

# Capítulo 6

---

Estudio IR in situ y operando del  
mecanismo de la reacción de  
desplazamiento de gas de agua

## 6.1 Introducción

Los estudios de la etapa de reoxidación con agua llevados a cabo en el capítulo precedente sugirieron que esta etapa no parece ser relevante en términos de la menor actividad hacia la reacción de WGS mostrada por los catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos mixtos de cerio-galio con respecto a los soportados en ceria pura. Por lo tanto, la propiedad redox del soporte que ha sido propuesta en la bibliografía como muy importantes para obtener catalizadores activos hacia WGS, parecen en realidad jugar un rol secundario [1-22]. Como se ha detallado en la Introducción General de esta Tesis, el debate sobre la importancia relativa de los mecanismos en la reacción de WGS sigue siendo controvertido. Además del mecanismo redox, los mecanismos del tipo asociativo también han sido discutidos/propuestos en catalizadores de metales nobles soportados óxidos basados en ceria [23-40]. En este contexto, existe un gran debate respecto de cuál o cuáles son intermediarios clave de la reacción. Entre los candidatos reportados están las especies formiato [23-32], carboxilato [33-38] y en menor medida carbonato [39, 40]. Sin embargo, Burch y Meunier [41] han destacado que no existen experimentos en la literatura que demuestren de forma contundente cuál es el intermediario involucrado en la etapa limitante de la reacción.

En el presente capítulo se exhiben los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja, empleando diferentes metodologías experimentales, para evaluar los intermediarios de reacción superficial en el conjunto de catalizadores objetos de esta tesis y su rol en el mecanismo de reacción. En particular se investigó: i) la adsorción y reacción de monóxido de carbono a temperatura programada y bajo condiciones isotérmicas, y ii) la reacción entre CO y H<sub>2</sub>O bajo condiciones reales de reacción, in operando, empleando una celda-reactor de reflectancia difusa en escalones de temperatura y con modulación de la concentración de los reactivos (*c-MES, concentration-modulated excitation spectroscopy*).

## 6.2 Experimental

### 6.2.1 Estudios isotérmicos de la activación de la molécula de CO mediante DRIFTS

La adsorción y reacción de CO se investigó mediante DRIFTS in situ resuelta en el tiempo empleando el sistema experimental descrito en el Capítulo 1, sección 1.6.2. 50 mg de los catalizadores de Au y de Pt se pretrataron con la siguiente secuencia a 523 K, 5%O<sub>2</sub>/He(1h)+He(1h) y 5%H<sub>2</sub>/He(0.5h)+He(0.5h)+5%O<sub>2</sub>/He+Ar(1h), respectivamente. Se colectaron espectros isotérmicamente durante la exposición de cada material a 1%CO/He a 473 K para los catalizadores de oro y a 523 K para los de platino, temperaturas a las cuales los catalizadores con y sin Ga mostraron la mayor diferencia de reactividad (Capítulo 4). El caudal en todos los casos fue de 50 cm<sup>3</sup>/min. Los espectros de IR se tomaron consecutivamente con un promedio de 5 scans y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> (1 espectro/s).

### 6.2.2 Reacción superficial a temperatura programada con CO (TPSR-CO)

Los estudios de TPSR-CO se realizaron mediante IR en modo transmitancia (Capítulo 1, sección 1.6.1) empleando pastillas autosoportadas de 30 mg/cm<sup>2</sup> de cada material. Los catalizadores de Au y de Pt se pretrataron como se indicó anteriormente. Sin embargo, en el caso de los catalizadores de Pt, posterior al pretratamiento reductivo las muestras se oxidaron bajo atmósfera de 2%H<sub>2</sub>O/He a 523 K durante 1h, con el objetivo de solo oxidar los soportes como se indicara en el capítulo anterior. Luego se introdujo una corriente de 5% CO/He y se calentó la celda desde 323 hasta 723 K a una velocidad de 10 K/min.

### 6.2.3 Estudios DRIFTS in operando de la reacción de WGS

#### 6.2.3.1 Experimentos en estado estacionario

La reacción de WGS se estudió mediante DRIFTS empleando condiciones experimentales similares a las utilizadas en las medidas de actividad catalítica presentadas

en el Capítulo 4. Para estas medidas se cargaron 50 mg de cada catalizador en forma de polvo en la celda DRIFT, se activaron empleando los respectivos protocolos (oxidante y reductor para Au y Pt, respectivamente) y se colectaron espectros IR bajo flujo de la mezcla de reacción M1 (1% CO + 2% H<sub>2</sub>O) entre 323 y 623 K en escalones cada 50 K en el caso de los catalizadores de Au (permaneciendo 1 h a cada temperatura) y entre 423 y 623 K en el caso de los catalizadores de Pt, en escalones de 50 K (permaneciendo 0.5 h a cada temperatura). Finalmente se enfrió la celda a 523 K bajo la mezcla de reacción y se mantuvo 30 min a esta temperatura para monitorear los cambios en los espectros luego del calentamiento. Durante cada período isotérmico se tomaron espectros cada 5 min, con un promedio de 100 scans y resolución 4 cm<sup>-1</sup>. Asimismo se tomaron espectros con resolución de 0.5 cm<sup>-1</sup>. El detalle del equipamiento experimental para se encuentra en el Capítulo 1 sección 1.6.2 y 1.7.2.

### **6.2.3.2 Experimentos dinámicos. Espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES)**

La reacción de WGS también se estudió mediante DRIFT, realizando experimentos de modulación periódica de la concentración de los reactivos, CO+H<sub>2</sub>O, dentro de la celda de DRIFT, denominados c-MES. Luego de las medidas de actividad explicadas anteriormente, la muestra se barrió con He a 523 K, y luego se realizaron los experimentos modulados variando la concentración de los gases a la entrada de la celda DRIFT entre He y M1 (100 cm<sup>3</sup>/min para ambas corrientes gaseosas) con una frecuencia ( $\omega$ ) de 4.2 mHz (o un período de 4 min). El altamente preciso intercambio entre las corrientes de los gases se efectuó mediante la conmutación de una válvula electrónica (Vici-Valco Instruments, ver Capítulo 1, sección 1.6.2.1). Cabe remarcar nuevamente que con este sistema experimental y en las condiciones empleadas, se ha comprobado que los gases llegan al lecho catalítico en menos de 1 s, y el intercambio del 98% de la composición ocurre en menos de 10 s. Al menos los primeros 5 ciclos no se emplearon para el cómputo para permitir que el sistema se ajuste a

la perturbación externa, luego de lo cual se comenzó el registro de los espectros. En cada ciclo se tomaron 49 espectros, promediando 13 scans por espectro a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .<sup>1</sup> Los detalles del procesamiento de los espectros durante las experiencias de MES mediante el algoritmo PSD se pueden encontrar en el Capítulo 1, sección 1.6.2.1.

## 6.3 Resultados

### 6.3.1 Activación isotérmica de la molécula de CO mediante DRIFTS

Las Figuras 6.1 y 6.2 exhiben algunos espectros colectados durante la exposición a la corriente de 1%CO/He a 473 K sobre los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce80Ga20. Al introducir el CO en la celda de DRIFTS, se observa el rápido crecimiento de las señales en la zona 1800-1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente mayoritariamente a los modos vibracionales de los grupos O-C-O de las especies superficiales carbonatos y formiatos. A 2100-2120  $\text{cm}^{-1}$  se registra la adsorción de CO sobre sitios Au catiónico (Au<sup>δ+</sup>) y metálico (Au<sup>0</sup>). Asimismo, se observa el surgimiento de un par de bandas, particularmente en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, a 2950  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la combinación de los modos vibracionales  $\delta(\text{C-H})+\nu_s(\text{OCO})$  y a 2850  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al modo vibracional  $\nu(\text{C-H})$  de las especies formiato (HCOO). En el catalizador Au/Ce80Ga20, estas señales sólo se observan débilmente a mayores tiempos de exposición.

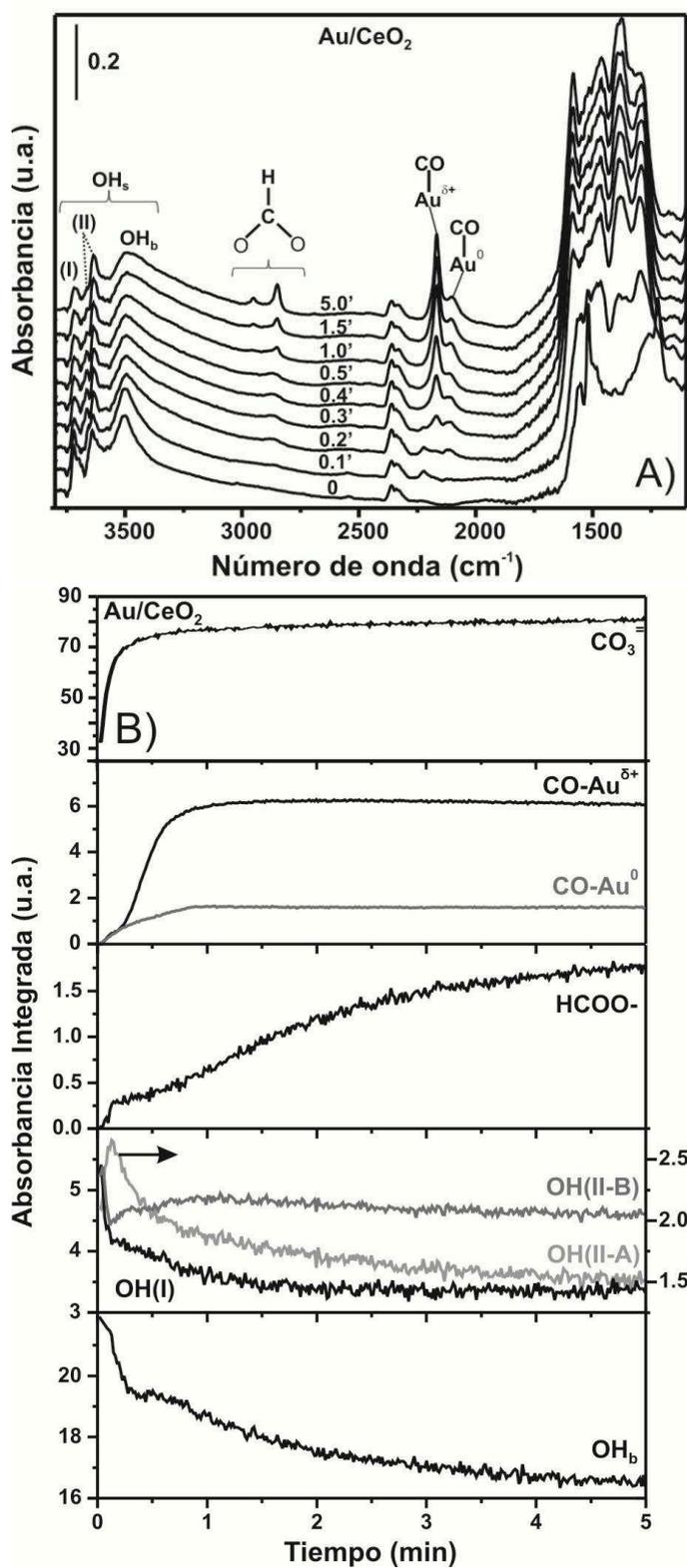
Antes de entrar en contacto con el CO, el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> (oxidado) presenta tres bandas en la zona de los OHs, posicionadas a 3717, 3640 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ . La señal a 3717  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a especies OH linealmente coordinada a un catión Ce<sup>4+</sup> [OH(I)], mientras que la banda a 3640  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las especies puenteadas sobre el Ce<sup>4+</sup> [OH(II)] [42,43]. Mientras, la banda más ancha a 3500  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a los OH con puente hidrógeno (OH<sub>b</sub>). Durante el tiempo de exposición a CO, se observa que la señal a 3640  $\text{cm}^{-1}$  se divide en dos bandas a 3663 y 3634  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a especies OH doblemente coordinadas sobre sitios de Ce<sup>3+</sup> [OH(II-A)] y [OH(II-B)], debido a la reducción superficial del soporte [42-43]. La banda a 2130  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la transición electrónica prohibida  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  de Ce<sup>3+</sup>

se encuentra solapada con las señales de CO adsorbido sobre Au.

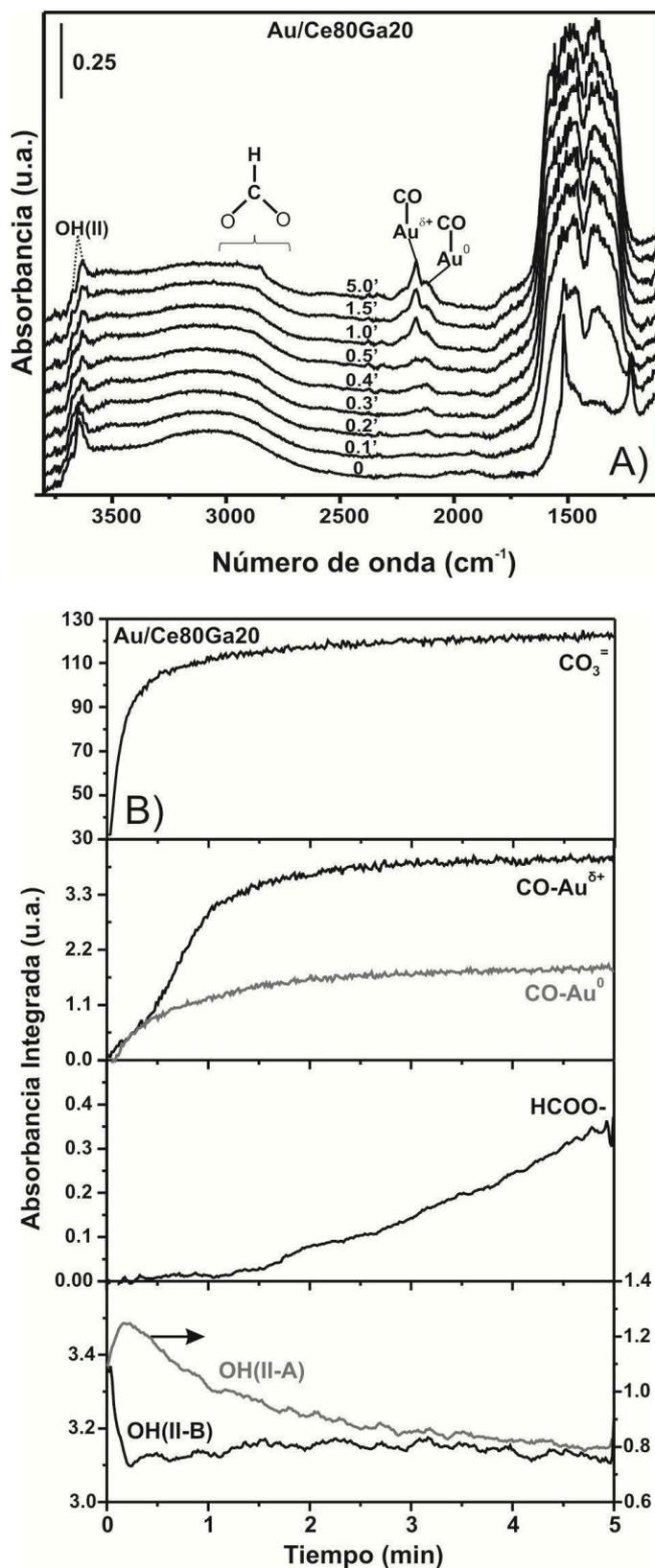
En el caso del catalizador de Au/Ce80Ga20, se observa una diferencia notable en la distribución de especies OH. Inicialmente se registran las bandas a 3676 y 3645  $\text{cm}^{-1}$  de las especies OH(II-A) y OH(II-B), pero no se detecta una banda que pueda asignarse a grupos OH terminales. Al aumentar el tiempo de exposición a CO, la señal a 3645  $\text{cm}^{-1}$  se desplaza a 3630  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo en este catalizador, se registra una banda ancha centrada aproximadamente a 3000  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento de los grupos OH de la fase GaO(OH).

En las Figuras 6.1 y 6.2 B se presentan las evoluciones de las absorbancias integradas de las bandas antes descritas. Tanto para el Au/CeO<sub>2</sub> como Au/Ce80Ga20, las especies carbonato y CO adsorbidas sobre el soporte y el Au, respectivamente, crecen rápidamente y se estabilizan luego de aproximadamente de 1 min de exposición a la corriente de 1%CO/He. El área integrada de las especies carbonato fue aproximadamente 1.4 veces mayor en el catalizador de Au soportado sobre el óxido mixto en comparación con la ceria pura. La señal del CO adsorbido sobre Au catiónico es superior a la del CO adsorbido sobre Au<sup>0</sup> en ambos materiales. Como se mostró en el Capítulo 3, el CO está más fuertemente adsorbido sobre sitios Au<sup>δ+</sup> que Au<sup>0</sup>. Asimismo la banda correspondiente a CO-Au<sup>δ++</sup> es 2 veces mayor en el catalizador de Au soportados sobre ceria pura, respecto de aquel soportados sobre el óxido mixto.

Se observa que las especies formiato (2850  $\text{cm}^{-1}$ ) se forman significativamente más rápido sobre el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> que en Au/Ce80Ga20, más aún la intensidad de esta banda es cinco veces menor en el catalizador con galio. Los grupos OH superficiales presentan un comportamiento complejo, por un lado, se observan una interconversión de bandas debido a la reducción de cationes Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>, y por otro se registra el consumo de dicho grupos para producir especies formiato, en ambas situaciones por reacción con CO. En el caso de Au/CeO<sub>2</sub>, las especies OH(I) decrecen con el tiempo de exposición al CO,



**Figura 6.1.** A) Espectros de DRIFT resuelto en el tiempo durante la exposición del catalizador Au/CeO<sub>2</sub> a 1%CO/He (473 K). B) Evolución temporal de las señales identificadas (ver texto).



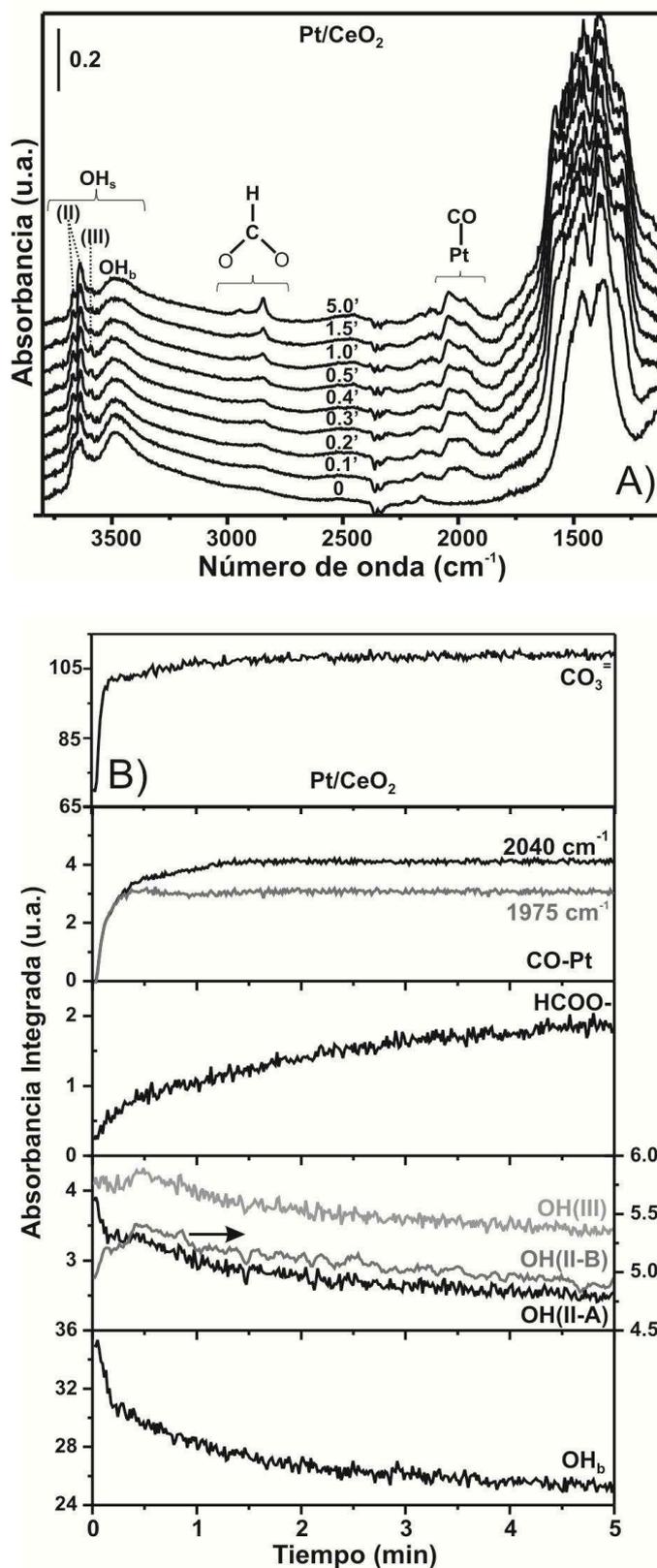
**Figura 6.2.** A) Espectros de DRIFT resuelto en el tiempo durante la exposición del catalizador Au/Ce80Ga20 a 1%CO/He (473 K). B) Evolución temporal de las señales identificadas (ver texto).

alcanzando un pseudo-estado estacionario luego de 2 min. Como fuera observado por Binet et al. [43] los grupos OH terminales no están presentes cuando la ceria está reducida. Por otra parte, la banda posicionada a  $3640\text{ cm}^{-1}$  también cae (aproximadamente 1 min), debido a la reducción del soporte, y se forman las bandas OH tipo II-A y II-B. La concentración de los grupos OH(II-A) crece durante los primeros segundos y luego disminuye rápidamente, mientras los grupos OH(II-B) se forman y estabilizan rápidamente. Por otro lado, las especies  $\text{OH}_b$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  disminuyen lentamente, con una cinética similar a la mostrada por la formación de grupos HCOO como se discutirá luego.

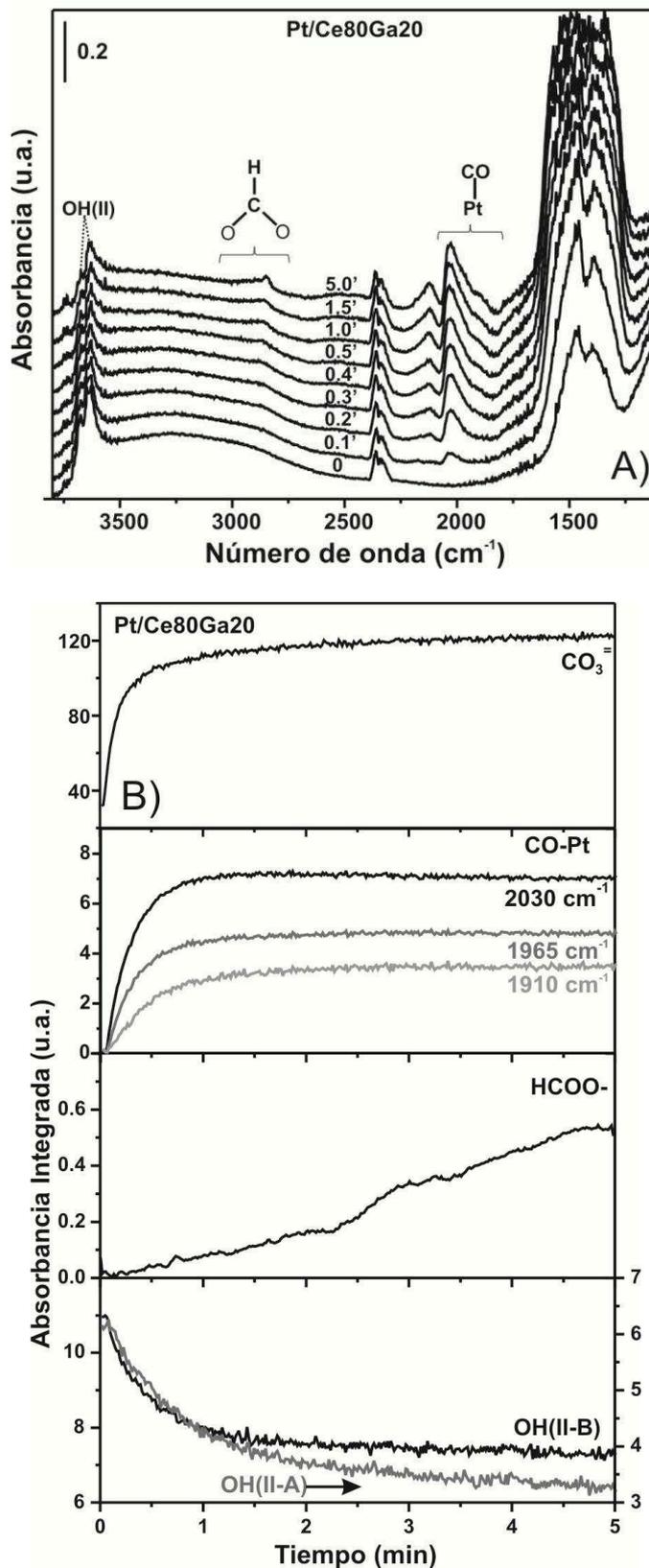
En el caso del catalizador de Au/Ce80Ga20, la concentración de especies OH(II-B) cae y se estabiliza rápidamente, mientras que las especies OH(II-A) primero crecen levemente y luego caen lentamente. Por otro lado, como ya se explicó más arriba, las especies  $\text{OH}_b$  y OH(I) no estuvieron presentes en estos materiales.

Experiencias similares se realizaron sobre los catalizadores de Pt. Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran los espectros de IR y las evoluciones temporales de las señales asignadas durante la exposición a CO de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce80Ga20, respectivamente. Nuevamente, al ingresar CO a la celda se observa el surgimiento de bandas altamente solapadas en la región de  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  debido a la formación de diferentes tipos de grupos carbonatos superficiales. Las bandas en esta región crecen rápidamente, alcanzando el estado estacionario en aproximadamente 1 min de exposición a CO (Figura 6.3 B y 6.4 B), siendo el área integrada levemente superior en el Pt/Ce80Ga20 respecto del catalizador soportado sobre ceria pura.

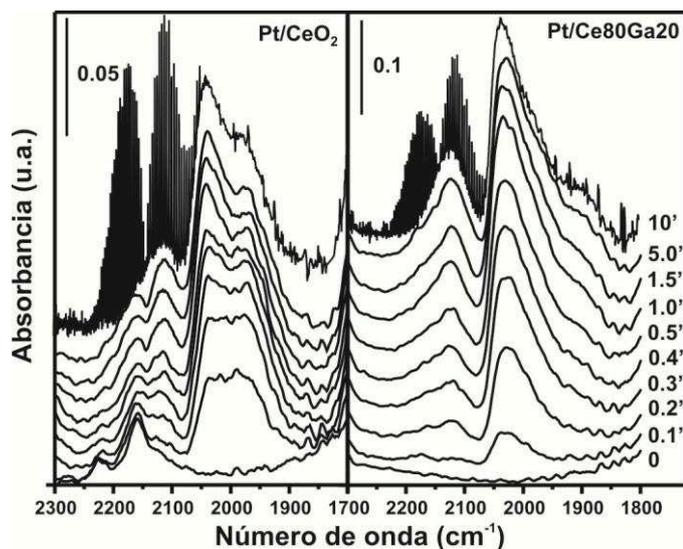
Asimismo, en ambos catalizadores se observa la adsorción de CO sobre las partículas de platino. La Figura 6.5 presenta en detalle la zona de los carbonilos para ambos catalizadores. En Pt/CeO<sub>2</sub> se distinguen dos señales a  $2038$  y  $1975\text{ cm}^{-1}$ , asignadas como fuera discutido en el Capítulo 3 a CO adsorbido en sitios de Pt de baja coordinación en partículas metálicas con diámetros mayores y menores a  $1.5\text{ nm}$ , respectivamente. Mientras



**Figura 6.3.** A) Espectros de DRIFT resuelto en el tiempo durante la exposición del catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> a 1%CO/He (523 K). B) Evolución temporal de las señales identificadas (ver texto).



**Figura 6.4.** A) Espectros de DRIFT resuelto en el tiempo durante la exposición del catalizador Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> a 1%CO/He (523 K). B) Evolución temporal de las señales identificadas (ver texto).



**Figura 6.5.** Espectros de DRIFT en la región a  $2300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  en función del tiempo de exposición de los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce80Ga20 a una corriente de 1%CO/He a 523 K que en Pt/Ce80Ga20 aparecen dos bandas solapadas a  $2028\text{ cm}^{-1}$  y  $1965\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1905\text{ cm}^{-1}$ . Las primeras dos señales se asignan también a CO-Pt como en Pt/CeO<sub>2</sub>, mientras que la banda a menor frecuencia se asigna a CO adsorbido en sitios mixtos de Pt-Ce en la interface metal soporte. Todas estas señales se encuentran levemente desplazadas a menores frecuencias con respecto a las registradas al adsorber CO a RT (Capítulo 3) debido al menor cubrimiento alcanzado a 523 K.

La Figura 6.5 también muestra los respectivos espectros colectados luego de 10 min de flujo de CO con resolución de  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . Como se enunciara en el Capítulo 3, estos espectros permiten resolver completamente las señales rotovibratorias del CO en fase gas y observar la presencia de una banda a alrededor de  $2120\text{ cm}^{-1}$  asignada a la transición electrónica prohibida  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de cationes Ce<sup>3+</sup>, los que han sido producidos por la reducción del soporte bajo flujo de CO a 523 K. Asimismo las bandas de CO-Pt, crecen rápidamente, alcanzando el estado estacionario en casi 1 min de exposición a CO (Figura 6.3 B y 6.4 B).

Retornando a las Figuras 6.3 y 6.4, sobre estos catalizadores de Pt se registraron diferencias significativas entre el soporte ceria y el óxido mixto respecto de la cantidad y

velocidad de formación de los grupos formiatos (bandas a 2945 y 2845  $\text{cm}^{-1}$ ), y en la distribución de grupos OH (4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ ), similar a lo que sucede en los catalizadores de Au. En el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> la banda a 2850  $\text{cm}^{-1}$  es 3.5 veces más intensa que en Pt/Ce80Ga20 y la cinética de su formación fue más rápida (Figs. 6.3 B y 6.4B).

Por otro lado, previo a la introducción de CO en la celda, sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> se observa la presencia de las especies OH a 3637  $\text{cm}^{-1}$  con un hombro a alrededor de 3670  $\text{cm}^{-1}$  asignada a los OH(II-A) y OH(II-B) respectivamente, y una pequeña señal a 3590  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a los OH tri-coordinados [OH(III)], junto con grupos OH<sub>b</sub> a 3485  $\text{cm}^{-1}$ . Durante la exposición a CO, las bandas de los OH tipo II-A y II-B se separan, resolviéndose mucho mejor la señal a 3670  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de OH(II-A) y OH<sub>b</sub>, caen con el tiempo de exposición al CO, mientras que los OH(II-B) y OH(III) suben durante los primeros 30 s y luego disminuyen. Para el catalizador Pt/Ce80Ga20, nuevamente se observan sólo las bandas correspondientes a los OH tipo II-A y II-B a 3670 y 3633  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Ambas bandas decrecen levemente durante la reacción con CO.

### 6.3.2 Reacción superficial a temperatura programada con CO

Para ganar mayor información sobre la formación de grupos formiatos a partir de la adsorción de CO, se llevaron a cabo experimentos de TPSR-CO sobre cada catalizador. Luego de su respectivo pretratamiento: oxidante (O<sub>2</sub>) y reductor+oxidante (H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) para los catalizadores de Au y Pt, respectivamente, las muestras fueron expuestas a un corriente de 5%CO/He, y se calentaron hasta 723 K (10 K/min). Las Figuras 6.6 y 6.7 exhiben los espectros de IR en modo de transmitancia registrados durante la TPSR-CO para Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce80Ga20, respectivamente. Al ingresar CO a 323 K, se registró la formación de diferentes grupos carbonatos en la zona de 1800-1000  $\text{cm}^{-1}$  y de CO adsorbido sobre sitios Au en ambos catalizadores. Durante la rampa de temperatura, ambos grupos de señales disminuyen sus intensidades. En la zona de carbonatos se observa que la mayor parte de las

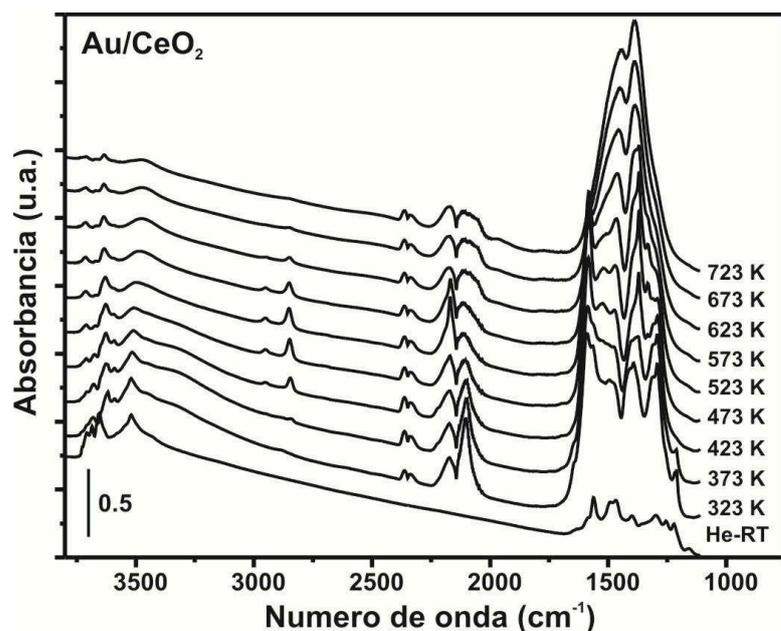


Figura 6.6. Espectros de IR tomados durante la TPSR-CO para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.

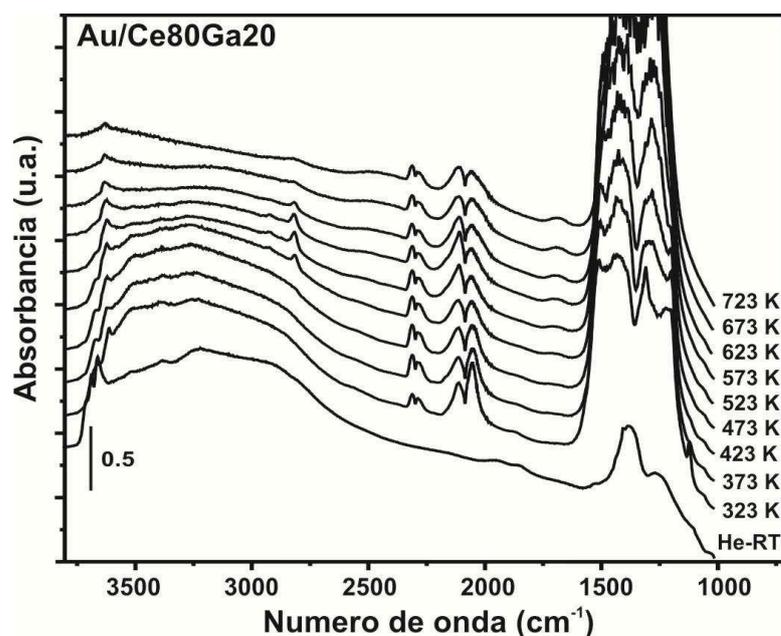


Figura 6.7. Espectros de IR tomados durante la TPSR-CO para el catalizador Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>.

bandas desaparecen permaneciendo a la mayor temperatura solamente un par de señales a 1443 y 1389 cm<sup>-1</sup> en Au/CeO<sub>2</sub> y a 1500 y 1370 cm<sup>-1</sup> en Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, correspondiente grupos carbonatos polidentados [44].

Desde aproximadamente 373 K, para Au/CeO<sub>2</sub>, se observa el surgimiento las señales a 2950 y 2850 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a grupos formiato. Asimismo, es posible identificar también las señales  $\nu_{as}(\text{COO})$  a 1580 cm<sup>-1</sup> y  $\nu_s(\text{COO})$  a 1370 cm<sup>-1</sup>, solapadas con las bandas de

los grupos carbonatos. Al calentar bajo flujo de CO se observa que estas señales incrementan su intensidad y luego disminuyen hasta desaparecer como se detallará más adelante.

Coincidentemente con la formación de los grupos formiato se registró el consumo de los grupos OH. Como se detalló anteriormente en el Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> no se registró la presencia de la banda a 3520 cm<sup>-1</sup> asignada a OH<sub>b</sub>.

Los resultados de TPSR-CO para los catalizadores de Pt se presentan en las Figuras 6.8 y 6.9. Como se describió anteriormente se observa la formación de gran cantidad de especies carbonatos al adsorberse CO sobre los respectivos soportes, y su paulatina desorción durante la rampa de calentamiento. Por otra parte, a diferencia de los catalizadores de oro, el CO permanece adsorbido sobre sitios Pt incluso a 723 K.

Se observa también la formación de grupos formiato durante el calentamiento, señales a 2945 y 2850 cm<sup>-1</sup>, junto con las bandas de vibración asimétrica y simétrica de los enlaces COO a 1580 y 1370 cm<sup>-1</sup> solapadas con las bandas de carbonatos. Al mismo tiempo, en la zona de los OHs se puede distinguir una banda ancha a 3250 cm<sup>-1</sup> atribuida al agua adsorbida en el material, ya que se ha descartado la presencia de la fase GaO(OH) en el catalizador Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> (Capítulo 3). La intensidad de esta última banda disminuye, como es de esperar, con el calentamiento de la muestra.

En la Figura 6.10 se muestra la evolución con la temperatura del área integrada de la región de los carbonatos para los distintos materiales. La integración se realizó entre 1550-1385 cm<sup>-1</sup>, es decir en una zona donde no hay solapamiento con las bandas de las especies formiato. El área de los carbonatos en el caso de los soportes solo es menor en el caso del CeO<sub>2</sub> respecto del óxido mixto en todo el rango de temperatura. Esto concuerda con lo mencionado en los capítulos anteriores, donde la incorporación del Ga en la estructura fluorita de la ceria condujo a la formación de especies carbonato más lábiles [44]. Por otra parte, la incorporación de la función metálica incrementa notoriamente la cantidad de

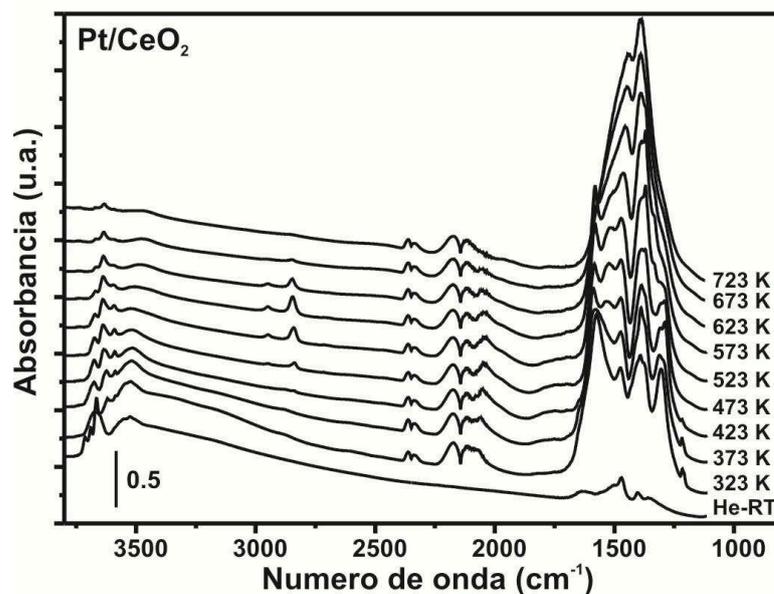


Figura 6.8. Espectros de IR tomados durante la TPSR-CO del catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>.

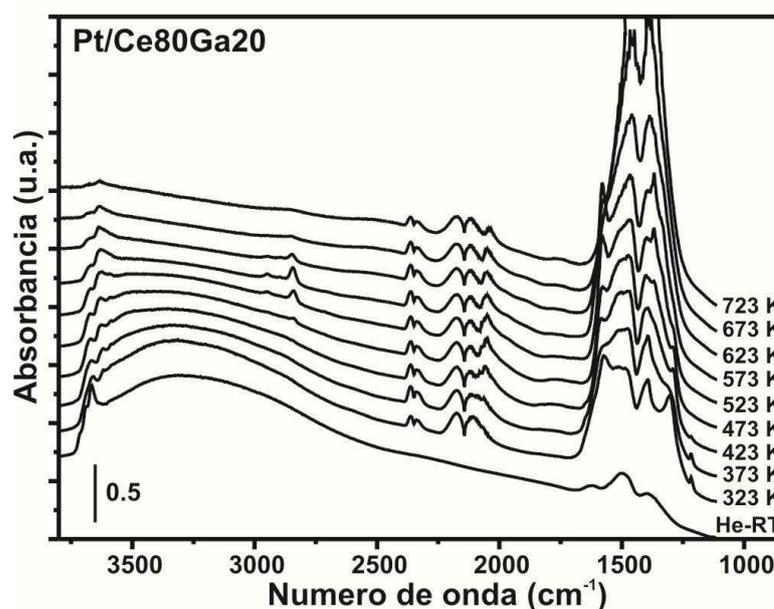


Figura 6.9. Espectros de IR tomados durante la TPSR-CO del catalizador Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>.

especies carbonatos superficiales. En el caso de los catalizadores de Au, el área integrada es significativamente superior en el caso del Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> respecto de la ceria pura en todo el rango de temperatura. Para los catalizadores de Pt soportados sobre CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, el cubrimiento de estas especies es idéntico en ambos materiales hasta 648 K, temperatura a la cual las curvas se separan siendo mayor el área en el caso de Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>.

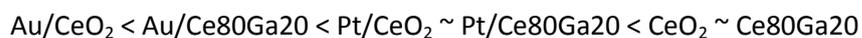
Contrariamente a lo observado para el caso de los soportes solo, estos resultados indican que en presencia del metal los carbonatos se adsorben más fuertemente sobre el óxido mixto respecto de la ceria pura. Por último si se compara los catalizadores de Au con los de Pt, se observa que la cantidad de carbonatos es superior en presencia de Au. Respecto de este tema se discutirá más adelante.

Con el fin de contrastar la cantidad y estabilidad de los grupos formiato para cada material estudiado, en la Figura 6.11 se presentan las evoluciones con la temperatura de la señal localizada a  $2850\text{ cm}^{-1}$  normalizando su área integrada por la superficie específica y peso de la pastilla para cada catalizador. También se incluye la evolución térmica de esta banda para los soporte, es decir, sin metal (para no abundar en detalle y por claridad, los espectros colectados sobre los soportes no se muestran). En el caso de Au/CeO<sub>2</sub> vemos que la formación de las especies formiato comienza a partir de los 373 K, llegando a un máximo de concentración a 500 K, para luego disminuir hasta desaparecer. Para el catalizador Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> los formiatos se comienzan a detectar a 448 K alcanzando su máximo a 530 K. La cantidad de especies formiatos que se formaron sobre la superficie fue 1.8 veces superior en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> que en Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>.

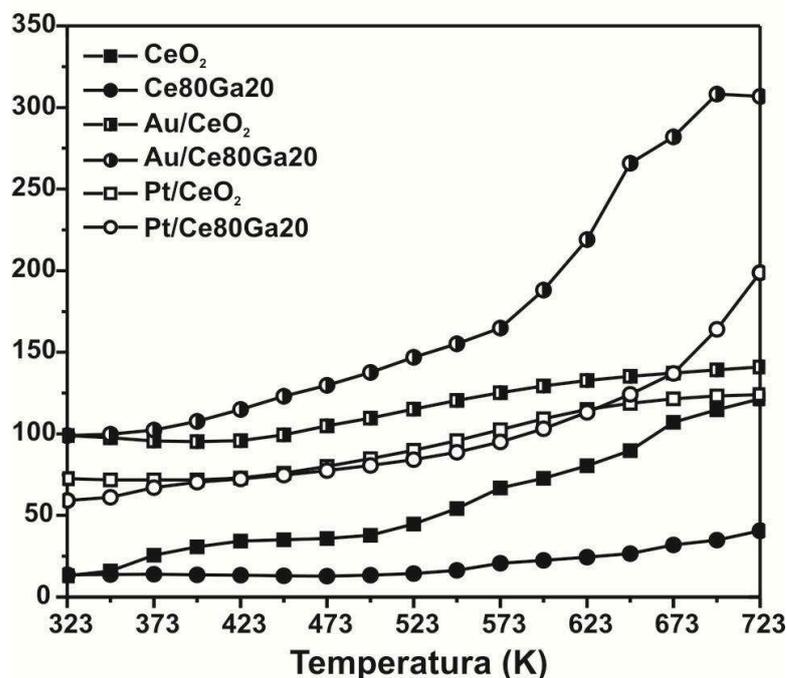
Para los catalizadores de platino, se observa que la evolución de estas especies con la temperatura fue similar entre Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, aumentando desde 423 K, y con un a máximo una 560 K. Sin embargo, la cantidad de formiatos que se produjeron fue 1.25 veces mayor en el soporte de ceria pura que en el dopado con Ga y, además, en cualquiera de los casos la máxima concentración de formiatos ocurrió a mayor temperatura que en los catalizadores de Au. Finalmente, los soportes sin metal forman grupos formiato sobre los 473 K, y en el caso de Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> el cubrimiento logrado es 6 veces más bajo que en CeO<sub>2</sub>.

Se arriba así a los siguientes órdenes respecto de las especies formiatos:

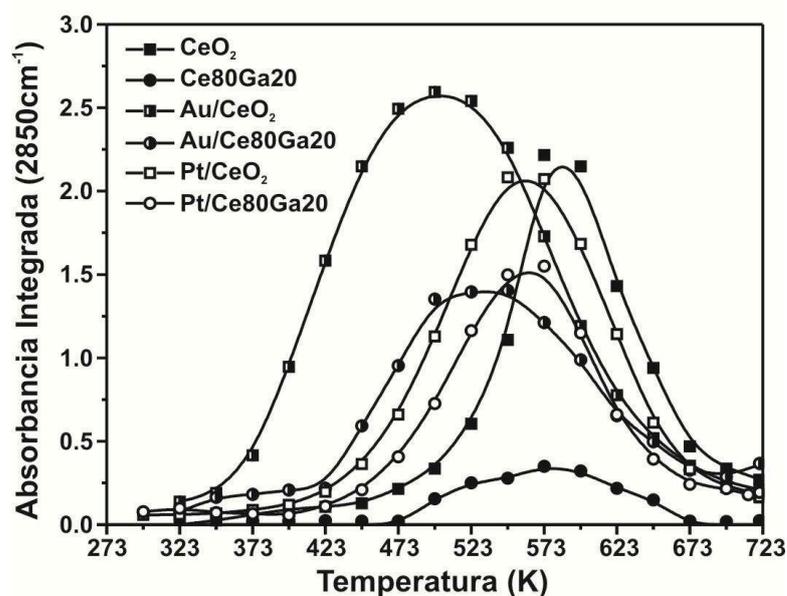
1- Según la temperatura donde se logra su máxima concentración superficial:



2- Según la concentración superficial alcanzada:



**Figura 6.10.** Evolución de la absorbancia integrada de la región del estiramiento  $\nu(\text{OCO})$  ( $1550\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$ ) durante la TPR-CO. El área integrada está normalizada por área y peso de la pastilla de cada material.



**Figura 6.11.** Evolución de la señal de IR de formiatos [ $\delta(\text{CH}) = 2850\text{ cm}^{-1}$ ] durante la TPR-CO. El área integrada está normalizada por área y peso de la pastilla de cada material.

### 6.3.3 Estudios DRIFT in operando de la reacción de WGS

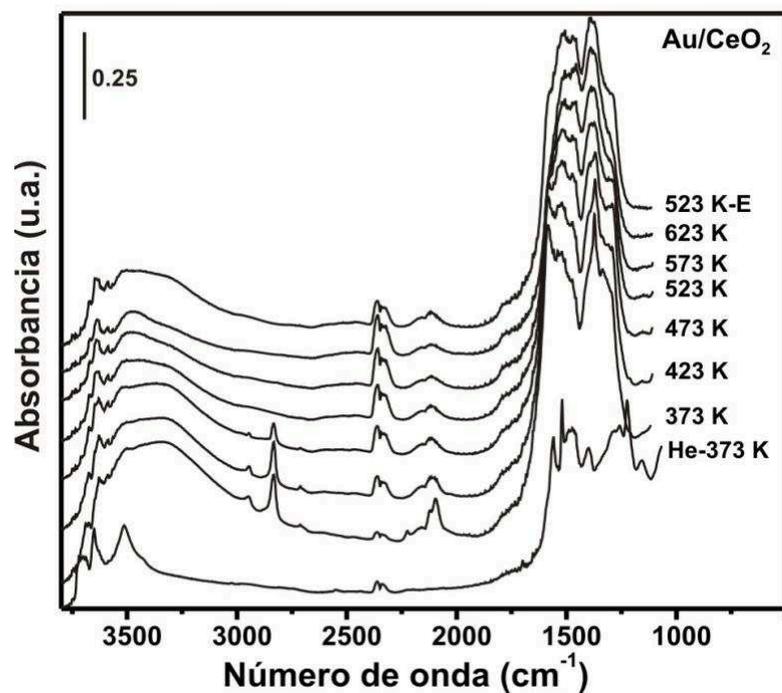
#### 6.3.3.1 El estado estacionario

Con el fin de investigar las especies superficiales sobre los catalizadores bajo condiciones reales de reacción, se llevaron a cabo experiencias seguidas por DRIFT empleando la mezcla M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O, 100 cm<sup>3</sup>/min). Por simplicidad para la presentación de los resultados, Las Figuras 6.12 y 6.13 muestran los espectros luego de permanecer 1 h a cada temperatura bajo la mezcla M1 para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, respectivamente. Como se informó en el Capítulo 4, en ese tiempo se alcanza un estado (pseudo)estacionario para la conversión de CO. A modo de comparación se muestra también el espectro colectado a 323 K bajo flujo de He luego del pretratamiento y antes de introducir la mezcla de reacción en la celda.

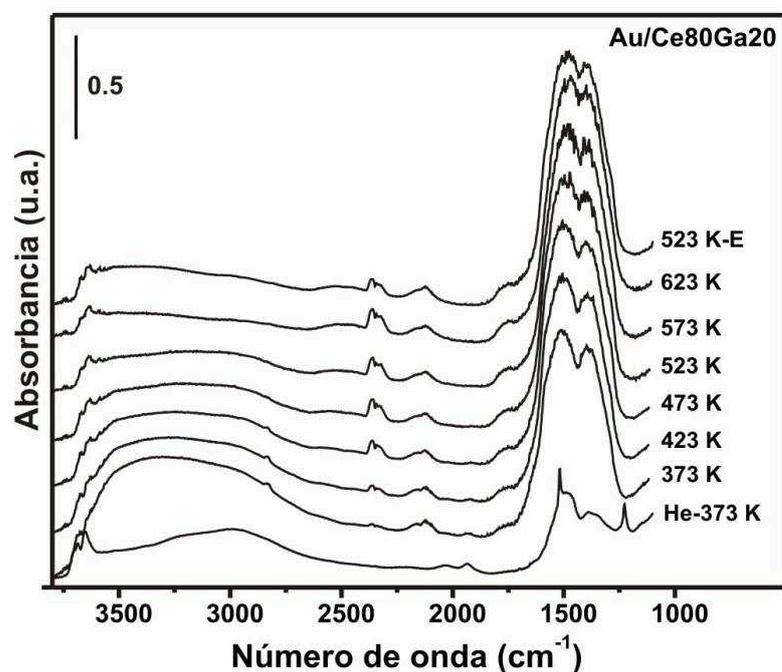
En el caso del Au/CeO<sub>2</sub>, al introducir la mezcla de reacción a la celda a 373 K, se observa el desarrollo un gran número de bandas asociadas a distintas especies carbonatos y formiato. En particular podemos destacar la presencia de bandas a 1580 y 1370 cm<sup>-1</sup>, acompañadas de otro grupo a 2945, 2833 y 2711 cm<sup>-1</sup> (de menor intensidad), asignadas al estiramiento  $\nu_{as}(\text{COO})$ , la deformación  $\delta(\text{CH})$ , la combinación  $\delta(\text{CH})+\nu_{as}(\text{COO})$ , el estiramiento  $\nu(\text{CH})$  y otra combinación  $\delta(\text{CH})+\nu_s(\text{COO})$ , respectivamente, asignadas a las especies formiato [45].

Por otro lado, sobre Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, principalmente se forman grupos del tipo carbonato polidentado con un par de bandas muy intensas a 1500 y 1385 cm<sup>-1</sup>, y solamente se observa una señal muy débil a 2833 cm<sup>-1</sup> atribuida a especies formiato.

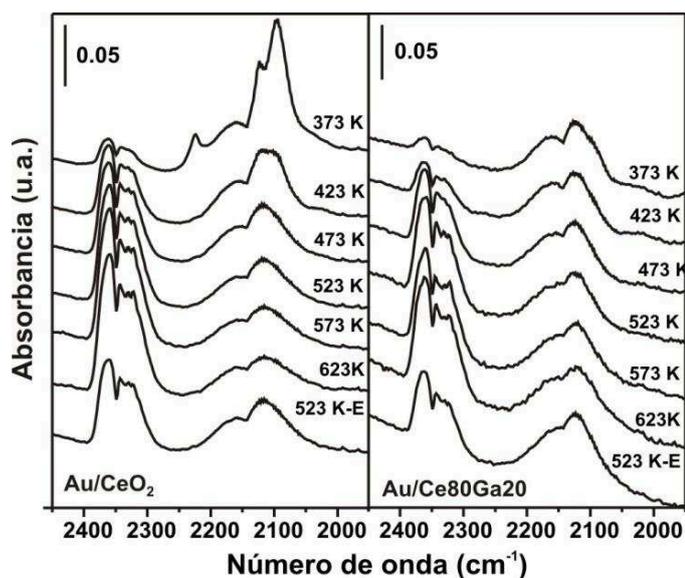
En la Figura 6.14 se muestra un detalle de la zona de estiramiento del grupo carbonilo entre 2450 y 1900 cm<sup>-1</sup>. Bajo condiciones de reacción podemos observar la presencia de CO adsorbido sobre sitios Au<sup>δ+</sup> y Au<sup>0</sup> a 2123 cm<sup>-1</sup> y a 2095 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas bandas se encuentran a menores frecuencias que las registradas



**Figura 6.12.** Espectros de DRIFT en función de la temperatura luego de 1 h bajo flujo de mezcla de reacción (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) sobre Au/CeO<sub>2</sub>. El espectro tomado luego de enfriar desde 623 K a 523 K bajo la mezcla de reacción se indica con la letra E.



**Figura 6.13.** Espectros de DRIFT en función de la temperatura luego de 1 h bajo flujo de mezcla de reacción (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) sobre Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. El espectro tomado luego de enfriar desde 623 K a 523 K bajo la mezcla de reacción se indica con la letra E.

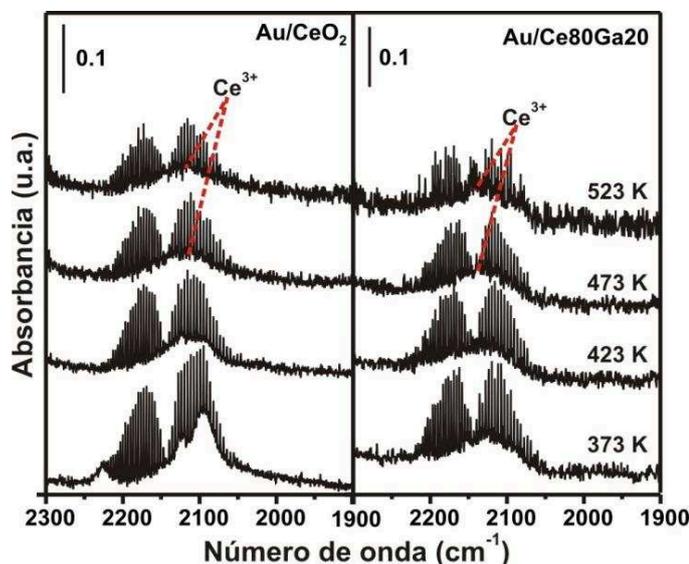


**Figura 6.14.** Detalle de los espectros de DRIFT en función de la temperatura luego de 1 h bajo flujo de mezcla de reacción (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los catalizadores de Au, luego de sustraerles los espectros de las muestras pretratadas bajo He. El espectro tomado luego de enfriar desde 623 K a 523 K bajo la mezcla de reacción se indica con la letra E.

durante la adsorción de CO solo, posiblemente debido a la interacción de CO con moléculas de agua co-adsorbidas en las partículas metálicas. Este corrimiento ha sido reportado en la bibliografía y atribuido a un efecto electrónico en presencia de agua co-adsorbida [12,46]. Durante el incremento de la temperatura de reacción, se observa una disminución del cubrimiento del CO adsorbido sobre los sitios oro, hasta que estas señales dejan de registrarse a partir de 473 K. En el catalizador Au/Ce80Ga20, las intensidades de las bandas de CO adsorbido sobre oro son de menor cuantía que en oro sobre ceria. Asimismo, se observa el incremento de las señales a aproximadamente  $2350\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al CO<sub>2</sub> gas, debido al avance de la reacción.

En la Figura 6.15 se presentan los espectros colectados a una resolución de  $0.5\text{ cm}^{-1}$  donde es posible observar la banda de Ce<sup>3+</sup> superpuesta con las señales rotovibracionales del CO en fase gas, lo cual corrobora que los catalizadores se encuentran al menos superficial y parcialmente reducidos bajo condiciones de reacción. El área integrada de esta señal se mantuvo aproximadamente constante en todo el rango de temperatura tanto en el Au/CeO<sub>2</sub> como en el Au/Ce80Ga20, siendo el área 1.3 veces superior en el catalizador

soportado sobre el óxido mixto (el área integrada fue de 3.5 y 4.5 para el Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, respectivamente). Ambas observaciones son cualitativamente consistentes con los resultados de XRD in situ bajo condiciones de WGS reportados en el Capítulo 5.



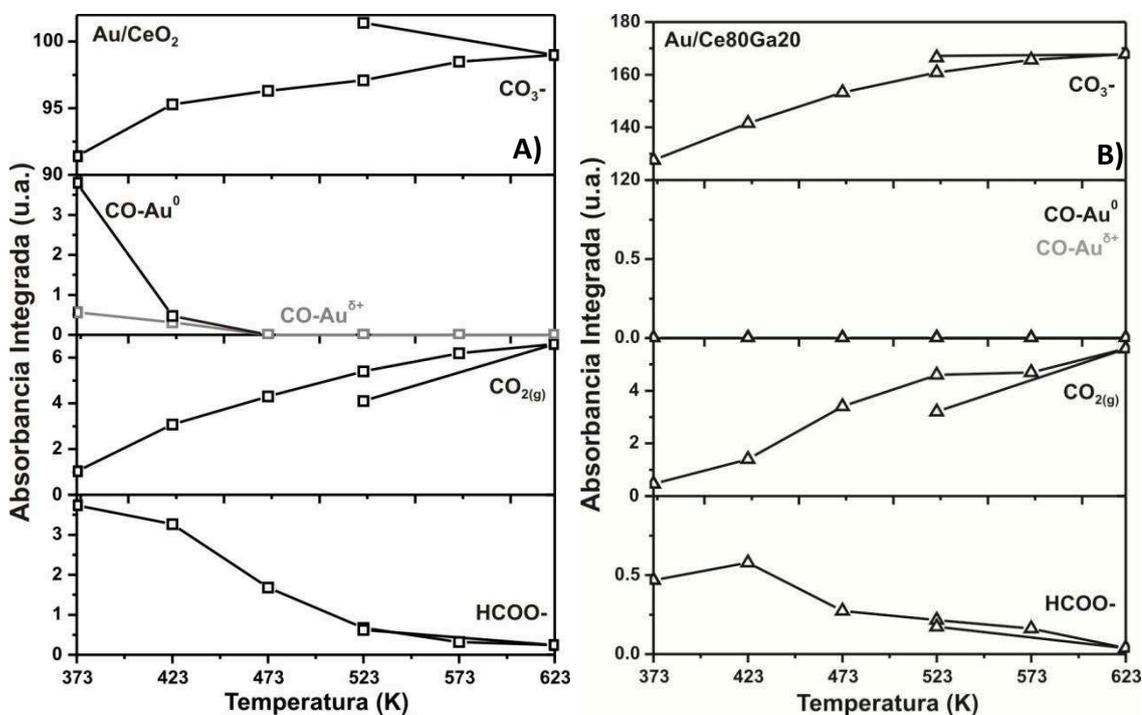
**Figura 6.15.** Detalle de los espectros de DRIFT registrados con resolución 0.5 cm<sup>-1</sup> a distintas temperaturas durante la reacción de WGS con la mezcla M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los catalizadores de Au.

Por otro lado, en la región de los grupos OH, previo a la introducción de la mezcla M1 en la celda, en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> se detectan las bandas a 3700, 3650 y 3512 cm<sup>-1</sup> asignadas a las especies OH(I), OH(II) y OH<sub>b</sub>. Luego de introducir la mezcla de reacción a 373 K, la banda OH(I) desaparece, mientras que la banda a 3650 cm<sup>-1</sup> pasa a formar las señales a 3676 y 3634 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las especies OH(II-A) y OH(II-B). En el caso del Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, como ya se observó en los experimentos isotérmicos y de TPSR-CO de adsorción de CO, no está presente la señal de los OH<sub>b</sub>. La banda ancha a 3300 cm<sup>-1</sup> se asigna la presencia de agua adsorbida en ambos catalizadores. Cabe destacar para el caso del Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> que las señales asignadas a la fase GaO(OH) a 3000, 2030 y 1930 cm<sup>-1</sup> desaparecen a 573 K con el empleo de la mezcla M1.

Para investigar la estabilidad de los catalizadores, luego de llegar a la máxima temperatura de reacción (623 K), la celda se enfrió siempre bajo flujo de mezcla de reacción

hasta 523 K permaneciendo 1 h a esta temperatura. Para los catalizadores de oro, se observa que la señal correspondiente al  $\text{CO}_2$  gaseoso disminuye con respecto a la señal registrada a 523 K durante la etapa inicial, indicando cierto grado de desactivación tal como fue reportado en el Capítulo 4.

La evolución térmica de la absorbancia integrada de señales seleccionadas de algunas especies descritas anteriormente se presenta en la Figura 6.16. En el caso de los grupos carbonato se integró el área entre  $1550$  y  $1385\text{ cm}^{-1}$  donde no hay solapamiento con las bandas de las especies formiato. En ambos catalizadores el cubrimiento de los grupos carbonato crece con el aumento de la temperatura de reacción. Asimismo, al enfriar la muestra bajo flujo de reacción desde 623 a 523 K, el área de los carbonatos se incrementa nuevamente, posiblemente debido a la acumulación paulatina de  $\text{CO}_2$  producido por la reacción. El área alcanzada a 523 K luego del enfriamiento es 1.7 veces mayor en Au/Ce80Ga20 que en el catalizador soportado sobre ceria pura.

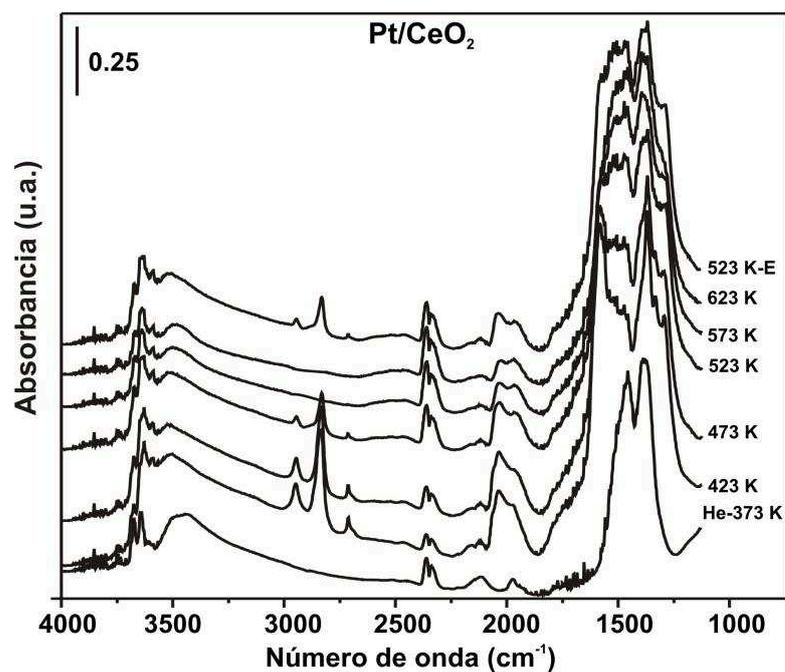


**Figura 6.16.** Evolución térmica de la intensidad de las señales de DRIFTS durante la reacción de WGS para Au/CeO<sub>2</sub> (A) y Au/Ce80Ga20 (B)

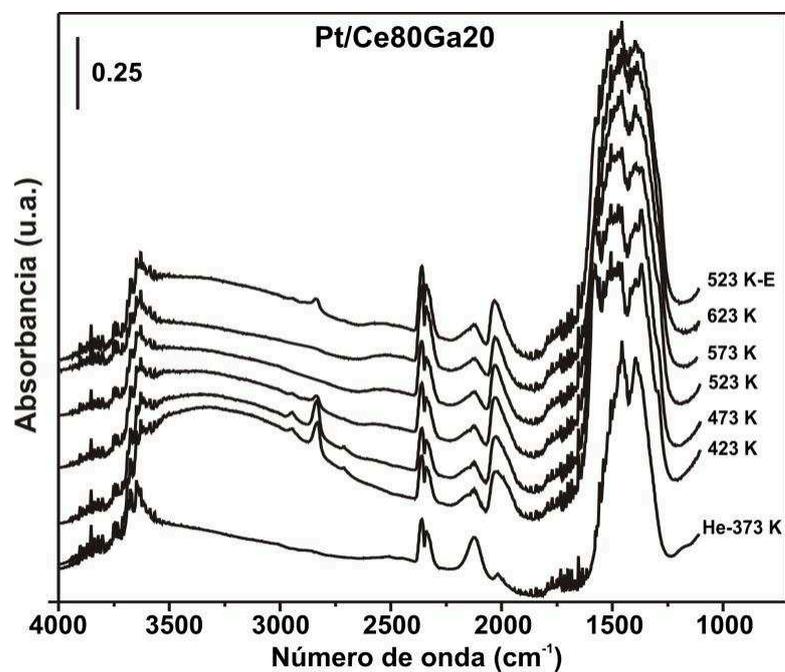
El seguimiento de las especies de CO adsorbidas sobre  $\text{Au}^{\delta+}$  y  $\text{Au}^0$  se realizó mediante la deconvolución de los picos en los espectros tomados con resolución  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , luego de sustraer la fase CO gas. En el caso de catalizador de Au/Ce80Ga20, las bandas de CO fueron siempre muy débiles y no se pudieron integrar con precisión. Para Au/CeO<sub>2</sub> ambas señales disminuyen progresivamente hasta desaparecer por completo a 473 K. La intensidad de CO<sub>2</sub> gas (corregida por sustracción de la señal de CO<sub>2</sub> gas en el compartimiento del portamuestra del espectrómetro) sigue aproximadamente el aumento de la conversión con la temperatura, siendo el orden de actividad  $\text{Au/CeO}_2 > \text{Au/Ce80Ga20}$ , en congruencia con lo reportado en el Capítulo 4.

En cuanto a la evolución de las especies formiato, se observan algunas diferencias entre los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce80Ga20. Como ya se mencionara, la intensidad de las señales de estos grupos es casi 3 veces mayor sobre el primer catalizador que sobre el segundo, y disminuye monotónicamente durante el aumento de la temperatura. Para el Au/Ce80Ga20, la concentración de formiatos aumenta levemente y luego disminuye. En ambos casos se observa una correlación aparente entre las evoluciones de formiatos y de CO<sub>2</sub> en fase gas. Al enfriar desde 623 a 523 K el área de la banda a  $2850 \text{ cm}^{-1}$  se recupera la intensidad lograda a la misma temperatura durante las etapas de calentamiento. La evolución de las especies OH no se presentaron en las Figura 6.15 debido a que están acopladas con la banda ancha de elevada intensidad del agua adsorbida.

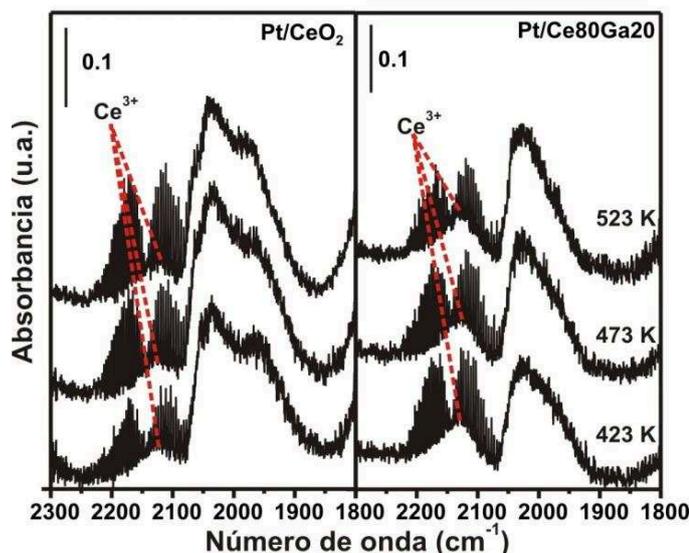
Las Figuras 6.17 y 6.18 exhiben los espectros de IR tomados durante la reacción de WGS a distintas temperaturas para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce80Ga20. En los espectros bajo barrido de He, previo a la introducción de la mezcla de reacción, se observa la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  a  $2125 \text{ cm}^{-1}$  debido a la pre-reducción a la que fueron sometidos estos materiales, la que a su vez es más intensa en Pt/Ce80Ga20 como era previsible. En la Figura 6.19 se grafican los espectros tomados en alta resolución ( $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) a algunas temperaturas, los cuales permiten detectar la presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  debajo de las bandas rotovibracionales del CO en fase gas,



**Figura 6.17.** Espectros de DRIFT en función de la temperatura luego de 1 h bajo flujo de mezcla de reacción (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) sobre Pt/CeO<sub>2</sub>. El espectro tomado luego de enfriar desde 623 K a 523 K bajo la mezcla de reacción se indica con la letra E.



**Figura 6.18.** Espectros de DRIFT en función de la temperatura luego de 1 h bajo flujo de mezcla de reacción (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) sobre Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. El espectro tomado luego de enfriar desde 623 K a 523 K bajo la mezcla de reacción se indica con la letra E.

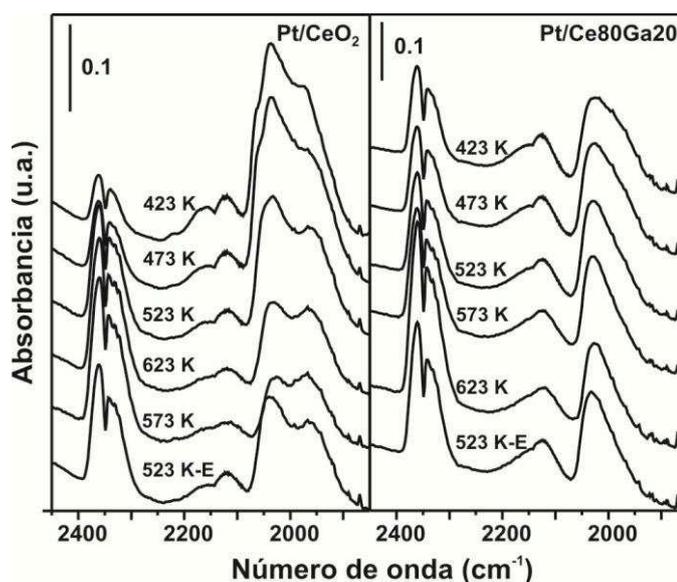


**Figura 6.19.** Detalle de los espectros de DRIFT registrados con resolución  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  a distintas temperaturas durante la reacción de WGS con la mezcla M1 ( $1\% \text{CO} + 2\% \text{H}_2\text{O}$ ) en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los catalizadores de Pt.

indicando nuevamente que el catalizador se halla al menos parcialmente reducido durante la reacción de WGS. En el caso de  $\text{Pt/CeO}_2$ , el área integrada de la señal del  $\text{Ce}^{3+}$  luego del pretratamiento fue aproximadamente 1.7, mientras que durante la reacción la intensidad de la señal no se modificó significativamente. Por el contrario, en el caso de  $\text{Pt/Ce80Ga20}$  la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  cayó de un valor igual a 7.2, luego del pretratamiento a aproximadamente 3.9 al exponerse a la mezcla de reacción y durante todo el rango de temperatura. Asimismo podemos notar que el catalizador soportado sobre el óxido mixto se encuentra más reducido durante la reacción respecto del catalizador soportado sobre ceria pura. Estos resultados concuerdan cualitativamente con lo hallado durante los experimentos de XRD in situ bajo condiciones de WGS en el Capítulo 5, es decir, los catalizadores de Pt se encuentran superficial y parcialmente reducidos bajo condiciones de reacción, incluso siendo menor el nivel de reducción para el catalizador  $\text{Pt/Ce80Ga20}$  bajo condiciones de reacción que durante el pretratamiento con  $\text{H}_2$ , probablemente por la reoxidación causada por el agua en la corriente de reactivos.

En la zona comprendida entre  $2450\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 6.20) se observan las especies de CO adsorbidas sobre el Pt. En el catalizador de Pt soportado sobre ceria, aparecen las

bandas a 2036 y 1970 y un hombro a 2065  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en el catalizador de Pt soportado sobre los óxidos mixtos las bandas se encuentran posicionadas a 2025 y 1968  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>1</sup> Al calentar hasta 623 K se observa aún la presencia de especies CO adsorbidas sobre Pt. En la región comprendida entre 3250-2500  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 6.17 y 6.18), en todos los catalizadores de Pt se observan las bandas a 2945, 2830 y 2713  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las especies formiato, cuyas asignaciones fueron ya enunciadas para Au/CeO<sub>2</sub>. También se distinguen las bandas características de estas especies a 1580, 1370 y 1290  $\text{cm}^{-1}$  que serán discutidas en mayor detalle más adelante. La intensidad de estas señales decrece al aumentar la temperatura de reacción hasta prácticamente desaparecer a 623 K. Asimismo cabe destacar que en presencia de galio, la intensidad de la señal de estas especies formiato disminuye notoriamente.



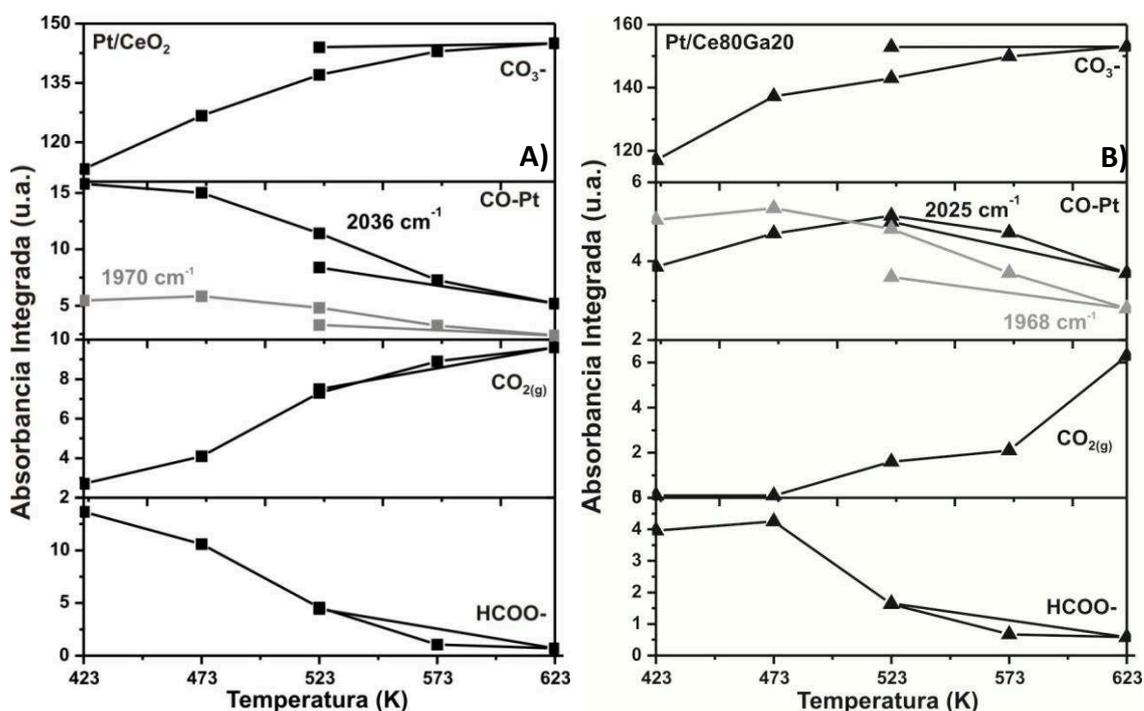
**Figura 6.20.** Detalle de los espectros de DRIFT en función de la temperatura luego de 1 h bajo flujo de mezcla de reacción (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O) en la zona de estiramiento  $\nu(\text{CO})$  para los catalizadores de Pt. El espectro tomado luego de enfriar desde 623 K a 523 K bajo la mezcla de reacción se indica con la letra E.

Luego de la exposición a la mezcla de reacción, se observa el incremento de las bandas de diferentes grupos oxidrilos debido a la presencia de vapor de agua en la fase gas. En Pt/CeO<sub>2</sub> se pueden distinguir señales correspondientes a los OH tipo II-A, II-B, III, y OH<sub>b</sub>, cuyas intensidades disminuyen a medida que aumenta la temperatura. Por su parte, el

catalizador de Pt/Ce80Ga20 presenta las bandas correspondientes a OH(II-A) y OH(II-B), y una banda ancha a  $3320\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la presencia de agua adsorbida, que disminuye al aumentar la temperatura.

Nuevamente, al efecto de analizar las evoluciones temporales de estas señales, la Figura 6.21 presentan los resultados de la integración de las mismas en función de la temperatura de reacción de WGS. Las especies carbonatos presentan un comportamiento similar en ambos catalizadores, es decir crecen con la temperatura y, al enfriar hasta 523 K, el área se incrementa respecto del valor obtenido durante el calentamiento. Las señales de CO adsorbido sobre el Pt en el catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub>, disminuyen al aumentar la temperatura, pero continúan observándose incluso a la mayor temperatura ensayada. Luego de enfriar desde 623 a 523 K, y bajo la mezcla de reacción, el área de las señales a  $1970$  y  $2036\text{ cm}^{-1}$  es levemente menor respecto del valor obtenido durante el calentamiento, lo que puede indicar cierto grado de sinterización. Ahora bien, para el catalizador Pt/Ce80Ga20, se registra un aumento de la intensidad de la banda de Pt-CO a  $2025\text{ cm}^{-1}$  hasta 523 K y luego disminuye, mientras que la señal a  $1968\text{ cm}^{-1}$  se incrementa levemente hasta 473 K y posteriormente comienza a decrecer. La señal de mayor frecuencia es alrededor de 3 veces menor comparada con el Pt/CeO<sub>2</sub>, mientras que la banda de menor frecuencia es similar en ambos materiales. Nuevamente, luego de enfriar la muestra a 523 K, se observa una leve disminución de las áreas integradas.

La evolución del CO<sub>2</sub> gas (corregida por sustracción de la señal de CO<sub>2</sub> gas en el compartimiento del portamuestra del espectrómetro) presenta un comportamiento similar al registrado durante las medidas de actividad catalítica en el microrreactor en el Capítulo 4, siguiendo cualitativamente el mismo orden de reactividad: Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Ce80Ga20. En cuanto a las señales de la especie formiato, disminuyen con el aumento de la temperatura mostrando nuevamente una correlación con la producción de CO<sub>2</sub>.

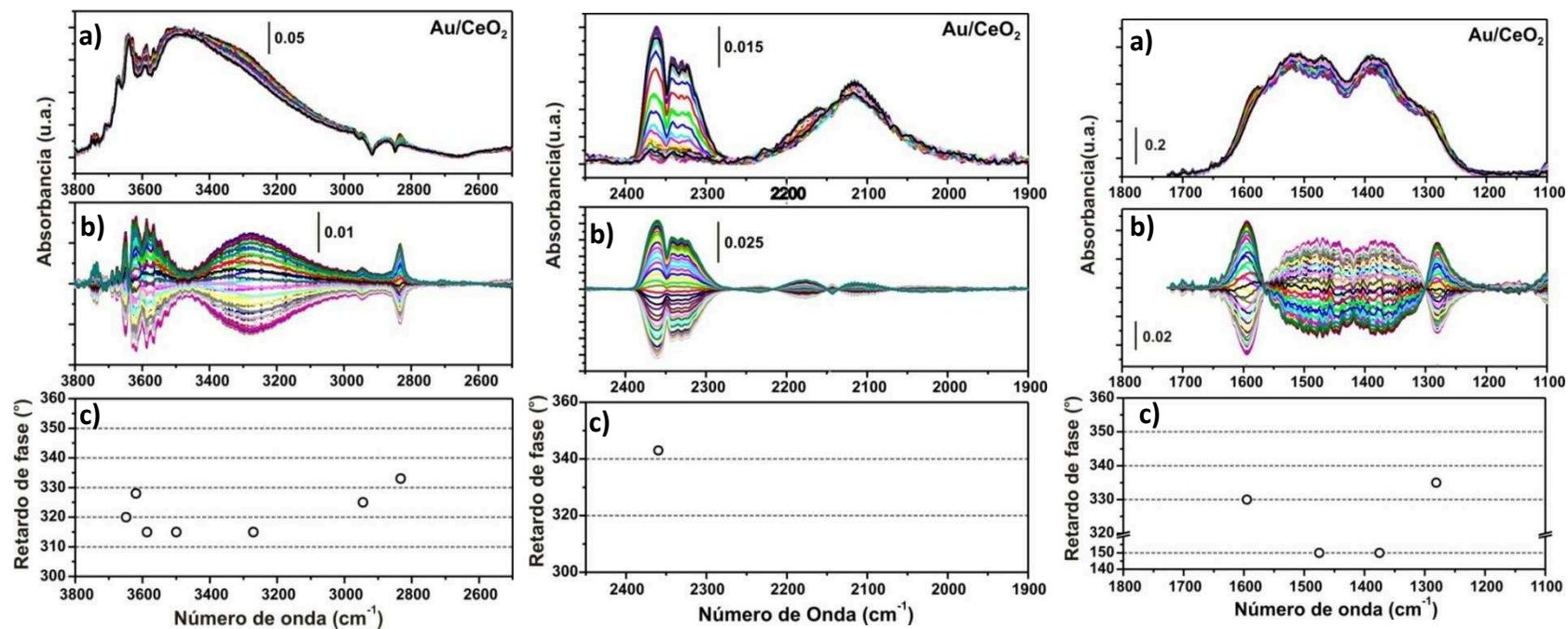


**Figura 6.21.** Evolución térmica de la intensidad de las señales de DRIFTS durante la reacción de WGS para Pt/CeO<sub>2</sub> (A) y Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> (B).

### 6.3.3.2 Espectroscopia de excitación modulada por concentración

Los resultados presentados hasta aquí muestran la distribución de especies superficiales en estado estacionario, y permiten inferir su participación en el mecanismo de reacción. No obstante, es posible también que algunas de estas especies superficiales sean espectadoras de la reacción. Con el fin de intentar identificar selectivamente los verdaderos intermediarios, se presenta a continuación los resultados empleando la metodología de Espectroscopia de Excitación Modulada por concentración (c-MES). Los detalles de esta técnica se presentaron en el Capítulo 1, sección 1.6.2.1.

Los experimentos de c-MES se realizaron a 523 K, variando la concentración de reactivos mediante cambios periódicos de la mezcla de reacción M1 a He puro. En la Figura 6.22 se muestran los espectros resueltos en el tiempo durante un ciclo completo de M1-He con un período de 240 s (panel superior) y los espectros resueltos en fase luego de aplicar el algoritmo PSD (panel del medio) para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>. Para mayor claridad el análisis



**Figura 6.22.** a) Espectros de DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1-He ( $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $523 \text{ K}$ ,  $\omega=4.2\text{mHz}$ ), sobre el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, b) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y c) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.

de los espectros se realizará por zonas. En la región de  $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , en los espectros resueltos en el tiempo se observa la presencia de una serie de bandas de gran intensidad superpuestas, que cambian muy poco su intensidad durante la modulación. La información que se puede extraer de esta zona cambia notablemente luego de ser aplicado el algoritmo de PSD. Como se ve, los espectros resueltos en fase permiten diferenciar claramente las señales de algunas especies que son afectadas por el estímulo, mientras que la mayor parte de estas señales no son afectadas. Cabe notar aquí que los espectros resueltos en fase presentan una intensidad de un orden de magnitud menor que los espectros resueltos en el tiempo, sin embargo la relación señal ruido es excelente. Así, se observa claramente que las bandas a  $1475$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  presentan un retardo de fase idéntico  $150^\circ$  (ver panel inferior) y pueden asignarse a los modos  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$  de grupos carbonato monodentado [44]. Estas bandas están en la misma región que aquellas pertenecientes a grupos carbonatos polidentados,  $\text{p-CO}_3^-$  [44]. No obstante, es posible diferenciar estas especies debido a su estabilidad relativa, siendo que la especie polidentada está siempre más fuertemente adsorbida que la monodentada [44,47,48]. En la misma región se registra la variación de un par de picos a  $1595$  y  $1281\text{ cm}^{-1}$  con retardos de fase  $\varphi$  de  $330^\circ$  y  $335^\circ$ , que son similares al  $\varphi$  de la señal a  $2945$  y  $2830\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 330^\circ$ ). Se corrobora así que estas bandas pertenecen a la misma especie, las que fueron asignadas a los modos  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ,  $\nu(\text{CH})$  y de combinación  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})+\delta(\text{CH})$  de grupos formiato. Más aun, sobre la base de la posición de estas señales y de la separación entre los modos de estiramientos OCO asimétrico y simétrico,  $\Delta\nu(\text{COO}) = 314\text{ cm}^{-1}$ , es posible postular que corresponden a especies formiato en coordinación monodentada,  $\text{m-HCOO}$  [47, 48].

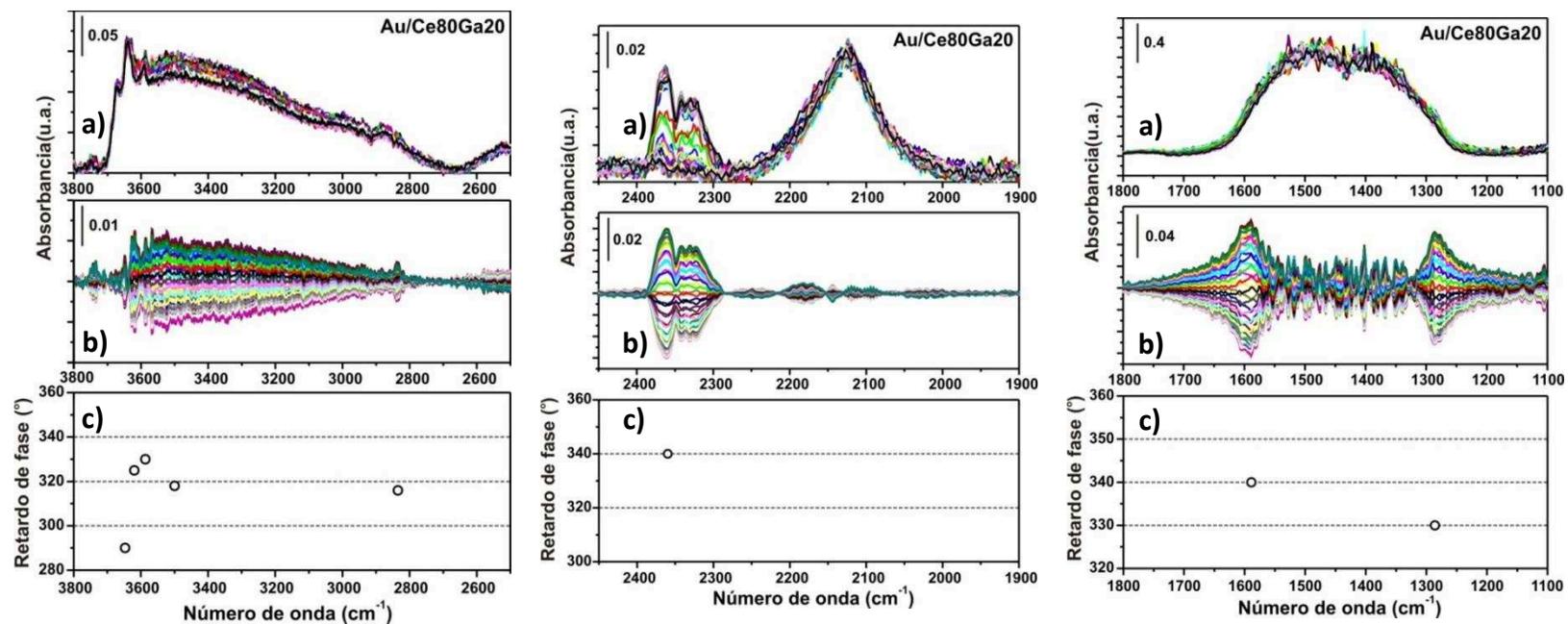
En la zona de  $2500\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  se observa la variación de la concentración en la fase gas tanto del reactivo CO (banda a  $2180\text{ cm}^{-1}$ ) como del producto  $\text{CO}_2$  (banda a  $2350\text{ cm}^{-1}$ ,  $\varphi=340$ ). También está presente la banda de  $\text{Ce}^{3+}$ , la cual prácticamente no varía su intensidad durante la modulación. Por otra parte, no es posible identificar señales en esta

región que pueda asignarse a especies CO adsorbido sobre las partículas de oro. Como ya se mencionó en los experimentos de TPRS-CO, a esta temperatura el cubrimiento de CO está debajo del límite de detección en los espectros DRIFT habida cuenta la baja energía de adsorción del CO sobre sitios oro ( $\Delta H_{ad} < 50$  kJ/mol) [49].

La región de los grupos superficiales OH presenta un comportamiento complejo. En primer lugar, al cotejar los espectros resueltos en el tiempo con los resueltos en fase se observa que la mayor parte de las bandas de grupos OH no son afectadas por el estímulo aplicado, es decir, no participan de la reacción. Luego, se puede ver que la banda ancha a  $\sim 3300$   $\text{cm}^{-1}$  disminuye cuando se reemplaza la mezcla M1 por He, posiblemente debido a la desorción del agua molecularmente adsorbida.

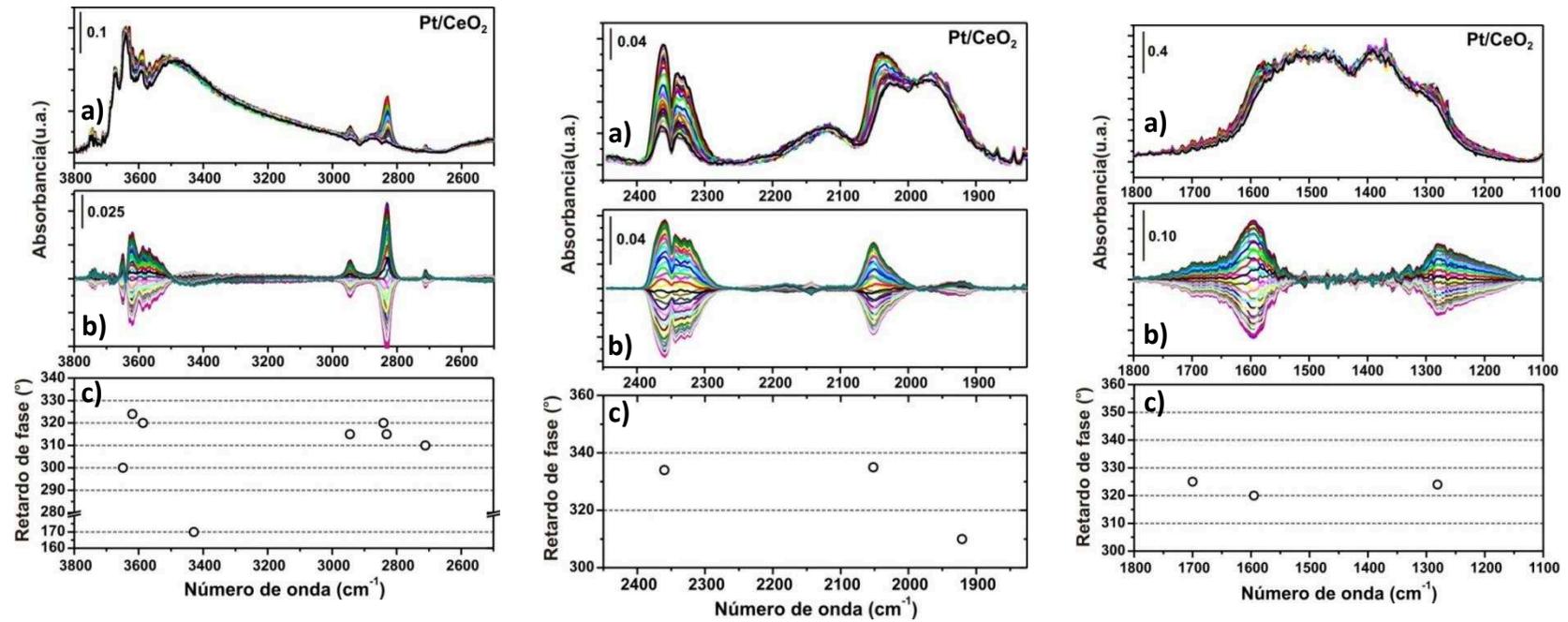
En el caso del catalizador de Au soportado sobre Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, vemos nuevamente la variación de las bandas a 2945, 2830, 1595 y 1280  $\text{cm}^{-1}$  de m-HCOO en el dominio de fase, como ya se mostró en las experiencias de reacción de WGS en escalones de temperatura, la concentración de formiatos es mucho menor en este soporte que en la ceria pura (Figura 6.23). Por otra parte, a diferencia de lo registrado en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, en este material ninguna de las bandas asignadas a los grupos carbonatos es afectada por el cambio en la concentración de reactivos. En la zona media del espectro, se observa la variación del CO y CO<sub>2</sub> en la fase gas, pero no así de la señal de Ce<sup>3+</sup>. Nuevamente, no se detectaron señales del CO adsorbido al Au. Con respecto a la zona de OH, a diferencia de Au/CeO<sub>2</sub>, se registró aquí la variación sincrónica de toda la zona espectral desde 3600 hasta casi 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Tanto en el Au/CeO<sub>2</sub> como en el Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> se observa la variación sincrónica de los formiatos con el CO<sub>2</sub> en fase gas. Los resultados de MES para los catalizadores de Pt, mostraron algunas similitudes con los de los catalizadores de oro (Figs. 6.24 y 6.25). Nuevamente, las señales asignadas a las especies formiato monodentado fueron sincrónicas a la producción de CO<sub>2</sub>. Asimismo, el comportamiento de la zona de OHs es similar al

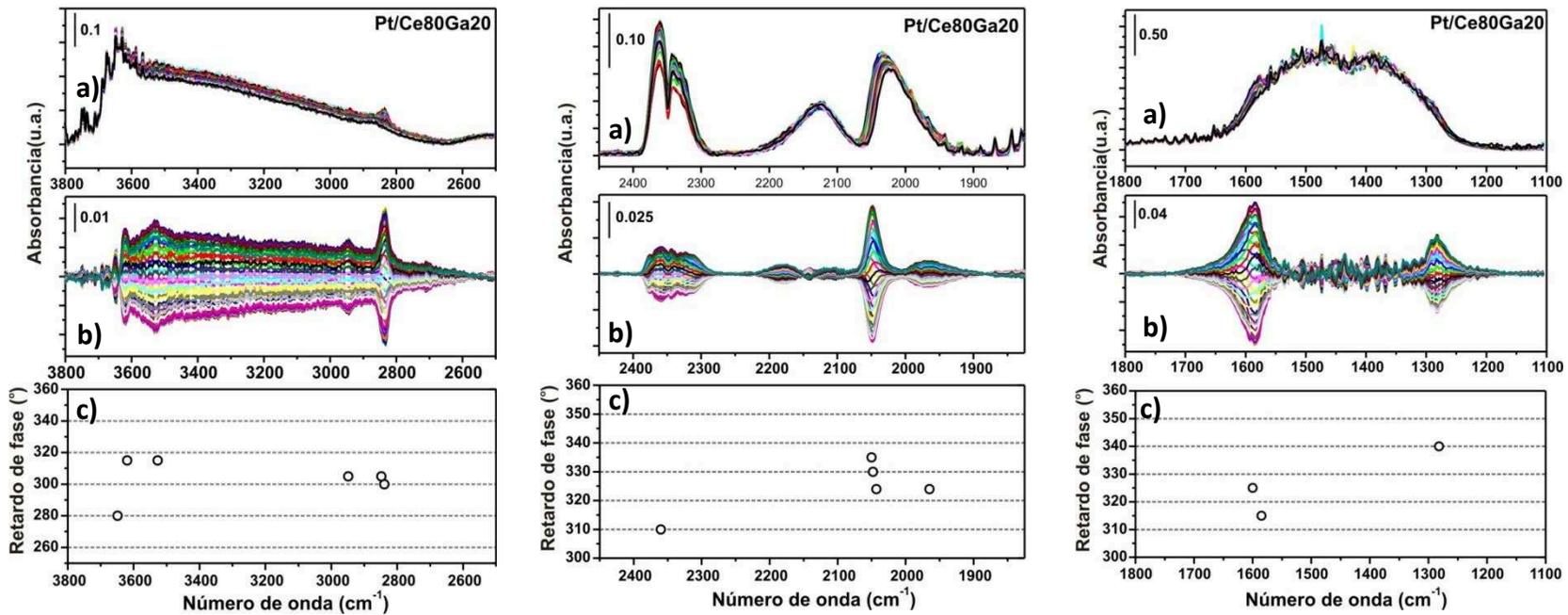


**Figura 6.23.** a) Espectros de DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1-He ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $523\text{ K}$ ,  $\omega=4.2\text{ mHz}$ ), sobre el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, b) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y c) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.

registrado en los correspondientes catalizadores soportados en  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}_80\text{Ga}_{20}$ . También se observa que la banda de  $\text{Ce}^{3+}$  no es afectada por la modulación de reactivos. Sin embargo, podemos remarcar algunas diferencias significativas. Por un lado, en el  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ , no se observan cambios en los grupos carbonato monodentado como fuera observado en  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ . Se registra adicionalmente la variación de un par de bandas anchas centradas en aproximadamente  $1700$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas por el momento no han podido ser asignadas definitivamente, pero por su posición podrían corresponder a especies carboxilato. Por otra parte, la principal diferencia entre las fases metálicas se encuentra en la zona del estiramiento  $\nu(\text{CO})$ . Contrariamente a lo observado en los catalizadores de Au donde no se detectaron señales de especies  $\text{CO-Au}$ , en el caso de los catalizadores de Pt en los espectros en dominio de tiempo se registró un alto cubrimiento de especies de CO adsorbidas sobre el metal. Esto se observa en ambos catalizadores de platino. No obstante, en los espectros resueltos en la fase se observa que la mayor parte de estas bandas no son afectadas por la modulación (Figuras 6.24 y 6.25). En el caso del  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ , las señales que varían en el dominio de fase se encuentran a  $2050\text{ cm}^{-1}$  y una pequeña variación a  $1922\text{ cm}^{-1}$  (Figura 6.24 b), mientras que en el  $\text{Pt}/\text{Ce}_80\text{Ga}_{20}$  las señales están posicionadas a  $2047$  y  $1965\text{ cm}^{-1}$  (Figura 6.25 b). Estas bandas fueron asignadas a especies Pt-CO en sitios de baja coordinación en partículas de mayores y menores a  $1.5\text{ nm}$ , respectivamente (ver Capítulo 3). La variación de estas señales puede deberse a la adsorción y desorción de estas especies al intercambiar la mezcla M1 por He, mientras que el resto de las especies están fuertemente adsorbidas en las partículas de Pt. La energía de adsorción media de CO sobre platino fue estimada por Bianchi y colaboradores en  $206\text{ kJ/mol}$  ( $\theta=0$ ) y  $115\text{ kJ/mol}$  ( $\theta=1$ ) [50].



**Figura 6.24.** a) Espectros de DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1-He (100cm<sup>3</sup>/min, 523 K,  $\omega$ =4.2 mHz), sobre el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub>, b) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y c) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.



**Figura 6.25.** a) Espectros de DRIFT en el dominio de tiempo durante un ciclo de MES, M1-He ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $523\text{ K}$ ,  $\omega=4.2\text{ mHz}$ ), sobre el catalizador Pt/Ce80Ga20, b) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD, y c) retardo de fase ( $\varphi$ ) para las bandas seleccionadas.

#### 6.4 Discusión

Los resultados obtenidos siguiendo la evolución temporal de las señales IR durante la exposición isotérmica a 523 K a una corriente de CO sobre los catalizadores mostraron que se forman grupos carbonatos superficiales, CO adsorbido sobre los sitios metálicos y especies formiatos a partir de la reacción superficial de CO con grupos OH del soporte. En particular se hallaron diferencias significativas en la distribución de estos sitios OH entre los soportes de ceria pura y los dopados con galio, y en cuanto su reactividad para formar HCOO. Los grupos OH<sub>b</sub> (3500 cm<sup>-1</sup>) que solamente están presentes en los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> pura y las evoluciones de las bandas indican que producen formiatos más rápidamente y en mayor cantidad a partir de estos tipos de grupos oxidrilos (Figuras 6.1 y 6.3). En el caso de aquellos catalizadores soportados sobre óxidos mixtos las especies OH<sub>b</sub> no fueron detectadas y la producción de los formiatos ocurre a través de las especies OH(II-A) y/o OH(II-B), a una velocidad más lenta y en menor cantidad (Figuras 6.2 y 6.4).

En el mismo sentido se realizaron experiencias de TPSR-CO sobre el conjunto de catalizadores explorados y sobre los soportes sin metal. Estos resultados, resumidos en la Figura 6.10, muestran claras diferencias en la formación y estabilidad de los grupos formiatos. Así, en el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>, las especies formiato se forman en mayor concentración y a menor temperatura que en su equivalente de Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. También las concentraciones de formiatos siguen el orden Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. Más aún, si compramos el efecto de los metales, se observa que el oro es más eficiente en la formación de formiatos que el platino. La confrontación de estos resultados con los soportes solos permite remarcar el rol del metal en la activación del CO para la posterior formación de grupos formiatos. Adicionalmente, el orden de reactividad de los grupos formiatos en la serie de catalizadores fue: AuCeO<sub>2</sub>>Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>>Pt/CeO<sub>2</sub>~Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, el cual es similar al hallado para la actividad catalítica reportada en el Capítulo 4. Estos resultados sugieren

---

que el CO es transformado a grupos formiatos en la superficie de los catalizadores y que los mismos pueden ser intermediarios importantes en el mecanismo de la reacción de WGS. No obstante estos resultados fueron obtenidos sin la presencia de agua, lo cual puede modificar drásticamente la reactividad de estas especies superficiales, tal como ha sido reportado en el literatura [23-31].

Así, se realizaron medidas mediante DRIFT en condiciones de operación de la reacción WGS en estado estacionario empleando la mezcla M1 compuesta por 1%CO + 2%H<sub>2</sub>O en el rango de temperaturas de 373 hasta 623 K. Los resultados mostraron que los grupos formiatos son formados al ingresar la mezcla de reacción desde la menor temperatura empleada en cada sistema. En el caso de ambos catalizadores soportados en ceria pura, Au y Pt, la concentración de formiatos decrece monótonicamente al aumentar la temperatura de reacción. Para los catalizadores soportados en Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> se registró un leve aumento de la concentración de formiatos al incrementar la temperatura y luego un decaimiento de la concentración de dichas especies superficiales. Similarmente a lo registrado en ausencia de agua, la concentración de grupos formiatos fue significativamente menor en los catalizadores con galio. Estos resultados muestran que la presencia de agua favorece tanto la formación como la descomposición de los grupos formiatos.

La formación de especies formiatos a partir de la reacción de CO con especies OH superficiales en el contexto de la reacción de WGS ha sido estudiada por varios grupos, en particular para catalizadores soportados en ceria. Shido e Iwasawa observaron mediante espectroscopia IR que al exponer una muestra de Rh/CeO<sub>2</sub> previamente cubierta con especies OD, se desarrollaron bandas atribuidas a las especies formiato bidentado [23]. Los autores observaron además, una disminución en las especies OD terminales, y por lo tanto concluyeron que los formiato superficiales son producidos a partir de la reacción del CO con estas especies. El grupo de Jacobs y colaboradores mostraron que la adsorción de CO sobre un catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> a 623 K genera especies formiato [24]. Resultados similares fueron

---

planteados para un catalizador de 1%Au/CeO<sub>2</sub> preparado mediante DP de la sal HAuCl<sub>4</sub> utilizando (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente precipitante [25]. Behm y colaboradores estudiaron la adsorción de CO (200-1000 ppm CO) a 453 K mediante DRIFTS sobre un catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, previamente reducido en H<sub>2</sub> a 473 K, y registraron la formación de CO adsorbido sobre Au y de especies formiato acompañada por el consumo de especies OH puenteadas a 3646 cm<sup>-1</sup>[31].

El aumento de la velocidad de descomposición de formiatos en presencia de agua ha sido utilizado por varios autores como un argumento para sostener que tales especies carbonaceas son los intermediarios claves en el mecanismo de la WGS. Shido e Iwasawa encontraron mediante estudios de TPD (con detección por MS) del catalizador Rh/CeO<sub>2</sub> previamente expuesto a CO a 373 K en presencia o ausencia de agua co-adsorbida, que la descomposición de formiato fue principalmente a OH y CO, mientras que en presencia de agua la descomposición fue 100% hacia los productos de la WGS (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) [23]. La velocidad de descomposición de formiatos fue directamente relacionada por ellos con la velocidad de reacción de WGS.

No obstante, el rol de los grupos formiato en la reacción de WGS ha sido recientemente cuestionado por Burch y Meunier [41]. Los resultados presentados por este grupo empleando una combinación de DRIFTS-SSITKA-MS en catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/Ce(La)O<sub>2</sub> y Au/CeZrO<sub>2</sub> mostraron que los grupos formiato superficiales pueden intercambiarse a la misma velocidad que el CO<sub>2</sub> en producido en la fase gas, pero que sólo dan cuenta de entre el 10 y 20% del CO<sub>2</sub> producido, lo cual indicaría que las especies formiato son intermediarios en una ruta minoritaria de la reacción [51,52]. No obstante, en su reciente revisión de los resultados presentados a favor y en contra de la ruta de formiatos, estos autores reconocen que no existen actualmente evidencias concluyentes que permitan desestimar la importancia de estos intermediarios en diferentes catalizadores y condiciones de reacción [41]. Empleando cálculos teóricos por DFT de las etapas de

reacción de WGS sobre un clúster de Au soportado sobre CeO<sub>2</sub>(111) propusieron un mecanismo en el cual el intermediario clave es una especie carboxilato [33]. Este intermediario no ha sido observado experimentalmente. Sin embargo, este grupo también ha sugerido que pueden coexistir diferentes grupos formiato como intermediarios clave, por ejemplo con diferente coordinación superficial, que posean reactividades diferentes, e.g. formiatos lentos vs. formiatos rápidos [52]. La identificación y reactividad diferenciada de diferentes grupos formiato ha sido estudiado en profundidad en por nuestro grupo INTEC sobre óxido de galio empleando espectroscopia infrarroja in situ a alta y baja presión en la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, y experimentos de c-MES de la reacción reversa de WGS, en combinación con cálculos teóricos por DFT. Se ha demostrado que los grupos formiato monodentado son intermediarios de esta reacción mientras que los grupos formiato bidentado y puenteado son espectadores [45,53,54].

Así, los estudios reportados en este capítulo empleando la metodología de c-MES combinada con el análisis de los espectros con el algoritmo de PSD, permite obtener información más detallada sobre la reactividad de los distintos intermediario que los espectros bajo estado estacionario. De esta forma, los cambios de flujo entre M1 y He permiten sugerir que la mayor parte de los grupos carbonatos son espectadores de la reacción de WGS y sólo en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> se observó que algunos grupos asignados como carbonato monodentado podrían participar de la misma. Quizás la revelación más clara de esta metodología c-MES ha sido la posibilitar la separación de las bandas de los grupos formiato en la zona de los modos COO+CO<sub>3</sub>, permitiendo asignar esas bandas a especies formiato monodentado como las que realmente participan de la reacción. Esta es una ventaja significativa de la metodología c-MES-PSD en comparación con los experimentos de DRIFT-SSITKA donde los pequeños desplazamiento de banda al intercambiar <sup>12</sup>C por <sup>13</sup>C en la zona de los modos COO, saturada por señales de grupos (bi)carbonato, hace prácticamente imposible el seguimiento de estas señales durante el transiente isotópico

[51,52,55]. Más aún, la evolución de las intensidades de las señales seleccionadas en los espectros resueltos en fase sugiere que las especies formiatos están en fase con la producción en la fase gas de  $\text{CO}_2$ , sustentando la participación de estas especies  $\text{m-HCOO}$  como intermediarios de la reacción.

Por otra parte, los espectros resueltos en fase indican que la mayor parte de los grupos OH superficiales son espectadores y sólo una cantidad minoritaria puede ser considerada como intermediaria de la reacción. En este caso, es posible además diferenciar bajo condiciones de reacción entre los tipos de OH que participan de la reacción en los catalizadores. En los catalizadores soportados en ceria pura, a pesar de la complejidad de los espectros en esta zona es posible identificar nuevamente la participación de los grupos  $\text{OH}_b$ . En cambio en el soporte mixto, y en concordancia con los resultados de DRIFT isotérmico y TPSR-CO, los grupos  $\text{OH}_b$  no están presentes y se observa la variación de los grupos OH tipo II. El hecho de que sólo una parte minoritaria de los OH superficiales participen de la reacción apunta a la hipótesis de que la reacción ocurre el perímetro o la zona cercana a las partículas metálicas. Esto se discute en detalle más adelante.

Luego los resultados de c-MES también remarcan las diferencias en los cubrimientos superficiales de las partículas metálicas por parte del reactivo CO. En el caso de los catalizadores de oro, a 523 K, el cubrimiento es despreciable, mientras que en los catalizadores de platino, la mayor parte del metal está cubierta por CO.

Así, los resultados obtenidos en este capítulo pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

- (i) La formación de grupos carbonatos unidos a los soportes a partir de la adsorción de CO es asistida por las partículas de Au o Pt, siendo estos grupos mayoritariamente espectadores de la reacción.
- (ii) No se observa variación en el estado redox del soporte durante los experimentos de c-MES, indicando que el mecanismo redox no es significativo a

esta temperatura, en concordancia con las conclusiones obtenidas en el Capítulo 5.

- (iii) Sólo algunos grupos OH reaccionan para dar formiatos, en particular los más reactivos son los OH<sub>b</sub> presentes en el soporte CeO<sub>2</sub> y ausentes en el Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. La concentración de formiatos es hasta 5 veces superior en M/CeO<sub>2</sub> que en M/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>.
- (iv) Se forma mayor cantidad de grupos formiatos en presencia de agua a temperaturas más bajas, lo cual puede relacionarse con la mayor concentración superficial de grupos OH.
- (v) La reacción entre CO y OH para dar formiatos es facilitada por la presencia del metal, tanto oro como platino.
- (vi) Los grupos formiato monodentado son intermediarios de la reacción
- (vii) Las partículas de platino poseen altos cubrimientos de CO en condiciones de reacción, no así las de oro.

Burch [2] fue el primero en remarcar que todos los mecanismos propuestos en la literatura para los catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos basados en ceria tienen cierta validez en las condiciones experimentales en las cuales han sido propuestos, y es posible que sea más de un mecanismo el que esté aportando a la actividad hacia la reacción de WGS. Si bien esto le confiere complejidad a las interpretaciones, es probable que sea lo que más se acerque a la realidad, es decir, más de un mecanismo operando simultáneamente con diferentes pesos de acuerdo a las condiciones experimentales bajo las cuales se evalúa un dado catalizador o familia de catalizadores.

De esta forma se puede escribir que:

$$r_{\text{WGS}} = r_{\text{M}} + r_{\text{redox}} + r_{\text{HCOO}} + r_{\text{carb}} + r_{\text{carbox}} \quad \text{Ec. 6.1}$$

donde,  $r_{\text{WGS}}$  es la velocidad de la reacción global de WGS,  $r_{\text{M}}$  es la velocidad de reacción de WGS mediante el mecanismo en la partícula metálica,  $r_{\text{redox}}$  es la velocidad de reacción

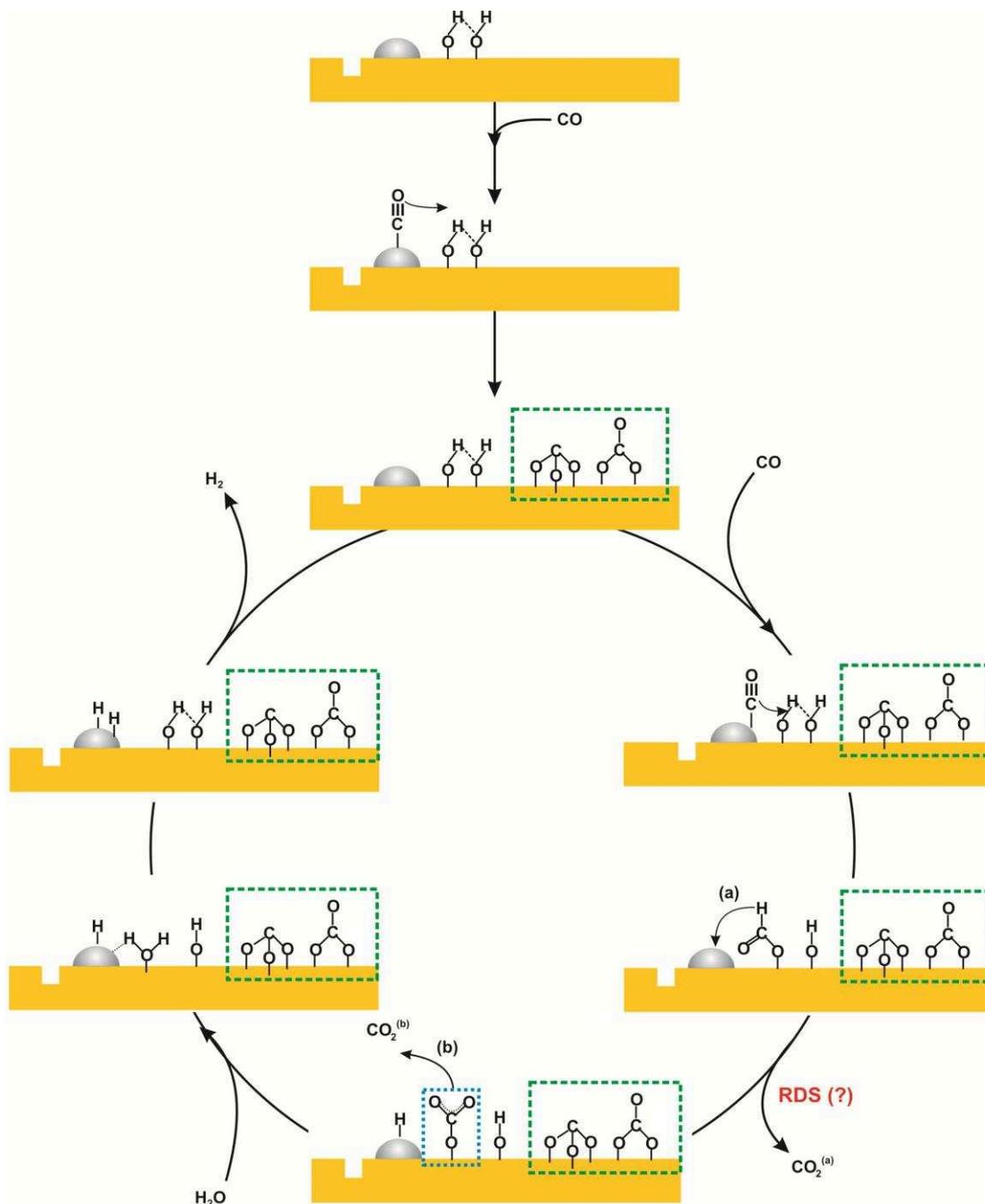
mediante el mecanismo redox, y  $r_{\text{HCOO}}$ ,  $r_{\text{carb}}$  y  $r_{\text{carbox}}$  son las velocidades de reacción mediante un mecanismo asociativos con intermediario formiato, carbonato y carboxilato, respectivamente.

En los catalizadores de Au y Pt soportado sobre sobre óxidos no-reducibles, también se ha observado actividad para la reacción de WGS [32,56]. Vignatti et al. estudiaron la WGS mediante DRIFTS in situ (5%CO + 10%H<sub>2</sub>O, 60 mol/min, 50 mg catalizador) sobre en Pt/SiO<sub>2</sub> (soporte inerte) y observaron la formación de especies CO adsorbidas linealmente sobre Pt, así como la formación de CO<sub>2</sub> siendo mayor al aumentar la temperatura [32]. Sin embargo, la velocidad de reacción de WGS solo sobre las partículas metálicas se ha reportado hasta 20 órdenes de magnitud menor que cuando participa el soporte, por ejemplo empleando soportes reducibles como CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2,32,56,57]. Así, las evidencias experimentales reportadas en la literatura apuntan principalmente a mecanismos bifuncionales donde participan tanto sitios de las partículas metálicas como de los soportes oxídicos.

En cuanto al mecanismo redox, en general se ha postulado como dominante a temperaturas mayores a 573 K [2]. Como hemos apuntado antes, las experiencias de c-MES mostraron la presencia de la señal de Ce<sup>3+</sup> durante la reacción e indican que la ceria se encuentra reducida durante la reacción, como fuera detallado también por los experimentos XRD in situ en el Capítulo 5. No obstante, esta banda no es afectada por el estímulo aplicado en c-MES. En otras palabras, bajo nuestras condiciones experimentales, no se detecta la participación de la cupla redox Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup> en la reacción. Aunque es posible que los sitios cus-Ce<sup>3+</sup> provean sitios que formen/estabilicen intermediarios superficiales o faciliten su difusión, pero que no constituyan etapas limitantes de la misma. El rol específico de las vacancias del soporte en el ciclo catalítico no resulta claro en este punto y mayores estudios son necesarios para profundizar en el mismo.

Finalmente, todos los resultados recolectados apuntan a que el mecanismo asociativo es el predominante en estos sistemas catalíticos y en las condiciones probadas.

Así, sobre la base de estas observaciones es posible postular el siguiente mecanismo de reacción mostrado esquemáticamente en la Figura 6.26. En este modelo, el CO se adsorbe sobre sitios de la partícula metálica (M-CO), donde es “activado”, y puede reaccionar con un



**Figura 6.26.** Mecanismo propuesto para la reacción de WGS sobre los catalizadores de Au y Pt. (a) descomposición directa de los formiatos superficiales a  $CO_2$ , (b) descomposición de los formiatos a carbonato monodentado (recuadro azul), los cuales posteriormente se descomponen a  $CO_2$ . Los recuadros en color verde representan algunas especies espectadoras. Los huecos en el soporte representan vacancias de oxígeno. [etapa limitante de la velocidad de reacción – *rate determining step* (RDS)].

grupo OH del soporte formado grupos formiato monodentado. Asimismo, el CO puede adsorberse sobre el soporte dando origen a especies carbonato, las cuales mayoritariamente no participan de la reacción en este punto. La reacción entre especies M-CO en el perímetro de la partícula metálica está favorecida con los grupos OH<sub>b</sub> que son más abundante en el soporte CeO<sub>2</sub>, lo cual explica la mayor concentración de los mismo en este óxido a diferencia del que se encuentra dopado con galio. Siguiendo el ciclo catalítico, los grupos formiato unidos al soporte pueden descomponerse asistidos por los sitios metálicos, Au o Pt, quedando por un lado un M-H, y liberando CO<sub>2</sub> por el otro. Esta última etapa podría incluir la formación de grupos carbonato monodentado (tal como se observó en el catalizador más activo Au/CeO<sub>2</sub>) como paso previo a la desorción. La descomposición de formiato a carbonato monodentado y CO<sub>2</sub> gas ha sido postulada sobre catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> [24-30] y Rh/CeO<sub>2</sub> [23]. Asimismo, en los espectros resueltos en fase (c-MES) del catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> se registró la variación de un par de bandas anchas centradas en aproximadamente 1700 y 1200 cm<sup>-1</sup>, cuya asignación no es definitiva pero podrían corresponder a especies carboxilato. Estas especies podrían ser también un precursor del CO<sub>2</sub> previo a su desorción a la fase gas, aunque no resulta claro al momento.

Finalmente, la molécula de agua se puede adsorber disociativamente en sitios *cus*- (coordinativamente insaturados) de soporte regenerando el OH inicial y el otro átomo de hidrógeno es liberado reacciona en la partícula metálica generando H<sub>2</sub> gas. Ahora, es oportuno discutir algunos detalles del mecanismo planteado.

Como ya se mencionó, varios grupos han reportado e investigado en profundidad la formación de grupos formiatos a partir de la adsorción (activación) de CO sobre las partículas metálicas y su subsecuente reacción con grupos OH del soporte [31], habida cuenta que la inserción directa (sin la participación del M-CO) está fuertemente inhibida [2], como lo revelan también los resultados presentados aquí. Se ha propuesto que esta etapa puede ocurrir en la interface metal/soporte [31]. No obstante, también es posible que el CO

pueda difundir desde el metal a la superficie del soporte, *spillover*, reaccionado luego con los OH en una zona de reacción en el entorno de las partículas metálicas. Cies et al. [58] reportaron que en catalizadores de Au/CeZrO<sub>2</sub> la capacidad de quimisorber CO en forma de carbonatos sobre el soporte a 308 K es hasta cinco veces superior que la del soporte sin metal. Estos autores emplearon un modelo semiempírico para estimar que el CO difunde hasta una distancia de aproximadamente 2 nm desde las partículas de oro.

La hipótesis de movilidad superficial de especies intermediarias, y de una “zona de reacción” centrada en las partículas metálicas y extendida sobre el soporte, ha sido propuesta por el grupo de Davis empleando una serie de catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> con cargas entre 0.5-2.5% p/p de Pt y con tamaño de partícula en el rango de 1-2nm [30]. La distinta velocidad de descomposición de las especies formiato en función de la carga metálica fue explicada en base a la movilidad de las especies formiato superficiales hacia la interfaz metal-soporte para descomponerse. Estos autores proponen que existe una zona de reacción rápida cercana a las partículas metálica (RRZ), una zona intermedia donde las especies formiato tienen que difundir hacia el metal para reaccionar (SDZ), y una zona donde las especies formiato están atrapadas y no pueden difundir hacia el metal porque están muy lejanas a la partícula (SIZ). Por lo tanto en el caso donde la carga metálica es baja, la superficie del catalizador está compuesta por las 3 zonas de reacción, mientras que si la carga es lo suficientemente elevada, solo se presenta la RRZ, y por lo tanto todos los formiatos superficiales son reactivos y se descomponen rápidamente. En un caso intermedio, donde solo existe las zonas RRZ y SDZ, todos los formiatos reaccionan sin embargo los que reaccionan en el RRZ son más rápidos.

Los datos reportados en este capítulo indican que el CO puede difundir desde las partículas metálicas al soporte formando mayor cantidad de carbonatos que cuando el soporte no tiene metal. También se probó que la formación de formiatos es asistida por la presencia del metal. Los resultados de c-MES también evidenciaron que solo una parte de

los OH participan de la reacción, los cuales pueden sugerirse que se encuentran en la cercanía de las partículas metálicas. En conclusión, es posible que los grupos formiatos se formen en la interfaz metal/soporte, como así también mediante un efecto remoto en una zona de reacción sobre el soporte alrededor de las partículas metálicas.

El grupo de Davis también observó un efecto isotópico normal al emplear D<sub>2</sub>O vs. H<sub>2</sub>O en medidas de WGS sobre un catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> y que la velocidad de descomposición de especies HCOO vs. DCOO también mostró dicho efecto [59]. Sobre la base de estos resultados, estos autores postularon la ruptura del enlace C-H de grupos formiato como la etapa determinante de la velocidad de reacción de la WGS.

Si contrastamos esta hipótesis con los resultados aquí presentados, podemos observar nuevamente que los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> poseen mayores cubrimientos superficiales de especies formiato que sus congéneres soportados en Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, lo cual está en acuerdo con la mayor reactividad observada, ya que como se explicita en la ecuación 6.1 la velocidad de reacción sería proporcional a la concentración de estas especies:

$$R_{WGS} = r_{RDS} = k \cdot \theta_{HCOO} \cdot \theta_M \quad \text{Ec. 6.2}$$

donde, k representa la constante cinética,  $\theta_{HCOO}$  representa el cubrimiento de especies formiato unidas al soporte y  $\theta_M$  representa la fracción de sitios metálicos libres.

Más aún, si comparamos los catalizadores de platino y oro con soportes similares podemos notar que la estabilidad de los formiatos es mayor en los de platino que en los de oro. Eso podría explicarse si se tiene en cuenta que las partículas de platino siempre presentan cubrimientos altos de monóxido de carbono, por lo cual la concentración de sitios metálicos libres ( $\theta_M$ ) capaces de alojar el átomo de H saliente (ver Figura 6.26) es menor en platino que en oro.

Igualmente es posible que los grupos formiato formados a una cierta distancia de las partículas metálicas, como se discutió anteriormente, puedan difundir superficialmente

hasta la partícula donde se produce la ruptura del enlace C-H, tal como ha sido propuesto por otros autores en catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> [30,31], con lo cual el valor de  $\theta_{\text{HCOO}}$  no necesariamente representa solo al área del perímetro de la partícula metálica.

Finalmente, en los estudios de WGS in situ mediante DRIFTS presentados aquí, se registró una mayor concentración de carbonato sobre los catalizadores soportados en Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> que en los soportados en CeO<sub>2</sub>. Este orden es inverso al observado sobre los soportes sin metal: la concentración y estabilidad de grupos bicarbonatos/carbonatos fue reportada como inversamente proporcional al contenido de galio en óxidos mixtos Ce<sub>x</sub>GaO<sub>2-x</sub> (con x entre 0 y 0.5) [44]. El mayor cubrimiento logrado en los catalizadores soportados en Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> puede, a su vez, inhibir en cierto grado la reacción de WGS en estos materiales explicando parte de la menor actividad catalítica observada. Por el momento no se cuenta con una explicación por la cual los soportes mixtos forman más carbonatos que la ceria pura.

## 6.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de la combinación de diferentes metodologías empleando espectroscopia infrarroja permitieron obtener información detallada sobre el rol de las especies superficiales involucradas en el mecanismo de WGS sobre los catalizadores objetos de esta tesis.

A partir de estos resultados se postula un mecanismo de reacción del tipo asociativo en el cual se sugiere que el intermediario clave es la especie formiato monodentado formada a partir de la reacción entre CO adsorbido inicialmente sobre sitios metálicos, Au o Pt, y grupos OH de la superficie del soporte. A su vez, y en acuerdo con mecanismos propuestos por otros autores, es posible que la etapa determinante de la velocidad de reacción sea la ruptura del enlace C-H de estos grupos formiato monodentado en la interface metal/soporte.

Este mecanismo permite explicar las diferentes actividades catalíticas observadas en

la serie de catalizadores de platino y oro soportados sobre ceria y ceria dopada con galio. Así, la ausencia de grupos oxidrilos con puente hidrógeno en los catalizadores de cerio-galio llevó a obtener menores cubrimientos superficiales de grupos formiatos, lo que podría explicar la menor actividad registrada en estos catalizadores comparados con los de ceria pura. Por otra parte, en el mecanismo propuesto la etapa de descomposición de las especies formiatos requiere de sitios metálicos libres para abstraer el átomo de hidrógeno saliente. En los catalizadores de platino el alto cubrimiento de monóxido de carbono sobre estos sitios metálicos puede estar inhibiendo esta etapa, llevando a una menor actividad global de WGS respecto de los catalizadores de Au. Adicionalmente, los resultados indican que la mayor parte los grupos carbonato son espectadores de la reacción, siendo la concentración de estas especies siempre mayor en los catalizadores soportados en óxido de cerio-galio, pudiendo ejercer también un efecto inhibitorio de la reacción de WGS.

## 6.6 Referencias

1. G.C. Bond, C. Louis y D.T. Thompson, *Catalysis by Gold* (Catalytic Science Series, Vol. 6, World Scientific Publishing, London, 2006).
2. R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 5483-5500.
3. M. Haruta, *Gold Bull.* 37 (2004) 27-36.
4. M. Haruta, T Kobayashi, H Sano, N.Yamada, *Chem. Lett.*, (1987) 405-408.
5. M. Haruta, N.Yamada, T Kobayashi, S. Ijima, *J. Catal.*, 115 (1989) 301-309.
6. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet, B. Deimon, *J. Catal.*, 144 (1993) 175-192.
7. M. Haruta, *Catal. Today*, 36 (1997) 153-166.
8. G. J. Hutchings, *Gold Bull.*, 29 (1996) 123-130.
9. D. C. Grenoble, M. M. Estadt, *J. Catal.*, 67 (1981) 90-102.
10. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.*, 158 (1996) 354-355.

11. D. Yreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today*, 72 (2002) 51-57.
12. F. Boccuzzi, A. Chiorion, M. Manzoli, D. Yreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Idakiev, *Catal. Today*, 75 (2002) 169-175.
13. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.*, 4 (2003) 215-221.
14. H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A Gen*, 291 (2005) 179-187.
15. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D. I. Kondarides, *Chem. Eng. Journal*, 134 (1-2) (2007) 16-22.
16. A. Goguet, F.C. Meunier, J.P Breen, R. Burch, M. I. Petch, A. F. Ghenciu, *J. Catal.*, 226 (2004) 382-396.
17. G. Germani, Y. Schuurman, *AICh.E. J.*, 52(5) (2006) 1806-1813.
18. P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *J. Catal.*, 225 (2004) 327-336.
19. O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, *Catal. Today*, 137 (2008) 29-35.
20. P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *Catal. Today*, 112 (2006) 49-52.
21. A. M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, M. A. Fraga, *Appl. Catal. B Env.*, 93 (2010) 250.
22. I. D. González, R. M. Navarro, M. C. A. Galvan, F. Rosa, J. L. G. Fierro, *Catal. Comm.*, 9(8) (2008) 1759-1765.
23. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 141 (1993) 71-81.
24. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B. H. Davis, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10398-10403.
25. G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 262 (2004) 177-187.
26. G. Jacobs, A.C. Crawford, B.H. Davis, *Catal. Lett.*, 100 (2005) 147-152.
27. G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Appl. Catal. A*

- Gen., 269 (2004) 63-73.
28. G. Jacobs, U. M. Graham, E. Chenu, P. M. Patterson, A. Dozier, B. H. Davis, *J. Catal.*, 229 (2005) 499-512.
29. G. Jacobs, S. Ricote, U. M. Graham, P. M. Patterson, B. H. Davis, *Catal. Today*, 106 (2005) 259-264.
30. G. Jacobs, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 333 (2007) 192–201.
31. R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *J. Catal.*, 244 (2006) 137–152.
32. C. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguía, T.F. Garetto, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35 (2010) 7302–7312.
33. Y. Chen, H. Wang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, *Faraday Discuss.*, 152 (2011), 121–133.
34. P. Liu, J.A. Rodríguez, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164705-164708.
35. J.A. Rodríguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1329-1332.
36. Z.-P. Liu, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 196102, 1-4.
37. A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 1402-1414.
38. J.A. Rodríguez, S. Ma, P. Liu, J. Evans, M. Pérez, *Science*, 318 (2007) 1757-1760.
39. D. Tibiletti, A. Goguet, F. C. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, *Chem. Commun.*, 10 (2004) 1636-1637.
40. A. Goguet, F. C. Meunier, D. Tibiletti, J. P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem.*, 108 (2004) 20240-20246.
41. R. Burch, A. Goguet, F. C. Meunier, *Appl. Catal. A Gen.*, 409– 410 (2011) 3-12.
42. A. Badri, C. Binet, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 4669-4673.
43. C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catal. Today*, 50 (1999) 207-225.
44. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J. M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal.*

- Today, 180 (2012) 9-18.
45. M. Calatayud, S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 1397–1405.
46. M. Mihaylov, B. C. Gates, J. C. Fierro-Gonzalez, K. Hadjiivanov, y H. Knözinger, *Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2548-2556.
47. G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7 (1982) 89–126.
48. K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 3ra ed. Wiley-Interscienci, New York, 1987.
49. S. Derrouiche, P. Gravejat, y D. Bianchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004), 13010-13015.
50. A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *J. Catal.* 196, (2000) 115–125.
51. F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.*, 252 (2007) 18-22.
52. F.C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M.Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 247 (2007) 277-287.
53. S.E. Collins, J.J. Delgado, C. Mira, J.J. Calvino, S. Bernal, D.L. Chiavassa, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.*, 292 (2012) 90–98.
54. A. Aguirre, S.E. Collins, Selective detection of reaction intermediates using concentration-modulation excitation DRIFT spectroscopy, *Catal. Today* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.020>.
55. F. C. Meunier, *Catal. Today*, 155 (2010) 164-171.
56. M., Shekhar, J. Wang, W. S. Lee, W. D. Williams, S. M. Kim, E. A. Stach, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012), 4700–4708.
57. D. Andreeva, *Gold Bull.*, 35 (2002) 82-88.
58. J. M. Cies, J. J. Delgado, M. López-Haro, R. Pilasombat, J. A. Pérez-Omil, S. Trasobares, S. Bernal, J. J. Calvino, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 9536-9443.
59. G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Appl. Catal. A*

- Gen., 269 (2004) 63-73.
60. Y. Chen, J. Cheng, P. Hu, H. F. Wang, *Surf. Sci.*, 602 (2008) 2828–2834.
61. M. Lopez-Haro, J. J. Delgado, J. M. Cies, E. del Rio, S. Bernal, R. Burch, M. A. Cauqui, S. Trasobares, J. A. Perez-Omil, P. Bayle-Guillemaud, J. J. Calvino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 1981 – 1985.
62. C.M.Y. Yeung, F. Meunier, R. Burch, D. Thompsett, S.C. Tsang, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8540-8543.
63. C. H. Kim, L. T. Thompson, *J. Catal.*, 230 (2005) 66-74.
64. Qi Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Env.*, 56 (2005) 57-68.
65. D. Duprez, *Catal. Today*, 112 (2006) 17-22.