubo Eppendorf® y proceder como en el punto anterior.
7. Formada la pasta, poner en estufa a 130 °C hasta sequedad.
8. Calcinarse siguiendo el procedimiento habitual (Figura 2.1).

B.3.2. NP's de CuO/Co₃O₄/CeO₂

Se realizó el procedimiento anteriormente descrito en el punto B.3.1. Se pesaron 200 mg de cada catalizador de Co₃O₄/CeO₂ ($x_{Co} = 0,1; 0,3$ y $0,5$) secado a 130 °C. La fracción másica teórica incorporada de CuO fue 7 %P (ec. 2.2), lo cual equivale a 0,0425 g de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O para esa masa de sólido. Los valores m_{CuO} y

m_{cat} corresponden a la masa de CuO a obtener suponiendo que todo el precursor de Cu^{2+} se convierte a esta especie y a la masa de catalizador (Co_3O_4/CeO_2), respectivamente.

$$w_{CuO} = \frac{m_{CuO}}{m_{cat}} = 7 \%P \quad 2.2$$

Luego de impregnados, los catalizadores trimetálicos se secaron a 130 °C, y se calcinaron de la misma forma que los de Co_3O_4/CeO_2 . En la literatura se reportó el valor de 400 °C como la temperatura mínima de calcinación para un catalizador de $CuO_x-CoO_y-CeO_2$ coprecipitado [2]. Esto permitiría mejorar la interacción entre el Co_3O_4 y el CeO_2 .

B.4. CeO_2 comercial marca Nyacol®

La suspensión comercial de la empresa Nyacol Nano Technologies, denominada Nyacol® CeO_2 está constituida por NP's de ceria, con un tamaño promedio entre 10 y 20 nm, en un medio de ácido acético/acetato. Las especificaciones se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Especificaciones de la ceria comercial (Nyacol®).

Especificación	Valor
CeO₂ (%P)	20
Tamaño de partícula (nm)	10 - 20
Carga de la partícula	(+)
pH	3,0
Gravedad específica	1,22
Viscosidad	10
Contraión (mol/mol)	0,4 Acetato

Para obtener el polvo, la suspensión se secó en estufa a 130 °C hasta la eliminación de todo el medio líquido y luego se molió en un mortero de ágata. Posteriormente, se calcinó siguiendo el mismo procedimiento que para las otras muestras de CeO_2 (Figura 2.1).

C :. Técnicas de caracterización

Todas las caracterizaciones se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica, salvo que se indique lo contrario. En el caso de la existencia de algún pretratamiento se detalla en la técnica correspondiente.

Algunas de las técnicas fueron realizadas por investigadores y personal de apoyo a la investigación. Ellos se mencionan a modo de agradecimiento en la tabla siguiente.

Nombre y Apellido	Lugar de trabajo	Técnica
José Martín Ramallo López	INIFTA (CCT-CONICET, La Plata)	Absorción de rayos X usando radiación sincrotrón
María Concepción Sánchez Sierra	Servicio General de apoyo a la Investigación (Universidad de Zaragoza)	Difracción de rayos X
Adriana Serquis	Grupo Caracterización de materiales (CAB-CNEA, Bariloche)	
María Belén Gilliard	INCAPE (CCT-CONICET, Santa Fe)	Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva
María Fernanda Mori	INCAPE (CCT-CONICET, Santa Fe)	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
Fabio Ricardo Fontanarrosa	UAT (CCT-CONICET, Santa Fe)	Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X por energía dispersiva
Carlos Cuestas	INA (Universidad de Zaragoza)	
María Claudia Marchi	IFIBA (Oficina de coordinación administrativa Ciudad Universitaria-CONICET, Buenos Aires)	
Nuria Navascués García	INA (Universidad de Zaragoza)	Microscopía electrónica de transmisión
Esther María Fixman	INTEQUI (CCT-CONICET, San Luis)	Superficie específica BET

C.1. Absorción de rayos X: XANES y EXAFS

Se realizaron medidas de espectroscopia de absorción de rayos X en las regiones cercanas al borde de absorción (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure) y en la región extendida (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure). La región XANES resulta muy sensible al entorno químico de un dado elemento debido a que representa las transiciones electrónicas permitidas a los niveles electrónicos desocupados y

puede ser utilizado para individualizar las fases presentes comparando con un compuesto de referencia. La región EXAFS presenta una oscilación que modula el coeficiente de absorción y posee información sobre el entorno atómico del átomo absorbente. A partir de esta oscilación es posible conocer el tipo de átomo, número y distancia de las diferentes esferas de coordinación del átomo absorbente.

Se midieron los espectros XANES y EXAFS para el borde K del Co (7709 eV) en el modo fluorescencia en la línea de luz XAFS2 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). Las muestras en polvo de los catalizadores fueron prensadas en forma de pellets y selladas en celdas con ventanas de Kapton®. El flujo incidente fue medido utilizando una cámara de ionización y la señal de fluorescencia se midió con un multielemento de Ge. Los datos obtenidos fueron procesados utilizando el software ATHENA, parte del paquete IFEFFIT [3, 4], con el algoritmo de sustracción de background AUTOBK [3]. El espectro XANES fue normalizado en el pre- y postborde para obtener un salto igual a la unidad y así facilitar la comparación entre las diferentes muestras. Los espectros fueron alineados utilizando el patrón metálico. Las oscilaciones del espectro EXAFS, $\chi(k)$, fueron extraídas de los datos experimentales con los procedimientos estándar utilizando el software ATHENA. La transformada de Fourier fue calculada utilizando la función de filtrado de Hanning. La misma se aplicó a la $\chi(k)$ pesada con el factor k^2 para aumentar la amplitud de las oscilaciones. El modelado del espectro EXAFS fue realizado usando el software ARTEMIS el cual también forma parte del paquete IFEFFIT. Los parámetros estructurales (número de coordinación, longitudes de enlace y el factor de Debye-Waller) fueron obtenidos a través de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados de los datos en el espacio R aplicando la transformada de Fourier tanto a los datos teóricos como a los medidos. Las amplitudes y los corrimientos de fase para todos los caminos utilizados en el ajuste se calcularon utilizando el código FEFF6 [5]. El rango de k se fijó entre 2 y 12 \AA^{-1} y la transformada de Fourier se ajustó en diferentes regiones dependiendo de la muestra. El factor de reducción (S_0^2) se restringió a un valor de 0,74. Este valor se obtuvo mediante el ajuste del espectro de una lámina metálica estándar de Co, restringiendo su número de coordinación al de la estructura cristalina conocida.

C.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El estudio termogravimétrico de las muestras se realizó en un equipo Mettler Toledo®, modelo TGA/SDTA851e. El análisis se efectuó con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en flujo de aire (60 mL/min), desde 30 a 500 °C. La muestra se depositó dentro de un crisol de alúmina de 30 μL sin tapa. La derivada de la curva resultante (DTG) se realizó con el software del equipo (STARe®). El mismo también informa una curva denominada SDTA® (Single Differential Thermal Analysis, ec. 2.3) que es calculada aplicando un modelo matemático para estimar la temperatura del horno (T_r) a través de la temperatura de la muestra (T_s).

$$SDTA = T_s(\text{medida}) - T_r(\text{calculada}) \quad 2.3$$

C.3. Difracción de rayos X (XRD)

El tamaño de cristalito (d_{hkl}) y la estructura cristalina fueron determinadas con tres difractómetros distintos dependiendo de la muestra. A lo largo de los capítulos se menciona el equipo donde fue efectuada la medida. Todos se utilizaron en el modo θ - 2θ .

El difractómetro perteneciente al Centro Nacional de Catálisis (CENACA) es marca Shimadzu®, modelo XD-D1, equipado con una fuente de Cu K α ($\lambda = 0,154056$ nm) a 30 kV y 40 mA.

El segundo equipo, pertenece al servicio de difracción de rayos X y análisis por fluorescencia del Servicio General de apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Es un difractómetro marca RIGAKU, modelo D/max 2500 provisto de un ánodo rotante. La fuente consta de un ánodo de Cu funcionando a 40 kV y 80 mA con un monocromador de grafito para seleccionar la radiación Cu K $\alpha_{(1,2)}$.

El tercero, se encuentra en Bariloche y es marca PANalytical®, modelo Empyrean. Posee un detector PIXcel^{3D} (monocromador incorporado) y portamuestras de bajo fondo que permite hacer difracción de polvos. La fuente de rayos X es un ánodo de Cu operando a 40 kV y 45 mA (K $\alpha_1 = 0,15405980$ nm, K $\alpha_2 = 0,15444260$ nm, K $\beta = 0,13922500$ nm).

Las condiciones de medida para cada uno se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Condiciones de medida de los difractómetros.

Parámetro	Shimadzu®	Rigaku®	PANalytical®
Modo de muestreo	Continuo	Por paso (step)	Continuo
Rendija divergente	2 °	1 °	0,5 °
Rendija antidispersión	2 °	1,25 mm	1 °
Rendija receptora	0,6 mm	0,3 mm	0,04 rad (Soller)
Rango de 2θ	10 a 85 °	10 a 100 °	15 a 100 °
Velocidad de barrido	2 °/min	1 seg/paso	1,93 °/min
Paso	1 seg (preset time)	0,03°	0,0263°

El tamaño de cristalito se determinó de dos formas distintas. En el difractómetro marca Shimadzu® se realizó utilizando el software del equipo el cual aplica la ecuación de Scherrer (2.4) y la corrección de Jones

[6] para el ancho del pico inherente al difractómetro, contra un patrón de Si. En el marca Rigaku®, se calculó manualmente, también contra un patrón de Si.

La ecuación de Scherrer (2.4) está basada en la ley de Bragg y relaciona el tamaño de las partículas submicrométricas, o cristalitos, en un sólido con el ancho de un pico en un patrón de difracción. Los parámetros que requiere son:

- Factor de forma o constante de Scherrer (K), que puede adoptar valores entre 0,62 y 2,08. En nuestro caso se utilizó 0,9 [7]
- Longitud de onda de la fuente (λ)
- Ancho a la altura media (FWHM) del pico seleccionado corregido (β)
- Ángulo de Bragg correspondiente (θ)

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.4$$

La validez de la ecuación se restringe a tamaños de cristalito menores a 100 nm [8] y provee el menor tamaño, en promedio, que puede tener una partícula. Es decir, cuando esta última tiene el mismo tamaño que el grano (Figura 2.3).

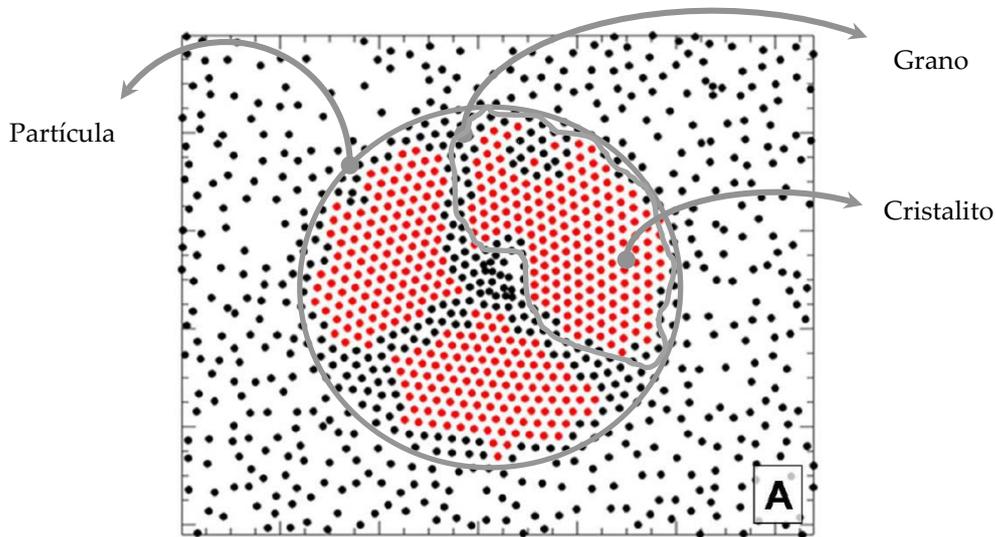


Figura 2.3. Estructura cristalina de una partícula: grano y cristalito.

Para los catalizadores medidos se han promediado los valores obtenidos para los dos picos principales del CeO₂ en el rango de 2θ analizado [47,519 y 56,383 para los planos (2 2 0) y (3 1 1), respectivamente]. Los patrones de difracción que se utilizaron para los distintos óxidos de CeO₂, Co₃O₄ y CuO se seleccionaron del

Joint Committee on Powder Diffraction-International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD). Los patrones seleccionados fueron: 34-394 (CeO_2 , Tabla 2.7), 42-1467 (Co_3O_4 , Tabla 2.8), 48-1548 (CuO , Tabla 2.9).

Tabla 2.7. Patrón de difracción del CeO_2 (34-394).

2θ (°)	Intensidad relativa	Índices de Miller
28,58	100	(1 1 1)
33,11	30	(2 0 0)
47,52	52	(2 2 0)
56,38	42	(3 1 1)
59,14	8	(2 2 2)
69,46	8	(4 0 0)
76,77	14	(3 3 1)
79,14	8	(4 2 0)
88,50	14	(4 2 2)
95,49	11	(5 1 1)

Tabla 2.8. Patrón de difracción del Co_3O_4 (42-1467).

2θ (°)	Intensidad relativa	Índices de Miller
19,02	19	(1 1 1)
31,3	34	(2 2 0)
36,88	100	(3 1 1)
38,57	9	(2 2 2)
44,85	19	(4 0 0)
55,7	8	(4 2 2)
59,41	29	(5 1 1)
65,3	34	(4 4 0)
68,69	2	(5 3 1)
74,19	2	(6 2 0)
77,41	7	(5 3 3)
78,48	4	(6 2 2)
82,71	2	(4 4 4)
85,84	1	(7 1 1)

91,07	3	(6 4 2)
94,2	9	(7 3 1)
99,44	3	(8 0 0)

Tabla 2.9. Patrón de difracción del CuO (48-1548).

2θ (°)	Intensidad relativa	Índices de Miller
32,53	13	(1 1 0)
35,45	37	(0 0 2)
35,57	100	(1 1 $\bar{1}$)
38,75	99	(1 1 1)
38,94	21	(2 0 0)
46,30	3	(1 1 $\bar{2}$)
48,75	30	(2 0 $\bar{2}$)
51,39	1	(1 1 2)
53,53	7	(0 2 0)
56,79	<1	(0 2 1)
58,31	10	(2 0 2)
61,58	20	(1 1 $\bar{3}$)
65,87	10	(0 2 2)
66,28	15	(3 1 $\bar{1}$)
66,50	<1	(3 1 0)
67,97	6	(1 1 3)
68,19	14	(2 2 0)
68,97	<1	(2 2 $\bar{1}$)
71,75	<1	(3 1 $\bar{2}$)
72,44	5	(3 1 1)
73,01	<1	(2 2 1)
75,05	6	(0 0 4)
75,32	5	(2 2 $\bar{2}$)
79,81	<1	(0 2 3)
80,23	2	(2 0 $\bar{4}$)
80,31	<1	(1 1 $\bar{4}$)

82,44	4	(3 1 $\bar{3}$)
83,14	2	(2 2 2)
83,65	2	(3 2 1),(4 0 0)
86,61	1	(4 0 $\bar{2}$)
86,86	<1	(2 2 $\bar{3}$)
88,06	<1	(1 1 4)
88,14	<1	(1 3 0)
89,88	3	(1 3 $\bar{1}$)
91,82	1	(1 3 1)
95,66	<1	(2 0 4)
98,50	1	(2 2 3),(0 2 4)
99,79	2	(3 1 3)

C.4. Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial zeta (ζ)

Estas técnicas se realizaron en dos equipos distintos. El primero, que sólo cuenta con la técnica de DLS está ubicado en el CCT-Santa Fe bajo la supervisión del Dr. Luis Gugliotta. Es un fotómetro de dispersión de luz láser marca Brookhaven Instruments, que posee un láser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) polarizado verticalmente y un correlador digital modelo BI-2000 AT. Las medidas se llevaron a cabo a 30 °C sumergiendo la muestra en el baño termostático que posee el equipo. Los tiempos totales de medición variaron entre 100 y 200 s con un retraso (first delay) de 500 s. La medida del diámetro promedio de partícula en suspensión se tomó como válida cuando el error reportado por el equipo fue del orden de 10^{-2} .

El segundo instrumento (INA, Universidad de Zaragoza) es también de la marca Brookhaven Instruments, modelo 90Plus capaz de realizar medidas de dispersión dinámica de luz y potencial ζ (Figura 2.4). La fuente de luz es un láser rojo de 35 mW y posee un $\lambda = 658,0$ nm. Las muestras se midieron a 25 °C gracias al baño termostático incorporado. La medida de la distribución de tamaño de partícula se realizó acumulando 5 corridas de 3 min de duración cada una. Las medidas de potencial ζ se efectuaron a la misma temperatura, con la misma cantidad de medidas, pero con una duración suficiente para alcanzar un error residual menor a $5 \cdot 10^{-3}$. El modelo de ajuste utilizado fue el de Smoluchowski.



Figura 2.4. Equipo Brookhaven para medir DLS y potencial ζ .

Todas las medidas se realizaron utilizando los datos para solventes listados en la Tabla 2.10. El detector se fijó a 90° y el índice de refracción utilizado para las partículas de CeO_2 fue de $2,272 + 0,1 i$ [9].

Tabla 2.10. Propiedades de los solventes utilizados para DLS y potencial ζ .

Parámetro	H ₂ O	EG/H ₂ O 70 %V
Viscosidad (cP)	0,890	11,160
Índice de refracción	1,330	1,400
Constante dieléctrica	78,54	65,75

C.4.1. Diámetro de partícula e interpretación de resultados

Esta técnica mide el diámetro hidrodinámico (Figura 2.5), que es aquel que resulta de la suma de las dimensiones de la partícula más la capa adherida a la partícula (Stern). De esta forma, el resultado muestra el diámetro que tendría una partícula esférica para difundir a la misma velocidad que la partícula medida.

Si la suspensión es polidispersa, suele ser más representativo reportar el **diámetro efectivo**, que es un valor promedio, ponderado por la intensidad de luz dispersada por cada partícula. Sin embargo, también suele ser útil reportar el **diámetro promedio ponderado por el número de partículas**, para mostrar el valor más frecuente de la distribución.

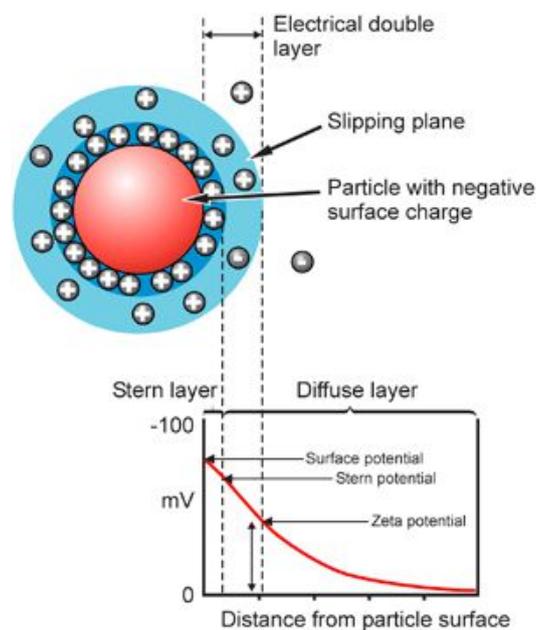


Figura 2.5. Diámetro de una partícula en una suspensión y las capas de solvente.

Fuente: <http://www.scai.uma.es/>

C.4.2. Potencial ζ

Este parámetro permite obtener la diferencia de potencial en la doble capa difusa (Figura 2.5). Su valor depende del pH, conductividad del solvente y la concentración de la suspensión. El valor absoluto del potencial ζ permite conocer la estabilidad de un coloide, mientras mayor sea, más estable será el mismo (Tabla 2.11).

Tabla 2.11. Estabilidad de una suspensión coloidal según el valor absoluto del potencial ζ .

Potencial ζ (mV)	Estabilidad del coloide
0 a 5	Coagulación o floculación inmediata
10 a 30	Baja
30 a 40	Moderada
40 a 60	Buena
> 61	Excelente

C.5. Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDXRF)

Esta técnica utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones que se encuentran en las capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. La longitud de onda para esta radiación es característica de cada elemento químico. En algunos casos se requieren cortes o pulidos, dependiendo también de la uniformidad de la muestra, para aumentar la penetración de los rayos X.

Se utilizó un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por dispersión en energía, Modelo EDX-720, marca Shimadzu. El rango de detección permite medir desde el Al¹³ hasta el U⁹². Posee una fuente de Rayos X de Rh de 50 W y un detector con alta resolución energética de Si (Li), además de cinco filtros primarios de rayos X.

El análisis cuantitativo se realizó con una curva de calibrado, utilizando patrones de Co₃O₄ y CeO₂ mezclados mecánicamente mediante un mortero de ágata. La Tabla 2.12 resume los valores de fracción másica de Co₃O₄ preparados y sus equivalentes valores de fracción molar.

Tabla 2.12. Patrones utilizados en la calibración del EDXRF.

Fracción másica de Co ₃ O ₄	Fracción molar de Co (x_{Co})
0,0020	0,0043
0,0108	0,0229
0,1049	0,2008
0,2057	0,3570

La Figura 2.6 muestra los datos obtenidos de la calibración. Se incluyó también una muestra de CeO₂ en polvo (sin Co₃O₄) para medir la ordenada al origen de la recta y así evitar forzarla a contener al cero.

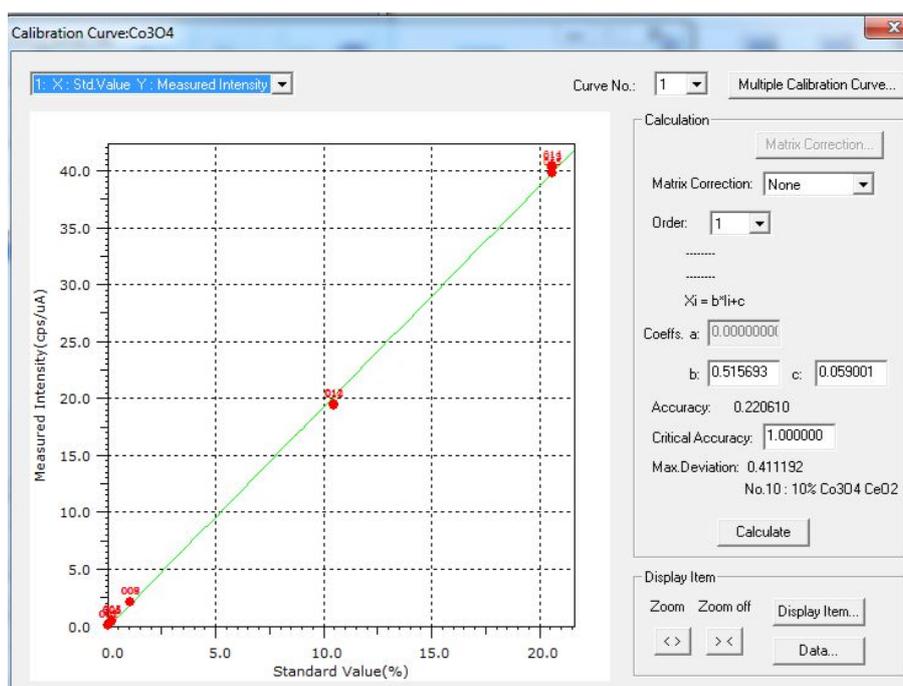


Figura 2.6. Recta de calibrado para la medida de Co en el EDXRF.

C.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se utiliza para obtener el espectro infrarrojo de absorción, emisión, fotoconductividad o dispersión Raman de un sólido, líquido o gas. Las moléculas absorben frecuencias específicas que son características de su estructura. Para que una molécula sea activa a la radiación infrarroja (IR) debe poder cambiar su momento dipolar al interactuar con esta, produciendo la absorción que originará un cambio en la radiación incidente.

El FTIR utilizado para identificar las especies adsorbidas o los grupos funcionales de los catalizadores es marca Shimadzu®, modelo IRPrestige-21. Todas las muestras fueron diluidas con KBr y pastilladas en una prensa bajo una presión aproximada de 2 tni/m². La medida se realizó entre 400 y 4.000 cm⁻¹, acumulando 40 escaneos, con una resolución de 2 cm⁻¹. La función de apodización para el procesamiento de la señal utilizada fue la de Happ-Genzel.

C.6.1. Espectroscopia Láser Raman (LRS)

La espectroscopia LRS proporciona una información similar al FTIR, pero complementaria. El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. Así, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía

virtual y se relaja desde el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en ese último estado, la dispersión Raman se denomina anti-Stokes (Figura 2.7).

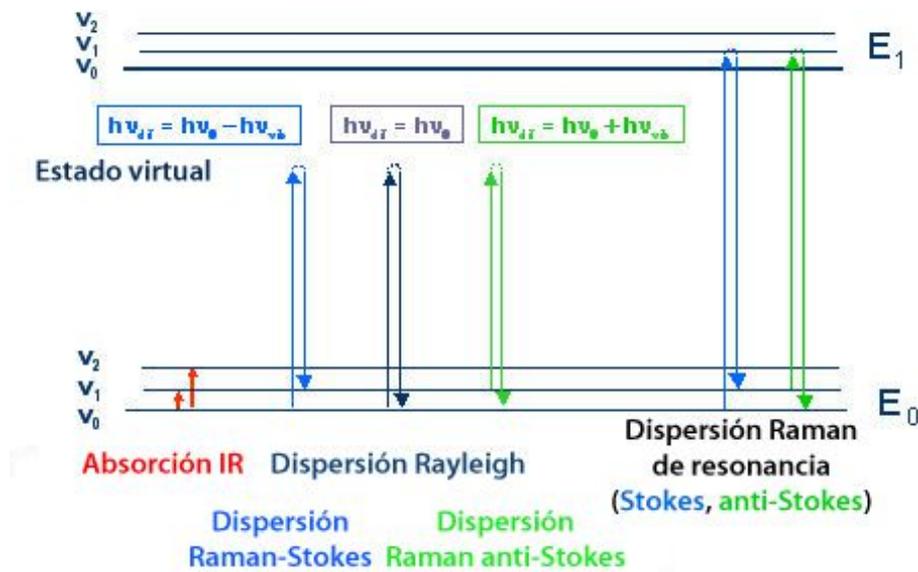


Figura 2.7. Tipos de interacciones de la materia con la IR.

Fuente: modificado de <http://www.sciencefrance.com>.

Las medidas se realizaron en un microscopio Raman confocal (CRM) marca Witec®, modelo alpha 300 R equipado con una fuente láser de color verde de 532,38 nm. Las muestras antes de ser medidas fueron pastilladas sin diluir. Las medidas se realizaron en varios puntos de la muestra entre 100 y 4.000 cm^{-1} con 9 acumulaciones cada una y un tiempo de integración de 0,53645 s. Los espectros con mejores intensidades son los que se recogieron.

C.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica cuantitativa superficial que permite medir la composición elemental en el rango de las partes por mil, la fórmula empírica y el estado químico y electrónico de los elementos que existen en el material. La profundidad de análisis está entre 8 y 10 nm.

Los catalizadores se analizaron en un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente dual de rayos X de Mg/Al y un analizador semiesférico modelo PHOIBOS 150 operando en el modo de analizador fijo de transmisión (FAT). Los espectros fueron obtenidos con una energía de paso de 30 eV y la fuente de rayos X de Mg $K\alpha$ operando a 200 W y 12 kV. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a $5 \cdot 10^{-10}$ kPa. Se midieron las regiones espectrales correspondientes al Ce 3d, Co 2p, Cu 2p y O 1s para cada muestra. El tratamiento de los datos se realizó con el software CasaXPS (Casa Software Ltd., UK). Las áreas bajo los picos

se calcularon ajustando la señal medida a una curva que puede aproximarse a una función tipo Voigt (ec. 2.5). Ésta, resulta de multiplicar a una Gaussiana (ec. 2.6) con una Lorentziana (ec. 2.7), donde E es el la BE del máximo, F es el ancho a la altura media (FWHM) y m es el porcentaje de Lorentziana (0-100). En nuestro caso se adoptó un $m = 30$.

$$GL(x : E, F, m) = G(x : E, F, m) \cdot L(x : E, F, m) \quad 2.5$$

$$G(x : E, F, m) = e^{-4\left(1-\frac{m}{100}\right)\left(\frac{x-E}{F}\right)^2 \ln 2} \quad 2.6$$

$$L(x : E, F, m) = \frac{1}{1 + 4\frac{m}{100}\left(\frac{x-E}{F}\right)^2} \quad 2.7$$

La función de background utilizada para las especies C 1s, Co 2p, Cu 2p y O 1s fue la Shirley, mientras que para el Ce 3d, lineal. Las relaciones atómicas superficiales se calcularon integrando el área bajo las funciones luego del ajuste, la cual se corrigió con el factor de sensibilidad atómica relativa (RSF), la transmisión (T) y el camino libre medio (MFP).

C.7.1. C 1s

En esta región, el pico principal corresponde al enlace C–C del carbono alifático de contaminación. La carga estática de las muestras se corrigió, para todas las regiones, con el valor de energía de enlace (BE) de esta señal (BE = 284,6 eV). En nuestro caso también se observó la presencia de otras dos señales, dependiendo de la muestra. Una de ellas es la correspondiente al enlace C–O–C cuyo valor de BE está alrededor de los 286 eV [10]. La otra se asignó a la especie O=C–O, la cual está directamente relacionada con las especies carbonatos presentes. Su ubicación dentro del espectro es cercana a los 288,5 eV [10].

C.7.2. O 1s

La región del O es bastante compleja, ya que es difícil realizar un ajuste que permita conocer la naturaleza química de cada enlace. Resulta complejo, por ejemplo, discernir entre la contribución del O de los grupos carbonatos y la de otras especies superficiales como peróxidos y superóxidos. Por esto, es que en la presente tesis la región del O 1s se dividió en 3 señales de acuerdo a lo reportado en la literatura [11-16]: O_I, O_{II} y O_{III}. La primera (≈ 528 -530,1 eV) corresponde al óxido de la red cristalina expulsado de las capas más profundas [17]. La segunda región ($\approx 530,4$ -532 eV) puede asignarse a los aniones O²⁻ localizados cerca de vacancias de oxígeno, sobre los cuales se adsorben especies superficiales tales como: peróxidos, superóxidos, carbonatos, hidroxilos, etc. Existe mucha discusión en la literatura acerca de la asignación en esta región, ya

que es difícil la separación de señales. La tercera, correspondiente a altos valores de energía de enlace (≈ 532 - $533,8$ eV), se asignó al oxígeno orgánico [18] o al H₂O molecular, nitritos y/o nitratos [19].

C.7.3. Ce 3d

El ajuste en esta región se realizó siguiendo el procedimiento indicado por N. Fairley [20]. Las energías de enlace y la configuración electrónica del Ce y del O se muestran en la Tabla 2.13. Los datos presentes en la misma se obtuvieron de la literatura [12, 21, 22]. La nomenclatura utilizada corresponde a la recomendada por P. Burroughs *et al.* [23] (Figura 2.8).

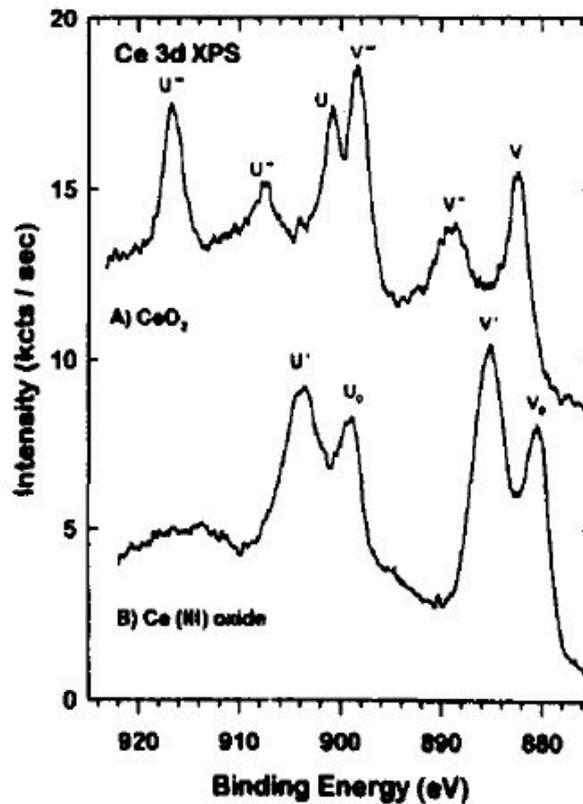


Figura 2.8. Región del Ce 3d en XPS para el A) CeO₂ y B) Ce₂O₃.

Fuente: P. Burroughs *et al.* [23]

Tabla 2.13. Energías de enlace y configuración electrónica para el Ce 3d.

Región	Picos principales		Shake-up 1	Shake-up 2	Shake-down
	Ce ⁺⁴	Ce ⁺⁴	Ce ⁺³	Ce ⁺⁴	Ce ⁺³
3d _{3/2} (u)	916,2 (u''')	900,8 (u)	903,9 (u')	906,9 (u'')	898,9-899,3 (u ₀)
3d _{5/2} (v)	898,1 (v''')	882,2 (v)	885,6 (v')	888,8 (v'')	880,6-881,4 (v ₀)

Configuración electrónica del Ce	Ce(IV) 3d ⁹ 4f ⁰	Ce(IV) 3d ⁹ 4f ²	Ce(III) 3d ⁹ 4f ²	Ce(IV) 3d ⁹ 4f ¹	Ce(III) 3d ⁹ 4f ¹
Configuración electrónica del O	O 2p ⁶	O 2p ⁴	O 2p ⁵	O 2p ⁵	O 2p ⁶

Las concentraciones de Ce⁺³ y Ce⁺⁴ se obtuvieron con las ec. 2.8 y 2.9.

$$[Ce^{+3}] = u_0 + u' + v_0 + v' \quad 2.8$$

$$[Ce^{+4}] = u + u'' + u''' + v + v'' + v''' \quad 2.9$$

Por otro lado, el valor de δ para el óxido no estequiométrico (CeO _{δ}) se obtuvo con la ec. 2.10.

$$\delta = \frac{O}{Ce} = \frac{3}{2}[Ce^{+3}] + 2[Ce^{+4}] \quad 2.10$$

C.7.4. Co 2p

Las bandas del doblete espín-órbita para este elemento poseen una separación considerable: 15,01 eV; 15,1 y 15,5; para el Co⁰, Co₃O₄ y CoO, respectivamente [16, 24, 25]. La señal principal 2p_{3/2} suele estar compuesta por más de una señal debido al desdoblamiento múltiple. En el trabajo de T. J. Chuang *et al.* [16] se menciona un valor de 780,5 eV presentando este fenómeno para el CoO, mientras que para el Co₃O₄ el pico principal del Co 2p_{3/2} estaría compuesto sólo por dos señales: la del Co⁺³ octaédrico (779,6 eV) y la del Co⁺² tetraédrico (780,7 eV). M. C. Biesinger *et al.* [15] propusieron un modelo más complejo para poder ajustar las medidas de XPS para el cobalto (Tabla 2.14).

Tabla 2.14. Parámetros para efectuar el ajuste en la señal 2p_{3/2} del Co.

Especie	Señal 1 (eV)	%	Señal 2 (eV)	Δ_{2-1}	%	Señal 3 (eV)	Δ_{3-2}	%	Señal 4 (eV)	Δ_{4-3}	%	Señal 5 (eV)	Δ_{5-4}	%
Co ⁰	778,1	81,0	781,1	3,00	11,0	783,1	2,00	8,0						
CoO	780,0	46,6	782,1	2,10	25,7	785,5	3,40	1,6	786,5	1,00	26			
Co(OH) ₂	780,4	38,1	782,2	1,80	26,6	786,0	3,79	33,0	790,4	4,40	2,4			
CoOOH	780,1	61,4	781,4	1,32	24,5	783,1	1,68	5,2	790,1	7,07	8,9			
Co ₃ O ₄	779,6	40,5	780,9	1,30	29,1	782,2	1,30	15,2	785,2	3,00	8,1	789,5	4,30	7,2

Fuente: M. C. Biesinger *et al.* [15]

El Co metálico es simple de detectar debido a su pico asimétrico y a la diferencia entre las señales $3/2$ y $1/2$. En cambio, la diferenciación es compleja cuando se trata de discernir entre los óxidos. La especie Co^{+2} posee un satélite tipo shake-up, mientras que la de Co^{+3} no lo tiene. De esta forma, la relación entre el shake-up y el pico principal ($I_{\text{SU}}/I_{\text{PP}}$) es cercana a 0,15 para los óxidos que poseen Co^{+3} y se encuentra alrededor de 0,45 para los que sólo poseen Co^{+2} [15]. El análisis por XPS del CoO es problemático por su inestabilidad: en contacto con la atmósfera se oxida progresivamente al óxido cobaltoso cobáltico (Co_3O_4), aunque los análisis por XRD muestren sólo CoO en el bulk [15, 16, 25].

C.7.5. Cu 2p

La señal de Cu 2p posee dos bandas de interacción espín-órbita fácilmente distinguibles: $\Delta = 19,75$ eV, relación de intensidades = 0,508 (Figura 2.9). Su estado de oxidación puede observarse utilizando los satélites. En la Figura 2.9 es notable como el shake-up para el componente $2p_{3/2}$ del Cu^{+2} es mucho más intenso que para el Cu^+ , e inexistente para el Cu^0 . La señal del Cu $2p_{3/2}$ está desplazada a mayor energía de enlace respecto del Cu_2O o del metal. El CuO en la región $2p_{1/2}$ posee un satélite intenso que los otros dos no poseen. El $\text{Cu}(\text{OH})_2$ puede diferenciarse del CuO por su mayor BE y la forma de su shake-up, el cual no posee las dos señales bien definidas del óxido. Las energías de enlace para los distintos compuestos fueron reportadas por M. C. Biesinger *et al.* [26]; se muestran en la Tabla 2.15.

Tabla 2.15. Valores de BE para el Cu $2p_{3/2}$ y del parámetro Auger modificado para las especies de Cu.

Compuesto	Cu $2p_{3/2}$ (eV)	Parámetro Auger Modificado
Cu⁰	932,61	1.851,24
Cu₂O	932,43	1.849,17
CuO	933,57	1.851,33
Cu(OH)₂	934,75	1.850,92

El parámetro Auger fue definido por Wagner [27, 28] originalmente mediante la ecuación 2.11, donde $E_K(jkl)$ es la energía cinética de la transición Auger jkl y $E_K(i)$ es la correspondiente al fotoelectrón emitido desde el nivel atómico i . El proceso de ionización, relajación y emisión se muestra en la Figura 2.10.

$$\alpha = E_K(jkl) - E_K(i) \quad 2.11$$

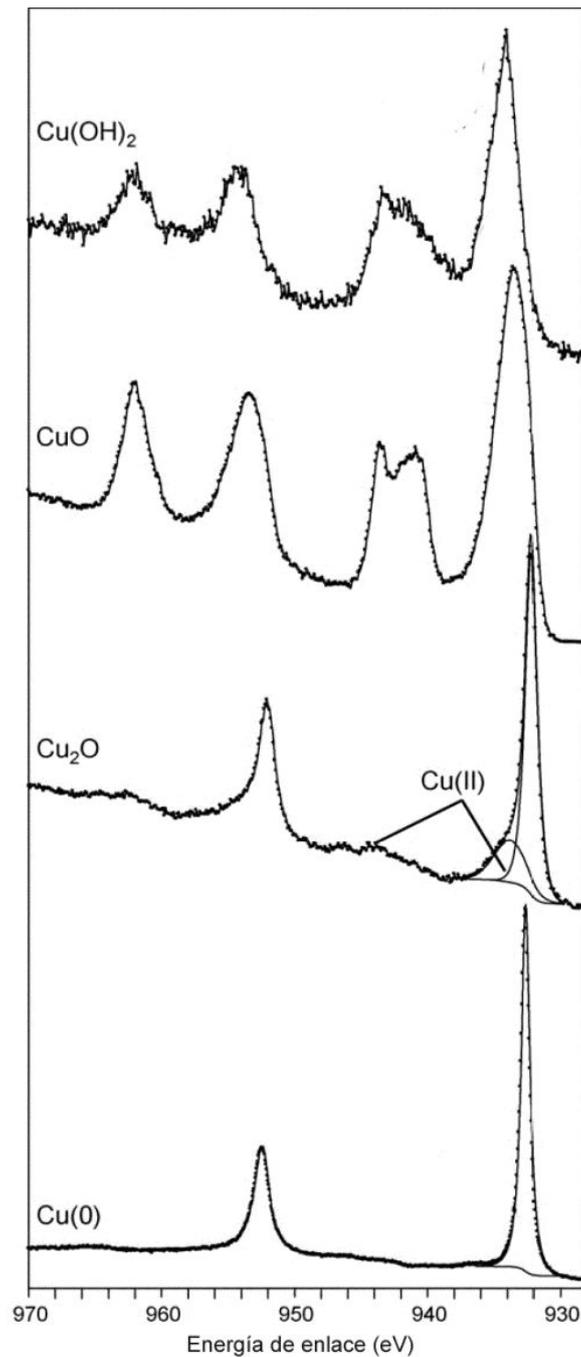


Figura 2.9. Región del Cu 2p para sus distintos estados de oxidación.

Fuente: modificado de [26]

Este parámetro fue luego modificado por S. W. Gaarenstroom *et al.* [29] y luego adoptado por C. D. Wagner *et al.* [30] para realizar los gráficos bidimensionales de Wagner para la determinación del estado de oxidación de una sustancia determinada. El parámetro Auger modificado (α') se definió según la ec. 2.12 y su ventaja reside en que es independiente de la fuente de rayos X incidente.

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_K(jkl) + E_B(i) \quad 2.12$$

La notación para el proceso Auger posee 3 partes:

$$\begin{array}{cccc}
 KL_2L_3 & = & K & L_2 & L_3 \\
 & & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 & & \text{Ubicación del } e^- \text{ eyectado} & \text{Origen del } e^- \text{ de relajación} & e^- \text{ Auger emitido}
 \end{array}$$

En el caso del Cu, la señal principal se observa para la transición $L_3M_{4,5}M_{4,5}$. Los subíndices para la capa M son dobles, debido a la incertidumbre en la determinación precisa del nivel, así tanto el electrón que se relaja y el emitido se encuentran dentro de esta capa en el nivel 4 y/o 5.

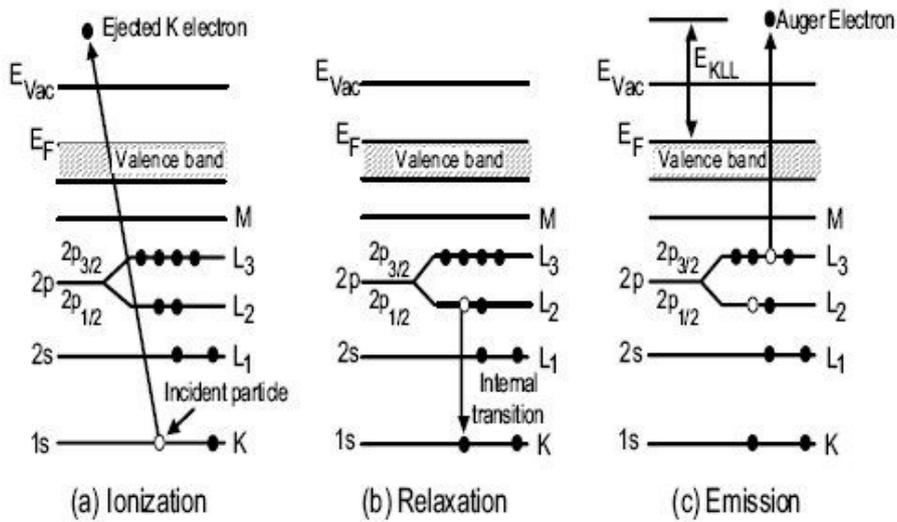


Figura 2.10. Fases del proceso de emisión de electrones Auger para la transición KL_2L_3 .

C.7.5.1. Ajuste de la señal Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ para el Cu

La forma de la señal Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ del Cu permite saber su estado de oxidación. La Figura 2.11 muestra los perfiles obtenidos por M. C. Biesinger [31] para patrones de las distintas especies. Estos se utilizaron para construir una base que, a través de una optimización no lineal, permite ajustar los datos obtenidos estimando así las proporciones relativas de las especies en el espectro medido. Este proceso se realizó utilizando el procedimiento descrito por N. Fairley [32] y aplicado en los trabajos de M. Hirsimäki *et al.* [33] y M. Lampimäki *et al.* [34].

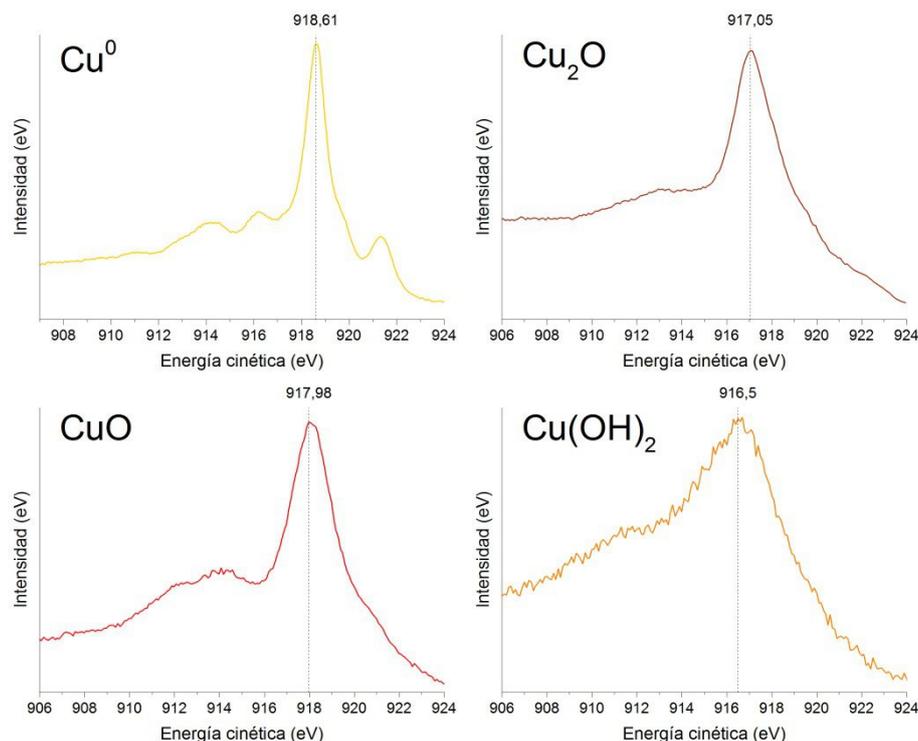


Figura 2.11. Perfiles de las señales $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ para las distintas especies de Cu.

C.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico utiliza electrones acelerados como fuente de iluminación. Debido a que la longitud de onda de un electrón puede ser hasta 100.000 veces más corta que los fotones de la luz visible, este tipo de equipo posee un mayor poder de resolución que los microscopios ópticos (Figura 2.12). En el microscopio tipo SEM el haz de electrones se irradia sobre la muestra siguiendo un patrón tipo rastrillo (*raster scan*) y su posición se combina con la señal detectada para formar la imagen. Esta forma de operación permite llegar hasta resoluciones entre 1 y 20 nm en los equipos más sofisticados. Este nivel de precisión se obtiene cambiando la fuente de emisión de electrones, desde una puntual a una de emisión de campo. En una cámara con vacío, una punta metálica con un radio en el orden de los 100 nm emite un campo de electrones donde se encuentra la muestra, los cuales son detectados por una placa fluorescente. Este tipo de SEM se denomina «de emisión de campo» (FE-SEM).

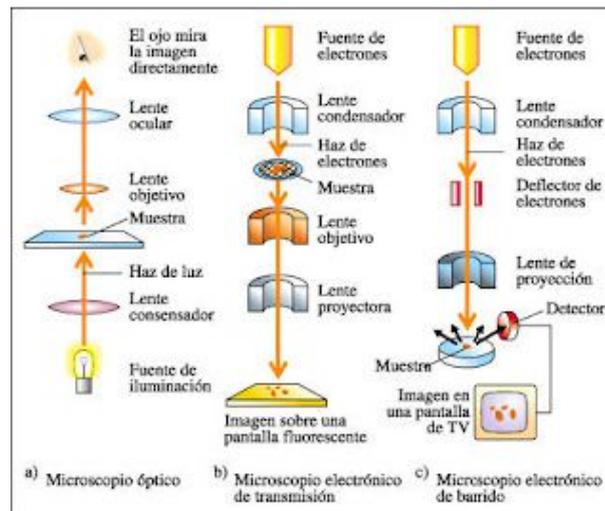


Figura 2.12. Comparación entre los distintos tipos de microscopios.

Por el otro lado, en el microscopio tipo TEM la muestra es atravesada por el haz de electrones lo cual permite resoluciones mayores, hasta $0,5 \text{ \AA}$. Debido a esta forma de operación, la preparación de la muestra es crucial para obtener buenas imágenes, ya que se requiere una alta dilución o un espesor lo suficientemente fino (en el caso de láminas) para que pueda ser traspasada por los electrones.

Los tamaños de partículas en las imágenes de SEM y TEM se midieron utilizando el software ImageJ (<http://imagej.nih.gov/ij/download.html>). En los casos que fueron posibles, se midieron 100 partículas; en los que no —debido a la resolución de la imagen o tamaños muy pequeños—, la mayor cantidad que permitió la foto. El conteo mínimo fue siempre de 25 partículas.

C.S.1. SEM

Las imágenes de SEM fueron realizadas en tres microscopios distintos. El primero de ellos ubicado en la ciudad de Santa Fe, dependiente del Servicio Centralizado de Grandes Instrumentos (SECEGRIN) marca JEOL® JSM 35C 149-10 con sistema de detección de electrones secundarios, retrodispersados (backscattering) y corriente absorbida. El mismo fue operado a 20 kV en el primer modo. Está equipado con una sonda para espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX) marca Edax®, modelo PV9755/45 para análisis elemental. Las muestras fueron recubiertas con oro para las micrografías o adheridas sobre una cinta de grafito en el caso de que se les hiciera EDX. Este equipo fue utilizado para identificar el tamaño de las partículas obtenidas en las síntesis iniciales, ya que no posee una resolución adecuada por debajo de los 100 nm.

El FE-SEM ubicado en la ciudad de Buenos Aires, es marca Carl Zeiss®, modelo SUPRA® 40 operando a 10,00 kV. La fuente es una FEG y mide en ultra alto vacío. El EDX es de la marca Oxford Instruments, modelo INCA x-sight.

En el Instituto de Nanociencia de Aragón (Zaragoza, España), se utilizaron dos SEM's uno convencional y otro ambiental. Sus características se muestran en la Tabla 2.16.

Tabla 2.16. Especificaciones de los SEM's del INA.

Característica	FE-SEM	FE-SEM ambiental
Marca	FEI	
Modelo	INSPECT-F50	QUANTA FEG 250
Fuente	Fuente de emisión de campo (FEG)	
Presión de la cámara	Alto vacío (10^{-4} Pa)	Alto vacío (10^{-4} Pa) y 10 Pa
Características del EDX	INCA PentaFETx3 (Oxford instruments)	EDAX , modelo Apollo X (AMETEK materials analysis division)
Resolución teórica	1,3 nm	—
Modo-detector	Imágenes de electrones secundarios (topografía) con un detector ETD (Everhart-Thornley Detector)	Imagen electrones transmitidos (scanning transmission electron microscopy) usando detector STEM.

C.8.2. TEM

Las micrografías de TEM se realizaron en la ciudad de Zaragoza (España). Se utilizaron dos modelos de TEM marca FEI®. La morfología y tamaño de las partículas se analizaron mediante micrografías obtenidas en el modelo Tecnai T20 con una fuente de electrones de 200 kV. Los catalizadores bimetalicos que requirieron medidas de EDX, se analizaron en el STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) modelo Tecnai F30 con una fuente de electrones de 300 kV. Está equipado con un sistema para análisis elemental (EDX) con un detector de Si(Li) y una resolución en energía de 130 eV.

C.9. Reducción a Temperatura Programa (TPR)

La reducción a temperatura programada es un análisis que permite medir la reductibilidad y la temperatura a la que ocurren los cambios de estados de oxidación. Para ello se hace pasar a través de la muestra en un reactor en «U» la mezcla de H₂ diluido y se mide la diferencia de conductividad entre la referencia y la salida del mismo con un detector de conductividad térmica (TCD). El equipo utilizado fue un Micromeritics®, modelo Autochem 2950 HP. El mismo es capaz de preparar y analizar muestras a presiones hasta 1.000 psia y

a temperaturas entre -100 y 1.100 °C. Este instrumento permite realizar reducción (TPR), oxidación (TPO), desorción (TPD) y quimisorción por pulsos a temperatura programada (Figura 2.13).



Figura 2.13. Micromeritics® Autochem 2950 HP.

Fuente: <http://www.micromeritics.com>.

Las condiciones para realizar el TPR se calculan siguiendo dos números [35]: K y P . Las ecuaciones 2.13 y 2.14 se utilizan para calcularlos, donde: n_0 representa los μmol de especies reducibles, F es el flujo de la mezcla reductora en mL/min , c_0 es la concentración de H_2 en esta mezcla ($\mu\text{mol}/\text{mL}$) y β es la velocidad de calentamiento en $^\circ\text{C}/\text{min}$.

$$K = \frac{n_0}{F \cdot c_0} \quad 2.13$$

$$P = \frac{\beta \cdot n_0}{F \cdot c_0} \quad 2.14$$

El factor K debe estar entre 0,92 y 2,33 min para β entre 6 y 18 $^\circ\text{C}/\text{min}$. La cantidad de especies reducibles no permitía obtener un valor de flujo razonable para ese rango de aplicación. Por ello, se adoptó el criterio del número característico P , el cual debe ser menor o igual a 20 $^\circ\text{C}$. Así, se obtuvieron los parámetros mostrados en la Tabla 2.17. La masa de catalizador fue siempre cercana a los 50 mg en concordancia con el criterio adoptado.

Se utilizaron 2 protocolos de análisis: uno para las muestras frescas y otro para las sometidas a reacción. Las etapas utilizadas se muestran en la Tabla 2.17.

Tabla 2.17. Etapas y parámetros utilizados para las distintas experiencias de TPR.

Etapa	Mezcla gaseosa	Flujo (mL/min)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo (min)
Secado	Ar	20	10	200	30
TPR	H ₂ /Ar, 5 %V	80	5	200, 400 o 900	—
Oxidación	O ₂ /Ar, 21 %V	80	2	500	180

Los distintos catalizadores se analizaron de la siguiente forma:

- Frescos: secado, TPR hasta 900 °C.
- Usados en reacción:
 - Co₃O₄/CeO₂: secado, TPR hasta 400 °C, oxidación, TPR hasta 900 °C.
 - CuO/Co₃O₄/CeO₂: secado, TPR hasta 200 °C, oxidación, TPR hasta 900 °C.

C.9.1. Calibración del consumo de H₂ y posición de los picos

La correlación entre el consumo de H₂ (μmol) por unidad de área de la señal se realizó pesando 0,0551 g de un patrón de **CuO** con un 98 % de pureza. El área integrada bajo la curva de la Figura 2.14 fue igual a 7,91 °C u. a.[†]; lo cual equivale a un consumo de H₂ = 85,82 μmol H₂/unidad de área teniendo en cuenta la masa pesada y la estequiometría de la reducción (ec. 2.15).



La presencia de un hombro a 278 °C en el TPR del patrón (Figura 2.14) muestra la reducción secuencial del Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰. La curva obtenida también se utilizó como indicador de la temperatura a la cual se reduce el CuO para los catalizadores sintetizados.

[†] u. a.: unidades de área.

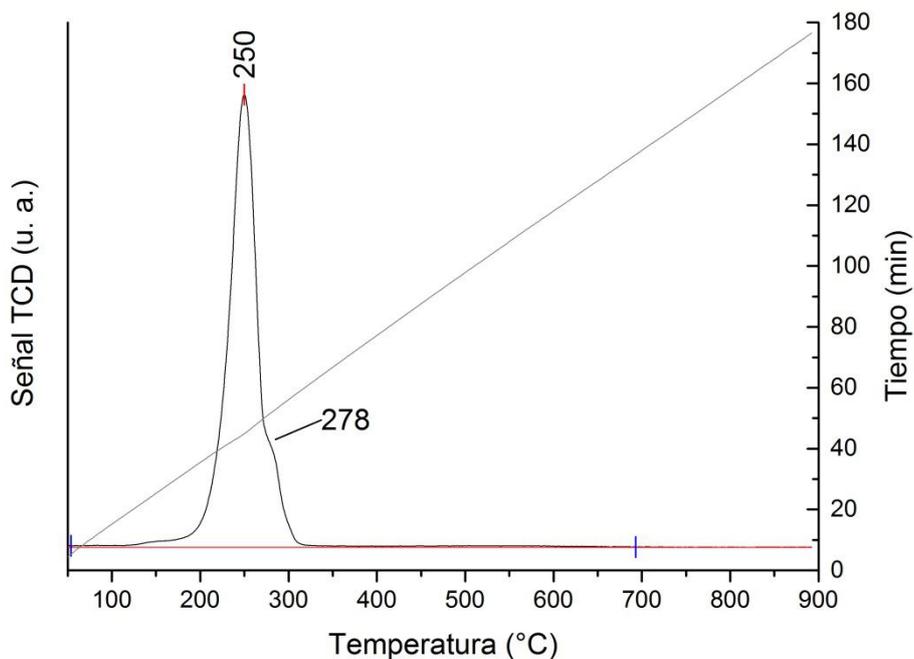


Figura 2.14. TPR del patrón de CuO (98 %).

Los óxidos de CeO_2 y Co_3O_4 utilizados como estándar se obtuvieron calcinando en mufla a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 180 min (3 h) los precursores respectivos: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las curvas obtenidas se muestran en las Figuras 2.15 y 2.16, respectivamente.

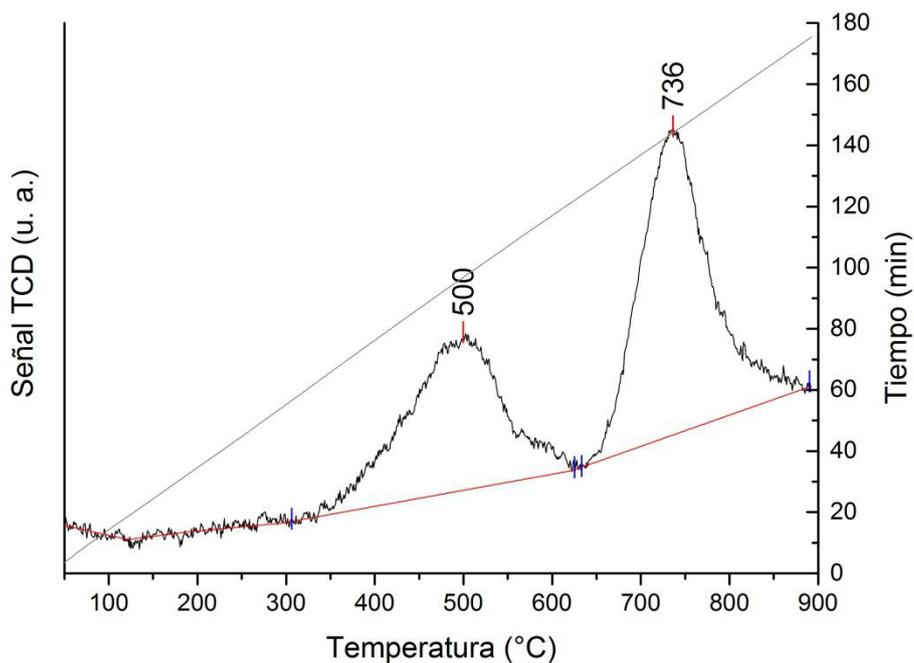


Figura 2.15. TPR del estándar de CeO_2 .

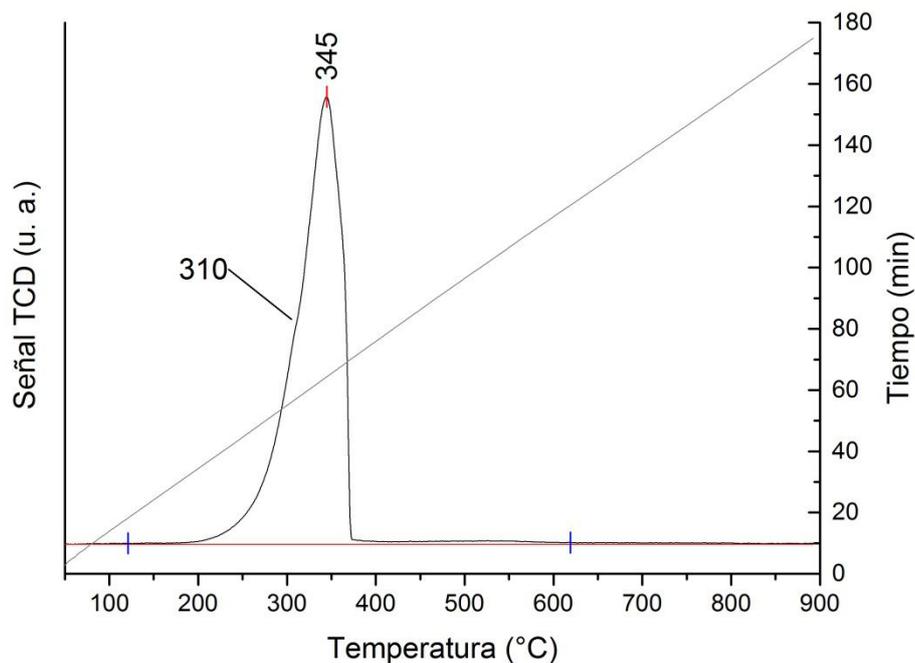


Figura 2.16. TPR del estándar de Co_3O_4 .

C.10. Rendimiento de la síntesis

El rendimiento porcentual de las síntesis (ec. 2.16) se definió como la masa de óxido obtenido ($m_{\text{Ox},s}$) dividida por la masa teórica suponiendo una conversión completa del precursor pesado ($m_{\text{Ox},teo}$). Cuando no se aclara, el valor se refiere al catalizador calcinado ($500\text{ }^\circ\text{C}$).

$$\eta_{\text{Ox}} = \frac{m_{\text{Ox},s}}{m_{\text{Ox},teo}} 100\% \quad 2.16$$

C.11. Superficie específica

Las áreas superficiales específicas se obtuvieron con un instrumento marca TRISTAR 3000 de la empresa Micromeritics®, modelo Gemini V. Las muestras fueron evacuadas previamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h bajo vacío. Las isothermas de adsorción se determinaron utilizando N_2 como adsorbente a 77 K ($-196,15\text{ }^\circ\text{C}$) y el área superficial específica se calculó aplicándoles la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller (BET, ec. 2.17) a los puntos donde es válida ($0,05 < p/p_0 < 0,35$) [36]. Esta relación depende de la presión de equilibrio (p) y de saturación (p_0) de los adsorbatos, de la cantidad de gas adsorbido en total (v) y en la monocapa (v_m); y de la constante de BET (c) que debe ser siempre positiva ya que es una expresión exponencial que depende de las energías de adsorción de la monocapa y de licuefacción.

$$\frac{\phi}{v(\phi - 1)} = \frac{c - 1}{v_m c} \phi + \frac{1}{v_m c}, \quad \phi = \frac{p}{p_0} \quad 2.17$$

El valor de superficie específica resulta de graficar $\phi/[v(\phi-1)]$ contra ϕ y mediante un ajuste lineal obtener el valor de la pendiente (A) y la ordenada al origen (I). Estos valores permiten calcular la v_m (ec. 2.18) que se utiliza a su vez para obtener la superficie específica utilizando las ec. 2.19 y 2.20. En estas; N , representa el número de Avogadro; s , es la sección transversal de adsorción del adsorbato ($0,162 \text{ nm}^2/\text{moléc. N}_2$ [37]); V , es el volumen molar del mismo y a , es la masa del sólido adsorbente.

$$v_m = \frac{1}{A + I} \quad 2.18$$

$$S_{\text{total}} = \frac{v_m N s}{V} \quad 2.19$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{total}}}{a} \quad 2.20$$

D :. Evaluación catalítica

La reacción de COPrOx se utilizó para evaluar las propiedades de los catalizadores sintetizados. Las evaluaciones se realizaron en un reactor de lecho fijo consistente en un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. Las muestras fueron fijadas mediante dos lechos de lana de cuarzo. La mezcla de reacción consistió en 1 % de CO, 1 % de O₂, 40 % de H₂ y el resto de He. La relación «masa de catalizador/flujo total» se ajustó a 2,1 mg cm⁻³ min mediante controladores de flujo másico de la marca Aalborg®, modelo GFC17. La conversión de CO y la selectividad a CO₂ se definieron según las ecuaciones 2.21 y 2.22, respectivamente; donde [CO], [O₂] y [CH₄] son las concentraciones a la salida del reactor, mientras que [CO]⁰ y [O₂]⁰ representan las de la alimentación.

$$x_{CO} = \frac{[CO]^0 - [CO]}{[CO]^0} \cdot 100\% \quad 2.21$$

$$S_{CO_2} = \frac{1}{2} \frac{[CO]^0 - [CO] - [CH_4]}{[O_2]^0 - [O_2]} \cdot 100\% \quad 2.22$$

Las concentraciones de los gases fueron medidas con un cromatógrafo marca Shimadzu®, modelo GC-2014 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La columna utilizada se rellenó con una zeolita 3A. En la Figura 2.17 se muestra el esquema del sistema de reacción utilizado.

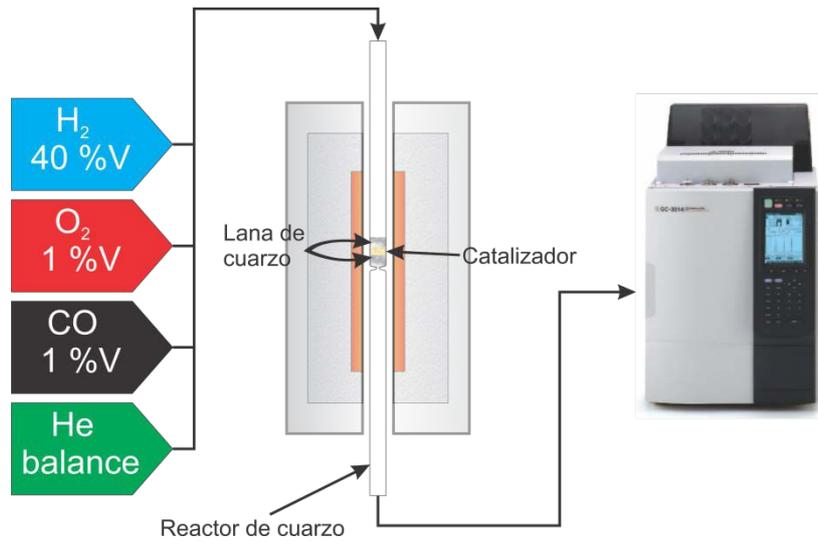


Figura 2.17. Esquema del equipo de reacción para la COPrOx.

E :. Referencias

1. X. Liang *et al.*, *Formation of CeO₂-ZrO₂ Solid Solution Nanocages with Controllable Structures via Kirkendall Effect*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(9): p. 2736-2737.
2. Z.-G. Liu *et al.*, *Influence of calcination temperature on the structure and catalytic performance of CuO_x-CoO_y-CeO₂ ternary mixed oxide for CO oxidation*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **451**: p. 282-288.
3. B. Ravel and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005. **12**(4): p. 537-541.
4. M. Newville, *IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001. **8**(2): p. 322-324.
5. S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller, *Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra*. *Physical Review B*, 1995. **52**(4): p. 2995-3009.
6. F. W. Jones, *The Measurement of Particle Size by the X-Ray Method*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1938. **166**(924): p. 16-43.
7. J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size*. *Journal of Applied Crystallography*, 1978. **11**(2): p. 102-113.
8. A. Monshi, *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012. **02**(03): p. 154-160.
9. R. M. Bueno, J. M. Martinez-Duart, M. Hernandez-Velez and L. Vazquez, *Optical and structural characterization of r.f. sputtered CeO₂ thin films*. *Journal of Materials Science*, 1997. **32**(7): p. 1861-1865.
10. A. V. Shchukarev and D. V. Korolkov, *XPS Study of group IA carbonates*. *Central European Journal of Chemistry*, 2004. **2**(2): p. 347-362.
11. F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot and A. Bernis, *Ce 3d XPS study of composite C_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts*. *Applied Surface Science*, 2002. **195**(1-4): p. 236-250.
12. E. Y. Konyshva and S. M. Francis, *Identification of surface composition and chemical states in composites comprised of phases with fluorite and perovskite structures by X-ray photoelectron spectroscopy*. *Applied Surface Science*, 2013. **268**: p. 278-287.
13. J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang and W. Huang, *Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(22): p. 8952-8961.
14. J. Rebellato, M. M. Natile and A. Glisenti, *Influence of the synthesis procedure on the properties and reactivity of nanostructured ceria powders*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **339**(2): p. 108-120.
15. M. C. Biesinger *et al.*, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(7): p. 2717-2730.

16. T. J. Chuang, C. R. Brundle and D. W. Rice, *Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces*. Surface Science, 1976. **59**(2): p. 413-429.
17. G. D. Wang, D. D. Kong, Y. H. Pan, H. B. Pan and J. F. Zhu, *Low energy Ar-ion bombardment effects on the CeO₂ surface*. Applied Surface Science, 2012. **258**(6): p. 2057-2061.
18. G. P. López, D. G. Castner and B. D. Ratner, *XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups*. Surface and Interface Analysis, 1991. **17**(5): p. 267-272.
19. L. Martínez *et al.*, *Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc*. Applied Surface Science, 2011. **257**(14): p. 6202-6207.
20. N. Fairley, *CasaXPS Manual 2.3.15 Spectroscopy*, C.s. Ltd., Editor. 2009, Casa software Ltd.: United Kingdom. p. 405
21. L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma and J. Yao, *Comparative XPS study of surface reduction for nanocrystalline and microcrystalline ceria powder*. Applied Surface Science, 2006. **252**(14): p. 4931-4935.
22. S. Tsunekawa, T. Fukuda and A. Kasuya, *X-ray photoelectron spectroscopy of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles*. Surface Science, 2000. **457**(3): p. L437-L440.
23. P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard and G. Thornton, *Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1976(17): p. 1686-1698.
24. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. 1979, U.S.A.: Perkin-Elmer Corporation. 190.
25. H. A. E. Hagelin-Weaver, G. B. Hoflund, D. M. Minahan and G. N. Salaita, *Electron energy loss spectroscopic investigation of Co metal, CoO, and Co₃O₄ before and after Ar⁺ bombardment*. Applied Surface Science, 2004. **235**(4): p. 420-448.
26. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*. Applied Surface Science, 2010. **257**(3): p. 887-898.
27. C. D. Wagner, *Auger lines in x-ray photoelectron spectrometry*. Analytical Chemistry, 1972. **44**(6): p. 967-973.
28. C. D. Wagner and P. Biloen, *X-ray excited Auger and photoelectron spectra of partially oxidized magnesium surfaces: The observation of abnormal chemical shifts*. Surface Science, 1973. **35**(0): p. 82-95.
29. S. W. Gaarenstroom and N. Winograd, *Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides*. The Journal of Chemical Physics, 1977. **67**(8): p. 3500-3506.
30. C. D. Wagner, L. H. Gale and R. H. Raymond, *Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by x-ray photoelectron spectroscopy*. Analytical Chemistry, 1979. **51**(4): p. 466-482.

31. M. C. Biesinger. *Cu LMM Peak Shapes*. 2013 [cited 2014; Available from: <http://www.xpsfitting.com/2012/04/cu-lmm-peak-shapes.html>].
32. N. Fairley. *Cu Auger Line Curve Fitting CasaXPS 2.0.1*. [cited 2014; Available from: http://www.casaxps.com/release/release2312_/CasaXPS.HLP/PeakFitting/cu_aes_model_data.htm].
33. M. Hirsimäki, M. Lampimäki, K. Lahtonen, I. Chorkendorff and M. Valden, *Investigation of the role of oxygen induced segregation of Cu during Cu₂O formation on Cu{1 0 0}, Ag/Cu{1 0 0} and Cu(Ag) alloy*. *Surface Science*, 2005. **583**(2–3): p. 157-165.
34. M. Lampimäki, K. Lahtonen, M. Hirsimäki and M. Valden, *Nanoscale oxidation of Cu(100): Oxide morphology and surface reactivity*. *The Journal of Chemical Physics*, 2007. **126**(3): p. -.
35. J. F. Le Page *et al.*, *Characterization of Solid Catalysts: Sections 3.1.4 – 3.2.2*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 582-689.
36. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
37. I. M. K. Ismail, *Cross-sectional areas of adsorbed nitrogen, argon, krypton, and oxygen on carbons and fumed silicas at liquid nitrogen temperature*. *Langmuir*, 1992. **8**(2): p. 360-365.

Capítulo 3

Nanopartículas

de

CeO₂

春

A :. Resumen de Capítulo

Se sintetizaron nanopartículas de CeO_2 por el método de precipitación controlada a partir de una solución de nitrato de Ce [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$]. Con este fin, se utilizaron dos aditivos alternativamente: etilenglicol (EG) e hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) para controlar el tamaño de partícula obtenido después de la síntesis. Luego de la precipitación y secado, los precursores y residuos orgánicos deben ser eliminados. La calcinación es el método empleado para ello, sin embargo, puede afectar la estructura y el tamaño de las partículas. La síntesis de catalizadores libres de contaminantes, es importante al momento de efectuarse las pruebas catalíticas para que proporcionen resultados fiables. Con el objetivo de optimizar la etapa de calcinación, se realizó un análisis exhaustivo de las especies presentes y/o eliminadas. Nuestros resultados muestran que se necesita una temperatura de al menos $500\text{ }^\circ\text{C}$ para lograr una remoción completa de los solventes y precursores tales como los NO_3^- . Entre los catalizadores estudiados, el preparado con EG mostró la mejor actividad para la COPrOx. Sobre estos materiales se estudió el efecto de los residuos en la actividad catalítica. Las muestras preparadas con EG fueron calcinadas a distintas temperaturas y sometidas a reacción. Las mejores conversiones de CO para todas las muestras se encontraron entre 80 y 93 % para distintas temperaturas. La mejor actividad fue obtenida para las muestras calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, la cual es la temperatura mínima necesaria para la eliminación total de los residuos de la síntesis.

El procedimiento con EG fue luego optimizado con el objeto de: evaluar el caudal de la bomba jeringa, disminuir el tiempo de síntesis, mejorar la estabilidad en función del pH y aumentar el rendimiento. El agregado de H_2O_2 para preoxidar el Ce^{3+} en solución disminuyó significativamente el tiempo de síntesis de 24 h a 20 min. El rendimiento aumentó desde aproximadamente 13 a 96 %. Sin embargo, la actividad fue menor debido a la presencia de restos orgánicos originados probablemente por la interacción entre el EG y el H_2O_2 .

B :. Fundamento del método de síntesis

Entre los métodos de síntesis mencionados en el Capítulo 1 el de **precipitación controlada por difusión** fue el seleccionado para la producción de nanopartículas de CeO₂. Esta selección se basó en el hecho de que es un método simple, no requiere un equipamiento sofisticado como la flame spray pyrolysis, ni un procedimiento de síntesis complejo como suele suceder en el método sol-gel. A su vez, el costo de los reactivos es menor comparado con los precursores tipo acetilacetonato, isopropóxido, etc. que son utilizados para las otras síntesis mencionadas (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Precios de precursores metálicos de Ce, Co y Cu.

US\$/100 g	Ce (III)		Co (II)		Cu (II)	
Nitrato	hexahidrato	63,60	hexahidrato	54,50	trihidrato	18,64
Cloruro	heptahidrato	68,00	hexahidrato	63,70	dihidrato	28,30
Acetato	monohidrato	107,20	tetrahidrato	112,00	monohidrato	46,60
Acetilacetonato	monohidrato	284,00	—	221,00	—	64,20
Isopropóxido^a	37-45 %	7.420,00	—	3.520,00	98 %	3.880,00

Fuente: recopilación de datos de <http://www.sigmaaldrich.com/united-states.html> y <http://www.alfa.com/>(^a).

Además, este método permite realizar fácilmente un cambio de escala, ya que el mecanismo operativo es muy usado. El sistema es tipo batch discontinuo perfectamente agitado. En la actualidad se encuentra en estudio la producción de nanopartículas de CeO₂ a través de microreactores continuos [1].

B.1. Nucleación homogénea

Lograr tamaños de partícula pequeños, del orden de los nm, requiere que la nucleación sea lo más homogénea posible para evitar la maduración de Ostwald. Este proceso espontáneo, controlado termodinámicamente, provoca que las partículas más pequeñas —las cuales están energéticamente desfavorecidas— se redisuelvan en las más grandes formando otras de mayor tamaño. Esto proviene del hecho de que las moléculas en la superficie de una partícula son energéticamente menos estables que las que están en el interior. De hecho, la idea de sintetizar NP's radica precisamente en aumentar la cantidad de átomos o moléculas superficiales, disminuyendo al mínimo la cantidad de especies bulk. Así se puede tener un catalizador más activo gracias a la mayor energía superficial que posee.

La cinética de la precipitación de un sólido involucra 4 pasos:

I. Formación del precursor de carga cero (embriones)

- II. Creación de los núcleos
- III. Crecimiento de los núcleos
- IV. Envejecimiento de las partículas suspendidas

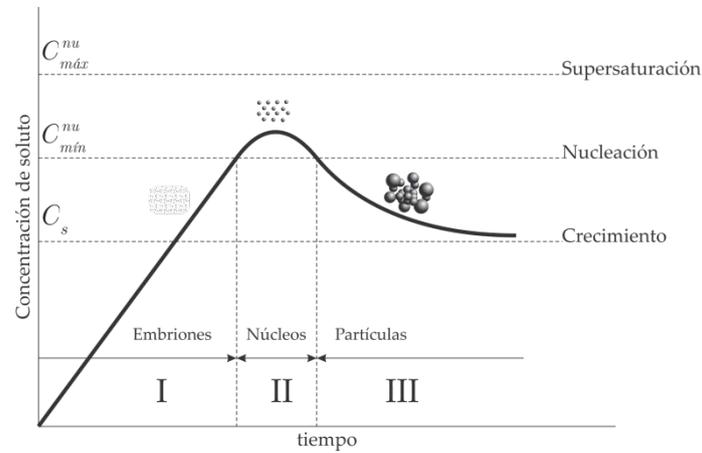


Figura 3.1. Esquema del proceso de nucleación y ulterior crecimiento.

En la Figura 3.1, conocida como Diagrama de LaMer [2], se esquematiza el proceso de nucleación y crecimiento. El aumento en la concentración de alguno de los solutos presentes en una disolución (por un cambio de pH o de temperatura) provocará la aparición de especies precursoras con carga neutra (llamadas embriones o núcleos inestables). Cuando la concentración de este soluto supere la de equilibrio, comenzará la sobresaturación del sistema ($\sigma > 1$) que servirá como fuerza impulsora para la creación de una nueva fase a través de la condensación de los embriones (Figura 3.2). Esta fuerza impulsora, se denomina Energía libre de Gibbs por unidad de volumen de la fase sólida (ΔG_v) y se calcula como:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln|1 + \sigma|, \quad \sigma = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} \quad 3.1$$

donde: k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, Ω es el volumen atómico y σ es la sobresaturación, la cual se define en función de la concentración de soluto (C) y la de equilibrio o solubilidad (C_{eq}). Para que la nucleación ocurra espontáneamente, el ΔG_v deberá ser negativo, lo cual sucede cuando $C > C_{eq}$. Suponiendo un núcleo esférico de radio r , el ΔG involucrado en su formación estará dado por la energía requerida para la formación del volumen ($\Delta\mu_v$) y su contraparte superficial ($\Delta\mu_s$). La creación de volumen impulsada por la temperatura y la sobresaturación está contrarrestada por la energía necesaria para crear nueva superficie, lo cual estará limitado por la energía superficial por unidad de área (γ). Este fenómeno se puede expresar matemáticamente como:

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad 3.2$$

La representación gráfica de la ec. 3.2 (Figura 3.2) permite visualizar que el núcleo formado es estable sólo cuando supera un radio crítico r^* . Por debajo de este valor, la contribución energética de la componente superficial es mayor y obliga a los núcleos a redisolverse provocando la disminución de su radio. Sólo cuando se supera el r^* el sistema resulta estable y tiende a aumentar de tamaño gracias a la mayor contribución energética de la componente volumétrica (maduración de Ostwald).

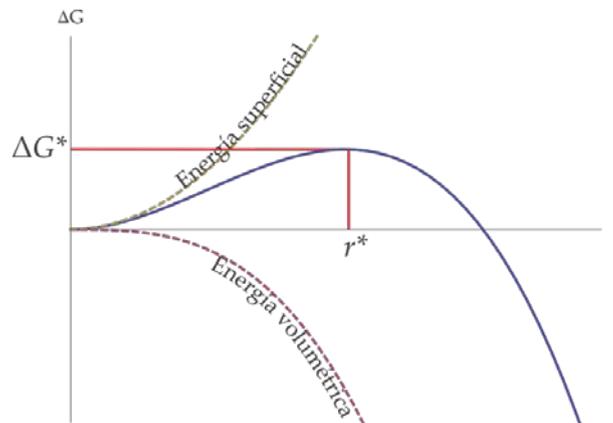


Figura 3.2. Gráfico del ΔG de formación de un núcleo esférico en función de su radio r .

Esta barrera energética impuesta por el ΔG^* implica que el comienzo de la nucleación (formación de la fase sólida) no ocurrirá hasta que la concentración del soluto haya alcanzado un determinado valor ($C_{\text{mín}}^{\text{nu}}$), mayor que aquel de solubilidad (equilibrio) en la superficie de la fase sólida (C_s)*. La formación de los primeros núcleos (sólidos) de radio r^* provoca un rápido aumento en su producción, disminuyendo la concentración de los embriones (máximo de la Figura 3.1). Así, la sobresaturación comenzará a decrecer —provocando un menor ΔG — hasta que la concentración de soluto sea tan baja que no permita la formación de nuevos núcleos. De esta forma, el crecimiento que comenzó cuando se formó el primer núcleo, comienza a ser el único fenómeno, cuya velocidad empieza a decaer cuando la concentración de soluto se estabiliza alrededor de la concentración de solubilidad, restaurando el equilibrio. Su mecanismo consta de 4 etapas principales:

1. Generación de los núcleos
2. Difusión hacia la superficie en crecimiento
3. Adsorción sobre la superficie en crecimiento
4. Crecimiento de la superficie a través de la incorporación irreversible de los núcleos sobre esta

* C_s es el C_{eq} para una solución sobresaturada.

El éxito en lograr partículas uniformemente dispersas depende del control que se tenga sobre el crecimiento del núcleo. Para ello se requiere, en el mejor de los casos, que todos los núcleos se formen al mismo tiempo y en un corto período. Debido a que el radio crítico de éstos define el tamaño mínimo que podrá poseer la partícula, se pueden obtener sólidos suspendidos nanométricos y monodispersos a través del:

- Aumento del ΔG_v (incremento de la sobresaturación)
- Aumento de la temperatura
- Uso de diferentes solventes
- Agregado de aditivos en solución
- Incorporación de impurezas en la fase sólida

En la práctica, para obtener una nucleación homogénea, la concentración de los embriones se aumenta abruptamente hasta un valor de sobresaturación muy alto y rápidamente se disminuye la concentración por debajo de la C_{min}^{nu} (Figura 3.3). Así, no se podrán formar nuevos núcleos y los ya formados continuarán creciendo hasta que la concentración de soluto se estabilice en la concentración de equilibrio.

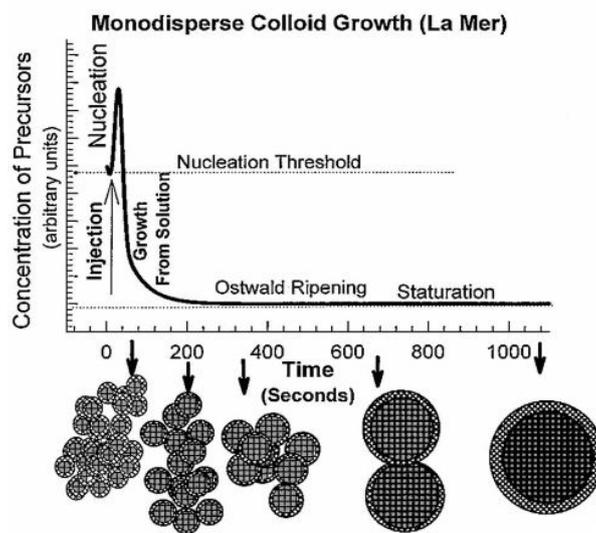


Figura 3.3. Crecimiento de coloides monodispersos.

Fuente: [3]

B.1.1. Crecimiento controlado por difusión

Si el proceso de crecimiento está controlado por la difusión de los núcleos hacia la superficie de la partícula, la cinética se expresa como en la ec. 3.3, donde r es el radio de la partícula, \mathcal{D} es el coeficiente de difusión de los núcleos en el medio, C y C_s su concentración en el bulk y en la superficie de las partículas, respectivamente y V_m , su volumen molar (Figura 3.4).

$$\frac{dr}{dt} = \mathcal{D}(C - C_s) \frac{V_m}{r} \quad 3.3$$

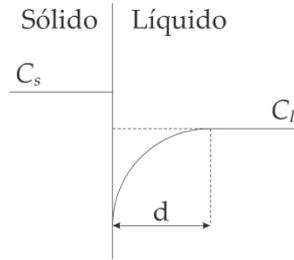


Figura 3.4. Diagrama del perfil de concentración de soluto en la interfase partícula-solución.

La resolución de la ecuación diferencial permite obtener la funcionalidad del radio de la partícula con la concentración del soluto, la difusividad y el tiempo. Siendo la condición inicial: $r(0) = r_0$.

$$r^2 = k_D t + r_0^2 \quad 3.4$$

En la ec. 3.4, $k_D = 2\mathcal{D}(C - C_s)V_m$ y es el coeficiente de difusión molecular externo. Aquí puede verse que cuanto mayor sea este valor, mayor será el tamaño final de la partícula. Así, un solvente que dificulte la difusión tanto de éstas como de los núcleos, permitirá obtener diámetros menores. Por otro lado, para observar cómo podría obtenerse una distribución homogénea se puede postular la diferencia entre los radios de 2 partículas:

$$\begin{aligned} r^2 - r_0^2 \Big|_1 &= r^2 - r_0^2 \Big|_2 \\ r^2 \Big|_1 - r^2 \Big|_2 &= r_0^2 \Big|_1 - r_0^2 \Big|_2 \\ r \, dr &= r_0 \, dr_0 \end{aligned}$$

$$dr = \frac{r_0}{r} dr_0 \quad 3.5$$

$$dr = \frac{r_0 \, dr_0}{\sqrt{k_D t + r_0^2}} \quad 3.6$$

Así, en la ec. 3.6 puede verse que mientras mayor sea el tiempo (envejecimiento) y/o el k_D , menor será la diferencia de radios entre las partículas, lo cual implica una distribución más homogénea.

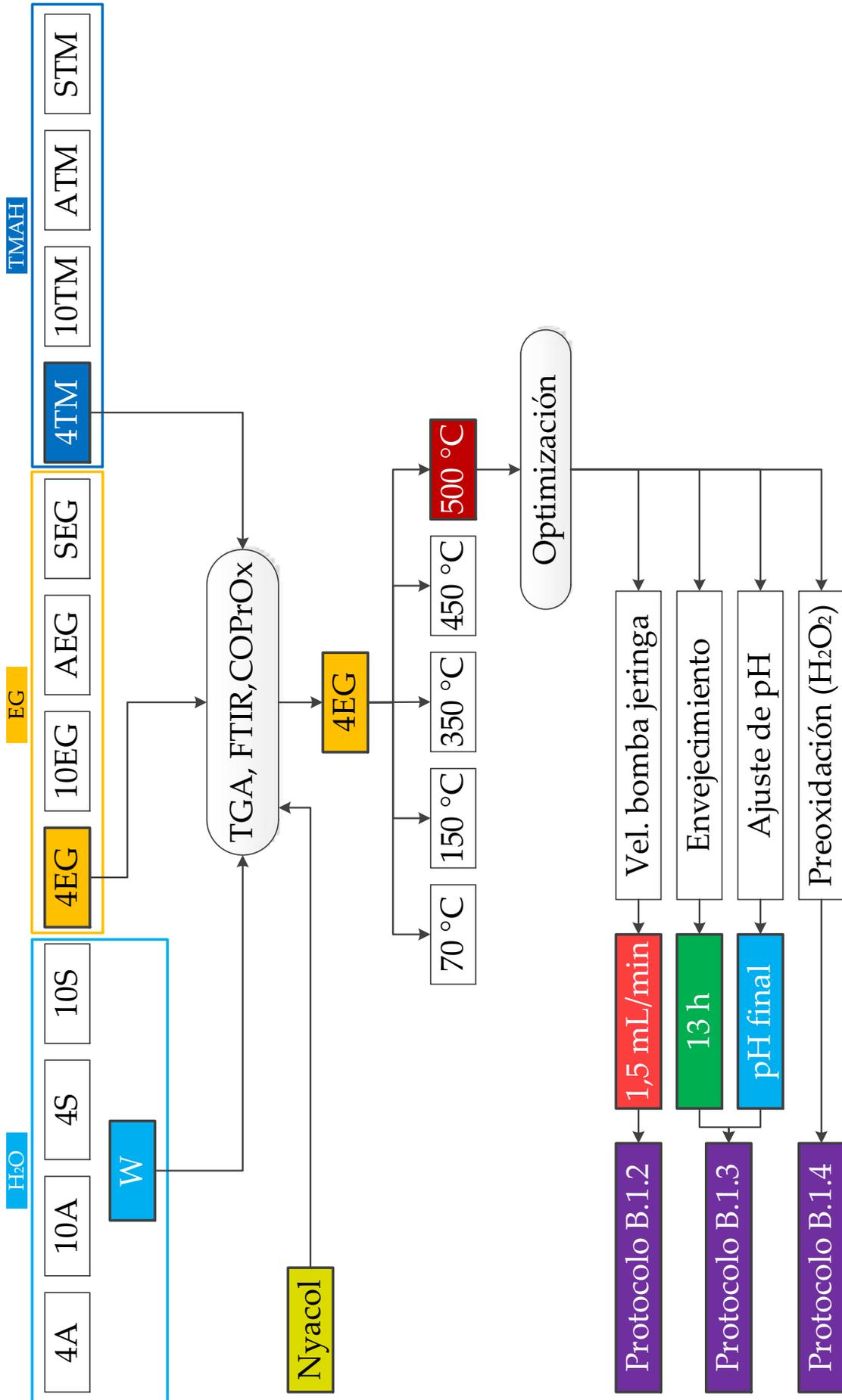


Figura 3.5. Diagrama de flujo de la síntesis de NP's de CeO₂ (resumen de las Secciones C, D y E).

C : Selección de las condiciones de síntesis

La Figura 3.5 presenta un resumen del procedimiento deductivo para la obtención de los protocolos detallados en el Capítulo 2, Secciones B.1.2, B.1.3 y B.1.4, que se desarrollan en las Secciones C, D y E de este capítulo. A continuación se mostrarán los resultados que permitieron diseñar el protocolo de síntesis presentado en el **Capítulo 2, Sección B.1.2**.

C.1. Óxido de cerio (CeO_2)

Debido a sus múltiples aplicaciones en procesos catalíticos, el óxido elegido para la optimización del proceso de síntesis fue la **Ceria** (CeO_2). Es un polvo amarillo, ligeramente higroscópico y que absorbe una pequeña cantidad de CO_2 de la atmósfera. El óxido de Ce (IV) es el más estable en condiciones normales de presión y temperatura [4]. Posee una estructura tipo fluorita (f.c.c.), con un grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, COD ID 9009008 [5]. En su celda unidad, el Ce^{+4} tiene un número de coordinación $N = 8$, y el O^{2-} de $N = 4$ (Figura 3.6).

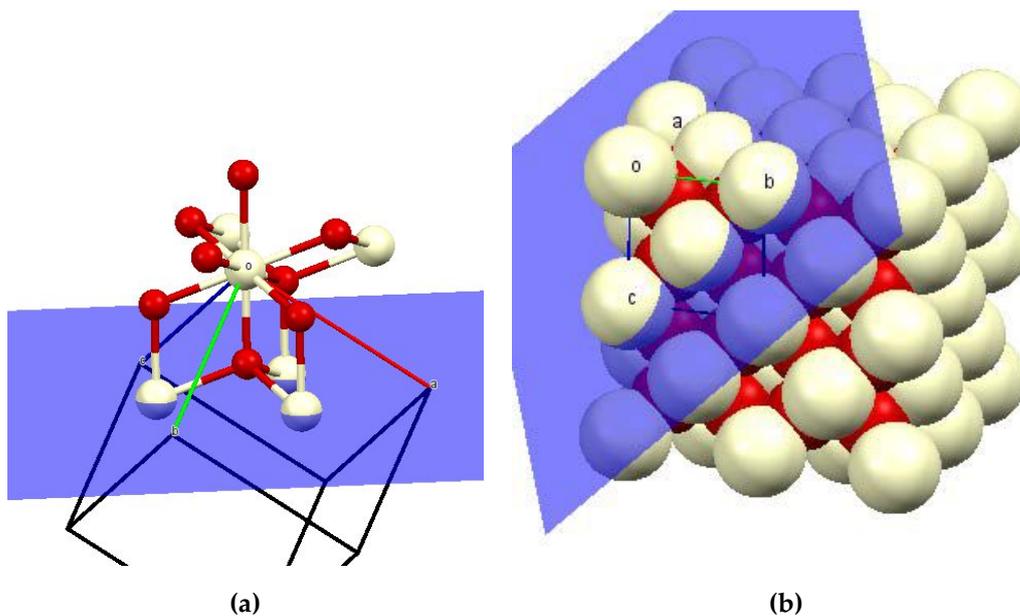
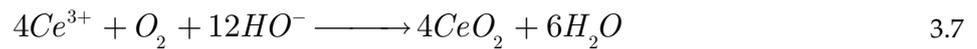


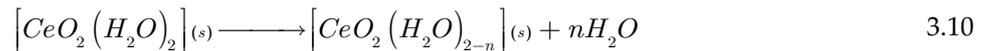
Figura 3.6. Estructura tipo fluorita del CeO_2 con el plano (1 1 1) señalado (intensidad relativa = 100). (a) Celda unidad, (b) celda de $2 \times 2 \times 2$.

La estequiometría final del óxido depende fuertemente de las condiciones de presión de oxígeno y temperatura. De esta forma, la especie CeO_{2-x} con $0 < x < 0,286$ [4] puede ser obtenida a bajas presiones de O_2 y altas temperaturas. Este óxido no estequiométrico es de color azul oscuro y exhibe conducción iónica y electrónica, siendo la primera más importante a temperaturas mayores a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

El CeO_2 puede obtenerse mediante precipitación con una base. La reacción global es:



La formación del óxido involucra varios pasos. Según lo reportado en bibliografía, el primero es la formación del $Ce(OH)_3$. Este hidróxido luego se oxida para formar el $Ce(OH)_4$, el cual no es estable en solución e hidroliza para dar el CeO_2 hidratado [6-9].



La búsqueda bibliográfica permitió seleccionar determinadas variables como las más importantes:

- P.-L. Chen *et al.* [6], mostraron que mientras más básico sea el medio, mayor será la oxidación del Ce^{3+} a Ce^{4+} .
- M. Yan *et al.* [7], establecieron un mecanismo de formación del CeO_2 a distintos pH's.
 - A pH=4, la oxidación del $Ce(OH)_3$ es lenta (siguiendo un mecanismo de descomposición-precipitación) y se obtienen partículas esféricas.
 - A pH=10, se favorece la cinética de la oxidación de tal forma que las partículas comienzan a aglomerarse formando estructuras tipo varilla.
- H.-I. Chen *et al.* [10], reportaron que el diámetro final de la partícula es menor cuanto menor sea la constante dieléctrica del solvente (en este caso distintos alcoholes con diferentes relaciones R-OH/H₂O).
- H.-I. Chen *et al.* [11], obtuvieron distintas morfologías realizando una precipitación a 70 °C y envejeciendo a:
 - 90 °C se observaron nanohexágonos.
 - 0 °C se evidenciaron nanoagujas.
- H.-I. Chen *et al.* [8], mostraron que:
 - Cuando la temperatura de reacción (precipitación) es:
 - 30 °C, se obtienen formas cúbicas.
 - 90 °C, se producen partículas hexagonales.
 - En atmósferas pobres en O₂ se obtienen hexágonos, que cambian su morfología hacia agujas cuando aumenta la presión de este.
- B. Djuričić *et al.* [9], desarrollaron un tipo de síntesis que incorpora H₂O₂ e NH₄OH en forma secuencial para la síntesis de un sol estable de CeO₂.
- J. C. Clinton [12], mostró que la sonicación permitiría disminuir el tamaño de partícula en la síntesis de NP's de CeO₂ y TiO₂.

De acuerdo a lo expuesto en los párrafos anteriores, se postularon condiciones de síntesis a tener en cuenta, que podrían facilitar la obtención de tamaños pequeños y distribuciones homogéneas:

- pH: 4, 7 y 10
- Sonicación para mejorar la dispersión: sin o con ultrasonido por 30 min
- Aditivos: etilenglicol (EG) e hidróxido de tetrametilamonio (TMAH)
- Temperatura: ambiente y 60 °C
- Caudal de goteo: 1,5; 1,7 y 2,0 mL/min
- Envejecimiento: 24 y 13 h
- Agente oxidante: O₂ atmosférico o H₂O₂

El uso de EG, así como la concentración adoptada (70 %V), se debió a los buenos resultados reportados en cuanto a la disminución del tamaño de partícula [10]. De la misma manera, el uso de TMAH se mostró efectivo en las síntesis efectuadas por L. Yin *et al.* [13]. La diferencia entre ambos radica en el control difusivo que ejercen: mientras el EG ejerce un control gracias a su viscosidad y baja constante dieléctrica, el TMAH lo hace desde el impedimento estérico que producen los grupos -CH₃ que se adsorben a la superficie de la partícula gracias al grupo (CH₃)₄N⁺ (Figura 3.7).

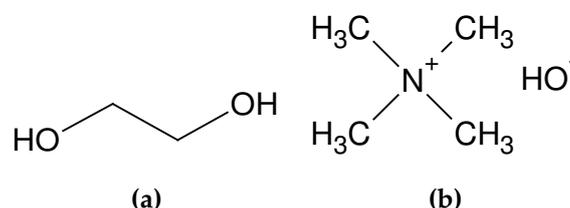


Figura 3.7. Estructuras del (a) EG y (b) TMAH.

C.2. Diseño de experiencias

Las síntesis se delinearón fijando la temperatura, caudal de goteo, tiempo de envejecimiento y agente oxidante. De esta forma, las variables que se estudiaron fueron: pH, sonicación y aditivo empleado (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Resumen de condiciones de síntesis.

Parámetro	pH	Sonicación	Aditivo	Temperatura (°C)	Vel. de goteo (mL/min)	Envejecimiento (h)	Agente oxidante
Variable	4	No	H ₂ O	—	—	—	—
	7	Sí (30 min)	EG	—	—	—	—

	10	TMAH					
Fijo	—	—	—	60	2	24	Aire

La cantidad de muestras a sintetizar se calculó siguiendo el esquema de la Figura 3.8. La forma más simple de realizar todos los procedimientos implicó la división en 3 lotes (4 muestras por lote), cada uno de ellos con un solvente/aditivo distinto: H₂O, EG y TMAH (sombreados en celeste, naranja y azul). Por otro lado, los bloques delimitados con un color característico indican la variable que se fijó al momento de realizar la síntesis (señalada con ^{−0}). A la izquierda, se encuentran los parámetros elegidos, que se combinaron siempre de a dos. Por ej., la muestra **4EG** se sintetizó disolviendo el Ce(NO₃)₃ en **EG al 70 %V** (lote naranja), luego del envejecimiento se le bajó el **pH hasta 4** y no se **sonicó** (bloque verde).

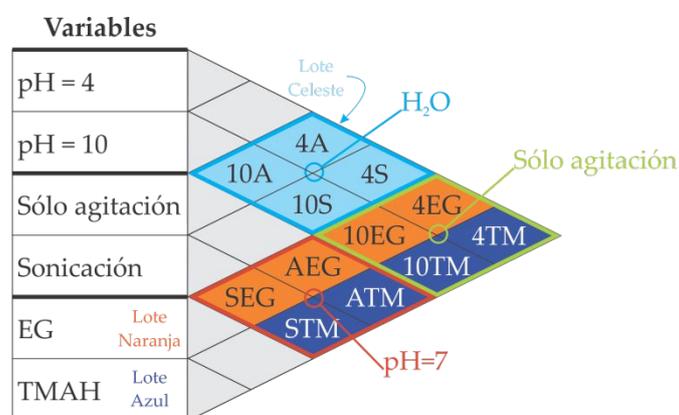


Figura 3.8. Diseño de experiencias para la síntesis de CeO₂ nanoparticulado.

C.3. Procedimiento de síntesis

La Figura 3.9 ilustra el procedimiento experimental, mientras que la Figura 3.10 muestra una fotografía del equipo utilizado. La concentración del precursor [Ce(NO₃)₃] fue **0,2 M** para todas las muestras sintetizadas. El mismo se disolvió alternativamente en **H₂O** (lotes celeste y azul, Figura 3.8) o en una solución de **EG/H₂O al 70 %V** (lote naranja, Figura 3.8). Se agregaron 100 mL de ésta a 50 mL de **NH₄OH ≈ 3 M** bajo agitación mecánica intensa y a una **temperatura de 60 °C**. En las muestras del lote azul (Figura 3.8) se agregó **TMAH 1 M** en la solución de NH₄OH en una proporción **1:1 respecto del Ce³⁺** (20 mL) antes de calentar a 60 °C. La adición de la solución de Ce³⁺ a la base, o mezcla de bases, se llevó a cabo mediante la utilización de una bomba jeringa con un caudal aproximado de 2 mL/min [7]. El orden de agregado de los reactivos (precursor a la base) responde a la necesidad de tener un valor alto y constante de pH durante esta etapa. Así se favorece la sobresaturación de las especies formadoras de núcleos (Sección B.1).

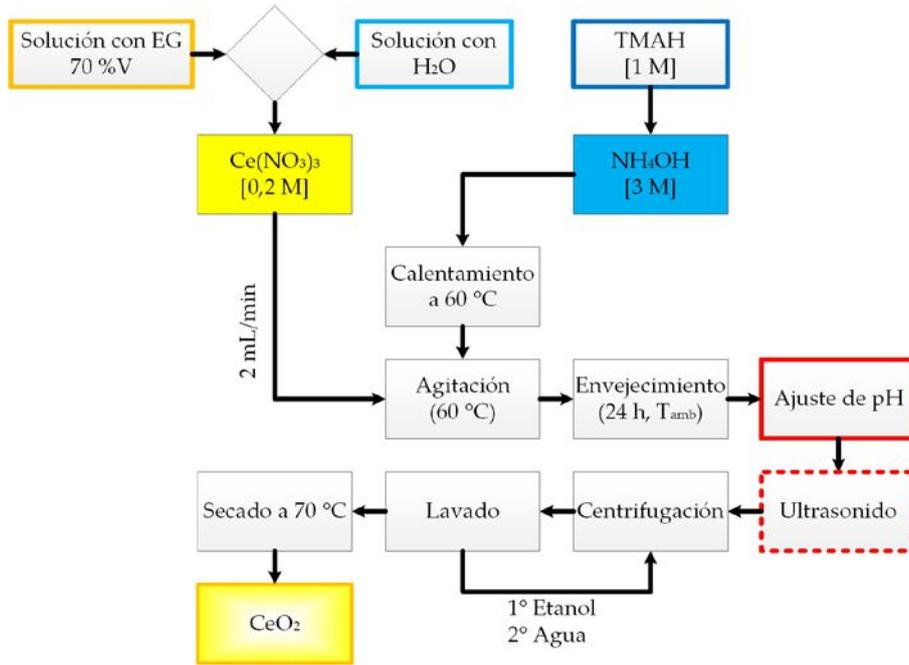


Figura 3.9. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.



Figura 3.10. Equipo utilizado para la síntesis de NP's de CeO₂ mediante precipitación controlada por difusión.

Luego, se apagó el baño térmico para que la preparación llegara a **temperatura ambiente** debido a que se ha reportado que bajas temperaturas favorecen la obtención de partículas más pequeñas [14]. A su vez, se quitó el **agitador** mecánico y se comenzó con la agitación **magnética** durante **24 h**. Luego de transcurrido este tiempo se dividió cada lote de síntesis en 4 volúmenes iguales para realizar los ajustes indicados en la Figura 3.8. Por ej., a cada alícuota del lote con EG (naranja) se le efectuaron los siguientes cambios:

- 4EG: ajuste de pH hasta 4.
- 10EG: ajuste de pH hasta 10.
- AEG: ajuste de pH hasta 7.
- SEG: ajuste de pH hasta 7 y posterior sonicación por 30 min.

C.3.1. Ajuste de pH

El ajuste de **pH** luego del envejecimiento se realizó con HNO_3 o NH_4OH diluido y los valores adoptados se basaron en los resultados reportados por M. Yan *et al.* [7]:

- 4 (muestras 4A, 4S, 4EG y 4TM)
- 7 (muestras AEG, ATM, SEG y STM)
- 10 (muestras 10A, 10S, 10EG y 10TM)

C.3.2. Ultrasonido

La evaluación del efecto que ejerce la **sonicación** en la dispersión —y disminución de tamaño— de las partículas, implicó la inmersión de las muestras 4S, 10S, SEG y STM por **30 min** en un baño ultrasónico marca Testlab, modelo TB04 (Figura 3.11).



Figura 3.11. Baño ultrasónico Testlab TB04 (potencia = 160 W, frecuencia = 40 kHz).

Fuente: <http://www.testlab.com.ar/bateasdetalle.php?id=11>.

C.3.3. Centrifugación y secado

Todas las muestras fueron centrifugadas tres veces a 3.000 rpm, durante 15 min cada vez, en tubos tipo Falcon de 15 mL. Luego de la primera centrifugación, se obtuvieron sobrenadantes transparentes que fueron descartados por no contener concentraciones apreciables de partículas (en la medición de DLS se

observaron valores casi nulos de k_{cps}^{\dagger}). El primer lavado del sólido centrifugado se realizó con etanol absoluto. El sobrenadante obtenido también se desechó utilizando el mismo criterio y se procedió a un último lavado con H_2O antes de la tercera centrifugación. En este caso, se observaron sólidos suspendidos, los cuales se decantaron y conservaron para el análisis de DLS. El precipitado obtenido, se dispersó con H_2O y agitación intensa, antes de secarlo a $70\text{ }^{\circ}C$. Este fenómeno responde al cambio de la constante dieléctrica del solvente. En el sobrenadante de la primera centrifugación se obtuvieron las partículas que no pudieron separarse debido a su pequeño tamaño, ya que la mezcla de EG/ H_2O es un buen estabilizante debido a dos motivos: alta viscosidad y baja conductividad (Tabla 3.3). Sin embargo, la baja constante dieléctrica del EtOH en la segunda centrifugación, provoca una mayor fuerza de atracción entre las partículas cargadas y el sólido precipita en poco tiempo sin dejar elementos suspendidos. La adición de H_2O en la última etapa, contrariamente, provoca la resuspensión de las partículas más pequeñas debido a su baja conductividad.

Tabla 3.3. Constantes dieléctricas de los solventes utilizados en los lavados.

Solvente	Constante dieléctrica (ϵ)
EG 70 %V	65,75
EtOH	24,3
H₂O	78,54

En la Figura 3.12 se muestra una foto comparativa en la cual se agregaron $100\text{ }\mu L$ de un lote de NP's de CeO_2 sintetizadas con EG (70 %V) en $3,5\text{ mL}$ de EG (70 %V), H_2O y EtOH, respectivamente. Allí puede verse como la estabilidad aumenta en el sentido $EtOH < H_2O < EG (70\text{ \%V})$. La mayor constante dieléctrica del H_2O no es suficiente para estabilizar a las NP's, hecho que mejora notablemente con la adición de EG; el cual, si bien aumenta ligeramente la conductividad, mejora en gran medida la viscosidad del medio permitiendo obtener una suspensión más estable.

[†] k_{cps} : kilocuentas por segundo. Es una medida de la concentración de partículas en la suspensión.



Figura 3.12. Estabilidad relativa de 100 µL de 4EG en 3,5 mL de EG (70 %V), H₂O y EtOH.

Finalmente, sólo la muestra STM se suspendió por completo en la tercera centrifugación, por lo tanto, no se obtuvieron sólidos.

C.4. Efecto de la sonicación

El efecto del ultrasonido en lograr partículas más pequeñas y dispersas se analizó comparando dos grandes grupos de muestras, las sonicadas (4S, 10S, SEG y STM) y las que no lo fueron (4A, 10A, AEG y ATM). Estas muestras se caracterizaron por XRD, DLS y SEM. La Tabla 3.4 resume los resultados obtenidos.

Tabla 3.4. Resumen de propiedades para las muestras con y sin sonicación.

Muestra	pH		Tiempo de sonicación (min)	Tamaño de cristalito obtenido por XRD (nm)	Tamaño obtenido por DLS (nm)	Rendimiento (%)
	Final	Ajustado				
Lote H ₂ O (celeste)	4A	4,08	—	19,21	354,00	96,86
	4S		30	18,62	558,30	
	10A	10,00	—	18,83	ND ^(a)	
	10S		30	20,26	ND ^(a)	
Lote EG (naranja)	AEG	7,03	—	7,67	207,35	66,40
	SEG		30	9,44	199,65	

Lote TMAH	ATM	4,30	7,08	—	10,30	159,60	37,30
(azul)	STM			30	ND ^(b)	149,33	

^(a) Suspensiones muy inestables, ^(b) sin sólidos luego de centrifugar.

El rendimiento en sólidos que se presenta en la Tabla 3.4 se calculó sobre el lote completo (4 muestras por cada uno) y utilizando como masa el CeO₂ secado, no calcinado. Las muestras sintetizadas con H₂O presentaron el mayor rendimiento de sólidos, mientras que en las que se utilizó TMAH, fue el menor debido en gran medida a la imposibilidad de separar los sólidos en la muestra STM.

C.4.1. DLS

Las muestras 10A y 10S no se pudieron medir por DLS debido a la inestabilidad de las suspensiones. Esto permitió formar una idea primaria acerca del mayor tamaño de las partículas o de la fuerte aglomeración de las mismas.

La comparación entre el tamaño promedio de los aglomerados medidos por esta técnica de las muestras que fueron sonicadas y las que no, indica que no existe una gran diferencia entre realizar o no este procedimiento. Este hecho concuerda con lo reportado por J. C. Clinton [12], el cual mostró que, si bien el tamaño de partícula disminuye, no es de la magnitud esperada de acuerdo con la literatura.

Las muestras 4A y 4S presentaron un comportamiento opuesto a las anteriores. Esto puede explicarse debido a que, a bajo pH, se dificultan la precipitación y oxidación del Ce(OH)₃ [6, 7], favoreciéndose los procesos de redisolución y aglomeración. Así, la sonicación podría acelerar estos procesos formando aglomerados mayores (ver Sección C.4.3).

C.4.2. XRD

Los polvos obtenidos mostraron la estructura tipo fluorita típica del CeO₂ (Figura 3.13). Los tamaños de cristalito calculados se muestran en la Tabla 3.4. En general, fueron similares entre cada par de muestras (4A y 4S, 10A y 10S, AEG y SEG, ATM y STM). Sin embargo, las que fueron sonicadas presentaron tamaños ligeramente mayores (excepto para el caso 4A y 4S).

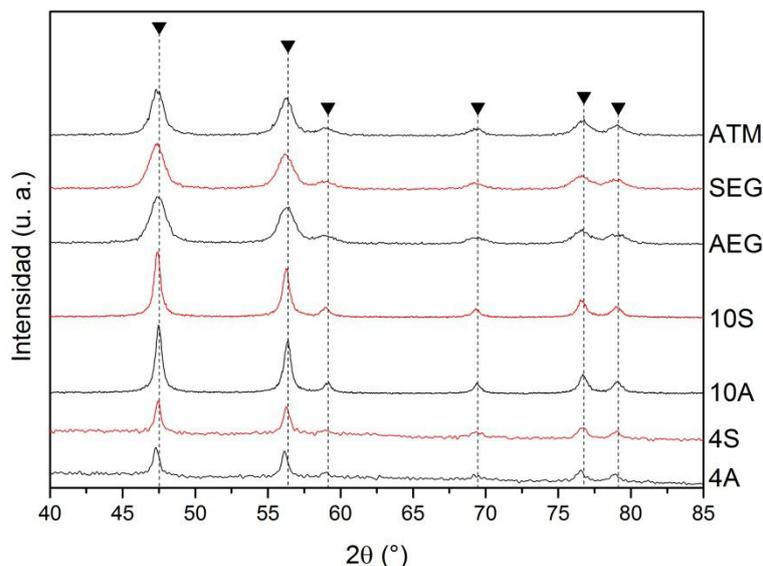


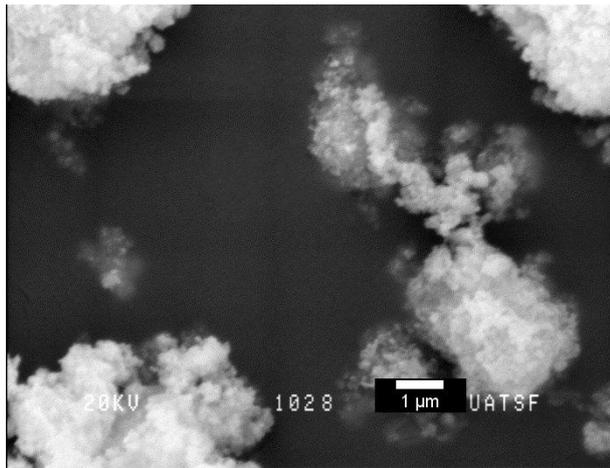
Figura 3.13. XRD de las NP's de CeO₂ sin y con sonicación (A y S, respectivamente).

La forma aguda y la mayor intensidad de los picos permitió observar que las muestras con pH = 10 (10A y 10S) presentan una mayor cristalinidad. Sin embargo, el tamaño de cristalito es muy similar en todas las sintetizadas con H₂O. Por otro lado, las muestras sintetizadas con TMAH o EG presentaron picos más anchos, constatando el menor tamaño de cristalito logrado probablemente por el control difusivo que ejercieron los aditivos empleados.

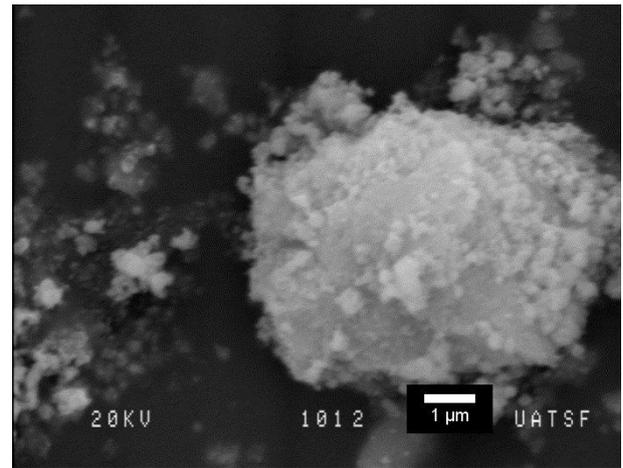
C.4.3. SEM

Las microfotografías de las muestras sonicadas y sin sonicar se muestran en la Figura 3.14. En todas puede observarse que las partículas poseen tamaño nanométrico. La aglomeración de las mismas es visiblemente alta, probablemente por la eliminación de los solventes. Sin embargo, en las imágenes de los sobrenadantes de la 3^a centrifugación, la homogeneidad de las partículas es mucho mayor debido a la ausencia del secado a 70 °C. Las imágenes muestran tamaños coincidentes a los medidos por DLS, correspondientes al diámetro promedio de los aglomerados (sobrenadantes).

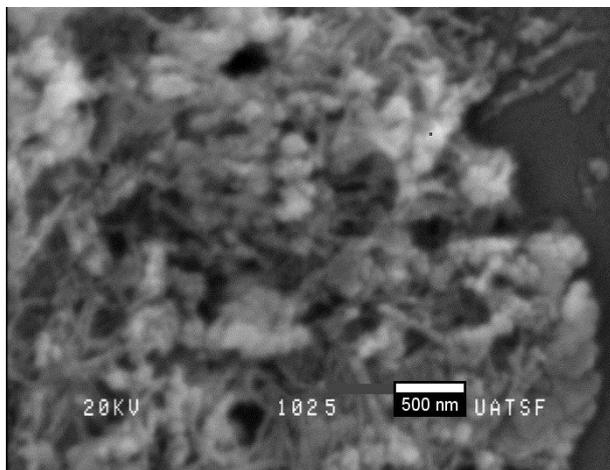
El equipo utilizado para las imágenes de la Figura 3.14 (marca JEOL®, ver Capítulo 2) no permitió tener una buena resolución para medir el tamaño de las partículas. Por ello, algunas de las muestras se midieron en el FE-SEM marca Carl Zeiss® (IFIBA, Buenos Aires). En la Figura 3.15 puede observarse con mayor nitidez que los tamaños de las partículas son siempre menores a 20 nm.



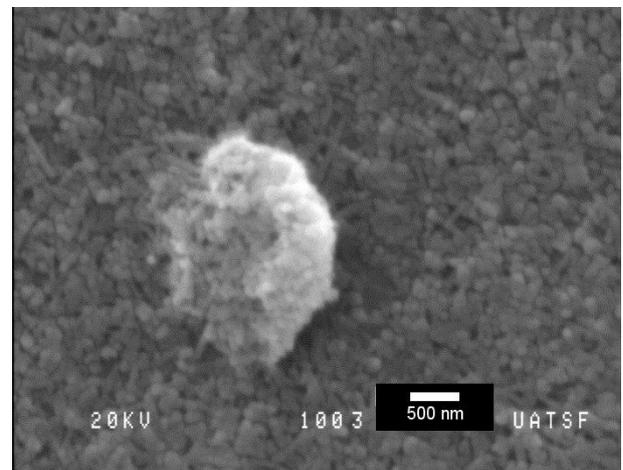
4A



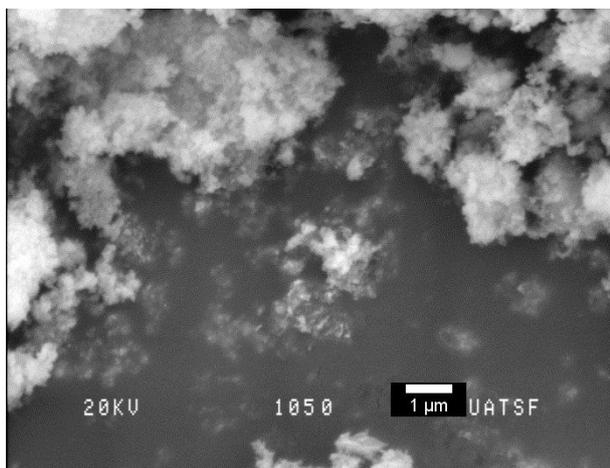
4S



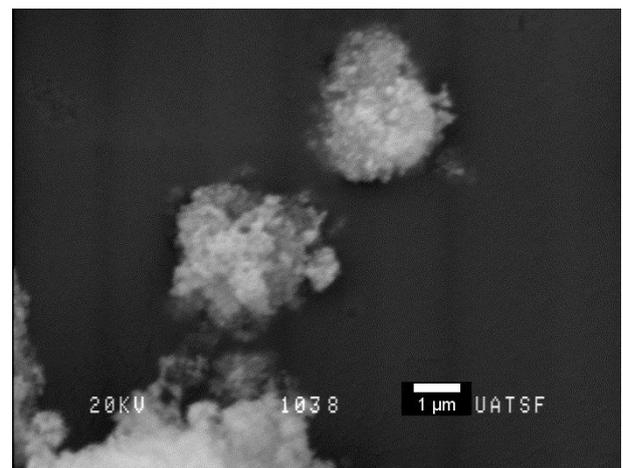
4A sobrenadante



4S sobrenadante

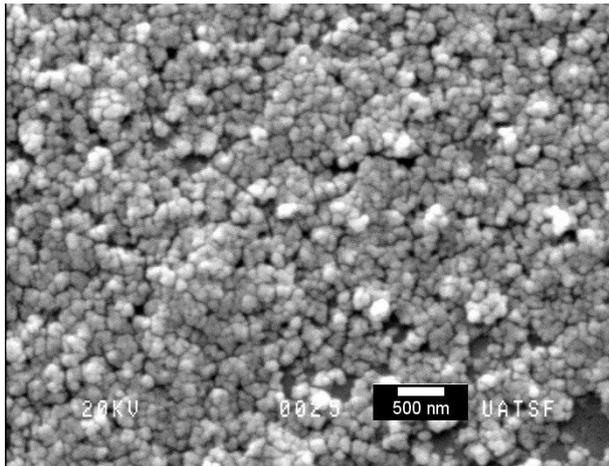


10A

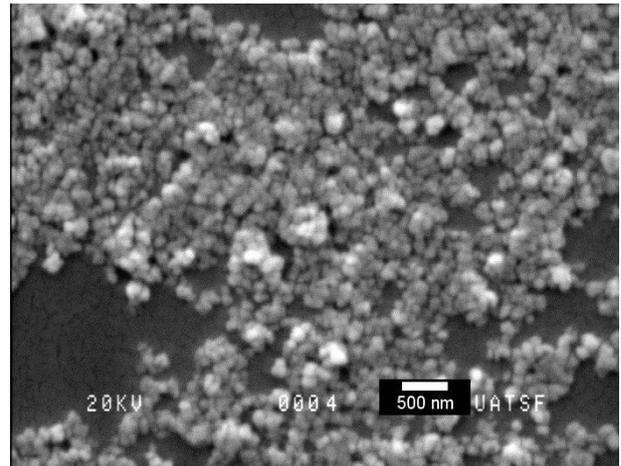


10S

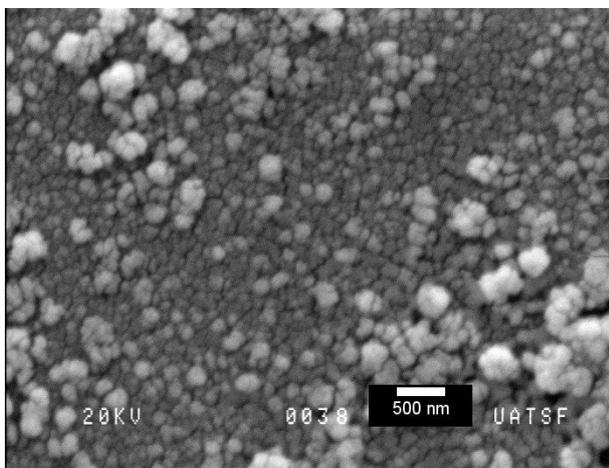
Figura 3.14. Imágenes de SEM de las muestras sin y con sonicación.



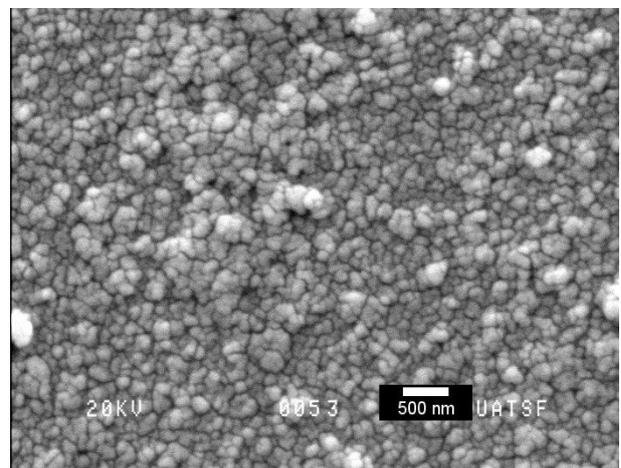
AEG sobrenadante



SEG sobrenadante

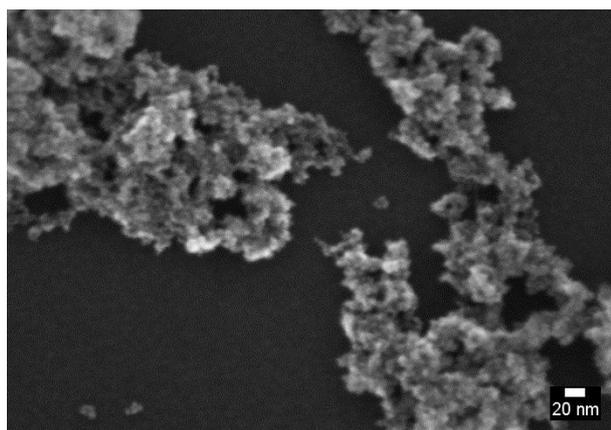


ATM sobrenadante

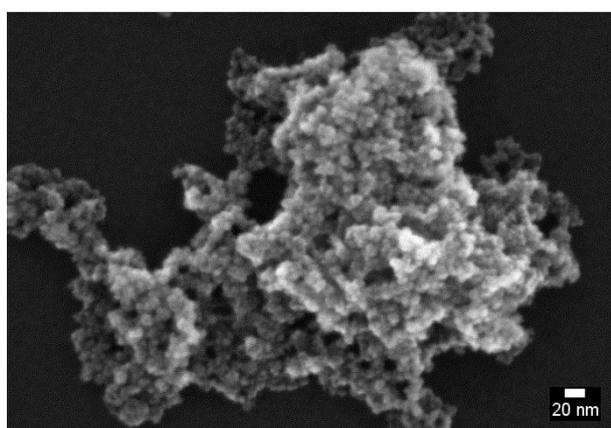


STM sobrenadante

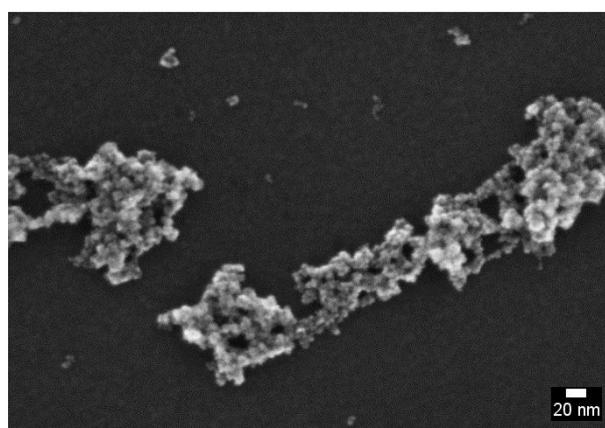
Figura 3.14 (continuación). Imágenes de SEM de las muestras sin y con sonicación.



AEG



ATM



STM

Figura 3.15. Imágenes SEM con mayor resolución para las muestras AEG, ATM y STM.

C.4.4. Conclusiones acerca de la utilización de ultrasonido

La aplicación de ultrasonido luego del ajuste de pH no generó cambios relacionados con una mejora en la dispersión o reducción de tamaño. Las mediciones por DLS y el cálculo del tamaño de cristalito no mostraron diferencias significativas que justifiquen la inclusión de este paso en el proceso de síntesis. Las muestras 4A y 4S sí presentaron tamaños de partículas en suspensión significativamente diferentes, pero el uso de la sonicación —contrariamente a lo esperado— aumentó el tamaño de los aglomerados.

Es importante observar también que la inclusión de este paso dificultaría un cambio de escala del proceso, lo cual sería una desventaja, más aun si se piensa en la aplicación de ultrasonido a grandes escalas.

Según lo expuesto se decidió continuar con el análisis del efecto de los aditivos y el pH para además estudiar la temperatura de calcinación óptima y la muestra con mejor comportamiento en la reacción de COPrOx.

C.5. Efecto del pH y del aditivo utilizado

Una nueva muestra fue sintetizada como «control» para mejorar la comparación con los polvos obtenidos con EG (4EG y 10EG) o TMAH (4TM y 10TM). Ésta, denominada como W, fue preparada a temperatura ambiente mediante la adición gota a gota de la solución acuosa del precursor (0,2 M) a una de NH_4OH (3 M) sin ajustar el pH después del envejecimiento (pH final ≈ 9). De esta forma, se obtuvieron sólidos de CeO_2 de la forma más simple posible: sintetizados a temperatura ambiente, sin control difusivo en la precipitación y sin control en el caudal de goteo. La Tabla 3.5 resume las condiciones utilizadas para la obtención de los polvos de CeO_2 . Algunas conclusiones pueden obtenerse directamente al observar los valores presentados:

- El control difusivo que ejercen el EG o el TMAH se manifiesta en el distinto valor de pH obtenido al final de cada síntesis.
- El impedimento en la difusión de los núcleos (EG) o el estérico (TMAH) permite obtener menores tamaños de cristalito (primera unidad cristalina formada).
- El mayor rendimiento se obtiene utilizando sólo H_2O como medio de reacción (Tabla 3.4), debido a que la movilidad de las especies en crecimiento es mayor y por lo tanto, para el mismo tiempo de envejecimiento (24 h), la maduración de Ostwald será mayor.
- Si bien no se realizaron medidas luego de un tiempo para las suspensiones con EG o TMAH, es lógico que el tamaño obtenido por DLS aumente luego de un tiempo (muestra W) debido a los procesos de maduración.

Tabla 3.5. Resumen de las condiciones de síntesis utilizadas para las muestras con y sin aditivos.

Muestra	Temperatura (°C)		pH		XRD	DLS	SEM	Rendimiento (%)
	Reacción	Envejecimiento	Final	Ajustado	cristalito (nm)	aglomerado (nm)	partícula (nm)	
W	Ambiente	Ambiente	≈ 9	—	11,70	127 167 ^(a)	6,1	82,95
4EG	60	Ambiente	7,03	4,06	7,00	177	6,7	66,40
10EG				10,03	7,83	360	—	
4TM	60	Ambiente	4,30	3,95	9,91	161	7,2	37,30
10TM				10,00	9,08	ND ^(b)	—	

^(a) 130 días después, ^(b) suspensión muy inestable.

C.5.1. Estructura cristalina, tamaños de cristalito y de partícula

La Figura 3.16 muestra los difractogramas de las muestras sintetizadas. Respecto de la estructura cristalina, las medidas de XRD muestran los picos característicos de la fluorita cúbica en todos los polvos sintetizados. Es interesante notar que los tamaños de cristalitos para el mismo aditivo son similares para ambos valores de pH, 4 y 10, en concordancia con lo observado anteriormente (Tabla 3.4). En la Sección C.1 se mencionó que en condiciones alcalinas se ven altamente favorecidas la oxidación y precipitación, lo cual no se vio reflejado en estos resultados. Sin embargo, debido a que el cambio de pH se realiza luego de finalizada la precipitación, lo que se observa es que este parámetro no influye significativamente en el tamaño de partícula o cristalito, mas sí en la cristalinidad del polvo obtenido (picos más intensos, Figura 3.16). Así, a pH = 10 se favorecería la cinética de las reacciones de precipitación/oxidación que permitirían minimizar las energías superficiales y volumétricas ocasionando un mayor orden cristalino en menos tiempo que para las muestras a pH = 4. Este fenómeno fue observado por M. Yan *et al.* [7].

El medio utilizado en la precipitación y su efecto en la nucleación a través del control difusivo son factores determinantes para la elección de este parámetro [15]. Este fenómeno se consigue incrementando la repulsión entre las partículas mediante la adsorción del solvente (EG) sobre la superficie de las mismas o previniendo el crecimiento de los núcleos a través de efectos estéricos o de carga (TMAH). La inclusión de este control a través de los aditivos también modifica la disolución —y posterior incorporación— de O₂ atmosférico. Por ej., en el caso del EG, la solubilidad de este gas posee un mínimo en las mezclas acuosas del solvente: para una solución al 70 %V ($x_{EG} = 0,430$) el coeficiente L de Ostwald[‡] es $\approx 0,02151$, siendo que para el H₂O y el EG es 0,03161 y 0,03025; respectivamente [16].

Las imágenes de FE-SEM de los sobrenadantes de las muestras W, 4EG y 4TM se muestran en la Figura 3.17. El diámetro promedio de las partículas obtenido para la 4EG coincide con el medido por TEM (6,6 nm) mostrado en la Figura 3.17(a.2).

[‡] Este coeficiente se calcula como la relación entre el volumen de gas absorbido dividido por el volumen del líquido absorbente.

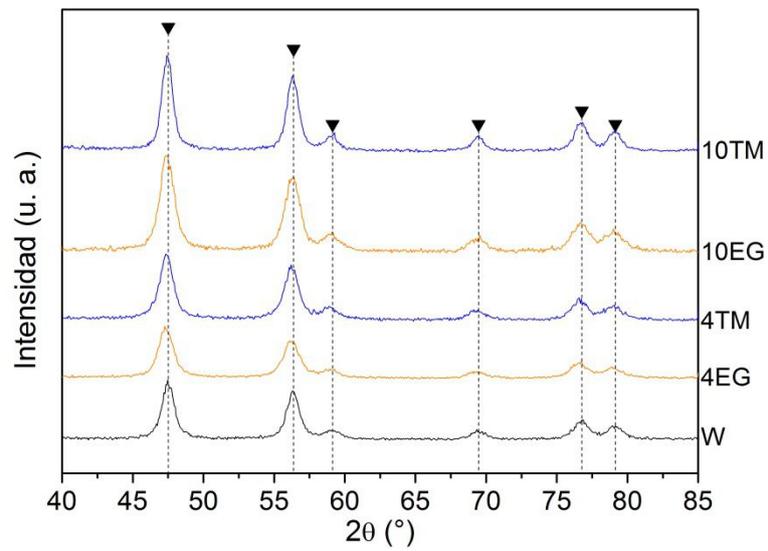


Figura 3.16. XRD de las muestras con EG y TMAH a distintos pH's y el control W.

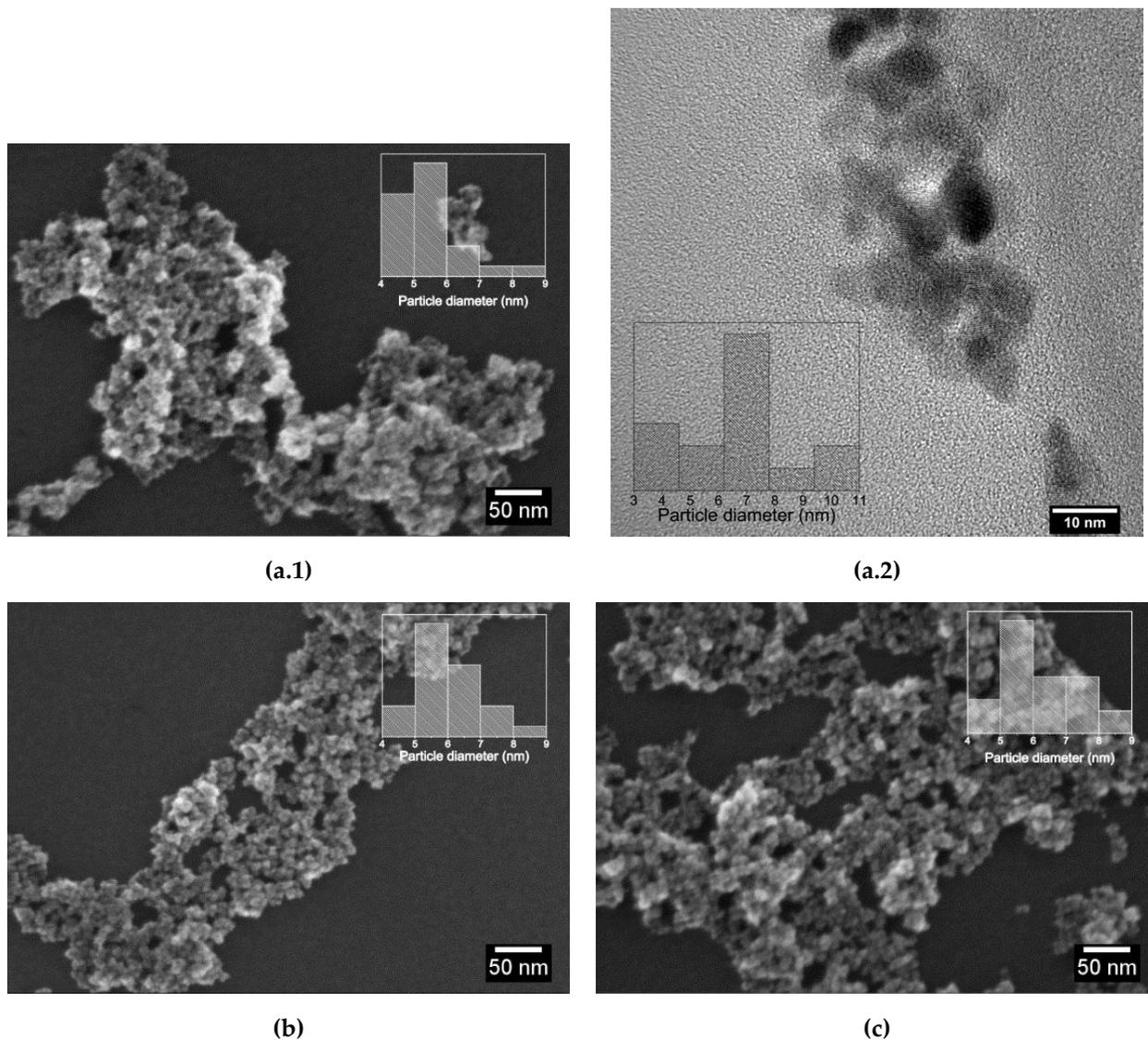


Figura 3.17. Micrografías SEM de las muestras de CeO₂: (a.1) 4EG; (b) W; (c) 4TM. (a.2) Imagen TEM de 4EG.

A escala nanométrica, se puede ver una aglomeración considerable (Figura 3.17). Los restos de solventes, sales y las fuerzas atractivas debidas al tamaño de partícula pueden ser la causa de este fenómeno. En las imágenes se puede observar que todas las muestras poseen un tamaño similar (Tabla 3.5). Esto implica que el aditivo utilizado para minimizar el tamaño de partículas no afectaría considerablemente la morfología o el tamaño promedio. Sin embargo, el EG permitiría obtener sólidos de un tamaño ligeramente menor que el TMAH. H.-I. Chen *et al.* [10] y T. S. Sreeremya *et al.* [17] obtuvieron resultados similares. Ambos consiguieron el mismo tamaño de partícula, medido por TEM (3,7 nm), con concentraciones de EG similares.

La diferencia entre las dimensiones del cristalito y la partícula permitieron asumir que la centrifugación podría haber separado a aquellas con un diámetro medio cercano a los 6 nm. Cuando se utilizó EG como medio de reacción, el tamaño calculado por la ecuación de Scherrer fue similar al observado por SEM, lo cual podría indicar que la nucleación fue más homogénea. Esto es consistente con el hecho de que este fenómeno comienza fijando el tamaño de cristalito para luego crecer alrededor de éste (maduración de Ostwald).

Las muestras 10EG y 10TM fueron descartadas para su análisis por SEM debido a que sus suspensiones resultaron muy inestables a temperatura ambiente, lo cual se constató con las medidas de DLS (Tabla 3.5). Esto permitió tener una idea del mayor tamaño de partícula o la gran aglomeración presente en las mismas. La cohesión entre los elementos es mayor a altos valores de pH, con lo cual la medida fue imposible de realizar debido a la gran inestabilidad de la suspensión reflejada en la sedimentación inmediata de los aglomerados. Debido a que este hecho podría dificultar y demorar el ingreso de calor hacia el centro del aglomerado y, de igual modo, el escape del gas formado en la descomposición del precursor; estas muestras no se sometieron al estudio por TGA/FTIR.

C.6. Análisis termogravimétrico (TGA) y estudio de la descomposición de los precursores

Se realizaron experimentos de TGA a las muestras W, 4EG y 4TM con el objeto de mejorar el entendimiento respecto a la eliminación de los precursores y obtener una temperatura óptima de calcinación.

En todas las muestras se pueden ver restos de agua y etanol en la primera pérdida de masa (Figura 3.18), lo cual es consistente con el hecho de que sus puntos de ebullición son menores a 100 °C. En la curva de análisis térmico diferencial (SDTA) aparece un pico exotérmico para todas las muestras alrededor de 55 °C. En ese rango, la desorción de agua es un proceso endotérmico y usual, por lo tanto, debería estar ocurriendo un fenómeno exotérmico que lo solapa. Esto puede ser causado por alguna reacción de combustión, promovida

por la superficie oxidativa de las nanopartículas de CeO_2 , como puede observarse en la eliminación progresiva de agentes estructurantes [18].

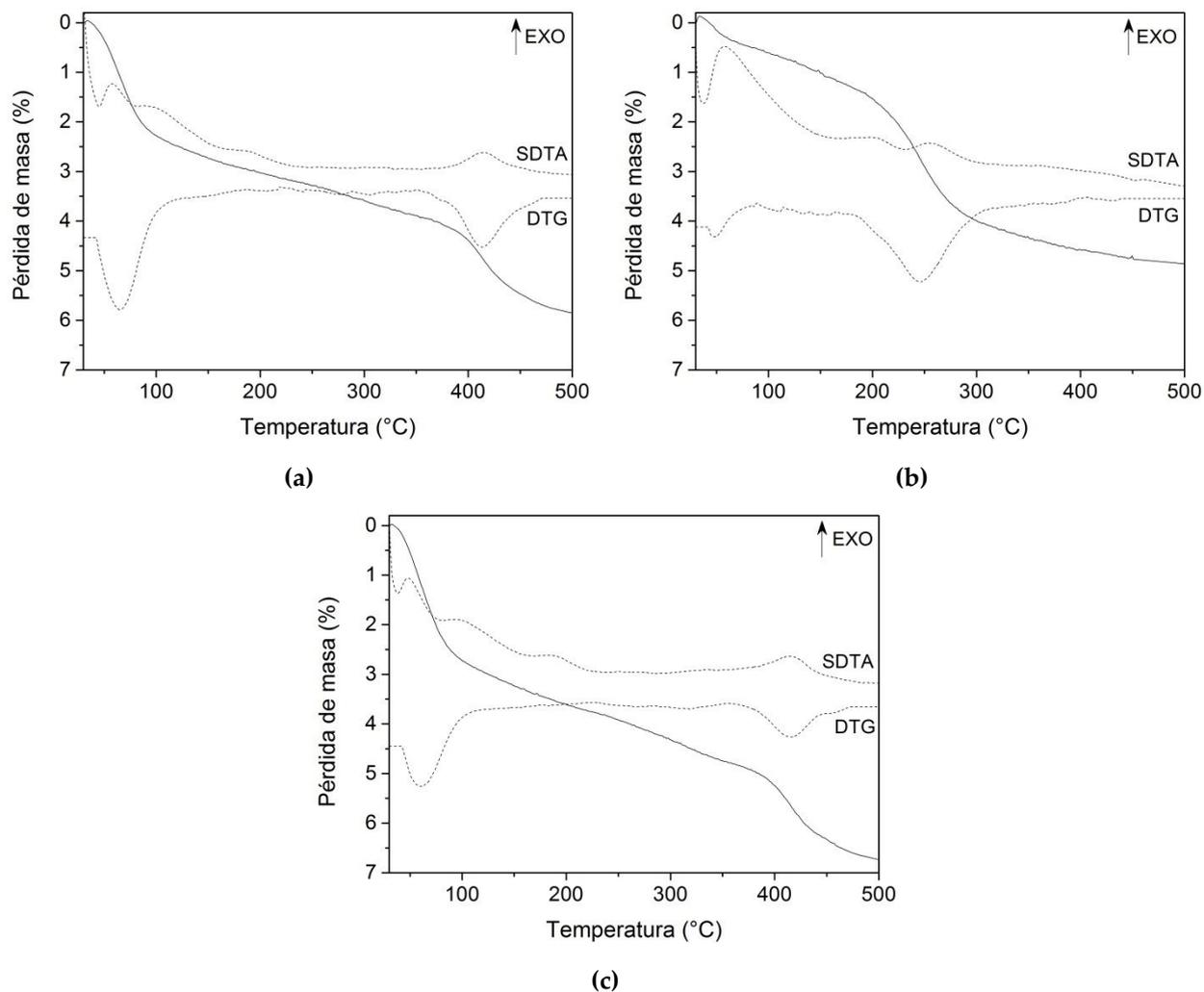
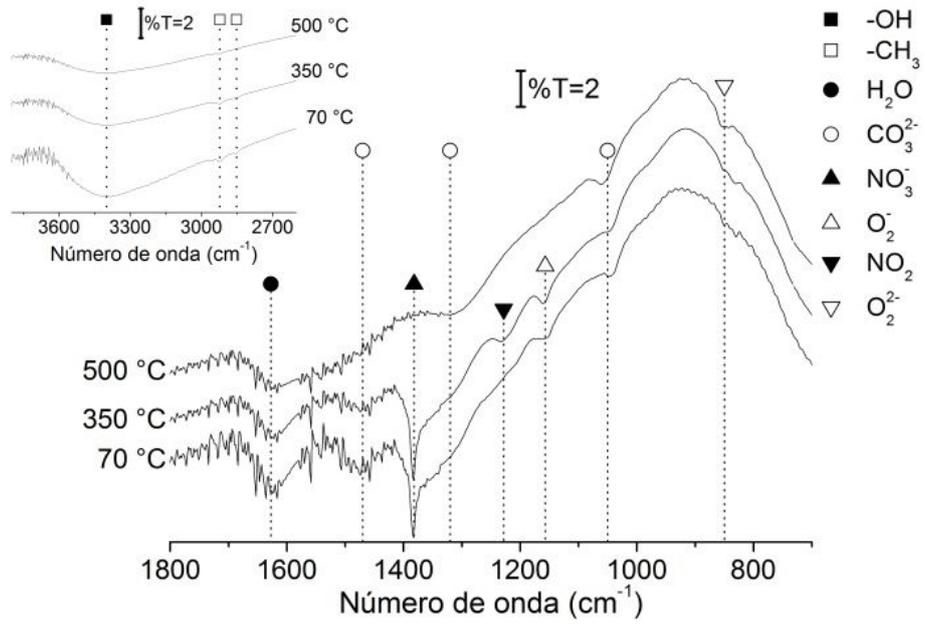
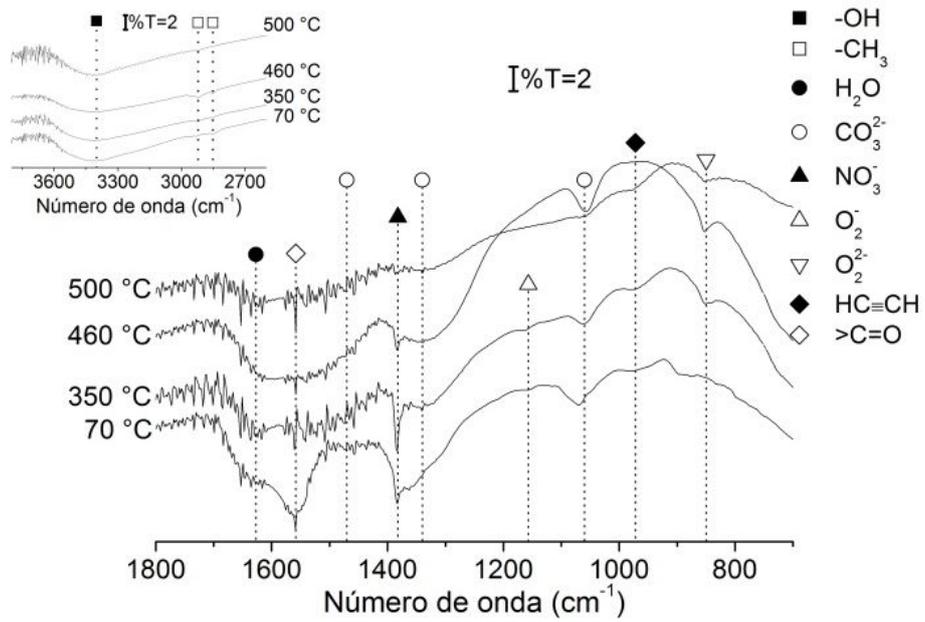


Figura 3.18. TGA/DTG/SDTA de las muestras analizadas. (a) W; (b) 4EG; (c) 4TM.

Para identificar las especies presentes que podrían brindar información adicional acerca de los procesos que ocurren en el TGA se realizó un análisis FTIR a las muestras para las temperaturas claves observadas en el mismo (Figura 3.19). La asignación de picos se muestra en la Tabla 3.6.



(a)



(b)

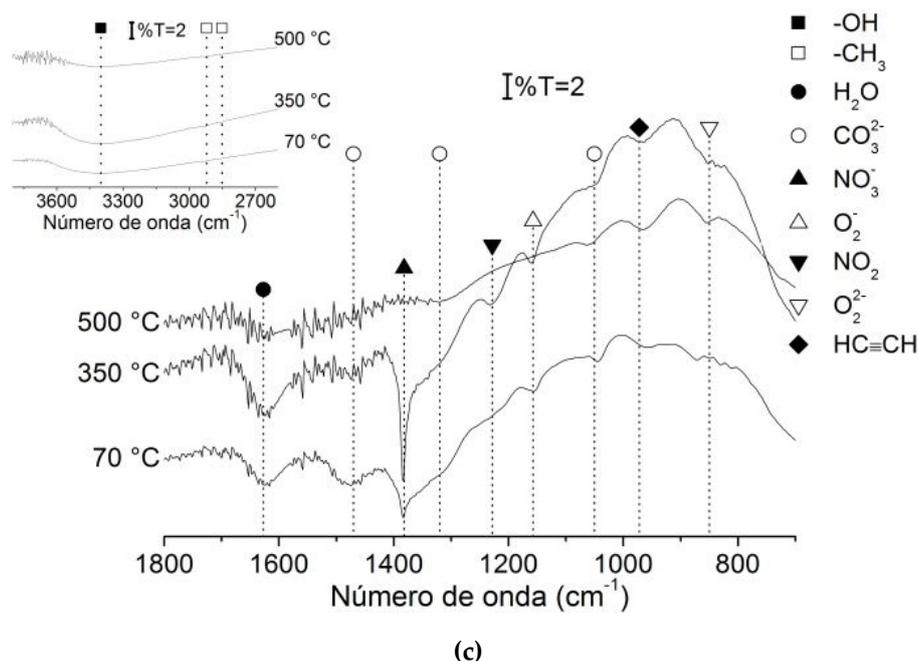


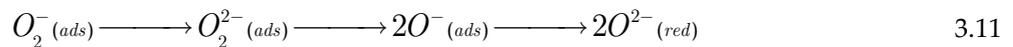
Figura 3.19. Espectros FTIR a diferentes temperaturas de calcinación para cada muestra. (a) W; (b) 4EG; (c) 4TM.

Tabla 3.6. Asignación de señales de FTIR para las muestras W, 4EG y 4TM.

Especies	Asignación (cm ⁻¹)	Referencia
—OH (superficial)	3400	[19]
—CH ₃	2922 2852	[20]
H ₂ O (fisisorbida)	1627	[21]
Ácido carboxílico (-OOC—COO-)	1558	[22]
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{—Ce—} \end{array}$	1470 (poli)/≈1500 (mono) 1340 1060	[19, 21]
(carbonato monodentado/polidentado)		
O ₂ ⁻ (superóxido)	1157	[19, 21]
NO ₃ ⁻ (libre)	1382	[23]
$\begin{array}{c} \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{—Ce—} \quad \text{Ce—} \end{array}$	1228	[23]
(nitrito bidentado tipo puente)		
O ₂ ²⁻ (peróxido)	850	[21]
HC≡CH (di-σ/π-acetileno o di-σ/π-vinilideno)	972	[24]

En los espectros de FTIR de las muestras secadas a 70 °C (Figura 3.19) los picos asignados a los grupos $-\text{CH}_3$ [20] indicarían la presencia de restos EtOH, EG o TMAH. La debilidad de estas señales y las similitudes entre los espectros a esta temperatura podrían evidenciar que, en el secado, los solventes se han descompuesto generando restos orgánicos, los cuales se oxidarían luego gracias a las especies superóxidos (O_2^-) características del CeO_2 observadas a 1157 cm^{-1} . Esta reacción exotérmica explicaría el pico positivo que se observa en el SDTA para W, 4EG y 4TM (Figura 3.18) para la primera pérdida de masa.

En todas las muestras pueden observarse dos fenómenos cuando se eleva la temperatura. El primero es la desorción de los carbonatos polidentados (1470 cm^{-1}). Sólo las especies monodentadas ($\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$) permanecen adsorbidas, incluso a 500 °C como puede verse por FTIR (Figura 3.19). El otro fenómeno es la conversión de las especies superóxido (O_2^-) en peróxido (O_2^{2-}). Está reportado que aquellas no son estables a temperatura ambiente o luego de un calentamiento moderado (100 °C) bajo atmósfera de O_2 [19]. Esto puede corroborarse con la desaparición progresiva del pico asignado a la primera especie (1157 cm^{-1}) a la vez que se incrementa la intensidad de la señal a 883 cm^{-1} . Esta reacción puede expresarse de la siguiente forma de acuerdo con la literatura [19, 25]:



Estudios previos [19, 21] han reportado que los peróxidos sólo pueden observarse en muestras de CeO_2 reducidas por H_2 , lo que sugeriría una mayor cantidad de defectos estructurales, provocando una mayor adsorción de O_2 .

La señal a 972 cm^{-1} podría asignarse a la adsorción de acetileno. Estas especies aparecerían con la descomposición de los aditivos debido a que esta señal no está presente en la muestra W. Según lo reportado en la literatura [24], existen dos formas probables de adsorción asignables a este pico (Figura 3.20): di- σ/π -acetileno (3.000 , 1.300 y 970 cm^{-1}) o di- σ/π -vinilideno (3.000 , 1.450 y 970 cm^{-1}). Esto implicaría que restos de materia orgánica permanecerían luego de la calcinación; sin embargo, el pico a 972 cm^{-1} en la muestra 4EG a 500 °C prácticamente desaparece, indicando que la remoción es casi completa.

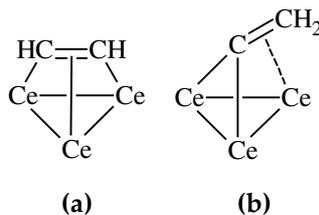


Figura 3.20. Formas de adsorción del acetileno. (a) Di- σ/π -acetileno; (b) di- σ/π -vinilideno.

C.6.1. Muestras W y 4TM

Las muestras W y 4TM exhibieron pérdidas de peso similares, las cuales fueron mayores que para la 4EG entre 30 y 100 °C. Esto significaría que la cantidad residual de TMAH es despreciable, ya que su descomposición ocurre principalmente a 134 °C (el 98 % se descompone por debajo de 200 °C) [26] y su presencia no se observa en el TGA ni en el espectro de FTIR (grupos $\text{CH}_3\text{-N}$ o NH_4^+). En estas muestras, la presencia de moléculas de NO_2 adsorbidas tipo puente a 350 °C (Figura 3.19a y c) indicarían la descomposición parcial de NO_3^- que comienza por encima de los 70 °C [23]. Sin embargo, esta reacción es endotérmica (111,1 kJ/mol [27]), con lo que la combustión de los restos de solventes (EtOH por ej.) o la descomposición de las sales orgánicas, podrían proveer el calor necesario para evaporar el agua y comenzar la eliminación de los NO_3^- (> 350 °C), como se mencionó anteriormente para el pico a 70 °C.

C.6.2. Muestra 4EG

La primera pérdida de peso es mínima en esta muestra, tal vez debido al hecho de que el EG en la solución incrementa el punto de ebullición del agua y, consecuentemente, su temperatura de desorción. Para confirmar esto, se realizó un TGA/DTG/SDTA a una solución de EG/ H_2O (70 %V) adsorbida en una matriz inerte de sílice amorfa (Figura 3.21). El análisis se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que para las muestras anteriores. En la figura sólo se muestra la pérdida de peso hasta 300 °C, ya que a 200 °C se alcanzó el 100 %. Aproximadamente a 110 °C se observó un pico endotérmico, evidenciando el aumento de la temperatura de desorción del agua. Otro pico a 180 °C se asignó al punto de ebullición del EG (195 °C).

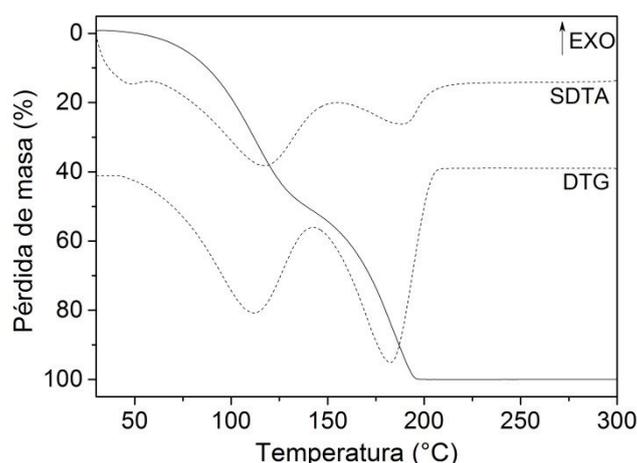


Figura 3.21. TGA/DTG/SDTA de una solución EG/ H_2O (70 %V) sobre sílice amorfa.

La presencia de grupos carbonilos a 1.558 cm^{-1} (Figura 3.19b) evidencia la oxidación del EG a ácido oxálico en el secado [28]. Más aun, las señales de FTIR pertenecen a la especie oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) de acuerdo con la literatura [22] (la señal a 1.305 cm^{-1} se solapa con la de las especies carbonatos). En el proceso de síntesis la

disminución del pH (alta $[H^+]$) luego del envejecimiento provocaría que la superficie de la partícula se volviera positiva [29] (Sección E.3), facilitando la adsorción de especies cargadas negativamente y consecuentemente su oxidación en los procesos posteriores de secado y calcinación. Esta carga superficial se evidenció en los aglomerados más chicos (reportados en la Tabla 3.5) generados por las fuerzas repulsivas de las especies H^+ . La desaparición gradual de la señal de las especies carbonilos indicaría que la combustión de algunas estructuras poliméricas de ácido oxálico podría ser la responsable de la pérdida de peso en temperaturas cercanas a los $250\text{ }^\circ\text{C}$ [28] (Figura 3.18b)

Las señales de NO_2 no aparecen en el espectro FTIR de esta muestra, indicando que la descomposición de NO_3^- produciría N_2 a través de la materia orgánica residual (reacción exotérmica), la cual es mayor en esta muestra debido a las estructuras tipo poliméricas del ácido oxálico.

La aparición de señales de especies superóxido (O_2^-) puede ser explicada de la misma forma que para la muestra 4TM. Los aditivos presentes (EG o TMAH) pueden dificultar el ingreso de O_2 en la síntesis generando una oxidación incompleta y la presencia de una mayor cantidad de Ce^{+3} superficial, lo cual trae aparejado una mayor cantidad de vacancias de oxígeno.

C.6.3. Conclusiones del análisis TGA/FTIR

En general, la incorporación de aditivos permitiría una mayor reducción del tamaño de cristalito y una distribución de tamaños más estrecha. Sin embargo, los restos de TMAH o solventes como el EG o EtOH podrían disminuir la cantidad de sitios activos disponibles (vacancias de oxígeno) debido a su adsorción en estos. Los nitratos y la materia orgánica pueden ser eliminados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, como mínimo, lo cual puede comprobarse por la ausencia de señales de grupos metilo en los espectros FTIR de las muestras. Por otro lado, el tratamiento térmico a esta temperatura inevitablemente incrementará el tamaño de cristalito [30], pero como se mencionó anteriormente, no afecta las propiedades oxidativas del CeO_2 . Este hecho es clave, ya que la principal propiedad de este óxido es su capacidad de actuar como almacenador de oxígeno.

Así, la temperatura de calcinación que se utilizó se fijó en $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h, con una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La rampa, menor que la utilizada en el TGA, se debe a que se prefirió utilizar bajas velocidades para asegurar una buena distribución de temperatura en el lecho.

D : COPrOx en las nanopartículas de CeO₂

D.1. Efecto del método de síntesis

Las tres muestras analizadas por TGA y FTIR (W, 4EG y 4TM) y una suspensión comercial de CeO₂ marca Nyacol® se sometieron a la reacción de COPrOx, donde se pretende oxidar preferencialmente el CO en una corriente rica en H₂. La muestra comercial, denominada de aquí en adelante Nyacol, fue secada a 130 °C hasta evaporación completa de los solventes (ver Capítulo 2).

Las cuatro muestras fueron calcinadas en flujo de aire (\approx 100 mL/min) con las condiciones seleccionadas de acuerdo a los resultados mostrados anteriormente (Figura 2.1). De esta forma, las muestras sólo contuvieron cantidades despreciables de restos orgánicos (como acetileno o carbonatos).

La Tabla 3.7 muestra los tamaños calculados por XRD para los catalizadores a 70 °C y luego de la reacción (calcinados previamente). El incremento de este parámetro se debe al tratamiento térmico, que provoca un acomodamiento atómico inducido por el calor. Este efecto se discutirá con mayor profundidad en la Sección D.2.

Tabla 3.7. Tamaños característicos de las NP's de CeO₂ y su desempeño catalítico en la reacción de COPrOx.

Muestra	XRD a 70 °C (cristalito, nm)	XRD a 500 °C (cristalito, nm)	T _{50%} (°C)	S _{50%} (%)
W	7,8	9,5	322	48
Nyacol	4,4	8,3	267	70
4TM	6,9	7,0	220	63
4EG	6,1	7,8	209	86

Los resultados de las evaluaciones catalíticas se reportan en la Figura 3.22 y los valores relevantes de las mismas, como la Temperatura (T_{50%}) y la Selectividad (S_{50%}) para $x_{CO} = 50\%$, se recopilaron en la Tabla 3.7. La muestra 4EG presentó la mayor conversión de CO (93 %) a la menor temperatura (275 °C) (Figura 3.22a). La 4TM, convirtió una menor cantidad de CO (72 %) para el mismo valor. Respecto de la selectividad del O₂ hacia la formación de CO₂ se puede afirmar, debido a la similitud entre las curvas de conversión de ambas muestras, que fue mayor para la 4EG (Figura 3.22b). La muestra comercial de Nyacol® mostró conversiones menores que las dos anteriores, pero mayores que la W.

Es interesante notar que el tamaño de cristalito no parece estar relacionado con los resultados de actividad y/o selectividad obtenidos. Para dimensiones similares (4TM y 4G, 4EG-Ce500) la cantidad de CO convertido a una temperatura determinada varía considerablemente. Incluso, el tamaño de cristalito de Nyacol fue el menor de todos y no presentó una mayor conversión. Entonces, la diferencia de actividad observada podría deberse a la cantidad de materia orgánica presente en cada catalizador. Por ejemplo, la suspensión comercial al 20 % posee una densidad y viscosidad relativas de 1,22 y 10; respectivamente, lo que permite asumir que contiene una importante cantidad de estabilizantes orgánicos. Éstos, producirían depósitos de carbón que disminuirían la cantidad de vacancias disponibles del CeO₂. Sin embargo, no siendo el caso de la muestra W, la misma presenta la menor capacidad de conversión de CO (ver Sección D.1.1).

La selectividad hacia CO₂ no puede compararse entre las muestras W, Nyacol y 4EG o 4TM, ya que las curvas de conversión son muy distintas. Por ej., una selectividad de 79,3 % para la W a 250 °C se debe a que su conversión de CO es muy baja (17,9 %). Sin embargo, a esa temperatura la 4EG ya eliminó el 88,8 % del CO inicial, por lo tanto, es de esperar que su selectividad sea menor (63,2 %). Con el fin de mejorar la comparación entre las distintas muestras suele realizarse una curva de selectividad hacia CO₂ versus conversión de CO (Figura 3.23). Así, el desempeño catalítico mejora en la serie: W < 4TM < Nyacol < 4EG.

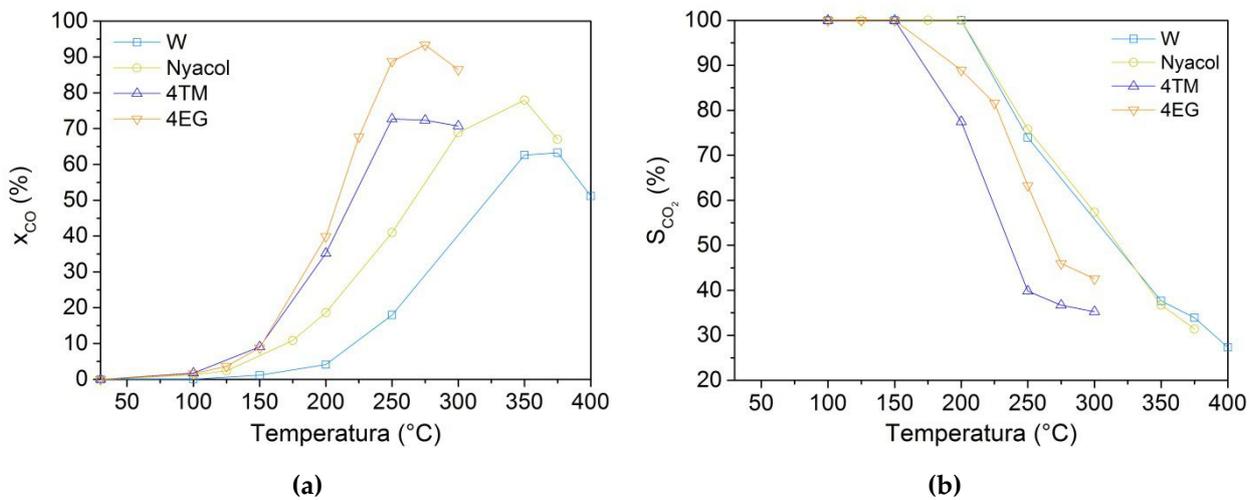


Figura 3.22. COPrOx sobre CeO₂ preparado por diferentes métodos. (a) Conversión de CO (x_{CO}); (b) Selectividad del O₂ hacia CO₂ (S_{CO_2})

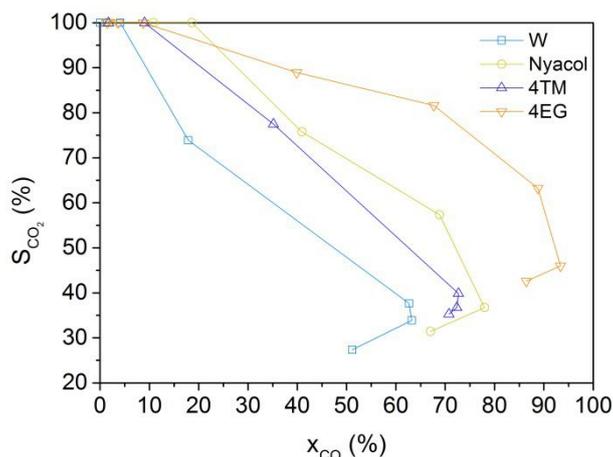


Figura 3.23. Selectividad hacia CO₂ versus la conversión de CO para los distintos CeO₂.

D.1.1. Conclusiones acerca del método de preparación

La comparación entre las muestras 4EG, 4TM y W muestra que el mejor desempeño catalítico de la primera se debe probablemente a la eliminación de nitratos y restos orgánicos a menor temperatura y de un modo más limpio (produciendo N₂) y/o a la formación de especies peróxido y superóxido (Figura 3.19b) en la superficie. Por lo tanto, esta muestra se sometió a un análisis más profundo, estudiando el efecto de la temperatura de pretratamiento sobre la conversión de CO y la selectividad a CO₂.

D.2. Desempeño en la COPrOx para las muestras preparadas con EG: influencia de los restos orgánicos

Se preparó un nuevo lote de CeO₂ nanométrico en las mismas condiciones utilizadas para la muestra 4EG. Se obtuvo una reproducibilidad aceptable en cuanto al tamaño de partícula. El rendimiento fue de 62,9 %, similar al obtenido en el lote que incluye a la muestra 4EG (lote naranja de las Tablas 3.4 y 3.5). El tamaño de cristalito a 70 °C para esta síntesis fue de 5,2 nm; un poco menor al del polvo preparado anteriormente (6,1 nm). Esto se debe probablemente a las pequeñas diferencias en el caudal de la bomba jeringa, lo cual induce algunos cambios en la cinética de la precipitación, por ej., disminuyendo el envejecimiento de Ostwald. El polvo obtenido se dividió en cinco alícuotas, de las cuales cuatro fueron pretratadas en flujo de aire a distintas temperaturas antes de someterlas a reacción siguiendo el procedimiento indicado en la Figura 2.1. Los valores seleccionados fueron: 70 (sin pretratamiento), 150, 350, 450 y 500 °C; basados en los TGA/SDTA y FTIR (Figura

3.18b y Figura 3.19b) de la muestra 4EG. Así, los sólidos obtenidos se denominaron como: **4EG-Ce70**, **4EG-Ce150**, **4EG-Ce350**, **4EG-Ce450** y **4EG-Ce500**[§].

Los resultados para la COPrOx siguieron la tendencia esperada. La Figura 3.24 muestra que los perfiles de conversión de CO se desplazan hacia la izquierda con el incremento de la temperatura de pretratamiento ($T_{\text{pretratamiento}}$). La figura inserta pone en evidencia que, para las muestras pretratadas entre 150 y 450 °C, la conversión del 50 % del CO inicial se produce casi al mismo valor de temperatura (≈ 220 °C) y cae para la 4EG-Ce500 (184 °C). Es interesante resaltar que, si bien se observa un menor valor de conversión de CO máximo para la calcinada a 500 °C (84,7 %), la variación entre los máximos para las diferentes muestras es baja (rango ≈ 8 %).

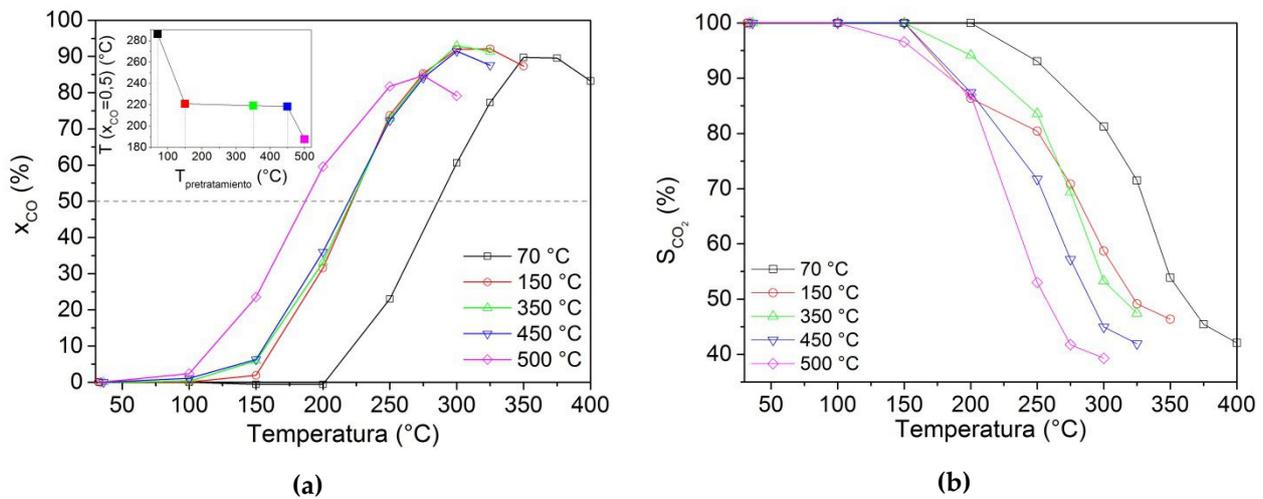


Figura 3.24. (a) Conversión de CO y (b) selectividad a CO₂ en la COPrOx para la muestra 4EG pretratada a diferentes temperaturas.

La Tabla 3.8 muestra que las selectividades hacia CO₂ para $x_{CO} = 50$ % fueron muy similares sin importar la temperatura de pretratamiento (70, 450 y 500 °C). Por otro lado, las medidas del área BET indicarían que los cambios en la actividad catalítica no se deberían a las diferencias en este parámetro. Por ejemplo, la muestra 4EG-Ce70 presenta una S_{BET} que es 71 % mayor que la 4EG-Ce450 y, sin embargo, la $T_{50\%}$ también lo es (Figura 3.24). Finalmente, el descenso del área superficial se condice con el incremento en el tamaño de cristalito observado después de la reacción (Tabla 3.7).

[§] La nomenclatura utilizada se explica más adelante en la Sección E, sólo que se hace necesario utilizarla en esta instancia para enfatizar la diferencia entre la muestra 4EG (lote naranja, Sección C) y la 4EG-Ce que se sintetizó en esta sección.

Tabla 3.8. Desempeño en la COPrOx y superficie BET para las muestras 4EG-Ce70, 450 y 500.

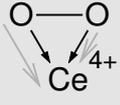
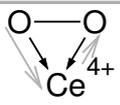
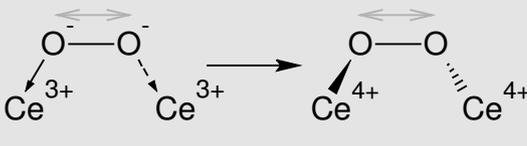
Muestra	T _{50%} (°C)	S _{50%} (%)	S _{BET} (m ² /g)
4EG-Ce70	286	85	89,3
4EG-Ce450	218	81	63,3
4EG-Ce500	184	89	67,7

D.2.1. LRS

Continuando con el estudio del efecto de la temperatura de pretratamiento, se realizaron medidas de LRS en las muestras pretratadas a 70, 450 y 500 °C. La asignación de picos se basó en el trabajo de V. V. Pushkarev *et al.* [25] (Tabla 3.9).

 Tabla 3.9. Asignación de señales Raman para el CeO₂ y las especies de O₂.

Especie	Asignación	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)
Red cristalina del CeO₂	Simetría F _{2g} (grupo espacial O _h)	465
	Mezcla entre simetrías A _{1g} , E _g y F _{2g} (señales muy débiles)	207, 250, 428, 578 y 1174
O=O (O₂)	Fisorción	1551
O[•]-O⁻ (O₂⁻)	η^1	357
		1127
	Planar tipo puente	1135

$\text{O}^- - \text{O}^-$ (O_2^{2-})	η^2		340
			538
No planar tipo puente		Aislado	831
		Lineal ^(a)	860
		Triangular ^(a)	877

^(a) Ver Figura 3.25.

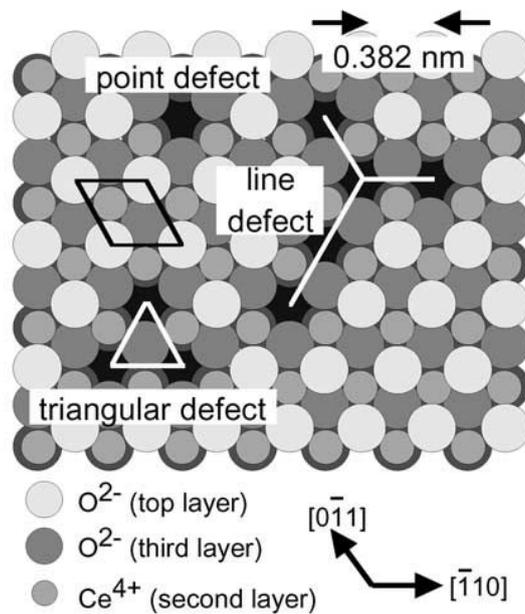


Figura 3.25. Defectos superficiales del CeO_2 : sitios de adsorción de los peróxidos.

Fuente: K.-i. Fukui et al. [31]

Los espectros para los óxidos 4EG-Ce70, 450 y 500 (Figura 3.26) mostraron que el aumento de la temperatura de pretratamiento, incrementa las señales que corresponden a las especies superóxido y peróxido como consecuencia de la adsorción de O_2 (ec. 3.12) en las vacancias superficiales originadas por los defectos en la red del cerio (Ce^{+3}). Esto se ve reflejado en el mayor ancho del pico principal a 465 cm^{-1} [η^2 (O_2^{2-}) y η^1 (O_2^- , $\text{O}-\text{O}$)] y en la señal más ancha e intensa para la adsorción no planar tipo puente de los peróxidos (zoom de la Figura 3.26) que exhibe la muestra 4EG-Ce500. El aumento de estas especies puede ser una consecuencia de la limpieza superficial provocada por la eliminación de los residuos luego de la calcinación. Más aun, en las muestras tratadas a altas temperaturas, el mayor tiempo de contacto con el flujo de aire y las mayores distancias interplanares (aumento del tamaño de cristalito [32-34]), permiten incorporar una mayor cantidad de O_2 en la red cristalina del CeO_2 .

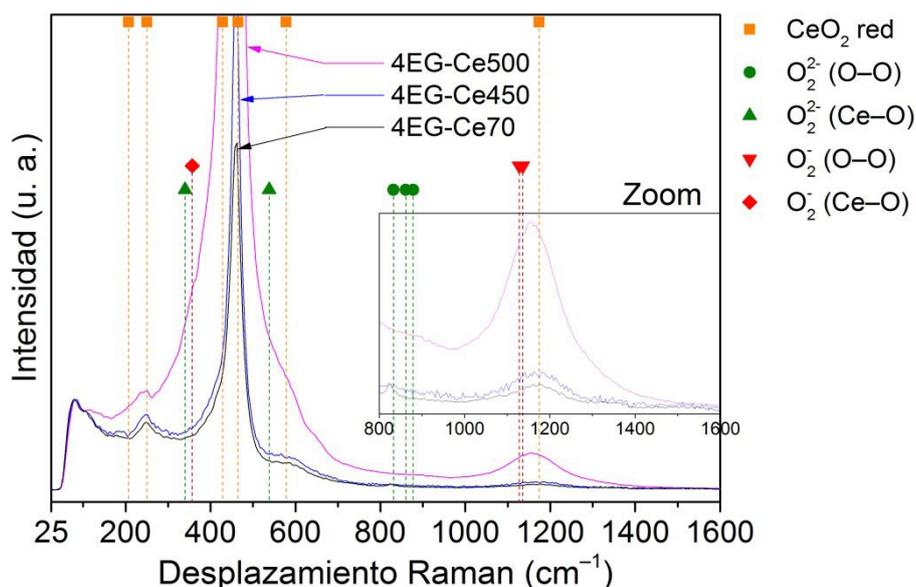


Figura 3.26. Espectros de láser Raman para las muestras 4EG pretratadas a diferentes temperaturas.

D.2.2. XPS

El estudio de las especies superficiales para los soportes luego de reacción se analizó por XPS para mejorar el entendimiento acerca de los defectos del CeO_2 , las especies oxigenadas (O_2^- y O_2^{2-}) y la cantidad de material carbonoso. Las medidas se realizaron a las muestras pretratadas a 70, 450 y 500 °C. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de las áreas integradas (Figura 3.27).

Tabla 3.10. Áreas integradas del análisis por XPS para las muestras pretratadas a 70, 450 y 500 °C.

Muestra	O-C=O/Ce	O _{total} /Ce	O _{II} /Ce	O _{III} /Ce	Ce ⁴⁺ /Ce	δ (CeO_δ)	T _{50%} (°C)
4EG-Ce70	0,65	4,40	1,14	0,72	0,71	1,85	286
4EG-Ce450	0,58	4,19	1,16	0,60	0,69	1,84	218
4EG-Ce500	0,83	3,78	0,99	0,17	0,69	1,84	184

Debido a que las medidas se realizaron luego de la reacción la comparación deberá tener en cuenta la temperatura final a la que fue sometida la muestra. La proporción superficial de oxígeno orgánico (C=O, C-O-C, etc.) representada por el parámetro $\text{O}_{\text{III}}/\text{Ce}$, es menor cuanto mayor es la temperatura de pretratamiento. La muestra 4EG-Ce70 llegó hasta 400 °C en reacción (más alta que las otras dos, Figura 3.24a) e igualmente presentó el mayor contenido de este tipo de oxígeno, lo cual indicaría que las impurezas orgánicas que no se eliminaron en la calcinación (observadas por FTIR y TGA en las secciones anteriores), no se remueven luego de la reacción, lo que explicaría por qué resultó menos activo. Probablemente la pequeña diferencia en este tipo de oxígeno entre esta muestra y la 4EG-Ce450, sumado a la menor cantidad de carbonatos de esta última;

expliquen la menor $T_{50\%}$ [33]. La 4EG-Ce500, si bien mostró mayor cantidad de carbonatos, también mostró una gran diferencia en el O_{III} , el cual habría sido eliminado en la calcinación. Esto, sumado a la menor cantidad de oxígeno tipo O_{II} , permite deducir que la calcinación ejerce un efecto de limpieza superficial de las especies oxigenadas que están fuertemente adsorbidas, ya que no parecen desorberse en la cámara de UHV del XPS.

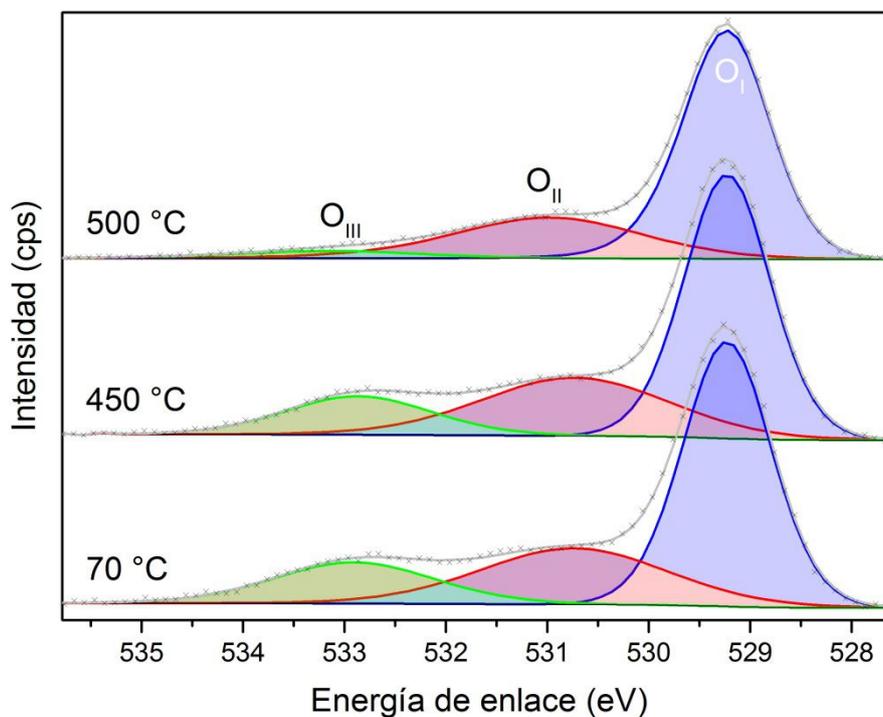


Figura 3.27. Región del O 1s de la muestra 4EG pretratada a distintas temperaturas.

D.2.3. Conclusiones acerca de la temperatura de pretratamiento

Las especies presentes en las NP's de CeO_2 sintetizadas con EG, luego de pretratarlas a distintas temperaturas (70, 150, 350, 450 y 500 °C), se estudiaron mediante FTIR, LRS y XPS. Se observó que mientras menos severo sea el pretratamiento, mayor cantidad de restos orgánicos quedan adheridos en las NP's, tanto en su superficie (XPS) como en su seno (FTIR, LRS); lo cual se traduce en una menor capacidad para convertir el CO durante los test de reacción. Nuevamente, parecería ser que una temperatura de calcinación de 500 °C es la adecuada para obtener NP's de CeO_2 con la mayor cantidad de sitios activos disponibles para la COPrOx.

E :. Optimización de la síntesis de NP's de CeO_2 con EG

Los estudios realizados en las Secciones C y D permitieron elaborar el primer protocolo de síntesis definitivo que se encuentra en el Capítulo 2 (Sección B.1.2). De aquí en adelante, todas las síntesis se realizaron disminuyendo el volumen de las soluciones empleadas, pero manteniendo la relación precursor/base. Así, se

utilizaron 25 mL de la solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en EG (70 %V) y 12,5 mL de NH_4OH . Adicionalmente, las centrifugaciones se pudieron realizar a mayor velocidad (mín. 12.000 rpm) debido a la disponibilidad de una ultracentrífuga.

El objetivo que se planteó en este apartado fue la optimización de este protocolo de síntesis, el cual permitió obtener NP's de CeO_2 con tamaños cercanos a los 7 nm, con eliminación de los nitratos a baja temperatura y de forma limpia, activas en la COPrOx, pero con bajo rendimiento en cuanto a la cantidad de sólidos que se obtiene en la síntesis. Por ello, se decidió realizar un estudio más profundo sobre la preparación para mejorar el entendimiento de los procesos involucrados y fundamentalmente aumentar el rendimiento.

A modo de facilitar la lectura, la nomenclatura de las muestras fue la siguiente:

V-XEGY-CeZZZ

- V**, es el caudal de la bomba jeringa en mL/min, en caso de que esté ausente es 1,5 mL/min.
- X**, representa el pH modificado en el paso anterior a la centrifugación:
 - 4
 - 10
 - F, es el pH al final de la síntesis, sin modificar
- Y**, indica la cantidad de horas en el envejecimiento. Si no aparece este valor, significa que se envejeció por 24 h (síntesis original).
- ZZZ**, es la temperatura a la cual se realizó el tratamiento térmico (secado o calcinación). Cuando este valor no aparece es porque se refiere a la suspensión, la cual no ha sido sometida a este proceso.

E.1. Caudal de la bomba jeringa

Se decidió comprobar si las pequeñas variaciones en el caudal de la bomba jeringa afectaban al tamaño y/o rendimiento de la síntesis. Así, se llevaron a cabo tres síntesis con caudales de: **1,5; 1,7 y 2,0 mL/min** siguiendo el procedimiento de la Sección B.1.2 (Capítulo 2).

Los cambios de color durante la reacción fueron los usuales: marrón oscuro, ámbar translúcido, amarillo claro (Figura 3.28).

Los **rendimientos** obtenidos fueron: **12,8; 34,2 y 8,5 %** para las muestras **1,5; 1,7 y 2,0-4EG-Ce70**.



Figura 3.28. Cambios de color típicos de la síntesis de CeO₂ con EG.

E.1.1. DLS

Las medidas de DLS se efectuaron sobre las suspensiones al final de la síntesis y los sobrenadantes de la primera y la tercera centrifugación. Estas medidas se realizaron en el equipo Brookhaven de Zaragoza, el cual permitió obtener con detalle los diámetros y distribuciones de tamaño de las NP's suspendidas (Capítulo 2). Las medidas que se muestran en la Tabla 3.11 son aquellas que presentaron una relación de línea de base > 80 %. Es de destacar que el equipo mencionado sólo permite medir por encima de 3 nm, por ello es que los valores menores a este se muestran sólo a fines informativos, ya que carecen de exactitud.

Tabla 3.11. Tamaños medidos por DLS para las muestras sintetizadas con diferentes caudales de agregado de la bomba jeringa.

Muestra	Diámetro promedio	1,5-4EG-Ce	1,7-4EG-Ce	2,0-4EG-Ce
Suspensión	Número	ND ^(a)	ND ^(a)	6,4
	Efectivo			13,4
Sobrenadante de la 1ª centrifugación	Número	0,5	2,1	1,2
	Efectivo	6,1	34,8	32,0
Sobrenadante de la 3ª centrifugación	Número	1,0	0,5	0,9
	Efectivo	6,9	8,0	6,4

^(a) La suspensión no logró la estabilidad suficiente para efectuar una medida fiable.

La muestra 1,5-4EG-Ce es la que menor dispersión presentó en los sobrenadantes de las centrifugaciones, incluso entre los valores de estos. La que se sintetizó con un caudal de 2 mL/min fue la única que presentó una buena estabilidad para efectuar la medida. Esto mostraría una suspensión más estable, también reflejada por su bajo rendimiento en sólidos.

El diámetro promedio en número, que informa acerca del tamaño más frecuente, permitió confirmar la mejora obtenida debida a la utilización de la ultracentrífuga (Sección 0).

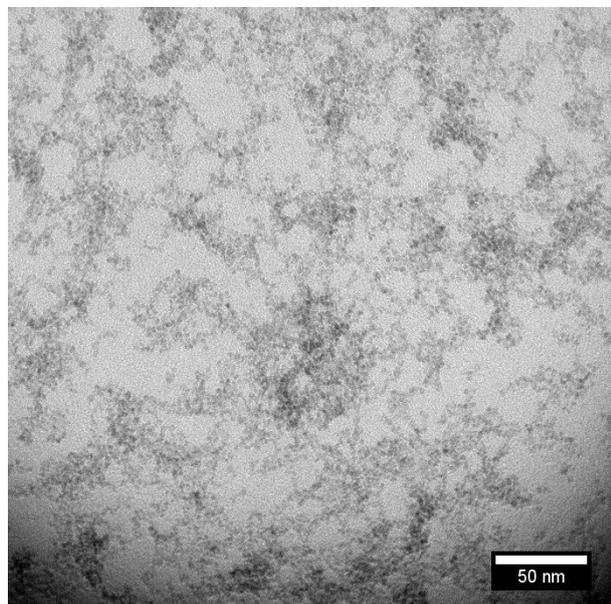
Adicionalmente se midió el pH de los sobrenadantes para evaluar su influencia en la estabilidad relativa de los mismos. En la Tabla 3.12 puede verse que este parámetro fue muy similar para las tres muestras, con lo que no resultó significativo en el análisis.

Tabla 3.12. pH's de los sobrenadantes obtenidos luego de centrifugar.

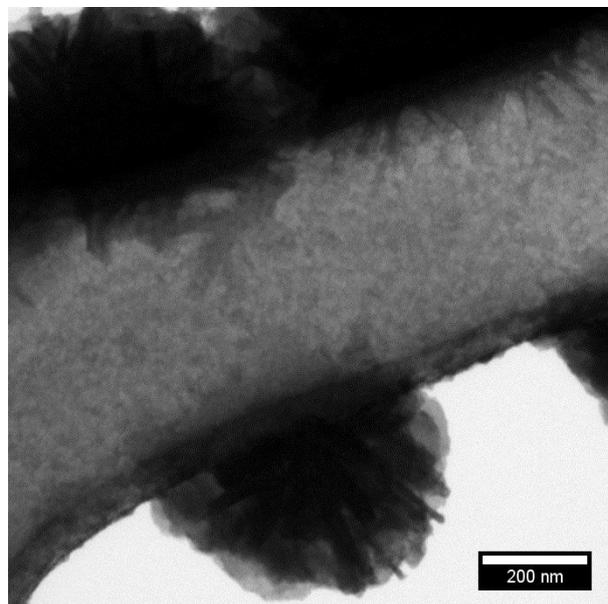
Muestra	1ª centrifugación	3ª centrifugación
1,5-4EG-Ce	5,20	4,55
1,7-4EG-Ce	5,57	4,60
2,0-4EG-Ce	5,27	4,58

E.1.2. TEM

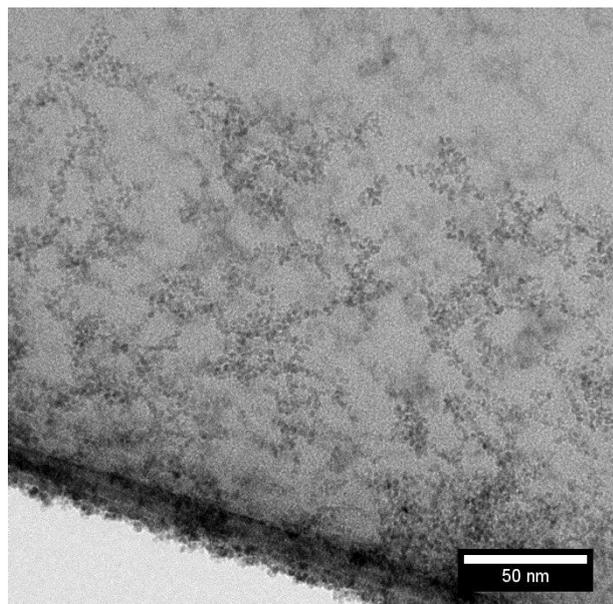
Se obtuvieron imágenes de TEM para los sólidos obtenidos utilizando los tres caudales analizados y los sobrenadantes de la 3ª centrifugación (Figura 3.29).



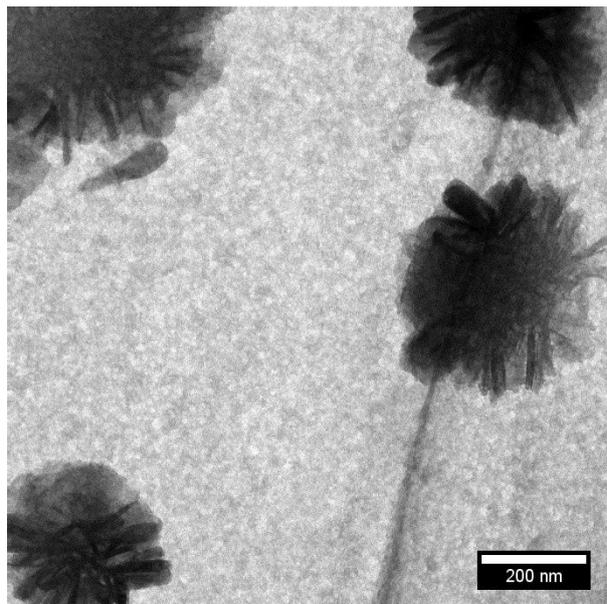
1,5-4EG-Ce



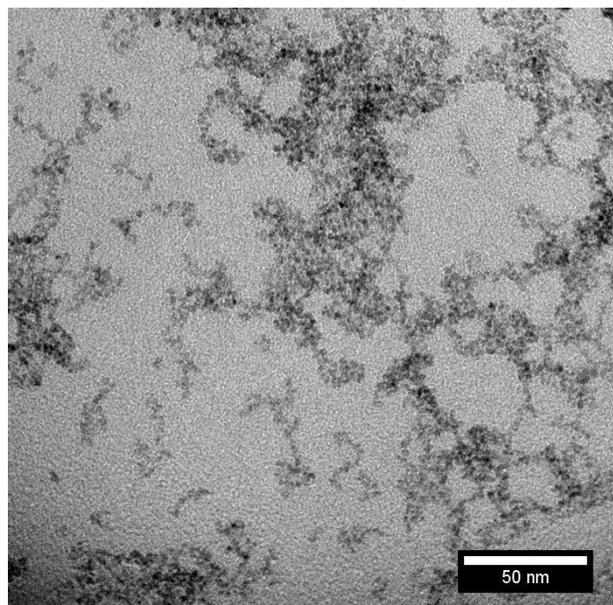
1,5-4EG-Ce (3ª centrifugación)



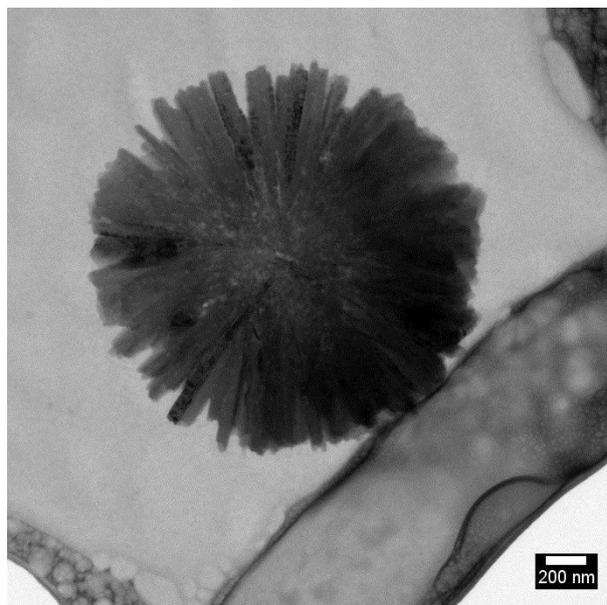
1,7-4EG-Ce



1,7-4EG-Ce (3ª centrifugación)



2,0-4EG-Ce



2,0-4EG-Ce (3ª centrifugación)

Figura 3.29. Imágenes de TEM para las muestras sintetizadas con caudales de agregado de: 1,5; 1,7 y 2,0 mL/min.

Los tamaños de partículas medidos para los sólidos fueron de 2,1 ($\pm 0,6$); 1,65 ($\pm 0,4$) y 1,65 ($\pm 0,5$) para las muestras 1,5; 1,7 y 2,0-4EG-Ce, respectivamente. En los sobrenadantes se observaron formaciones cristalinas tipo aglomerados esféricos de bastones (Figura 3.29) que podrían ser $\text{Ce}(\text{OH})_3$ sin oxidar [11].

E.1.3. Conclusiones acerca del caudal de agregado

Debido a que no se observaron diferencias significativas en los análisis efectuados, no existió una razón de peso para realizar la elección. Se prefirió utilizar **1,5 mL/min** debido a que, dentro de la semejanza

en los tamaños de partícula obtenidos, mostraría una distribución más estrecha en las medidas de DLS para los sobrenadantes.

E.2. Tiempo de envejecimiento

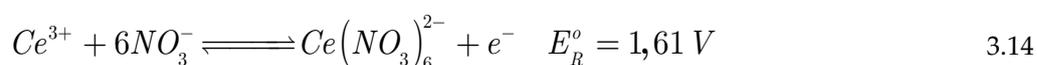
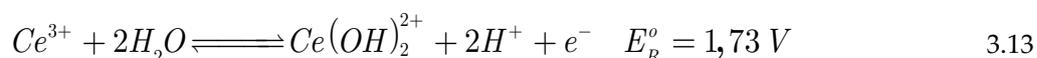
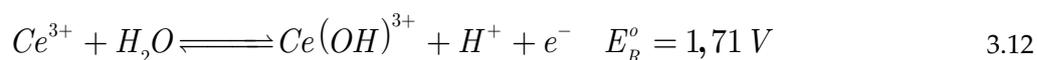
El conocimiento del punto final de la reacción tuvo como objetivo disminuir el tiempo de síntesis. Además, un menor período de envejecimiento prevendría la maduración de Ostwald. El análisis se efectuó mediante la observación directa de los cambios de color que presenta la reacción. La síntesis se realizó con el caudal seleccionado en el paso anterior: 1,5 mL/min.

Los cambios de color reportados en la literatura son los que se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Cambios de color típicos en la síntesis de NP's de CeO₂.

Referencia	Cambios		
	Inicial	Intermedio	Final
H.-I. Chen <i>et al.</i> [10]	Ligeramente amarillo	Lila	Amarillo claro
H.-I. Chen <i>et al.</i> [8]	Blanco	Lila	Amarillo claro
M. Yan <i>et al.</i> [7]	Rojo claro	Lila	Amarillo brillante
D. V. Pinjari <i>et al.</i> [35]	Amarillo pálido	No reportado	Amarillo claro
B. Djuričić <i>et al.</i> [9]	Amarillo pálido	No reportado	Amarillo claro

En nuestra preparación, los colores que se observan son: marrón oscuro, lila, ámbar transparente y amarillo claro (Figura 3.28). El último color corresponde al [CeO₂(H₂O)_{2-n}] en suspensión [9], mientras que el blanquecino o amarillo pálido es el Ce(OH)₃ (s), el cual existe comercialmente como un sólido de ese color. Sin embargo, la asignación se dificulta para los pasos intermedios. B. Djuričić *et al.* [9] reportaron que cuando se utiliza H₂O₂ como oxidante aparece un color naranja-amarillo transparente, lo cual se condice con los resultados obtenidos en la síntesis que se verá en la Sección E.3. Así, la oxidación del Ce³⁺ produciría una solución transparente, lo cual se correspondería con el color ámbar obtenido. Existen varias reacciones redox que podrían describir este efecto (3.13, 3.14 y 3.15).



El nitrato amónico de cerio $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ es una sal de color naranja fuerte que en solución acuosa vira al amarillo claro cuando se reduce. Este compuesto es muy utilizado en química orgánica como agente oxidante [36]. Por otro lado, A. Bumajdad *et al.* [37] sugirieron que el color lila se debe a la aparición de la especie óxido/hidróxido de Ce^{3+} . En las síntesis de NP's de CeO_2 por el método solvotermal, que se presentará en el Capítulo 5 (Sección B), también se obtuvieron suspensiones estables con este color. En este caso, el tipo de proceso implica la formación de NP's en un medio con baja concentración de O_2 , ya que todo el gas que se encuentra disponible para reaccionar es el disuelto y el presente en el espacio entre el nivel de líquido y la tapa del autoclave. Por todo esto, es que este color podría deberse a la presencia de alguna especie oxidada intermedia entre el Ce^{3+} y el Ce^{4+} o incluso por la presencia de Ce_2O_3 no estequiométrico, que podría presentar relación con la especie «óxido/hidróxido de Ce^{3+} » reportada [37].

En la síntesis efectuada los cambios de color se siguieron por inspección visual, hasta que se observó el amarillo claro típico del CeO_2 suspendido (Figura 3.30). De esta forma se obtuvo que desde la primer foto (finalizado el agregado con la bomba jeringa) hasta la aparición del color deseado trascurrieron más de 12 h. Por ello se decidió tomar 13 h como el tiempo óptimo donde la reacción parecería completarse.

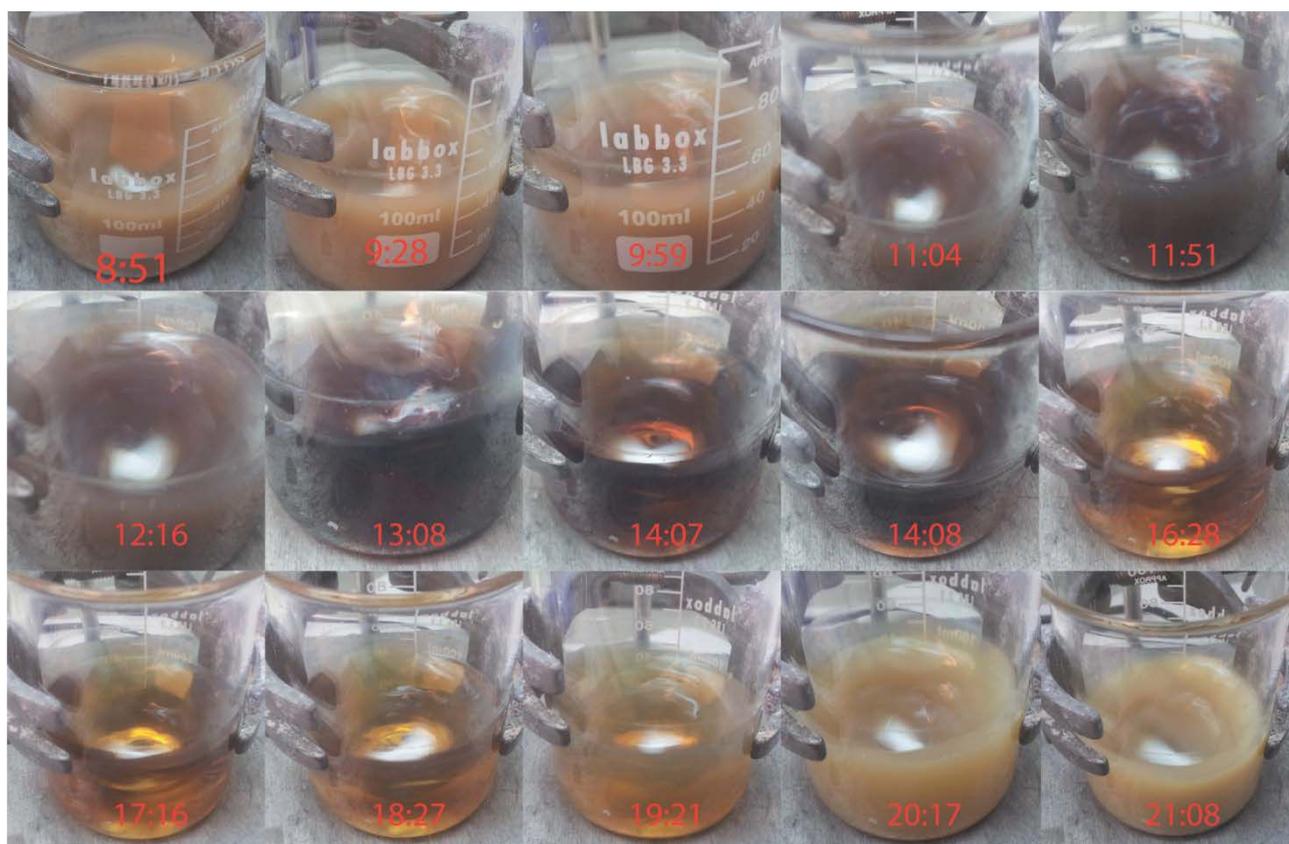


Figura 3.30. Secuencia fotográfica temporal para seguir los cambios de color en la formación de NP's de CeO_2 .

Adicionalmente, para confirmar que no existiese otro cambio de color, esta suspensión se dejó envejecer hasta alcanzar 75 h totales. Se obtuvo un pH final de 5,26; el cual se llevó hasta 4 (3,97). Se realizó el mismo proceso de centrifugación y lavado de las síntesis descriptas, sólo que el primer sobrenadante presentó una concentración de partículas despreciable (las cuentas en el DLS fueron de 9,8 kcps) y no se obtuvo precipitado al final de la tercera centrifugación. Esto indicaría que un largo tiempo de maduración provoca partículas tan pequeñas que no pueden separarse por centrifugación. Así, un mayor período de envejecimiento no provocaría el crecimiento particular descrito por Ostwald, sino que la redisolución sería el proceso controlante ya que, al ser local, no está afectado por el impedimento difusivo que impone el EG. Es probable que ocurra la peptización del sistema, conduciendo a un sol estable. Este fenómeno suele ocurrir luego de lavar repetidas veces un precipitado, debido a la eliminación de sales e impurezas solubles. Las medidas por DLS para la muestra envejecida por 75 h se detallan en la Tabla 3.14. Puede verse que el diámetro efectivo para el sobrenadante de la 3ª centrifugación es menor que el de la muestra 1,5-4EG-Ce (Tabla 3.11).

Tabla 3.14. Diámetros medidos por DLS para la muestra envejecida por 75 h.

Diámetro promedio	Suspensión	3ª Centrifugación
Número (nm)	3,6	0,6
Efectivo (nm)	20,1	2,8

E.2.1. Reproducibilidad para 13 h

Se realizaron 5 preparaciones adicionales para ver la reproducibilidad de la síntesis optimizada hasta aquí utilizando:

- Caudal de la bomba jeringa: 1,5 mL/min
- Tiempo de envejecimiento: 13 h
- pH final ajustado: 4

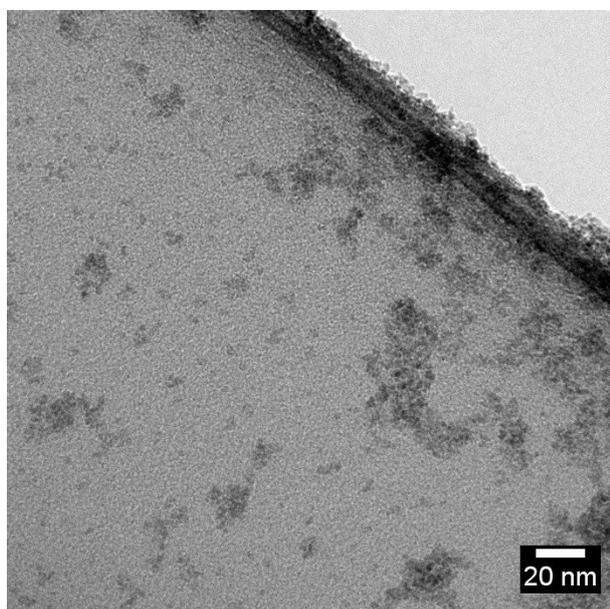
Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.15. Allí puede verse que el rendimiento posee una variación aceptable, al igual que el tamaño de partícula medido por DLS en la tercera centrifugación. Es probable que la falta de control de la temperatura de síntesis o incluso de la cantidad de O₂ atmosférico que ingresa durante la preparación sean las causas de esta pequeña variabilidad.

Tabla 3.15. Reproducibilidad para la síntesis de NP's de CeO₂ con EG 70 %V.

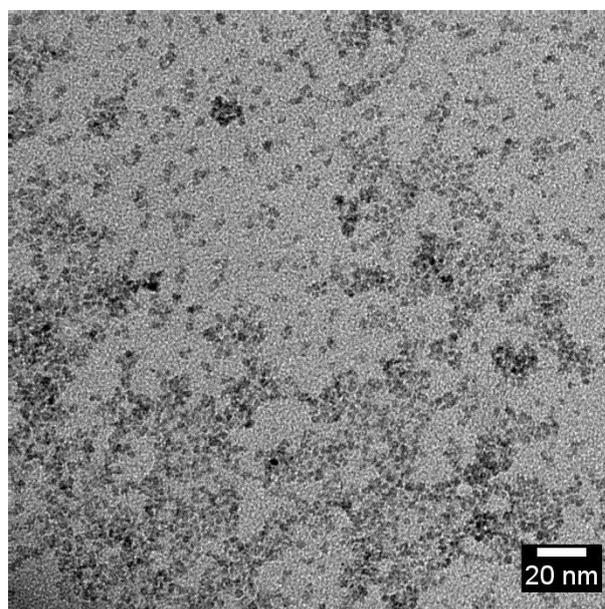
Parámetro	4EG13-Ce(1)	4EG13-Ce(2)	4EG13-Ce(3)	4EG13-Ce(4)	4EG13-Ce(5)	
pH final	5,43	5,50	5,50	5,40	5,59	
pH = 4	3,94	4,02	3,80	3,99	4,02	
Sobrenadantes	1 ^a y 2 ^a ctfg. ^(a)	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente
	3 ^a ctfg.	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo
DLS (3 ^a ctfg., efectivo, nm)	—	5,2	—	7,8	11,4	
TEM suspensión (nm)	—	2,1	—	1,2	2,1	
Rendimiento a 70 °C (%)	21,01	39,91	18,94	28,44	36,20	
Rendimiento promedio (%)	28,90 ± 9,2					

^(a) ctfg.: centrifugación.

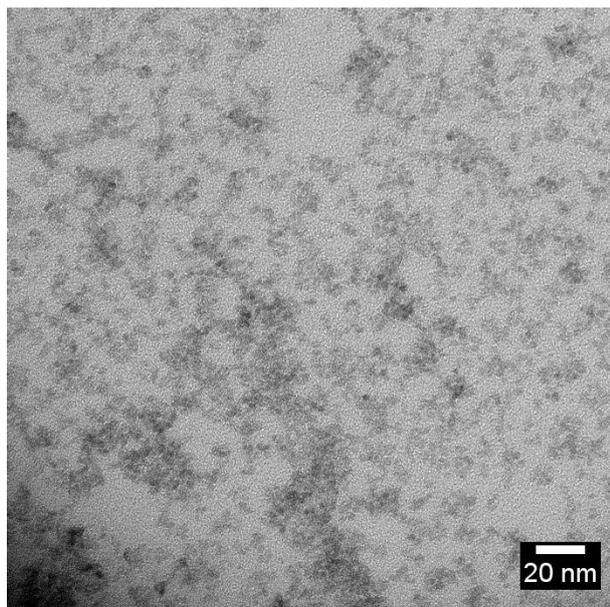
Las imágenes por TEM de las 5 muestras mostraron tamaños prácticamente idénticos. Además, resultaron de un diámetro tan pequeño, que la medición en algunas de ellas fue imposible. La Figura 3.31 muestra las micrografías para cada uno de los lotes con la misma magnificación para su correcta comparación.



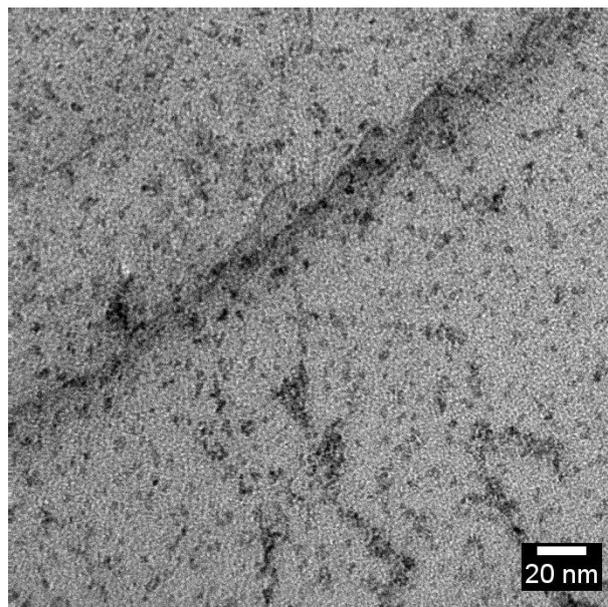
4EG13-Ce(1)



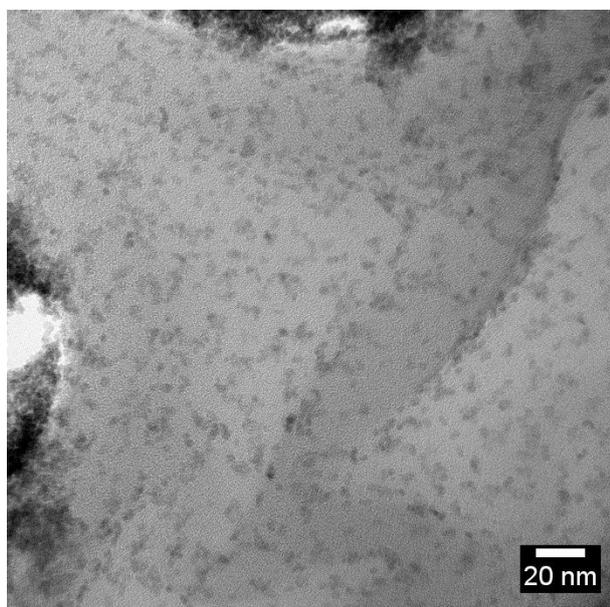
4EG13-Ce(2)



4EG13-Ce(3)



4EG13-Ce(4)



4EG13-Ce(5)

Figura 3.31. Imágenes de TEM para las muestras 4EG-Ce(1) a (5).

Al no verse afectado el tamaño real de las partículas obtenidas en cada uno de los 5 lotes (Figura 3.31), se deduce que la variación en el rendimiento podría deberse a la eficiencia en el proceso de separación o incluso a la cantidad de las mismas que se redisuelven con el agregado del HNO_3 en el ajuste de pH. Es interesante observar que si se grafica el valor medido versus el rendimiento se obtiene una gráfica de tipo exponencial (Figura 3.32). La observación de la misma induce a pensar que, mientras mayor sea el valor de pH, mayor será el rendimiento. Si bien este fenómeno sería lógico, debido a la gran cantidad de fenómenos de redisolución-precipitación que se generan cuando se disminuye el pH (de ahí que se obtengan suspensiones más estables, Sección C.5), la cercanía entre los datos (entre 3,8 y 4,02) no permite realizar una extrapolación confiable.

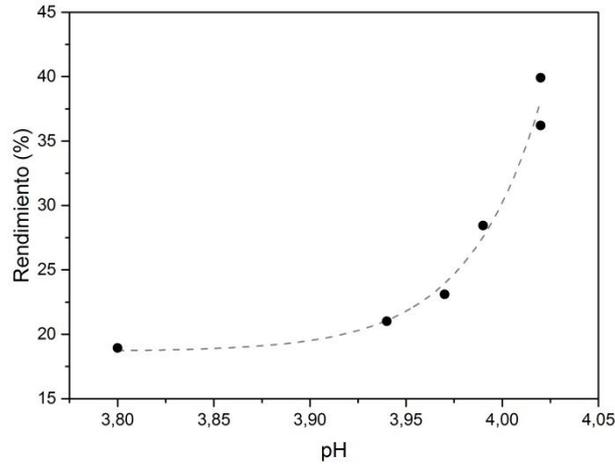


Figura 3.32. Rendimiento versus el pH ajustado al final de la síntesis.

E.2.1.1. Conclusiones respecto a la reproducibilidad

Lo expuesto permitió obtener algunas conclusiones:

- El rendimiento presentó una variabilidad aceptable por el tipo de síntesis ($s = 9,2 \%$)
- Los tamaños de las partículas vistos por TEM fueron muy similares y de diámetros cercanos a los 2 nm
- El ajuste a $\text{pH} = 4$ mostró un efecto notorio sobre el rendimiento

Este último punto motivó la medición del potencial ζ como forma de investigar una posible mejora en la separación de las partículas y maximizar el rendimiento.

E.3. Cálculo del potencial ζ para las NP's de CeO_2

La evaluación de la estabilidad de las suspensiones se realizó a través de la medición del potencial ζ . Para ello, se efectuó una nueva síntesis sin realizar el cambio de pH hasta 4, ya que la medida en sí requiere cambios en este valor. Se tomaron 5 alícuotas de la suspensión de síntesis (sin centrifugar) y se diluyeron en H_2O^{**} (485 μL en 9 mL). A las muestras N° 2, 4, 9 y 10 se les ajustó el pH con HNO_3 o NH_4OH al valor que se muestra en la Tabla 3.16. La muestra N° 7 posee el valor final de la síntesis.

Tabla 3.16. Valores de pH y potencial ζ para las suspensiones medidas.

Muestra N°	pH	Potencial ζ (mV)
2	1,95	$19,44 \pm 1,30$

** Las medidas no se pudieron realizar en EG 70 %V debido a que su baja conductividad eléctrica impidió obtener resultados fiables.

4	3,70	34,22 ± 1,09
7	6,67	37,00 ± 0,45
9	8,60	-21,13 ± 0,24
10	9,70	-23,78 ± 0,22

Las suspensiones mostraron el comportamiento esperado. A pH muy bajo, el CeO₂ se redisuelve y no se observa el color amarillo típico. Cuando este valor es muy alto, la aglomeración es intensa (Tabla 3.5). Por último, a pH = 4 el equilibrio dinámico entre los procesos de redisolución y maduración, sumados al alto valor del potencial ζ , provocan una suspensión estable (Figura 3.33).

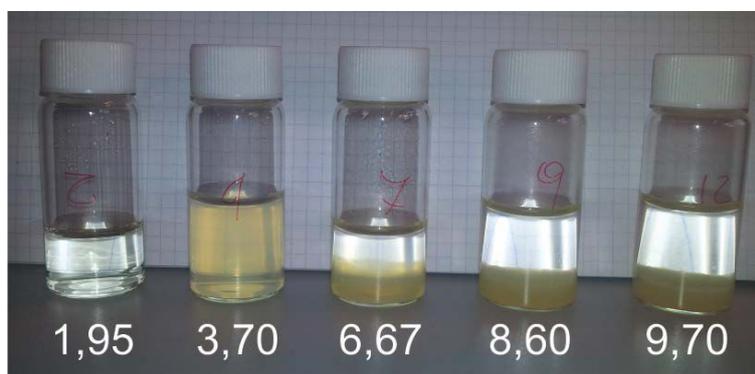


Figura 3.33. Fotos de las suspensiones de NP's de CeO₂ sintetizadas con EG 70 %V a distintos pH's.

El valor del punto isoeléctrico (pI) para estas partículas se obtuvo efectuando la gráfica del potencial ζ versus el pH (Figura 3.34) utilizando los valores de la Tabla 3.16. Se estimó el pI en 7,90; el cual coincide exactamente con el valor reportado en literatura [29].

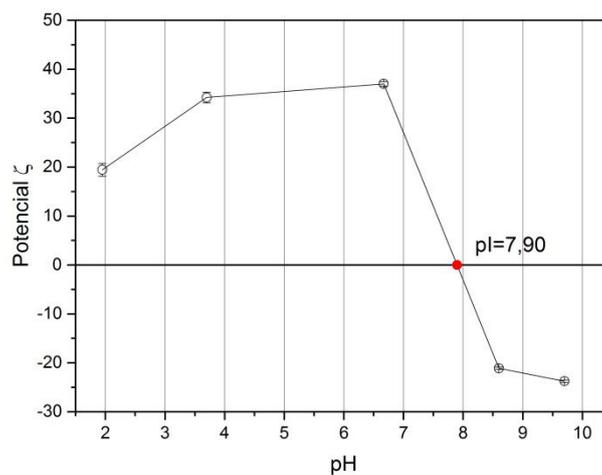


Figura 3.34. Estimación del punto isoeléctrico: gráfica del potencial ζ vs pH.

El pH al final de la síntesis, cercano a la región de inestabilidad donde está incluido el pI, sugeriría que si no se realiza el ajuste con HNO₃, podría mejorar el rendimiento y mantener a las partículas más limpias al no incluir mayor cantidad de NO₃⁻.

E.4. Síntesis sin cambio de pH y envejecimiento de 13 h

Según lo visto en la sección anterior se realizaron dos síntesis (reproducibilidad) con un envejecimiento de 13 h y sin cambiar el pH al final de las mismas. Este procedimiento es el reportado en el Capítulo 2 (Sección B.1.3). El rendimiento promedio fue de $23,7 \pm 4,1$ %, ligeramente inferior al de las muestras anteriores ($28,90 \pm 9,2$ %), pero con una desviación menor.

E.4.1. Reacción de COPrOx

Estas muestras se sometieron a la reacción de COPrOx para evaluar si las características respecto a la reactividad habían mejorado (Figura 3.35). Puede verse que el cambio de protocolo propuesto no mejora la capacidad del CeO₂ para oxidar preferencialmente el CO. Esto podría asociarse a que el área BET de la muestra sintetizada (FEG13-Ce500) fue menor: 44,0 m²/g a diferencia de los 67,7 m²/g de la 4EG-Ce500.

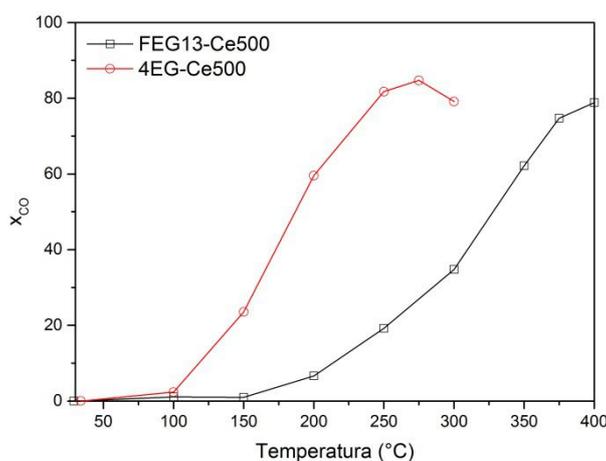


Figura 3.35. Comparación en la COPrOx para las muestras 4EG-Ce500 y FEG13-Ce500.

Debido a estos resultados se continuó el estudio cambiando otro de los posibles parámetros con el objetivo de mejorar el rendimiento de la síntesis y el desempeño catalítico.

E.5. Oxidación con H₂O₂

La oxidación del Ce³⁺ durante la síntesis parece ser un proceso clave y que se produce en varias etapas. Por ello, se decidió controlar esta etapa mediante la adición de H₂O₂ para evitar la dependencia con la cantidad

de O₂ atmosférico incorporado a la mezcla. B. Djuričić *et al.* [9] sintetizaron NP's de CeO₂ con Ce(NO₃)₃, NH₄OH y H₂O₂ siguiendo tres posibilidades distintas: precursor + base, precursor + oxidante y preoxidando el precursor para luego precipitarlo con la base. De esta forma, se decidió realizar un procedimiento en el cual se agregó una cantidad estequiométrica ($Ce^{3+}/H_2O_2 = 2:1$) del oxidante a la solución 0,2 M de Ce(NO₃)₃ en EG/H₂O (70 %V) y se dejó reaccionar por 10 min antes de agregarlo a la solución de NH₄OH (3 M). El envejecimiento fue de 10 min a diferencia de las 24 h del método detallado en la Sección B.1.2 (Capítulo 2). Adicionalmente se colocó una aguja hipodérmica en la punta de la jeringa para controlar el diámetro de gota (se descartó después de cada síntesis, debido a que se observó la formación incipiente de sólidos en la punta). Este procedimiento es el descrito en el Capítulo 2 (Sección B.1.4).

E.5.1. Ajuste del tiempo de envejecimiento

Este parámetro debió ajustarse ya que, en teoría, no se requiere más ingreso de O₂ y la formación de las NP's finalizaría con la precipitación. Así, se realizó la síntesis según el protocolo del Capítulo 2 y luego de la agitación por 10 min (paso N° 6) se dividió en dos partes iguales: la primera se centrifugó siguiendo con el procedimiento, mientras que la segunda se dejó agitando hasta completar 20 h de envejecimiento para luego ser sometida a los lavados.

E.5.1.1. TGA y rendimiento

Se realizó un estudio de TGA/DTA para evaluar la pérdida de masa para cada muestra y así poder obtener el rendimiento. Por otro lado, el desconocimiento del comportamiento del H₂O₂ con el EG hizo necesario ver si existían productos intermedios de descomposición del solvente.

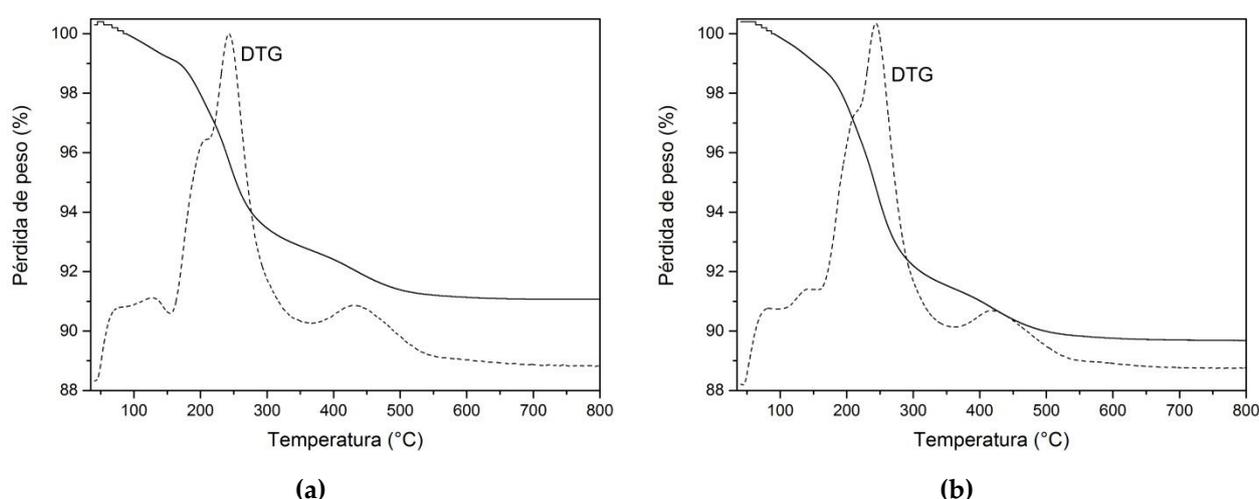


Figura 3.36. TGA/DTG para las muestras envejecidas por (a) 10 min y (b) 20 h.

En la Figura 3.36 puede verse que la muestra que posee un mayor envejecimiento perdió más masa, presentando ambas mismo perfil. Los rendimientos fueron 98,4 % y 69,2 % para la envejecida 10 min y 20 h,

respectivamente. Analizando la muestra con mayor tiempo de envejecimiento, estos dos hechos sumados a que la primera y tercera centrifugaciones no fueron transparentes, hacen pensar que un mayor tiempo de contacto no permite obtener una mayor producción, ni partículas más homogéneamente dispersas. En el caso de la envejecida por 10 min, todos los sobrenadantes de las centrifugaciones fueron transparentes.

E.5.1.2. TEM

Las imágenes de TEM mostraron morfologías idénticas entre las dos muestras y respecto de las sintetizadas según los distintos métodos descriptos hasta ahora (Figura 3.37). Los tamaños fueron muy similares:

- 10 min: $3,6 \pm 1,0$ nm
- 20 h: $3,4 \pm 1,3$ nm

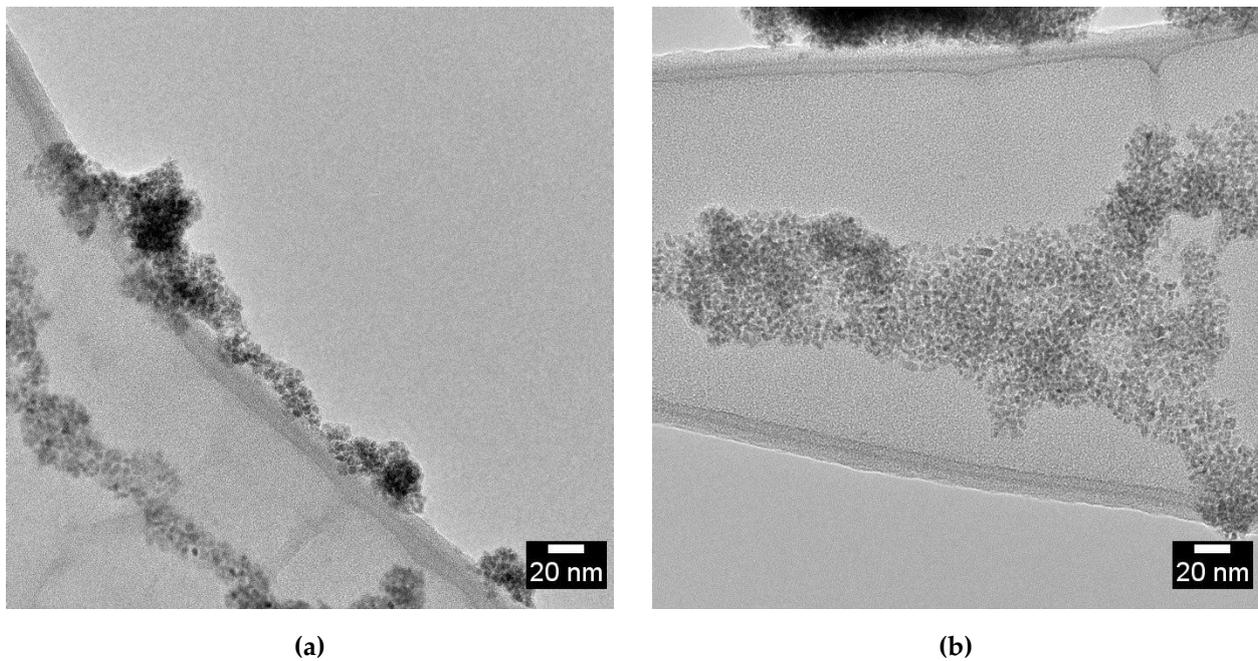


Figura 3.37. Micrografías de TEM para las muestras envejecidas (a) 10 min y (b) 20 h.

E.5.1.3. LRS

Las medidas por láser Raman muestran que las especies oxigenadas —peróxidos y superóxidos— son mayores cuando se utiliza H_2O_2 (Figura 3.38). Las dos muestras presentaron una señal más ancha a 465 cm^{-1} respecto de la 4EG-Ce70, debido a la mayor contribución de las especies antes mencionadas. Esto podría deberse a que la presencia del agente oxidante en la síntesis mejora la incorporación de O_2 , incrementando así la cantidad de especies en el interior y en la superficie del óxido.

Es curioso observar que en la muestra 4EG-Ce70, los grupos O_2^{2-} adsorbidos en los defectos aislados (831 cm^{-1}) se visualizan con mayor claridad respecto de aquellos presentes en los lineales o triangulares (Tabla 3.9). Esto indicaría que el deficiente ingreso de aire en la síntesis podría ocasionar una menor cantidad de defectos contiguos disponibles para la adsorción de los peróxidos. En las muestras sintetizadas con H_2O_2 , la contribución de las tres señales no parece distinguirse en el espectro, pero pueden observarse por la elevación de la línea de base.

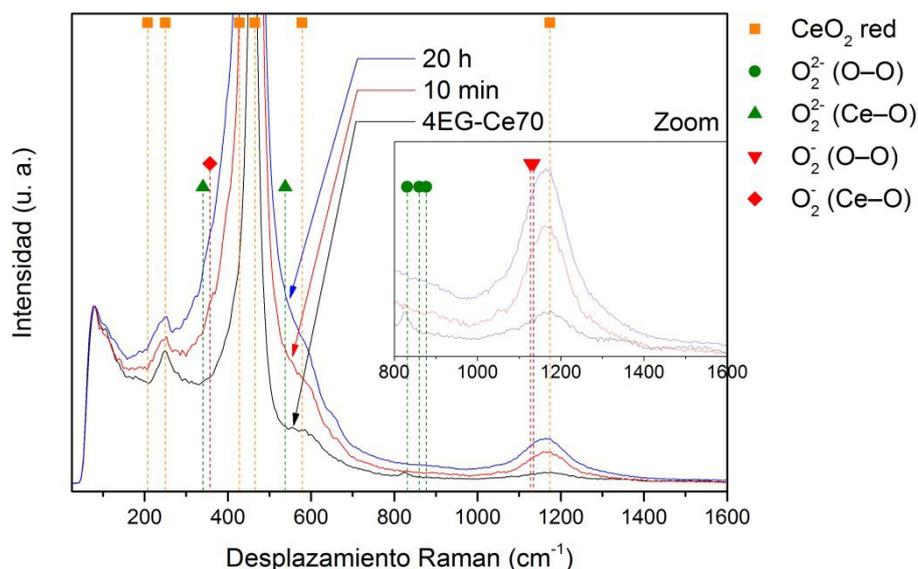


Figura 3.38. Espectros Raman de las NP's de CeO_2 sintetizadas con H_2O_2 (envejecidas durante 10 min y 20 h) comparadas con la 4EG-Ce70. Todas las muestras están secadas a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

E.5.1.4. Conclusiones respecto al tiempo de envejecimiento

El mayor rendimiento, la mejor separación y el menor tiempo mostraron que el envejecimiento por 10 min es la opción más adecuada. Adicionalmente, las especies presentes observadas por LRS entre las muestras sintetizadas con H_2O_2 no presentaron diferencias significativas.

E.5.2. Comparación con las muestras sintetizadas sin H_2O_2

En esta sección, las muestras sintetizadas con H_2O_2 (protocolo B.2.3, Capítulo 2) se compararon con aquellas envejecidas por 24 h ajustadas a $pH = 4$ (protocolo B.2.1, Capítulo 2), ya que las preparadas sin cambio de pH y envejecidas por 13 h (protocolo B.2.2, Capítulo 2) no presentaron mejoras en cuanto a la actividad catalítica. También se incluyó en la comparación a la muestra de Nyacol® presentada en la Sección D.1.

En cuanto a la nomenclatura de las muestras se seguirá utilizando la descrita en la Sección E. Así, cuando X sea igual a «Ox» la síntesis será la realizada con H_2O_2 (en éstas, el pH no fue una variable). Y estará ausente en estas muestras, debido a que el envejecimiento fue despreciable respecto de las otras (no indicando

que fue de 24 h, según la convención citada anteriormente). Genéricamente, se denominarán como «OxEG-CeZZZ» siguiendo el mismo criterio enunciado en la Sección E.

E.5.2.1. Rendimiento y TGA

En la Tabla 3.17 se muestran los rendimientos promediados (con su desviación estándar muestral cuando se pudo calcular) para todos los lotes sintetizados correspondientes a las muestras tipo: 4EG-Ce70, 4EG13-Ce70 y OxEG-Ce70. Es importante aclarar que las masas de sólidos, secadas a 70 °C, utilizadas para el cálculo contienen residuos, con lo cual los rendimientos están sobreestimados. Los lotes 4EG (Tabla 3.4 y Tabla 3.5) y 4EG-Ce (sección D.2) no se compararon con la muestra OxEG-Ce porque el volumen de estos es 4 veces mayor. Del análisis de la tabla se deduce que las sintetizadas utilizando el agente oxidante presentaron los mayores valores. Incluso, es destacable el hecho de que la reproducibilidad aumentó respecto de las 4EG13-Ce70 (Sección E.2.1), siendo la desviación estándar muestral para la OxEG-Ce menor.

Tabla 3.17. Rendimiento y pérdida de masa: 4EG-Ce70 y 4EG13-Ce70 vs OxEG-Ce70.

	4EG-Ce70	4EG13-Ce70	OxEG-Ce70
Rendimiento (%)	12,8 ^(a)	28,90 (±9,2)	104,64 (±4,7)
Pérdida de masa (TGA, %)	4,7	—	12,4

^(a) Rendimiento de 1,5-4EG-Ce70 (sección E.1).

La Figura 3.39 compara el TGA/DTG/SDTA para la muestra sintetizada utilizando H₂O₂ con la 4EG-Ce70 (Figura 3.18b). En esta puede verse que la pérdida de masa hasta 500 °C para la primera es mayor que para la segunda. Incluso, el perfil de la curva es distinto: posee más caídas (picos en el DTG). Todo esto indicaría que el agente oxidante genera compuestos adicionales, probablemente por la reacción con el EG, que se descomponen en forma exotérmica prácticamente a la misma temperatura que los observados para la muestra 4EG-Ce70.

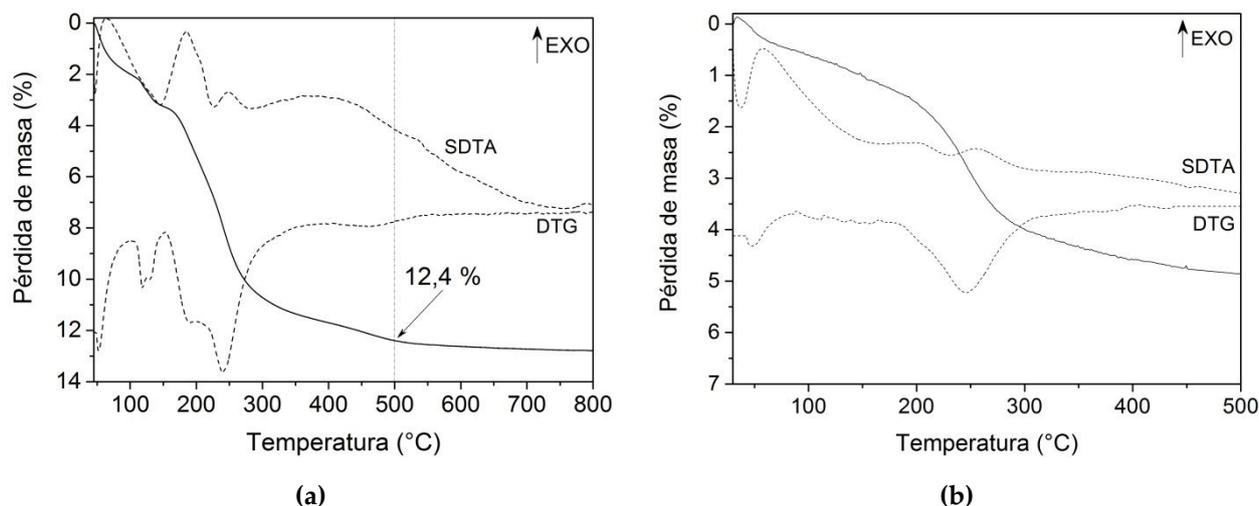


Figura 3.39. TGA/DTG/SDTA para la muestra: (a) OxEG-Ce70 y (b) 4EG-Ce70

E.5.2.2. XRD

Las medidas de difracción de rayos X para la muestra 4EG-Ce500 y las optimizadas posteriormente con un envejecimiento de 13 h (4EG13-Ce500) y con el agregado de H_2O_2 (OxEG-Ce500) se muestran en la Figura 3.40 comparadas con la comercial denominada Nyacol (Sección D.1). En las sucesivas mejoras sintéticas se puede ver que aumenta la intensidad de los picos correspondientes al CeO_2 , lo cual se traduce en NP's más cristalinas ($\text{OxEG-Ce500} > 4\text{EG13-Ce500} > 4\text{EG-Ce500} \approx \text{Nyacol}$). La adición del agente oxidante podría explicar este fenómeno en la muestra OxEG-Ce500, ya que una mayor incorporación de O_2 mejoraría la habilidad del Ce^{4+} para formar la red cristalina. Por otro lado, la muestra 4EG13-Ce500 posee un menor tiempo de contacto con el O_2 que la 4EG-Ce500 (24 h) y, sin embargo, también presenta un mayor ordenamiento (contrario a lo reportado por M. Jalilpour *et al.* [38]). Esto podría ser causado por el menor tamaño y la mayor dispersión que genera, en nuestro caso, un mayor tiempo de envejecimiento; fenómeno que ya fue observado en la muestra envejecida por 75 h de la Sección E.2 y en la micrografía de TEM de la muestra con H_2O_2 que se dejó reaccionar por 20 h (Sección E.5.1.2). De esta forma, a pesar de que los tamaños de cristalito son similares (Tabla 3.18), existiría en promedio una mayor densidad de dominios en la muestra con menor envejecimiento.

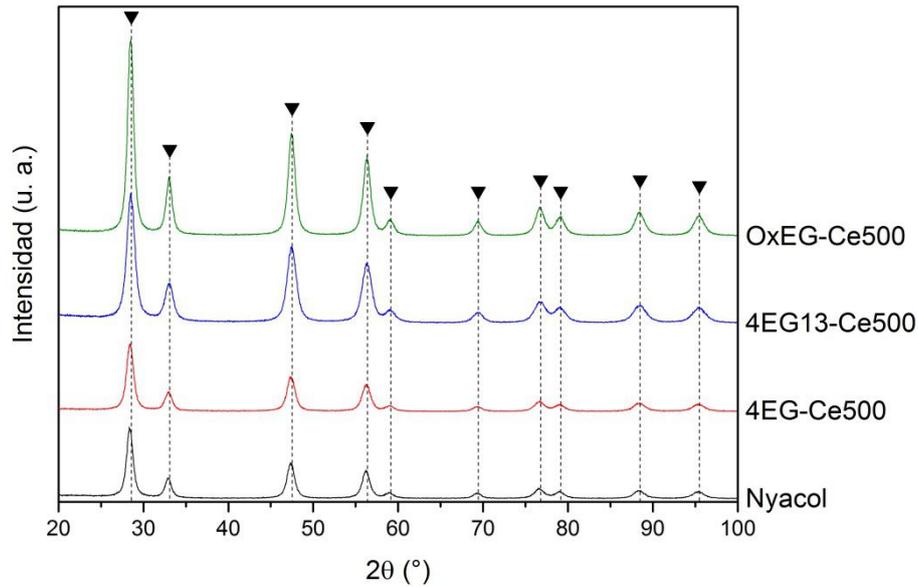


Figura 3.40. XRD de la muestra 4EG-Ce500 y sus optimizaciones posteriores: envejecimiento por 13 h y oxidación con H_2O_2 , además de la muestra Nyacol.

En la Tabla 3.18 se resumen las características estructurales para las distintas síntesis. Los tamaños de cristalito fueron calculados nuevamente a partir de los difractogramas realizados con el equipo RIGAKU (Figura 3.40) debido a que, al poseer una mayor resolución, podría mejorar la calidad de los datos. Las muestras 4EG-Ce500 y Nyacol exhibieron valores ligeramente mayores que los calculados en la Tabla 3.7 con los difractogramas realizados con el equipo Shimadzu®, mostrando una buena fiabilidad en los datos. El hecho de que, en algunos casos, el tamaño de partícula sea menor al de cristalito se debe a que las medidas de TEM se realizaron resuspendiendo el polvo y tomando el sobrenadante. Así, las partículas más grandes no siempre se observaron y/o midieron por TEM.

Tabla 3.18. Características estructurales de las muestras envejecidas por 24 h, 13 h y 10 min con H_2O_2 .

Muestra	XRD (nm)	DLS (efectivo, nm)	TEM (nm)	BET (m^2/g)
OxEG-Ce500	$12,0 \pm 0,8$	34,2	$8,0 \pm 2,6$	62,2
4EG13-Ce500	$7,9 \pm 0,1$	8,13 ^(a)	ND	ND
4EG-Ce500	$9,1 \pm 1,1$	13,4	$6,6 \pm 2,1$	67,7
Nyacol	$10,1 \pm 1,3$	10-20 nm ^(b)	$8,7 \pm 3,0$	56,4

^(a) Promedio de la Tabla 3.15. ^(b) Reportado por el fabricante.

E.5.2.3. TEM

Las micrografías de TEM de las muestras obtenidas con H_2O_2 mostraron tamaños ligeramente mayores que las 4EG-Ce (Figura 3.41b). En algunas de las imágenes tomadas para las muestras secadas a 70°C se

observaron los planos cristalinos del CeO_2 , a diferencia de las sintetizadas sin H_2O_2 (ver zoom Figura 3.41a). En cambio, en las que fueron calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ siempre exhibieron dichos planos, independientemente del método de síntesis.

Esta alta cristalinidad que presentaron las muestras sintetizadas con H_2O_2 se corresponde con los resultados observados por XRD.

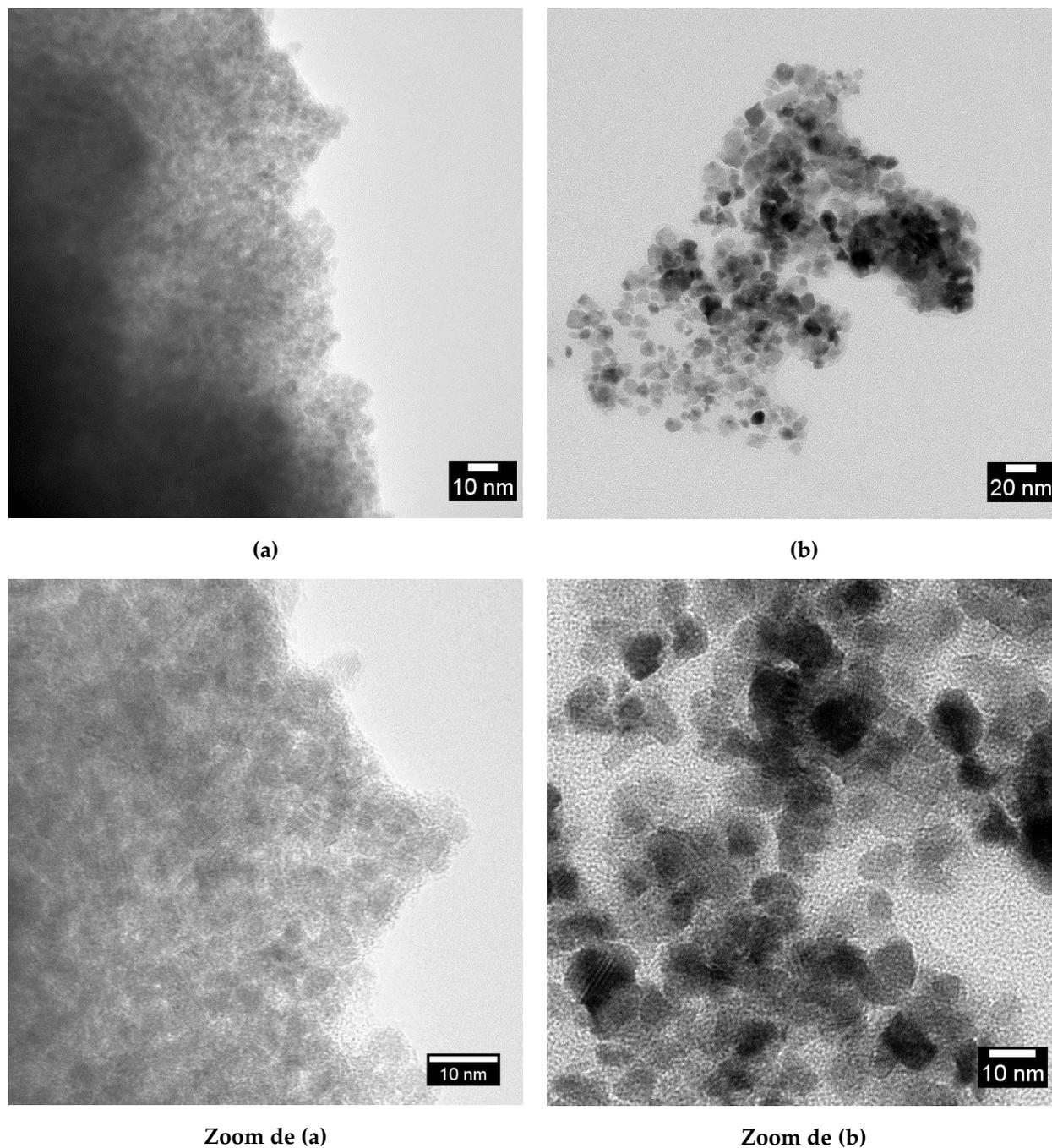


Figura 3.41. Imágenes de TEM para la muestra OxEG-Ce: (a) secada a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

E.5.2.4. FTIR

Los espectros de FTIR de las muestras frescas fueron obtenidos pesando una cantidad de muestra similar en todos los casos. Se realizó de este modo para poder comparar las intensidades relativas de las señales presentes.

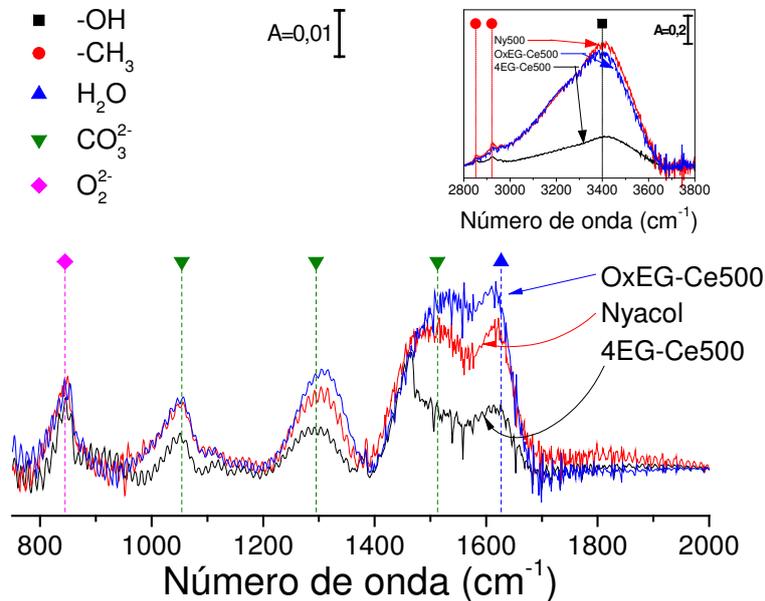


Figura 3.42. FTIR de las muestras sintetizadas sin o con H₂O₂ y la comercial.

La muestra sintetizada con H₂O₂ mostró una mayor cantidad de especies CO₃²⁻ probablemente debido a la mayor cantidad de compuestos orgánicos que se producen en la síntesis por la reacción del agente oxidante con el EG [39]. Este hecho es coherente con la mayor pérdida de peso que exhibe en el TGA (Figura 3.39) respecto de la muestra sintetizada sin peróxido.

Las especies O₂²⁻ (845 cm⁻¹) mostraron intensidades similares en todas las muestras. Asimismo, los grupos O₂⁻ no se observaron, corroborando el comportamiento observado para la muestra 4EG-Ce500 (ec. 3.12).

E.5.2.5. Reacción de COPrOx

El comportamiento en la oxidación preferencial de CO para las muestras 4EG-Ce500, OxEG-Ce500 y Nyacol se exhibe en la Figura 3.43. La 4EG-Ce500 sigue siendo la más activa. El estudio de FTIR podría justificar este comportamiento: las especies carbonatos adsorbidas en el catalizador estarían bloqueando los sitios activos disponibles para la reacción. Los perfiles de conversión de CO siguen la misma tendencia que la señal de especies CO₃²⁻ observadas en el FTIR (Figura 3.42). En este caso, parecería que las especies peróxidos no son las responsables de la mayor actividad. Incluso, las áreas superficiales BET para los catalizadores

estudiados son muy similares entre ellas (Tabla 3.18), con lo cual tampoco puede atribuírsele la mayor actividad a este parámetro.

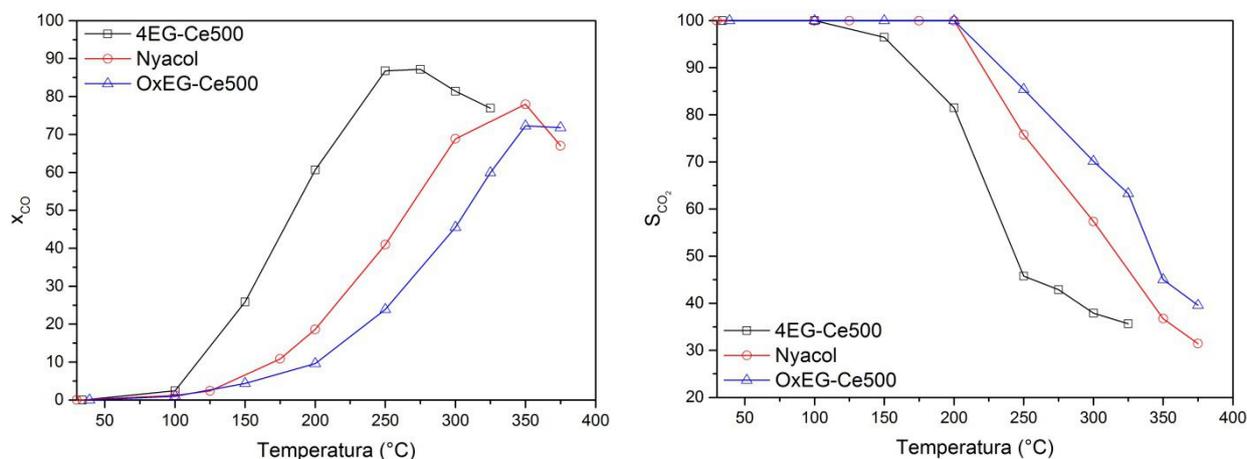


Figura 3.43. Reacción de COPrOx para las NP's de CeO₂ sintetizadas sin y con H₂O₂ y la muestra comercial.

El análisis por XPS para las muestras frescas permitió tener un mayor entendimiento del fenómeno al evaluar los resultados en la región del C 1s y del O 1s. Las energías de enlace obtenidas del ajuste de los datos para los distintos CeO₂ se muestran en la Tabla 3.19 y las áreas integradas para las regiones analizadas en la Tabla 3.20.

Tabla 3.19. Energías de enlace (eV) obtenidas del ajuste de los datos de XPS para las NP's de CeO₂.

Muestra	C	O-C=O	O _I	O _{II}	O _{III}	Ce ⁺⁴		Ce ⁺³		
						u'''	u''	u	u'	u ₀
						v'''	v''	v	v'	v ₀
4EG-Ce500	284,6	288,43	529,46	531,51	533,05	916,96	907,70	901,04	902,46	899,04
						898,56	889,30	882,64	884,06	880,64
OxEG-Ce500	284,6	288,69	529,54	531,59	533,18	917,04	907,74	901,12	902,43	899,24
						898,64	889,34	882,72	884,03	880,84
Nyacol	284,6	288,70	529,36	531,49	533,17	916,83	907,54	900,9	902,29	898,85
						898,43	889,14	882,5	883,89	880,45

Tabla 3.20. Áreas integradas de las regiones C 1s, O 1s y Ce 3d para las muestras 4EG-Ce500, OxEG-Ce500 y la muestra comercial (sin reacción).

Muestra	O-C=O/Ce	O _{total} /Ce	O _{II} /Ce	O _{III} /Ce	Ce ⁺⁴ /Ce	δ (CeO _δ)	T _{50%} (°C)
---------	----------	------------------------	---------------------	----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------

4EG-Ce500	0,75	4,29	1,45	0,66	0,74	1,87	184
Nyacol	0,40	3,51	1,01	0,36	0,74	1,87	267
OxEG-Ce500	0,51	3,78	1,31	0,46	0,73	1,86	308

El análisis de la Tabla 3.20 permite obtener algunas conclusiones acerca del porqué de la diferencia de actividad entre las NP's de CeO₂ sintetizadas por los distintos métodos. La cantidad de especies superficiales Ce⁺³ es muy similar en las tres muestras, al igual que estequiometría del óxido (δ) con lo cual parecería que la cantidad de defectos superficiales no sería el causante del diferente comportamiento en la COPrOx. Las especies O=C=O detectadas en la región del C 1s y que corresponden a los carbonatos superficiales no siguen la misma tendencia observada por FTIR (Figura 3.42) lo cual indicaría que las muestras Nyacol y OxEG-Ce500 tendrían mayor facilidad para adsorber este tipo de moléculas a presión atmosférica. En lo que respecta a la región del O 1s, puede verse que la muestra que mayor relación O_{total}/Ce y O_{II} exhibió, resultó más activa. Sin embargo, no se puede establecer una tendencia, ya que la OxEG-Ce500 presentó ambos valores, si bien similares, más altos que la Nyacol. Las especies incluidas en la región O_{II} son -OH, O₂⁻, O₂²⁻, CO₃²⁻ adsorbidos, los cuales son intermediarios esenciales en la reacción de oxidación [40, 41]; entonces, mientras mayor sea este valor, más activa será la CeO₂. Pero, para la muestra OxEG-Ce500, la desventaja subyace en la presencia de una mayor cantidad de desechos de la síntesis que no se eliminaron en la calcinación (Figura 3.42). Estas especies, que estarían incluidas en la región O_{III} no pueden separarse de la contribución del H₂O molecular, la cual sería mayoritaria de acuerdo con lo expuesto en la Figura 3.27 (luego de la reacción) y la Sección C.6.

E.5.3. Conclusiones de la síntesis de NP's de CeO₂ con H₂O₂

El agregado de H₂O₂ como agente oxidante en la síntesis de NP's de CeO₂ con EG permitió un aumento considerable del rendimiento respecto de las dos síntesis con 24 y 13 h de envejecimiento sin oxidación previa. Sin embargo, su desempeño en la COPrOx fue menor que para aquellas sintetizadas sin peróxido. Esto podría deberse a la mayor cantidad de restos orgánicos que presenta observados por FTIR y XPS. Adicionalmente, podrían poseer más defectos contiguos (Raman) lo cual se traduciría en una mayor fuerza de enlace entre las especies adsorbidas y la superficie (XPS), dejando al CeO₂ con menor cantidad de vacancias disponibles para la oxidación del CO.

F :. Conclusiones

Se estudió la síntesis de NP's de CeO₂ mediante el método de precipitación controlada por difusión. Las variables que se estudiaron para seleccionar las condiciones apropiadas para obtener dimensiones nanométricas fueron: el pH (4 y 10) luego del período de envejecimiento, la utilización de ultrasonido en esta etapa y el aditivo que permitiese un mejor control del tamaño (EG y TMAH). La condición ácida luego de la maduración permitió obtener NP's más pequeñas y estables en suspensión. La utilización del ultrasonido para mejorar la dispersión y reducir el tamaño de las partículas no provocó diferencias significativas en estos parámetros. Por otro lado, el uso de EG o TMAH requirió de un estudio más complejo, donde se evaluó la descomposición térmica de los precursores y solventes después de la síntesis. Combinando las técnicas de FTIR y TGA/SDTA, se caracterizó la naturaleza química de las especies adsorbidas y los rangos de temperatura al cual se evaporan o descomponen. Moléculas orgánicas tales como el di- σ/π -acetileno y di- σ/π -vinilideno permanecen en la superficie de algunas de las muestras hasta temperaturas cercanas a los 500 °C junto con diferentes tipos de carbonatos, indicando que este valor es el mínimo necesario para obtener NP's de CeO₂ con bajas concentraciones de contaminantes sin sacrificar su superficie específica.

Los resultados mostrados en este capítulo acerca de los procesos de síntesis, fueron reflejados en el comportamiento de los catalizadores en la COPrOx. La muestra 4EG, respecto de la 4TM y W, mostró la mayor conversión de CO y selectividad del O₂ hacia CO₂. Además, presentó la distribución más estrecha de tamaños y el mecanismo más limpio de eliminación de nitratos, el cual comienza a menores temperaturas produciendo sólo N₂. Más aun, la materia orgánica también fue eliminada a una menor temperatura para esta muestra. El posterior estudio de la temperatura de pretratamiento reveló que la calcinada a 500 °C, temperatura a la cual los precursores e intermediarios son eliminados —constatado en los análisis de FTIR, TGA/SDTA y XPS—, exhibió mejores resultados en la COPrOx.

Se optimizó esta síntesis con EG mediante diversos estudios como: el caudal de goteo, tiempo de envejecimiento, reproducibilidad y pH final (potencial ζ). La mejor condición encontrada: flujo de 1,5 mL/min y 13 h de maduración sin cambio de pH; no permitió mejorar el rendimiento, pero sí disminuir su desviación estándar. Sin embargo, la forma y el tamaño de las partículas obtenidas, así como el tamaño de cristalito, fue muy similar entre los tres métodos desarrollados. Por otro lado, el desempeño de estas NP's de CeO₂ en la COPrOx fue inferior debido probablemente a la menor área obtenida en esta síntesis.

Finalmente, el agregado de H₂O₂ para preoxidar el Ce³⁺ en la síntesis con EG permitió aumentar el rendimiento y la reproducibilidad. Tanto el tamaño de partícula como de cristalito resultaron ligeramente mayores, pero sin cambios en la morfología. Las técnicas como XRD, FTIR y LRS mostraron una mayor incorporación de oxígeno en la matriz de la CeO₂, resultando partículas más cristalinas y con mayor cantidad

de especies oxigenadas superficiales. Por otro lado, el estudio por XPS/FTIR mostró que la oxidación del EG debida al H_2O_2 produce una mayor cantidad de subproductos que permanecen en la superficie en forma de especies carbonadas: CO_3^{2-} (FTIR, XPS) y $\text{C}_{\text{orgánico}}$ (XPS). Debido a esto, la cantidad de sitios disponibles para oxidar al CO en la reacción de COPrOx es menor, mostrando así conversiones más bajas que las muestras 4EG-Ce500 y la comercial.

G : Referencias

1. C. H. T. Tseng, B. K. Paul, C.-H. Chang and M. H. Engelhard, *Continuous precipitation of ceria nanoparticles from a continuous flow micromixer*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2012. **64**(1-4): p. 579-586.
2. V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
3. C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi, *Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**(1): p. 545-610.
4. A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials* Catalytic Science series, ed. G.J. Hutchings. 2002, London: Imperial College Press. 528.
5. D. Chateigner *et al.* *Crystallography Open Database*. 2014 [cited 2014; Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers]. Available from: <http://www.crystallography.net/>.
6. P.-L. Chen and I. W. Chen, *Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(6): p. 1577-1583.
7. M. Yan, W. Wei and N. Zuoren, *Influence of pH on Morphology and Formation Mechanism of CeO₂ Nanocrystalline*. Journal of Rare Earths, 2007. **25**(1): p. 53-57.
8. H.-I. Chen and H.-Y. Chang, *Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method*. Ceramics International, 2005. **31**(6): p. 795-802.
9. B. Djuričić and S. Pickering, *Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(11): p. 1925-1934.
10. H.-I. Chen and H.-Y. Chang, *Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **242**(1-3): p. 61-69.
11. H.-I. Chen and H.-Y. Chang, *Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation*. Solid State Communications, 2005. **133**(9): p. 593-598.
12. J. C. Clinton, *Colloidal Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization Techniques*, in *Electrical Science and Engineering*. 2008, Virginia Polytechnic Institute and State University: Blacksburg, Virginia. p. 89.
13. L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin and A. Gedanken, *Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles-effect of additives and quantum size effect*. J Colloid Interface Sci, 2002. **246**(1): p. 78-84.
14. H.-Y. Chang and H.-I. Chen, *Morphological evolution for CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation technique*. Journal of Crystal Growth, 2005. **283**(3-4): p. 457-468.

15. G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications*. 2004, London, UK: Imperial College Press.
16. H. Yamamoto and J. Tokunaga, *Solubilities of Nitrogen and Oxygen in 1,2-Ethanediol + Water at 298.15 K and 101.33 kPa*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1994. **39**(3): p. 544-547.
17. T. S. Sreeremya, K. M. Thulasi, A. Krishnan and S. Ghosh, *A Novel Aqueous Route To Fabricate Ultrasmall Monodisperse Lipophilic Cerium Oxide Nanoparticles*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. **51**(1): p. 318-326.
18. A. B. Sifontes *et al.*, *Chitosan as template for the synthesis of ceria nanoparticles*. *Materials Research Bulletin*, 2011. **46**(11): p. 1794-1799.
19. C. Binet, M. Daturi and J.-C. Lavalley, *IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states*. *Catalysis Today*, 1999. **50**(2): p. 207-225.
20. B. Yan and H. Zhu, *Controlled synthesis of CeO₂ nanoparticles using novel amphiphilic cerium complex precursors*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008. **10**(8): p. 1279-1285.
21. A. Davydov, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. 2003, England: John Wiley & Sons Ltd. 690.
22. Y. M. Jung, *Characterization of pH-Dependent IR Spectra of Oxalic Acid: Comparison of Self-Modeling Curve Resolution Analysis with Calculation of IR Frequencies*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2003. **24**(9).
23. K. I. Hadjiivanov, *Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy*. *Catalysis Reviews*, 2000. **42**(1-2): p. 71-144.
24. C. De La Cruz, *Vibrational Spectroscopy of Model Systems for Adsorbed Species on Finely Divided Metal Catalysts*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
25. V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk and J. L. d'Itri, *Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(17): p. 5341-5348.
26. I. Tanczos, G. Pokol, J. Borsa, T. Tóth and H. Schmidt, *The effect of tetramethylammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003. **68-69**: p. 173-185.
27. C. A. Strydom and C. P. J. Vuuren, *The thermal decomposition of cerium(III) nitrate*. *Journal of Thermal Analysis*, 1987. **32**(1): p. 157-160.
28. D. Zhang, T. Yan, L. Shi, C. Pan and J. Zhang, *Ethylene glycol reflux synthesis of carbon nanotube/ceria core-shell nanowires*. *Applied Surface Science*, 2009. **255**(11): p. 5789-5794.
29. A. Sehgal, Y. Lalatonne, J. F. Berret and M. Morvan, *Precipitation-redispersion of cerium oxide nanoparticles with poly(acrylic acid): toward stable dispersions*. *Langmuir*, 2005. **21**(20): p. 9359-64.
30. P. Nachimuthu, W.-C. Shih, R.-S. Liu, L.-Y. Jang and J.-M. Chen, *The Study of Nanocrystalline Cerium Oxide by X-Ray Absorption Spectroscopy*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000. **149**(2): p. 408-413.

31. K.-i. Fukui, Y. Namai and Y. Iwasawa, *Imaging of surface oxygen atoms and their defect structures on CeO₂(1 1) by noncontact atomic force microscopy*. Applied Surface Science, 2002. **188**(3–4): p. 252-256.
32. J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee and T. Mori, *Characterization and sintering of nanocrystalline CeO₂ powders synthesized by a mimic alkoxide method*. Acta Materialia, 2001. **49**(3): p. 419-426.
33. E. Poggio *et al.*, *Influence of the calcination temperature on the structure and reducibility of nanoceria obtained from crystalline Ce(OH)CO₃ precursor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(24): p. 15899-15905.
34. M. Mazaheri, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Aminzare and S. K. Sadrnezhad. *Synthesis of CeO₂ nanocrystalline powder by precipitation method*. in *11th European Ceramic Society Conference*. 2009. Krakow: European Ceramic Society
35. D. V. Pinjari and A. B. Pandit, *Room temperature synthesis of crystalline CeO₂ nanopowder: advantage of sonochemical method over conventional method*. Ultrason Sonochem, 2011. **18**(5): p. 1118-23.
36. R. Müller. *Organic Chemistry Portal*. 2002 [cited 2014; Available from: <http://www.organic-chemistry.org/chemicals/oxidations/ceriumammoniumnitrate-can.shtm>].
37. A. Bumajdad, J. Eastoe and A. Mathew, *Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **147–148**(0): p. 56-66.
38. M. Jalilpour and M. Fathalilou, *Effect of aging time and calcination temperature on the cerium oxide nanoparticles synthesis via reverse co-precipitation method*. International Journal of the Physical Sciences, 2012. **7**(6): p. 944 - 948.
39. E. Ríos *et al.*, *Indirect oxidation of ethylene glycol by peroxide ions at Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ spinel oxide thin film electrodes*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(27): p. 4431-4440.
40. O. Pozdnyakova *et al.*, *Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions*. Journal of Catalysis, 2006. **237**(1): p. 1-16.
41. O. Pozdnyakova *et al.*, *Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism*. Journal of Catalysis, 2006. **237**(1): p. 17-28.

Capítulo 4

*Nanopartículas
bi- (Co- Ce) y
trimetálicas
(Cu- Co- Ce)*

平

A :. Resumen de capítulo

Se sintetizaron NP's de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ por coprecipitación controlada e impregnación húmeda. En el primer método se utilizó EG para el control difusivo y NH_4OH con distintas concentraciones así como también diferentes valores de fracción molar de cobalto. El desempeño en la COPrOx, para los catalizadores sintetizados de esta forma, no mostró grandes cambios respecto al CeO_2 puro. También se utilizó NaOH para estudiar el efecto del agente precipitante, obteniéndose bajas superficies BET en los materiales preparados. En la impregnación húmeda se evaluó la influencia de la naturaleza y la superficie específica del soporte (CeO_2) en la COPrOx. Los resultados de conversión de CO para las muestras de CeO_2 (soportes), mostraron que existe una fuerte dependencia del método de síntesis para valores similares de superficie específica (BET). Los catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ preparados por el método de impregnación húmeda sobre los diferentes soportes se prepararon con tres x_{Co} : 0,1; 0,3 y 0,5. Las conversiones de CO y selectividades hacia CO_2 obtenidas presentaron una mejora sustancial respecto a los catalizadores preparados por coprecipitación. Las dos mayores presentaron perfiles similares para los distintos soportes. Para las tres fracciones molares se observó la producción de CH_4 . Los catalizadores con 0,5 de cobalto, preparados con CeO_2 provenientes de distintas síntesis más un óxido sinterizado, presentaron conversiones completas de CO por encima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ con una selectividad a CO_2 promedio de 30,2 %. La formación de CH_4 se debió a la reducción del Co_3O_4 a CoO/Co^0 , los cuales son buenos metanadores.

Para intentar mejorar el perfil de conversión de CO de los catalizadores bimetalicos, se los impregnó con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con el mismo método para obtener óxidos del tipo $\text{Cu-Co}/\text{CeO}_2$. Se observó una traslación a menores temperaturas pero sin conversión completa, aunque con mayor selectividad y menor producción de CH_4 .

B :. Síntesis de NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ por coprecipitación controlada por difusión

B.1. Precipitación con NH_4OH

Las NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ se sintetizaron por el método de coprecipitación controlada por difusión. De acuerdo a los resultados obtenidos en el Capítulo 3, se decidió continuar con las condiciones utilizadas para las NP's de CeO_2 . En este caso el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ se disolvió junto con el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en la solución de EG 70%. El procedimiento utilizado se muestra en la Figura 4.1.

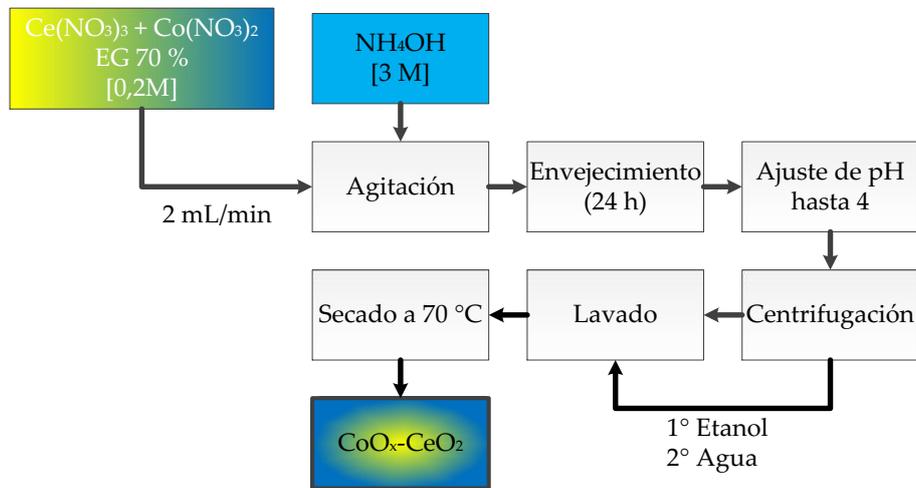


Figura 4.1. Diagrama de flujo para la síntesis de NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ por coprecipitación controlada usando NH_4OH como agente precipitante.

B.1.1. NP's con $x_{\text{Co}} = 0,035$

Se adoptó un primer valor de fracción molar de cobalto de acuerdo al trabajo de J. Wang *et al.* [1], que corresponde al límite de solubilidad del Co en el Ce. La fracción molar de Co (x_{Co} , ver Capítulo 2) fue 0,035. Los volúmenes utilizados fueron los mismos que para la síntesis del CeO_2 : 25 mL de la solución con los precursores y 12,5 mL de precipitante.

Los cambios de color observados durante la evolución de la síntesis fueron muy similares a los exhibidos por las NP's de CeO_2 , sólo que hubo tintes rojos, lo cual resultó en un marrón más oscuro (Figura 4.2). Este color se debería a la presencia del complejo que forma el Co^{2+} con el NH_3 . Este fenómeno será abordado más adelante (Sección B.1.2.1). Por ello, se decidió realizar un estudio para analizar la estabilidad del cobalto precipitado.

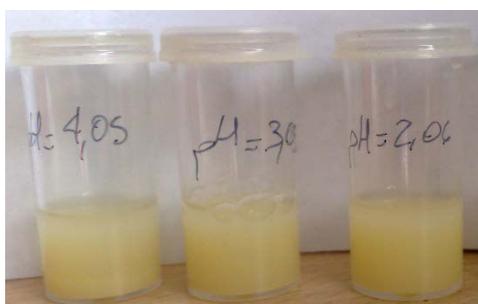


Figura 4.2. Evolución cromática en la síntesis de NP's por coprecipitación controlada de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$.

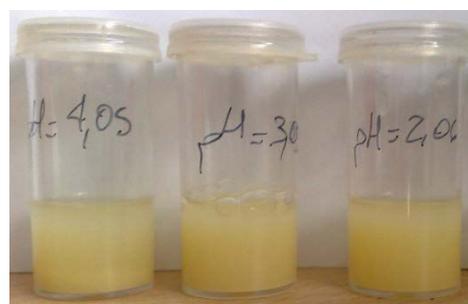
B.1.1.1. Estudio de la precipitación por efecto del pH

La suspensión al final de la síntesis resultó más estable que en la síntesis de las NP's de CeO_2 , no habiéndose observado separación de fases hasta el momento de centrifugar. Esta etapa, permitió recuperar los sólidos en su totalidad excepto en la tercera centrifugación, que hubo algo de resuspensión.

La evaluación de la estabilidad del cobalto precipitado se realizó tomando un volumen dado del sistema coloidal obtenido luego del lavado con H_2O (último de la secuencia), el cual se dividió en 3 alícuotas que se ajustaron a distintos pH's con HNO_3 : 4,05; 3,05 y 2,06. En la Figura 4.3 se muestra la secuencia de fotos en función del tiempo. Se observaron dos fenómenos: el primero, es que no se aprecia variación del color respecto de la síntesis de CeO_2 , ni se observa tonalidad rosa en el sobrenadante (complejo amoniacal del Co^{2+}), lo cual invita a pensar que la cantidad de cobalto precipitado es baja o que se encuentra disuelto en las NP's de CeO_2 ; el segundo, es que mientras mayor sea el pH, mejor es la precipitación ($4,05 > 3,05 > 2,06$). La muestra más ácida incluso evidenció la redisolución típica del CeO_2 que ya había sido observada en experiencias anteriores (Capítulo 3, Figura 3.33).



13:02



13:21

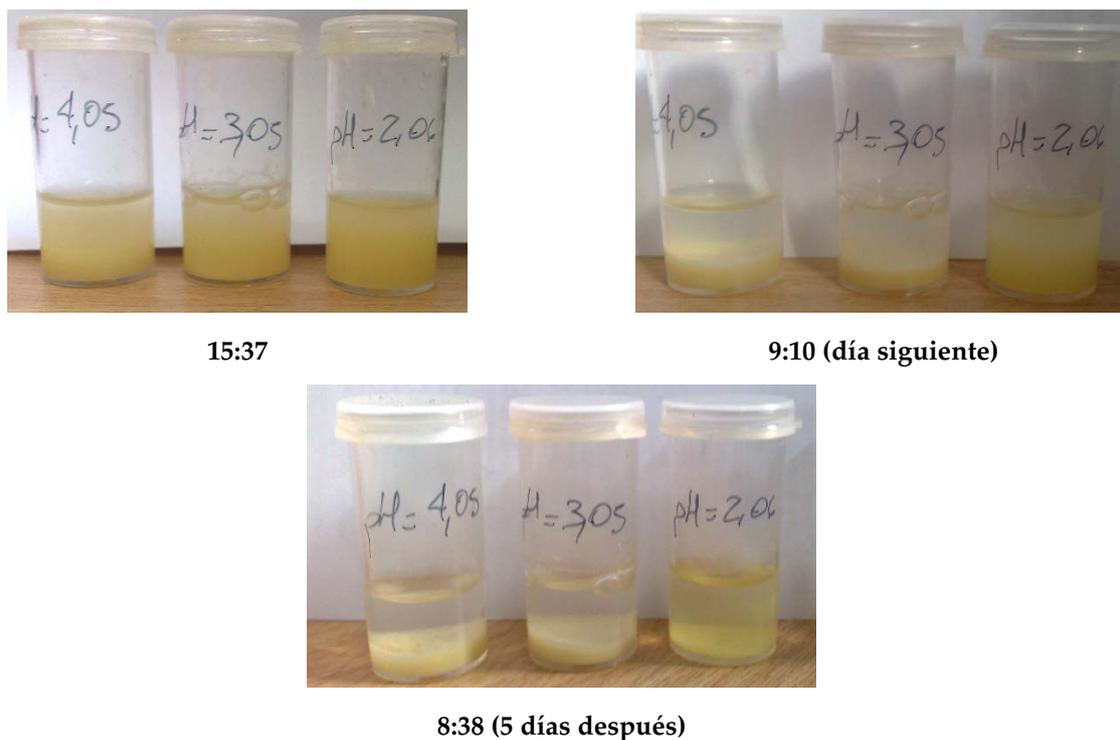


Figura 4.3. Secuencia temporal de la precipitación de NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ a distintos pH's.

El pH al final de la síntesis fue de 6,05; lo cual sería positivo al momento de separar los sólidos por centrifugación según lo expuesto anteriormente. Sin embargo, la estabilidad de la suspensión presentada por esta muestra fue mayor que en la síntesis de CeO_2 . Es probable entonces, que el cobalto se encuentre como una mezcla de $\text{CoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoO}(\text{OH})$ [2], lo cual permita estabilizar la alta carga que poseen las NP's de CeO_2 (Capítulo 3, Sección E.3).

B.1.1.2. XRD y FTIR

El difractograma del sólido obtenido luego del secado sólo muestra la presencia de CeO_2 (Figura 4.4). Incluso, su patrón coincide exactamente con el estándar, lo que indicaría que no se observa la formación de una solución sólida de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$. Esto permite pensar que, de acuerdo a lo reportado por J. Wang *et al.* [1], el CoO_x se encuentra intersticialmente en la matriz del CeO_2 . Esto explicaría por qué, si bien la suspensión adquirió un color más oscuro, no se redisolvió luego de las etapas de lavado y centrifugación o frente a las modificaciones de pH.

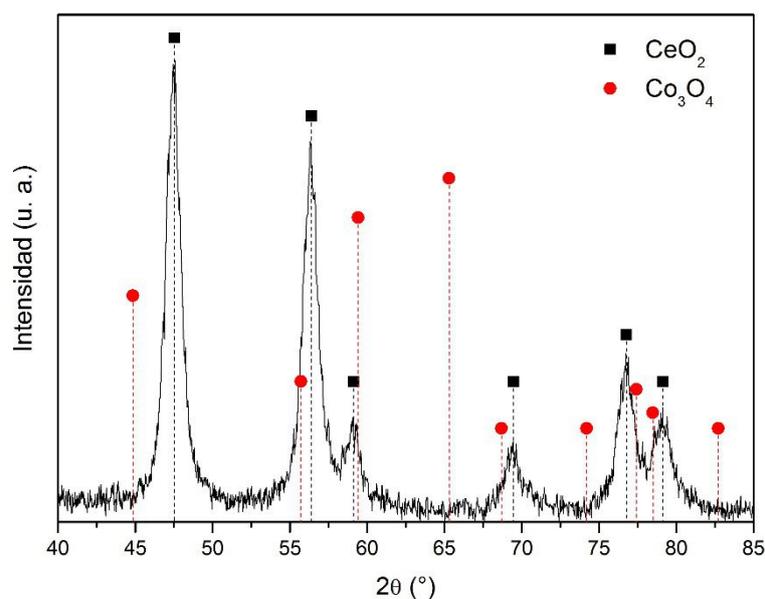


Figura 4.4. XRD para las NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ secadas a 70°C .

El FTIR de la muestra sintetizada (Figura 4.5) permitió identificar las mismas especies presentes también en la muestra 4EG (Capítulo 3, Figura 3.19b). Sin embargo, en las NP's que contienen cobalto no se observa el grupo carbonilo presente en la 4EG. Parece que, para este caso, las NP's están más limpias que sus homólogas monometálicas.

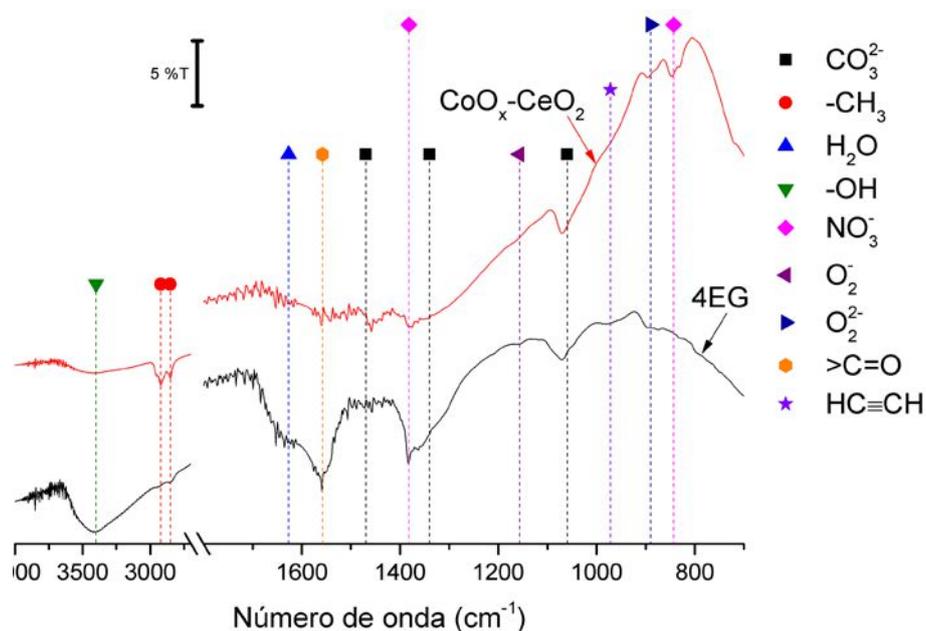


Figura 4.5. FTIR de las NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ y CeO_2 (4EG).

B.1.2. NP's con $x_{Co} = 0,3$

Habiendo podido precipitar todo el cobalto con el CeO_2 para una $x_{Co} = 0,035$; se decidió aumentar la cantidad de este metal, por encima de su límite de solubilidad, para generar partículas más activas. La cantidad de Co_3O_4 influye significativamente en las propiedades del catalizador en la reacción de $COPrOx$ [3]. Así, se seleccionó una $x_{Co} = 0,3$ ($w_{Co} = 15,3\%$) basados en trabajos previos del grupo.

El procedimiento de síntesis fue idéntico al mostrado en la Figura 4.1. Se obtuvieron sólidos luego de la centrifugación, pero los sobrenadantes resultaron de un color rosa intenso (Figura 4.6). Debido a que la coloración es muy similar a aquella del Co^{2+} en solución se les hizo pasar una luz láser para constatar la presencia de NP's en los sobrenadantes (efecto Tyndall). En la Figura 4.6b puede verse que sólo el 3^{er} sobrenadante exhibe la presencia sólidos, lo que podría significar que el cobalto no precipitó completamente o que se acomplejó con el NH_3 . A continuación se profundiza sobre estas hipótesis.

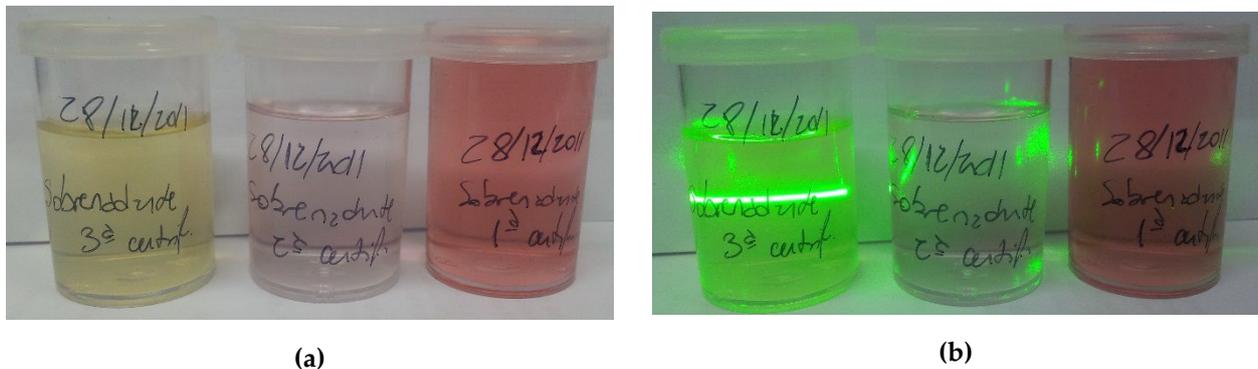
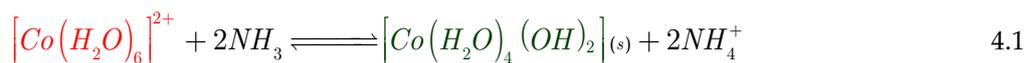


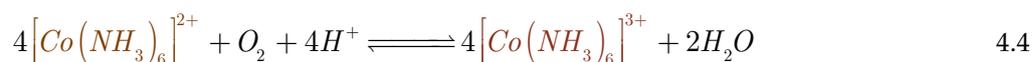
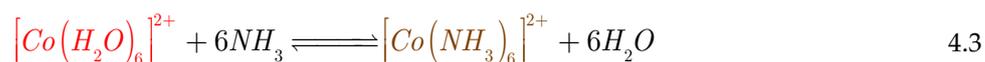
Figura 4.6. Sobrenadantes de la síntesis de NP's coprecipitadas de CoO_x-CeO_2 ($x_{Co} = 0,3$). (a) Colores obtenidos; (b) aplicación de luz láser para ver la presencia de NP's.

B.1.2.1. Complejos del Co^{2+} en solución

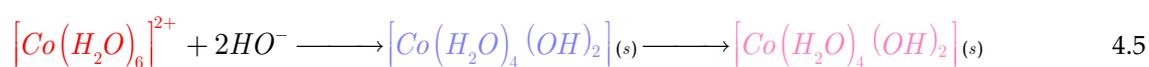
El Co^{2+} en solución precipita no sólo por el medio básico (NH_4OH), sino también gracias al NH_3 (ec. 4.1). Este precipitado luego se oxida para dar el oxihidróxido de cobalto (ec. 4.2) catalizado por el medio básico [4].



Sin embargo, cuando la $[NH_3]$ es muy alta, el Co^{2+} se compleja y el precipitado se redissuelve formando especies coloreadas (ec. 4.3). Finalmente, el $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ se oxida fácilmente en solución a $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, el cual posee una coloración marrón-rojiza (ec. 4.4).



Si se utiliza NaOH como agente precipitante, los colores finales son distintos debido a que ya no se forman los complejos con el NH_3 . Para este caso, el precipitado de « $Co(OH)_2$ » que verdaderamente es $[Co(H_2O)_4(OH)_2]$ posee un color azul-lila al formarse (debido al entorno tetraédrico del Co^{2+}), que vira al rosa con el tiempo. Un exceso de esta base no afecta en forma adicional al sistema, ya que el hidroxilo no compleja al Co^{2+} . Sí vira al marrón oscuro cuando se produce la oxidación (ec. 4.2) dando idea de que se forma el mismo compuesto.



B.1.2.2. Obtención de la concentración de NH_4OH necesaria para precipitar el Ce^{3+} y el Co^{2+}

En base a los resultados obtenidos en la síntesis descrita y el conocimiento de la química de los complejos del Co^{2+} en solución, se decidió buscar la concentración óptima de NH_4OH que permitiese precipitar ambas especies por completo. Así, se seleccionaron 5 valores de concentración respetando la relación de volúmenes entre las soluciones del precursor y el precipitante. Los precursores fueron disueltos en EG 70 % a modo de respetar las condiciones de la reacción anteriormente descrita.

En la Figura 4.7 puede verse que sólo la concentración 0,5 M permite obtener un precipitado tipo gel que aumentaría el rendimiento de la síntesis. Las otras fotos reproducen los resultados observados en la Figura 4.6. Con ello, se puede afirmar que el Co^{2+} se acomplejó debido a las altas $[NH_4OH]$.



0,5 M



0,8 M

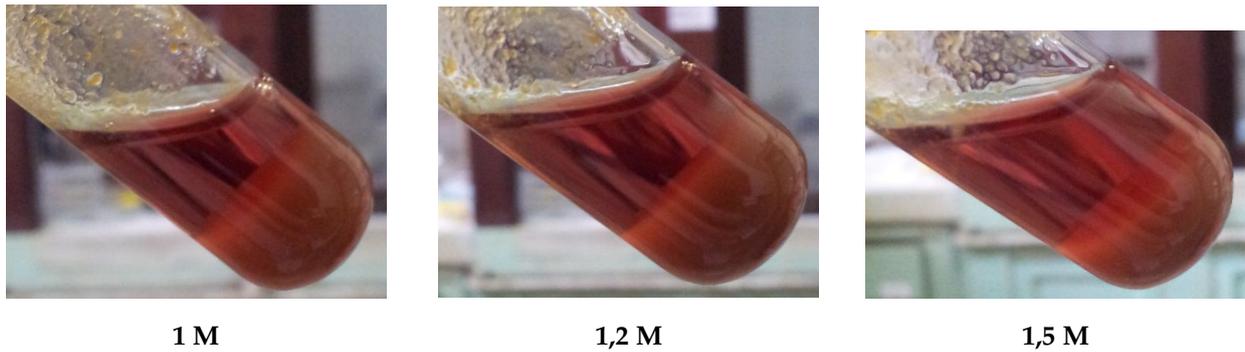


Figura 4.7. Fotos de los precipitados obtenidos al mezclar 5 mL de la solución de Ce+Co a 2,5 mL de NH_4OH con distinta concentración.

Adicionalmente se realizó una prueba sólo con Co^{2+} disuelto en EG 70 %V con una concentración 0,06 M* para observar mejor el fenómeno sin la interferencia de las NP's de CeO_2 . Se estudiaron cuatro valores de $[\text{NH}_4\text{OH}]$: 0,24; 0,36; 0,5 y 1,1 M. Los dos primeros corresponden a la estequiometría de la reacción de precipitación del $\text{Co}^{2+/3+}$ con NH_3 . La concentración 0,5 M se obtuvo del análisis anterior y la 1,1 M corresponde a la precipitación estequiométrica del Co^{2+} con HO^- . En la Figura 4.8 puede verse que para las dos primeras concentraciones el precipitado fue de color verde, mientras que en las dos últimas, verde azulado hacia el azul. Esto puede deberse a que la alta $[\text{HO}^-]$ provoca especies de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ de ambos colores: verde por la presencia de NH_3 y azul por la de HO^- . La coloración fue confirmada con una prueba adicional en la que se sintetizó el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (color marrón rojizo) y luego se agregó a un volumen de EG 70 %V, observando el efecto del solvente. Efectivamente, la solución viró al azul (Figura 4.9).

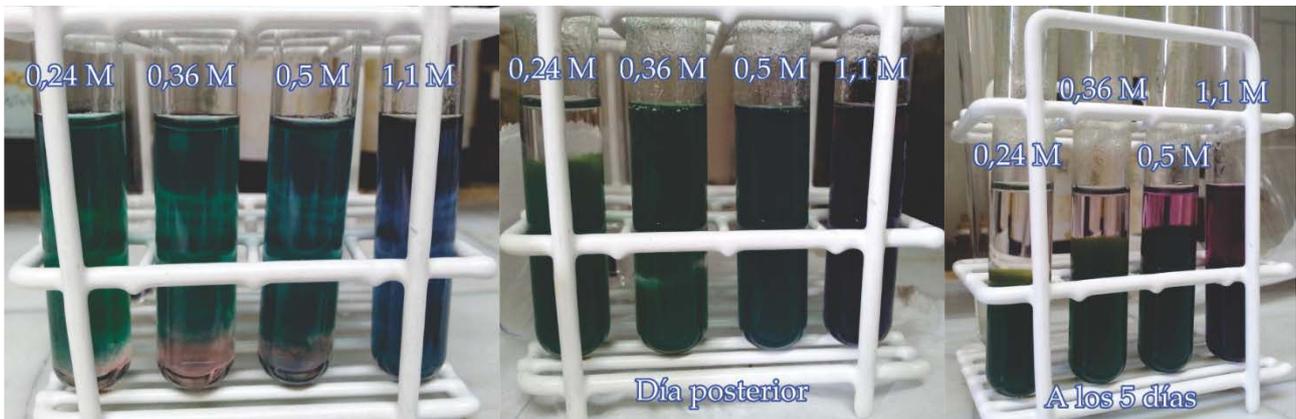


Figura 4.8. Precipitación del Co^{2+} en EG 70 %V con distintas $[\text{NH}_4\text{OH}]$.

A través de este estudio se pudo ver que una concentración 0,5 M produjo un gel aparentemente apto para obtener un buen rendimiento de sólidos luego de la precipitación. Sin embargo, la prueba utilizando sólo

* Esta concentración es equivalente a los moles de Co^{2+} presentes en la solución 0,2 M de $\text{Ce}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ con una $x_{\text{Co}} = 0,3$.

Co^{2+} mostró que ese valor es todavía demasiado alto. Así, el buen resultado obtenido con una $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,24$ M permitió fijarla como un valor óptimo para la precipitación del Co^{2+} minimizando el complejamiento.

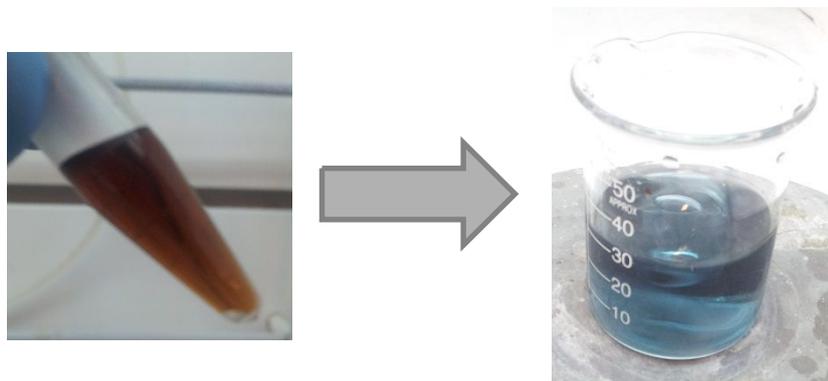


Figura 4.9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ en H_2O y luego de agregarse a una solución de EG 70 %V.

B.1.2.3. Síntesis con $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,24$ M

Entonces, de acuerdo a lo expuesto anteriormente se realizó una síntesis siguiendo el procedimiento habitual (Figura 4.1) utilizando:

- $[\text{Ce}+\text{Co}] = 0,2$ M (25 mL)
- $x_{\text{Co}} = 0,3$
- $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,24$ M (12,5 mL)

Los sobrenadantes de la centrifugación presentaron un ligero color rosa indicando la presencia de Co^{2+} en solución o complejado. Al sólido obtenido (4EG-CoCe500) se le determinó la cantidad de Co por EDXRF obteniéndose un valor de $x_{\text{Co}} = 0,0206$; significativamente inferior al teórico de 0,3. Con estos resultados se concluyó que el NH_4OH no permite obtener un buen desempeño en la precipitación del Co^{2+} .

El catalizador sintetizado fue calcinado hasta 500 °C siguiendo el programa habitual (Capítulo 2, Figura 2.1), obteniéndose un rendimiento en sólidos del 11,8 %. Los resultados en la oxidación preferencial de CO fueron muy similares a los exhibidos por la muestra 4EG-Ce500 (Capítulo 3). Se logró una leve mejora en la conversión y un buen incremento de la selectividad (Figura 4.10). Este resultado es lógico si se tiene en cuenta la baja cantidad de Co que presentó el catalizador sintetizado.

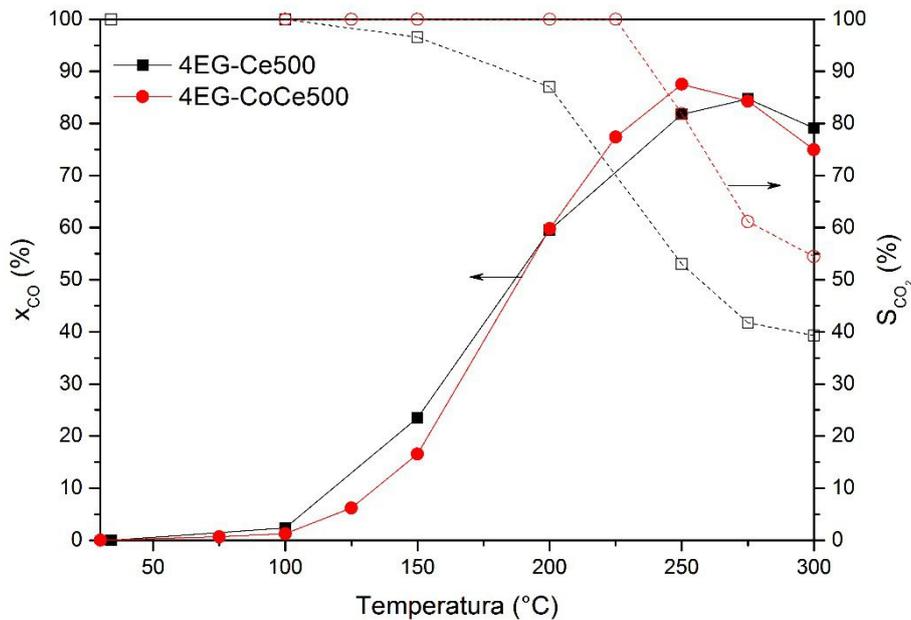


Figura 4.10. Comparación en la COPrOx entre 4EG-Ce500 y 4EG-CoCe500.

B.2. Precipitación con NaOH

El bajo rendimiento de sólidos obtenido con el NH₄OH generó el siguiente estudio, utilizando NaOH como agente precipitante, el cual es sabido que no forma complejos con el Co²⁺.

B.2.1. Estudios preliminares

Frente al cambio de la base a utilizar en la síntesis, se estudiaron nuevamente los posibles efectos de dos variables importantes: el solvente a utilizar (EG) y el pH al final de la síntesis.

B.2.1.1. Efecto del EG en la precipitación del Co²⁺

Se realizó en tubos de ensayo una prueba para observar si el EG afectaba de alguna forma la precipitación del Co²⁺. Se colocaron 2 mL de NaOH 3 M en cada tubo de ensayo y se agregaron, deslizando por la pared de estos, 4 mL de la solución 0,2 M de los precursores de Ce³⁺ y Co²⁺ disueltos en EG 70 %V o H₂O. Se agitaron con vortex por algunos segundos sin taparlos para permitir el ingreso de O₂. Los cambios de color fueron iguales en ambos tubos: lila y luego de un tiempo, marrón (Figura 4.11). El primer color estaría compuesto por las contribuciones del [Co(H₂O)₄(OH)₂] (ec. 4.5) y del Ce(OH)₃ cuando comienza a oxidarse (Capítulo 3, Tabla 3.13).

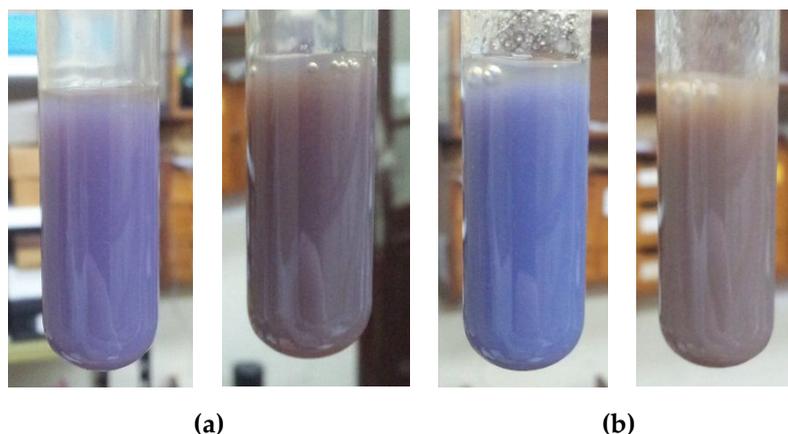


Figura 4.11. Colores obtenidos al coprecipitar, con NaOH, Ce^{3+} y Co^{2+} disueltos en (a) EG 70 %V o (b) H_2O .

La muestra con los precursores disueltos en H_2O precipitó con mayor facilidad y el sobrenadante fue transparente. Ambas, se centrifugaron a 12.000 rpm por 15 min una única vez. La muestra con EG presentó un sobrenadante con coloración amarillenta, comprobándose mediante luz láser la existencia de partículas en suspensión (Figura 4.12).

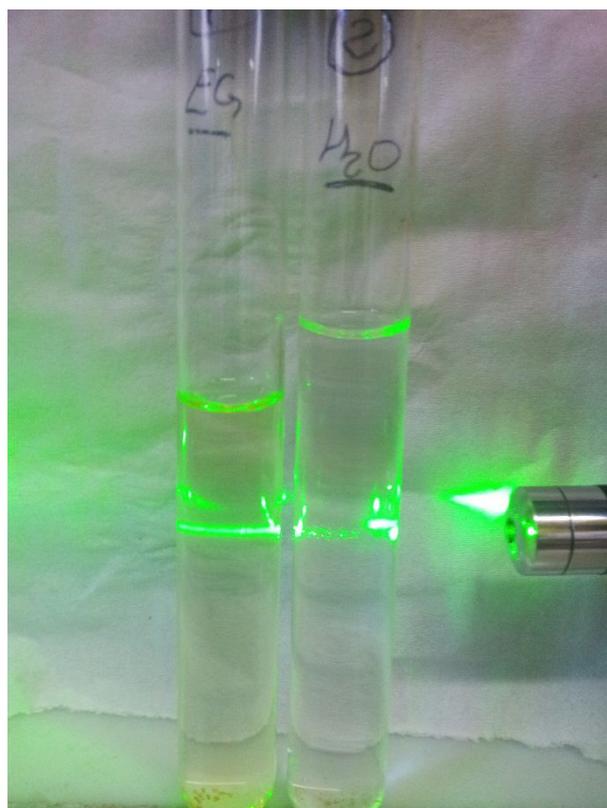


Figura 4.12. Sobrenadantes de la coprecipitación de Ce^{3+} y Co^{2+} con NaOH en EG 70 %V o H_2O .

B.2.1.2. Efecto del pH en la precipitación del Co^{2+}

En este caso se realizó el mismo procedimiento de la Sección B.2.1.1 testeando 4 valores de pH distintos: 13, 10, 7 y 4. El primero corresponde al medido al final de la síntesis, mientras que los otros se seleccionaron del estudio realizado para el CeO_2 del Capítulo 3 (Sección C.2). En la Figura 4.13 se observan las cuatro preparaciones, donde los sobrenadantes más claros se obtuvieron a $\text{pH} = 10$ y al utilizar H_2O como medio. Por debajo de 7, se observa Co^{2+} redissuelto sin reaccionar. Incluso en la muestra con EG el precipitado es prácticamente amarillo, indicando la escasa presencia de sólidos de Co.

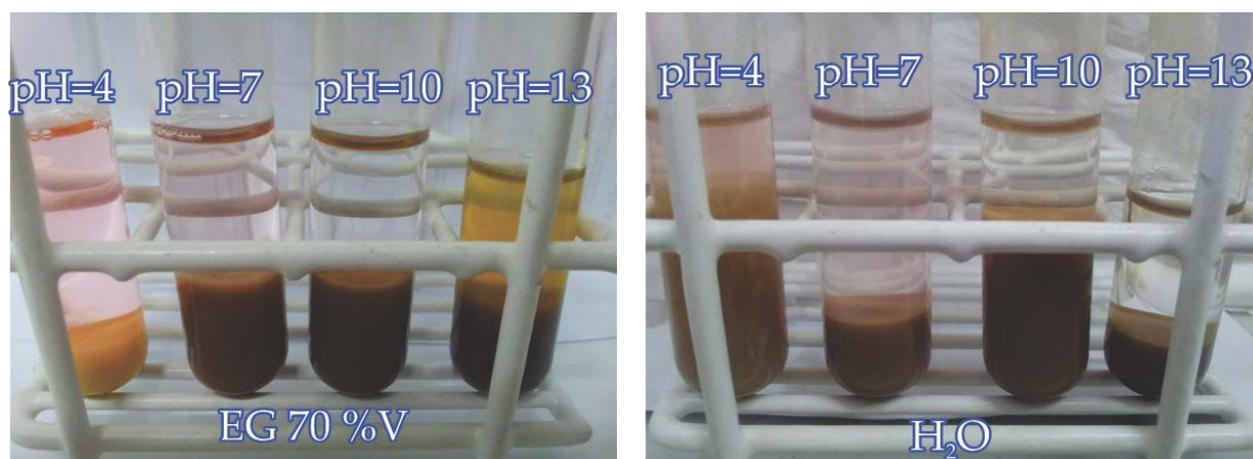


Figura 4.13. Coprecipitación con NaOH de Ce^{3+} y Co^{2+} en EG 70 %V o H_2O a distintos pH's.

La observación de los tubos a $\text{pH} = 13$ permite ver que, si bien se obtiene un sobrenadante más limpio utilizando H_2O , el EG propicia la obtención de NP's que pueden distinguirse a simple vista (Figura 4.13). Así, se decidió para el análisis de la sección siguiente utilizar este solvente en la síntesis y dos valores de pH que fueron comparados en el Capítulo 3 (Sección C.5), los cuales representan situaciones extremas: la máxima precipitación del Co^{2+} ($\text{pH} = 10$) y el alto complejamiento de esta especie ($\text{pH} = 4$).

B.2.2. Coprecipitación a $\text{pH} = 4$ y 10

Las muestras coprecipitadas a $\text{pH} 4$ y 10 en EG fueron calcinadas siguiendo el programa habitual y denominadas como 4EGNa-CoCeZZZ o 10EGNa-CoCeZZZ, donde «ZZZ» representa la temperatura más alta a la que fue sometida la muestra (Capítulo 3).

Los sobrenadantes de las dos primeras centrifugaciones de la muestra 4EGNa-CoCe presentaron también el color rosado, pero con menor intensidad que en la síntesis con NH_4OH . En este caso, este comportamiento no tendría lógica debido a la ausencia de NH_3 . Se puede inferir, de las pruebas preliminares realizadas con H_2O y EG, que este último solvente —responsable del control difusivo— dificultaría la reacción del Co^{2+} con los HO^- . Incluso, el pK_{ps} (en H_2O) para el $\text{Co}(\text{OH})_2$ es menor que para el $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (14,23 y 19,80

[5], respectivamente), lo cual beneficiaría la formación del primero. Sin embargo, el cerio posee la ventaja de que en medio básico, luego de oxidarse, forma un óxido hidratado en solución ($[\text{CeO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$), mientras que el cobalto posee una química más compleja: pudiendo estar como hidróxido hidratado (α y β), oxihidróxido (α y β) o una mezcla de estos, a la vez que puede resultar complejado por el HO^- [6]. Así, efectivamente, en EG 70 %V y a $\text{pH} = 4$ el precipitado es amarillo, indicando la presencia de CeO_2 casi en su totalidad (Figura 4.13).

Por otro lado, en la síntesis ajustada a $\text{pH} = 10$ todos los sobrenadantes fueron transparentes, indicando una efectiva coprecipitación.

B.2.2.1. Parámetros estructurales

Los difractogramas para las muestras a distintos pH 's y secadas a 70°C , muestran tamaños de cristalitas muy pequeños y sin señales del Co_3O_4 (Figura 4.14). Adicionalmente puede observarse la contaminación con NaNO_3 en la muestra con pH final = 4. Esto podría deberse a un lavado deficiente en la etapa de centrifugación. Por otro lado, aquella con pH final = 10 y calcinada a 500°C mostró las fases típicas del Co_3O_4 segregado en la matriz de CeO_2 . No se observó la formación de un óxido mixto, ya que los picos de ambos componentes no están desplazados.

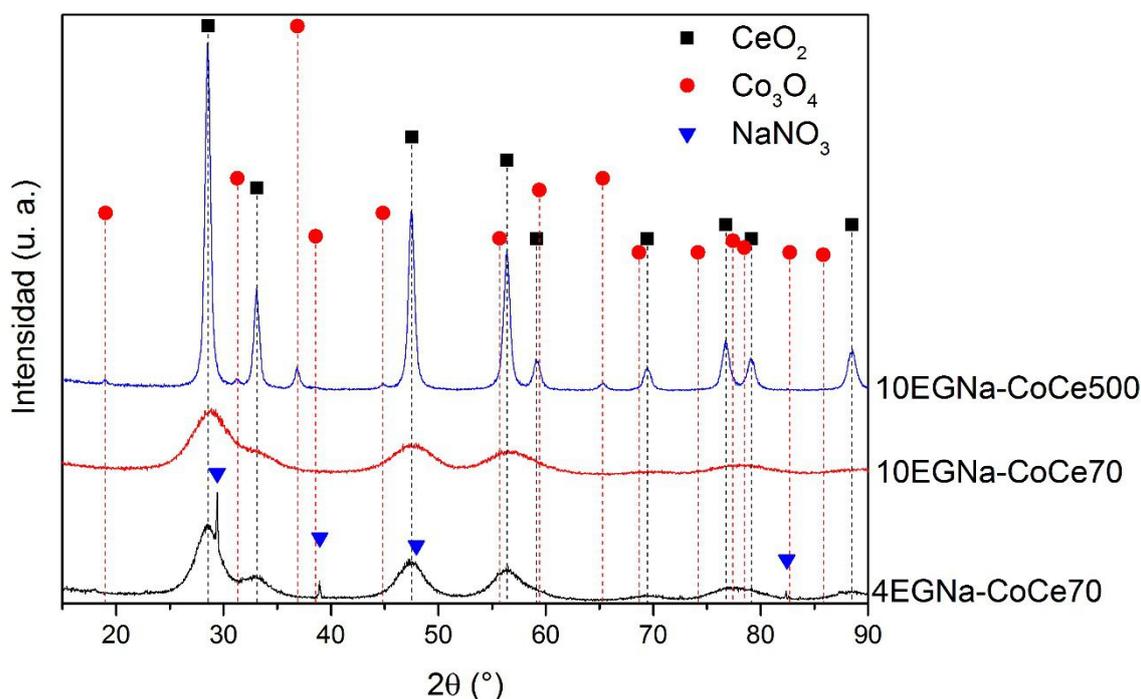


Figura 4.14. XRD de las muestras coprecipitadas de Co^{2+} y Ce^{3+} con NaOH .

En la Tabla 4.1 puede observarse que el tamaño de cristalito es muy pequeño para las muestras no calcinadas, pero aumenta en gran medida por la formación del Co_3O_4 (calcinación). Este fenómeno podría tener su origen en que la estructura cristalina de este óxido es menos compacta que la del CeO_2 (Tabla 4.2).

Tabla 4.1. Parámetros estructurales para las muestras 4 y 10EGNa-CoCeZZZ (ZZZ = 70 y 500 °C).

Muestra	Cristalito CeO ₂ (nm)	BET (m ² /g)
4EGNa-CoCe70	3,4 ± 0,04	ND
10EGNa-CoCe70	2,1 ± 0,1	ND
4EGNa-CoCe500	ND	23,6
10EGNa-CoCe500	16,4 ± 0,3	15,1

Tabla 4.2. Parámetros de celda para el CeO₂ y Co₃O₄ [7].

Parámetro	CeO ₂	Co ₃ O ₄
Grupo espacial	Fm $\bar{3}$ m	Fd $\bar{3}$ m
Longitudes de celda	a = b = c = 5,4110	a = b = c = 8,169
Ángulos de celda	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen de celda	158,428	545,138

Las áreas superficiales para las muestras calcinadas a 500 °C resultaron sorprendentemente bajas, aunque cercanas a los valores reportados en la literatura [1, 8, 9]. La disminución de la superficie BET debida a la inclusión de cobalto en la matriz del CeO₂ ya ha sido reportada [10-12]. Sin embargo, también existe evidencia del fenómeno opuesto [3, 13] o de la escasa variabilidad [14]. De lo expuesto, se deduce que el origen de este fenómeno no ha sido explicado satisfactoriamente en la literatura.

Las imágenes de TEM para las partículas secadas a 70 °C (Figura 4.15) mostraron una buena visibilidad de los planos cristalinos. La alta aglomeración y las pequeñas dimensiones de las partículas no permitieron medir un tamaño promedio, pero en ambos casos se pudo observar un diámetro < 10 nm. En la Figura 4.16 puede verse que la muestra 10EGNa-CoCe500 evidenció la presencia de cristales de gran tamaño. Adicionalmente, la transformada de Fourier en la última imagen de la Figura 4.16 permitió medir un distancia interplanar de 3,00 Å; muy cercana a la del plano (1 1 1), el más intenso del CeO₂ (3,1234 Å).

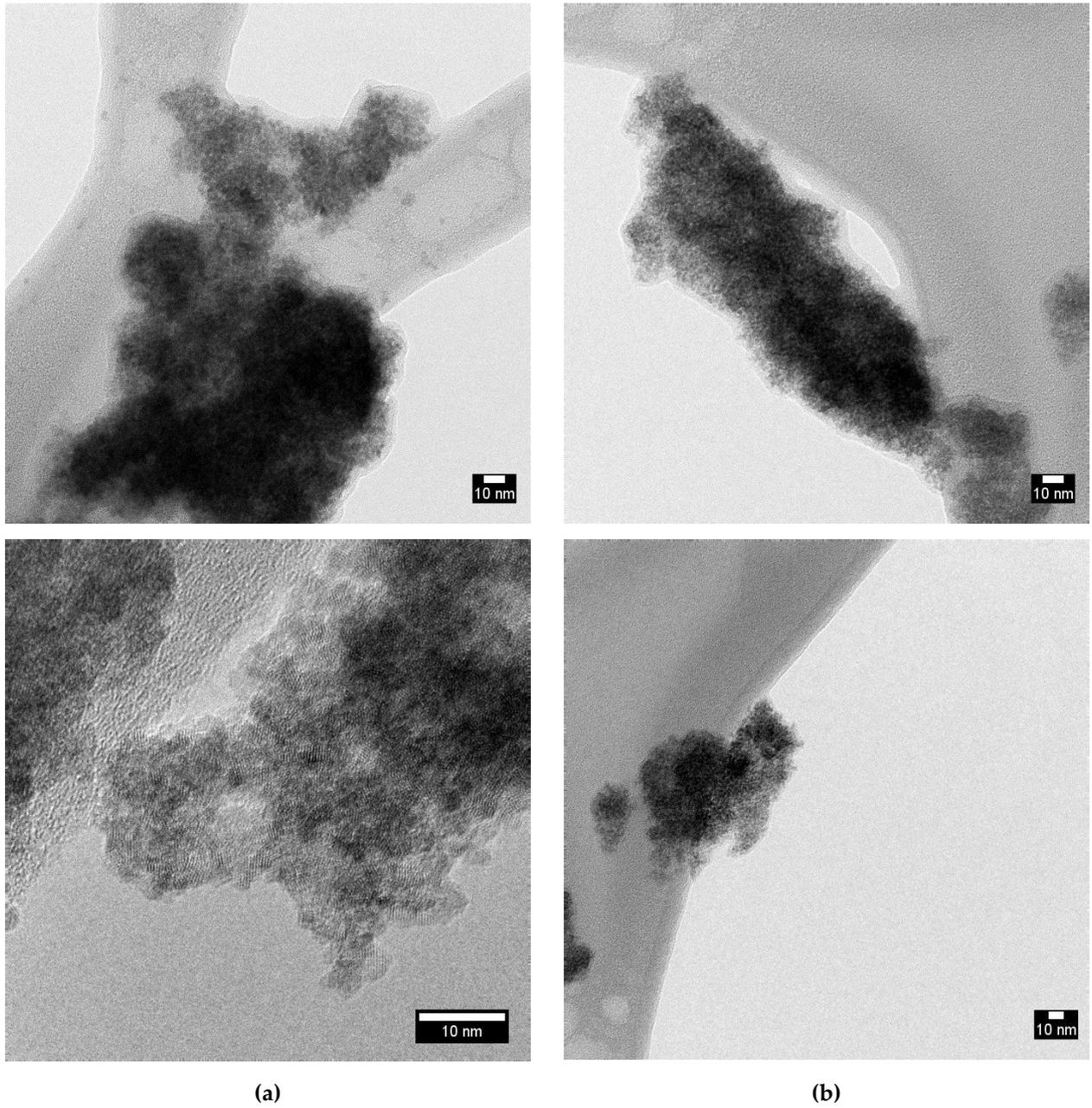


Figura 4.15. Micrografías de TEM para (a) 4EGNa-CoCe70 y (b) 10EGNa-CoCe70.

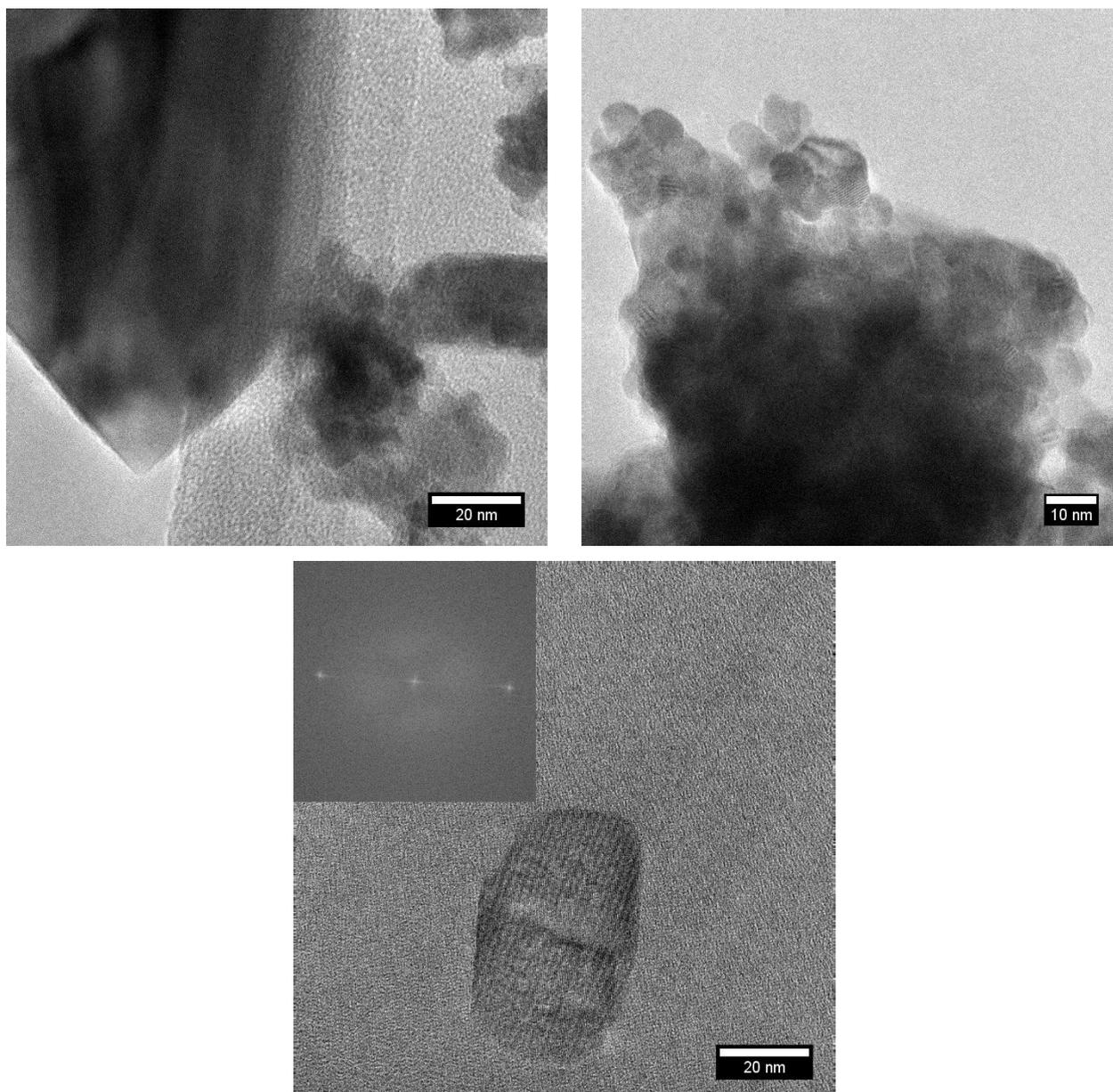


Figura 4.16. Imágenes TEM de 10EGNa-CoCe500.

B.2.2.2. FTIR y LRS

Las medidas por FTIR de forma cuantitativa en los catalizadores bimetalicos, permitieron determinar que la muestra 4EGNa-CoCe70 posee una mayor cantidad de contaminantes luego de la síntesis que aquella sintetizada a $\text{pH} = 10$ (señal de nitratos, Figura 4.17). En los espectros, pueden verse los contaminantes que ya se observaron al utilizar EG, como carboxilatos y acetileno (Capítulo 3, Sección C.6), al igual que nitratos. Este resultado sería consistente con lo observado por DRX, donde se pueden ver los restos de sales de la síntesis (Figura 4.14). El mayor grado de especies superficiales con carga negativa (CO_3^{2-} , COO^-) se debería a que, si bien a $\text{pH} = 4$ la superficie de las NP's de CeO_2 se encuentra cargada positivamente al igual que en la síntesis con NH_4OH (Capítulo 3, Figura 3.34), los iones Na^+ aumentan la fuerza iónica del medio en mayor medida

que los NH_4^+ (base débil) dificultando, en consecuencia, la separación de estas impurezas aniónicas en las etapas de lavado. Debido a que la mayor parte del catalizador está formado por CeO_2 , es probable que el aporte del CoO_x al potencial ζ sea bajo y que la carga superficial sea similar, tal como fue reportado por D. M. Gómez *et al.* [15] para sus partículas de Co_3O_4 (15 %P)/La(6,84 %P)- CeO_2 . Por otro lado, la presencia de nitratos se debería a una calcinación deficiente, ocasionada por las bajas áreas BET que se obtuvieron con este tipo de síntesis (Tabla 4.1).

El mayor contenido de Co de la muestra 10EGNa-CoCe500 se vio reflejado en la señal del enlace Co-O a 665 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ en la red de la espinela Co_3O_4 [2].

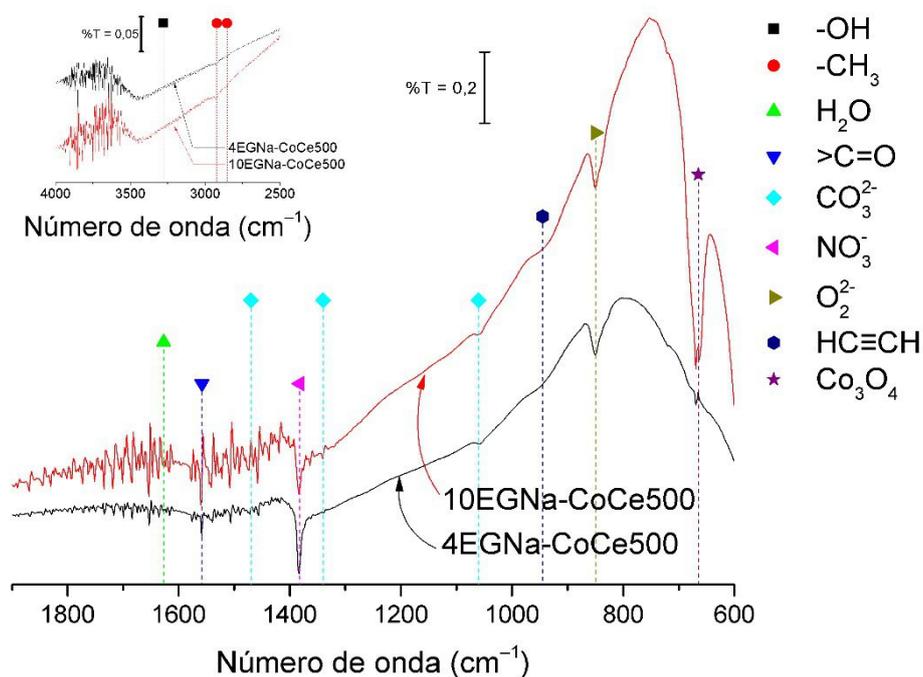


Figura 4.17. FTIR de las NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ coprecipitadas con NaOH con pH = 4 y 10.

La espectroscopia láser Raman, por otro lado, mostró perfiles similares para las dos muestras de Co-Ce (Figura 4.18). Está reportado que la primera banda cercana a los 464 cm^{-1} en las NP's de CeO_{2-x} , se desplaza a menores valores de energía y el FWHM aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula [16]. Así puede verse que ambas muestras presentaron el perfil típico para el CeO_2 , un corrimiento hacia la izquierda respecto a la 4EG-Ce70, pero sólo la 10EGNa-CoCe70 presentó un aumento en el ensanchamiento de la señal debido a su tamaño de cristalito mucho menor [Tabla 4.1 y Tabla 3.7 (Capítulo 3)].

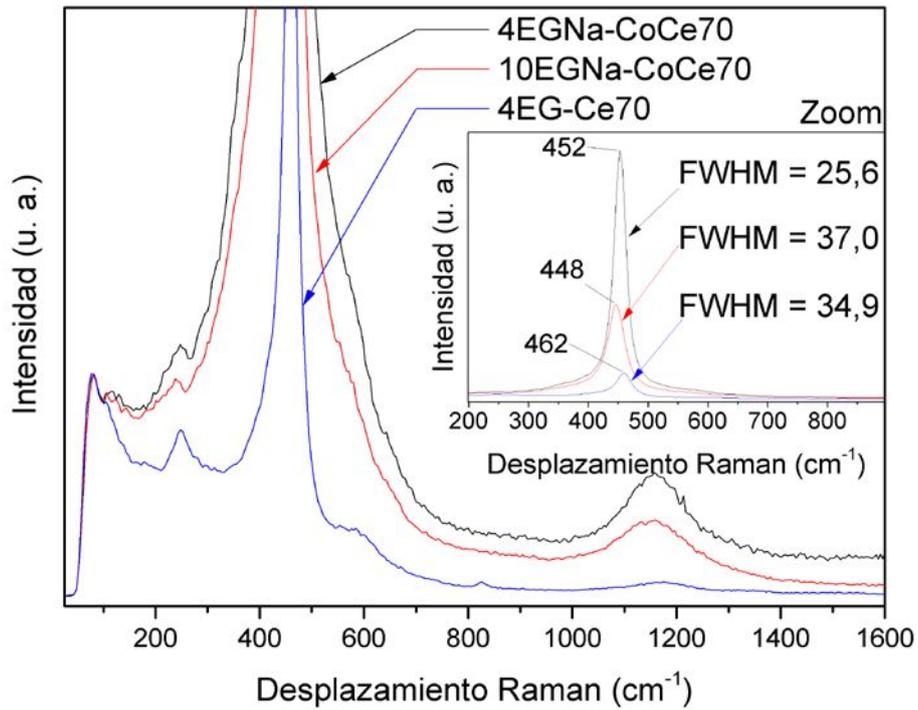


Figura 4.18. LRS de 4EGNa-CoCe70 y 10EGNa-CoCe70 (comparación con 4EG-Ce70).

B.2.2.3. COPrOx

Los resultados obtenidos para la COPrOx se muestran en la Figura 4.19, donde se compara la muestra 4EGNa-CoCe500 con la 4EG-CoCe500. La conversión de CO resultó considerablemente inferior a la obtenida con el catalizador sintetizado con NH_4OH , debido probablemente su baja superficie específica (Tabla 4.1). Debido a que la muestra 10EGNa-CoCe500 poseía un valor todavía más bajo, no se probó en reacción. Las medidas de EDXRF mostraron fracciones molares de Co de 0,05 y 0,28 para las muestras precipitadas a pH 4 y 10, respectivamente. De esta forma, se comprobó que la menor actividad presentada se debe a la menor área superficial, ya que la cantidad de cobalto fue mayor para la muestra precipitada con NaOH.

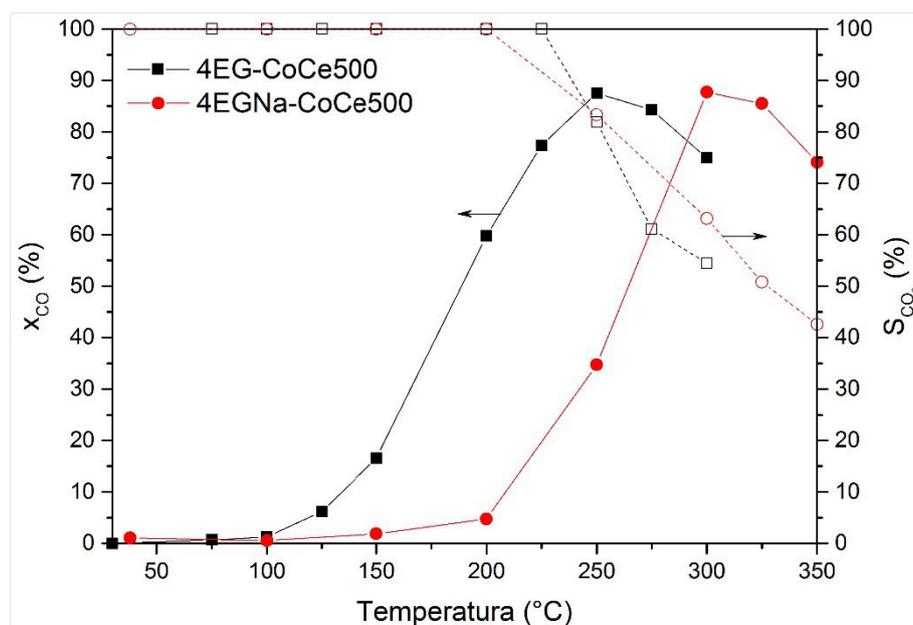


Figura 4.19. COPrOx sobre 4EGNa-CoCe500 (comparación con 4EG-CoCe500).

B.3. Conclusiones

La síntesis de NP's de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ por el método de precipitación controlada por difusión con EG se realizó con dos bases distintas: NH_4OH y NaOH . La primera no permitió incorporar grandes cantidades de cobalto al catalizador debido al complejamiento que sufre con el NH_3 . Sólo por debajo del límite de solubilidad del Co_3O_4 en el CeO_2 se pudieron obtener sobrenadantes limpios en las dos primeras etapas de centrifugación. El NaOH , por otro lado, permitió una mayor precipitación del Co^{2+} mostrando cantidades de este metal en el sólido calcinado (EDXRF) mayores que con el NH_4OH para $\text{pH} = 4$ y muy cercanas al valor teórico para $\text{pH} = 10$. Sin embargo, el área superficial resultó baja probablemente por la formación del Co_3O_4 dentro de la red del CeO_2 , hecho que ha sido reportado en la literatura.

C :. Síntesis de NP's de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ por impregnación húmeda

Se han publicado varios estudios que comparan la actividad catalítica y las propiedades estructurales entre catalizadores sintetizados por coprecipitación e impregnación húmeda. En ellos, los obtenidos por el último método presentaron mejor desempeño catalítico [17, 18]. Este comportamiento podría asignarse a la interacción entre la fase activa y el soporte en los catalizadores bimetalicos, la cual ralentiza la reducción y la estabiliza [19].

C.1. Método de impregnación

En este proceso, 200 mg de NP's de CeO_2 se impregnaron con 100 μL de una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. La cantidad pesada de esta sal fue tal que permitiera obtener un catalizador con tres relaciones atómicas distintas $[\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ce})] = 0,1; 0,3$ y $0,5$. La impregnación se realizó en alícuotas de 20 μL mezclando manualmente hasta la formación de una pasta cada vez. El producto final se secó a $130\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche y se calcinó con los mismos parámetros que el soporte puro.

No se utilizó la impregnación a humedad incipiente por dos razones principales. La primera es que el agregado en exceso de una solución a un sólido (impregnación húmeda) provoca que el transporte de materia cambie de capilar a difusivo (más lento) lo cual permite que el catalizador libere más fácilmente los precursores en los procesos de secado y calcinación. La segunda, es que los óxidos sintetizados son prácticamente no porosos, con lo cual carece de sentido la técnica.

C.2. Soporte de CeO_2

Los soportes utilizados para ser impregnados con el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ fueron: **4EG-Ce500**, **OxEG-Ce500** y el **Nyacol** que se obtuvo por evaporación de la suspensión acética a $130\text{ }^\circ\text{C}$. Todas las muestras fueron calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h con una rampa de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Una porción de la muestra comercial se sinterizó por calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$, con el objetivo de obtener un área superficial mucho menor respecto de las otras. Esta última se denominó **NySint**.

C.2.1. Parámetros estructurales

Se incorporan aquí, a las muestras analizadas en el Capítulo 3 (Sección E.5.2) los parámetros y características de la NySint. La Figura 4.20 muestra los XRD de los soportes que serán impregnados con los valores del patrón del CeO_2 y sus correspondientes índices de Miller. En el gráfico inserto puede verse que los picos de las muestras calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentran desplazados a menores ángulos de difracción, lo que indicaría la presencia de tensiones estructurales que no se observan cuando la calcinación es a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [20, 21]. En la Tabla 4.3 se muestra un resumen de las propiedades relevantes ya expuestas en el Capítulo 3 (Tabla 3.18) para los soportes comparados con la NySint, la cual presenta una importante disminución del área. Es interesante notar que el diámetro del poro es un absurdo, ya que es del mismo orden de magnitud que el de partícula, lo que lleva a pensar que son no porosas. Esto indicaría que la ecuación de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) está informando el espacio interpartícula en vez del diámetro del poro.

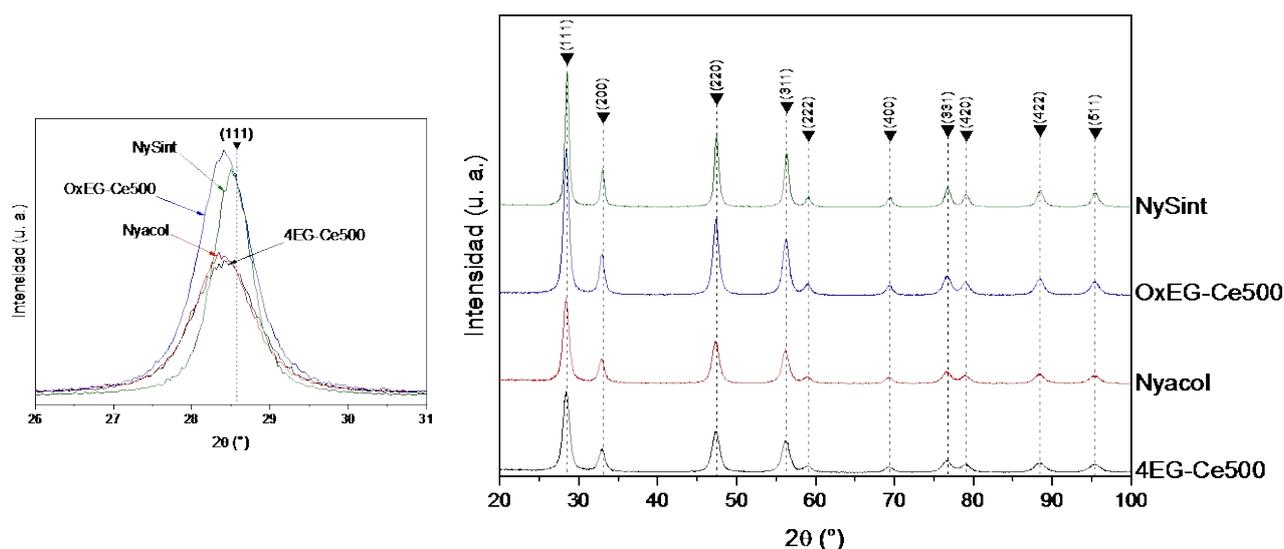


Figura 4.20. XRD de los soportes sintetizados y los comerciales.

Tabla 4.3. Propiedades estructurales y texturales de los soportes.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	BET (m ² /g)	Diámetro de poro promedio BJH (nm)	Tamaño de partícula ^a (nm)
4EG-Ce500	9,1 ± 1,1	67,7	2,5	6,6 ± 2,1
OxEG-Ce500	12,0 ± 0,8	62,2	2,7	8,0 ± 2,6
Nyacol	10,1 ± 1,3	56,4	2,4	8,7 ± 3,0
NySint	18,0 ± 2,4	6,7	2,9	17,3 ± 7,8

^a Determinada por TEM.

Las micrografías de TEM de los soportes se muestran en este capítulo para facilitar la comparación con las imágenes de los catalizadores impregnados que se verán en la Sección C.4.3. Las partículas presentaron bordes agudos e irregulares (Figura 4.21). Se observó también la aglomeración típica de estas muestras (Capítulo 3, Figuras 3.17a.1 y a.2) debida a la falta de un agente estabilizante, sumado al efecto de los tratamientos de secado y calcinación. Se observaron planos cristalinos para algunas partículas, en concordancia con las medidas de XRD. Por otro lado, las muestras comerciales mostraron tamaños significativamente diferentes de aquellos reportados por el fabricante y medidos por DLS (10-20 nm). Este hecho podría explicarse debido a que la gran estabilidad que posee la suspensión se debe a la capa de solvente que recubre a las partículas, la cual se vislumbra por DLS; sin embargo, el tamaño real luego de secar y calcar es cercano a la mitad.

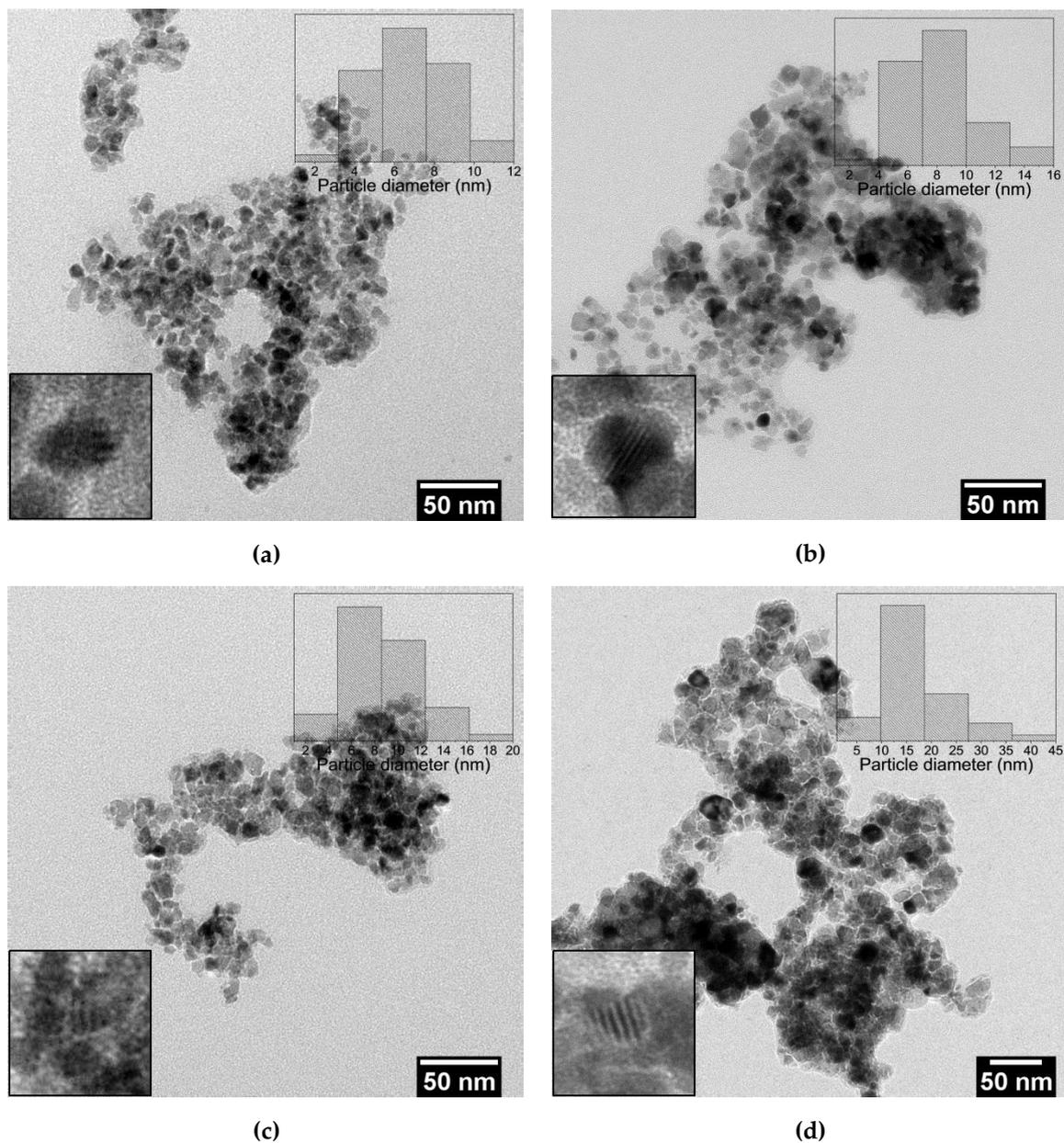


Figura 4.21. Micrografías de TEM de los soportes. (a) 4EG-Ce500; (b) OxEG-Ce500; (c) Nyacol y (d) NySint.

C.2.2. Evaluación catalítica para los soportes y el efecto del área superficial

La Figura 4.22a muestra los resultados en reacción para los soportes de CeO_2 , donde puede verse que la NySint presentó una baja conversión de CO (10,3 % a 300 °C). Este comportamiento podría ser explicado por la gran pérdida de área superficial provocada. Esto se confirmó por la similitud de las curvas obtenidas al dividir los valores de los perfiles de conversión de CO para la NySint y los de su homóloga calcinada a 500 °C (Nyacol) por sus correspondientes valores de área BET (Figura 4.22b).

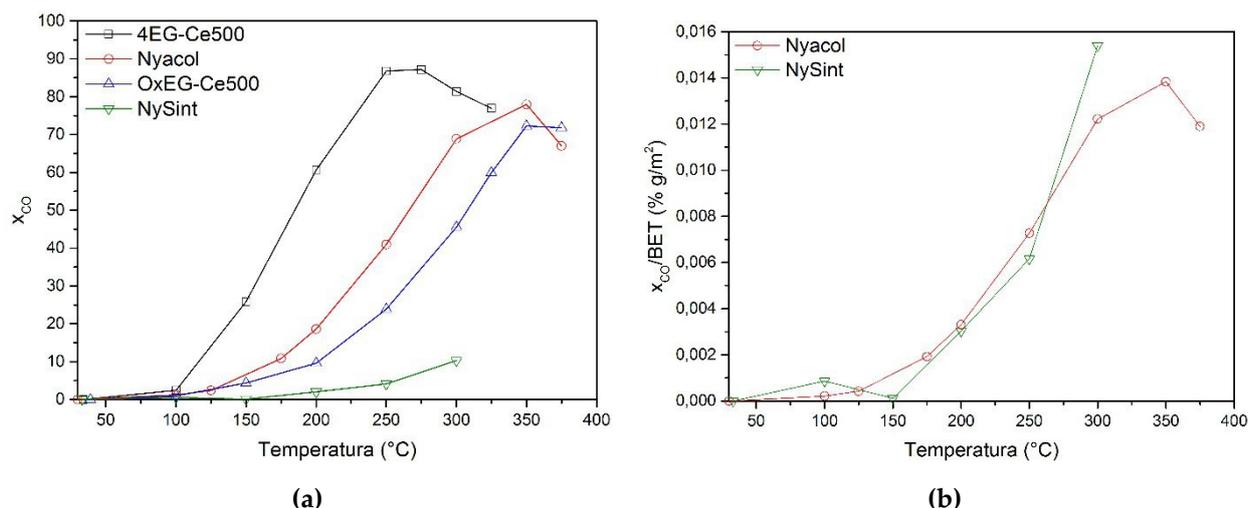


Figura 4.22. Desempeño catalítico en la COPrOx de los soportes. (a) Conversión de CO; (b) conversión de CO/superficie específica BET para la CeO_2 comercial.

Los análisis por XPS y TPR que se muestran a continuación tienen como objetivo profundizar en el conocimiento del comportamiento de cada una de las muestras en la COPrOx, ya discutido en el Capítulo 3. Ambos análisis facilitarán y servirán de base para la comparación con los catalizadores impregnados.

C.2.3. XPS para las muestras frescas

En el estudio por XPS, se ajustaron las regiones de Ce 3d y O 1s de acuerdo a E. Y. Konyshva *et al.* [22] y J. Fang *et al.* [23], respectivamente. En la Tabla 4.4 se muestran las BE obtenidas para la muestra NySint junto con las de los soportes ya mostradas en el Capítulo 3 (Tabla 3.19). De la misma forma, la Tabla 4.5 muestra las relaciones entre las especies superficiales presentes completando la Tabla 3.20. Si bien ya se estableció que la baja conversión de CO obtenida es debida a la disminución de la superficie específica, es interesante notar algunos detalles.

Tabla 4.4. BE (eV) obtenidas luego del ajuste para los soportes de CeO_2 .

Muestra	C	O-C=O	O _I	O _{II}	O _{III}	Ce ⁺⁴		Ce ⁺³		
						u'''	u''	u	u'	u ₀
						v'''	v''	v	v'	v ₀
4EG-Ce500	284,6	288,43	529,46	531,51	533,05	916,96	907,70	901,04	902,46	899,04
						898,56	889,30	882,64	884,06	880,64
OxEG-Ce500	284,6	288,69	529,54	531,59	533,18	917,04	907,74	901,12	902,43	899,24
						898,64	889,34	882,72	884,03	880,84

Nyacol	284,6	288,70	529,36	531,49	533,17	916,83	907,54	900,9	902,29	898,85
						898,43	889,14	882,5	883,89	880,45
NySint	284,6	288,27	529,31	531,48	533,05	916,73	907,45	900,79	902,05	898,90
						898,33	889,05	882,39	883,65	880,50

Tabla 4.5. Estudio por XPS de las especies superficiales y la actividad catalítica.

Muestra	O–C=O/Ce	O _{total} /Ce	O _{II} /Ce	O _{III} /Ce	Ce ⁺⁴ /Ce	δ (CeO _δ)	T _{50%} (°C)
4EG-Ce500	0,75	4,29	1,45	0,66	0,74	1,87	184
Nyacol	0,40	3,51	1,01	0,36	0,74	1,87	267
OxEG-Ce500	0,51	3,78	1,31	0,46	0,73	1,86	308
NySint	0,82	3,13	1,03	0,31	0,75	1,88	—

En la muestra NySint, el perfil de la región del O 1s es muy similar a la de Nyacol (tratado a 500 °C). La ligera disminución que se observa podría deberse a que por encima de los 350 °C se eliminan los –OH superficiales fuertemente unidos a las vacancias de oxígeno en forma de H₂O molecular [21], proceso que no se ha completado como se observa en el TGA para la muestra 4EG-Ce del Capítulo 3 (Figura 3.18b) y en el trabajo de L. Bourja *et al.* [21].

Las especies carbonatos, por otro lado, no se eliminaron a pesar de haber sido calcinadas a alta temperatura. Según A. Trovarelli [24], se puede obtener CeO₂ libre de estas especies calcinando por encima de 726,85 °C (1.000 K) en O₂ puro para quemar las impurezas orgánicas y desgasar a la misma temperatura para eliminar los carbonatos. El mayor valor obtenido podría deberse a los productos de descomposición originados con el mayor tratamiento térmico que no podrían escapar de la superficie. Esto indicaría que la reducción del área provocaría sitios más concentrados, intensificando la atracción de estas especies fuertemente unidas o también, que la menor movilidad que poseen los oxígenos subsuperficiales por la disminución del parámetro de red, impediría que oxiden a las moléculas adsorbidas efectuando una «limpieza» superficial (Figura 4.23). De acuerdo a A. Trovarelli [24], la formación de carbonatos o carboxilatos se debe a la carencia de oxígenos superficiales apropiados. A su vez, esta menor movilidad de O²⁻ en la NySint concuerda con lo observado por XRD (Figura 4.20), donde las muestras calcinadas a 500 °C exhiben una mayor tensión cristalina que la sinterizada por poseer un parámetro de red mayor debido a la menor temperatura de calcinación [20, 25].

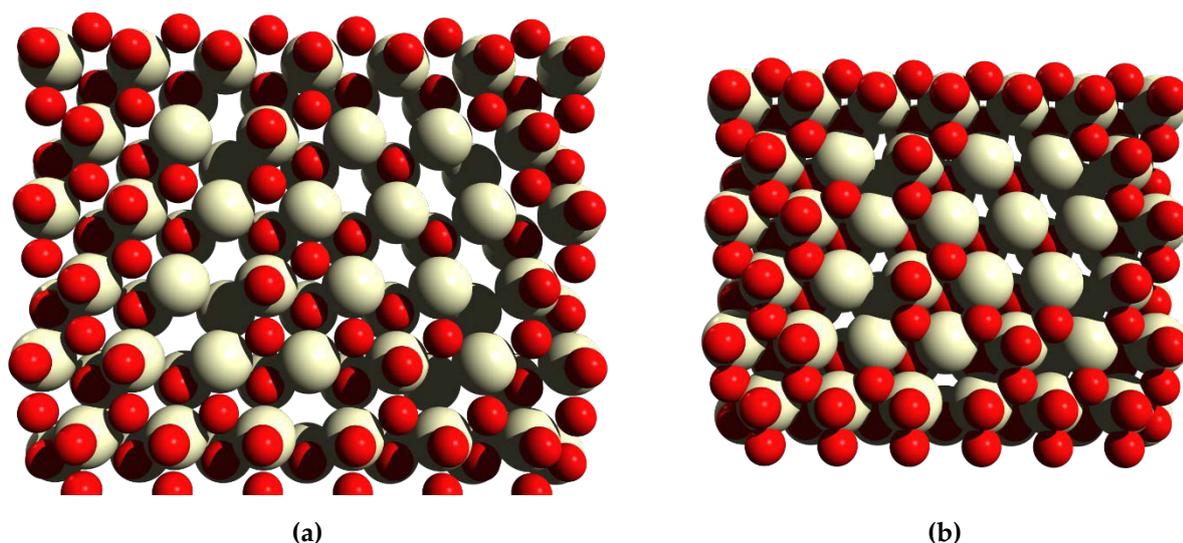


Figura 4.23. Modelo de sitios de adsorción de CeO_2 calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a) y sinterizada (b).

C.2.4. TPR

La Figura 4.24 muestra los perfiles de reducción para los distintos soportes. El patrón de CeO_2 se obtuvo calcinando en mufla $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 180 min (3 h). Los valores de temperatura de las 3 señales que se muestran fueron ajustados a una curva tipo Voigt para el pico entre 550 y $900\text{ }^\circ\text{C}$ (excepto para el estándar). Los que presentaron mucha asimetría (entre 150 y $550\text{ }^\circ\text{C}$, y el de $731\text{ }^\circ\text{C}$ del estándar) se modelaron con una función doble sigmoidea asimétrica. Las áreas y temperaturas obtenidas se muestran en la Tabla 4.6. El consumo de H_2 por mol de CeO_2 ($n_{\text{H}_2}/n_{\text{CeO}_2}$) se obtuvo calibrando el TPR con el patrón de CuO (Capítulo 2).

Está reportado en la literatura que el CeO_2 presenta dos señales de reducción bien definidas, la primera entre los 400 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ y la segunda entre 750 y $850\text{ }^\circ\text{C}$ [26-28]. Algunos autores han reportado un tercer pico muy ancho a baja temperatura (cerca de los $300\text{ }^\circ\text{C}$) que mostraría las etapas sucesivas de reducción de las especies superficiales que posee este óxido [29-32]: (1) liberación de los carbonatos superficiales, (2) reducción del Ce^{+4} a Ce^{+3} y (3) formación de $-\text{OH}$ tipo puente [33, 34].

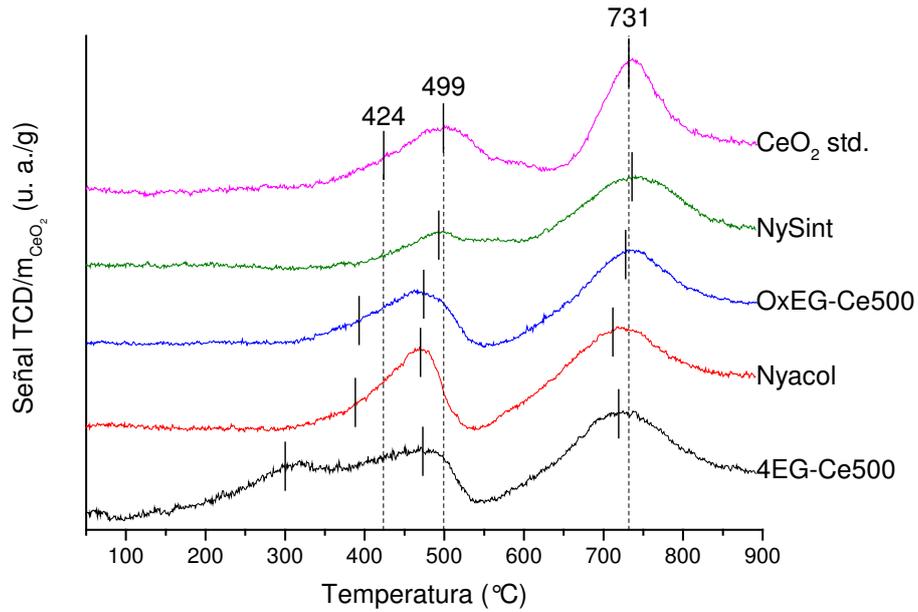


Figura 4.24. TPR para los soportes de CeO₂.

Tabla 4.6. Temperatura y consumo de H₂ por mol de CeO₂ (n_{H_2}/n_{CeO_2}) para los soportes, obtenidos por TPR.

Muestra	1ª señal			2ª señal			3ª señal			$\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CeO_2}}\right)_{Total}$
	T (°C)	Área/g	$\frac{n_{H_2}}{n_{CeO_2}}$	T (°C)	Área/g	$\frac{n_{H_2}}{n_{CeO_2}}$	T (°C)	Área/g	$\frac{n_{H_2}}{n_{CeO_2}}$	
4EG-Ce500	300	2,67	0,042	473	5,90	0,092	719	7,50	0,117	0,250
Nyacol	388	0,72	0,011	470	4,11	0,064	712	7,33	0,114	0,189
OxEG-Ce500	393	0,99	0,015	474	3,01	0,047	728	6,42	0,100	0,162
NySint	—	—	—	493	0,63	0,010	736	5,08	0,079	0,089
CeO ₂ std.	424	0,90	0,014	499	3,32	0,052	732	5,96	0,093	0,158

Tanto en la Figura 4.24, como en la Tabla 4.6, puede verse que la muestra más activa (Figura 4.22) fue aquella que exhibió la primera señal de reducción a la menor temperatura. Adicionalmente, la que mayor cantidad de H₂ consume es la 4EG-Ce500 la cual, congruentemente, es la más activa. A su vez, su primera señal de reducción se encuentra dentro del rango de evaluación catalítica (< 400 °C), lo cual implica una gran ventaja respecto de las otras muestras que se refleja en la gran diferencia entre las T_{50%}. Las muestras Nyacol y OxEG-Ce500 presentan el primer pico de reducción a temperaturas cercanas con un similar consumo de H₂. Parece claro que la semejanza entre los perfiles de reducción de las muestras se refleja en los resultados catalíticos mostrados (Figura 4.22).

La segunda señal de los TPR's, también relacionada con las especies superficiales, se presenta a temperaturas similares para todas las muestras (áreas BET cercanas, Tabla 4.3), excepto para la sinterizada (NySint). Sin embargo, el consumo de H₂ sigue la misma tendencia que para la primera señal. Esto indicaría que esta segunda «capa» de oxígenos superficiales reducibles contribuye a la oxidación del CO en atmósfera reductora sólo ligeramente, ya que el máximo se encuentra fuera del rango evaluado en la reacción (> 400 °C). Por otro lado, el bajo consumo de H₂ para la NySint, mostraría cómo la disminución del área superficial influye negativamente en la capacidad redox del CeO₂. Esto sería consistente con lo reportado por A. Trovarelli [24], el cual afirma que la dificultad para reducir a este óxido es mayor, mientras mayor sea su orden cristalino; lo cual fue evidenciado en el patrón de XRD (Figura 4.20) y en el modelo propuesto (Figura 4.23).

La señal de alta temperatura corresponde a la reducción de parte del CeO₂ bulk para formar el óxido no estequiométrico. Así, de acuerdo a H. C. Yao *et al.* [26] el CeO₂ puede ser reducido sólo a Ce₂O₃ (no a Ce⁰) cerca de 900 °C. Entonces, la relación $\left(n_{H_2}/n_{CeO_2}\right)_{Total}$ debería ser cercana a 0,5 para la reducción total como lo indica la estequiometría (ec. 4.6). En la Tabla 4.6 se observa que ninguna muestra alcanza ese valor, corroborando la asignación de la señal a la formación de una CeO₂ no estequiométrica y no del Ce₂O₃. El consumo de H₂ de ésta, es similar para todas las muestras, siendo ligeramente inferior para la NySint debido a su baja área.



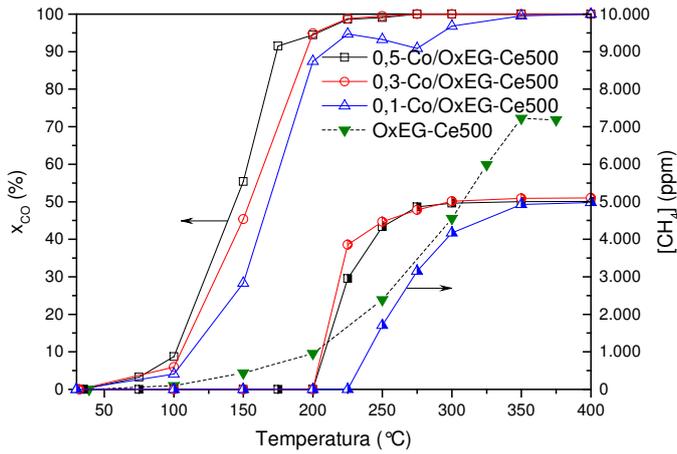
C.3. Efecto de la x_{Co} en la COPrOx

Los soportes OxEG-Ce500, Nyacol y NySint fueron impregnados cada uno con tres cantidades de cobalto distintas, $x_{Co} = 0,1; 0,3$ y $0,5$; mientras que el soporte 4EG-Ce500 sólo se preparó con $x_{Co} = 0,5$.

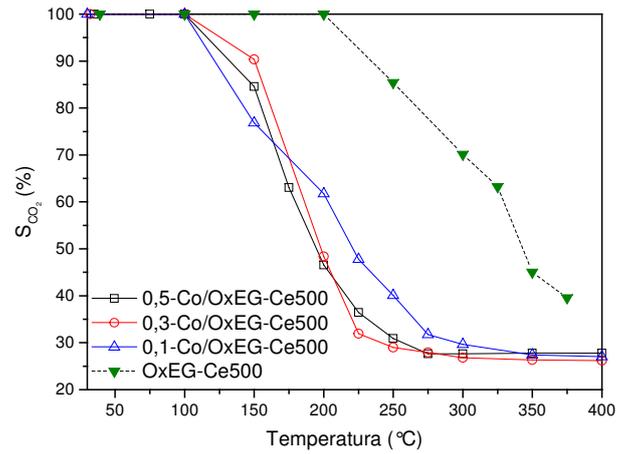
En esta sección se muestra el efecto de la cantidad de Co²⁺ agregado en la impregnación, respecto del desempeño del óxido mixto en la COPrOx. En la Figura 4.25 se presentan los resultados de las pruebas catalíticas. En todos los catalizadores analizados mientras mayor es la carga de cobalto, existe un ligero aumento en la conversión de CO a CO₂ o CH₄. Sin embargo, es interesante notar que es muy poca la diferencia que se observa entre las que tienen una fracción molar de Co de 0,3 y 0,5. Las selectividades son similares, excepto para los catalizadores preparados con el NySint.

Las muestras obtenidas de la impregnación del soporte OxEG-Ce500 presentaron conversiones de CO ligeramente mayores que las de Nyacol para todas las fracciones molares de Co. Por otro lado, los catalizadores mixtos sintetizados con el NySint resultaron, en general, menos activos. No presentaron formación de CH₄ para $x_{Co} = 0,1$; mientras que la producción de este gas fue mayor que en las muestras con $x_{Co} = 0,5$. Es interesante

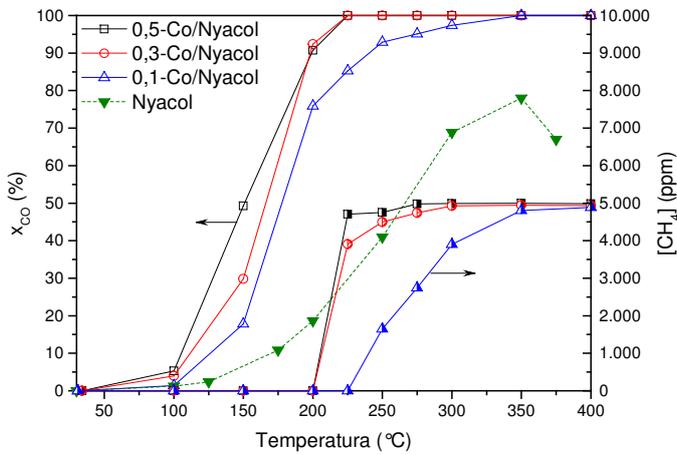
observar que la selectividad a CO₂ se estabilizó alrededor del 30 % para todas las muestras, salvo para la 0,1-Co/NySint que, debido a que no produjo metano, presentó un valor mayor; lo que indicaría que sólo depende de las especies superficiales del Co. Incluso, la formación de CH₄ para todos los catalizadores comenzó luego de los 200 °C, lo que hace pensar que el Co₃O₄ podría «activarse» a esta temperatura para comenzar la metanación. Al respecto, se observó que la [CO] dependía con el tiempo para una dada temperatura (ver Sección C.4).



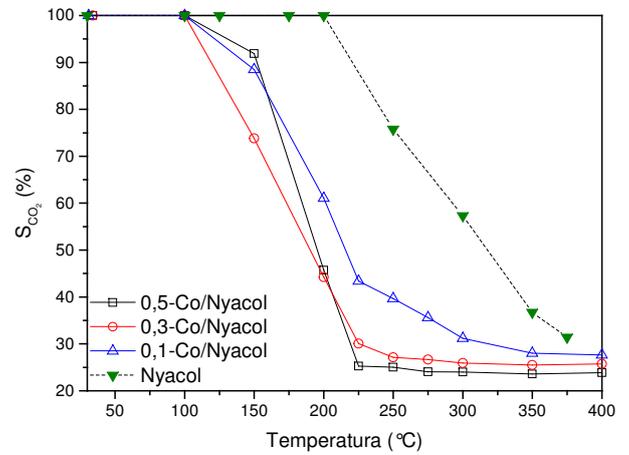
(a)



(b)



(c)



(d)

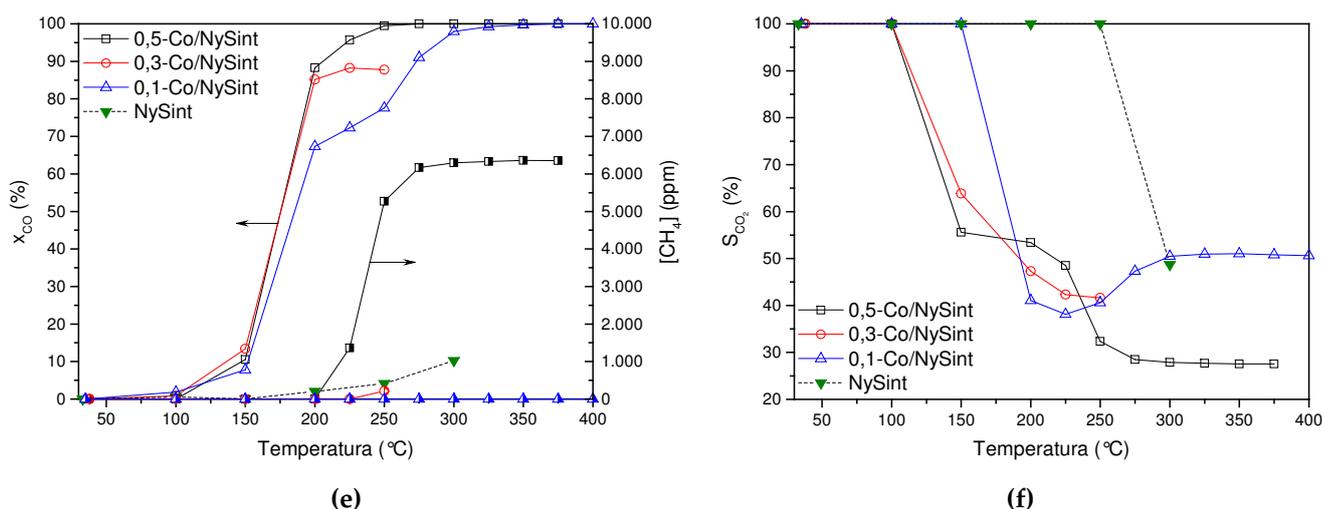


Figura 4.25. Conversión de CO y selectividad a CO_2 para los catalizadores impregnados: (a) y (b) Co/OxEG-Ce500; (c) y (d) Co/Nyacool; (e) y (f) Co/NySint.

C.3.1. XPS

Los resultados por XPS para los catalizadores luego de la reacción en las regiones del Co 2p, O 1s y Ce 3d se muestran en la Tabla 4.7 comparados con los valores para los correspondientes soportes (Tabla 4.5). Los valores obtenidos para la muestra 0,5-Co/OxEG-Ce500 se presentan en esta sección (a pesar de no haberse sintetizado su homóloga con $x_{Co} = 0,1$), pero se utilizarán en mayor medida en la Sección C.4.

En todas las muestras analizadas la cantidad de Ce^{+3} superficial es muy similar, siendo la menor para la muestra 0,5-Co/OxEG-Ce500. El agregado de una mayor cantidad de Co_3O_4 disminuye la cantidad de defectos superficiales del tipo Ce^{+3} , lo cual también se observa respecto del soporte puro. La región del O presenta la tendencia esperada debido a la inclusión de otro óxido en la superficie.

Es interesante observar que en las muestras sintetizadas (Co/OxEG-Ce500 y 0,5-Co/4EG-Ce500) el cobalto parece interactuar con mayor intensidad que en la comercial (Nyacol) debido al menor valor superficial Co/Ce. La muestra cuya CeO_2 fue sinterizada (Co/NySint) presenta la mayor relación Co/Ce, lo cual indicaría una pobre interacción. Esto sería consistente con la menor tensión cristalina, típica de una red más constituida (más rígida), que dificultaría el ingreso de las moléculas de Co^{2+} hacia el bulk (Figura 4.23).

Tabla 4.7. Cuantificación por XPS de las regiones principales para los catalizadores de Co_3O_4/CeO_2 .

Muestra	Co/Ce	O/Ce	Ce^{+4}/Ce	$\delta (CeO_\delta)$
4EG-Ce500	—	4,29	0,74	1,87
0,5-Co/4EG-Ce500	2,81	19,14	0,79	1,89
OxEG-Ce500	—	3,78	0,73	1,86

0,1-Co/OxEG-Ce500	0,59	9,00	0,80	1,90
0,5-Co/OxEG-Ce500	2,40	21,75	0,93	1,96
<i>Nyacol</i>	—	3,51	0,74	1,87
0,1-Co/Nyacol	0,73	10,32	0,81	1,90
0,5-Co/Nyacol	3,55	26,56	0,84	1,92
<i>NySint</i>	—	3,13	0,75	1,88
0,1-Co/NySint	1,69	18,32	0,82	1,91
0,5-Co/NySint	5,99	30,80	0,85	1,93

C.3.1.1. O 1s

La región del O 1s se ajustó con dos señales, excepto para las muestras comerciales que incluyeron una tercer contribución. En estas muestras, los valores de BE no coinciden con las expuestas en el Capítulo 2 debido a que no existe un óxido puro, sino una mezcla. La señal correspondiente al O_I —red cristalina— no se observa en su valor típico, sino a energías de enlace mayores. Este efecto podría deberse a la separación entre la BE de los enlaces O–Co y O–Ce. La observación del espectro de las muestras Co/NySint (Figura 4.26c) permite confirmar este fenómeno, ya que es la que mayor relación Co/Ce presenta (Tabla 4.7), o sea, la que menor interacción entre los metales posee. Así, su señal O_I se encuentra en un valor de BE cercano a la CeO₂ pura y la O_{II} —correspondiente al O del CoO_x— es la mayor entre todas las muestras, tanto para $x_{Co} = 0,1$ o $0,5$ (Tabla 4.8). En general, a mayor contenido de cobalto, más intensa es la señal O_{II} para el mismo par de muestras. Así, la menor interacción propuesta anteriormente del análisis de los valores Co/Ce sería consistente con este comportamiento. La componente entre 529 y 531 eV correspondería al O de red de la CeO₂, mientras que la señal a $\approx 531,5$ eV, a la del Co₃O₄ (Tabla 4.8). Esta división de señales entre el Ce y el Co fue reportada por E. Y. Konyshva *et al.* [22] en óxidos de La, Sr, Mn, Co y Ce.

Las señales entre 532 y 533 eV se asignaron a la presencia de H₂O [23, 35-38]. Esta especie sería producto de la oxidación del H₂ (pérdida de selectividad) y de la formación de CH₄ (subproducto).

Tabla 4.8. BE (eV) obtenidas luego del ajuste en la región del O 1s para las muestras de Co₃O₄/CeO₂.

Muestra	O _I	O _I (Co)	O _{II} /O _{III}
0,5-Co/4EG-Ce500	530,57 (2,4)	531,75 (1,0)	533,09 (2,6)
0,1-Co/OxEG-Ce500	530,43 (2,4)	—	532,68 (2,8)
0,5-Co/OxEG-Ce500	530,83 (2,9)	531,70 (1,0)	533,22 (2,4)
0,1-Co/Nyacol	530,71 (2,5)	—	533,16 (2,6)

0,5-Co/Nyacol	530,22 (2,4)	531,51 (1,0)	532,68 (2,6)
0,1-Co/NySint	529,91 (2,1)	531,53 (1,7)	532,83 (2,1)
0,5-Co/NySint	529,95 (2,0)	531,45 (1,4)	532,81 (2,3)

Los valores entre paréntesis indican el FWHM.

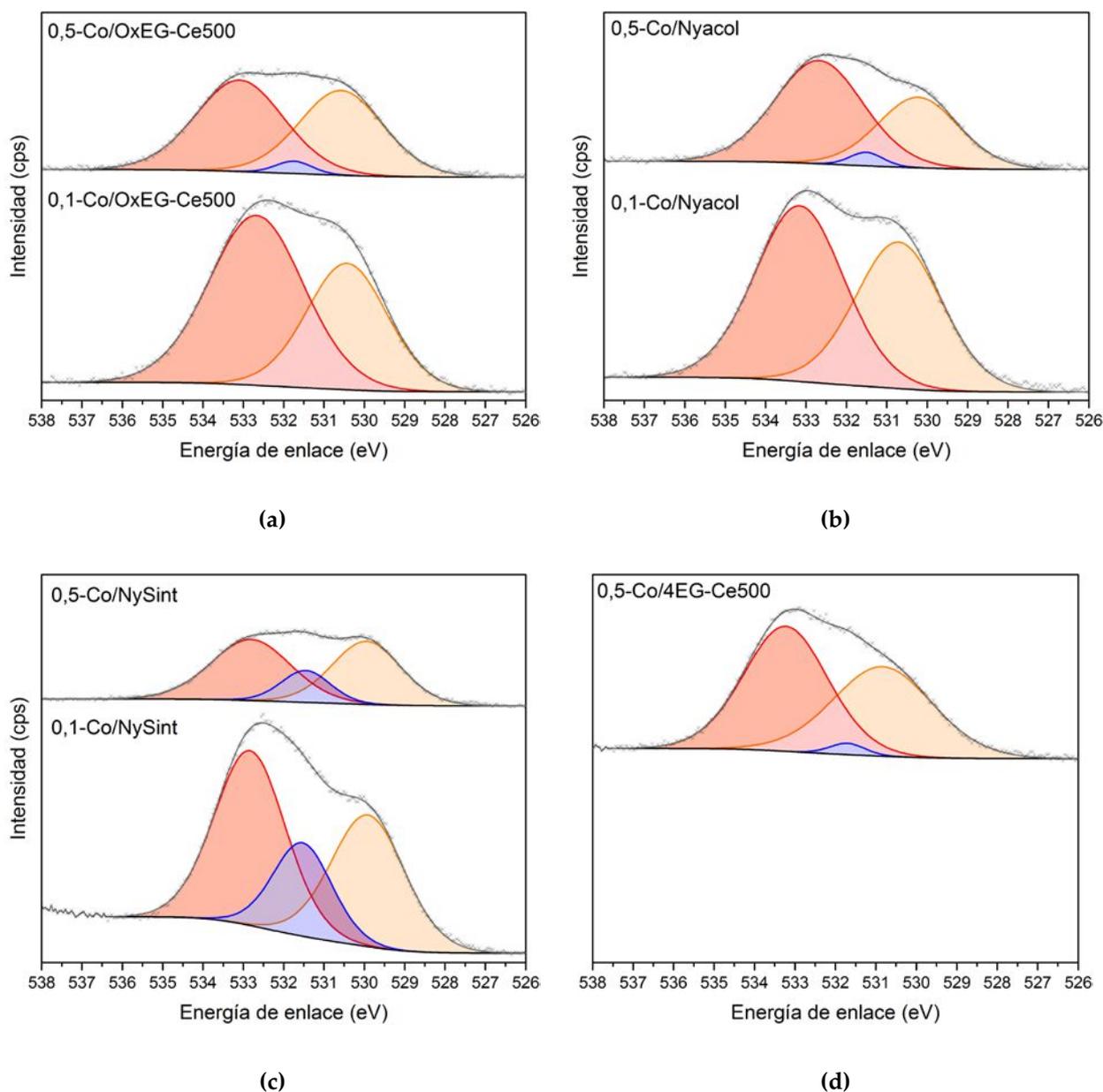
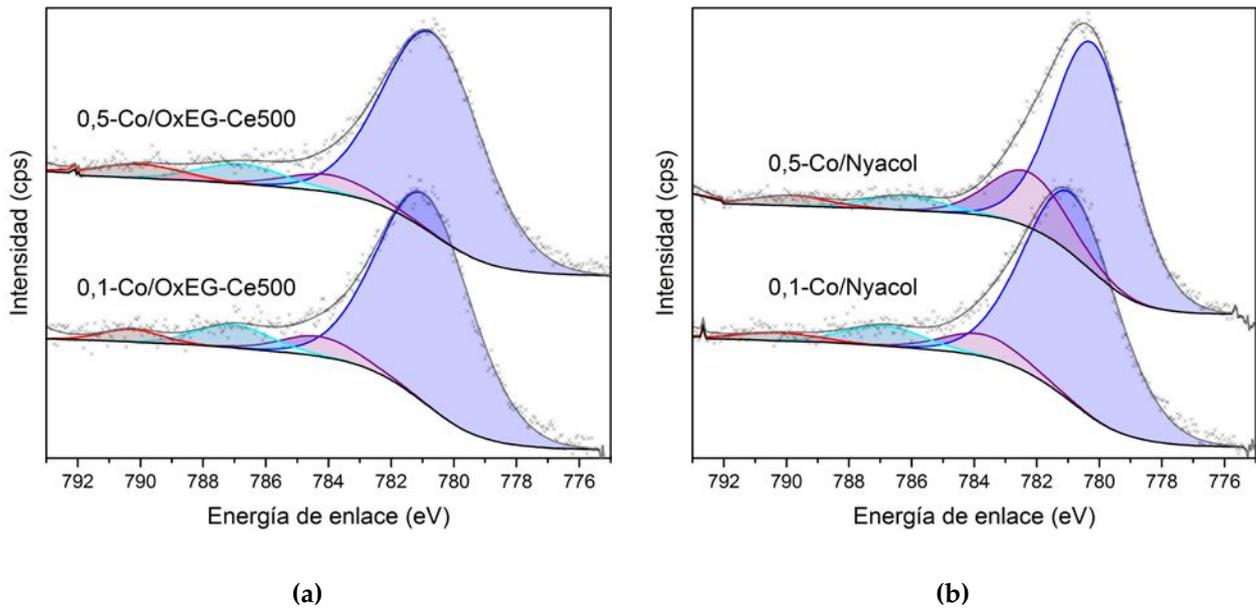


Figura 4.26. Región del O 1s para los catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ impregnados. (a) Co/OxEG-Ce500; (b) Co/Nyacol; (c) Co/NySint; (d) 0,5-Co/4EG-Ce500.

C.3.1.2. Co 2p

La determinación de la composición química superficial en esta región es complicada debido a la cercanía entre los valores de BE del pico principal para las distintas especies y a la formación de una capa de

Co₃O₄ en muestras de CoO y Co metálico [37-39]. En la literatura se expone que la cantidad de funciones necesarias para realizar el ajuste varía entre 3 y 5 para las sustancias puras, dependiendo de la especie de Co que sea: Co⁰, Co(OH)₂, CoOOH, CoO o Co₃O₄ [37, 38, 40]. Esta región se pudo ajustar con cuatro señales: 2 para el pico principal y 2 para el shake-up (Figura 4.27). En la Tabla 4.9 se muestra que la relación de intensidades I_{SU}/I_{PP} es claramente menor que para el Co⁺² [37, 39], la cual es cercana a 0,5. La posición de la señal principal no permitió distinguir con claridad la especie, pero la distancia entre las señales del doblete spin-órbita fue intermedia entre especies de CoO y Co₃O₄ [37, 38]. La exposición de los catalizadores a la atmósfera luego de la reacción y antes de analizarse por XPS mostró que aquellos con buena interacción entre los metales pueden reoxidarse fácilmente —debido al O₂ ambiental y al CeO₂— y presentar un perfil más similar al Co₃O₄ inicial. Así, la muestra 0,1-Co/NySint fue la que menor capacidad tuvo para recuperarse, mostrando la mayor cantidad de Co⁺² (relación I_{SU}/I_{PP}), probablemente debido a la menor cantidad de cobalto y a la pobre interacción (Tabla 4.7).



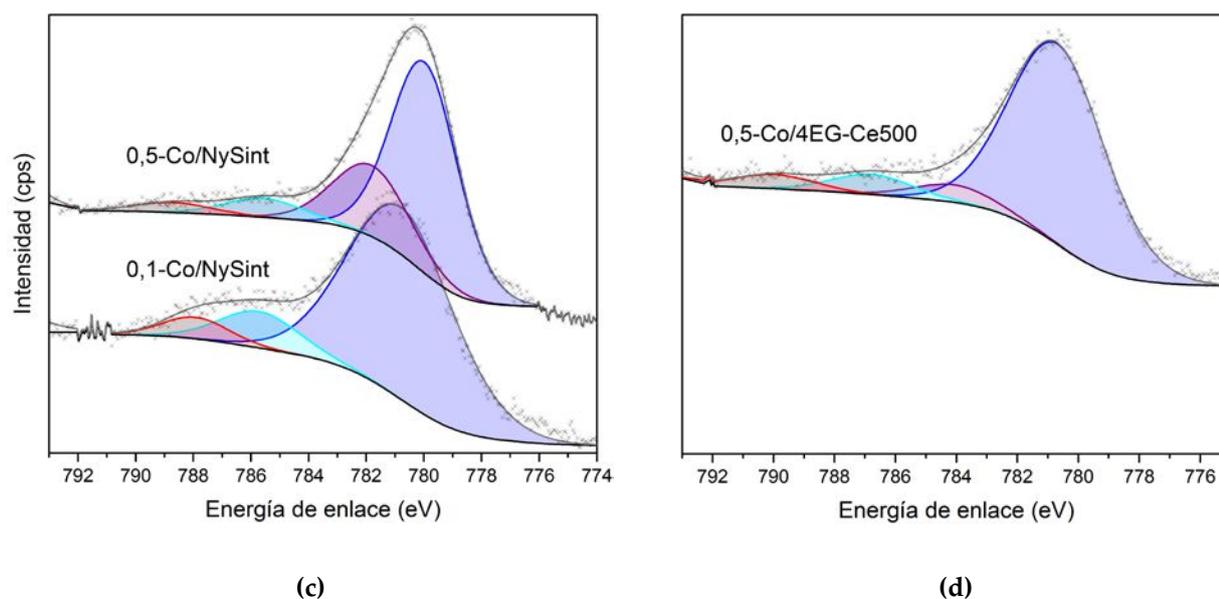


Figura 4.27. Región del Co $2p_{3/2}$ para los catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ impregnados. (a) Co/OxEG-Ce500; (b) Co/Nyacol; (c) Co/NySint; (d) 0,5-Co/4EG-Ce500.

Tabla 4.9. BE (eV) obtenidas del ajuste de la región del Co 2p por XPS para los catalizadores bimetalicos.

Muestra	Co $2p_{3/2}$ (1)	Co $2p_{3/2}$ (2)	SU1	SU2	Co $2p_{1/2}$ ^(a)	$I_{\text{SU}}/I_{\text{PP}}$
0,5-Co/4EG-Ce500	780,54 (3,2)	782,89 (3,4)	786,23 (3,4)	789,79 (3,4)	796,07 (15,53)	0,13
0,1-Co/OxEG-Ce500	780,90 (3,5)	784,19 (3,0)	786,96 (3,0)	790,54 (3,0)	796,24 (15,34)	0,12
0,5-Co/OxEG-Ce500	780,67 (3,7)	784,07 (3,1)	786,78 (3,1)	789,96 (3,1)	796,13 (15,46)	0,13
0,1-Co/Nyacol	780,90 (3,5)	783,69 (3,0)	786,92 (3,0)	790,54 (3,0)	796,31 (15,41)	0,11
0,5-Co/Nyacol	780,18 (2,9)	782,27 (2,9)	786,22 (2,9)	789,85 (2,8)	795,70 (15,52)	0,08
0,1-Co/NySint	780,81 (4,2)	—	785,61 (3,9)	787,75 (3,9)	796,63 (15,82)	0,27
0,5-Co/NySint	779,97 (2,7)	781,82 (3,1)	785,55 (3,1)	788,72 (3,1)	795,43 (15,46)	0,11

^a Los valores entre paréntesis en esta columna indican la separación respecto a la señal $2p_{3/2}$ (el resto indica el FWHM).

C.3.2. BET

La superficie específica BET para los catalizadores bimetalicos disminuyó considerablemente por la presencia del cobalto [10, 11, 41] al igual que en las muestras coprecipitadas, aunque en menor medida. Esto se debería a la formación de partículas de Co_3O_4 de mayor tamaño que las de CeO_2 , las cuales poseen una menor área debido a la naturaleza del cobalto y a la falta de control en su formación, como se verá más adelante (Figura 4.34). En la Tabla 4.10 puede verse que a mayor cantidad de Co_3O_4 , menor es el área específica que presentan los catalizadores impregnados.

Tabla 4.10. Superficie específica BET para las muestras con $x_{Co} = 0,1$ y $0,5$.

Muestra	BET soporte (m ² /g)	BET catalizador bimetalico (m ² /g)
0,1-Co/OxEG-Ce500	62,2	39,4
0,5-Co/OxEG-Ce500		28,7
0,1-Co/Nyacol	56,4	43,9
0,5-Co/Nyacol		31,6

C.4. Efecto de la superficie específica del soporte para $x_{Co} = 0,5$

C.4.1. Resultados en la COPrOx

En la Figura 4.28a se muestran los resultados en la COPrOx para los 4 catalizadores de CeO₂ impregnados con Co(NO₃)₂. Puede verse claramente que las curvas son muy similares excepto para aquella cuyo soporte fue sinterizado. Sin embargo, es curioso observar cómo cerca de la conversión máxima de CO, todos los catalizadores mostraron el mismo comportamiento. De acuerdo con estos resultados, el área superficial del CeO₂ no ejercería mucha influencia sobre la cantidad de CO convertido a altas temperaturas (> 200 °C) debido probablemente a la mayor exposición superficial del Co₃O₄ observada en la mediciones de XPS (relación Co/Ce, Tabla 4.7). La cantidad de CO eliminado a 200 °C estuvo entre el 88 y 94 % con una selectividad a CO₂ promedio de 30,2 %.

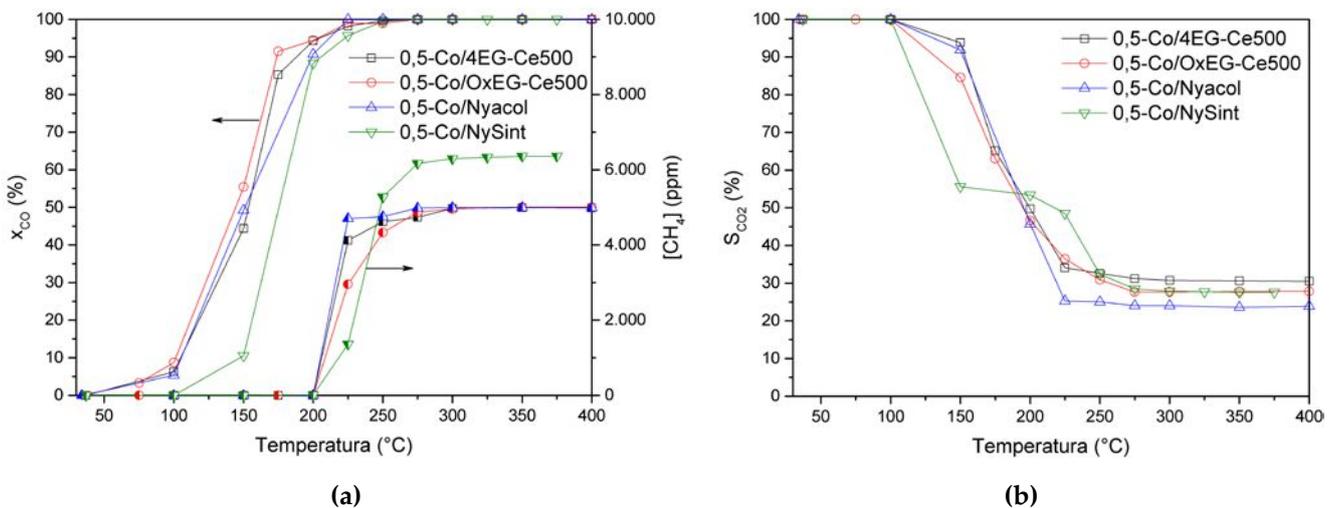


Figura 4.28. Desempeño en la COPrOx de los catalizadores de CeO₂ impregnados con una $x_{Co} = 0,5$. (a) Conversión de CO; (b) selectividad de O₂ a CO₂.

A 225 y 250 °C la evaluación catalítica mostró que la oxidación de CO competía con la metanación (Figura 4.28a). Se observó que mientras la [CO] disminuía, la [CH₄] aumentaba progresivamente para una

data temperatura (estado no estacionario). Los perfiles de concentración de CO se muestran en la Figura 4.29. Esto no ocurrió a 300, 350 y 400 °C donde la x_{CO} fue estable para cada valor de temperatura. Los puntos que se muestran en la Figura 4.28a para 225 y 250 °C corresponden a la curva de «enfriamiento», es decir, luego de finalizada la evaluación a 400 °C, se dejó enfriar hasta 250 °C —y posteriormente hasta 225 °C— manteniéndose a esta temperatura para obtener la conversión de CO en estado estacionario. Así, a 250 °C todos los catalizadores convirtieron la totalidad del CO a CO_2 y CH_4 .

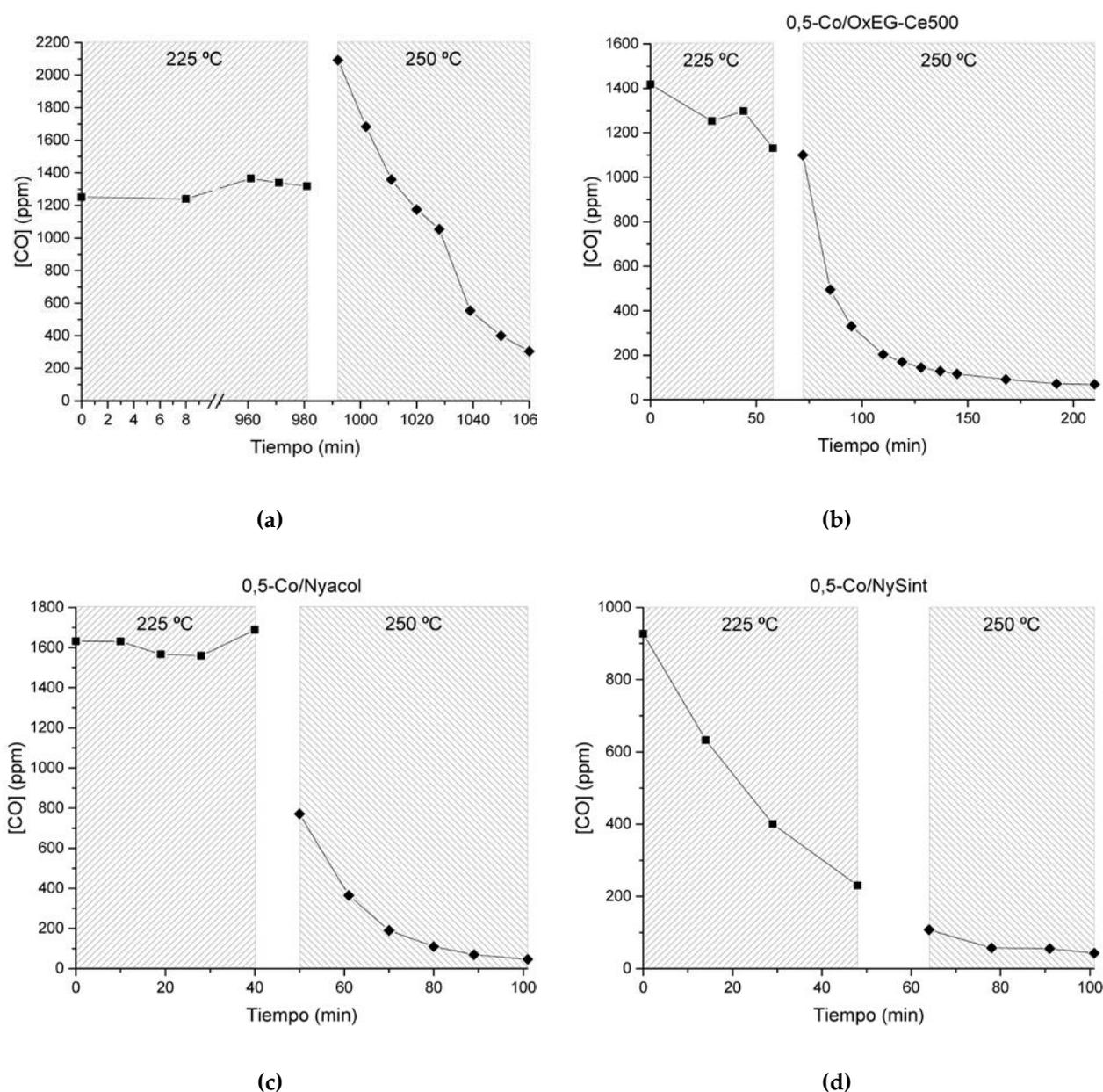


Figura 4.29. Concentración de CO en función del tiempo en los transientes a 225 y 250 °C. (a) 0,5-Co/4EG-Ce500; (b) 0,5-Co/OxEG-Ce500; (c) 0,5-Co/Nyacol; (d) 0,5-Co/NySint.

Para profundizar en el entendimiento de este estado dependiente del tiempo a 225 °C se postularon dos hipótesis:

1. Formación de carbono sólido a bajas temperaturas [42, 43] y reacción con el H_2 para liberar CH_4
2. Reducción parcial del Co_3O_4 a CoO/Co^0 , los cuales son buenos productores de CH_4 [44, 45]

Para evaluar la primera hipótesis, la muestra 0,5-Co/Nyacol se calentó a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $225\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de inerte (He) para evitar la formación de carbono, en el caso de que sucediera. Luego, se alimentó con la mezcla de gases. El CH_4 se formó progresivamente hasta la eliminación total del CO. Debido a que el calentamiento se realizó en inerte, es improbable que a altas temperaturas ($\geq 225\text{ }^\circ\text{C}$), el carbono sólido haya reaccionado con el H_2 para liberar el CH_4 detectado. Por lo tanto, se descartó esta hipótesis.

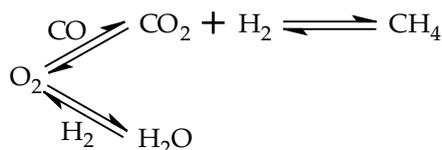
Consecuentemente, se estudió la otra hipótesis planteada: la reducción parcial del Co_3O_4 a CoO/Co^0 . Para ello, se reoxidó el catalizador usado en flujo de O_2/He (2,5 %V) a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h (rampa de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Se dejó enfriar y se calentó nuevamente en He, inyectándose la mezcla de gases una vez alcanzados los $225\text{ }^\circ\text{C}$, pero esta vez sin O_2 . Se observó una metanación progresiva del CO debido a la sola presencia de H_2 . Esto ocurrió hasta alcanzar el estado estacionario, en el cual se logró una conversión del 15,6 % a $225\text{ }^\circ\text{C}$, pero del 100 % a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Al no existir O_2 , el CO se convirtió a CH_4 como único producto. De acuerdo a estos resultados, el H_2 podría estar reduciendo el Co_3O_4 a CoO/Co^0 y, al mismo tiempo, convirtiendo el CO. En el trabajo de E. Y. Ko *et al.* [44] se reportó la formación de CH_4 en la reacción de COPrOx utilizando CoO puro entre 180 y $200\text{ }^\circ\text{C}$ para una mezcla de reacción con 80 y 10 % de H_2 , respectivamente.

Debido a que la columna utilizada en el cromatógrafo no permitió resolver el CO_2 (TCD) pero sí el CO y el CH_4 , la formación de este último se reportó en las curvas de conversión de CO. En la Figura 4.28a, la $[CH_4]$ nunca alcanza las 10.000 ppm iniciales de CO (1 %V), lo cual es una condición suficiente para cerrar el balance de carbono; ya que, habiéndose probado la no formación (o en proporciones despreciables) de carbono sólido, no existe otro producto posible que no sea el CO_2 . Además, puede observarse en las curvas de selectividad a CO_2 (Figura 4.28b) que, si bien son afectadas por la formación de H_2O , la producción de CO_2 continúa a pesar de la aparición del CH_4 . Este comportamiento ha sido reportado por Y. Teng *et al.* [46] en la COPrOx con una corriente de alimentación compuesta por: 1 %V CO; 1,86 %V O_2 ; 90,2 %V H_2 y N_2 en balance, sobre óxidos de cobalto (CoO y Co_3O_4), obteniendo resultados similares a los mostrados en la Figura 4.25. Se ha reportado en análisis teóricos de DFT que la disociación del Co sobre Co^0 es la etapa limitante para la formación de CH_4 y que en presencia de H_2 , la energía de activación para este mecanismo disminuye notablemente [47]. Esto refuerza la hipótesis de que la producción de CH_4 estaría favorecida por la formación de Co^0 y la atmósfera rica en H_2 .

En el trabajo de Y. F. Han *et al.* [48] se reportó que la metanación del CO_2 formado en catalizadores de $Ru/\gamma-Al_2O_3$ sólo comienza una vez que se ha eliminado el CO en su mayoría. Parecería lógico afirmar que este

hecho también ocurriría en los catalizadores estudiados, ya que el sistema con Ru es más activo para la producción de CH₄.

La muestra 0,5-Co/NySint fue la que presentó la mayor producción de CH₄ (Figura 4.28a). Esto podría deberse a que el Co₃O₄ se reduciría fácilmente por el H₂ presente en la alimentación, debido a la reoxidación ineficiente por parte de NySint ocasionada por su baja superficie BET. La menor cantidad de defectos que posee la estructura de este soporte debido a su alto ordenamiento, menor parámetro de red y baja tensión estructural (Figura 4.20) no permitiría una buena interacción con el Co²⁺ para la formación del Co₃O₄ en la calcinación posterior a la impregnación. Por otro lado, la menor cantidad de CeO₂ expuesta para esta muestra (relación Co/Ce, Tabla 4.7) y la menor reducibilidad de NySint, no contribuyen a evitar la metanación mediante la oxidación del CO o del CoO/Co⁰. Sin embargo, es interesante observar que la baja área que posee NySint no impide la eliminación completa del CO entre 200 y 400 °C, con una selectividad a CO₂ muy similar a los otros catalizadores, lo que estaría sugiriendo que el esquema de reacción sería el mostrado en la ec. 4.7. No obstante, el consumo de H₂ en la metanación no sería suficiente como para modificar el valor de la selectividad.



4.7

C.4.2. TPR

Se realizaron estudios de reducción a temperatura programada para analizar si el Co₃O₄ sufría algún proceso de reducción durante la COPrOx que explicara la formación de CH₄ y la presencia del transiente. A las muestras 0,5-Co/OxEG-Ce500 y 0,5-Co/Nyacol sometidas a reacción se les efectuó el TPR hasta 900 °C, y luego se tomaron otros 50 mg de cada una y se reoxidaron para obtener la otra curva. A las muestras 0,5-Co/4EG-Ce500 y 0,5-Co/NySint se les realizaron los dos TPR, hasta 400 y 900 °C, en un único e ininterrumpido análisis debido a que la masa de catalizador era menor.

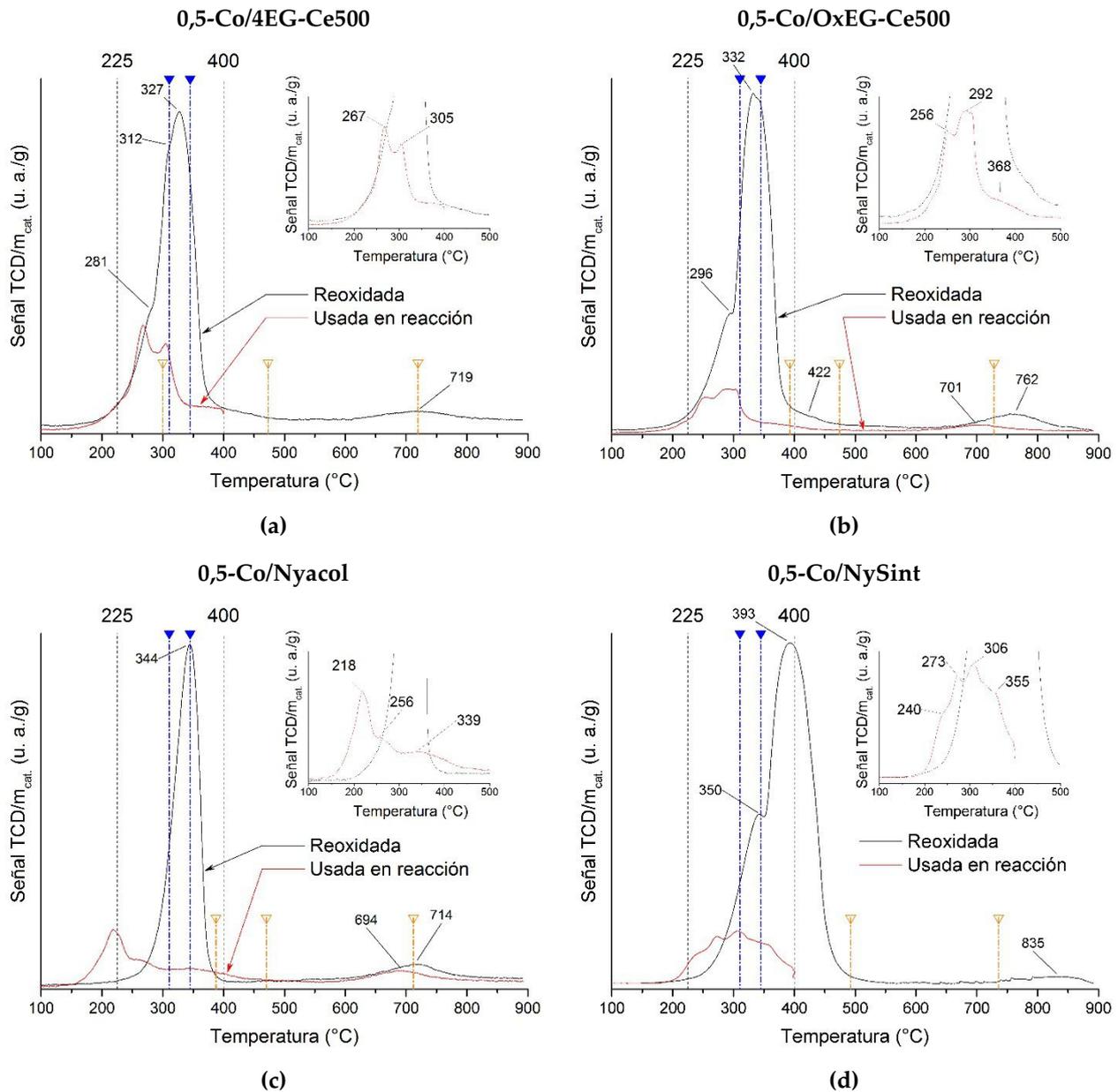


Figura 4.30. TPR de los catalizadores impregnados. (a) 0,5-Co/4EG-Ce500; (b) 0,5-Co/OxEG-Ce500; (c) 0,5-Co/Nyacol y (d) 0,5-Co/NySint.

La Figura 4.30 muestra los perfiles de reducción para los catalizadores probados en reacción y reoxidados. En la misma se han indicado con líneas de rayas azules las temperaturas de reducción del estándar de Co_3O_4 , y con naranja las del soporte puro correspondiente. La reducción del Co_3O_4 está bastante estudiada y se ha reportado que las señales a 311 y 345 °C corresponden a la formación del CoO (ec. 4.8) y del Co metálico (ec. 4.9), respectivamente [2, 45, 49, 50].



El consumo total de H_2 para el estándar de Co_3O_4 , cuyo TPR se mostró en el Capítulo 2 (Figura 2.16), fue de $3,89 \mu\text{mol } H_2/\mu\text{mol } Co_3O_4$, siendo el teórico igual a 4 (ec. 4.10). Por lo tanto, este óxido puede reducirse completamente a Co metálico por debajo de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en las condiciones del TPR.



Retomando los perfiles para las muestras de Co_3O_4/CeO_2 , es interesante observar que la similitud entre las curvas para las muestras 0,5-Co/4EG-Ce500, 0,5-Co/OxEG-Ce500 y 0,5-Co/Nyacol se refleja también en los resultados para la COPrOx (Figura 4.28). Esto indicaría que el mayor efecto en la oxidación del CO lo ejerce el Co_3O_4 , lo cual está de acuerdo con la literatura [10-12, 51]. Se ha reportado que este óxido es efectivo en la oxidación del CO a CO_2 en ausencia de H_2 [52, 53] y activo en la combustión de CH_4 [8, 54], en ambas reacciones a temperaturas menores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la presencia de un gas reductor como el H_2 en una concentración del 40 %V respecto a la de CO (1 %V) cambiaría el mecanismo de reacción en la COPrOx. Los catalizadores mostraron reducción completa del Co_3O_4 antes de los $400 \text{ }^\circ\text{C}$, excepto la 0,5-Co/NySint que lo hizo a los $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta formación de Co^0/CoO sería la causante de la producción de CH_4 a partir de los $225 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (primer temperatura que retoma el estado estacionario) las muestras 0,5-Co/4EG-Ce500 y 0,5-Co/OxEG-Ce500 convirtieron cerca de la mitad del Co_3O_4 en CoO, mientras que las que poseen CeO_2 comercial han reducido sólo una parte. Así, la oxidación del CO a CO_2 , la formación de CH_4 a partir de este último (ec. 4.7) y su combustión, compiten en la superficie de los catalizadores (ec. 4.11), la cual está compuesta por Co_3O_4 , CoO, Co y CeO_{2-x} . La oxidación del metano estaría desfavorecida por la baja $[O_2]$. Un catalizador similar de $CeO_2/Co_3O_4(CoO)$ ha sido sintetizado por C.-W. Tang *et al.* [11] con muy buenos resultados en la COPrOx: 100 % de conversión de CO a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (no se reporta si existe producción de CH_4). Por otro lado, L. F. Liotta *et al.* [8] sintetizaron óxidos mixtos de $Co_3O_4-CeO_2$ con distintos porcentajes en peso de cobalto, siendo el catalizador del 30 % ($x_{Co} = 0,479$) el más activo en la oxidación de CH_4 en condiciones estequiométricas.



En la muestra 0,5-Co/Nyacol parece lógico pensar que la interacción entre el Co_3O_4 y el CeO_2 comercial es menor comparada con las que poseen soportes sintetizados, ya que sus temperaturas de reducción son similares a las del Co_3O_4 y su soporte (Nyacol). En cambio, en las muestras cuyos soportes fueron sintetizados (4EG-Ce500 y OxEG-Ce500), las temperaturas de reducción para las reacciones 4.8 y 4.9 se han desplazado a valores menores, lo cual permite pensar que existe una mayor interacción entre ambos óxidos (Tabla 4.7). El pico de reducción a alta temperatura correspondiente al CeO_{2-x} bulk coincide con el valor del soporte para las muestras 0,5-Co/4EG-Ce500 y 0,5-Co/Nyacol, pero se desplaza a mayores temperaturas para 0,5-Co/OxEG-Ce500 y 0,5-Co/NySint, lo que podría indicar algún tipo de modificación o interacción con el cobalto que

disminuirían la reducibilidad a alta temperatura. Sin embargo, este comportamiento también se observó en la 0,5-Co/Nyacol cuando se le realizaron dos TPR hasta 900 °C: uno a la muestra fresca y otro a una sometida a reacción luego de ser reoxidada (Figura 4.31). Este análisis se realizó con el objetivo de comprobar que la reoxidación fue un método válido para estimar la condición inicial del catalizador fresco.

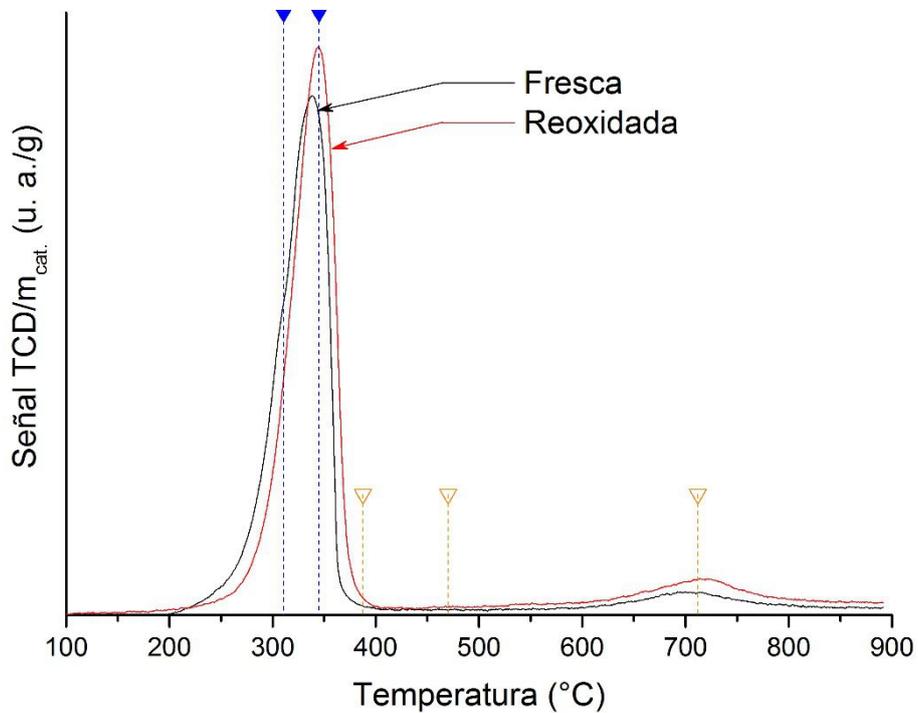


Figura 4.31. TPR para la muestra 0,5-Co/Nyacol, fresca y luego de ser reoxidada.

Las áreas integradas para los perfiles reoxidados se muestran en la Tabla 4.11. Si bien estos valores no permiten obtener otra conclusión respecto de la pequeña diferencia de actividad entre las muestras en la COPrOx, sí dan idea acerca de la interacción entre el CeO₂ y el Co₃O₄. El mayor consumo de H₂ de la 0,5-Co/OxEG-Ce500 sería el responsable de la ligeramente mayor conversión de CO entre 150 y 200 °C y la menor producción de CH₄ entre 200 y 250 °C. Debido a que estos valores corresponden a la curva de enfriamiento desde 400 °C (donde todo el cobalto se encuentra como CoO/Co⁰), este catalizador debería producir más CH₄ que 0,5-Co/4EG-Ce500 y 0,5-Co/Nyacol. Sin embargo, esto no se observa en las curvas de COPrOx, lo que indicaría que el CeO₂ en 0,5-Co/ OxEG-Ce500 se encontraría más expuesto a los gases de reacción (< Co/Ce, Tabla 4.7) inhibiendo la formación de CH₄.

Tabla 4.11. Consumo de H₂ para la señal del Co₃O₄ en las muestras reoxidadas.

Muestra	mol H ₂ /g muestra (x10 ²)	mol H ₂ /mol Co ₃ O ₄ ^(a)
Estándar de Co ₃ O ₄	1,63	3,93
0,5-Co/4EG-Ce500	0,55	4,21

0,5-Co/OxEG-Ce500	1,15	8,74
0,5-Co/Nyacol	0,48	3,69
0,5-Co/NySint	5,57	42,15

^a Suponiendo que el área corresponde sólo al Co_3O_4 presente en las muestras con $x_{\text{Co}} = 0,5$.

El catalizador 0,5-Co/NySint presentó un consumo de H_2 excesivamente alto (Tabla 4.11). La medida fue efectuada dos veces para comprobar la veracidad del análisis. Si se comparan los perfiles de TPR para esta muestra y el estándar de Co_3O_4 (Figura 4.32) puede observarse que el pico a 350 °C es prácticamente igual entre estas, pero la 0,5-Co/NySint presenta un consumo adicional que no correspondería ni al cobalto, ni al cerio (Figura 4.24). La reoxidación por segunda vez hasta 500 °C de la muestra, luego de haber sido sometida al TPR hasta 900 °C, mostró un consumo de H_2 más cercano a los valores de las otras muestras (4,08 mol H_2 /mol Co_3O_4) y la señal a alta temperatura más cercana a la del soporte puro (Tabla 4.6). Esta evidencia indicaría que en los dos primeros TPR's (hasta 400 y 900 °C) se estarían reduciendo especies que quedaron en el catalizador luego de la reacción. Esta hipótesis se basa en la mayor producción de CH_4 y en el Co^0 encontrado en este catalizador por XRD luego de la reacción (Sección C.4.4, Figura 4.35). La adsorción de este gas se ve favorecida por la presencia del Co^0 , provocando su descomposición a carbono sólido con producción de H_2 durante la reacción (ec. 4.12) [55, 56]. Este depósito carbonoso sería el responsable del mayor consumo de H_2 que se observa también en el TPR hasta 400 °C respecto a las otras muestras bimetálicas (Figura 4.32). Luego, la formación de Co^0 y producción de CH_4 (ec. 4.13) provocarían un alto cubrimiento sobre la superficie del metal.



La reoxidación subsiguiente hasta 500 °C podría ocasionar dos reacciones principales sobre la superficie del catalizador: descomposición u oxidación del CH_4 , ec. 4.14 y 4.15, respectivamente. Sin embargo, la oxidación no justificaría el alto consumo de H_2 luego de los 400 °C y la mala interacción entre el Co_3O_4 y el NySint no favorecerían este proceso. Por lo tanto, es probable que la formación de carbón sea la responsable del alto consumo de H_2 en el TPR hasta 900 °C, ya que la eliminación completa del $\text{C}(s)$ en la superficie del Co^0 se alcanzaría a 500 °C según lo reportado por U. Narkiewicz *et al.* [55] (Figura 4.32).

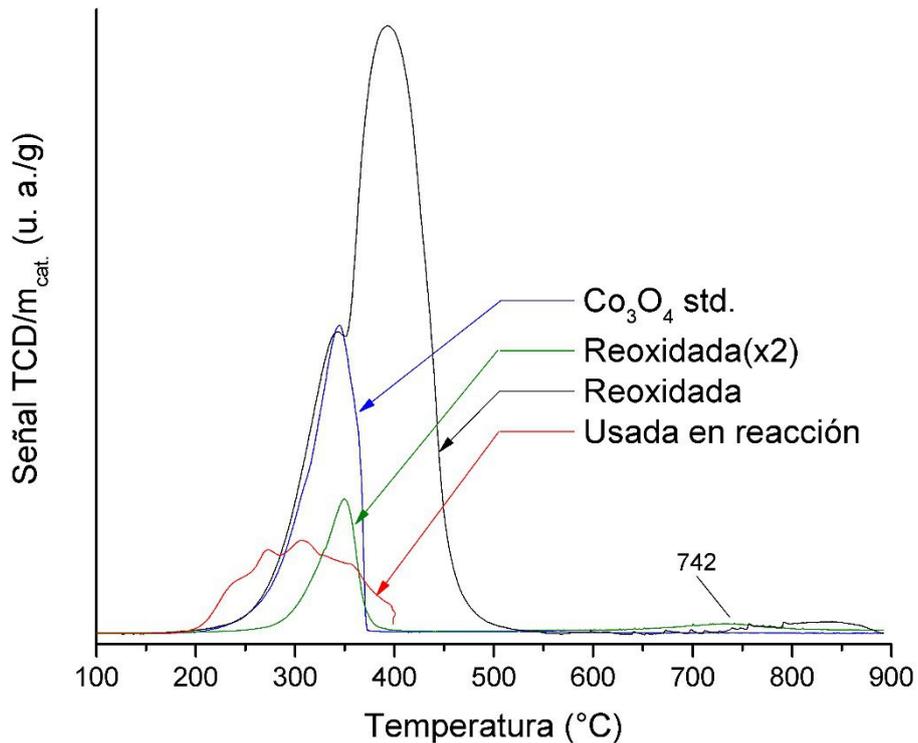


Figura 4.32. TPR de la muestra 0,5-Co/NySint hasta 400 °C y 900 °C luego de las reoxidaciones hasta 500 °C (comparación con el estándar de Co_3O_4).



Respecto a los perfiles de reducción para los catalizadores usados, puede verse claramente cómo la presencia de las especies CoO/Co^0 disminuye en gran medida la temperatura de reducción de los óxidos. Esto es consistente con el hecho de que la disociación de H_2 en la superficie del cobalto es autocatalítica [57, 58]. Así, mientras mayor cantidad de CoO/Co^0 haya, más fácilmente se adsorberá el H_2 disociativamente, disminuyendo la energía de activación necesaria para reducir a las especies de Co_3O_4 vecinas, bajando la temperatura a la cual lo hacen normalmente.

C.4.3. TEM y STEM

Las diferencias apreciables en la actividad de los soportes (Figura 4.22) y la similitud entre las curvas de los óxidos impregnados con cobalto (Figura 4.28) por encima de los 200 °C, invitan a pensar que podría existir una gran exposición del Co_3O_4 a las especies gaseosas que provocarían la reducción del mismo y la formación de CH_4 .

Si se realiza una comparación entre la Figura 4.21 y la Figura 4.33, se podría decir que los aglomerados de NP's de CeO_2 se encuentran dentro de grandes cristales de Co_3O_4 . En estas micrografías, puede verse que la distribución de tamaños de las grandes partículas (suponiendo que son Co_3O_4) es bastante dispersa, mientras que las NP's de CeO_2 parecerían haber conservado su tamaño.

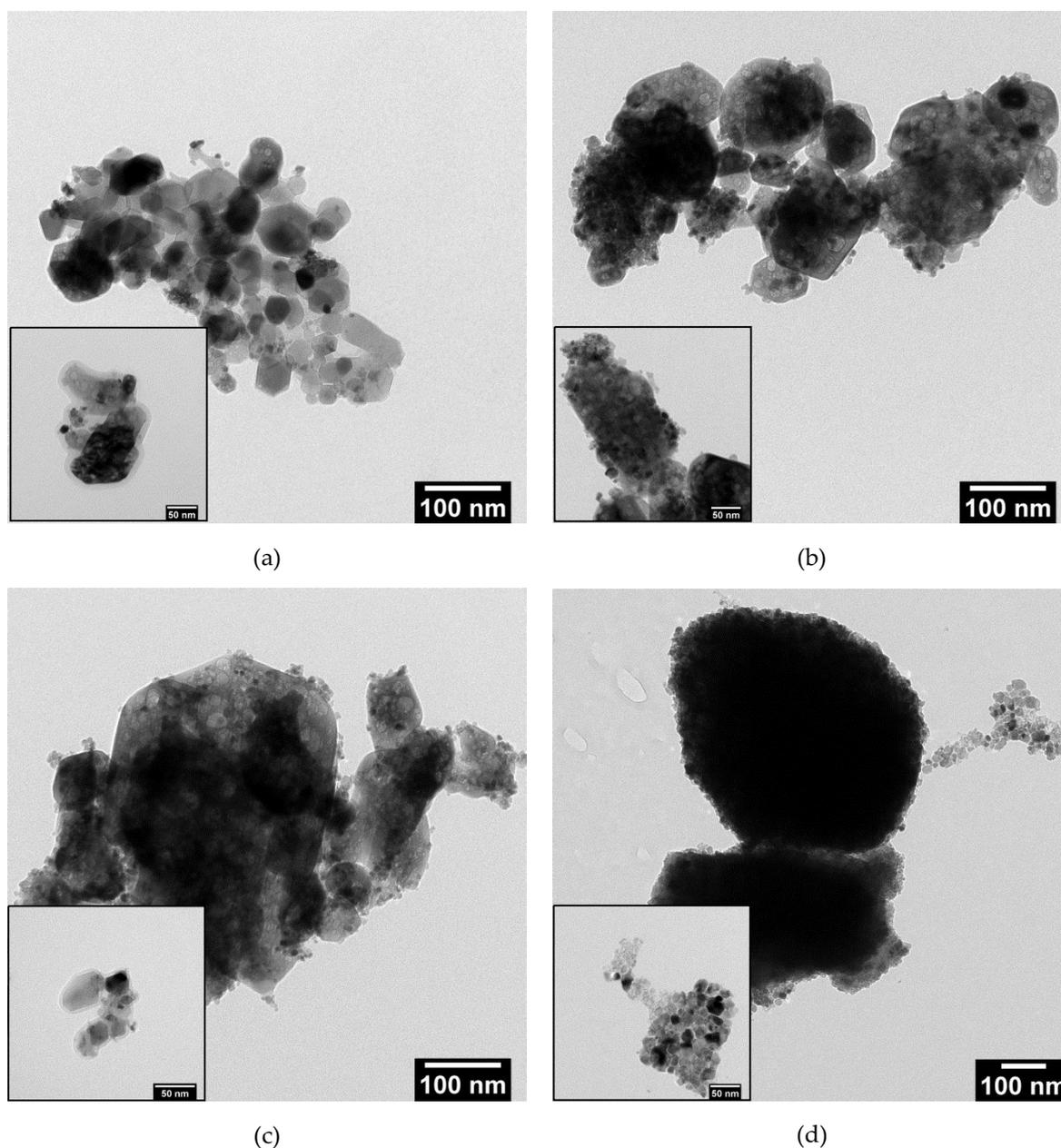
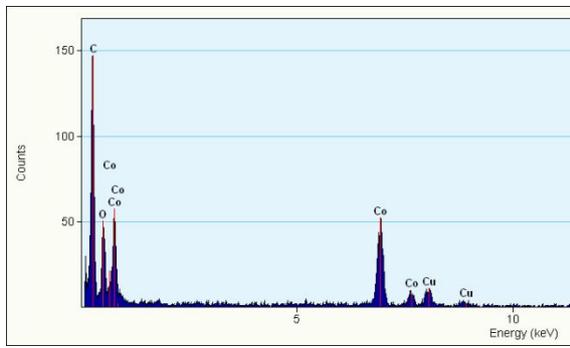
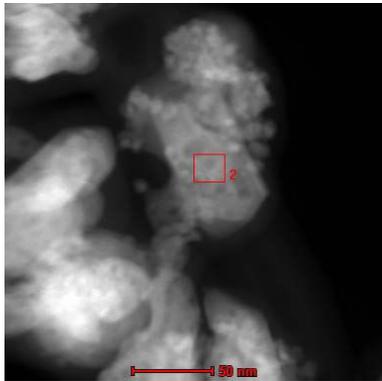


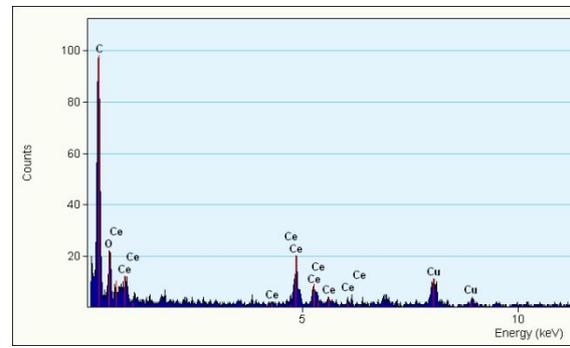
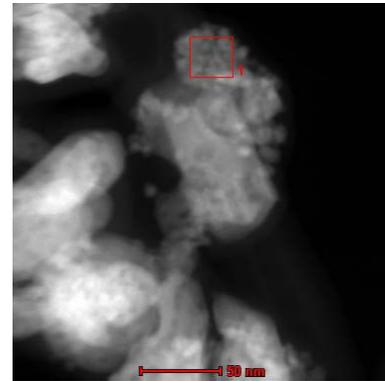
Figura 4.33. Micrografías de TEM de las muestras: (a) 0,5-Co/4EG-Ce500; (b) 0,5-Co/Ox-Ce500; (c) 0,5-Co/Ny500 y (d) 0,5-Co/NySint.

Para poder distinguir entre las partículas de cada óxido se realizaron medidas de STEM con la sonda XEDS, las cuales se muestran en la Figura 4.34. Puede observarse para las cuatro muestras que los grandes cristales corresponden al óxido de cobalto, mientras que las NP's de CeO_2 permanecen prácticamente sin variación de tamaño. Esta técnica no permite precisar si las pequeñas partículas de CeO_2 se encuentran dentro

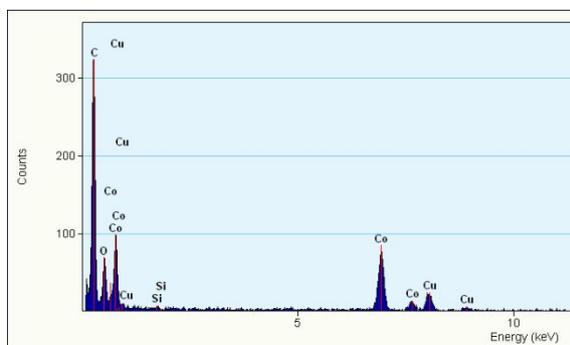
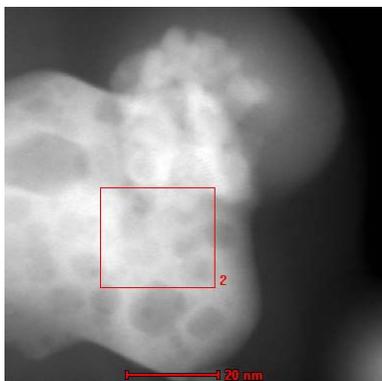
o sobre la superficie de los grandes cristales de Co_3O_4 y, por lo que no puede afirmarse si el soporte actúa directamente sobre los gases o si sólo reoxida el CoO/Co^0 , parecería lógico pensar que ambas situaciones son válidas.



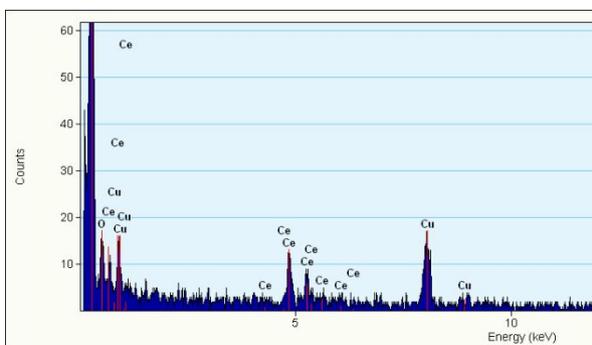
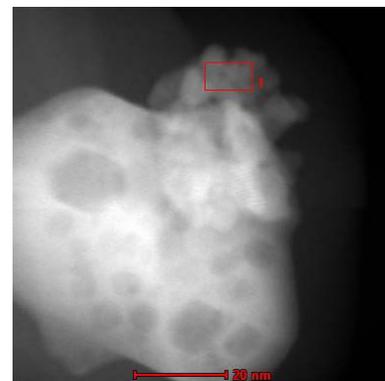
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

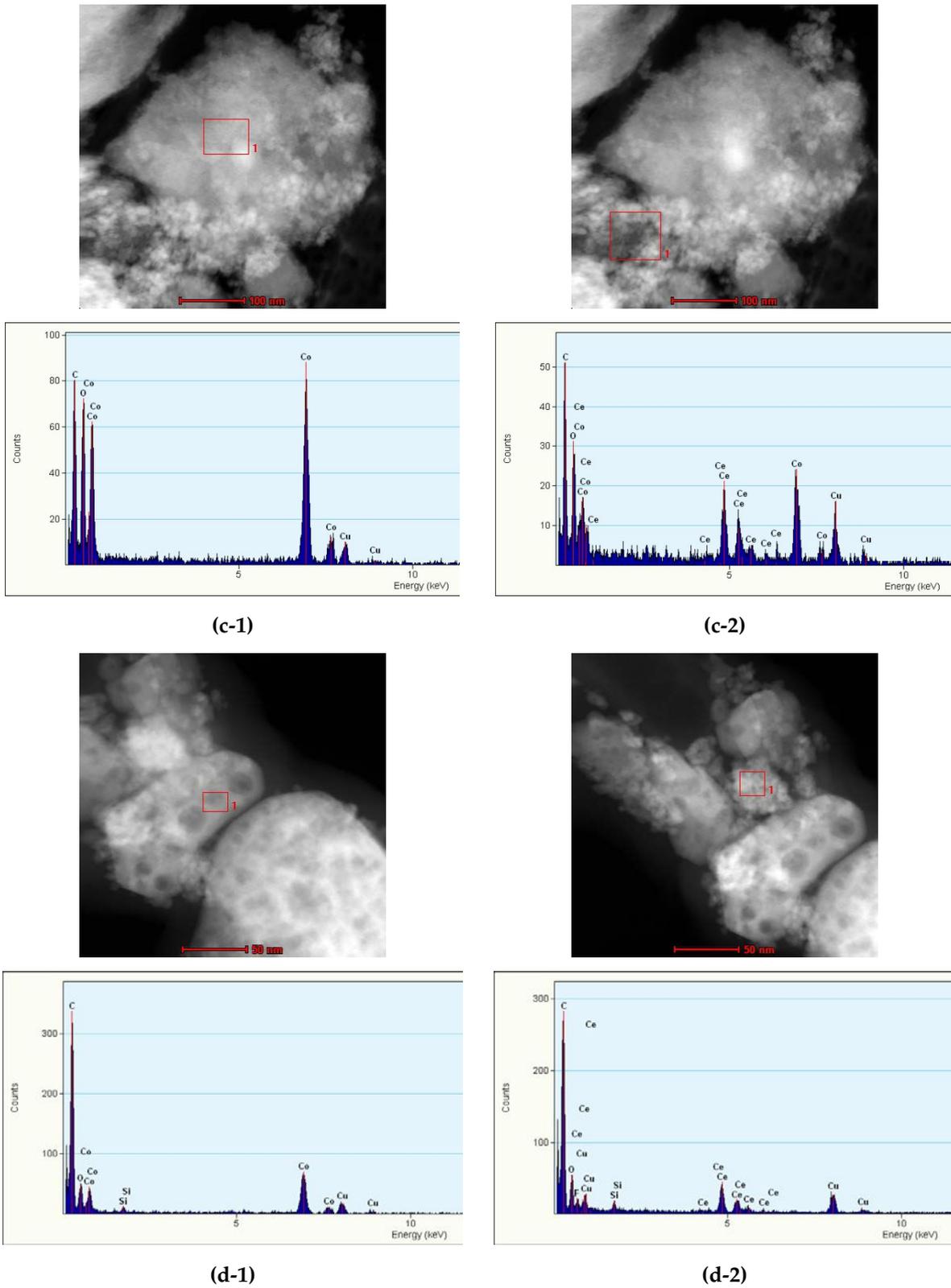


Figura 4.34. Imágenes de STEM y espectros de EDX de las muestras: (a) 0,5-Co/4EG-Ce500; (b) 0,5-Co/Ox-Ce500; (c) 0,5-Co/Ny500; (d) 0,5-Co/NySint.

C.4.4. XRD-XANES/EXAFS y BET

Se realizaron difractogramas de las muestras luego de reacción para analizar las fases presentes en el bulk. En la Figura 4.35 puede apreciarse que todos los catalizadores presentaron las fases de ambos óxidos: CeO_2 y Co_3O_4 . Si bien no se observa la formación de un óxido mixto, debido a que no existen corrimientos hacia posiciones intermedias de las señales, sí se evidencia la tensión en la red cristalina. Al igual que en la Figura 4.20, esto se deduce del desplazamiento de todos los picos hacia valores menores de 2θ . Por otro lado, la muestra 0,5-Co/NySint conserva la baja o nula tensión cristalina, de la misma forma que su soporte.

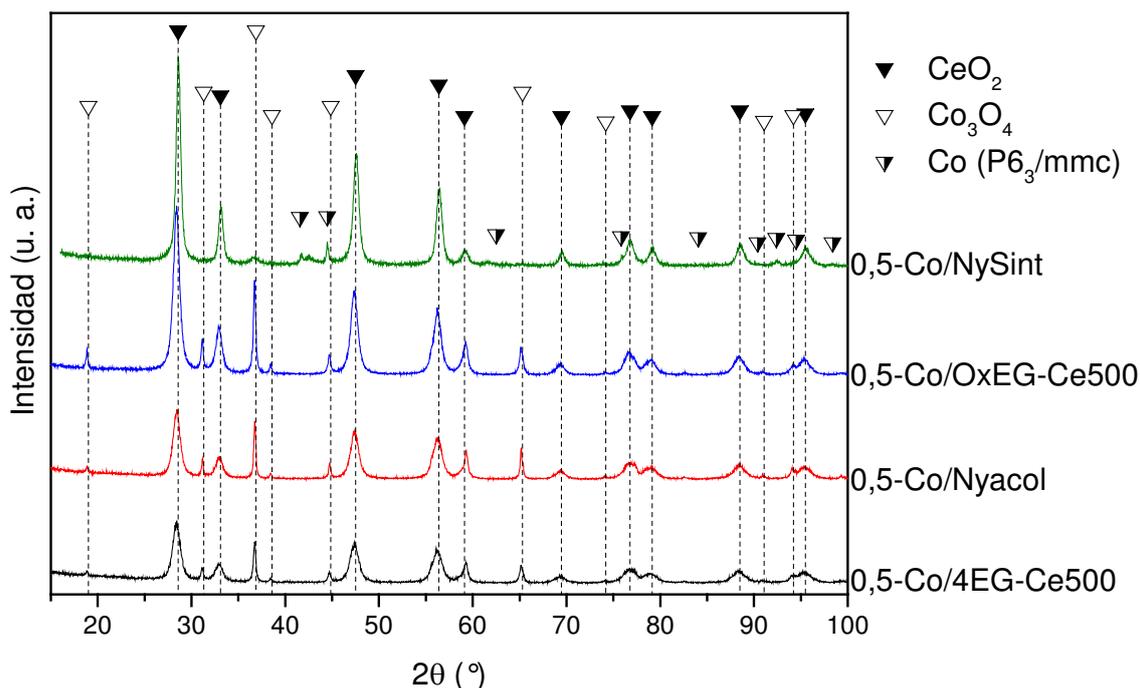


Figura 4.35. XRD de los catalizadores bimetalicos luego de reacción.

Los espectros de XANES medidos con radiación sincrotrón confirmaron la presencia de Co_3O_4 para las muestras analizadas, no resultando dependiente del soporte (OxEG-Ce500 o Nyacol), ni de la cantidad de Co presente en la muestra (Figura 4.36).

Los espectros de EXAFS (Figura 4.37) muestran resultados similares al XANES. El ajuste realizado a las muestras 0,1 y 0,5-Co/OxEG-Ce500 presenta una distribución radial igual al Co_3O_4 .

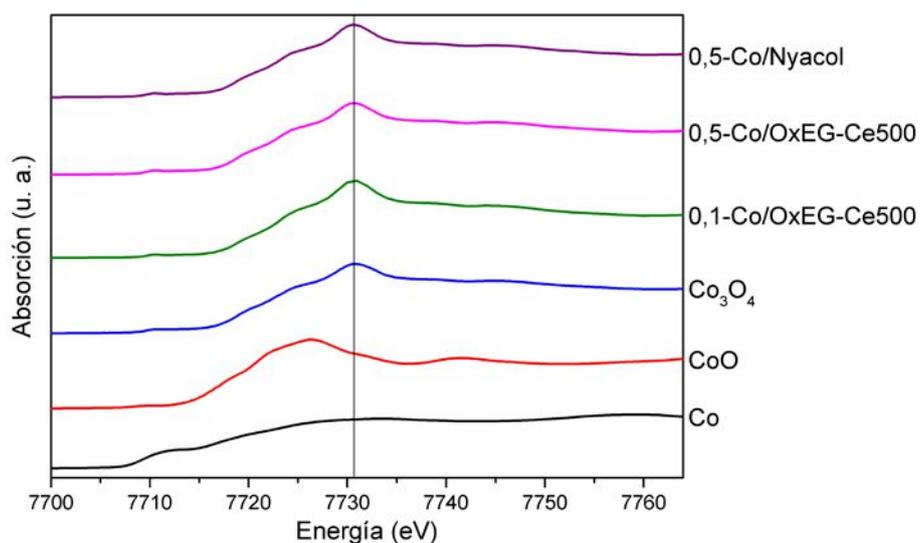


Figura 4.36. Espectros XANES para las muestras con 0,5 y 0,1-Co/OxEG-Ce500 y 0,5-Co/Nyacol.

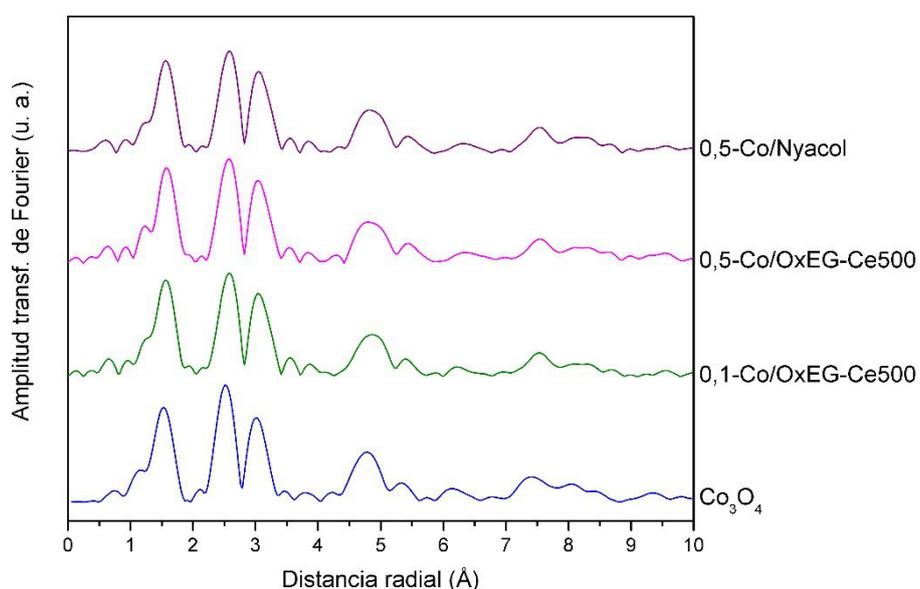


Figura 4.37. Amplitud de las transformadas de Fourier de las oscilaciones EXAFS en el borde K del Co de las muestras 0,5 y 0,1-Co/OxEG-Ce500 y 0,5-Co/Nyacol.

Respecto al cobalto, el catalizador 0,5-Co/NySint, presentó la particularidad de que la fase de Co_3O_4 no se mostró con gran intensidad, a la vez que se identificó Co^0 . El patrón de difracción para esta fase se obtuvo de la *Crystallography Open Database* [7]. Está reportado que este metal puede presentarse como dos estructuras cristalográficas distintas, cuyos grupos espaciales son (Figura 4.38): $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (f.c.c.) y $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (hexagonal). La estabilidad y la temperatura de transición entre una y otra dependen del tamaño del cristal, la pureza y el grado de distorsión de la red cristalina. La fase $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ predomina por encima de 422-450 °C, mientras que la $\text{P6}_3/\text{mmc}$ lo hace por debajo de esta temperatura [59-62]. La presencia de la fase hexagonal se debería a que en la prueba catalítica, se calentó hasta 400 °C. Adicionalmente, la presencia de Co metálico como una estructura

estable —debido al período considerable entre el test y la medida— sería consistente con el pobre contacto entre el NySint y el cobalto, o la reoxidación ineficiente por parte de la ceria sinterizada debido a su baja área.

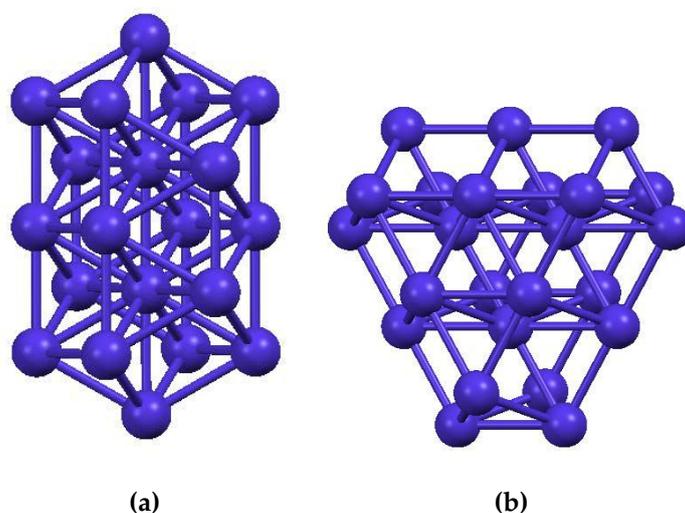


Figura 4.38. Estructuras alotrópicas del Co metálico: (a) $Fm\bar{3}m$ y (b) $P6_3/mmc$.

Los tamaños de cristalito se calcularon para las señales del CeO_2 (D_{Ce}) y del Co_3O_4 (D_{Co}) que figuran en el Capítulo 2 (Sección C.3). En la Tabla 4.12 se muestran los valores obtenidos junto con las superficies específicas medidas. Los tamaños de cristalito para la fase de CeO_2 no presentaron variación luego de la impregnación y posterior calcinación (ver Tabla 4.3). El gran tamaño de cristalito para el Co_3O_4 en las muestras cuyo soporte no fue sinterizado sería consistente con las dimensiones de partícula observadas por STEM y TEM. El cobalto formaría grandes cristales con inclusiones o rodeados de NP's de CeO_2 . La presencia de estos, sería la responsable de la disminución de la superficie específica en todos los catalizadores, como se vio anteriormente (Sección C.3.2, Tabla 4.10).

Tabla 4.12. Tamaños de cristalito y superficie específica BET para las muestras impregnadas.

Muestra	D_{Ce} (nm)	D_{Co} (nm)	BET soporte (m^2/g)	BET catalizador bimetálico (m^2/g)
0,5-Co/4EG-Ce500	$9,8 \pm 0,7$	$44,3 \pm 9,5$	67,7	40,8
0,5-Co/OxEG-Ce500	$12,6 \pm 1,0$	$50,1 \pm 6,1$	62,2	28,7
0,5-Co/Nyacol	$10,2 \pm 1,1$	$66,5 \pm 13,7$	56,4	31,6
0,5-Co/NySint ^a	$17,5 \pm 3,1$	16,8 (Co_3O_4) 70,2 (Co)	6,7	5,1

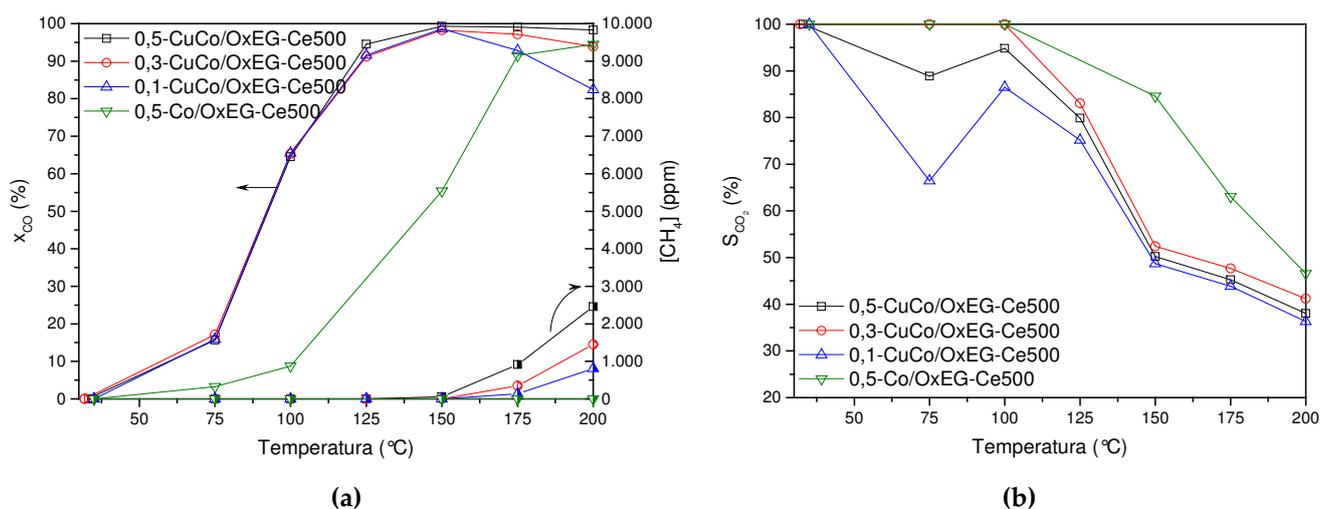
^a El D_{Co} se midió sólo para una señal de cada especie, por la debilidad en las señales presentes.

D :. NP's de CuO-Co₃O₄/CeO₂

Está reportado en la literatura que los catalizadores de CuO/CeO₂ presentan altas conversiones de CO a bajas temperaturas en la COPrOx con moderada a alta selectividad hacia CO₂ [63-69]. Sin embargo, la ventana de operación para la conversión completa de CO que poseen es todavía estrecha, no alcanzando el rango de 80 a 120 °C que requiere el proceso. Por ello es que todavía se requieren modificaciones para lograr este objetivo. En la actualidad, poco se ha reportado de óxidos ternarios de Cu-Co-Ce [3, 70]. Basándonos en los resultados obtenidos para los catalizadores de Co₃O₄/CeO₂ y conociendo que el CuO permite disminuir la temperatura de eliminación del CO, se decidió impregnarlos con Cu²⁺ para observar si se podían desplazar las curvas obtenidas a menores valores de temperatura y así aumentar la ventana de operación.

La preparación de estos óxidos se explicó en el Capítulo 2 (Sección B.3.2). Brevemente, se siguió el mismo procedimiento de impregnación sobre los catalizadores de Co₃O₄/CeO₂ sin calcinar. La cantidad de CuO agregada fue 7 %P y los sólidos utilizados fueron los 0,1; 0,3 y 0,5 de Co/OxEG-Ce500 y Co/Nyacol. El valor seleccionado se basó en los trabajos de Y. Chen *et al.* [3] y A. Gurbani *et al.* [71], los cuales mostraron resultados promisorios. El soporte Co/OxEG-Ce500 se eligió por presentar conversiones de CO ligeramente mayores y por poseer una síntesis optimizada para la producción de NP's de CeO₂. El Co/Nyacol se seleccionó como estándar de comparación, por poseer una CeO₂ cuyo método de producción tiene una reproducibilidad y rendimiento suficientes como para comercializarla.

D.1. Resultados en la COPrOx



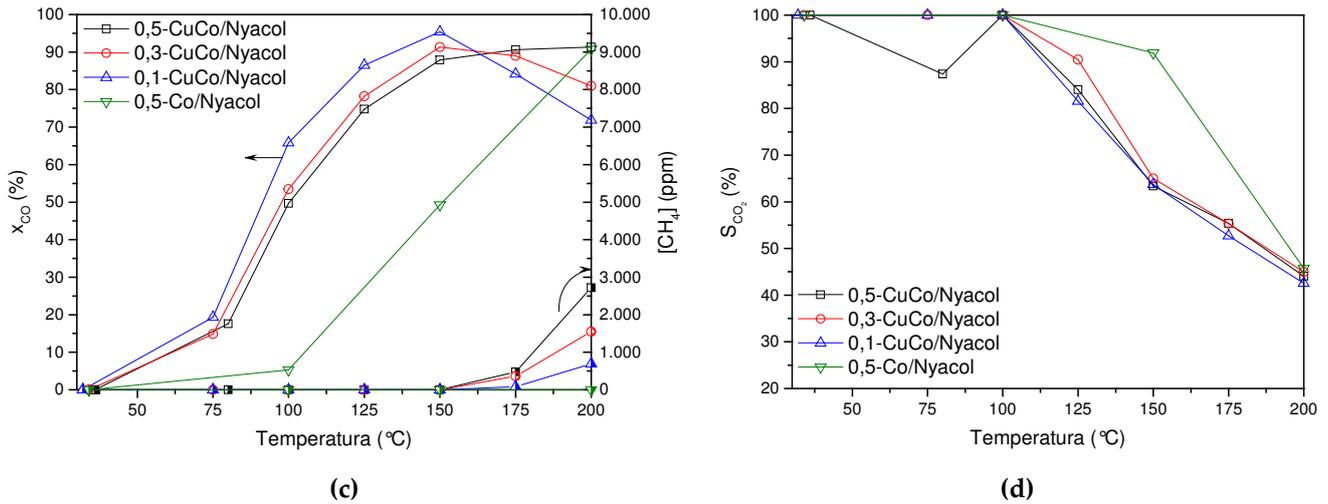


Figura 4.39. Conversión de CO y selectividad a CO₂ para los catalizadores trimetálicos: (a) y (b) CuCo/OxEG-Ce500; (c) y (d) CuCo/Nyacol.

En la Figura 4.39 puede verse un comportamiento similar a los bimetálicos de Co₃O₄-CeO₂: a mayor cantidad de Co₃O₄, más estable resultó la conversión máxima de CO y se obtuvo una mayor producción de CH₄. Es curioso observar que, si bien, se trasladó el perfil de temperaturas hacia valores menores, no se alcanzó la conversión completa. El ensayo se realizó hasta 200 °C debido a que los catalizadores con 0,1 y 0,3 presentaron caídas monotónicas en la conversión de CO. Debido a que en la muestra 0,5-CuCo/Nyacol no se observó esta disminución, se continuó la reacción hasta 400 °C (Figura 4.40b). Sin embargo, luego de la evaluación, el catalizador presentó una coloración rojiza y una alta densificación (Figura 4.40a), lo cual podría ser indicio de la formación y sinterización del Cu [72, 73]. Para prevenir este fenómeno, todas las reacciones se realizaron hasta 200 °C.

Los catalizadores presentaron altas conversiones con buenas selectividades entre 150 y 200 °C: 98,9 % ($S_{CO_2} = 44,5\%$) para 0,5-CuCo/OxEG-Ce500 y 90,0 % ($S_{CO_2} = 54,3\%$) la 0,5-Co/Nyacol. Es interesante notar que la producción de CH₄ comenzó antes para las muestras impregnadas con Cu. Esto podría deberse a que la disociación del H₂ sobre el Cu disminuye la temperatura de reducción del Co₃O₄, permitiendo la formación de este gas.

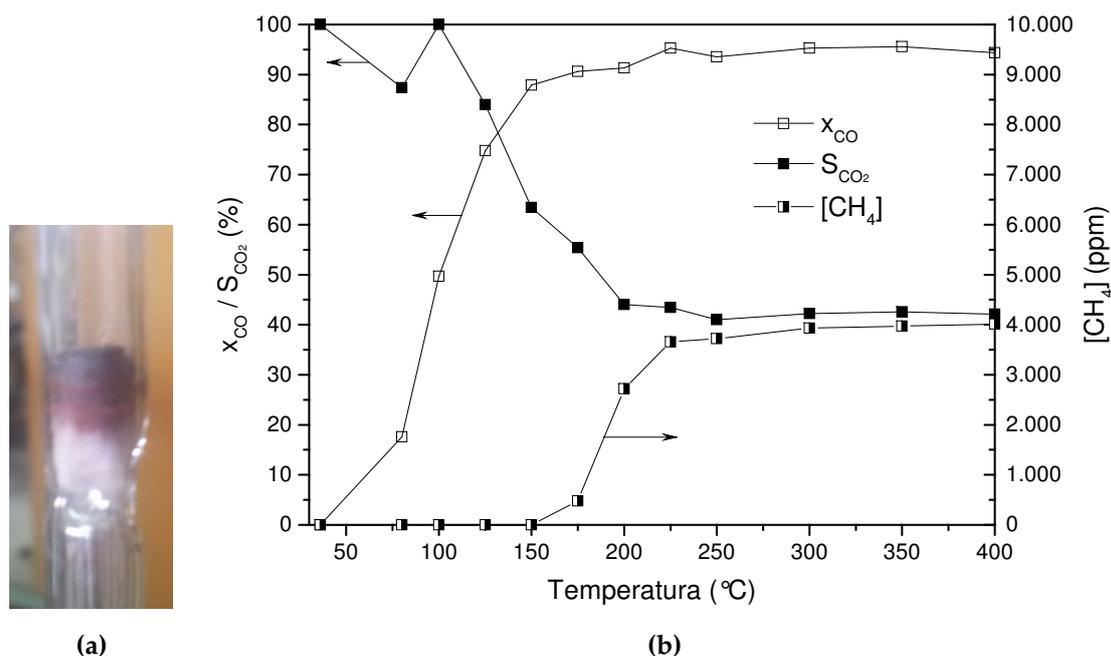


Figura 4.40. COPrOx hasta 400 °C para la muestra 0,5-CuCo/Nyacol. (a) Foto del catalizador luego de reacción; (b) Conversión de CO, Selectividad a CO₂ y producción de CH₄.

D.2. Especies superficiales luego de la reacción

Las muestras 0,1-CuCo/OxEG-Ce500, 0,5-CuCo/OxEG-Ce500, 0,1-CuCo/Nyacol y 0,5-CuCo/Nyacol fueron analizadas por XPS para evaluar la composición superficial de las mismas luego de la reacción. En la Tabla 4.13 puede verse que la cantidad de Ce⁺⁴ y la relación de oxígeno estequiométrico son muy similares para todas las muestras. Se han referido todas las especies al Ce, por ser el que se encuentra en mayor cantidad y porque lo que reviste importancia es la interacción de los otros metales con este: mientras mayor sea el valor Metal/Ce, más expuesta estará la especie de interés para la misma cantidad de Co o Cu.

Tabla 4.13. Composición superficial referida al Ce para los óxidos ternarios.

Muestra	Cu/Ce	Co/Ce	O/Ce	O _i /Ce	O _{II-OIII} /Ce	Ce ⁺⁴ /Ce	δ (CeO _δ)	T _{50%} (°C)
0,1-CuCo/Nyacol	2,03	0,63	10,51	4,07	6,43	0,80	1,90	91,5
0,5-CuCo/Nyacol	0,96	3,34	19,24	7,63	11,61	0,82	1,91	100,3
0,1-CuCo/OxEG-Ce500	0,59	0,40	6,99	2,73	4,26	0,82	1,91	92,2
0,5-CuCo/OxEG-Ce500	0,80	1,68	15,31	7,23	8,08	0,79	1,90	92,6

D.2.1. O 1s

En la región del O 1s la señal del O_I u oxígeno bulk (Tabla 4.14, Figura 4.41), se encuentra desplazada a mayores valores de BE, al igual que en las muestras bimetálicas (Sección C.3.1.1). En este caso, ninguna muestra presentó diferenciación entre los oxígenos del Ce, Co o Cu.

Tabla 4.14. BE (eV) de las señales en la región 1s del O para los catalizadores trimetálicos.

Muestra	O _I	O _{II/OIII}
0,1-CuCo/OxEG-Ce500	530,07 (2,1)	532,26 (2,8)
0,5-CuCo/OxEG-Ce500	531,06 (2,8)	532,9 (2,8)
0,1-CuCo/Nyacol	530,67 (2,6)	532,67 (2,6)
0,5-CuCo/Nyacol	531,23 (2,6)	533,02 (2,6)

Los valores entre paréntesis indican el FWHM.

La señal a mayor BE, probablemente asociada a los grupos reactivos como -OH, O₂⁻, O₂²⁻, CO₃²⁻; resultó siempre más intensa que la O_I. La presencia de estas especies sería coincidente con los mecanismos propuestos en la literatura para catalizadores de Pt o Pd sobre CeO₂ para la COPrOx [74, 75], los cuales proponen como primera etapa la adsorción del CO mayormente en la superficie de los metales nobles y su oxidación gracias a los grupos superficiales del CeO₂ por spillover. Este mecanismo podría ser el utilizado por los catalizadores trimetálicos, ya que según lo reportado por S. Chen *et al.* [76] para catalizadores de Cu-Zr-Ce-O, el CO se adsorbería en los sitios Cu⁺ y Cu²⁺ (no Cu⁰), siendo el más activo el primero. Con este razonamiento, la pérdida de actividad observada a medida que aumenta la temperatura en los catalizadores con $x_{Co} = 0,1$ y $0,3$; se debería a una disminución del estado de oxidación del cobre con la consecuente sinterización. En el caso de los sintetizados con $x_{Co} = 0,5$; la alta cantidad de Co₃O₄ sería la responsable de mantener al CuO alejado de su forma metálica (Figura 4.40).

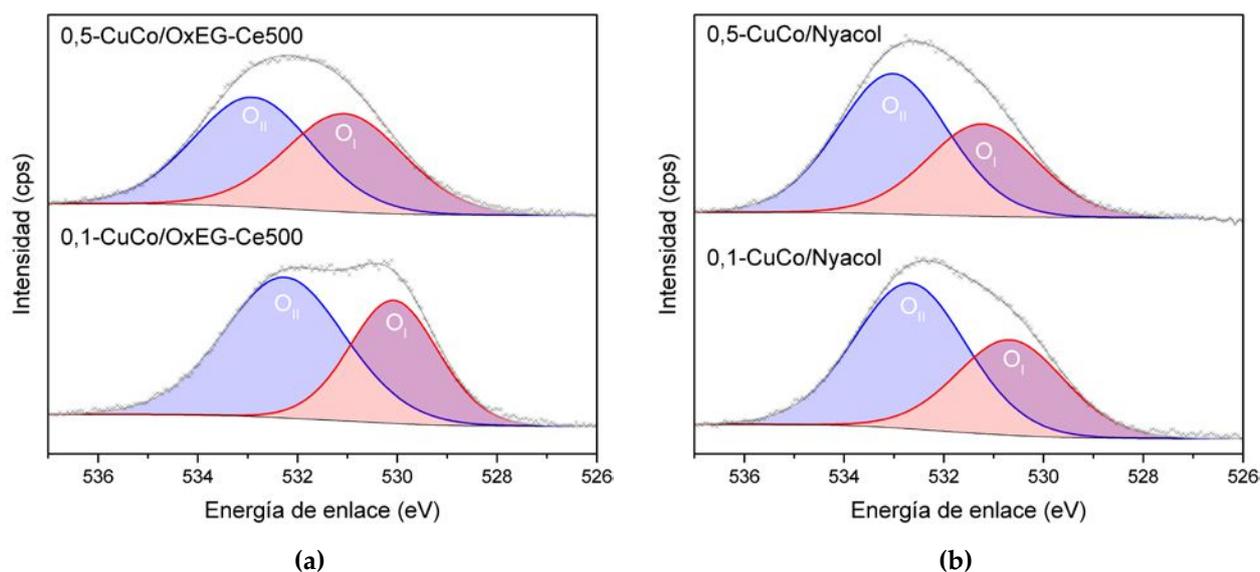


Figura 4.41. Región del O 1s para los catalizadores (a) CuCo/OxEG-Ce500 y (b) CuCo/Nyacol.

D.2.2. Co 2p

La región del Co 2p se estudió para saber qué especie del mismo se encontraba en la superficie luego de la reacción. Los espectros se muestran en la Figura 4.42. La debilidad en las señales permitió hacer un ajuste sólo con 2 funciones. Así, la primera corresponde al pico principal, mientras que la segunda al shake-up típico del Co⁺². Este hecho permitió descartar la presencia de Co⁰.

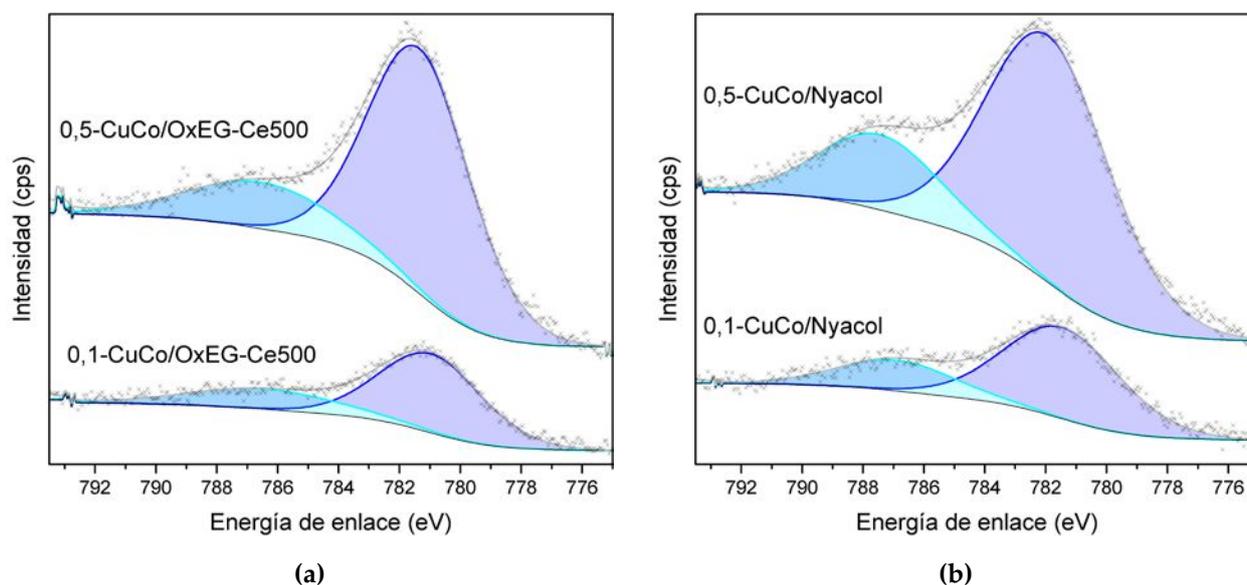


Figura 4.42. Región del Co 2p_{3/2} para los catalizadores (a) CuCo/OxEG-Ce500 y (b) CuCo/Nyacol.

En la Tabla 4.15 se muestran las energías de enlace (BE), la relación entre el pico principal y el satélite, así como la distancia con el pico del 2p_{1/2}. Los parámetros listados son muy similares para todas las muestras,

sólo que varía apreciablemente la relación de intensidades entre el shake-up y la señal principal (I_{SU}/I_{PP}). Dicha variación parece estar relacionada con la cantidad de cobalto presente en la muestra.

Tabla 4.15. BE (eV) para la región del Co 2p de los catalizadores trimetálicos.

Muestra	Co 2p _{3/2}	Satélite	Co 2p _{1/2} ^(a)	I_{SU}/I_{PP}
0,1-CuCo/Nyacol	780,6 (4,0)	786,43 (5,8)	796,82 (15,86)	0,37
0,5-CuCo/Nyacol	781,90 (4,8)	787,45 (4,6)	798,01 (16,11)	0,29
0,1-CuCo/OxEG-Ce500	780,97 (4,0)	786,45 (5,6)	796,87 (15,90)	0,36
0,5-CuCo/OxEG-Ce500	781,33 (4,0)	786,54 (5,7)	797,08 (15,75)	0,27

^a Los valores entre paréntesis en esta columna indican la separación respecto a la señal 2p_{3/2} (el resto indica el FWHM).

La energía de enlace del Co 2p_{3/2} parecería descartar la presencia de Co₃O₄, ya que el valor reportado es cercano a los 779,6 eV [37, 38, 40]. Por otro lado, la relación de intensidades entre el pico principal y el shake-up no es cercana a 0,5; típico de la especie CoO [37]. Entonces, parecería existir una mezcla entre las dos especies, lo cual es lógico debido a que el análisis por XPS se realizó sobre los catalizadores luego de la reacción. Sin embargo, la relación I_{SU}/I_{PP} más cercana a 0,5 para los catalizadores con $x_{Co} = 0,1$ indicaría que poseen mayor cantidad de Co⁺² que aquellos con $x_{Co} = 0,5$. La mayor cantidad de este metal les permitiría reoxidar con mayor velocidad la superficie luego de la reducción superficial del Co₃O₄ debida a la presencia de H₂ y/o a la oxidación del CO (o sus subproductos).

Las especies incluidas en las regiones O_{II}/O_{III} que se evidenciaron en la región del O 1s (entre ellas OH) sustentarían la idea de la presencia de los hidróxidos: Co(OH)₂ y CoOOH, los cuales son consistentes con la BE del pico principal y la relación de intensidades I_{SU}/I_{PP} . Por otro lado, este hecho reforzaría el mecanismo a través de las especies ⁻OH y O₂⁻, que podría ocurrir en la superficie de acuerdo con la literatura [74-76].

D.2.3. Cu 2p

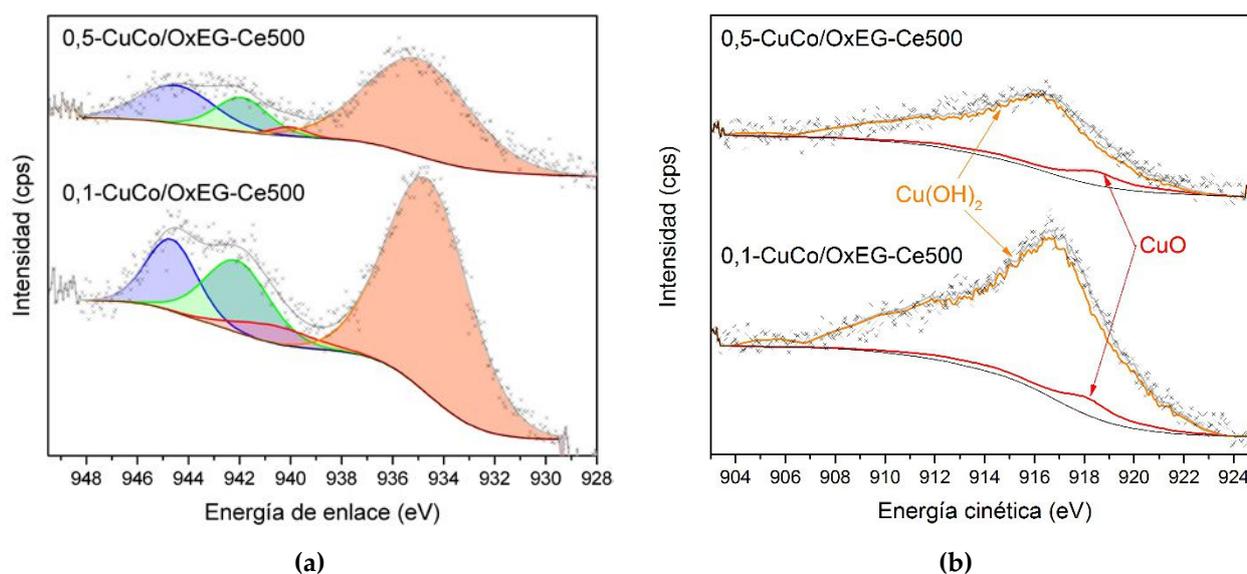
En la Tabla 4.13 puede verse que la relación Cu/Ce fue mayor para las muestras con Nyacol, respecto de los catalizadores cuyo soporte fue sintetizado. Debido a que todas contienen prácticamente la misma cantidad de este metal (7 %P), un mayor valor de Cu/Ce indicaría una mayor concentración en la superficie, menor interacción con los otros óxidos y, como consecuencia, una mayor reducibilidad con la subsiguiente pérdida de la actividad. Así, la muestra 0,1-CuCo/Nyacol es la que posee el mayor valor y caída de actividad al final de la reacción (200 °C).

Tabla 4.16. Región del Cu 2p_{3/2} para los catalizadores trimetálicos.

Muestra	Energías de enlace (eV)				I _{PP} /I _{SU}
	Cu 2p _{3/2}	SU1	SU2	SU3	
0,1-CuCo/Nyacol	935,42 (4,3)	941,41 (2,6)	943,12 (2,3)	945,1 (2,9)	1,82
0,5-CuCo/Nyacol	935,03 (4,7)	—	942,54 (3,1)	945,37 (3,3)	2,11
0,1-CuCo/OxEG-Ce500	934,59 (3,8)	940,64 (3,6)	942,10 (3,0)	944,66 (2,3)	1,84
0,5-CuCo/OxEG-Ce500	934,98 (4,7)	—	941,88 (3,1)	944,70 (3,3)	2,00

Los valores entre paréntesis indican el FWHM.

El ajuste en la región 2p_{3/2} del Cu permitió determinar la especie que permanece al final de la reacción. Sólo las muestras con $x_{Co} = 0,1$ pudieron modelarse con 4 señales según lo sugerido por M. C. Biesinger *et al.* [77], presentando valores de BE similares a los reportados por ellos. Las muestras con mayor cantidad de Co no exhibieron intensidad suficiente en la región del Cu 2p_{3/2}; en su caso, 3 funciones fueron suficientes. En la Tabla 4.16 puede deducirse por la forma de los satélites (SU) y la posición del pico principal en la región 2p_{3/2} (≈ 935 eV) que la especie dominante es el Cu(OH)₂ [77-79]. Sin embargo, la relación de intensidades integradas entre la señal principal y el shake-up (I_{PP}/I_{SU}) no corresponde a la reportada para esta especie. M. C. Biesinger *et al.* [77] midieron patrones de Cu(OH)₂ con energías de paso de 20 y 40 eV[†], obteniendo valores de I_{PP}/I_{SU} = $1,57 \pm 0,1$ y $1,59 \pm 0,1$; respectivamente. Por otro lado, la medida del patrón de CuO mostró un valor de $1,89 \pm 0,08$ con una energía de paso de 20 eV. Parece lógico pensar que exista también CuO, debido a que todas las muestras poseen una I_{PP}/I_{SU} > 1,80 (energía de paso = 30 eV).



[†] La energía de paso utilizada en nuestras medidas fue de 30 eV (Capítulo 2, Sección C.7).

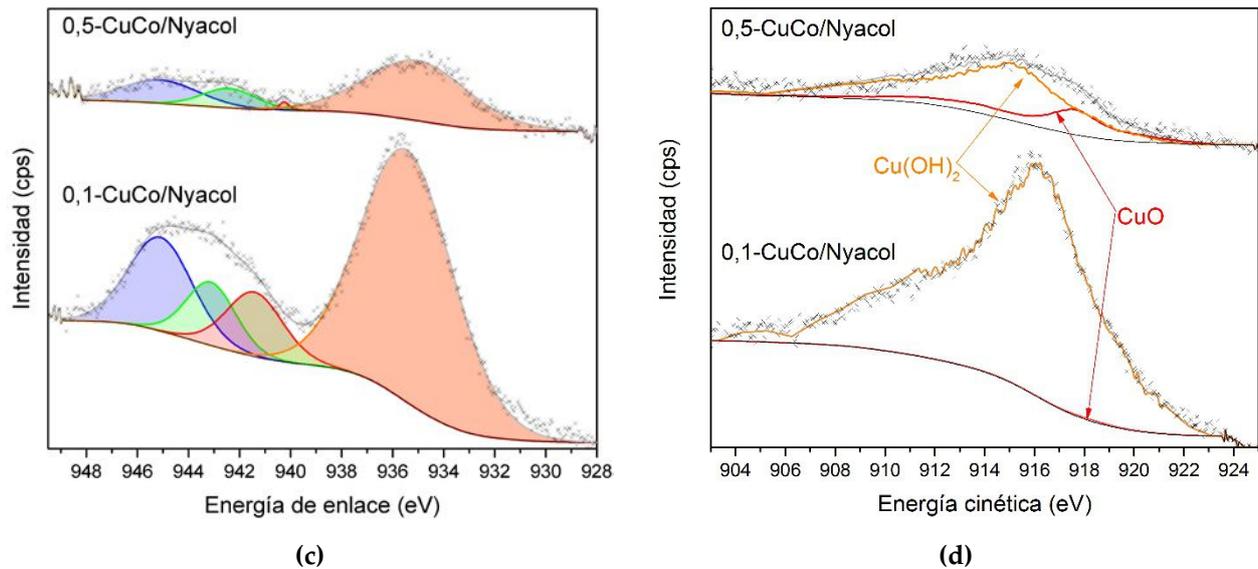


Figura 4.43. Espectro XPS para las muestras 0,1- CuCo/OxEG-Ce500, 0,5-CuCo/OxEG-Ce500, 0,1-CuCo/Nyacol y 0,5-CuCo/Nyacol. (a) y (c) Región del Cu 2p_{3/2}; (b) y (d) Región Auger del Cu LMM.

Para obtener más información se utilizó la región Auger del Cu (Figura 4.43b y d). Es interesante observar que el espectro para las muestras con 0,1 de Co₃O₄ es más intenso y definido, siendo que todas poseen aproximadamente la misma cantidad de CuO. Esto se debería a que el Co₃O₄ adicional que poseen las muestras con 0,5 enmascararía la señal de este último impidiendo la obtención de un buen espectro.

La energía cinética (KE) para la transición L₃M_{4,5}M_{4,5} (Tabla 4.17) coincide con la presencia de Cu(OH)₂ [78, 80] en todas las muestras. Sin embargo, el parámetro Auger modificado (α') para el CuO y su hidróxido son muy cercanos como para poder hacer una distinción en base a este [77]. El perfil del espectro en esta región permite realizar esta separación según lo reportado en la literatura [81, 82]. Por ello, se realizó un ajuste del mismo utilizando como funciones los perfiles del CuO y Cu(OH)₂ (Capítulo 2, Sección C.7.5.1). En la Tabla 4.17 puede verse que la especie hidroxilada es la predominante para todas las muestras, de acuerdo con la BE del Cu 2p_{3/2}. La presencia de estas especies, que se condice con lo observado en las regiones del O 1s y Co 2p, confirmarían la hipótesis respecto a la desactivación para los catalizadores con 0,1 y 0,3 de Co; debida a su imposibilidad para alcanzar la conversión total de CO (Sección D.2.1), ocasionada por la carencia de oxígenos superficiales suficientes para evitar la formación de Cu(OH)₂.

Tabla 4.17. Parámetros obtenidos en la región Auger del Cu.

Muestra	KE (eV)	α'	%Cu(OH) ₂	Cu/Co ^(a)
0,1-CuCo/Nyacol	916,24	1.851,66	99,52	3,22
0,5-CuCo/Nyacol	915,17	1.850,20	75,29	0,28

0,1-CuCo/OxEG-Ce500	916,78	1.851,37	92,56	1,48
0,5-CuCo/OxEG-Ce500	916,34	1.851,32	88,07	0,48

^a Obtenida de la Tabla 4.13.

Como se mencionó en la región del O 1s, el mecanismo de reacción reportado ampliamente en la literatura indica que el sitio activo para la adsorción del CO es la especie Cu^+ [64, 71, 73, 83], seguido del Cu^{2+} [76], siendo la CeO_2 la responsable de proveer los sitios de adsorción de O_2 para efectuar la oxidación del CO unido al Cu^+ [84]. Así, la interfase entre estos se postuló como el sitio activo a través del estudio de catalizadores de CuO/CeO_2 y CeO_2/CuO [84-86]. Por lo tanto, una menor relación Cu/Ce propiciaría un catalizador más activo (Tabla 4.13). Sin embargo, la presencia del Co_3O_4 amplía la complejidad del problema. Así, en la Tabla 4.17 se observa que a mayor relación Cu/Co, mayor es la cantidad de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Esto podría deberse a que, a causa del método de síntesis, el donador de oxígenos más cercano para el cobre sea el cobalto; con lo cual, mientras mayor sea la cantidad de éste por cada cobre ($< \text{Cu/Co}$), más oxidado estará este último. Y. Chen *et al.* [3] (Figura 4.44) se propusieron un mecanismo para catalizadores trimetálicos de $\text{CuO/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$, que podría ser aplicado a nuestros catalizadores. En este, el soporte (coprecipitado) sería el dador de oxígeno, mientras que el CuO (impregnado) sería el responsable de adsorber al CO (Cu^+).

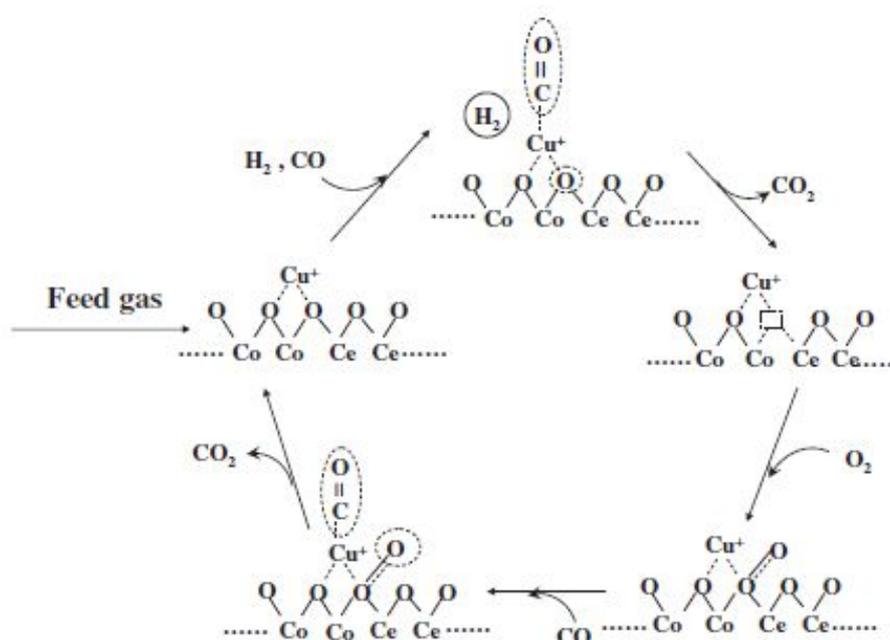


Figura 4.44. Mecanismo propuesto por Y. Chen *et al.* [3] para la COPrOx en un catalizador de $\text{CuO/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$.

A pesar de la existencia de dos dadores de oxígeno —responsables de la formación de Cu^+ a través de un mecanismo redox [86]—, la presencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se debería probablemente al mecanismo de desactivación reportado para este metal: la reducción del CuO hasta Cu^+ genera un aumento de la actividad, que luego decrece debido a la acción del H_2 , el cual comienza a formar Cu^0 sin proceder a través de la especie Cu^+ [87].

Esta reducción del CuO, sumada a la del Co₃O₄, provocarían un aumento en la adsorción disociativa del H₂ — con su posterior oxidación— generando grupos OH [76] a través de la fisorción del H₂O formada [3]. Se ha reportado también que estos grupos podrían existir en la superficie del CeO₂ durante la adsorción de H₂ [74, 76]. Esta atmósfera de H₂O (u OH) y O₂ propiciaría la formación del hidróxido de acuerdo a lo reportado para el Cu₂O [88] y en films de Cu metálico [78].

D.3. XRD

Los resultados de difracción de rayos X se muestran en la Figura 4.45. Los catalizadores que contenían una $x_{Co} = 0,5$; exhibieron el patrón de difracción típico del Co₃O₄, pero con una señal muy débil. Por otro lado, en los que poseían una menor cantidad de este óxido, no fue posible ver con claridad la presencia del mismo. Sin embargo, en todas las muestras se observó el patrón de difracción del CuO, aunque muy débilmente.

Se observaron también 3 señales sin identificar que no corresponden a ninguna de las especies detectadas por XPS: Cu(OH)₂, CoO, Co(OH)₂, CoOOH. Sin embargo, debido a que el Cu²⁺ suele precipitar en forma de sales básicas —que durante el tratamiento térmico se convierten en CuO—, es probable que estas señales sin asignar sean restos de las mismas.

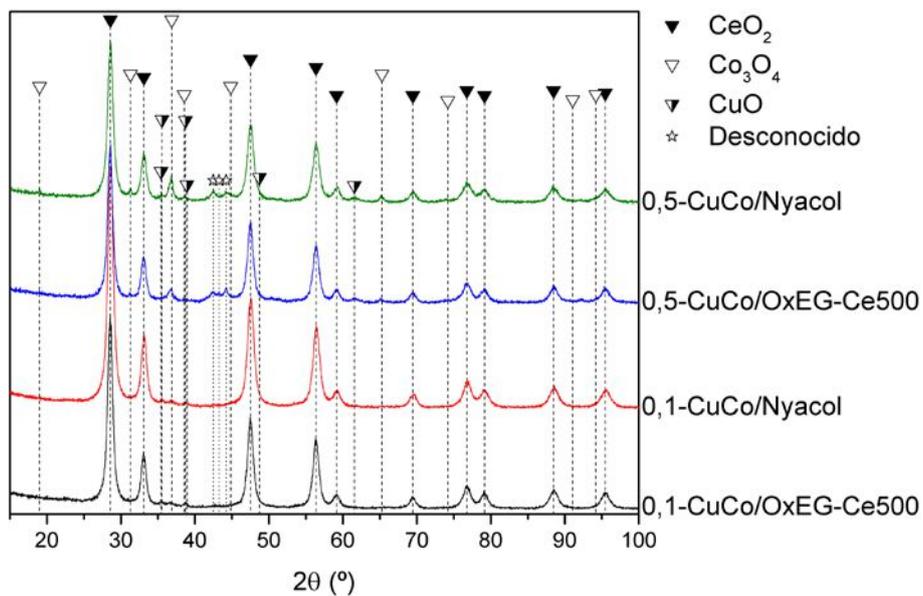


Figura 4.45. Difractogramas de los catalizadores trimetálicos con $x_{Co} = 0,1$ y $0,5$ para los soportes OxEG-Ce500 y Nyacol.

E :. Conclusiones

Se han sintetizado NP's de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ por coprecipitación controlada por difusión utilizando EG. Una $x_{\text{Co}} = 0,035$ permite precipitar todo el cobalto con las NP's de CeO_2 . Esta concentración se encuentra por debajo del límite de solubilidad sólida. Al aumentar la concentración a 0,3 el complejamiento del Co^{2+} por el NH_3 impidió la completa precipitación. La optimización de la $[\text{NH}_4\text{OH}]$ permitió aumentar ligeramente la cantidad de Co^{2+} precipitado, pero no se logró una mejora significativa en el desempeño mostrado en la COPrOx. La utilización de NaOH permitió mejorar aún más la eficiencia de la precipitación obteniendo mayores cantidades de Co en el catalizador final para $\text{pH} = 4$ y una fracción molar para el catalizador sintetizado a $\text{pH} = 10$ muy cercana a la teórica. Sin embargo, la presencia del EG impidió un alto rendimiento debido al control difusivo y a la consecuente disminución de la velocidad de los procesos implicados en la precipitación. El área superficial resultó baja probablemente por la disminución de la superficie específica que provoca el Co_3O_4 , el cual se encontró segregado dentro de la red del CeO_2 . Este hecho no permitió una mejora en la COPrOx respecto del catalizador coprecipitado con NH_4OH .

El método de impregnación húmeda permitió mejorar el desempeño en la COPrOx para los catalizadores bimetalicos. Las NP's de CeO_2 de tamaños y áreas BET similares que se usaron como soportes presentaron diferente actividad en la COPrOx dependiendo del método de síntesis empleado. El catalizador con la mayor cantidad de oxígeno superficial mostró la menor $T_{50\%}$. La presencia de materia orgánica o carbonatos en algunos catalizadores disminuyó su actividad a pesar de presentar altos valores de oxígeno superficial. La impregnación de los distintos soportes (CeO_2) con Co_3O_4 mostró que el área BET de la ceria no influye en la actividad del catalizador a temperaturas mayores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Esta independencia se debería a la existencia de grandes partículas de Co_3O_4 con NP's de CeO_2 en su interior o en la superficie de éstas. Entre 225 y $250\text{ }^\circ\text{C}$, se observó el inicio de una metanación progresiva con el tiempo. Esta reacción incrementó la eliminación de CO con un bajo consumo de H_2 . La reducción del Co_3O_4 a CoO y/o Co metálico sería la responsable de la producción de CH_4 . El método de impregnación húmeda permitió la obtención de un catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ con x_{Co} entre 0,3 y 0,5 para la eliminación completa de CO, con una buena selectividad y una amplia ventana de conversión (200 a $400\text{ }^\circ\text{C}$).

La impregnación de los catalizadores bimetalicos de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ con CuO trasladó el perfil de reacción hacia menores temperaturas y aumentó la selectividad a CO_2 , pero no logró una conversión completa (también se observó la formación de CH_4). La presencia de CuO no permitió el uso del catalizador a altas temperaturas por la sinterización del Cu^0 formado. Se ha sugerido en la literatura que, para prevenir la segregación de los clústeres de CuO , los métodos de síntesis recomendados son aquellos que consisten en la oxidación de precursores binarios de Cu-Ce [65]. Los óxidos iniciales, luego de la reacción, se presentaron como hidróxidos:

$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ y CoOOH , debido probablemente a un mecanismo de hidroxilación superficial iniciado por la adsorción disociativa del H_2 sobre el Cu^0 y el Co^0 , el cual se convertiría luego en especies OH por spillover en la superficie del CeO_2 o del Co_3O_4 remanente.

F : Referencias

1. J. Wang *et al.*, *CeO₂-CoO_x mixed oxides: Structural characteristics and dynamic storage/release capacity*. *Catalysis Today*, 2011. **175**(1): p. 65-71.
2. H.-K. Lin, H.-C. Chiu, H.-C. Tsai, S.-H. Chien and C.-B. Wang, *Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Cobalt Oxide*. *Catalysis Letters*, 2003. **88**(3-4): p. 169-174.
3. Y. Chen *et al.*, *Ternary composite oxide catalysts CuO/Co₃O₄-CeO₂ with wide temperature-window for the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **234**(0): p. 88-98.
4. V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, B. Gerand and J. M. Tarascon, *Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide*. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. **9**(4): p. 955-960.
5. J. A. Dean and N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*. 1999: McGraw-Hill.
6. P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*. 2003: McGraw-Hill.
7. D. Chateigner *et al.* *Crystallography Open Database*. 2014 [cited 2014; Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers]. Available from: <http://www.crystallography.net/>.
8. L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia and G. Deganello, *Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. **66**(3-4): p. 217-227.
9. J. Liu *et al.*, *The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. **84**(1-2): p. 185-195.
10. P. Gawade, B. Bayram, A.-M. C. Alexander and U. S. Ozkan, *Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO_x/CeO₂ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **128**: p. 21-30.
11. C.-W. Tang, M.-C. Kuo, C.-J. Lin, C.-B. Wang and S.-H. Chien, *Evaluation of carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts: Effect of ceria loading*. *Catalysis Today*, 2008. **131**(1-4): p. 520-525.
12. Q. Guo, M. Wu, Y. Liu and X. Bai, *Mesoporous CeO₂-Supported Co₃O₄ Catalysts for CO Preferential Oxidation in H₂-Rich Gases*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007. **28**(11): p. 953-957.
13. X. Xu, J. Li and Z. Hao, *CeO₂-Co₃O₄ Catalysts for CO Oxidation*. *Journal of Rare Earths*, 2006. **24**(2): p. 172-176.
14. J. Luo *et al.*, *Mesoporous Co₃O₄-CeO₂ and Pd/Co₃O₄-CeO₂ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation*. *Journal of Catalysis*, 2008. **254**(2): p. 310-324.

15. D. M. Gómez *et al.*, *A novel CoOx/La-modified-CeO2 formulation for powdered and washcoated onto cordierite honeycomb catalysts with application in VOCs oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. **144**(0): p. 425-434.
16. J. Guzman, S. Carrettin and A. Corma, *Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO2*. *J Am Chem Soc*, 2005. **127**(10): p. 3286-7.
17. S. S. Y. Lin, H. Daimon and S. Y. Ha, *Co/CeO2-ZrO2 catalysts prepared by impregnation and coprecipitation for ethanol steam reforming*. *Applied Catalysis A: General*, 2009. **366**(2): p. 252-261.
18. I. E. Achouri, N. Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre and N. Braidly, *Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation*. *Catalysis Today*, 2013. **207**(0): p. 13-20.
19. H. Wang *et al.*, *XANES and EXAFS studies on metal nanoparticle growth and bimetallic interaction of Ni-based catalysts for CO2 reforming of CH4*. *Catalysis Today*, 2013. **207**(0): p. 3-12.
20. E. Poggio *et al.*, *Influence of the calcination temperature on the structure and reducibility of nanoceria obtained from crystalline Ce(OH)CO3 precursor*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(24): p. 15899-15905.
21. L. Bourja *et al.*, *Structural modifications of nanostructured ceria CeO2,xH2O during dehydration process*. *Powder Technology*, 2012. **215–216**(0): p. 66-71.
22. E. Y. Konyshva and S. M. Francis, *Identification of surface composition and chemical states in composites comprised of phases with fluorite and perovskite structures by X-ray photoelectron spectroscopy*. *Applied Surface Science*, 2013. **268**: p. 278-287.
23. J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang and W. Huang, *Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO2–TiO2 mixed oxides*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(22): p. 8952-8961.
24. A. Trovarelli, *Catalytic Properties of Ceria and CeO2-Containing Materials*. *Catalysis Reviews*, 1996. **38**(4): p. 439-520.
25. S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe and K. Ishikawa, *Lattice relaxation of monosize CeO2–x nanocrystalline particles*. *Applied Surface Science*, 1999. **152**(1-2): p. 53-56.
26. H. C. Yao and Y. F. Y. Yao, *Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage*. *Journal of Catalysis*, 1984. **86**(2): p. 254-265.
27. J. P. Holgado, R. Alvarez and G. Munuera, *Study of CeO2 XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO2*. *Applied Surface Science*, 2000. **161**(3-4): p. 301-315.
28. P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah and B. M. Reddy, *Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures*. *Applied Catalysis B: Environmental*, (0).
29. S. Damyanova, C. A. Perez, M. Schmal and J. M. C. Bueno, *Characterization of ceria-coated alumina carrier*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **234**(1-2): p. 271-282.

30. L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thrimurthulu and B. M. Reddy, *Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **101**(1–2): p. 101-108.
31. J. Marrero-Jerez, S. Larrondo, E. Rodríguez-Castellón and P. Núñez, *TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method*. Ceramics International, 2014. **40**(5): p. 6807-6814.
32. C. Deeprasertkul, R. Longloilert, T. Chaisuwan and S. Wongkasemjit, *Impressive low reduction temperature of synthesized mesoporous ceria via nanocasting*. Materials Letters, 2014. **130**(0): p. 218-222.
33. S. Ricote *et al.*, *Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt*. Applied Catalysis A: General, 2006. **303**(1): p. 35-47.
34. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. V. M. Huerta and J. L. G. Fierro, *Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides*. Applied Catalysis A: General, 2008. **337**(1): p. 86-96.
35. M. C. Biesinger *et al.*, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*. Applied Surface Science, 2011. **257**(7): p. 2717-2730.
36. M. Schindler, F. C. Hawthorne, M. S. Freund and P. C. Burns, *XPS spectra of uranyl minerals and synthetic uranyl compounds. II: The O 1s spectrum*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009. **73**(9): p. 2488-2509.
37. H. A. E. Hagelin-Weaver, G. B. Hoflund, D. M. Minahan and G. N. Salaita, *Electron energy loss spectroscopic investigation of Co metal, CoO, and Co₃O₄ before and after Ar⁺ bombardment*. Applied Surface Science, 2004. **235**(4): p. 420-448.
38. T. J. Chuang, C. R. Brundle and D. W. Rice, *Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces*. Surface Science, 1976. **59**(2): p. 413-429.
39. M. A. Langell, M. D. Anderson, G. A. Carson, L. Peng and S. Smith, *Valence-band electronic structure of Co₃O₄ epitaxy on CoO(100)*. Physical Review B, 1999. **59**(7): p. 4791-4798.
40. J. Yang, H. Liu, W. N. Martens and R. L. Frost, *Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(1): p. 111-119.
41. M. P. Woods, P. Gawade, B. Tan and U. S. Ozkan, *Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **97**(1-2): p. 28-35.
42. C. Li *et al.*, *CO disproportionation at mild temperatures over partially reduced cerium oxide*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991(6): p. 410-411.
43. C. H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1–2): p. 17-60.
44. E. Y. Ko *et al.*, *A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen*. Catalysis Today, 2006. **116**(3): p. 377-383.

45. G. Marbán, I. López, T. Valdés-Solís and A. B. Fuertes, *Highly active structured catalyst made up of mesoporous Co₃O₄ nanowires supported on a metal wire mesh for the preferential oxidation of CO*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(22): p. 6687-6695.
46. Y. Teng, H. Sakurai, A. Ueda and T. Kobayashi, *Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999. **24**(4): p. 355-358.
47. J.-X. Liu, H.-Y. Su and W.-X. Li, *Structure sensitivity of CO methanation on Co (0 0 0 1), (1 0 $\bar{1}$ 2) and (1 1 $\bar{2}$ 0) surfaces: Density functional theory calculations*. *Catalysis Today*, 2013. **215**: p. 36-42.
48. Y. F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne and R. J. Behm, *CO removal from realistic methanol reformat via preferential oxidation—performance of a Rh/MgO catalyst and comparison to Ru/ γ -Al₂O₃, and Pt/ γ -Al₂O₃*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. **50**(4): p. 209-218.
49. H. Song and U. S. Ozkan, *The role of impregnation medium on the activity of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010. **318**(1-2): p. 21-29.
50. I. Luisetto, F. Pepe and E. Bemporad, *Preparation and characterization of nano cobalt oxide*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008. **10**(S1): p. 59-67.
51. N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño and D. Duprez, *Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks*. *Topics in Catalysis*, 2008. **51**(1-4): p. 76-88.
52. L. Hu, K. Sun, Q. Peng, B. Xu and Y. Li, *Surface active sites on Co₃O₄ nanobelt and nanocube model catalysts for CO oxidation*. *Nano Research*, 2010. **3**(5): p. 363-368.
53. A. Alvarez, S. Ivanova, M. A. Centeno and J. A. Odriozola, *Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co₃O₄: Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. **431-432**: p. 9-17.
54. L. Hu, Q. Peng and Y. Li, *Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion*. *J Am Chem Soc*, 2008. **130**(48): p. 16136-7.
55. U. Narkiewicz, M. Podsiadły, W. Arabczyk, M. J. Woźniak and K. J. Kurzydłowski, *Carbon-coated cobalt nanoparticles*. *Materials Science and Engineering: C*, 2007. **27**(5-8): p. 1273-1276.
56. P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Coronado and D. P. Serrano, *H₂ production by CH₄ decomposition over metallic cobalt nanoparticles: Effect of the catalyst activation*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **467**(0): p. 371-379.
57. G. Jacobs *et al.*, *Fischer-Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **333**(2): p. 177-191.
58. F. Diehl and A. Khodakov, Y., *Promotion par les métaux nobles de catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt : une revue*. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 2009. **64**(1): p. 11-24.

59. A. Taylor and R. W. Floyd, *Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals*. Acta Crystallographica, 1950. **3**(4): p. 285-289.
60. P. Villar, *Crystal Structures and Cell Parameters of Allotropes of the Chemical Elements* H. Okamoto and K. Cenxual, Editors. 2007 ASM International: USA. p. 11.
61. H. W. King, *Crystal structures of the elements at 25°C*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1981. **2**(3): p. 401-402.
62. K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost and S. Cottenier, *Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2013. **39**(1): p. 1-24.
63. G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev and T. Ioannides, *A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction*. Chemical Engineering Journal, 2006. **124**(1-3): p. 41-45.
64. A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre and G. Díaz, *Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts*. Catalysis Today, 2008. **133-135**(0): p. 743-749.
65. F. Mariño *et al.*, *Optimized CuO-CeO₂ catalysts for COPROX reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(4): p. 1345-1353.
66. M. Moreno, G. Baronetti, M. Laborde and F. Marino, *Kinetics of preferential CO oxidation in H₂ excess (COPROX) over CuO/CeO₂ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(13): p. 3538-3542.
67. E. D. Park, D. Lee and H. C. Lee, *Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream*. Catalysis Today, 2009. **139**(4): p. 280-290.
68. J. L. Ayastuy, N. K. Gamboa, M. P. González-Marcos and M. A. Gutiérrez-Ortiz, *CuO/CeO₂ washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**(1): p. 224-231.
69. C. G. Maciel, T. d. F. Silva, M. I. Hirooka, M. N. Belgacem and J. M. Assaf, *Effect of nature of ceria support in CuO/CeO₂ catalyst for PROX-CO reaction*. Fuel, 2012. **97**: p. 245-252.
70. F. Balıkcı Derekaya, C. Kutar and Ç. Güldür, *Selective CO oxidation over ceria supported CuO catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **115**(2-3): p. 496-501.
71. A. Gurbani *et al.*, *Comparative study of CuO-CeO₂ catalysts prepared by wet impregnation and deposition-precipitation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(1): p. 547-553.
72. A. Razeghi, A. Khodadadi, H. Ziaei-Azad and Y. Mortazavi, *Activity enhancement of Cu-doped ceria by reductive regeneration of CuO-CeO₂ catalyst for preferential oxidation of CO in H₂-rich streams*. Chemical Engineering Journal, 2010. **164**(1): p. 214-220.
73. A. Martínez-Arias *et al.*, *Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts*. Catalysis Today, 2009. **143**(3-4): p. 211-217.

74. O. Pozdnyakova *et al.*, *Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions*. *Journal of Catalysis*, 2006. **237**(1): p. 1-16.
75. O. Pozdnyakova *et al.*, *Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism*. *Journal of Catalysis*, 2006. **237**(1): p. 17-28.
76. S. Chen, H. Zou, Z. Liu and W. Lin, *DRIFTS study of different gas adsorption for CO selective oxidation on Cu–Zr–Ce–O catalysts*. *Applied Surface Science*, 2009. **255**(15): p. 6963-6967.
77. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*. *Applied Surface Science*, 2010. **257**(3): p. 887-898.
78. J.-Y. Park, K.-A. Lim, R. D. Ramsier and Y.-C. Kang, *Spectroscopic and Morphological Investigation of Copper Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering at Various Oxygen Ratios*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2011. **32**(9): p. 3395-3399.
79. K. V. Gurav *et al.*, *Room temperature chemical synthesis of Cu(OH)₂ thin films for supercapacitor application*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. **573**(0): p. 27-31.
80. A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom and C. J. Powell, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 2012*, U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America.
81. G. Schön, *High resolution Auger electron spectroscopy of metallic copper*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1972. **1**(4): p. 377-387.
82. N. S. McIntyre and M. G. Cook, *X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper*. *Analytical Chemistry*, 1975. **47**(13): p. 2208-2213.
83. D. Gamarra and A. Martínez-Arias, *Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O*. *Journal of Catalysis*, 2009. **263**(1): p. 189-195.
84. S. Zeng *et al.*, *Active sites over CuO/CeO₂ and inverse CeO₂/CuO catalysts for preferential CO oxidation*. *Journal of Power Sources*, 2014. **256**(0): p. 301-311.
85. S. Zeng, W. Zhang, M. Śliwa and H. Su, *Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(9): p. 3597-3605.
86. A.-P. Jia, S.-Y. Jiang, J.-Q. Lu and M.-F. Luo, *Study of Catalytic Activity at the CuO–CeO₂ Interface for CO Oxidation*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(49): p. 21605-21610.
87. J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel and P. L. Lee, *Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides*. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(35): p. 10684-10692.

88. T. Robert, M. Bartel and G. Offergeld, *Characterization of oxygen species adsorbed on copper and nickel oxides by X-ray photoelectron spectroscopy*. *Surface Science*, 1972. **33**(1): p. 123-130.

Capítulo 5

*Nanopartículas
preparadas por
Solvotermólisis*

福

A :. Resumen de Capítulo

Se han sintetizado NP's esféricas de CeO_2 y de tipo core-shell $\text{CeO}_2@\text{CoO}_x$ por el método solvotermal con etilenglicol (EG) y precursores nitratos. Las NP's de CeO_2 obtenidas presentaron un área aproximadamente 60 % mayor que las sintetizadas por los métodos detallados en el Capítulo 3. Los resultados en la COPrOx, sin embargo, no mejoraron debido al incremento del área. Por otro lado, las NP's de $\text{CeO}_2@\text{CoO}_x$ se sintetizaron para tres concentraciones distintas de Co (x_{Co}): 0,1; 0,3 y 0,5. Conjuntamente, se estudió el tiempo de síntesis para la formación de la fase de CoO_x , los valores probados fueron: 6, 10 y 16 h. La caracterización orientada a ver la existencia de NP's tipo core-shell se realizó por XAS con radiación sincrotrón, ya que otros métodos presentaron señales muy débiles para la fase de cobalto. Gracias a esta técnica se pudo observar la existencia de una lámina muy delgada de un óxido no estequiométrico de Co^{+2} . Los resultados en COPrOx fueron similares e incluso superiores en algunos casos a las muestras impregnadas para temperaturas menores a 225 °C, con menor producción de CH_4 , y un TOF marcadamente superior.

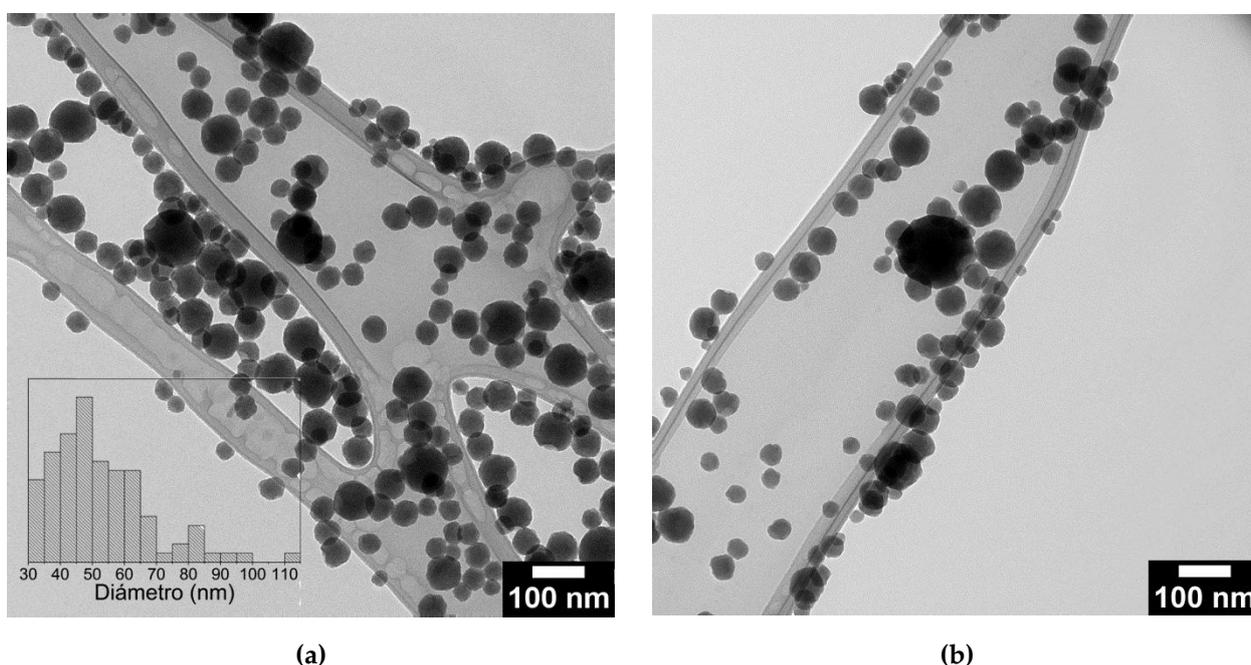
B : NP's de CeO₂ de alta superficie específica

Es sabido que mientras mayor sea el área específica de un catalizador, mejor respuesta tendrá en la reacción que se proponga. En esta tesis, hemos visto para los catalizadores de CeO₂ impregnados con Co₃O₄ que la superficie específica no ejerce una gran influencia debido a la diferencia de tamaño entre las partículas de cada óxido, siendo las últimas más grandes. Así se decidió sintetizar NP's de CeO₂ de mayor diámetro para depositar una capa de Co₃O₄ sobre la superficie de estas.

B.1. Método de síntesis

La obtención de NP's de CeO₂ de mayor diámetro se basó en el método descrito por X. Liang *et al.* [1] (Capítulo 2, Sección B.2). La Figura 5.1 muestra las imágenes por TEM para las suspensiones que se obtuvieron en dos lotes distintos, mostrando la reproducibilidad del proceso. El tamaño de partícula obtenido fue de $52,4 \pm 15,7$ nm.

La nomenclatura utilizada fue la del (Capítulo 3, Sección E) donde X = ST (solvotermal) e Y estará ausente por no existir tiempo de envejecimiento. Así, la muestra se denominó como STEG-Ce500.



(a)

(b)

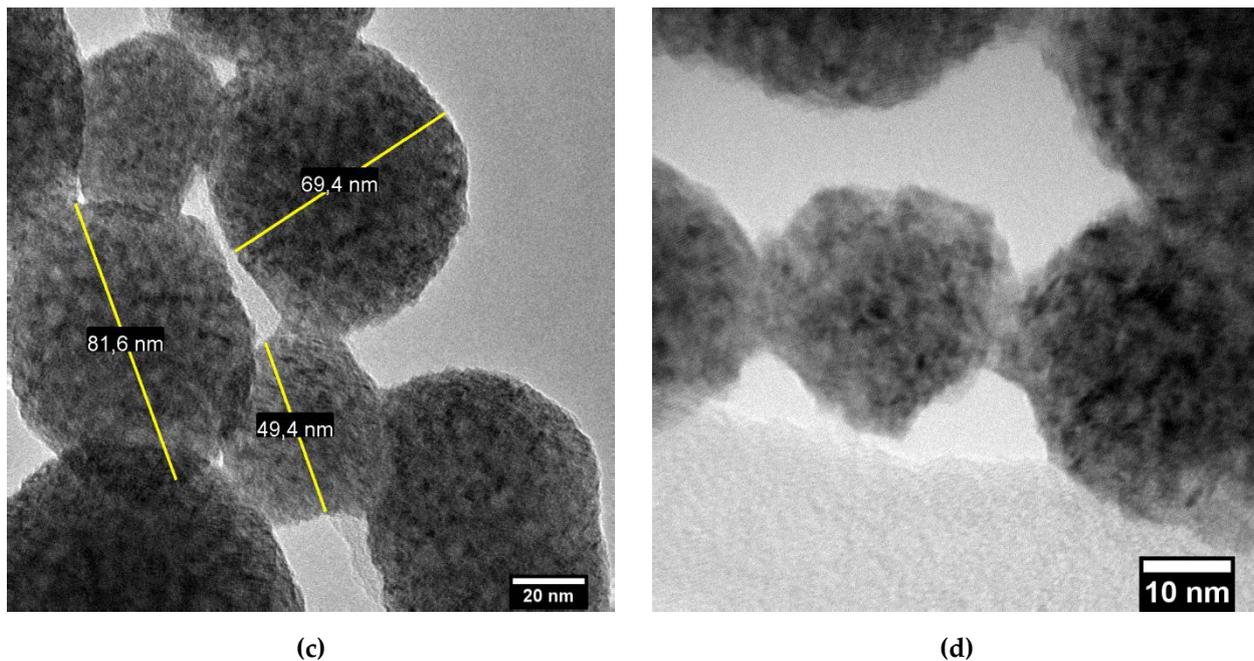


Figura 5.1. Imágenes TEM para las NP's de CeO₂ solvotermales. (a) Distribución de tamaños; (b) Otro lote; (c) y (d) zoom donde se aprecian los planos cristalinos.

B.2. XRD y BET

El difractograma realizado para las NP's de CeO₂ calcinadas a 500 °C por el método usual, mostró la estructura típica de este óxido con un tamaño de cristalito de $7,3 \pm 1,6$ nm (Figura 5.2).

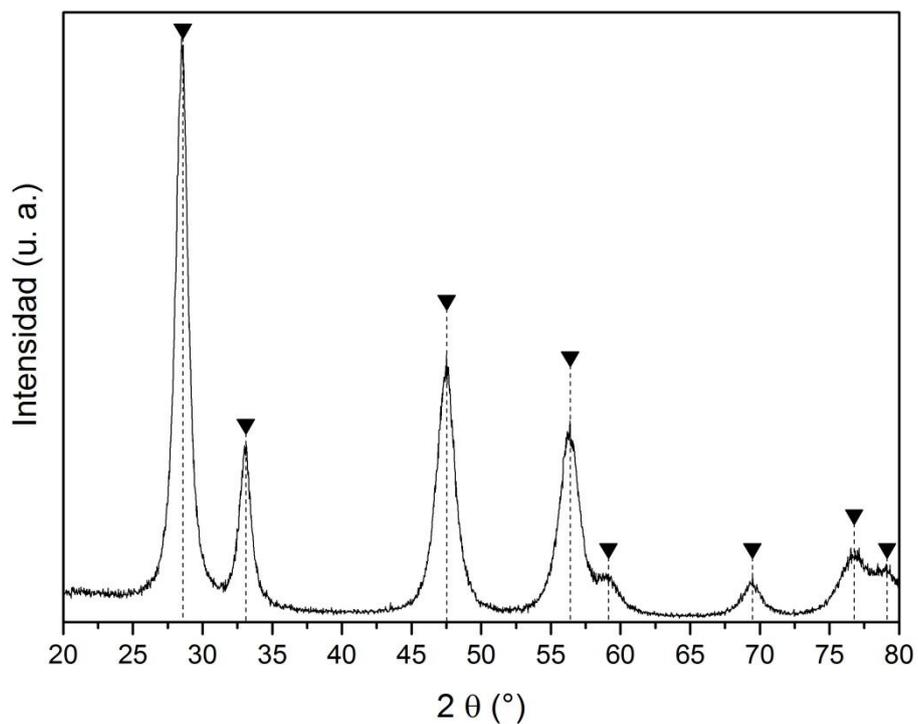


Figura 5.2. XRD de la muestra STEG-Ce500.

La superficie específica presentó un valor inesperadamente alto: 111,6 m²/g, prácticamente el doble de la reportada por X. Liang *et al.* [1]. Esto podría indicar una porosidad superficial que no se observó en las NP's anteriormente sintetizadas (Capítulo 3). En la Figura 5.3 se muestra el análisis de adsorción de N₂. La isoterma resultó similar a una tipo IV, la cual es característica de muestras mesoporosas, mostrando la pequeña curvatura al inicio que indicaría la cobertura completa de la monocapa para comenzar con la adsorción multicapa. Sin embargo, el ciclo de histéresis no se cerró en $p/p^0 = 0,4$; dando idea de la existencia de espacios intermedios entre los meso y microporos. La ausencia de saturación a presiones p/p^0 cercanas a 1 indicaría que los poros nunca llegan a llenarse, lo cual es coherente con la forma del ciclo de histéresis que es típicamente H3 [2], lo cual da idea de partículas planas o con poros en forma de surcos. El análisis por BJH (Barret-Joyner-Halenda) permitió respaldar la idea de NP's con surcos superficiales o pasantes (Tabla 5.1). El diámetro de poro promedio que se obtiene (se suponen cilíndricos) es muy grande en relación al tamaño de partícula (52,4 nm) y deberían verse en las micrografías de TEM (Figura 5.4). A su vez, el área superficial de aquellos es casi la mitad del área total (111,6 m²/g) y el volumen del orden de los microporos [3], lo cual permite pensar en la existencia de pequeños surcos. El análisis por t-plot no mostró la presencia de microporos.

Tabla 5.1. Características de los poros obtenidas por el análisis BJH.

Isoterma	Área superficial de poros acumulada (m ² /g)	Volumen de poros acumulado (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
Adsorción	45,9	0,15	13,1
Desorción	36,6	0,14	15,8

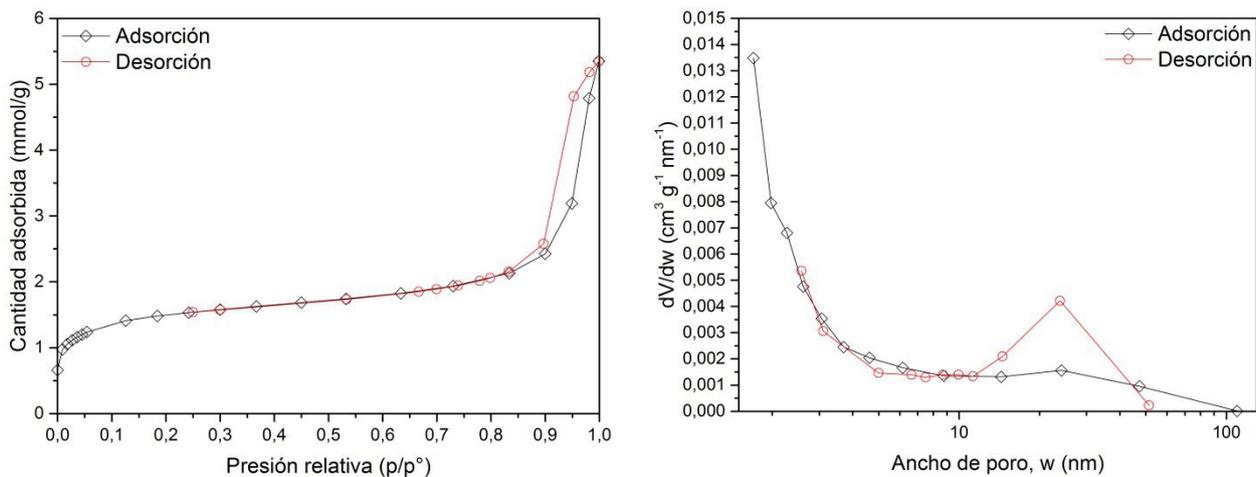


Figura 5.3. Análisis de superficie específica (BET) con N₂ líquido. (a) Isotermas de adsorción y desorción; (b) distribución del volumen de poro (dV/dw).

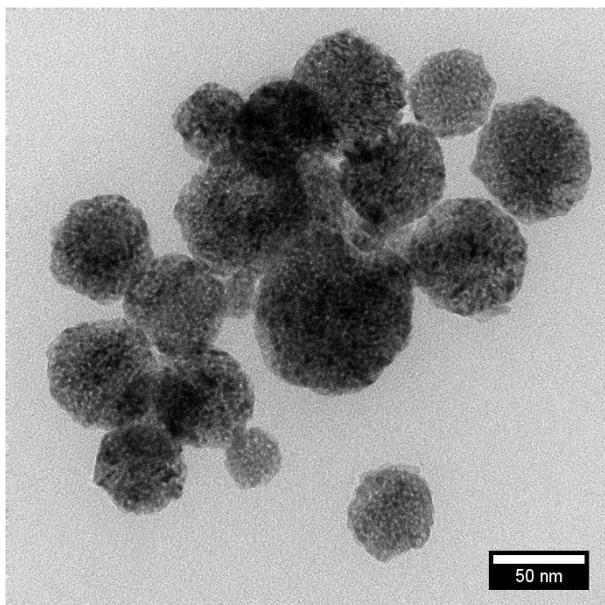


Figura 5.4. Imagen TEM de la muestra STEG-Ce500.

B.3. COPrOx

En la reacción de COPrOx, la muestra STEG-Ce500 no presentó los resultados esperados. La Figura 5.5 compara el desempeño de este catalizador con el obtenido con la muestra 4EG-Ce500. Si bien la superficie específica es aproximadamente 60 % mayor, la $T_{50\%}$ es 253 °C, más alta que los 184 °C de la 4EG-Ce500; pero menor que la temperatura obtenida para Nyacol y OxEG-Ce500 (267 y 308 °C, respectivamente). Sin embargo, la selectividad es mayor para conversiones de CO mayores al 80 %.

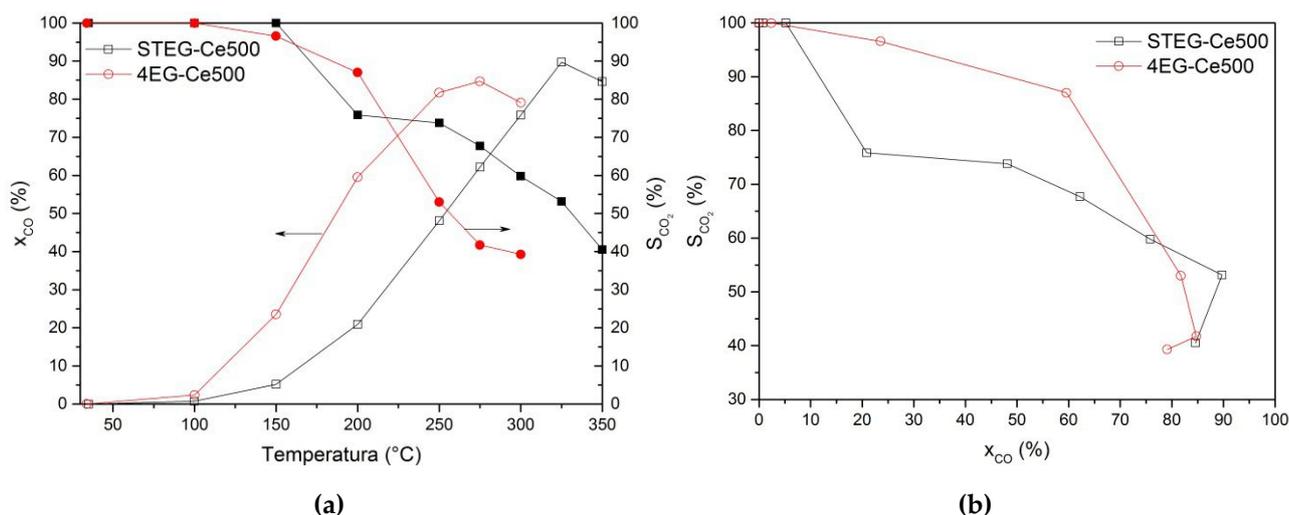


Figura 5.5. COPrOx para la muestra STEG-Ce500: comparación con la 4EG-Ce500. (a) Conversión de CO y selectividad a CO₂; (b) Curva de selectividad hacia CO₂ vs conversión de CO.

B.4. XPS y FTIR

La Tabla 5.2 muestra los valores de energía de enlace a modo informativo. Los resultados por XPS luego de la reacción (Tabla 5.3) mostraron que, al igual que lo expuesto en el Capítulo 3, la alta cantidad de O_{III} (H_2O u oxígeno orgánico) sería el causante de la menor actividad en la reacción. Este hecho se debería a que estas NP's no se centrifugaron, sino que se secaron directamente en estufa. Así, gran parte del EG y sus polímeros (oxígeno orgánico) permanecerían en la superficie, que además es mucho mayor, luego de la calcinación (Capítulo 3, Sección C.6.2). Por otro lado, el O_{II} —relacionado con las especies activas en la reacción (O_2^- , O_2^{2-} , OH , CO_3^{2-})— fue menor que el presente en la 4EG-Ce500, lo cual podría indicar que existen pocos sitios donde puedan ubicarse estas especies **fuertemente adsorbidas** (con muchos defectos contiguos), a pesar de la mayor superficie específica. Esto sería también consistente con la menor cantidad de defectos superficiales totales (de adsorción fuerte y débil) que se observa en la relación Ce^{+3}/Ce .

Tabla 5.2. BE (eV) de la muestra STEG-Ce500 comparadas con las obtenidas para la 4EG-Ce500.

Muestra	C	O-C=O	O_I	O_{II}	O_{III}	Ce^{+4}			Ce^{+3}	
						u'''	u''	u	u'	u_0
						v'''	v''	v	v'	v_0
4EG-Ce500	284,6	288,99	529,23	530,98	533,14	916,50	907,08	900,55	901,80	898,25
						898,07	888,65	882,12	883,37	879,82
STEG-Ce500	284,6	288,80	529,79	531,34	532,80	917,33	907,86	901,38	902,96	896,7
						899,03	889,56	883,08	884,66	878,4

Tabla 5.3. Especies obtenidas por XPS luego de reacción para las muestras STEG-Ce500 y 4EG-Ce500.

Muestra	O-C=O/Ce	O_{total}/Ce	O_{II}/Ce	O_{III}/Ce	Ce^{+4}/Ce	$\delta (CeO_\delta)$	$T_{50\%} (^\circ C)$
STEG-Ce500	0,33	3,23	0,28	1,26	0,79	1,90	253
4EG-Ce500	0,83	3,78	0,99	0,17	0,69	1,84	184

Para corroborar la presencia de estas impurezas, se realizaron medidas en FTIR pesando la cantidad de muestra a diluir en KBr y así poder cuantificar estas especies a modo comparativo. En la Figura 5.6 puede verse que la cantidad de carbonatos presentes es mucho mayor para la muestra STEG-Ce500 en comparación a la 4EG-Ce500, incluso también se observaron señales correspondientes al acetileno (Capítulo 3, Figura 3.19b). La diferencia entre los espectros para la muestra fresca y la sometida a reacción no es significativamente distinta, excepto por una ligera disminución de la señal del acetileno.

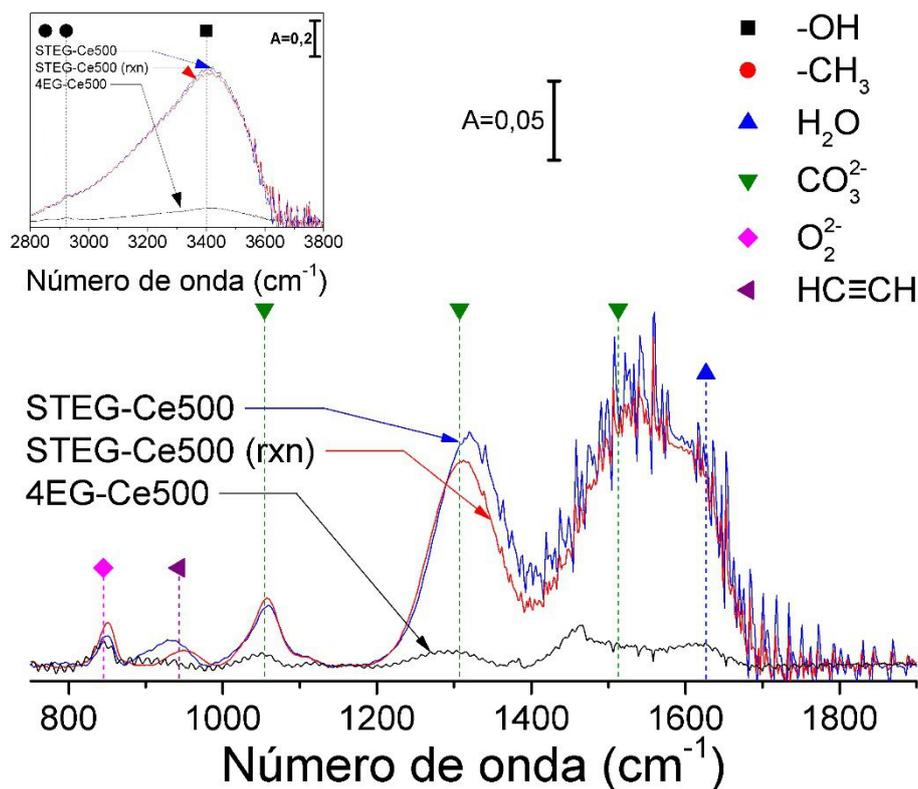


Figura 5.6. FTIR para las muestras frescas: 4EG-Ce500 y STEG-Ce500, y la sometida a reacción.

El tamaño de la partícula podría ser otro de los causantes de la menor actividad. Es sabido que el desorden superficial es mayor cuanto menor sean las dimensiones de una partícula (relación superficie/volumen), lo cual constituye la base de la nanotecnología [4]. En el caso de la CeO_2 , puede verse que la muestra 4EG-Ce500 de 6,6 nm posee una estequiometría de 1,84; menor que la 1,90 de la STEG-Ce500 de 52,4 nm (Tabla 5.3). Así, puede observarse que el mayor tamaño de partícula permitiría acomodar mejor las vacancias de O (relajación de la red cristalina) disminuyendo su cantidad [5, 6], en el caso de que la elevada superficie específica se deba a la presencia de surcos en la superficie de las NP's y no a microporos pasantes (o que éstos estuvieran ocluidos por los restos orgánicos presentes luego de la calcinación).

B.5. Conclusiones: NP's STEG-Ce500

Las NP's de CeO_2 preparadas por el método solvotermal con EG presentaron un área aproximadamente 60 % mayor que sus pares sintetizadas por precipitación controlada (mismo solvente) o adquiridas comercialmente. Sin embargo, el tamaño de cristalito fue muy similar al de estas últimas. En la reacción de COPrOx, el material sintetizado por solvotermólisis no presentó la actividad esperada en relación a su superficie específica. Esto se debería a la cantidad de sitios bloqueados por los compuestos orgánicos que no pudieron eliminarse por el secado y posterior calcinación, además del menor efecto «nanométrico» debido a la menor cantidad de vacancias de oxígeno existentes.

C :. NP's de $\text{CeO}_2@\text{CoO}_x$

La gran actividad presentada por las NP's preparadas por impregnación de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ planteó la idea de generar un catalizador más funcional. En el Capítulo 4 se mostró que la mayor actividad la presenta el cobalto, mientras que el CeO_2 contribuiría con la donación de oxígenos y oxidando parte del CO. En base a esto, se planteó como objetivo la síntesis de NP's tipo core-shell donde el núcleo de CeO_2 no sea totalmente accesible a las moléculas de gas, pero sí esté en íntimo contacto con el Co_3O_4 .

C.1. Procedimiento de síntesis

X. Liang *et al.* [1] diseñaron NP's huecas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ y en el proceso de síntesis obtuvieron del tipo core-shell, con el núcleo de CeO_2 y una capa de $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($\text{CeO}_2@\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$), mediante el agregado de ZrOCl_2 en la suspensión de NP's de CeO_2 . El tratamiento térmico en autoclave fue de 3 h (core-shell) u 8 h (NP's huecas) a 180 °C. Por otro lado, Y. Chen *et al.* [7] obtuvieron esferas huecas de Co_3O_4 mediante solvotermólisis de CoCl_2 en EG, agregando acetato de Na, en autoclave a 200 °C durante 6 a 12 h. El precipitado obtenido se centrifugó y lavó varias veces con agua y etanol.

En base a la información expuesta, se realizaron una serie de muestras con distintas cantidades de Co^{2+} y tiempos de síntesis. El procedimiento se expuso en el Capítulo 2, Sección B.2.1. Típicamente, la cantidad necesaria de una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1 M fue agregada a la suspensión de CeO_2 obtenida por el método solvotermal (sección B.2). Esta suspensión se colocó dentro de un autoclave que fue sometido a un tratamiento térmico en estufa hasta 180 °C por 6, 10 y 16 h. El resumen de las muestras obtenidas y la nomenclatura utilizada se detallan en la Tabla 5.4 (las cantidades de cobalto son nominales).

Tabla 5.4. Nomenclatura para las muestras sintetizadas.

x_{Co} (μL de Co 1 M)	6 h	10 h	16 h
0,1 (56 μL)	0,1-CeO ₂ @CoO _x (6)	0,1-CeO ₂ @CoO _x (10)	0,1-CeO ₂ @CoO _x (16)
0,3 (214 μL)	0,3-CeO ₂ @CoO _x (6)	0,3-CeO ₂ @CoO _x (10)	0,3-CeO ₂ @CoO _x (16)
0,5 (500 μL)	0,5-CeO ₂ @CoO _x (6)	0,5-CeO ₂ @CoO _x (10)	0,5-CeO ₂ @CoO _x (16)

C.2. TEM/STEM

Las imágenes tomadas por TEM se realizaron poniendo una gota de la suspensión al final de la síntesis sobre la rejilla de Cu. En la Figura 5.7 puede observarse que en todos los casos las NP's de CeO_2 mantuvieron su forma esférica.

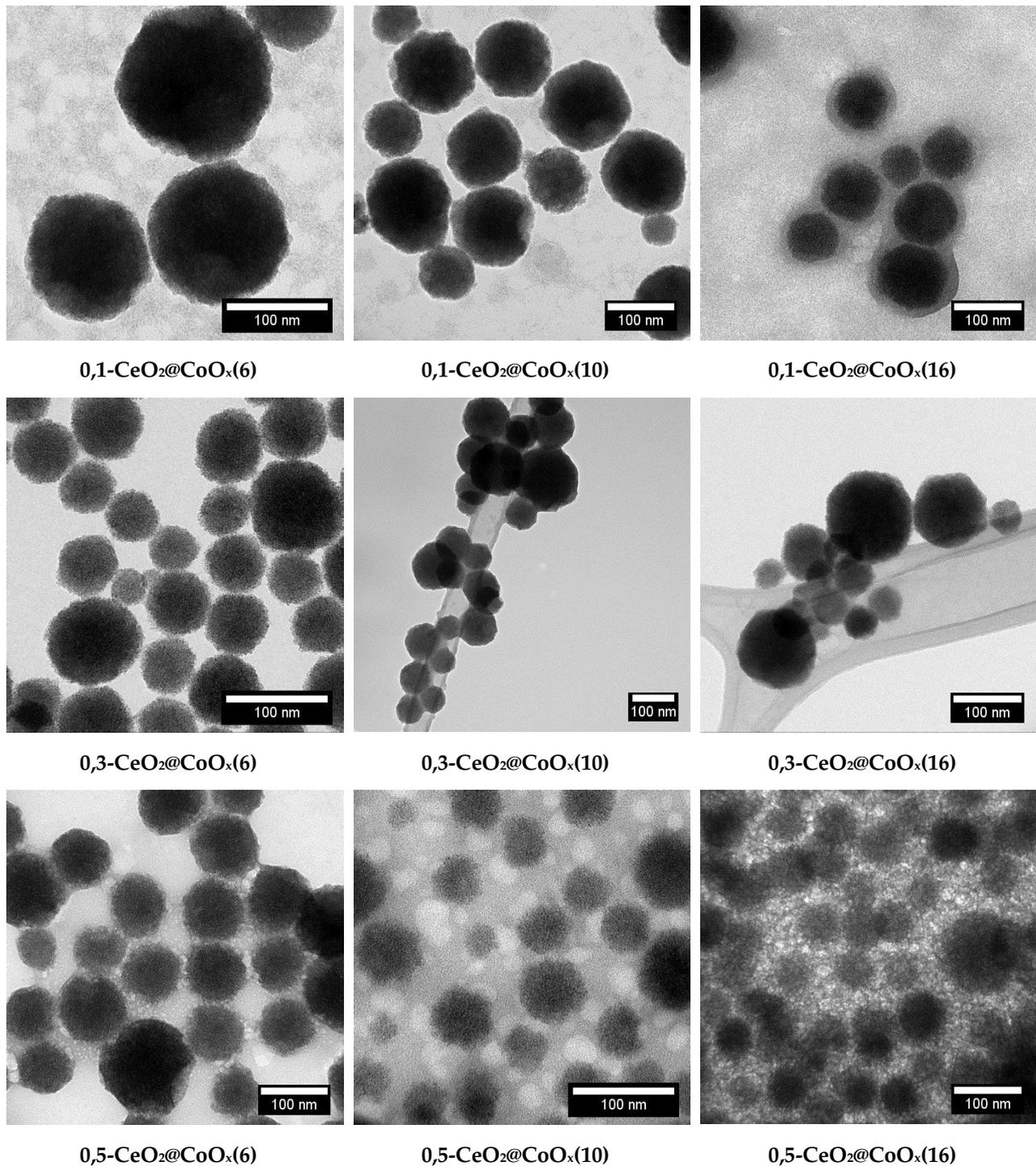
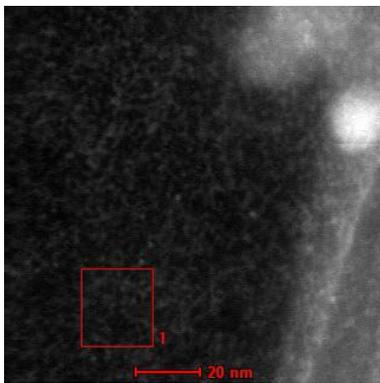
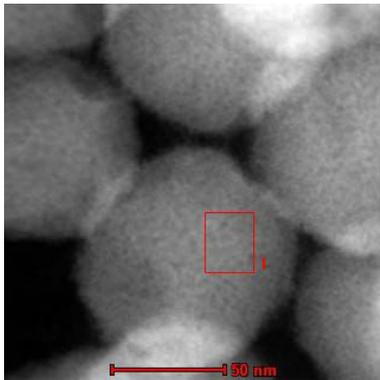
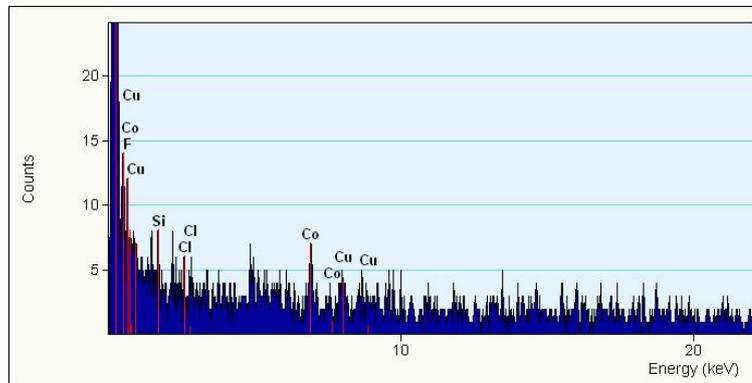


Figura 5.7. Imágenes TEM de las muestras de $\text{CeO}_2@\text{CoO}_x$ para distintas x_{Co} y tiempos de reacción.

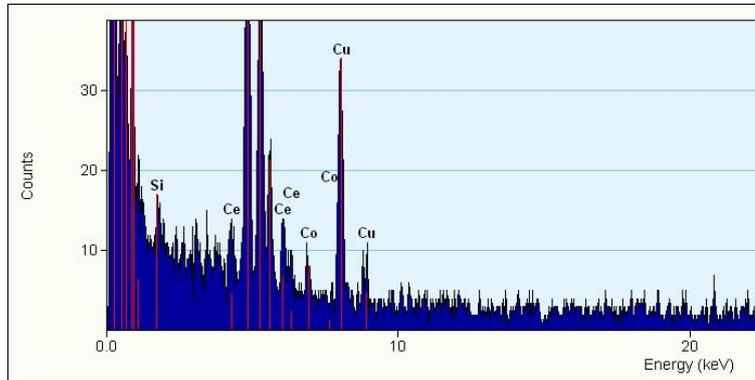
Si bien no es posible observar la existencia de una capa de CoO_x , debido a que no están calcinadas, las NP's sí presentaron una opacidad mayor que las de CeO_2 (Figura 5.1). La aureola que se observa alrededor de las NP's en algunas imágenes se debe al EG. En general, se observó un fondo particulado, que podrían ser tanto NP's de CoO_x como de CeO_2 desprendidas. Para confirmar esto se realizó STEM a la muestra **0,3- CeO_2 @ CoO_x (10)**. La Figura 5.8a permite observar que las NP's del fondo mostraron las señales típicas de Co, sin presencia alguna de CeO_2 , lo cual es un buen indicio para descartar la disgregación de éstas por el tratamiento térmico adicional. Por consiguiente, las NP's de CoO_x formadas podrían encontrarse tanto en los canales de las NP's de CeO_2 o creciendo desde la superficie conformando una estructura tipo core-shell. En la Figura 5.8b-1 se observan las señales para ambos metales en el centro de la partícula, pero existe un sector oscuro que sólo exhibió la presencia de Ce. Si bien, no puede afirmarse que su aparición indique la ausencia de Co (Figura 5.8c), sí da idea de que la distribución no es homogénea en todas las partículas.



(a)



(b-1)



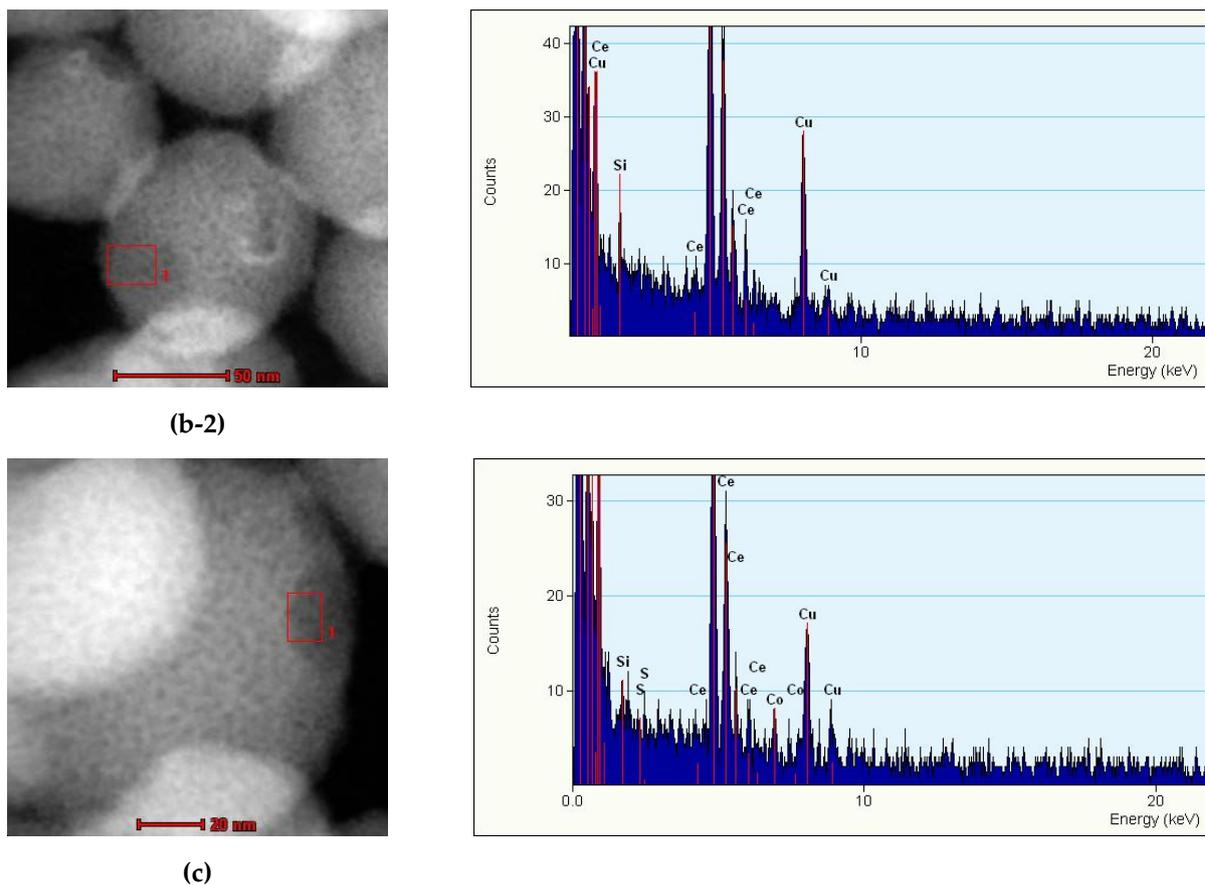


Figura 5.8. Análisis STEM de la muestra 0,3-CeO₂@CoO_x(10).

C.3. XANES/EXAFS

Los espectros de XAS para las muestras 0,3-CeO₂@CoO_x(6) y (16) se midieron con radiación sincrotrón para observar la fase de cobalto presente y la interacción con el CeO₂. La medición requirió que las muestras fueran centrifugadas, lavadas, secadas y calcinadas de la forma habitual (Capítulo 2, Sección B.2.1). La calcinación en este caso se realizó con mufla, ya que la masa obtenida luego de centrifugar es baja.

La Figura 5.9 muestra que los espectros de XANES para ambas muestras fueron muy similares, con lo cual parecería lógico pensar que un tiempo de síntesis de 6 h fue suficiente para la formación de la especie de Co. Las medidas de EDXRF mostraron que la cantidad de este elemento, expresada como x_{Co} , fue muy baja y considerablemente distinta a la teórica de 0,3. Los valores obtenidos fueron consistentes con el mayor tiempo de síntesis: $5,47 \cdot 10^{-3}$ para la muestra 0,3-CeO₂@CoO_x(6) y $8,90 \cdot 10^{-3}$ para la 0,3-CeO₂@CoO_x(16).

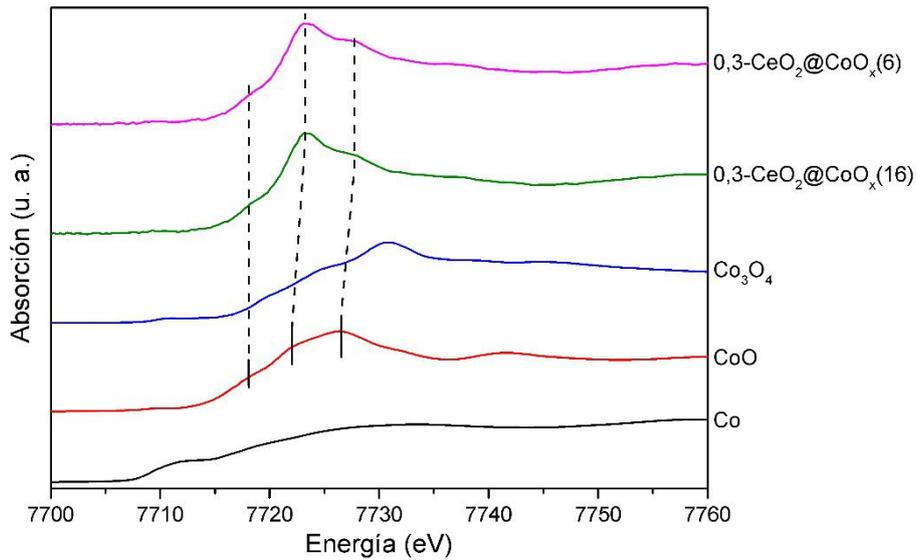


Figura 5.9. Espectro XANES en el borde K del Co para las muestras 0,3-CeO₂@CoO_x(6) y (16).

Por otro lado, puede observarse de la simple comparación de los espectros XANES que la especie que se forma no corresponde a ninguna de las conocidas: Co₃O₄, CoO o Co. Sin embargo, las posiciones de las señales del borde de absorción para las dos muestras coinciden con la del CoO, lo cual permite asegurar que el estado de oxidación promedio del Co en la muestra es +2, pero con un entorno de primeros vecinos diferente al del CoO.

La intensidad de la señal de fluorescencia fue baja, con lo que se deduce que la concentración de Co en la muestra es extremadamente pequeña. Debido a esto, se realizaron varias mediciones sobre la muestra de 16 h para sumar estadística y llevar a cabo un buen ajuste de los datos de EXAFS (Figura 5.10).

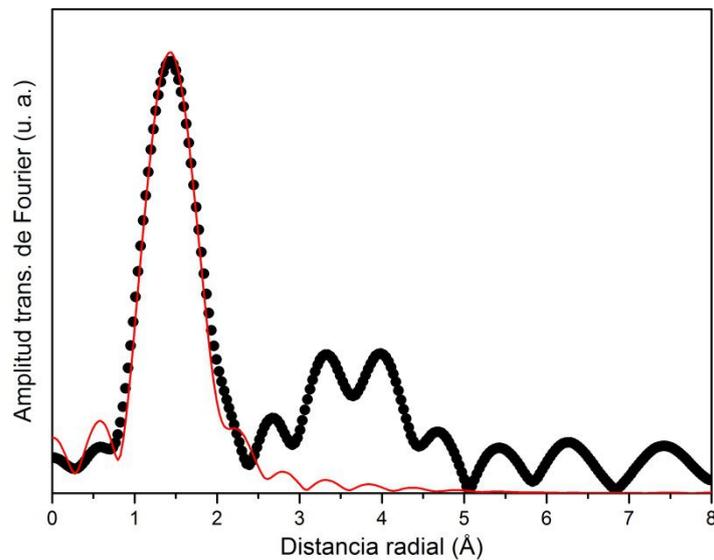


Figura 5.10. Amplitud de la Transformada de Fourier de la oscilación EXAFS en el borde K del Co de la muestra 0,3-CeO₂@CoO_x(16) (puntos) y el correspondiente ajuste obtenido (línea).

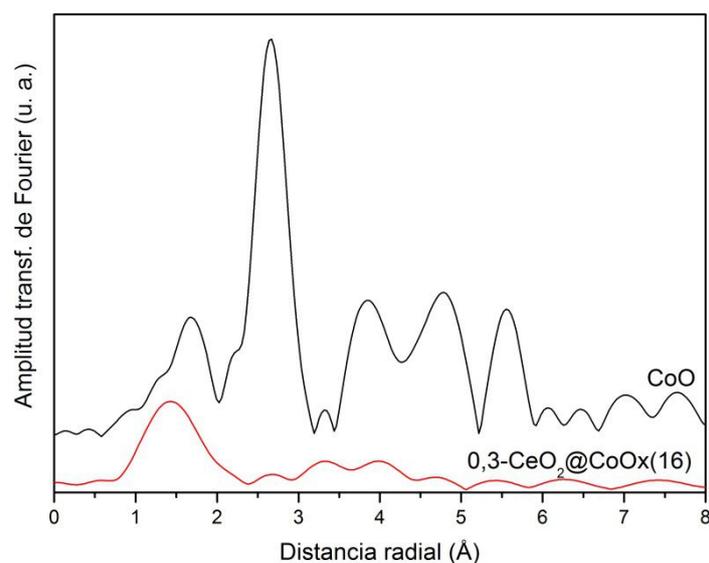


Figura 5.11. Amplitud de la Transformada de Fourier de la oscilación EXAFS en el borde K del Co de la muestra 0,3-CeO₂@CoO_x (16 h) comparada con la del CoO.

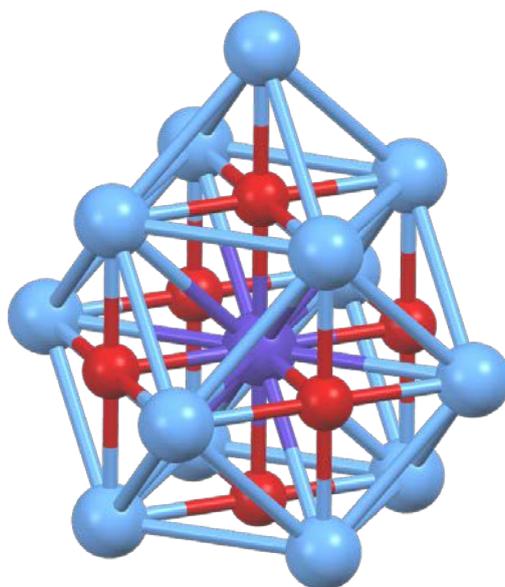


Figura 5.12. Celda unidad del CoO. El átomo central está resaltado para observar los 6 primeros vecinos oxígeno.

En la distribución radial (Figura 5.11) no se observan segundos vecinos por lo que las especies de Co se encuentran bien dispersas y sin una estructura definida más allá de los primeros vecinos. Mediante el ajuste de los datos de EXAFS (Tabla 5.5 y Figura 5.10) se obtuvo un número de coordinación de 5 vecinos oxígeno, lo cual es parcialmente compatible con ciertas características observadas en el XANES. Particularmente, la resonancia principal se ve aumentada respecto al CoO (Figura 5.9), lo que M. Hunault *et al.* [8] reportan como propio de la reducción del número de coordinación, el cual es igual a 6 para el CoO (Figura 5.12). La distancia Co–O es de 2,2 Å; lo que indicaría que el Co no está dentro de la red del CeO₂ donde las longitudes metal–O son bastante más largas. Por el contrario, podría estar formando estructuras geométricas con un alto nivel de

desorden (el factor de Debye-Waller así lo indica) en los que no se ven los segundos vecinos metales. Adicionalmente, el ajuste muestra cierta asimetría en la distribución de distancias (debió incluirse el término correspondiente al tercer cumulante) lo que puede deberse a que estas especies de Co se encuentren en la superficie del CeO₂. Así, la unión entre estos dos metales se realizaría a través de vecinos oxígeno, con algunos provenientes del CeO₂ y otros hacia el exterior de la partícula (sin restricciones geométricas estructurales) dando lugar a la distribución asimétrica mencionada.

Tabla 5.5. Parámetros obtenidos del ajuste de la oscilación EXAFS para la 1^{er} esfera de coordinación de la muestra 0,3-CeO₂@CoO_x(16)

Átomo Dispersor	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	C3
O	5,0 (0,6)	2,19 (0,01)	0,013 (0,005)	0,0043 (0,0007)

N: Número de coordinación, R: distancia interatómica, σ^2 : factor de Debye-Waller, C3: parámetro de asimetría de la distribución de distancias.

Resumiendo, es probable que exista una capa muy delgada de Co²⁺-O con especies dispersas, desordenadas y ancladas al CeO₂ a través de los oxígenos. La formación de esta capa podría explicarse entendiendo los procesos que ocurren en la síntesis. Al inicio, la formación de las NP's de CeO₂ se debe a la hidrólisis y posterior descomposición del Ce³⁺ por la acción de la temperatura y la presión dentro del autoclave (nucleación). De hecho, el punto de ebullición del EG en condiciones normales (no de autoclave) es cercano a la temperatura a la que se descomponen el Ce(NO₃)₃ y el (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ [9]. Este proceso se adapta al modelo de crecimiento en dos etapas: nucleación en una solución supersaturada y agregación de las pequeñas partículas con las de mayor diámetro. Debido a que el H₂O es un reactivo, posee mucha influencia sobre la morfología del producto final [1]. En el trabajo de X. Liang *et al.* [1], la capa de Ce_{1-x}Zr_xO₂ se produciría debido a la hidrólisis del ZrOCl₂ [10] con el H₂O residual proveniente de la formación de las NP's de CeO₂ y la de la solución de este precursor. Sin embargo, el Co(NO₃)₂ requiere la presencia de una base para la formación del Co(OH)₂ que permita la obtención del Co₃O₄ [11]. Por otro lado, está reportado que el Co²⁺ puede reducirse por la acción del EG y una base (síntesis con polioles), a través de la formación del mismo hidróxido [12, 13]. Siendo ambos procesos dependientes de la [OH⁻], es probable que la presencia del H₂O (una base débil), no sea suficiente para formar cantidades apreciables de Co(OH)₂. Esto sería la causa del pequeño espesor de la capa obtenida. Adicionalmente, el menor número de coordinación obtenido se debería a la formación obstaculizada del óxido, ocasionada por la formación de Co metálico —favorecido por la presencia en exceso de EG—.

C.4. XRD

En la Figura 5.13 puede verse que no se evidencia estructura alguna del cobalto, en concordancia con lo expuesto anteriormente. La estructura tipo fluorita del CeO_2 se ve claramente y para la muestra que se sometió a un tratamiento más prolongado de síntesis (16 h) la intensidad es mayor. Esto indicaría un mayor orden cristalino, lo cual es lógico debido al envejecimiento térmico.

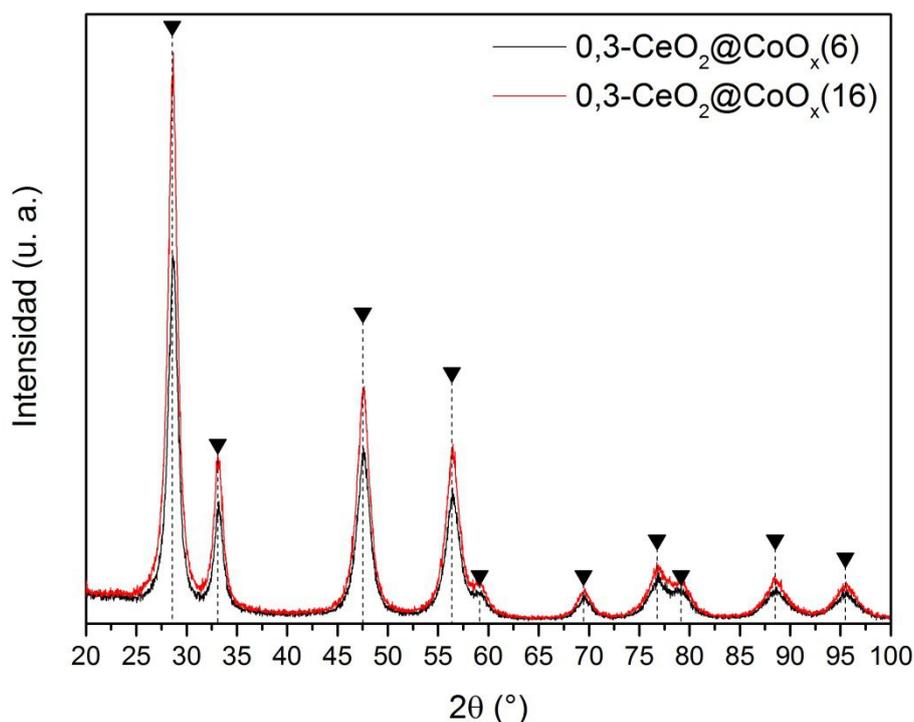


Figura 5.13. XRD de las muestras $0,3\text{-CeO}_2\text{@CoO}_x(6)$ y (16) .

El tamaño de cristalito fue muy similar en ambas muestras: $8,5 (\pm 1,9)$ nm y $8,2 (\pm 1,2)$ nm para las sintetizadas en 6 y 16 h, respectivamente.

C.5. COPrOx

La muestra $0,5\text{-CeO}_2\text{@CoO}_x(16)$ fue sometida a la reacción de COPrOx. La selección de la muestra se realizó en base a los resultados mostrados en el Capítulo 4, que revelaron que mientras mayor sea la carga de cobalto, mejor es el desempeño del catalizador; con lo cual, el mayor tiempo de síntesis y la carga teórica de 0,5 serían las condiciones que propiciarían una capa de CoO_x de espesor más elevado. Las medidas de EDXRF presentadas en la Sección C.3 así lo corroboraron para las muestras con $x_{\text{Co}} = 0,3$ (valor teórico). Para confirmar esto, también se midió el contenido de Co para la muestra $0,5\text{-CeO}_2\text{@CoO}_x(16)$, obteniéndose una $x_{\text{Co}} = 0,012$; 74,1 % mayor que para la muestra $0,3\text{-CeO}_2\text{@CoO}_x$ ($x_{\text{Co}} = 8,90 \cdot 10^{-3}$).

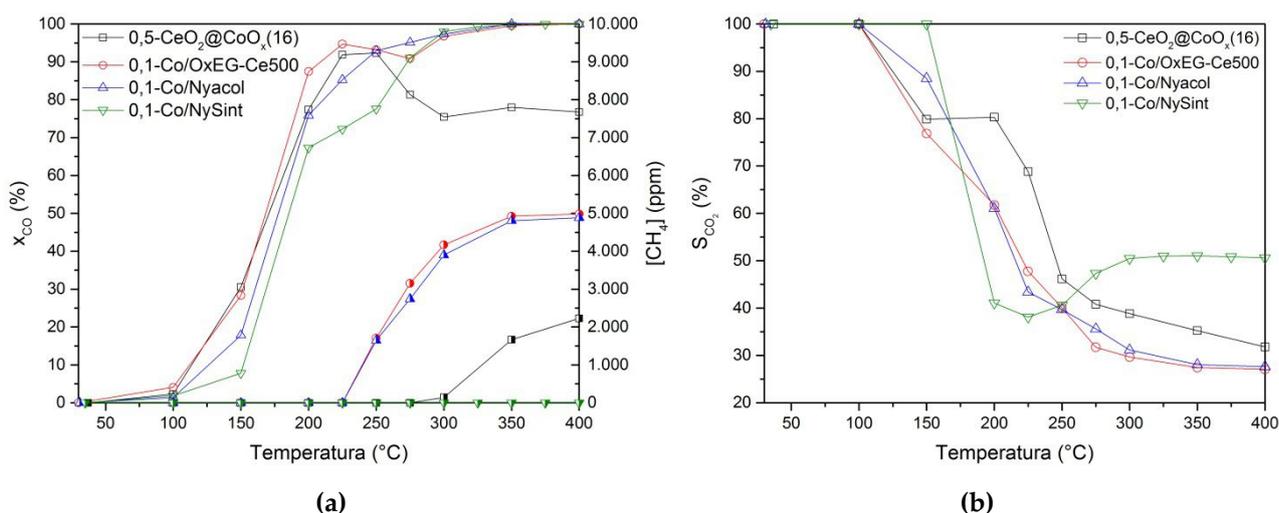


Figura 5.14. Desempeño en la COPrOx para la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16): comparación con 0,1-Co/OxEG-Ce500, 0,1-Co/Nyacol y 0,1-Co/NySint. (a) Conversión de CO y (b) Selectividad a CO₂.

En la Figura 5.14 puede verse que el perfil de reacción para la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16) es similar al de 0,1-Co/OxEG-Ce500 y 0,1-Co/Nyacol hasta 250 °C. Finalmente, la selectividad fue ligeramente mayor para la muestra solvotermal, además de no producir CH₄.

El área BET fue de 77,3 m²/g, inferior a la del soporte de CeO₂ (111,6 m²/g). Sin embargo, es mayor que las áreas específicas de 0,1-Co/OxEG-Ce500 y Nyacol, que fueron aproximadamente la mitad (Tabla 5.6). En el Capítulo 4 (Sección C.4.4) se observó que este fenómeno se debía a la presencia de los grandes cristales de Co₃O₄ que suelen presentar áreas menores al CeO₂, disminuyendo así la superficie BET del catalizador bimetalico. En el caso de la síntesis solvotermal parecería que, a pesar de la menor cantidad de Co, el catalizador presenta una caída en el área similar a los impregnados (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Superficie BET y caída del área para los catalizadores bimetalicos.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Disminución del área BET para el catalizador bimetalico (%)
0,5-CeO ₂ @CoO _x (16)	77,3	69,3
0,1-Co/OxEG-Ce500	39,4	63,3
0,1-Co/Nyacol	43,9	77,8

Si bien, se esperarían mayores conversiones de CO para la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16) por su mayor área superficial, la diferencia entre las cantidades de cobalto que posee cada muestra hace necesario la selección de otro parámetro para efectuar una comparación más representativa. Así, se calculó la «Turnover Frequency» (TOF) utilizando la velocidad de reacción a 100 °C. La selección de esta temperatura se debió a que la x_{CO} fue menor al 10 % en los tres casos, lo cual es una condición necesaria para asegurar la linealidad en

el cálculo de la velocidad de reacción (régimen diferencial). Ésta, se calculó utilizando dos ecuaciones distintas (5.1 y 5.2) debido a la disponibilidad de dos conjuntos de datos experimentales: el flujo volumétrico de CO inicial ($F_{CO,v}^0$) medido con el controlador de flujo y las partes por millón volumétricas de CO iniciales (ppm_{v,CO}) obtenidas de la integración del área del cromatógrafo. En estas ecuaciones, x_{CO}^{100} es la conversión de CO a 100 °C; F_v^0 , el flujo total de gases; p , la presión (1 atm); R , la constante de los gases ideales; T_0 , la temperatura inicial a la que se midieron $F_{CO,v}^0$ y ppm_{v,CO}; y W_{cat} , la masa de catalizador.

$$r_{100} \left(\frac{mol\ CO}{g\ s} \right) = \frac{F_{CO,v}^0 x_{CO}^{100}}{W_{cat}} \frac{p}{R T_0} \quad 5.1$$

$$r_{100} \left(\frac{mol\ CO}{g\ s} \right) = \frac{ppm_{v,CO} F_v^0 x_{CO}^{100}}{W_{cat}} \frac{p}{R T_0} \quad 5.2$$

La TOF se calculó en base a la fracción másica de Co_3O_4 ($w_{Co_3O_4}$) de cada catalizador (ec. 5.3). Para la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16), esta cantidad se determinó por EDXRF. En la Tabla 5.7 se muestran los resultados obtenidos*. Allí puede verse que la velocidad de reacción por sitio de Co es, al menos, un orden de magnitud mayor que para las otras muestras, lo cual indicaría que el tipo de interacción entre ambos metales (además del área superior) mejora significativamente el desempeño en la COPrOx.

$$TOF \left(\frac{mol\ CO}{mol\ Co\ s} \right) = r_{100} \frac{PM_{Co_3O_4}}{3w_{Co_3O_4}} \quad 5.3$$

Tabla 5.7. Velocidades de reacción calculadas a 100 °C y TOF.

Muestra	r_{100} (mol CO g ⁻¹ s ⁻¹), r_{100} (mol CO g ⁻¹ s ⁻¹), r_{100} (mol CO g ⁻¹ s ⁻¹),			x_{Co}	TOF (s ⁻¹)
	ec. 5.1	ec. 5.2	promedio		
0,5-CeO₂@CoO_x(16)	$7,28 \cdot 10^{-8}$	$7,14 \cdot 10^{-8}$	$7,21 \cdot 10^{-8}$	0,012	$1,04 \cdot 10^{-3}$
0,1-Co/OxEG-Ce500	$1,30 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$	0,1	$2,12 \cdot 10^{-4}$
0,1-Co/Nyacol	$4,36 \cdot 10^{-8}$	$4,39 \cdot 10^{-8}$	$4,38 \cdot 10^{-8}$	0,1	$7,13 \cdot 10^{-5}$
0,1-Co/NySint	$5,83 \cdot 10^{-8}$	$6,35 \cdot 10^{-8}$	$6,09 \cdot 10^{-8}$	0,1	$9,92 \cdot 10^{-5}$

* Se muestra la x_{Co} en vez de la $w_{Co_3O_4}$ para continuar con los valores utilizados a lo largo de esta tesis.

C.6. XPS

Los resultados obtenidos por XPS para los catalizadores luego de la reacción se muestran a continuación. En la Tabla 5.8 se muestran los valores de BE en la región O 1s. Puede observarse que las posiciones de las señales para la muestra 0,1-Co/NySint son más similares al CeO₂ que al óxido mixto. Esta constituye otra prueba de la carencia de relación entre las fases, como sucedió en la muestra 0,5-Co/NySint (Capítulo 4, Sección C.3.1.1 y C.4.4).

Tabla 5.8. BE (eV) para la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16): comparación con 0,1-Co/OxEG-Ce500, 0,1-Co/Nyacol y 0,1-Co/NySint

Muestra	O _I	O _{II}	O _{III}
0,5-CeO₂@CoO_x(16)	530,26 (1,9)	—	532,52 (3,1)
0,1-Co/OxEG-Ce500	530,43 (2,4)	—	532,68 (2,8)
0,1-Co/Nyacol	530,71 (2,5)	—	533,16 (2,6)
0,1-Co/NySint	529,91 (2,1)	531,53 (1,7)	532,83 (2,1)

Los valores entre paréntesis indican el FWHM.

En la Tabla 5.9 puede notarse una diferencia fundamental: la concentración de O_{total} para la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16) fue la menor de todas. Esto se debería a que la contribución a este valor que realizan los oxígenos unidos al cobalto, es muy baja comparada con muestras impregnadas, debido a la menor x_{Co} (Tabla 5.7). De hecho, la región del Co 2p no pudo ser ajustada porque la señal fue muy débil (Figura 5.15).

Tabla 5.9. Especies determinadas por XPS para la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16): comparación con 0,1-Co/OxEG-Ce500, 0,1-Co/Nyacol y 0,1-Co/NySint.

Muestra	O=C=O/Ce	O _{total} /Ce	O _{II} /Ce	O _{III} /Ce	Ce ⁺⁴ /Ce	δ (CeO _δ)	T _{50%} (°C)
0,5-CeO₂@CoO_x(16)	1,87	4,47	2,70	—	0,78	1,89	171
0,1-Co/OxEG-Ce500	2,60	9,00	5,50	—	0,80	1,90	168
0,1-Co/Nyacol	2,60	10,32	5,70	—	0,81	1,90	178
0,1-Co/NySint	2,09	18,32	3,66	8,24	0,82	1,91	185

Hasta 225 °C, donde la influencia en la reacción parecería ser producto de la sinergia entre ambos óxidos, la muestra 0,5-CeO₂@CoO_x(16) presenta la ventaja de tener oxígenos unidos tanto al Co como al Ce, aumentando así la interacción entre estos óxidos. Adicionalmente, la gran movilidad que poseen los oxígenos del bulk de la CeO₂ [14, 15] permiten alimentar constantemente al Co unido directamente a estas especies. Este movimiento, a su vez, se intensificaría por el nivel de desorden en la capa de CoO_x —denotada por el menor

número de coordinación— que genera vacancias de oxígenos adicionales a las ya generadas en el CeO_2 por la presencia del cobalto [16].

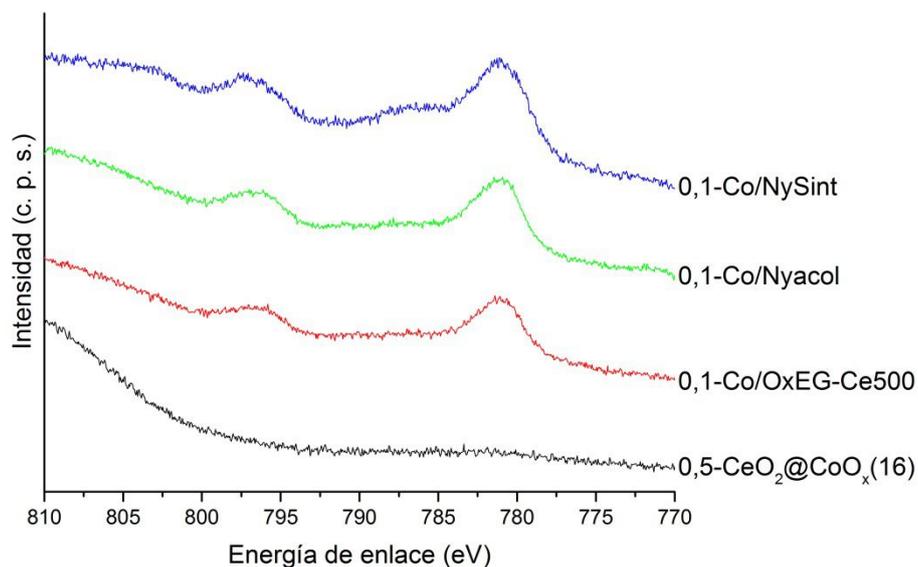


Figura 5.15. Espectro de XPS en la región del Co 2p para la muestra 0,5- $\text{CeO}_2@CoO_x(16)$

C.7. Conclusiones: NP's de $\text{CeO}_2@CoO_x$

Las NP's de $\text{CeO}_2@CoO_x$ obtenidas resultan promisorias, ya que con una carga de cobalto inferior se obtienen conversiones similares y, por lo tanto, un mayor TOF en los ensayos catalíticos. Es probable que esta actividad superior se deba al menor estado de oxidación [$\text{Co}(+2) > \text{Co}_3\text{O}_4(+8/3)$] [17] y a la alta interacción entre la película de Co^{+2} y los oxígenos de las NP's de CeO_2 . Un efecto adicional podría asignarse al menor número de coordinación de Co–O, que generan vacancias complementarias.

D :. Conclusiones

Se sintetizaron NP's de CeO_2 por el método solvotermal en autoclave con EG. Éstas, presentaron un área aproximadamente 60 % mayor que sus pares obtenidas por precipitación controlada (mismo solvente) o adquiridas comercialmente. El tamaño de cristalito fue muy similar al del Nyacol. La muestra STEG-Ce500 mostró, para la misma temperatura, conversiones menores de CO que la 4EG-Ce500 en la COPrOx. Este comportamiento se atribuyó a dos posibles causas: el mayor tamaño de las NP's que disminuye el efecto «nanométrico» permitiendo acomodar mejor los defectos superficiales y aumentando la relación Ce^{+4}/Ce , y la ausencia de la etapa de centrifugación que deja restos orgánicos que no pueden eliminarse totalmente con el proceso habitual de calcinación.

Las NP's de $\text{CeO}_2@x\text{CoO}_x$ se sintetizaron utilizando la suspensión de esferas de CeO_2 y agregando distintos volúmenes de Co^{2+} para obtener concentraciones similares a las impregnadas. Adicionalmente, se estudió el tiempo de síntesis para evaluar la formación de la fase de CoO_x . Las imágenes de TEM mostraron que se mantuvo la forma esférica sin importar la $[\text{Co}^{2+}]$ o la duración del tratamiento térmico. Las medidas de STEM/TEM mostraron que se forman NP's de CoO_x tanto en la suspensión como depositadas sobre las NP's de CeO_2 . Los difractogramas y las mediciones por XPS no permitieron observar la fase de cobalto para las muestras ya calcinadas. Las técnicas de XANES/EXAFS brindaron la información necesaria respecto a este metal. El perfil de absorción en el borde K del Co no mostró coincidencia con los patrones utilizados (Co, CoO y Co_3O_4). Mediante el análisis de los datos XANES y EXAFS se pudo determinar que el Co está presente con su estado de oxidación +2, altamente disperso formando una capa con menor número de coordinación que el CoO. La asimetría de la distribución de oscilaciones en el borde K del Co podría indicar que este metal se encuentra rodeado de oxígenos con dos entornos distintos (algunos de los cuales estarían unidos al Ce y otros al Co). En la CoPrO_x , por debajo de $225\text{ }^\circ\text{C}$, las conversiones de CO fueron similares e incluso superiores, en algunos casos, a las muestras impregnadas. La producción de CH_4 se produjo a una temperatura mayor, mostrando una mejor selectividad.

E : Referencias

1. X. Liang *et al.*, *Formation of CeO₂-ZrO₂ Solid Solution Nanocages with Controllable Structures via Kirkendall Effect*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(9): p. 2736-2737.
2. K. S. W. Sing, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)*. *Pure and Applied Chemistry*, 1982. **54**(11).
3. P. Schneider, P. Hudec and O. Solcova, *Pore-volume and surface area in microporous-mesoporous solids*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **115**(3): p. 491-496.
4. M. Loos, *Chapter 1 - Nanoscience and Nanotechnology*, in *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, M. Loos, Editor. 2015, William Andrew Publishing: Oxford. p. 1-36.
5. S. Tsunekawa, T. Fukuda and A. Kasuya, *X-ray photoelectron spectroscopy of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles*. *Surface Science*, 2000. **457**(3): p. L437-L440.
6. S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe and K. Ishikawa, *Lattice relaxation of monosize CeO_{2-x} nanocrystalline particles*. *Applied Surface Science*, 1999. **152**(1-2): p. 53-56.
7. Y. Chen, L. Hu, M. Wang, Y. Min and Y. Zhang, *Self-assembled Co₃O₄ porous nanostructures and their photocatalytic activity*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. **336**(1-3): p. 64-68.
8. M. Hunault, J. L. Robert, M. Newville, L. Galois and G. Calas, *Spectroscopic properties of five-coordinated Co²⁺ in phosphates*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **117**(0): p. 406-412.
9. D. Zhang, T. Yan, L. Shi, C. Pan and J. Zhang, *Ethylene glycol reflux synthesis of carbon nanotube/ceria core-shell nanowires*. *Applied Surface Science*, 2009. **255**(11): p. 5789-5794.
10. R. M., S. M. Alavi and S. Sahebdehfar, *Synthesis of nanocrystalline zirconium oxide by hydrolysis of ZrOCl₂ solution in the reverse micelle system in First international congress of nanotechnology and its application in Petroleum, Gas and Petrochemical industries*. 1385 (Iranian Calendar, 2006-2007), Iran University of Science and Technology: Tehran, Iran.
11. M. Rajamathi and P. V. Kamath, *Urea hydrolysis of cobalt(II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates*. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001. **3**(7): p. 901-906.
12. B. Liu, J.-g. Guan, Q. Wang and Q.-j. Zhang, *Preparation of Nanometer Cobalt Particles by Polyol Reduction Process and Mechanism Research*. *Materials Transactions*, 2005. **46**(8): p. 1865-1867.
13. R. J. Joseyphus *et al.*, *Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. **180**(11): p. 3008-3018.
14. H. A. Al-Madfaa and M. M. Khader, *Reduction kinetics of ceria surface by hydrogen*. *Materials Chemistry and Physics*, 2004. **86**(1): p. 180-188.

15. L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia and G. Deganello, *Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄–CeO₂ interaction and catalytic activity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. **66**(3–4): p. 217-227.
16. J. Wang *et al.*, *CeO₂–CoO_x mixed oxides: Structural characteristics and dynamic storage/release capacity*. *Catalysis Today*, 2011. **175**(1): p. 65-71.
17. H.-K. Lin, H.-C. Chiu, H.-C. Tsai, S.-H. Chien and C.-B. Wang, *Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Cobalt Oxide*. *Catalysis Letters*, 2003. **88**(3-4): p. 169-174.

Capítulo 6

Conclusiones

y

Perspectivas futuras

神

A :: Conclusiones

A.1. Contexto

Existe en la actualidad una tendencia creciente en reemplazar total o parcialmente los recursos energéticos que provengan de recursos no renovables. Este movimiento mundial no encuentra su objetivo primario en la escasez de petróleo, ya que la gran cantidad de reservas y su disponibilidad, así como la mejora de las tecnologías extractivas y de recuperación de pozos permiten proveer cantidades de materia prima suficiente; sino que pensando en la inexistencia de una provisión continua e ilimitada de energía es que se desean buscar fuentes que puedan cumplir con este objetivo. Adicionalmente, la capacidad productiva de las refinерías no es suficiente para afrontar la demanda mundial actual, con lo que se hace necesaria la búsqueda de fuentes energéticas complementarias.

Por otro lado, la búsqueda de procesos que generen la menor cantidad de residuos, el menor impacto posible en el medioambiente y que sean compatibles con este hace necesaria la creación de nuevas estrategias para generar energía. En el marco actual, ya no basta que sea limpia, sino que además se tiende a que los equipos que utilice sean amigables con el medioambiente, así como las sustancias, reactivos, catalizadores, etc. que estén involucrados en su producción o funcionamiento.

Las grandes fuentes de generación prácticamente ilimitada son: solar, eólica, geotérmica y toda aquella derivada de los cursos de agua (mareomotriz, hidroeléctrica, etc.). La energía nuclear permite altas cantidades de energía, pero plantea varios interrogantes medioambientales respecto a la seguridad y los desechos que genera, así como su disposición final.

Entre las opciones antes mencionadas de abastecimiento casi ilimitado, existen también los llamados vectores energéticos. Estos son aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía, para su posterior liberación de forma controlada. El hidrógeno es uno de los vectores que más fuerza ha tomado e incluso desde 1970 que se ha propuesto un sistema económico basado en este gas. Este incluye: producción, almacenamiento, infraestructura relacionada y disposición. El proceso de fabricación de H₂ ya posee varios años de desarrollo, sin embargo, por el momento sólo una pequeña porción se obtiene de fuentes renovables.

En este contexto también surge la nanotecnología. Esta ciencia es la que ha poseído la mayor iniciativa en investigación del siglo XXI y se han diseñado nuevas intervenciones terapéuticas, un monitoreo ambiental mejorado, dispositivos para aumentar la seguridad, elementos para ampliar las capacidades comunicacionales además de muchas otras aplicaciones industriales. Específicamente dentro del campo de la economía del H₂

se están diseñando catalizadores nanométricos para minimizar la cantidad de óxidos y metales a utilizar en los procesos de conversión, purificación y generación de este gas. Además, la reducción de tamaño no sólo permite disminuir la masa a utilizar, sino que también le otorga a los «nanomateriales» nuevas propiedades que se desprenden de la mayor relación superficie/volumen. Sin embargo, una menor cantidad de sólidos trae aparejado otra problemática: ¿cómo adaptar estos nuevos catalizadores a los equipos existentes? Así surgieron los soportes: elementos inertes (en su mayoría) que brindan la estructura necesaria para adherir, y en algunos casos, mejorar las propiedades de la fase activa. Asimismo, también surgieron los microreactores, que si bien basan su funcionamiento en otra premisa distinta a la nanotecnología, son construidos gracias a esta y se utilizan también tanto para producir NP's como para soportar catalizadores.

A.2. Problemática

En este contexto, nos hemos enfocado en el desarrollo de NP's tendientes a mejorar la tecnología disponible en la purificación de H₂. Al respecto, el proceso seleccionado fue la Oxidación Preferencial de CO. En esta etapa se requiere que la concentración de CO sea menor a 10 ppm para evitar el envenenamiento de los electrodos (generalmente de Pt) de la celda PEM.

Los requisitos ideales que debería poseer un catalizador a utilizarse en esta reacción son: alta selectividad y conversión completa entre 80 y 200 °C, además de estabilidad química y mecánica. Entre los metales u óxidos de metales que se encuentran en estudio y con los que se obtienen resultados promisorios, se han seleccionado tres: CeO₂, CoO_x (CoO y Co₃O₄) y CuO.

A.3. Objetivos

Los objetivos que se plantearon en la elaboración de esta tesis fueron los siguientes:

- Optimizar métodos de síntesis de NP's de CeO₂ como carrier de oxígeno
- Obtener NP's de Co₃O₄ y CeO₂ como catalizadores activos para la COPrOx
- Sintetizar NP's trimetálicas de Cu-Co-Ce para estudiar la interacción entre los elementos y mejorar la actividad
- Estudiar diferentes métodos de preparación y sus efectos en la COPrOx

A.4. Resultados y discusión

A.4.1. NP's de CeO₂

El método de síntesis seleccionado para la fabricación de las NP's de CeO₂ fue la precipitación controlada por difusión. Se encontró que la condición ácida (pH = 4) luego de la maduración permitió obtener NP's más pequeñas y estables en suspensión. La utilización de ultrasonido para mejorar la dispersión y reducir el tamaño de las partículas no provocó diferencias significativas. Entre los aditivos responsables de control difusivo se encontró que el etilenglicol (EG) mostró la distribución más estrecha de tamaños de partícula, posee un mecanismo de eliminación de nitratos y restos orgánicos que comienza a menor temperatura y es más limpio (produciendo N₂). Este hecho y la formación de especies peróxido y superóxido en la superficie han permitido obtener NP's de CeO₂ activas en la COPrOx bajo las condiciones estudiadas. Un posterior estudio mostró que la calcinación a 500 °C exhibió los mejores resultados respecto a las pretratadas a menor temperatura. Probablemente debido a que, en este valor, los precursores e intermediarios son eliminados casi por completo sin sacrificar superficie específica.

La optimización de la síntesis con EG permitió establecer un valor de velocidad de agregado de precursores (1,5 mL/min) y disminuir el tiempo de maduración de 24 a 13 h. El cambio de pH hasta 4, luego del envejecimiento, resultó necesario ya que su ausencia provocó menores conversiones de CO cuando fue sometido a reacción. El agregado de H₂O₂ para preoxidar el Ce³⁺ en la síntesis con EG permitió aumentar el rendimiento y la reproducibilidad. Tanto el tamaño de partícula como de cristalito resultaron ligeramente mayores; pero sin cambios en la morfología. Se encontró una mayor incorporación de oxígeno en la matriz de la CeO₂, resultando partículas más cristalinas y con mayor cantidad de especies oxigenadas superficiales. Por otro lado, la oxidación del EG debida al H₂O₂ produce una mayor cantidad de subproductos que permanecen en la superficie de la muestra en forma de especies carbonadas: CO₃²⁻ y C_{orgánico}. Debido a esto, la cantidad de sitios disponibles para oxidar al CO en la reacción de COPrOx es menor, mostrando así conversiones más bajas que las muestras sin peróxido de hidrógeno.

Las NP's de CeO₂ preparadas por el método solvotermal con EG resultaron ser esferas de un tamaño mucho mayor (52,4 nm) a las NP's irregulares obtenidas por precipitación (entre 6,6 y 8,0 nm). También su área superficial específica fue aproximadamente 60 % mayor. En la reacción de COPrOx presentó conversiones menores que las muestras preparadas por precipitación controlada, pero mayores que aquellas preparadas con H₂O₂. Esto se debería a la ineficiente eliminación de compuestos orgánicos en el secado y posterior calcinación debido a la ausencia de la etapa de centrifugación. Además, el mayor tamaño implicó una disminución del efecto «nanométrico» debido a que la CeO₂ de estas dimensiones puede compensar mejor las vacancias de oxígeno generadas en el proceso sintético.

A.4.2. NP's de $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$

Se han sintetizado NP's de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ por coprecipitación controlada por difusión utilizando EG y por impregnación húmeda.

En el primer método se utilizaron dos concentraciones de Co distintas (fracción molar): 0,035 y 0,3. La primera permite precipitar todo el cobalto con las NP's de CeO_2 debido a que esta concentración se encuentra por debajo del límite de solubilidad sólida. Al aumentarla hasta 0,3 el acomplejamiento del Co^{2+} por el NH_3 impidió precipitarlo por completo. La optimización de la $[\text{NH}_4\text{OH}]$ permitió mejorar ligeramente la cantidad de Co^{2+} precipitado, con un aumento de la selectividad hacia CO_2 en la COPrOx respecto de las NP's de CeO_2 precipitadas con EG. La utilización de NaOH permitió mejorar aún más la eficiencia de la precipitación, pero la presencia del EG impidió un alto rendimiento. El área superficial resultó baja probablemente por la menor superficie específica que posee normalmente el Co_3O_4 , el cual se encontró segregado dentro de la red del CeO_2 para esta concentración. Este hecho no permitió una mejora en la COPrOx respecto del catalizador coprecipitado con NH_4OH .

En el método de impregnación húmeda se utilizaron como soportes NP's de CeO_2 de tamaños y áreas BET similares que presentaron diferente actividad en la COPrOx dependiendo del método de síntesis con el que se obtuvieron. La sinterización de uno de los soportes antes de su impregnación, permitió observar que el área BET de la CeO_2 no influye la actividad del catalizador a temperaturas mayores que $200\text{ }^\circ\text{C}$. Esta independencia se debería a la existencia de grandes partículas de Co_3O_4 con NP's de CeO_2 dentro o en la superficie de éstas. Entre 225 y $250\text{ }^\circ\text{C}$, se observó el inicio de una metanación progresiva con el tiempo. Esta reacción incrementó la eliminación de CO con un bajo consumo de H_2 . La reducción del Co_3O_4 a CoO y/o Co metálico sería la responsable de la producción de CH_4 .

Las NP's de $\text{CeO}_2@\text{CoO}_x$ sintetizadas por el método solvotermal se realizaron utilizando la suspensión de esferas de CeO_2 . Se vio la formación de NP's de CoO_x/Co^0 en la suspensión o depositadas sobre las NP's de CeO_2 . La $[\text{Co}^{2+}]$ en el medio de síntesis no mostró una influencia apreciable en la formación de NP's tipo core-shell con mayor cantidad de CoO_x . El tiempo de síntesis, una vez agregado el cobalto, tampoco mostró mejoras en pos del mismo objetivo. Los métodos de caracterización permitieron observar que el Co está presente con su estado de oxidación +2, altamente disperso formando una capa de un óxido no estequiométrico con menor número de coordinación que el CoO , rodeado de oxígenos con dos entornos distintos (unidos al Ce y al Co). En la COPrOx, por debajo de $225\text{ }^\circ\text{C}$, las conversiones de CO para la misma temperatura fueron similares y, en algunos casos, superiores a las muestras impregnadas. La producción de CH_4 se produjo a una temperatura mayor, mostrando una mejor selectividad. Su TOF fue un orden de magnitud superior comparada con la de los catalizadores impregnados debido a su baja carga de cobalto.

A.4.3. NP's de CuO/Co₃O₄/CeO₂

La impregnación sucesiva con Co²⁺ y Cu²⁺ (con secado intermedio) de las NP's de CeO₂ obtenidas por diferentes métodos para obtener NP's de CuO/Co₃O₄/CeO₂ trasladó el perfil de reacción hacia menores temperaturas y aumentó la selectividad a CO₂, pero no logró una conversión completa (también se observó la formación de CH₄). La presencia de CuO no permitió el uso del catalizador a altas temperaturas por la sinterización del Cu⁰ formado.

B :. Perspectivas futuras

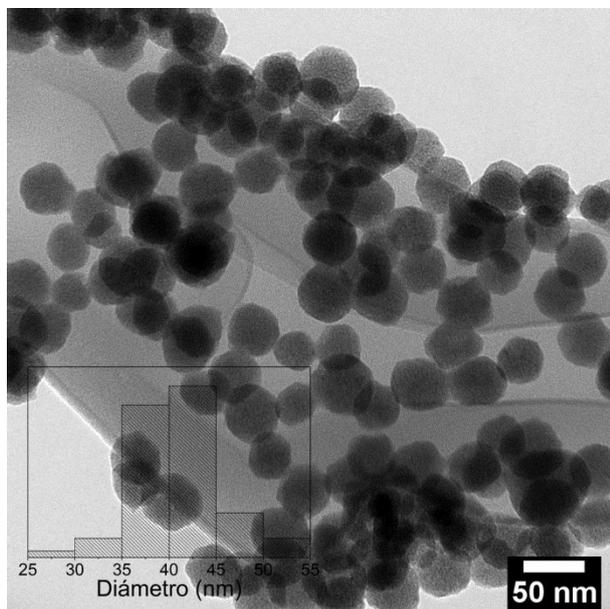
Entre las variables que podrían profundizarse y/o mejorar en el estudio presentado en esta tesis se encuentran:

- Análisis de la eliminación de los precursores para las NP's de CeO₂ sintetizadas con H₂O₂.
- Mejorar la purificación de las NP's de CeO₂ preparadas por solvotermólisis para minimizar el contenido de orgánicos y precursores.
- Variar la cantidad de CuO en los catalizadores impregnados de Co₃O₄/CeO₂ para observar si se puede mejorar la conversión. Cambiar el método de síntesis para incrementar la estabilidad del CuO.
- Hacer un estudio de estabilidad en reacción de los catalizadores de Co₃O₄/CeO₂ preparados por impregnación.
- Probar el desempeño de los catalizadores con mejores resultados en la COPrOx utilizando una alimentación similar a la real.
- Estudiar un método alternativo para aumentar la capa de CoO_x en las NP's de CeO₂@CoO_x.
- Obtener NP's de CeO₂ por el método solvotermal con menor dispersión.

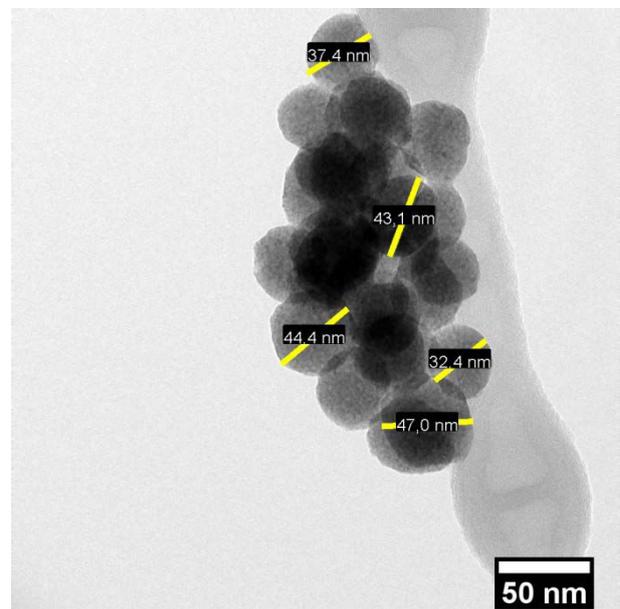
Con respecto a este último punto, ya se ha realizado una síntesis dentro de una estufa con un sistema de rotación externo incorporado, presente en la ciudad de Zaragoza (Figura 6.1). Este sistema permitió que el autoclave se mantuviese rotando durante las 16 h que duró el proceso. El diámetro promedio de las partículas sintetizadas fue de **41,0 ± 4,7 nm**, algo menor que con la estufa convencional (52,4 ± 15,7 nm), pero con una dispersión considerablemente inferior (Figura 6.2).



Figura 6.1. Estufa con sistema de rotación para la agitación de los autoclaves.



(a)



(b)

Figura 6.2. Imágenes de TEM para la CeO₂ solvotermal sintetizada con agitación.