

Capítulo 3

Síntesis y caracterización de los catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos mixtos de cerio-galio

3.1 Introducción

En el Capítulo 2 se mostró que mediante el dopaje de la ceria con Ga se logra obtener óxidos mixtos con propiedades redox notablemente mejoradas. Además, en un trabajo previo de nuestro grupo en INTEC se reportó que las propiedades ácido-base de la ceria pueden ser moduladas también por la incorporación de galio [1]. En ese trabajo se muestra que es posible reducir la basicidad superficial de la ceria, un aspecto que es deseable si efectivamente la formación de (bi)carbonatos posee un efecto detrimental sobre la estabilidad de los catalizadores frente a la reacción de WGS, aspecto que fuera ya explicitado en la Introducción de esta tesis [2-4]. Así, el control de estas propiedades del soporte aparece como deseable a la hora de incorporar la función metálica sobre estos óxidos.

Sin embargo, para obtener catalizadores activos y estables para la reacción de interés, es necesario que las partículas metálicas estén altamente dispersas y ancladas sobre los soportes. En el caso particular de los catalizadores de Au, las nanopartículas deben ser menores a 5nm para que sean activas [5,6]. Como se ha mencionado en el Capítulo de Introducción, el método de preparación es crítico para obtener las nanopartículas de oro lo suficientemente pequeñas. Los métodos tradicionales, como el intercambio iónico y la impregnación, no han tenido mucho éxito en ese sentido [5]. Hay dos técnicas que, en particular, han sido ampliamente utilizadas y han arrojado resultados más prometedores: (i) coprecipitación y (ii) depósito-precipitación (DP). No obstante en el método de coprecipitación una fracción de las partículas de Au quedan encapsuladas por el soporte, mientras que en el de DP las nanopartículas de Au residen sobre el soporte. Así, en el método de DP, el precursor del metal se añade a una suspensión acuosa del soporte y, posteriormente, se precipita como un hidróxido elevando el pH. La superficie del soporte actúa como un agente de nucleación y, si se realiza adecuadamente, este método conduce a la mayor parte del precursor activo unido al soporte. El factor clave de este método de

preparación es la prevención de la precipitación fuera de la superficie del soporte. El método de depósito-precipitación desarrollado por Geus et al. [7,8] utilizando urea como base precipitante, permite la generación gradual y homogénea de los hidroxilos en toda la solución por hidrólisis de la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$) y evita el incremento brusco y local del pH sorteando así la precipitación de hidróxido de metal en la solución.

Numerosos autores investigaron el efecto de la preparación sobre la dispersión y actividad de catalizadores basados en Au. Un trabajo destacable con respecto al estudio de la preparación de estos catalizadores de Au altamente dispersos es el de Zanella y colaboradores [9]. Estos autores hicieron un estudio sistemático de la preparación de catalizadores de Au/TiO₂ utilizando distintos métodos de preparación midiendo la dispersión de Au en los materiales utilizando HREM. Entre los métodos investigados se encuentran: (1) depósito-precipitación con urea (DPU), (2) adsorción aniónica (AA), (3) adsorción catiónica (CA), (4) depósito-precipitación con NaOH (DP con NaOH) desarrollado por Haruta [10] y (5) impregnación a humedad incipiente (IMP) con HAuCl₄ el cual fue el primer método propuesto para la preparación de los catalizadores de Au.

Así, Zanella y colaboradores mostraron que utilizando el método de DP con NaOH, desarrollado por el grupo de Haruta, se obtienen partículas de Au pequeñas, de aproximadamente 2 nm de diámetro [9]. Sin embargo, el rendimiento de este método fue siempre inferior al 100 %, alcanzándose como máximo una carga de Au de aproximadamente el 3 %p/p. Por otro lado, mediante la impregnación con HAuCl₄ se obtuvieron partículas con un diámetro de entre 3 y 5 nm, con una carga máxima de aproximadamente 1 %p/p de Au. En el caso de adsorción aniónica, las cargas de Au obtenidas por Zanella y colaboradores en una muestra de Au/TiO₂ fue siempre inferior a 1.5% p/p y el diámetro medio de partícula metálica fue de 4 nm. Por otro lado, mediante adsorción catiónica del complejo Au(en)₂³⁺ se obtuvieron partículas de oro pequeñas (2nm)

cuando el tiempo de contacto entre la solución y el soporte fue moderado (1h) y la carga de Au no excedió 2% p/p.

El método de depósito-precipitación con urea (DPU) mostró ser el más exitoso para la preparación de Au/TiO₂. Este método consiste en añadir TiO₂ a una solución acuosa de HAuCl₄ y urea, y luego calentar a 353 K agitando vigorosamente durante un determinado tiempo. Las ventajas de este método de preparación, el cual lo diferencia de los otros métodos estudiados por Zanella et al. [9], radican en que no solo se obtienen partículas de oro tan pequeñas como las obtenidas por DP con NaOH (aprox. 2nm) sino que además el rendimiento es aproximadamente 100 %, por lo que la carga de Au puede alcanzar valores mucho más altos. Así, para el soporte TiO₂ se obtuvieron valores tan altos como 8 %p/p. Más adelante Zanella y colaboradores investigaron en mayor detalle el mecanismo de DP con urea y concluyeron que todo el oro presente en solución se deposita sobre la superficie de TiO₂ como un precipitado de Au³⁺ que no es hidróxido de Au³⁺ sino un compuesto amorfo que contiene nitrógeno, oxígeno y carbono [11]. Los autores sugirieron que este compuesto se producía a partir de una reacción entre el precursor de oro y los productos de descomposición de la urea. Por otra parte, también probaron que el DPU es un método adecuado para la preparación de catalizadores de oro soportado sobre diversos óxidos con punto de carga cero carga (PZC) en el rango 6-8 (TiO₂, Al₂O₃, CeO₂), pero no para la sílice (PZC ~ 2).

Además del método de preparación, las condiciones del secado, pretratamiento térmico, así como el almacenamiento de los catalizadores de Au son relevantes a la hora de obtener catalizadores nanodispersos, activos para la reacción de WGS. Varios autores han informado, además, que los precursores de Au³⁺ y las partículas de oro metálicas son muy sensibles al aire y la luz ambiente [12-14]. Daté et al. [14] mostraron que el Au³⁺ soportado de una muestra Au/TiO₂ (preparado por DP-NaOH) podría reducirse por exposición a las condiciones ambientes (aire y luz natural) durante varios días. De hecho, ellos observaron un

cambio de color de una muestra Au/TiO₂, de gris a púrpura durante la exposición a condiciones ambientales, lo que indica la descomposición de los precursores Au³⁺ a Au⁰. Cabe señalar que la presencia de Au⁰ es fácil de detectar por simple observación ya que las nanopartículas de oro metálico dan como resultados muestras color malva, debido a la resonancia de plasmones a 550 nm. Zanella y colaboradores recomendaron el almacenamiento de las muestras secas en un desecador en la oscuridad y su reducción justo antes de su uso para la caracterización o evaluación catalítica [15]. Resultados similares pueden obtenerse a partir del almacenamiento de las muestras a 255 K. También se recomienda realizar la incorporación del oro sobre los soportes en la oscuridad para evitar fotoreducción de precursores Au³⁺.

Wu y colaboradores estudiaron el efecto de porcentaje de Au³⁺ en una muestra Au/TiO₂ (preparada mediante DP-NH₄OH) sobre su estabilidad durante el almacenamiento a temperatura ambiente variando la temperatura de secado y el tiempo de almacenamiento [16]. Ellos observaron que la reducción del Au³⁺ y la aglomeración de las partículas de Au metálicas fueron los principales motivos del deterioro de Au/TiO₂ durante su almacenamiento en un desecador. Los resultados de TPR con H₂, TEM y actividad para la oxidación de CO de Au/TiO₂ revelaron que sus muestras con altos porcentajes de Au³⁺ (> 90 %) fueron las más estables durante el almacenamiento en el desecador. El agua residual en las muestras de Au/TiO₂ frescas mostraron un efecto promocional sobre la reducción del oro y su aglomeración durante el almacenamiento. Asimismo se mostró que el secado lento a temperaturas moderadas (323 K, 24 h) conduce a las muestras con el mayor contenido de Au³⁺. En conclusión, resulta claro que para preservar la alta dispersión metálica en los catalizadores es fundamental maximizar el porcentaje de Au³⁺ y minimizar el agua residual en la muestras.

Para la mayoría de los métodos de preparación, el oro se encuentra en el estado de oxidación 3+ después del secado [11]. El tratamiento térmico utilizado para reducir Au³⁺ en

Au⁰ se puede realizar con cualquier gas (gases reductores tales como H₂ o gases oxidantes tales como el aire). Cuando el precursor de oro soportado se descompone en aire con el incremento de la temperatura (calcinación), se forma Au⁰ debido a la inestabilidad de Au₂O₃ [15]. En cuanto a la naturaleza del gas de tratamiento, Tsubota et al. [17] y Zanella et al. [15] mostraron que el tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno conduce a partículas de oro más pequeñas que en aire.

El tamaño de las partículas de oro también depende de la temperatura de calcinación. Por ejemplo, Haruta y colaboradores [17] mostraron que las partículas de oro en una muestra Au/TiO₂ preparadas por DP-NaOH, crecen cuando se aumenta la temperatura de calcinación. Iwasawa [18] mostró que la velocidad de calentamiento de calcinación altera significativamente el desempeño catalítico de los catalizadores de oro soportados en la oxidación de CO, y que bajas velocidades de calentamiento producen pequeñas partículas de oro. Zanella y colaboradores [15] reportaron que el tamaño de las partículas de Au aumenta con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, sin embargo el crecimiento no es drástico, especialmente en el caso del tratamiento con H₂. Estos últimos autores afirman que una vez que el oro se reduce totalmente a 423-473 K, el tamaño de partícula no aumenta drásticamente entre 473 y 773 K.

Se puede concluir entonces que el análisis de la bibliografía indica que una buena opción para preparar los catalizadores de Au soportados nanodispersos y estables durante su manipulación consiste en emplear el método de depósito-precipitación con urea como agente precipitante, seguido de un secado en vacío a 323 K durante 24 h y almacenamiento en ampollas color ámbar (cerradas al vacío) en un freezer que opera a 255 K.

En el caso de los catalizadores de Pt un método frecuentemente empleado en la literatura para su preparación es el de impregnación ya que arroja buenos valores de dispersión metálica. La formación de las partículas de Pt generalmente se lleva a cabo mediante tratamiento reductivos en atmósfera de H₂. La temperatura en este caso no es un

factor crítico ya que el Pt es más resistente a la sinterización que el Au. Por lo tanto temperaturas de reducción de 673 K son adecuadas para los pretratamientos de los catalizadores de Pt.

El objetivo de este capítulo es la caracterización estructural y morfológica, así como el estudio de las propiedades redox de los catalizadores de Au y de Pt soportados sobre óxidos mixtos de Ce dopados con Ga preparados mediante DPU (Au) e impregnación (Pt).

3.2 Experimental

3.2.1 Síntesis de los catalizadores de Au y Pt

Se prepararon catalizadores de Au y de Pt soportados sobre óxidos de cerio, de galio y mixto de cerio/galio (Ce₉₅Ga₀₅ y Ce₈₀Ga₂₀).

Para la incorporación de Au a los diferentes soportes (2 %p/p) se empleó el método de deposición-precipitación con urea (DPU) desarrollado por Zanella et al. [9]. Se dispersaron 10 g de soporte en 1000 ml de una solución 10^{-3} M de HAuCl₄ y 0.1 M de urea. La suspensión termostata a 353 K se agitó vigorosamente durante 16 h. El pH se monitoreó continuamente durante la preparación. Luego, el sólido se separó de la solución mediante centrifugado y se lavó 5 veces con agua en una relación 15 ml agua/g sólido seco. Por último, el material obtenido se secó en estufa de vacío a 323 K durante 24 h. Todas las preparaciones se realizaron en la oscuridad para prevenir la fotodescomposición del precursor de oro [9,15]. Los catalizadores secos (sin tratamiento posterior) de Au soportado se almacenaron en ampollas color caramelo cerradas al vacío, y se preservaron a 255 K antes de su utilización.

Los catalizadores de Pt se prepararon mediante impregnación a humedad incipiente de los soportes con una solución de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. El volumen de impregnación de los materiales se determinó previamente utilizando una micropipeta (25 µl/paso) para verter una solución de hidróxido de amonio a pH 11 sobre 1 g de soporte secado en la estufa a 393

K durante 2 h. Para la impregnación de 1%p/p de Pt sobre todos los soportes se prepararon 6 ml de una solución madre de 4.9 %p/p de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, disolviendo 0.29 g de precursor en una solución amoniacal a pH 11. Las impregnaciones se realizaron en lotes de 5 g de soporte previamente secado estufa (393 K, 2 h). A continuación, el sólido impregnado se secó en estufa a 393 K durante 24 h (velocidad de calentamiento = 5 K/min) y con circulación de aire forzada. Los sólidos secados fueron finalmente calcinados a 673 K (5 K/min, 2h) bajo flujo de aire sintético (100 ml/min), enfriados bajos flujo de He (100 ml/min) y reducidos a 673 K (5 K/min, 2h) en H_2 puro (100 ml/min). Por último la muestra se pasivó a temperatura ambiente mediante pulsos de O_2 . Los catalizadores de Pt así preparados fueron almacenados en un desecador.

3.2.2 Caracterización

3.2.2.1 Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

El análisis químico por **ICP-AES** de los catalizadores de Au se realizó por duplicado, empleándose 0.02 g de muestra pesados exactamente, que se llevaron hasta 0.1 L mediante dilución con agua MQ (ultrapura, 0.05 μS a 298 K).

3.2.2.2 Determinación de la superficie específica y porosidad

El área superficial de los óxidos obtenidos, el volumen de poro y la distribución de tamaños de los poros se determinaron utilizando isothermas de adsorción-desorción de N_2 , a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

3.2.2.3 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se registraron en la beamline X7B ($\lambda=0.3196 \text{ \AA}$) del National Synchrotron Light Source en el Brookhaven National Laboratory (BNL). La reducción in situ de los catalizadores de Pt se investigó mediante XRD en modo

resuelto en el tiempo. Los detalles del equipo experimental y de la técnica se pueden encontrar en el Capítulo 1, sección 1.6.1. Para las medidas de TPR-H₂ se calentó la muestra bajo una corriente de 5%H₂/He desde temperatura ambiente hasta 523 K (10K/min).

3.2.2.4 Microscopía electrónica

Los estudios de microscopía electrónica se realizaron en el Sistema de Microscopía Electrónica de la Universidad de Cádiz en España (Capítulo 1, sección 1.3). Se operó en modo de alta resolución (HREM) y de campo oscuro en modo de barrido (STEM-HAADF). Las imágenes de STEM-HAADF proveen un contraste adecuado entre la fase metálica de Au (Z=79) y Pt (Z=78) y los cationes de los soportes, Ce (Z=58) y Ga (Z=31), para la determinación precisa de la distribución de tamaños medios de las partículas de oro y de Pt. Se midió un mínimo de 150 partículas por muestra analizada. Se empleó un espectrómetro de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) en modo STEM para determinar de manera unívoca las nanopartículas de oro y platino.

3.2.2.5 Adsorción de CO mediante espectroscopia infrarroja de transmisión

Se realizaron experimentos de adsorción de CO a 298 K mediante espectroscopia infrarroja in situ en modo transmisión.

Se obtuvieron pastillas autosoportadas de cada uno de los sólidos prensados (30 mg/cm², 5 ton/cm²). Las pastillas se colocaron dentro de una celda de vidrio calefaccionada eléctricamente y con ventanas de CaF₂ refrigeradas con agua, la cual se conectó a un sistema de evacuación y de distribución de gases (Capítulo 1, sección 1.7.1). Pevio a las medidas de adsorción de CO, las muestras fueron pre-tratadas. Por un lado, los catalizadores de Au se pre-trataron utilizando el siguiente protocolo: (i) calentamiento bajo flujo de 5%O₂/He (60 cm³/min) hasta 523 K (5 K/min) durante 1h, (ii) evacuación bajo vacío a 523 K durante 1h, (iii) enfriamiento bajo vacío hasta 298 K. Las etapas i e ii de dicho protocolo son equivalentes

al tratamiento estándar de activación de los catalizadores que se discute en el Capítulo 4. Por otro lado, para los catalizadores de Pt se utilizó el siguiente pre-tratamiento: (i) reducción bajo H₂ puro (50cm³/min) a 723 K durante 30 min, (ii) evacuación bajo vacío a 723 K durante 30 min, (iii) enfriamiento bajo vacío hasta 298 K. A continuación se introdujo CO en la celda (10 torr, 298 K, 15 min), y posteriormente se evacuó la celda.

Los espectros de IR se tomaron con un promedio de 100 scans y una resolución de 4 cm⁻¹. Adicionalmente se tomó un espectro en alta resolución (0.5 cm⁻¹) al final de la adsorción de CO.

3.2.2.6 Capacidad de almacenamiento de oxígeno

Las medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) se efectuaron sobre los catalizadores de Au, mediante análisis termogravimétrico con una termobalanza TA, modelo Q-600 (Capítulo 1, sección 1.5). Típicamente, 100 mg de muestra fueron pretratadas con un protocolo similar al descrito anteriormente para las medidas de adsorción de CO empleando IR, sólo que las muestra fueron purgadas con He en lugar de ser evacuadas y se enfriaron hasta 373 K (pasos ii y iii). Una vez terminado el pre-tratamiento ingresó la corriente de 5%H₂/Ar (100 cm³/min) y se incrementó la temperatura en escalones de 100 K (1h) desde 373 K, con rampas de 10 K/min entre cada escalón. Para su comparación, los soportes se midieron utilizando el mismo pre-tratamiento que en el caso de los catalizadores de Au.

3.2.2.7 Reducción a temperatura programada mediante espectroscopia infrarroja de transmisión

Se realizaron experimentos de reducción con H₂ a temperatura programada (TPR-H₂) mediante espectroscopia IR de transmisión in situ empleando el mismo espectrofotómetro y la misma celda que en las medidas de adsorción de CO. Dichas medidas se realizaron bajo

flujo de H₂ (50 cm³/min) calentando hasta 723 K (10 K/min). Previo a las medidas los catalizadores de Au se pre-trataron como fue descrito anteriormente para las medidas de adsorción de CO. En el caso de los catalizadores de Pt, el TPR-H₂ se recolectó durante el pre-tratamiento, previo a la adsorción de CO.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización química, estructural y textural

La concentración de Ga tanto en los catalizadores de Au como de Pt resulto muy cercana a los valores nominales como puede observarse en los resultados de análisis químico por ICP-AES mostrados en la Tabla 3.1. A su vez, cabe destacar que mediante el método de DPU, se logró depositar aproximadamente el 90% del Au presente en la disolución. En el caso de los catalizadores de Pt, la diferencias entre el valor nominal de la carga del Pt y el efectivamente logrado (1 vs 0.7 % p/p) se debió al grado de hidratación de la sal del metal noble.

Tabla 3.1 Características morfológicas y estructurales de los materiales.

Materiales	M^(a,b) (%p/p)	Ga^(b) (%at)	S_{BET} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (nm)	d_p^{M (a,c)}
Au/CeO₂	1.87	-	57	0.16	10.0	1.4 (68) ^(d)
Au/Ce95Ga05	1.83	4.9	92	n.d.	n.d.	n.d.
Au/Ce80Ga20	1.77	19.3	100	0.14	4.9	1.3 (67) ^(d)
Au/Ga₂O₃	1.7	-	54	0.04	5.2	1.5 (62) ^(d)
Pt/CeO₂	0.70	-	66	n.d.	n.d.	<1 (>90) ^(d)
Pt/Ce95Ga05	0.72	6.1	94	n.d.	n.d.	n.d.
Pt/Ce80Ga20	0.71	20.6	100	n.d.	n.d.	0.8 (91) ^(d)
Pt/Ga₂O₃	n.d.	-	77	n.d.	n.d.	n.d.

(a) M= Au o Pt, (b) determinado por ICP-AES, (c) determinado por HREM, (d) dispersión metálica (%)

S_{BET}: área superficial BET. V_p: volumen de poro. D_p: diámetro de poro. n.d.: no determinado

La Tabla 3.1 también muestra las características morfológicas de los catalizadores de Au y Pt. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para cada soporte (Tabla 2.1, Capítulo 2) se puede apreciar que la incorporación del Au, mediante el método de DPU, no modificó notoriamente las propiedades estructurales de los soportes (es decir, S_{BET} , V_p y D_p son muy similares vis-a-vis), exceptuando el caso del Au/Ga₂O₃ donde se observa una caída de la superficie específica del 30% y una notoria reducción del V_p . Por otro lado, la incorporación del Pt, por el método de impregnación, no modificó la S_{BET} de ninguno de los soportes, como es de esperar para este método de preparación.

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran los resultados de XRD para los catalizadores de Au y Pt frescos, es decir tal como fueron almacenados, respectivamente. Se puede ver que los patrones de difracción de los catalizadores de Au y Pt soportados sobre ceria y óxidos mixtos de Ce-Ga (Figura 3.1 y 3.2 a-c), poseen características similares a las de sus respectivos soportes, es decir, se identifican los picos de difracción debidos a la estructura fluorita de la ceria, aunque los picos son significativamente más anchos en el caso de los óxidos mixtos en comparación con la ceria pura. Además, en los insertos de las Figuras 3.1 y 3.2, se aprecia que tanto en los catalizadores de Au como los de Pt soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Ga, la posición del pico correspondiente al plano (111) de la ceria se encuentra desplazado hacia valores mayores de 2θ respecto de los catalizadores soportados sobre CeO₂ puro, como ya se indicó para los soportes sin metal en el Capítulo 2 (ver Figura 2.1). Esto indica que luego de la incorporación del Au o Pt, todo el Ga, o la mayor parte, sigue incorporado en la estructura fluorita de la ceria. Por otro lado, podemos observar que el catalizador Au/Ga₂O₃ (Figura 3.1 d) presenta una fase completamente diferente respecto a la de γ -galia pura, la fase del material de partida. Como muestra la Figura 2.1 d, la γ -galia presenta dos picos anchos característicos de la estructura cúbica tipo espinela, mientras que el patrón de difracción obtenido aquí para el catalizador Au/Ga₂O₃ muestra numerosos picos agudos. Este patrón coincide perfectamente con el del oxi-hidróxido de galio [GaO(OH)] [19].

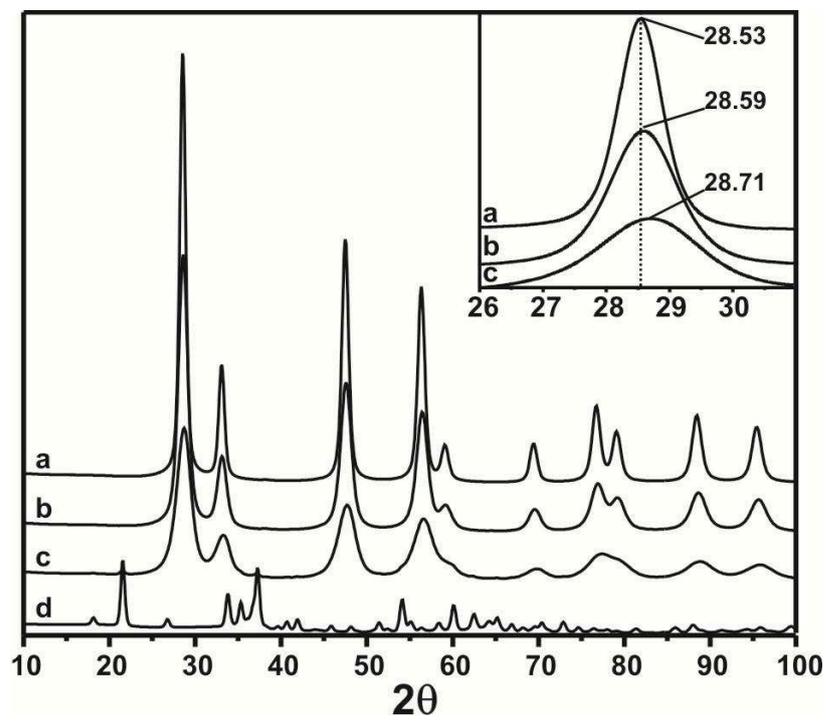


Figura 3.1. Patrón de XRD para a) Au/CeO₂, b) Au/Ce₉₅Ga₀₅, c) Au/Ce₈₀Ga₂₀, d) Au/Ga₂O₃.

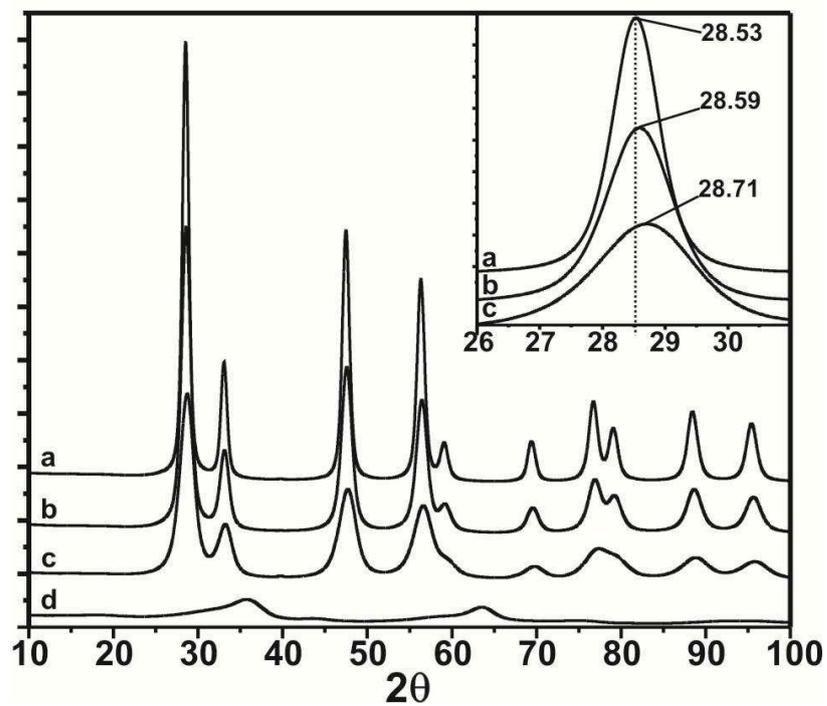


Figura 3.2. Patrón de XRD para a) Pt/CeO₂, b) Pt/Ce₉₅Ga₀₅, c) Pt/Ce₈₀Ga₂₀, d) Pt/Ga₂O₃.

Este acusado cambio estructura en el soporte está claramente relacionado con el método DPU para la incorporación del oro, es decir un proceso que se realiza en fase acuosa a 353 K durante un tiempo prolongado (16 h). Por el contrario, un método más gentil de incorporación de la función metálica, para el caso de la impregnación a humedad incipiente de Pt, no fue capaz de producir tales transformaciones estructurales sobre la γ -galia (ver Figura 3.2 d). El cambio de estructura observado de la galia posibilita explicar la significativa pérdida de superficie específica luego de la deposición del oro con respecto al soporte puro.

Un examen detallado de la zona de 2θ entre $35-45^\circ$ del catalizador Au/Ce80Ga20 (Figura 3.3 A, traza c), o sea, el catalizador de Au soportado sobre el óxido mixto con mayor carga de galio, permite identificar picos de muy baja intensidad también asignables a la fase oxi-hidróxido de galio. En este caso, es posible que parte del Ga haya sido afectado por el proceso de DPU produciendo que al menos una fracción del Ga segregue en forma de oxi-hidróxido. No obstante, vale mencionar nuevamente que dado que la posición del pico correspondiente al plano (111) de la ceria en el patrón de XRD del catalizador Au/Ce80Ga20 muestra un desplazamiento similar al observado en el caso del soporte sin metal, solo una

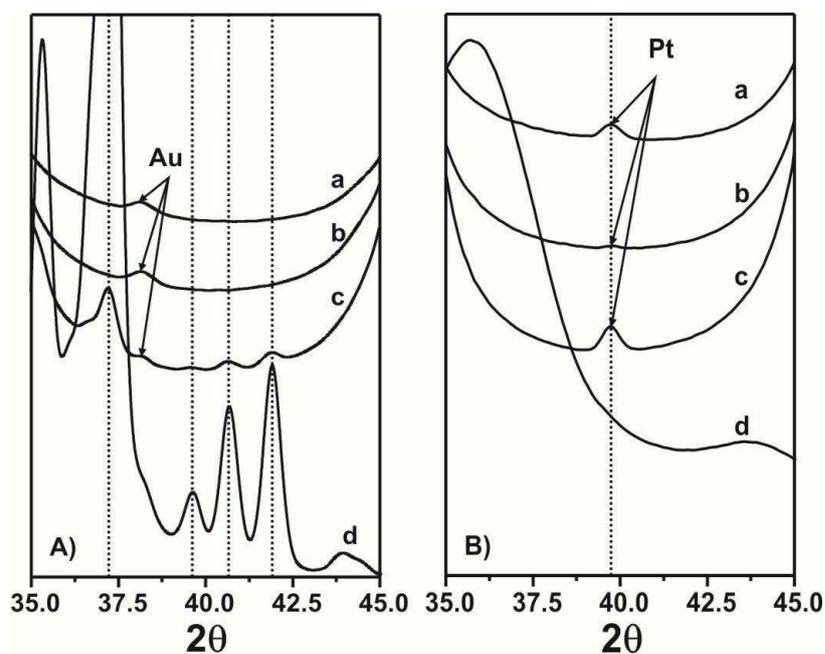


Figura 3.3. Patrón de XRD para A) catalizadores de Au y B) catalizadores de Pt, soportados en a) CeO₂, b) Ce95Ga05, c) Ce80Ga20, d) Ga₂O₃, en la zona de 2θ entre $35-45^\circ$.

parte menor del Ga pudo haberse segregado de la estructura, y que la mayor parte de este elemento sigue incorporada dentro de la ceria como se discutirá más adelante. En caso del catalizador Au/Ce₉₅Ga₀₅, los picos del oxi-hidróxido no se alcanzan a observar, pudiendo estar presente en una cantidad por debajo del límite de detección de la técnica.

En los catalizadores Pt/Ga₂O₃ y Pt/Ce₈₀Ga₂₀ (Figura 3.2 c y d), preparados mediante impregnación a humedad incipiente, no se observa la presencia de la fase GaO(OH). Esto refuerza la hipótesis de que la aparición de esta fase en los catalizadores de Au está relacionada al método de preparación de DPU.

Por otra parte, resulta importante destacar la presencia de dos pequeños picos de muy baja intensidad ubicados alrededor de 38° y 40° para los catalizadores de Au y Pt, respectivamente, que pueden asignarse a la difracción en los planos (111) de cada metal (Figura 3.3 A y B, trazas a, b y c). Estas señales, aunque observables, presentan un ancho a la altura media de pico de 1.5 grados, lo cual a pesar de los intentos realizados impide una estimación confiable de tamaño medio de esos cristallitos metálicos. No obstante, ya que el límite inferior para obtener difracción coherente de un agregado cristalino se encuentra en aproximadamente 3 nm, podemos estimar que en ambos casos se detectan partículas de al menos ese tamaño. Por un lado, en el caso de los catalizadores de Au, la presencia de este pico indica que, a pesar de los cuidados que se tuvieron durante la preparación y almacenamiento de las muestras, el secado bajo vacío a 323 K fue suficiente para reducir una fracción del precursor de Au³⁺ para formar partículas detectables por XRD. Se estima que dicha fracción en realidad fue muy pequeña ya que las muestras preservaron su color amarillo (es sabido que la descomposición del precursor, y por consiguiente la formación nanopartículas de Au soportadas en ceria, da lugar a sólidos de color grisáceo). Por otra parte, los catalizadores de platino fueron almacenados luego de una calcinación y posterior reducción a 673 K, por lo tanto la presencia de partículas metálicas es esperable.

Cabe destacar que la excelente relación señal/ruido que posibilita la observación de

los pequeños picos de difracción antes mencionados (tanto para la fase GaO(OH) formada sobre Au/Ce₈₀Ga₂₀ como para las partículas de Au y Pt) es consecuencia de la utilización de radiación de sincrotrón, lo cual es imposible de obtener en un difractor convencional.

Las distribuciones de tamaños de partículas de oro determinadas a partir del análisis de las imágenes de STEM-HAADF para cada uno de los catalizadores de Au luego ser sometidos al tratamiento de activación estándar en esta tesis, se presentan en la Figura 3.4. Este tratamiento consistió en una calcinación en flujo de 5%O₂/He a 523 K (60 min) y purga con He a la misma temperatura (60 min). La aplicación de este tratamiento permite obtener nanopartículas monodispersas de oro metálico, como fue reportado para el sistema Au/CeZrO₂ mediante análisis de XPS y HREM, y se discutirá en detalle en el Capítulo 4 [20].

Las imágenes de HAADF de los catalizadores de Au analizados muestran una gran cantidad de nanopartículas de Au dispersas uniformemente sobre los soportes. A partir del análisis de una serie de imágenes como las mostradas, se han podido determinar las correspondientes distribuciones de tamaño de partículas de oro (Figura 3.4). Se observa así que el método de depósito-precipitación con urea permite obtener catalizadores con partículas de oro de aproximadamente 1.5 nm, independientemente del soporte utilizado. Asimismo, dichas distribuciones son muy angostas en todos los catalizadores, y no se registraron cristalitas de Au que superen los 3 nm. La Figura 3.5 muestra imágenes HREM seleccionadas y representativas de los catalizadores de Au sobre los soportes de óxidos puros. Se puede observar que las nanopartículas de Au soportadas, poseen una geometría del tipo cubo-octaedro truncado. A partir de la distribución experimental de tamaños, y teniendo en cuenta la geometría cubo-octaédrica de los cristalitas metálicos de Au, se determinaron las correspondientes dispersiones metálicas (D), entendiendo por tal la relación Au_S/Au_T , donde Au_S y Au_T representan el número de átomos de oro que se sitúan en la superficie de las nanopartículas metálicas, y el número total de átomos de oro presentes en el catalizador, respectivamente. Las dispersiones obtenidas para los catalizadores de Au estudiados aquí

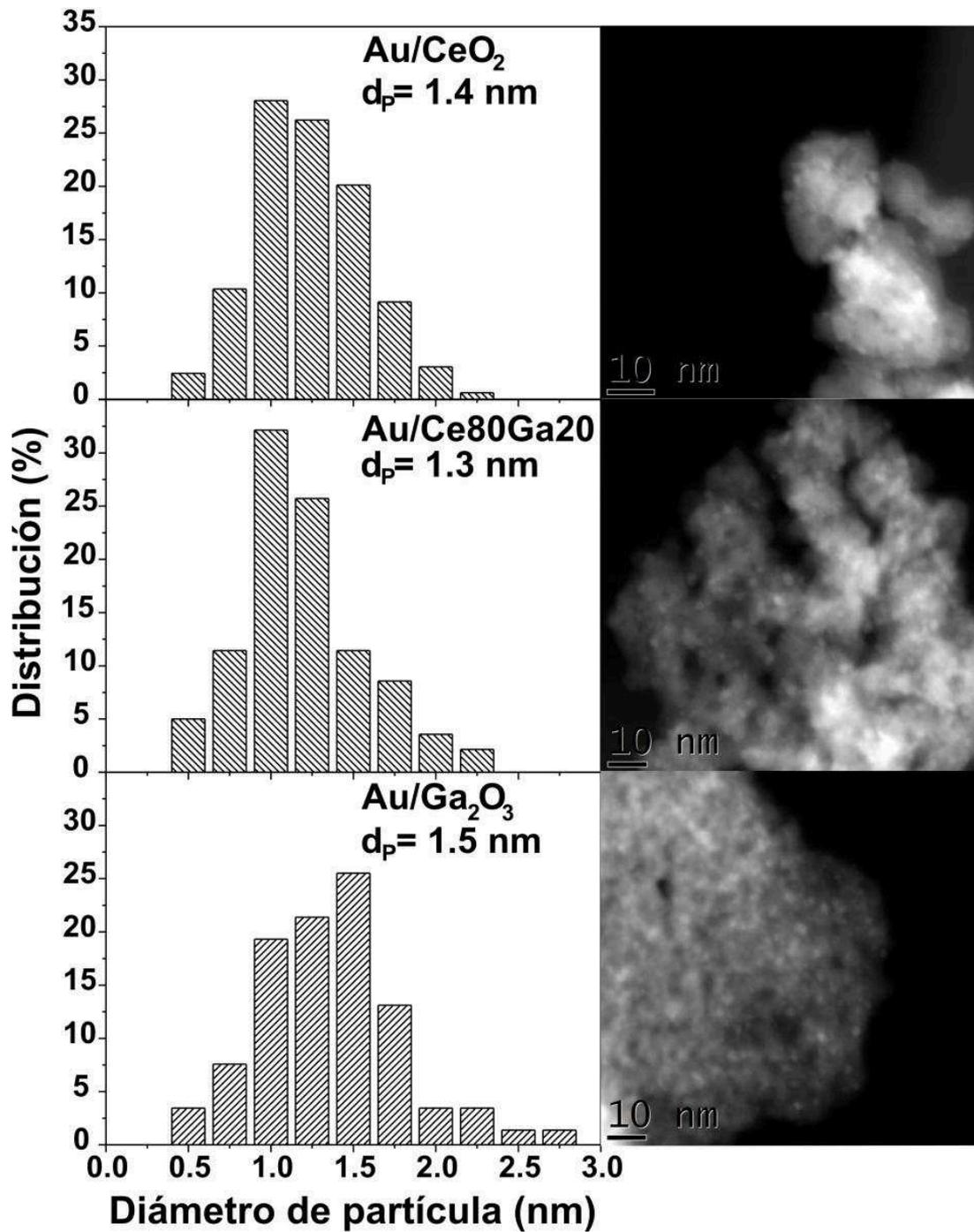


Figura 3.4. Distribución de tamaño de partícula metálica obtenida mediante STEM-HAADF sobre los catalizadores de Au soportados en óxido de cerio, de galio y de cerio-galio. A la derecha se muestran imágenes representativas de STEM-HAADF sobre las que se efectuaron las mediciones.

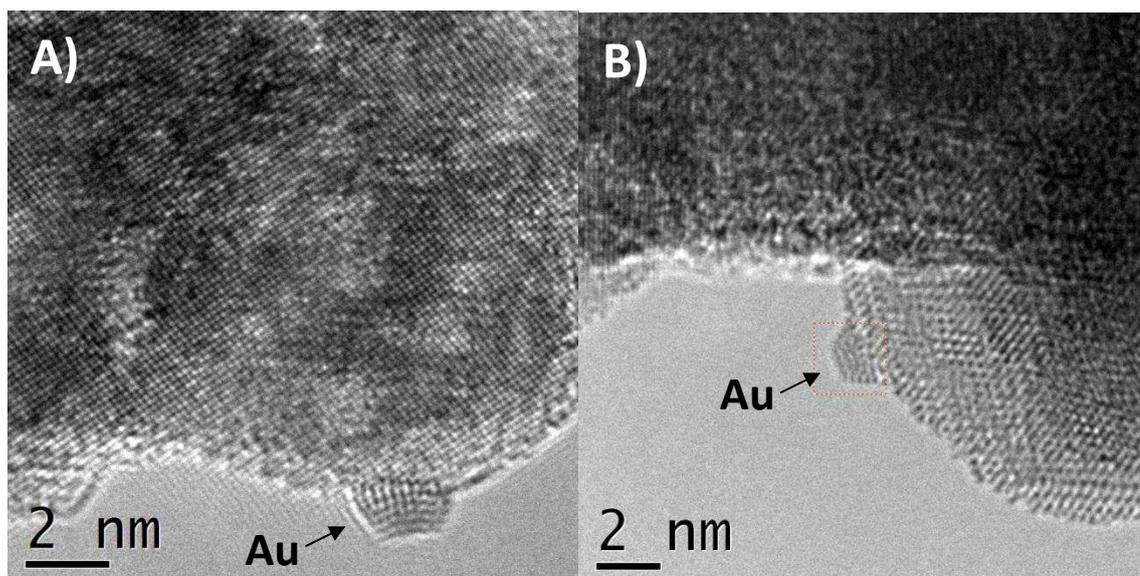


Figura 3.5. Imágenes de HREM de los catalizadores: A) Au/CeO₂ y B) Au/Ga₂O₃ pretratados en 5%O₂/He a 523 K.

son muy elevadas, superando el 60% (ver Tabla 3.1).

En el caso de los catalizadores de Pt, las muestras se midieron tal como fueron almacenadas, (ver sección 3.2.1), es decir estando pre-reducidas a 673 K y pasivadas. La Figura 3.6 se muestra a modo de ejemplo una imagen en modo de campo oscuro obtenida para el catalizador Pt/Ce₈₀Ga₂₀. En este caso en particular se pudieron contabilizar solamente alrededor de 53 partículas de Pt. Así, el histograma de frecuencia obtenido para el Pt/Ce₈₀Ga₂₀ se muestra en la Figura 3.6b. El tamaño medio de partícula fue de 0.8 nm. Asimismo, el catalizador Pt/CeO₂ también fue analizado mediante HREM, sin embargo en este caso no se pudieron identificar partículas metálicas.

La dificultad encontrada para determinar la dispersión de Pt mediante TEM a partir de la medida de los tamaños de las partículas metálicas dispersas, se debe al bajo contraste existente entre el Pt y el soporte, lo cual es indicio de que existe una dispersión muy elevada (o tamaños de partículas muy pequeños). Para corroborar esto, se realizaron simulaciones de imágenes de HAADF mediante el programa TEMSIM (Universidad de Cádiz) que se muestran en la Figura 3.7. Esta figura muestra en el panel derecho que solo es posible detectar un cambio de intensidad de la señal TEM a partir de clusters de Pt de 0.6 nm. En

otras palabras, la simulación HAADF corroboró que no es posible observar partículas con tamaño menores a 0.6 nm y, por ende, el Pt se encuentra altamente disperso sobre estos soportes. Por lo tanto, en el caso de los catalizadores de platino soportados, la dispersión se puede estimar mayor al 90% (tamaños de partículas menores a 1 nm).

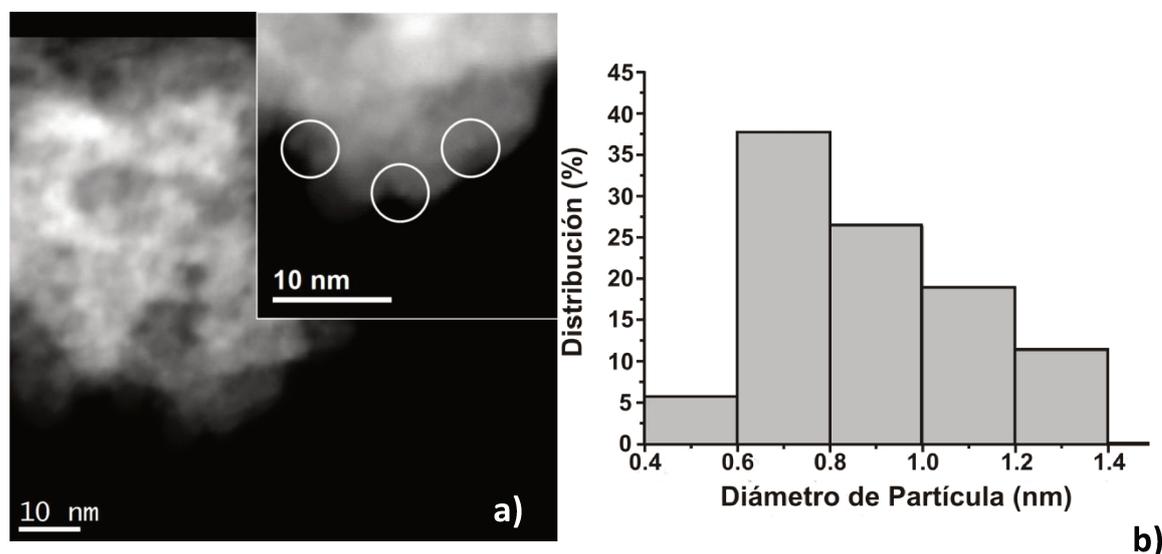


Figura 3.6. a) Imágenes representativas de STEM-HAADF y b) distribución de tamaño de partícula metálica obtenida mediante STEM-HAADF para el catalizador Pt/Ce80Ga20.

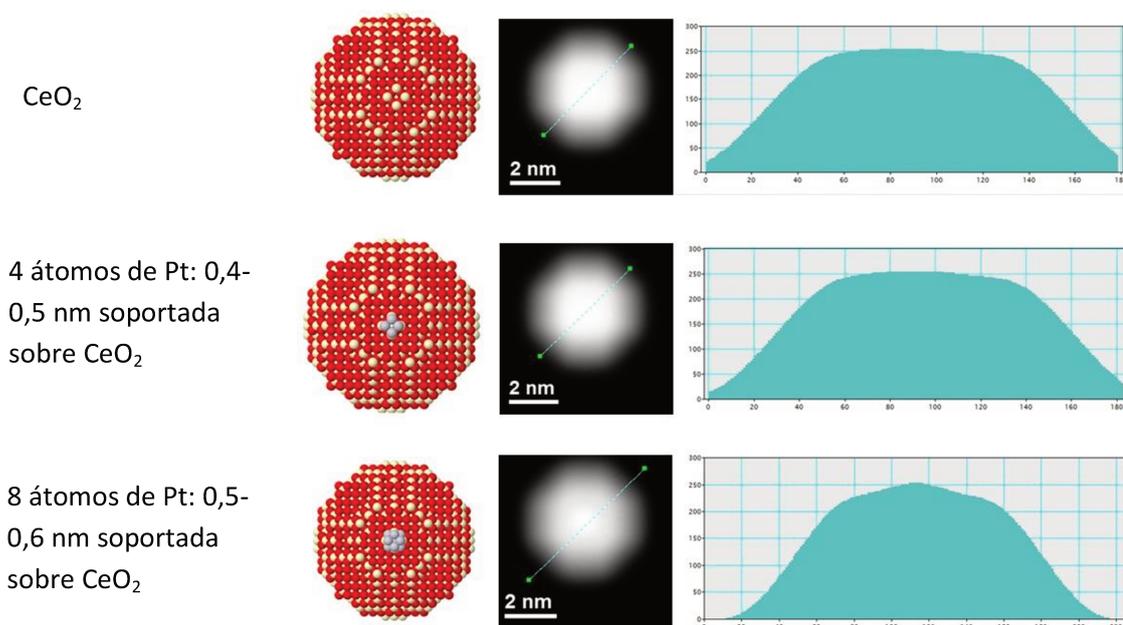


Figura 3.7. Modelado y simulación de Imágenes de STEM-HAADF para clusters de Pt sobre óxido de cerio. Panel izquierdo: modelo atómico de los diferentes sistemas CeO₂ y Pt/CeO₂; panel central: imagen simulada; panel derecho: perfil de intensidad a lo largo de las líneas verdes mostradas en las imágenes.

Tanto para los catalizadores de Au como de Pt, se mostró anteriormente que los patrones de difracción adquiridos permiten identificar señales asignables a cristalitas metálicas de al menos 3 nm. Sin embargo, las imágenes colectadas por TEM nunca mostraron partículas de esos tamaños. En este sentido se debe destacar que las medidas de microscopia electrónica son estadísticas, ya que se cuentan las partículas observadas en una determinada zona de muestreo, como se mencionó antes para los catalizadores de oro se midieron aproximadamente 150. Por otro lado, XRD es una técnica masiva (*bulk*), que censa todo el material, promediando las partículas de metálicas de todos los tamaños, pero no es posible asignar en este momento un valor cuantitativo del peso estadístico de estas partículas de mayor tamaño en la dispersión calculada. No obstante, se estima que el número de estas partículas metálicas de tamaño superior a 3 nm debe ser muy bajo y supondremos que su contribución a la dispersión estimada por TEM es despreciable.

Como se ha mencionado anteriormente, luego de la preparación de los catalizadores de Au mediante DPU, es necesario aplicar un pre-tratamiento con el objetivo de formar las partículas de Au a partir del precursor depositado, y para eliminar posibles contaminantes que puedan quedar adsorbidos en la superficie del material. Por lo tanto, previo a las medidas de adsorción de CO mediante IR sobre los catalizadores de Au, resulta importante comenzar con el análisis de los espectros durante el pre-tratamiento de activación, para comprender de qué material partimos. En las Figuras 3.8-3.10 se presentan algunos espectros de IR tomados durante el pre-tratamiento de los precursores de los catalizadores Au/CeO₂, Au/Ce₈₀Ga₂₀ y Au/Ga₂O₃. Podemos observar que en todos los casos, partimos de un material que tiene una gran cantidad de agua (banda a 3500 cm⁻¹) y especies carbonato adsorbidas en la superficie (señales entre 1800-1000 cm⁻¹). A medida que aumenta la temperatura bajo atmósfera de O₂ dichas especies comienzan a eliminarse de la superficie. En la zona entre 2300 y 1800 cm⁻¹ (Figura 3.11) se ve en todos los materiales, la presencia de un pico a 2179 cm⁻¹, cuya intensidad aumenta con el incremento de la temperatura, y partir

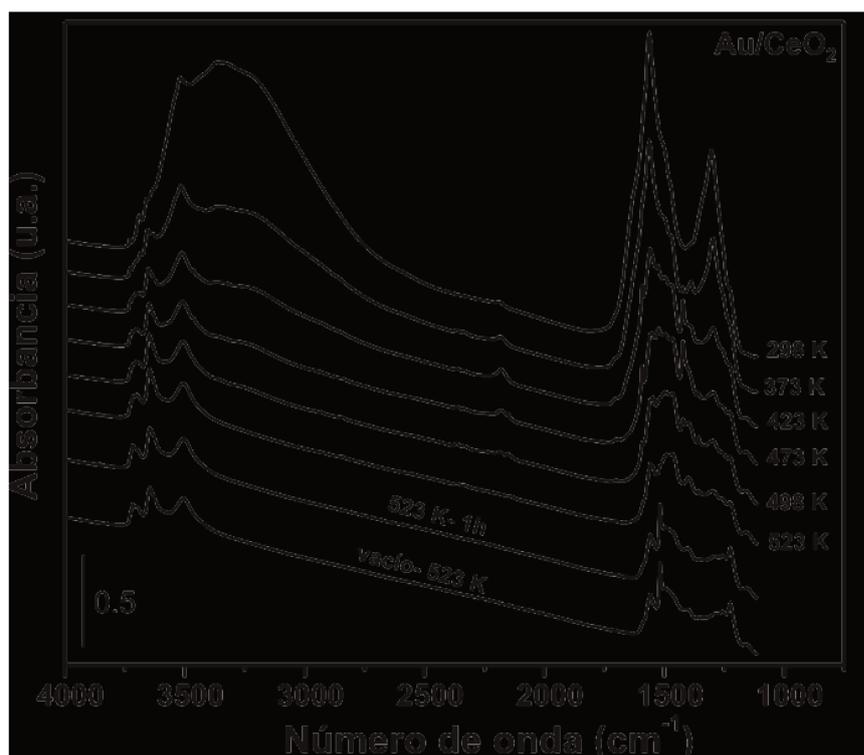


Figura 3.8 Espectros de IR del precursor del catalizador Au/CeO₂ tomados durante el pre-tratamiento bajo atmósfera de 5%O₂/He a distintas temperaturas.

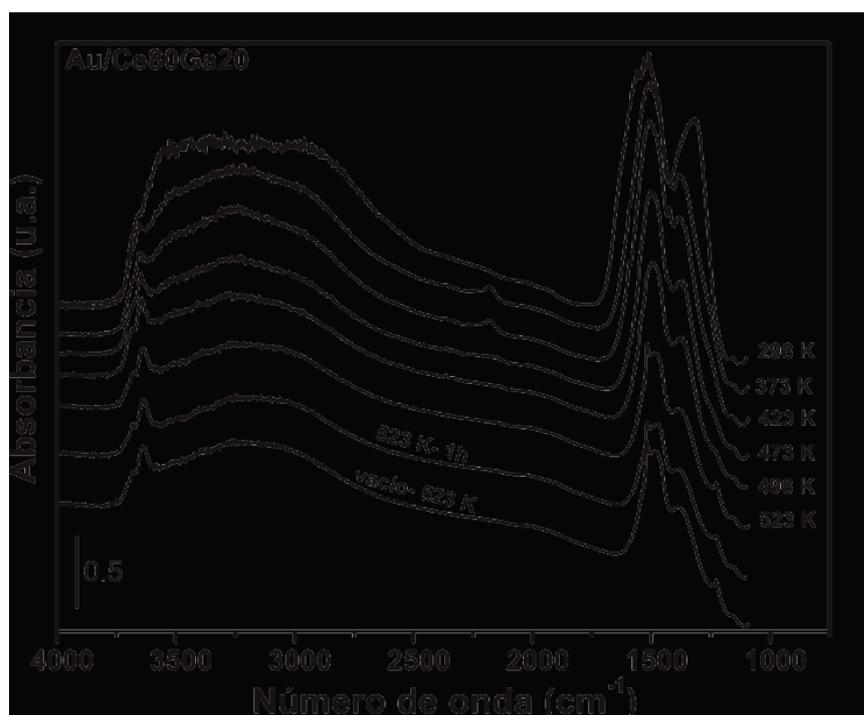


Figura 3.9. Espectros de IR del precursor del catalizador Au/CeO₂ tomados durante el pre-tratamiento bajo atmósfera de 5%O₂/He a distintas temperaturas.

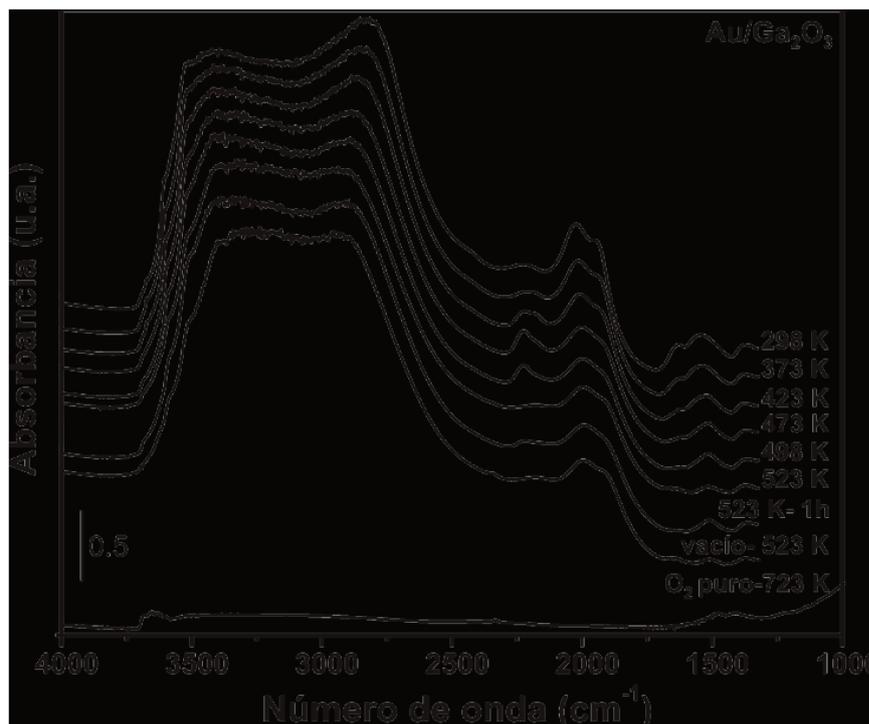


Figura 3.10 Espectros de IR del precursor del catalizador Au/CeO₂ tomados durante el pretratamiento bajo atmósfera de 5%O₂/He a distintas temperaturas.

de 448 K comienza a decrecer, desapareciendo por completo a 523 K. Como se mencionó en la introducción, Zanella y colaboradores estudiaron el mecanismo de la deposición del precursor de oro durante la preparación de un catalizador Au/TiO₂, mediante el método de depósito-precipitación con urea [9]. Ellos investigaron la precipitación del Au en solución, en ausencia del soporte, aplicando las mismas condiciones que para la preparación de Au/TiO₂, observando la formación de un precipitado color naranja. Mediante un análisis elemental de este compuesto, determinaron que la composición del mismo era: Au (74%p/p), N (11.5%), O (7.5%), C (4%), H (1.6%) y Cl (1.4%), lo que corresponde a una composición atómica de AuN_{2.2}O_{1.2}C_{0.9}H_{4.2}Cl_{0.1}. Por lo tanto, la proporción de los elementos N, O, C e H en el precipitado de Au, coincidió con la composición química de la urea [CO(NH₂)₂]. Además, los espectros de XANES del borde de absorción Au L^{III} del precipitado naranja y del Au/TiO₂ preparado por DPU fueron idénticos, sugiriendo que el estado de oxidación del Au era igual a 3+. Por lo tanto, los autores concluyeron que el precipitado de Au se forma a partir de la reacción de las especies de HAuCl₄ en solución con los iones amonio o isocianato que surgen

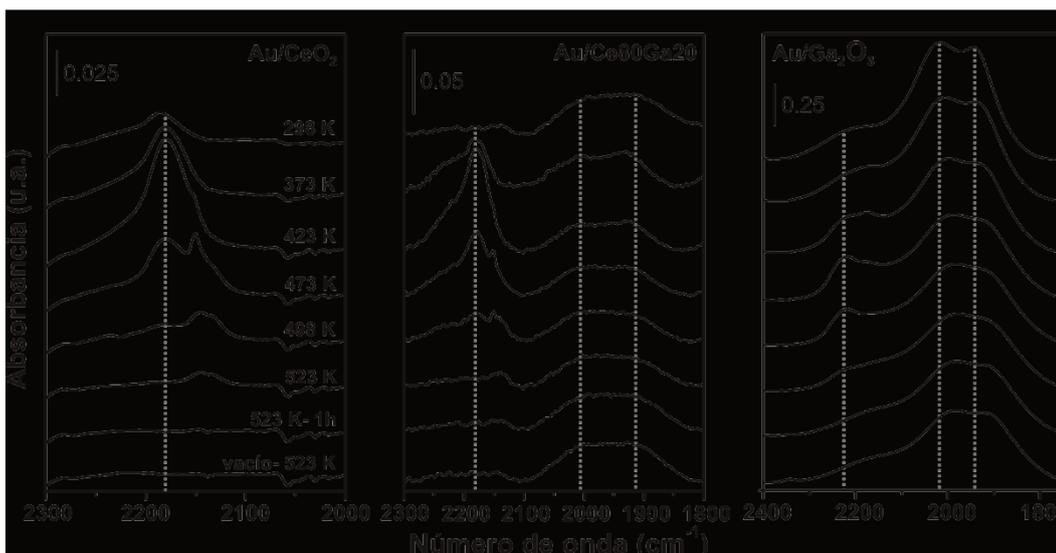


Figura 3.11. Detalle de los espectros de IR colectados durante el pre-tratamiento bajo 5%O₂/He (5°C/min) a distintas temperaturas para los catalizadores de Au en la zona entre 2300-1800 cm⁻¹.

de la descomposición de la urea.

Conclusiones similares fueron reportadas por Del Rio y colaboradores en base a estudios de XPS para un catalizador de Au/CeO₂-ZrO₂ preparado mediante DPU. Ellos observaron en la muestra fresca que el Au se encuentra principalmente como Au³⁺, el cual se reduce a Au⁰ en presencia del haz de electrones. Al mismo tiempo, observaron la presencia de N y C, cuyo contenido disminuyó con la concomitante reducción del Au³⁺. Por lo tanto los autores concluyeron que el precursor de Au depositado en el soporte podría ser Au³⁺ coordinado con urea [20].

Zanella y colaboradores también reportaron que el espectro de IR del precipitado naranja presenta un pico a 2177cm⁻¹ que al ser calentado en Ar aumenta su intensidad [9].

La descomposición térmica de la urea sólida a 413 K conduce a la formación de iones isocianatos según la ecuación 3.1:



Por lo tanto, los autores sugirieron que este pico de IR a 2177 cm⁻¹ puede estar relacionado con a la vibración del isocianato (-OCN). Sin embargo, en la bibliografía se ha demostrado que la vibración del isocianato generalmente se encuentra alrededor de 2280

cm^{-1} [21]. Por lo tanto resulta poco probable que esta señal a 2177 cm^{-1} pueda ser asignada a esa especie. Asimismo, se puede ver que la señal a 2179 cm^{-1} en los espectros IR aquí presentados aparece en la zona asignada al estiramiento de CO adsorbido sobre Au catiónico [22-26]. Por lo tanto se sugiere que esta señal puede ser atribuida a la formación de CO adsorbido sobre Au catiónico como resultado de la descomposición del precursor de Au. Como se verá más adelante, la adsorción de CO a temperatura ambiente de las muestra pre-tratadas, presenta una señal alrededor de $2160\text{-}2170 \text{ cm}^{-1}$, asignada al CO sobre Au catiónico. Esta señal, como se ha reportado en la bibliografía, es resistente a la evacuación a temperatura ambiente. Podemos concluir que el pre-tratamiento seleccionado para nuestros catalizadores de Au, obtenidos mediante DPU, es adecuado para descomponer el precursor de Au.

Por otro lado, en los espectros del catalizador que contienen galio, Au/Ce80Ga20 y Au/Ga₂O₃, registrados durante el pre-tratamiento (Figura 3.11) se observa desde temperatura ambiente la presencia de dos bandas a 2025 y 1940 cm^{-1} , que están ausentes en el catalizador de Au soportado sobre ceria pura. Además, estas señales son mucho más intensas en el Au soportado sobre galia pura. La intensidad de estos picos se mantiene constante a lo largo de todo el pre-tratamiento en el Au/Ce80Ga20, y disminuye levemente en el caso del Au/Ga₂O₃. Asimismo se detecta en los tres materiales una banda ancha correspondiente a los grupos hidroxilos y agua absorbida, particularmente a bajas temperaturas (Figura 3.8-3.10). Resulta notable también que tanto Au/Ga₂O₃ como Au/Ce80Ga20 registran una banda a aproximadamente 2900 cm^{-1} solapada con la banda de OH. En el catalizador Au/Ga₂O₃ (Figura 3.10) se observa claramente que esta banda a 2900 cm^{-1} disminuye levemente su intensidad durante el calentamiento en igual medida que las señales a 2025 y 1940 cm^{-1} . Estas señales no están presentes en los espectros adquiridos sobre los respectivos soportes. Taş et al. [19] estudiaron la preparación de GaO(OH) mediante precipitación de nitrato de galio con urea. Los espectros infrarrojos que

obtuvieron a partir del oxi-hidróxido formado presentan una banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} , asignada al estiramiento O-H y dos bandas a 2036 y 1942 cm^{-1} , asignadas a la flexión de los enlaces Ga–OH masivo. Por lo tanto, podemos concluir que las señales registradas aquí tanto en el catalizadores Au/Ce80Ga20 como en Au/Ga₂O₃ corresponden a la formación de esta fase GaO(OH) durante la preparación de los catalizadores mediante DPU, como ya fue comentada a partir de los resultados de XRD en la sección anterior.

Asimismo, Taş et al. Reportaron que al calcinar la muestra GaO(OH) en aire a 723 K , se obtiene Ga₂O₃ [19]. En la Figura 3.10 se presenta un espectro IR del catalizador Au/Ga₂O₃ tomado a 723 K bajo flujo de O₂ durante 15 min. Como se observa, todas las señales asignadas a la fase GaO(OH) han desaparecido.

Para corroborar que la fase GaO(OH) permanece en el catalizador Au/Ce80Ga20 luego del pre-tratamiento, se realizó una experiencia adicional mediante XRD resuelto en el tiempo. La Figura 3.12 muestra algunos patrones de difracción tomados durante el pre-tratamiento. Podemos observar que los picos asignados a la fase GaO(OH), marcados con un círculo en la Figura 3.12 están presentes en todo los patrones de difracción. Se puede concluir que la fase GaO(OH), en el catalizador Au/Ce80Ga20, persiste luego del pretratamiento de activación seleccionado para estos materiales. También resulta importante destacar que el pequeño pico de difracción correspondiente a las partículas de Au, que aparece alrededor de 38° , permanece constante durante todo el pretratamiento. En consecuencia se puede pensar que durante el pre-tratamiento no existe una aglomeración de las partículas de Au, al menos detectable por XRD.

En la introducción se discutieron los diferentes tratamientos de activación empleados en la literatura para generar catalizadores basados en nanopartículas de oro con diámetros menores a 3 nm activos para las reacciones de oxidación de CO y WGS.

Los resultados reportados respecto del pretratamiento termo-químico en general apuntan a un compromiso entre la eliminación adecuada de los restos de precursores

prejudiciales para la estabilidad de las partículas de oro, y evitar que las partículas de oro crezcan a tamaños mayores a los deseados como consecuencia de un pretratamiento muy energético. En otras palabras, se requiere de un balance entre velocidad de calentamiento, temperatura y composición de la atmósfera de pretratamiento. Para los catalizadores de oro preparados aquí, este compromiso implicó el empleo de una temperatura de activación que fue capaz de eliminar restos de compuestos presumiblemente derivados de la urea sin haberse detectado un crecimiento adicional de las nanopartículas de Au, dejando como resultado GaO(OH), cada vez que el galio estuvo presente en la formulación del catalizador, formado durante el proceso de DPU. La utilización de temperaturas superiores para descomponer esta fase, por ejemplo 723 K, se verá, más adelante, que va en detrimento del tamaño de las partículas metálicas como lo revelaron los resultados de adsorción de CO.

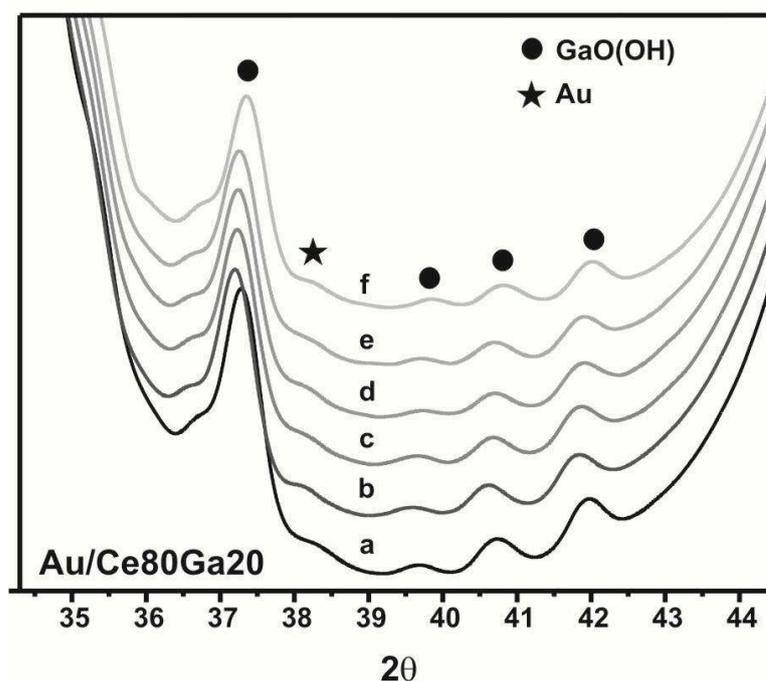


Figura 3.12. XRD in situ de la muestra Au/Ce80Ga20 durante el pretratamiento con 5%O₂/He a RT (a) y 523 K durante 0 h (b), 0.5 h (c) y 1 h (d); seguido de He a esta última temperatura por 0.5 h (e) y 1 h (f).

Los catalizadores de platino también fueron estudiados por espectroscopia FTIR in situ durante el tratamiento de activación. Pero, ya que este tratamiento consiste en una reducción con hidrógeno, los resultados se discuten más adelante en la sección de

propiedades redox.

3.3.2 Adsorción de CO mediante IR

El estudio de la adsorción de CO mediante espectroscopia infrarroja, es un método muy empleado para la caracterización de los catalizadores basados en partículas de metales de transición soportadas. Esta metodología permite caracterizar, sobre la base de la posición de la señal IR registrada, los sitios catalíticos en cuanto a su coordinación, e.g. terrazas, escalones o esquinas en las nanopartículas, y a su estado de oxidación, e.g. cationes, metales (neutros) o aniones [26,27].

La interacción de la molécula de CO con átomos metálicos es generalmente descrita por el modelo propuesto por Blyholder [28,29] que considera los orbitales moleculares del adsorbato con los atómicos d del metal adsorbente. El enlace entre el CO y el metal (M) involucra orbitales σ de enlace y orbitales $2\pi^*$ de anti-enlace del CO. Cuando la interacción σ -M es donadora de electrones aumenta la fuerza del enlace M-C. Mientras que la donación de electrones de M al orbital molecular de anti-enlace $2\pi^*$ del CO debilita el enlace y desplaza la vibración de estiramiento del enlace C-O a menores número de onda.

Por ejemplo, la frecuencia de vibración $\nu(\text{CO})$ dependerá de:

- El número de átomos metálicos unidos a las moléculas de CO: Cuanto mayor es el número de sitios metálicos involucrados, mayor es el fenómeno de retrodonación. Esto explica porque las especies puenteadas vibran a menor número de onda que las especies lineales.
- La coordinación de los átomos metálicos en el cual se adsorbe el CO: Cuanto mayor es la coordinación, mayor es la frecuencia de vibración $\nu(\text{CO})$. Los sitios de adsorción de los cristalitos metálicos teniendo átomos superficiales con distinta coordinación (planos, bordes, esquinas) son caracterizadas por distintos números de onda de $\nu(\text{CO})$.

- El grado de oxidación del metal. Cuanto más reducido mayor es la retrodonación, menor el número de onda de $\nu(\text{CO})$.

Adicionalmente, la adsorción de CO seguida por FTIR ha sido empleada como herramienta cuantitativa para estimar la dispersión metálica en catalizadores. Por ejemplo, Lavalley y colaboradores estudiaron la dispersión de un catalizador de Pt soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mediante adsorción de CO por FTIR [30]. La adsorción de CO fue estudiada por dicho grupo a temperatura ambiente, introduciendo pequeñas dosis calibradas de CO sobre la muestra de Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ previamente reducida. La evolución de la intensidad de las bandas de $\nu(\text{CO})$ en función de la cantidad de CO adsorbida, fue por ellos utilizada para calcular la dispersión metálica, asumiendo una estequiometría CO/Pt igual a 1 (considerando la baja intensidad de las bandas correspondientes a CO puenteado). Los valores de dispersión así obtenidos estuvieron de acuerdo con sus propios resultados obtenidos mediante quimisorción de H_2 a 195 K. Por lo tanto, esos autores concluyeron que la adsorción de CO es un método adecuado para determinar la dispersión metálica de Pt.

Por tanto, se estudió la adsorción de la molécula de CO a temperatura ambiente en los distintos catalizadores preparados aquí de Au y Pt, con los objetivos de: (i) caracterizar el estado de oxidación y la coordinación de los sitios de Au y Pt, y (ii) correlacionar las áreas de las bandas de $\nu(\text{CO})$ con la dispersión metálica.

Las Figuras 3.13-3.15 exhiben los espectros IR de los catalizadores de Au, tomados luego de 15 min de la admisión de CO (10 torr) a la celda de IR a temperatura ambiente (líneas continuas). Estos espectros fueron adquiridos usando una resolución instrumental de 0.5 cm^{-1} , lo cual permite resolver perfectamente las bandas de las transiciones rotovibracionales características del CO en fase gas y separarlas de aquellas bandas que corresponden a especies CO adsorbidas que no poseen grados de libertad rotacionales.

Los espectros adquiridos en presencia de 10 Torr de CO para los catalizadores Au/ CeO_2 y Au/ $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ muestran dos bandas de CO adsorbido a 2165 cm^{-1} y 2118 cm^{-1} las

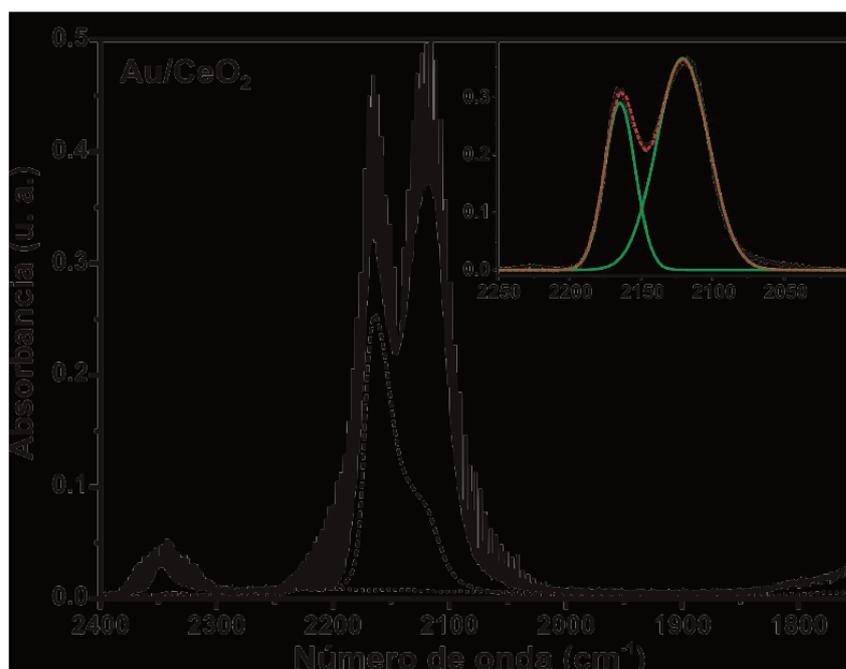


Figura 3.13. Espectros de IR del catalizador Au/CeO₂ pre-tratado con 5%O₂/He a 523 K, luego de 15 min de adsorción de CO a 10 torr (líneas continuas, resolución 0.5 cm⁻¹) y luego de 15 min de evacuación (líneas de trazos, resolución 4 cm⁻¹) a 298 K. Además se presenta el espectro bajo vacío de la muestra antes de la adsorción de CO (línea punteada). En el inserto se presenta el ajuste (línea de trazos roja) del espectro de IR tomado bajo 10 torr de CO (línea negra) luego de la sustracción del espectro de CO en fase gas.

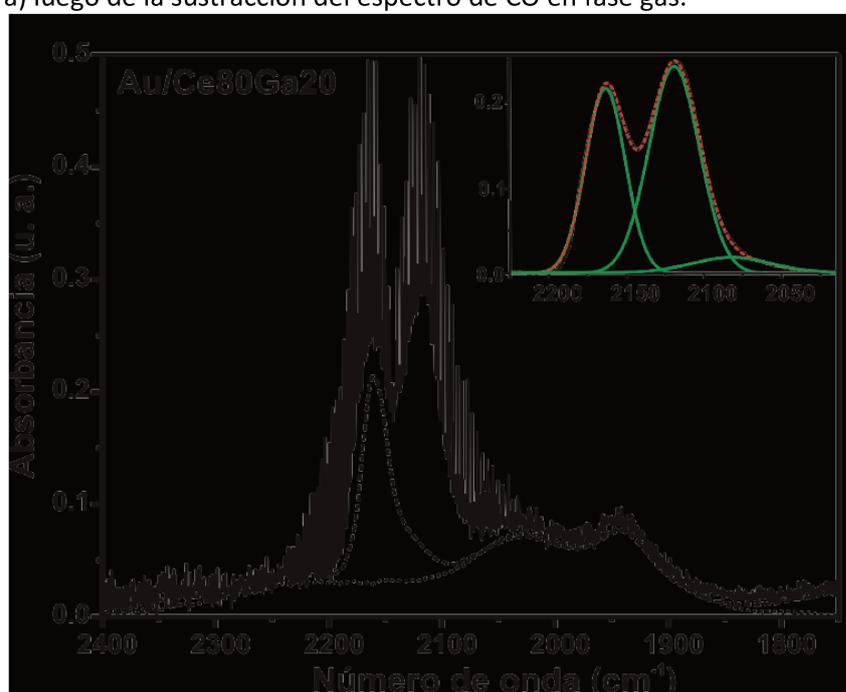


Figura 3.14. Espectros de IR del catalizador Au/Ce₈₀Ga₂₀ pre-tratado con 5%O₂/He a 523 K, luego de 15 min de adsorción de CO a 10 torr (líneas continuas, resolución 0.5 cm⁻¹) y luego de 15 min de evacuación (líneas de trazos, resolución 4 cm⁻¹) a 298 K. Además se presenta el espectro bajo vacío de la muestra antes de la adsorción de CO (línea punteada). En el inserto se presenta el ajuste (línea de trazos roja) del espectro de IR tomado bajo 10 torr de CO (línea negra) luego de la sustracción del CO en fase gas.

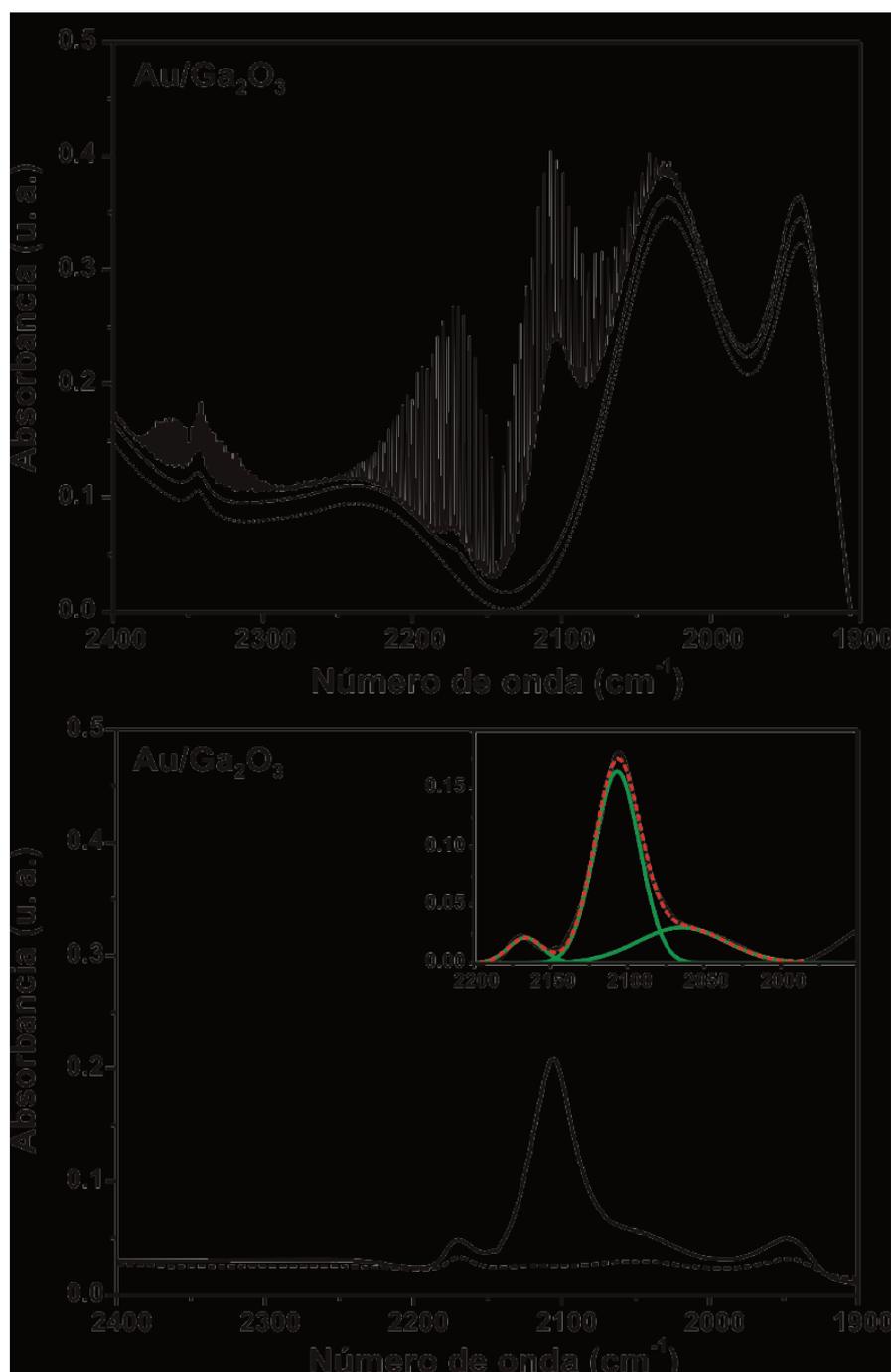


Figura 3.15. Estudios de la adsorción de CO del catalizador Au/Ga₂O₃ pre-tratado con 5%O₂/He a 523 K. A) Espectros crudos tomados luego de 15 min de adsorción de CO a 10 torr (líneas continuas, resolución 0.5 cm⁻¹) y luego de 15 min de evacuación (líneas de trazos, resolución 4 cm⁻¹) a 298 K. Además se presenta el espectro bajo vacío de la muestra antes de la adsorción de CO (línea punteada). B) Espectros resultantes luego de la sustracción del espectro bajo vacío antes de la adsorción de CO (líneas punteadas en A) y el CO en fase gas. En el inserto se presenta el ajuste (línea de trazos roja) del espectro de IR tomado bajo 10 torr de CO (línea negra) luego de la sustracción del CO en fase gas.

cuales tienen una intensidad equivalente. En el caso del Au/Ce80Ga20, se observan también las señales a 2025 y 1940 asignadas a GaO(OH). Seguidamente, se evacuó la celda a una presión base de 10^{-3} Torr durante 15 min y se registró nuevamente un espectro. En este caso, tanto para el catalizador Au/CeO₂ como para Au/Ce80Ga20 se observa que la señal de CO adsorbido a menor número de onda (2118 cm^{-1}) prácticamente desapareció.

El caso del catalizador Au/Ga₂O₃ es particular, ya que la intensidad de las señales del GaO(OH) es tan importante que se superponen con las del CO (Figura 3.15, A). Para mayor claridad, en la Figura 3.15 B se muestra el espectro luego de substrair el espectro de la muestra antes de la exposición a CO, donde pueden apreciarse claramente las señales de CO adsorbido a 2170 cm^{-1} y 2106 cm^{-1} , y adicionalmente una banda ancha y de baja intensidad entre $2080\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$. Luego de la evacuación sólo se observa una banda de muy baja intensidad a 2170 cm^{-1} .

En la Figura 3.16 se presentan los espectros del catalizador Au/Ga₂O₃ tratado con O₂ a 723 K para eliminar la fase de oxi-hidróxido. Luego de adsorber CO se observan nuevamente las bandas antes descritas, a 2170 cm^{-1} y a 2106 cm^{-1} . Estas bandas son ahora menos intensas que las obtenidas con el tratamiento a 523 K como se discutirá más adelante.

Para realizar una adecuada interpretación de las señales de CO adsorbido registradas aquí, en la Tabla 3.2 se resumen las asignaciones reportadas en la literatura para diferentes sistemas basados en oro, tanto para monocristales, clústeres modelos y partículas soportadas de Au.

Los estudios de adsorción de CO sobre monocristales de Au metálico con sitios de bajo índice de coordinaciones, e.g. como Au(332) y Au(110), muestran la formación de una única banda entre $2125\text{-}2105\text{ cm}^{-1}$ que se desplaza hacia menores números de onda al aumentar el cubrimiento [31-33], la cual se asigna a CO linealmente adsorbido sobre un átomo de Au⁰ superficial. Asimismo, Bocuzzi y colaboradores han estudiado ampliamente la

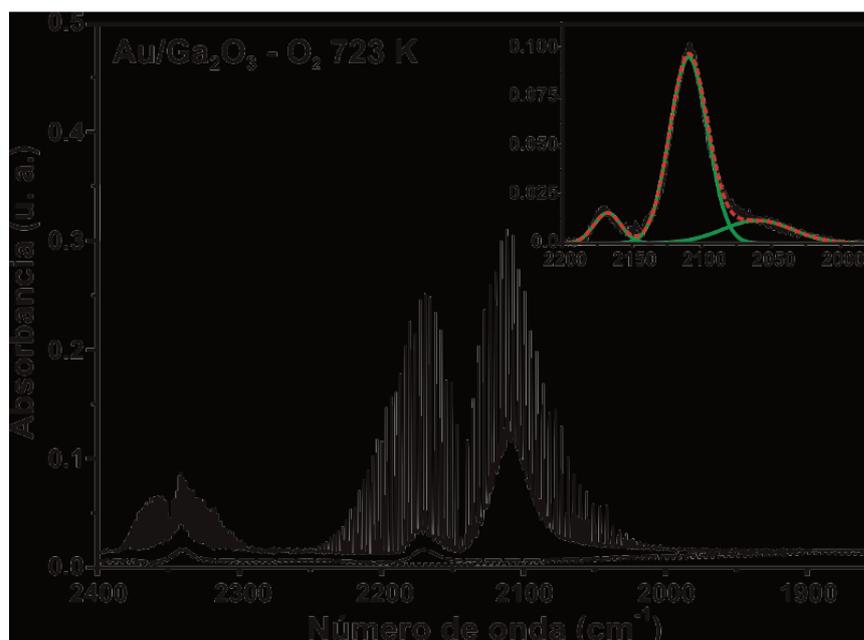


Figura 3.16. Espectros de IR del catalizador Au/Ga₂O₃ pre-tratado con O₂ puro a 723 K, luego de 15 min de adsorción de CO a 10 torr (líneas continuas, resolución 0.5 cm⁻¹) y luego de 15 min de evacuación (líneas de trazos, resolución 4 cm⁻¹) a 298 K. Además se presenta el espectro bajo vacío de la muestra antes de la adsorción de CO (línea punteada). En el inserto se presenta el ajuste (línea de trazos roja) del espectro de IR tomado bajo 10 torr de CO (línea negra) luego de la sustracción del CO en fase gas..

adsorción de CO sobre catalizadores de Au disperso sobre distintos soportes. En particular podemos destacar aquellos donde se investigó la adsorción de CO a 90 K sobre catalizadores de Au/CeO₂ puro y dopado con La, Zn, Sm, Zr y Ti [22-25,27]. En esos sistemas estos últimos autores reportaron que el modo de vibración del CO linealmente adsorbido sobre partículas de Au metálico se encuentra entre 2125-2100 cm⁻¹. Gates y colaboradores publicaron en el año 2007 una revisión de la bibliografía existente hasta ese momento sobre la caracterización de los catalizadores de Au soportados mediante adsorción de CO por IR. Ellos reportaron que en la literatura la banda asociada al Au⁰-CO para distintos catalizadores de Au, aparece entre 2130-2090 cm⁻¹ [26].

Por otro lado, la Tabla 3.2 muestra que, en general, la banda asignada a CO adsorbido sobre Au catiónico se encuentra entre 2130-2175cm⁻¹, mientras que el CO adsorbido sobre Au aniónico aparece entre 2080-1990 cm⁻¹ [22-27,32-41]. Un par de trabajos destacados en los cuales se investigó el efecto de la carga en clusters de Au sobre la

frecuencia de estiramiento del CO son los de Fielicke y colaboradores [40,41]. Estos autores estudiaron mediante espectroscopia IR-PMD (*IR-multiple photon dissociation*) los espectros en fase gas de clusters aniónicos y catiónicos de carbonilos de Au [$\text{Au}_n(\text{CO})_m^+$ y $\text{Au}_n(\text{CO})_m^-$]. En esos trabajos se encontró una relación prácticamente lineal entre la densidad de carga y la frecuencia de estiramiento C-O: para los clusters catiónicos las señales estuvieron en el rango 2182-2144 cm^{-1} (con n y m entre 3 y 6), mientras que para los clusters aniónicos el rango fue de 2078-1957 cm^{-1} (con n entre 2 y 14, y m entre 1 y 6).

En general, es aceptado en la bibliografía que los carbonilos de Au^+ son los más estables, mientras que la interacción de CO con Au^{3+} es débil [26]. Algunos autores han sugerido que los iones de Au^{3+} no forman especies carbonilos [42-44]. Una de las explicaciones es que los iones Au^{3+} son fácilmente reducibles en presencia de CO, debido a que resultados de XANES han mostrado la presencia de Au^{3+} en los precursores de catalizadores de Au [11]. Gates y colaboradores atribuyen la ausencia de especies Au^{3+} -CO observables por IR a la alta carga del catión (3+) que hace que estas especies estén coordinativamente saturadas en la superficie de los catalizadores, por ejemplo con moléculas de agua [26]. Cuando dichos sistemas son evacuados a temperaturas moderadas (423 K) para eliminar especies adsorbidas en la superficie y dejar los cationes de Au^{3+} insaturados, éstos son fácilmente reducidos. Por lo que, para observar la presencia de carbonilos de Au^{3+} Gates et al. estudiaron la adsorción de CO sobre $\text{Au}^{3+}/\text{NaY}$ preparado por adsorción de $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$ [39]. Dicha preparación se llevó a cabo en ausencia de agua y aire, donde una simple evacuación a temperatura ambiente fue suficiente para eliminar los ligandos orgánicos de las partículas de Au, dejando cationes de Au^{3+} libres en la superficie. De esta manera, el grupo de Gates detectó una señal a 2207 cm^{-1} que fue atribuida a CO sobre Au^{3+} [39]. Adicionalmente, este mismo grupo de investigadores ha clasificado los carbonilos de Au^+ en dos categorías: (i) especies de Au^+ -CO formadas con cationes de oro aislados y (ii) carbonilos formados con iones Au^+ localizados en las partículas de Au (las

Tabla 3.2 Asignación de las bandas de IR de $\nu(\text{CO})$ sobre catalizadores de Au reportados en la bibliografía

Sistema	Condiciones	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Asignación	Referencia
Au(332)	0.5 % ML CO- 10^{-5} mbar, 92 K	2125-2110	CO-Au ⁰	31
Au(110)	10^{-1} - 10^{+2} torr, 298 K	2110	“	32
Au(110)-(1x2)	10^{-8} - 10^{-4} torr, 100-230 K	2108-2118	“	33
Au/Al ₂ O ₃	CO + O ₂ (665 Pa CO), 100-473 K	2105-2112	CO-Au ⁰	50
		2167-2175	CO-Au ⁺	
		2139	CO-Au ^{δ^+}	
Au/TiO ₂	90 K, 298K	2098-2118	CO-Au ⁰ (sitios esquina)	35-38
		2090-2110	CO-Au ⁰ (sitios escalón)	
		1990-2050	CO-Au ^{δ^-}	
		2154	CO-Au ^{δ^+}	
Au/CeO ₂ Au/CeO ₂ -MO _x (M: La, Zn, Sm)	90 K, 298 K	2100-2118	CO-Au ⁰ (sitios esquina)	22-25
		2020-2080	CO-Au ^{δ^-}	
		2130-2160	CO-Au ^{δ^+}	
Au/CeO ₂ -ZrO ₂ Au/CeO ₂ -TiO ₂	90 K, 298K	2116-2125	CO-Au ⁰ (sitios esquina)	34
		2060-2080	CO-Au ^{δ^-}	
		2166	CO-Au ^{δ^+}	
Au/NaY	10 Pa, 293 K	2207	CO-Au ³⁺	39
Au _n (CO) _m ⁺		2182-2144		40
Au _n (CO) _m ⁻		1957-2028		41
Au _n CO ⁻		1995-2078		

especies son denominadas Au ^{δ^+} -CO) [26]. En este último caso, se sugiere que ocurre una transferencia de electrones del seno (*bulk*) de las partículas de Au hacia el catión, lo que causa una reducción de la carga efectiva del catión. Como consecuencia de dicha interpretación, la estabilidad del respectivo carbonilo y la frecuencia de estiramiento del CO se acercan a aquellas de los típicos carbonilos metálicos. Así, la principal fuente de iones de Au⁺ aislados en la superficie de catalizadores de Au es atribuida a la reducción parcial de

Au³⁺.

En general, bandas entre 2200 y 2155 cm⁻¹ son asignadas a Au⁺-CO en sistemas de partículas soportadas [26]. Estas bandas son descritas como muy estables, no siendo afectadas por la evacuación [22-25,34]. También se han reportado que bandas entre 2155 y 2130 cm⁻¹ se atribuyen a especies Au^{δ+}-CO, donde la carga parcial positiva del cluster de oro se debe a la co-adsorción de O₂.

En cuanto a las especies de CO adsorbido sobre sitios parcialmente cargados negativamente, Au^{δ-}, en general se asume que la banda de ν(CO) se desarrolla en el rango de 2086-1950 cm⁻¹ [26]. Por ejemplo, Goodman y colaboradores encontraron que en un film de Au cargado negativamente, es decir, una monocapa de Au sobre Mo, el estiramiento ν(CO) aparece a 2095 cm⁻¹ [45]. Boccuzzi y colaboradores observaron durante la adsorción de CO a RT sobre un catalizador de Au/CeO₂ reducido a 423 K la presencia de una banda ancha a 2069 cm⁻¹ sugiriendo que los sitios de adsorción de CO eran nanoclusters aniónicos, estabilizados por la interacción con los defectos superficiales, es decir, vacancias de oxígeno y Ce^{x+} [27].

Por lo tanto, basándonos en la bibliografía relevada, podemos asignar la banda registrada a 2118-2106 cm⁻¹ a CO adsorbido linealmente en partículas o clusters de Au metálico. Además, la posición y la estabilidad a la evacuación de la banda entre 2165-2170 cm⁻¹ puede ser asociada al CO adsorbido en Au catiónico, Au⁺-CO. Por último, en los catalizadores de Au/Ce₈₀Ga₂₀ y Au/Ga₂O₃ se detectó una banda a frecuencias menores a 2000 cm⁻¹ que puede asignarse a CO adsorbido sobre Au aniónico.

Como se mencionara anteriormente, los espectros IR de CO adsorbido sobre metales pueden utilizarse para estimar la fracción metálica expuesta (M_s/M_T , siendo M_s los átomos superficiales y M_T la cantidad total de metal). No obstante para que esto sea posible se deben cumplir una serie de requisitos: i) la estequiometría de adsorción debe ser conocida, ii) se debe saber cuál es la dependencia del cubrimiento con la presión sobrepuesta de CO,

es decir la isoterma de adsorción, la cual idealmente debe saturar la superficie, y iii) se debe conocer la absorptividad molar de cada banda de CO adsorbido.

El grupo de Bernal y colaboradores estudiaron cuantitativamente la adsorción de CO sobre dos catalizadores con nanopartículas de Au soportado en óxidos de cerio-zirconio con tamaños medios de 1.29 y 1.78 nm mediante una combinación de microscopía electrónica, adsorción volumétrica de CO y estudios de adsorción de D₂ (40 torr) sobre el catalizador previamente expuesto a 40 torr de CO a 298 K y evacuado a la misma temperatura (30 min) evaluada por espectroscopia infrarroja [46,47]. Debido a la baja energía de adsorción de CO sobre oro (entre 30 y 74 kJ/mol [48]), a temperatura ambiente se logran cubrimientos muy por debajo de la unidad. Empleando un modelo detallado de nanopartículas con formas de cubo-octaedros truncados, determinaron que el CO (100 torr, 308 K) solamente se adsorbe sobre sitios Au con coordinación menor o igual a 7, es decir en esquinas y bordes, pero no en las terrazas de las partículas. Así, por ejemplo para el catalizador con menor dispersión (diámetro promedio de partícula de Au, d_p , igual a 1.78 nm) la relación CO/Au_s (Au_s: átomos de oro en la superficie de las partículas) fue igual a 0.19, mientras que en el catalizador con mayor dispersión ($d_p = 1.29$ nm) la relación CO/Au_s fue igual a 0.47.

Esos resultados ponen abiertamente en relieve la dificultad de obtener un valor cuantitativo de la fracción metálica expuesta en catalizadores basados en partículas de Au empleando quimisorción de CO. No obstante, es aún posible realizar un análisis comparativo entre los catalizadores aquí preparados sobre la base de las absorbancias integradas de los picos de CO adsorbido, teniendo presente los valores de distribución de tamaños de partículas hallados por TEM. Los insertos en las Figuras 3.13-3.16 muestran la deconvolución mediante suma de curvas gaussianas de las bandas de CO adsorbido, luego de restar la fase gas y de corregir la línea de base substrayendo el espectro del catalizador antes de la adsorción de CO. En la Tabla 3.3 se resumen los resultados normalizados por la carga de oro (Tabla 3.1) y la masa de catalizador de cada pastilla.

Tabla 3.3. Absorbancia integrada de las señales IR de CO adsorbido a 298 K, normalizada por masa total de Au.

Catalizador	Au ^{δ+}		Au ⁰		Au ^{δ-}		Área total
	Área/m g Au	ν(CO) (cm ⁻¹)	Área/m g Au	ν(CO) (cm ⁻¹)	Área/mg Au	ν(CO) (cm ⁻¹)	
Au/CeO ₂	14.5	2165	29.0	2121	--		43.4
Au/Ce80Ga20	15.6	2164	22.0	2119	2.5	2080	40.1
Au/Ga ₂ O ₃	2.1	2168	22.0	2106	12.3	2072	36.3
Au/Ga ₂ O ₃ - O723 ^(a)	1.5	2168	13.3	2109	3.0	2060	17.9

(a) pretratado bajo atmósfera de O₂ puro hasta 723 K.

Aunque a nuestro saber no se han reportado absorptividades molares para cada tipo de banda de CO sobre Au (catiónico, neutro y aniónico), el grupo de Yates demostró que la absorbancia integrada de las bandas deconvolucionadas correspondientes a CO-Au⁰ (2010 cm⁻¹) y CO-Au^{δ+} (2126 cm⁻¹) en catalizadores de Au/TiO₂ permite obtener una medida cuantitativa de estas especies adsorbidas en la superficie, es decir que el coeficiente de absorción es similar para CO-Au⁰ y CO-Au^{δ+} [49]. Por lo tanto, asumiendo que todas las formas de adsorción de CO poseen similares absorptividades, la suma de las áreas de todos los picos, es decir de todos los sitios de Au capaces de adsorber CO se presentan en la Tabla 3.3 normalizados por la masa de Au medida por ICP-AES. Por una parte, se puede notar que el área de CO adsorbido sobre Au metálico (Au⁰) es mayor en el Au/CeO₂ respecto de aquellos catalizadores que contiene Ga, mientras que no existe diferencia entre las áreas del Au/Ce80Ga20 y Au/Ga₂O₃. Asimismo, el área integrada de la banda a 2165 cm⁻¹ es equivalente en el Au/CeO₂ y el Au/Ce80Ga20, mientras que en el catalizador soportado sobre galia pura es aproximadamente 7 veces menor. Por otra parte, luego de la resolución del espectro de adsorción de CO del Au/Ce80Ga20 (inserto de la Figura 3.14) se hace evidente una banda ancha de baja intensidad a 2080 cm⁻¹ que es asignada al CO adsorbido sobre sitios Au aniónicos, Au^{δ-}. Este pico, presente sólo cuando hay galio en la formulación del catalizador, es 5 veces mayor sobre Au/Ga₂O₃ respecto de Au/Ce80Ga20.

Si comparamos ahora la sumatoria de las bandas de CO adsorbido, vemos que estos resultados, en términos de relaciones, están en razonable acuerdo con las dispersiones medidas por TEM, habida cuenta de la dependencia del cubrimiento con la cantidad de sitios de baja coordinación mencionados anteriormente.

La Tabla 3.3 incluye, además, las áreas de las bandas de CO adsorbido para el catalizador Au/Ga₂O₃ tratado con oxígeno a 723 K (para eliminar la fase oxi-hidróxido de galio). En ese caso se puede ver que la suma de las áreas totales es casi la mitad que la del mismo catalizador tratado a 523 K. Esto confirma lo dicho anteriormente con respecto al efecto del tratamiento termoquímico utilizado sobre la dispersión del Au. Dicho de otro modo, la eliminación de la fase oxi-hidróxido formada durante el proceso de DPU conlleva el costo de una pérdida considerable de dispersión.

Experimentos idénticos a los descritos anteriormente fueron realizados sobre los catalizadores de platino activados mediante una reducción in situ bajo flujo de hidrógeno a 673 K. En las Figuras 3.17-3.19 se muestran los espectros de IR colectados antes y después de 15 min de adsorción de CO a 10 torr y luego de 15 min de evacuación, para los catalizadores Pt/CeO₂, Pt/Ce₉₅Ga₀₅ y Pt/Ce₈₀Ga₂₀.

En todos los casos se destaca que luego del tratamiento de activación en hidrógeno, a temperatura ambiente está presente la banda a 2130-2120 cm⁻¹ correspondiente a la generación de vacantes en el soporte. Claramente esta banda es mayor cuanto mayor es el contenido de galio como se discutiera en el Capítulo 2 para los soportes reducidos y se analizará en detalle en la próxima sección para los catalizadores. Al adsorber CO en el catalizador de Pt/CeO₂ se observa el surgimiento de una banda asimétrica cuyo máximo se encuentra a 2070 cm⁻¹. Gran parte de esta señal se pierde al evacuar la celda. Por otro lado, en ambos catalizadores conteniendo galio, la banda principal se halla desplazada a aproximadamente 2050 cm⁻¹, y se presenta un pico ancho adicionalmente de menor intensidad a 1920 cm⁻¹. Estas bandas retienen prácticamente toda su intensidad al ser

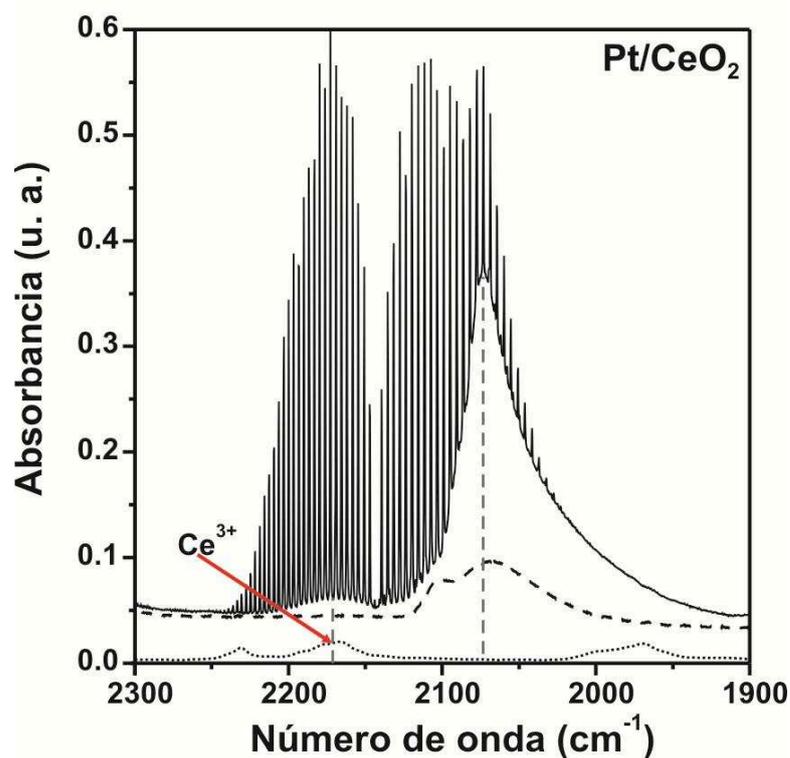


Figura 3.17. Espectros de IR del catalizador Pt/CeO₂ luego de 15 min de adsorción de CO a 10 torr (líneas continuas, resolución 0.5 cm⁻¹) y luego de 15 min de evacuación (líneas de trazos, resolución 4 cm⁻¹) a 298 K. Además se presenta el espectro bajo vacío de la muestra antes de la adsorción de CO (línea punteada).

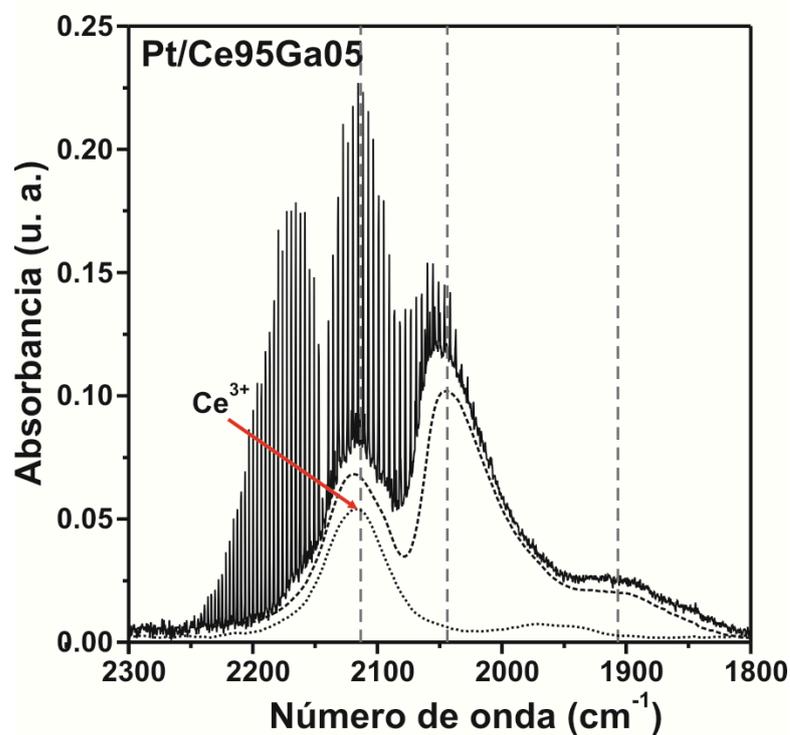


Figura 3.18. Espectros de IR del catalizador Pt/Ce₉₅Ga₀₅ luego de 15 min de adsorción de CO a 10 torr (líneas continuas, resolución 0.5 cm⁻¹) y luego de 15 min de evacuación (líneas de trazos, resolución 4 cm⁻¹) a 298 K. Además se presenta el espectro bajo vacío de la muestra antes de la adsorción de CO (línea punteada).

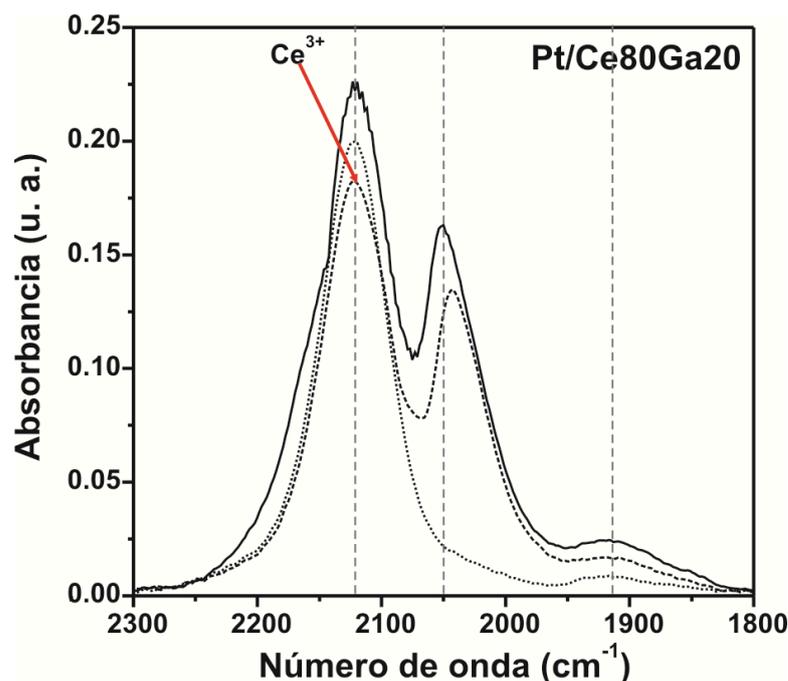


Figura 3.19. Espectros de IR del catalizador Pt/Ce80Ga20 luego de 15 min de adsorción de CO a 10 torr (líneas continuas, resolución 4 cm^{-1}) y luego de 15 min de evacuación (líneas de trazos, resolución 4 cm^{-1}) a 298 K. Además se presenta el espectro bajo vacío de la muestra antes de la adsorción de CO (línea punteada).

evacuado el CO de la fase gas. Cabe mencionar la banda a 1920 cm^{-1} incluso se insinúa con baja intensidad en los espectros de Pt/Ce95Ga05 y Pt/Ce80Ga20 bajo vacío previo a la adsorción de CO (líneas punteadas Figuras 3.18-3.19), sugiriendo que luego del pre-tratamiento, algunas especies de CO adsorbido sobre Pt quedaron presentes en la superficie, posiblemente generadas por la reducción de carbonatos superficiales.

Para ganar información sobre la composición de las señales registradas, en la Figuras 3.20-22 se presentan los mejores ajustes de los espectros mediante suma de curvas gaussianas de las bandas de CO adsorbido a 10 Torr, luego de restar la fase gas y de corregir la línea de base substrayendo el espectro del catalizador antes de la adsorción. La Tabla 3.4 resume los resultados normalizados por la carga de platino medida por ICP-AES (Tabla 3.1). Como se observa luego de la deconvolución, solamente en el catalizador Pt/CeO₂ está presente una banda a 2070 cm^{-1} , mientras que en todos los materiales es posible resolver dos bandas parcialmente solapadas: una a $2050\text{-}2040\text{ cm}^{-1}$ y otra a alrededor de 2000 cm^{-1} ,

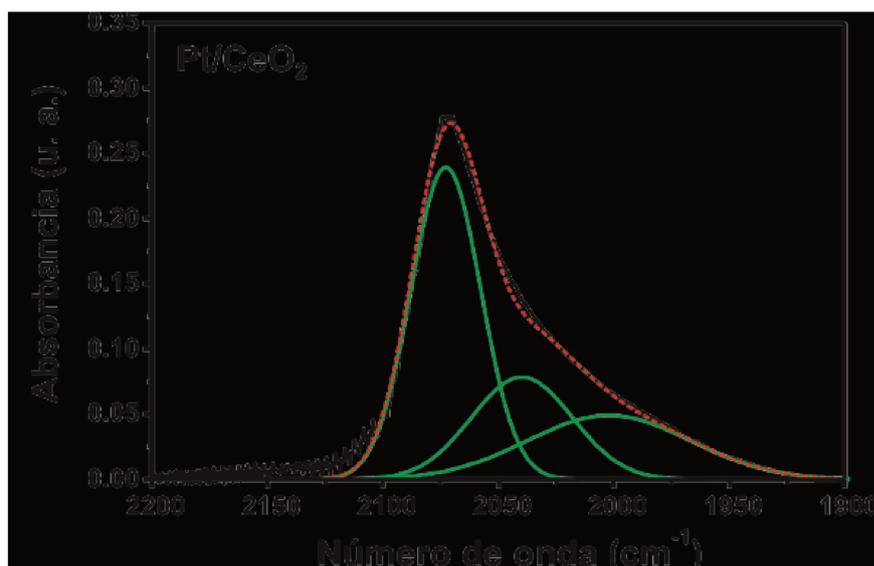


Figura 3.20. Ajuste (línea roja) del espectro de IR de CO adsorbido sobre Pt/CeO₂ (10 torr) luego de restar el espectro de CO en fase gas a una resolución de 0.5 cm⁻¹ (línea negra).

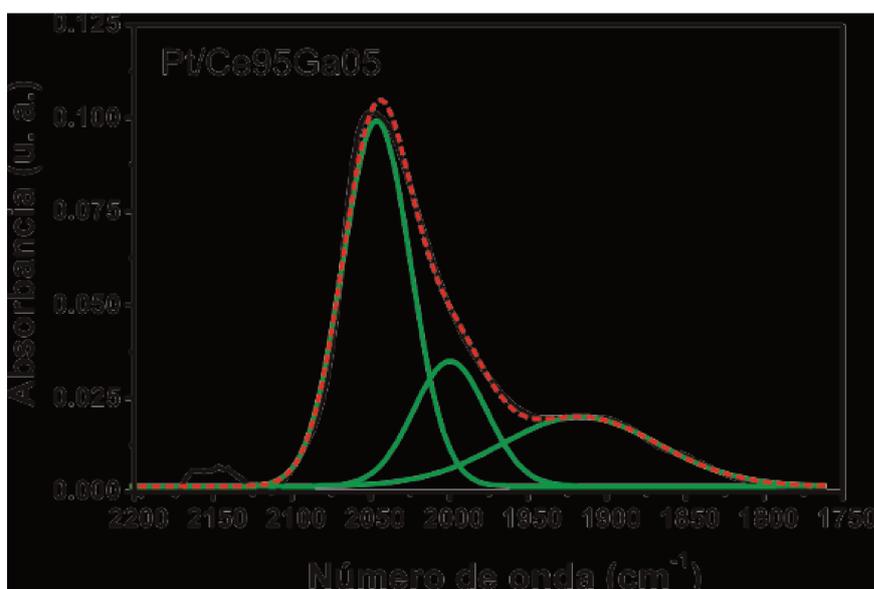


Figura 3.21. Ajuste (línea roja) del espectro de IR CO adsorbido sobre Pt/Ce₉₅Ga₀₅ (10 torr) luego de restar el espectro de CO en fase gas a una resolución de 0.5 cm⁻¹ (línea negra).

independientemente de la presencia o no de Ga en el soporte. Finalmente, sólo en los catalizadores dopados con galio se observa una banda ancha a ca. 1920 cm⁻¹. Para realizar una asignación de las bandas de CO adsorbido sobre Pt en los catalizadores objeto de estudio de esta tesis, es necesario recurrir a diferentes estudios que van desde la superficie de monocristales hasta partículas soportadas del metal. La adsorción de CO ha sido ampliamente estudiada en sistemas modelos basados en monocristales mediante técnicas

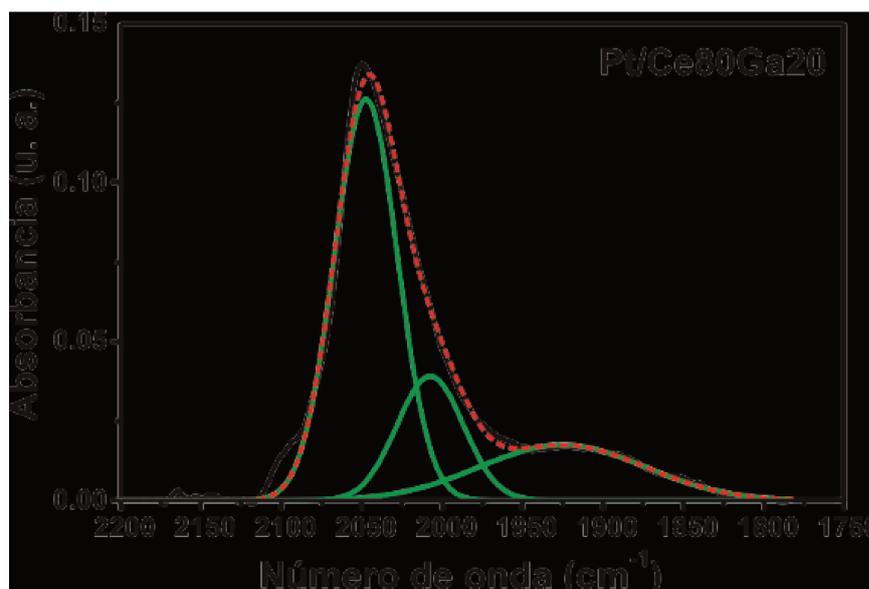


Figura 3.22. Ajuste (línea roja) del espectro de IR CO adsorbido sobre Pt/Ce80Ga20 (10 torr) luego de restar el espectro de CO en fase gas a una resolución de 0.5 cm^{-1} (línea negra).

Tabla 3.4. Absorbancia integrada de las señales IR de CO adsorbido a 298 K, normalizada por masa total de Pt.

Catalizador	$\nu(\text{CO})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Área/mg Pt	Área total
Pt/CeO ₂	2072	36.9	72.0
	2040	17.4	
	2002	17.7	
Pt/Ce95Ga05	2046	28.9	52.0
	2000	10.6	
	1917	11.0	
Pt/Ce80Ga20	2047	30.7	51.7
	2007	10.0	
	1925	11.0	

de superficie y en sistema realistas basados en catalizadores porosos mediante distintas técnicas de espectroscopia infrarroja. La Tabla 3.5 expone las asignaciones de las bandas $\nu(\text{CO})$ para los catalizadores de Pt reportados en la bibliografía. Los estudios de adsorción de CO sobre monocristales de Pt(111), muestran la aparición de dos bandas alrededor de 2098-2100 cm^{-1} y de 1850-1885 cm^{-1} asignadas al CO adsorbido en forma lineal y puentada,

respectivamente [51-53]. En el caso de superficies escalonadas, como ser el Pt(335), aparecen bandas a 2092 y 2075 cm^{-1} asignadas al CO adsorbido linealmente sobre sitios escalón y terraza, respectivamente [54], Por otro lado, los picos a 1880 y 1900 cm^{-1} se han atribuido a la adsorción de CO puenteado sobre sitios escalón y terraza, respectivamente [54].

Muy recientemente, Libuda et al. estudiaron la adsorción de CO sobre un catalizador modelo de Pt/CeO₂(111)/Cu(111) [55]. Además de las bandas asignadas al CO lineal (2066-2097 cm^{-1}) y puenteado (1850-1900 cm^{-1}), esos autores observaron -luego de varios ciclos de adsorción/desorción- la aparición de dos bandas adicionales a 2053 cm^{-1} y 2090-2100 cm^{-1} , cuyo origen fue asignado a 2 tipos diferentes de interacción metal-óxido (MO). La banda a 2090-2100 cm^{-1} fue atribuida a especies CO en la proximidad de oxígeno co-adsorbido en las partículas de Pt, mientras que la banda a 2053 cm^{-1} fue asociada a una interacción electrónica MO modificada en la superficie de la ceria, donde la transición electrónica entre Pt y ceria resulta en un aumento en la retrodonación del Pt a CO. Se espera que la molécula del CO esté localizada en las partículas de Pt cercanas a la interface metal-soporte donde este efecto es más fuerte [55].

Por otro lado Bazin et al. estudiaron la adsorción de CO sobre un catalizador en polvo Pt/CeO₂ [56]. La adsorción de CO en la muestra previamente oxidada presenta una banda intensa a 2101 cm^{-1} y un hombro a 2054 cm^{-1} , las cuales fueron asignadas a CO co-adsorbido con O, o partículas de Pt cargadas positivamente (Pt^{δ+}), y a CO adsorbido en Pt reducido (Pt⁰), respectivamente. También investigaron la adsorción de CO de las muestras previamente reducidas, y reportaron la aparición de algunas bandas adicionales a 2046, 2010 y 1937 cm^{-1} . La banda a 2046 cm^{-1} fue atribuida a la adsorción de CO en átomos de Pt de baja coordinación sobre partículas de Pt pequeñas (~ 1.5 nm). Mientras que la banda a 2010 cm^{-1} fue atribuida a CO adsorbido en partículas de Pt muy pequeñas (< 1.5 nm) que pueden estar interaccionando fuertemente con el soporte, es decir, podría ser el caso

Tabla 3.5. Asignación de las bandas de IR de $\nu(\text{CO})$ sobre los catalizadores de Pt reportadas en la bibliografía.

Sistema	Condiciones	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Asignación ^(a)	Referencia
Pt(111)	10^{-9} - 10^{-8} torr, 300 K	2098	CO(L)-Pt ⁰	51
		1853	CO(B)-Pt ⁰	
Pt(111)	100 K	2105	CO(L)-Pt ⁰	52
		1855	CO(B)-Pt ⁰	
Pt(111)	10^{-10} -500 mbar, 298 K	2100	CO(L)-Pt ⁰	53
		1850-1885	CO(B)-Pt ⁰	
Pt(335)	90 K	2075	CO(L)-Pt ⁰ en sitios escalón	54
		2092	CO(L)-Pt ⁰ en sitios terrazas	
		1880	CO(B)-Pt ⁰ en sitios escalón	
		1900	CO(B)-Pt ⁰ en sitios terrazas	
Pt(112)		2068	CO(L)-Pt ⁰ en sitios escalón	
		1845	CO(B)-Pt ⁰ en sitios terrazas	
Pt/SiO ₂ /Mo(112)	10^{-7} torr, 300 K	2077	CO(L)-Pt ⁰ en sitios escalón	61
		2094	CO(L)-Pt ⁰ en sitios terrazas	
		1850	CO(B)-Pt ⁰	
Pt/CeO ₂ (111)/Cu(111)	0-10.7 L, 170 K	2066	CO ^L -Pt ⁰ en sitios escalón	55
		2080-2097	CO(L)-Pt(111)	
		1850-1900	CO(B)-Pt ⁰	
		2090-2100	CO co-adsorbido con O	
0.5 %Pt/CeO ₂	CO (0.7 kPa, 298 K, muestra oxidada)	2101	CO -Pt ^{δ+} , o CO co- adsorbido con O	56
		2054	CO-Pt ⁰	
		CO (0.7 kPa, 298 K, muestra reducida)	2096	
2054	CO-Pt ⁰			

Tabla 3.5. Continuación.

		2033	CO-Pt ⁰ en sitios de baja coordinación ($d_p \sim 1.5$ nm)	
		2010	CO-Pt ⁰ en sitios de baja coordinación ($d_p < 1.5$ nm))	
		1937	CO(B) en sitios Pt-Ce en la interface metal -soporte	

CO(L): CO lineal.

CO(B): CO puenteado.

particular de las moléculas de CO en la periferia de los cristalitas de Pt. Finalmente, la banda a 1937 cm^{-1} fue asignada a la adsorción de CO puenteada en la interface metal-soporte con sitios mixtos de Pt-Ce, en la periferia de partículas muy pequeñas de Pt [56].

Así, y sobre la base a las asignaciones presentadas en la Tabla 3.5, la banda principal observada en el catalizador de Pt/CeO₂ a 2070 cm^{-1} puede ser asignada a CO adsorbido linealmente, CO(L) sobre Pt⁰ en terrazas, o bordes, mientras que las señales a $\sim 2045\text{ cm}^{-1}$ y 2000 cm^{-1} corresponden a CO adsorbido en sitios de Pt de baja coordinación en partículas metálicas con diámetros mayores y menores a 1.5 nm, respectivamente [56]. Asimismo, según Libuda et al. la señal a 2045 cm^{-1} puede corresponder CO adsorbido linealmente sobre átomos de Pt localizados en el perímetro de las partículas metálicas y en interacción con el soporte [55]. En el caso del Pt/Ce₉₅Ga₀₅ y el Pt/Ce₈₀Ga₂₀, como se mencionó más arriba, aparece una banda adicional cercana a 1920 cm^{-1} . Esta banda se encuentra en posiciones muy similares a la propuesta por Bazin et al. [56] para el Pt/CeO₂, la cual fue propuesta que correspondía al CO puenteado, CO(B), sobre sitios mixtos de Pt-Ce. Cabe destacar que esta última banda, junto con la banda a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ fue observada por Bazin y colaboradores sobre un catalizador de Pt/CeO₂ previamente reducido a 423 K, es decir en presencia de cationes Ce³⁺ [56]. Por lo tanto, es probable que en la formación de la banda a 1937 cm^{-1} estén asociados sitios de Ce³⁺. De hecho, estos autores realizaron una medida adicional de adsorción de CO a temperatura sub-ambiente (77 K) y encontraron la formación de dos

bandas de alta intensidad correspondientes a la adsorción de CO sobre Ce^{3+} (2148 y 2163 cm^{-1}), mientras que la banda a 1937 cm^{-1} no fue detectada. Al incrementar la temperatura hasta 298 K, la intensidad de las bandas de CO adsorbido en Ce^{3+} disminuyó, mientras que se desarrolló la banda a 1937 cm^{-1} . Bazin et al. postularon que al desorberse la molécula de CO se liberan sitios catiónicos de Ce^{3+} que pueden interactuar con el CO en la interface de las partículas pequeñas de Pt. Por lo tanto, es posible que la aparición de la señal a 1920 cm^{-1} en el caso de los óxidos mixtos de cerio-galio, sea originada por el mayor grado de reducción de estos óxidos frente a ceria pura, claramente visualizable a partir de la notoria intensidad de la señal a 2130 cm^{-1} correspondiente a la presencia de cationes Ce^{3+} (ver Figuras 3.17-3.19) y/o, eventualmente, algún tipo de interacción vía cationes Ga^{3+} , aunque esto no resulta claro por el momento.

Los resultados de las áreas integradas de las señales del CO adsorbido sobre los distintos catalizadores de Pt se presentan en la Tabla 3.4. Se ve que existe una buena similitud entre las diferentes áreas IR de CO normalizadas por masa de Pt soportado sobre ambos óxidos. Por otro lado, las señales a ~ 2045 y 2000 cm^{-1} son un 71 y 42 % mayor y menor, respectivamente, en el caso de Pt soportado sobre los óxidos mixtos que en ceria pura. Bazin y colaboradores reportaron que cuando se bloquean los sitios catiónicos del soporte mediante dosis crecientes de CH_3OH , previniendo la interacción del soporte con otras moléculas, la señal de 1937 cm^{-1} disminuye mientras que la de 2010 cm^{-1} aumenta [56]. Esto está en sintonía con nuestros resultados ya que en el caso del Pt/ CeO_2 donde al haber una menor cantidad de sitios Ce^{3+} , los cuales parecen ser responsables de la señal a 1937 cm^{-1} , la señal a 2002 cm^{-1} es mayor que en el caso de los catalizadores de Pt/ $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$. Finalmente, si sumamos las áreas de todos los sitios de Pt capaces de adsorber CO, vemos que el Pt/ CeO_2 presenta un área total que es un 39% mayor a la de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos.

3.3.3 Estudio de las propiedades redox de los catalizadores

La Figura 3.23 presentan los resultados de OSC medidos por termogravimetría de los catalizadores de Au y de los soportes pre-tratados con el protocolo de activación en 5%O₂/He a 523 K y se reproducen, a modo de comparación, los resultados ya mostrados en el Capítulo 2 (Figura 2.8) obtenidos para los mismos soportes pero sometidos al tratamiento de limpieza en hidrógeno y oxígeno a 773 K. Como se observa en la figura, los valores de OSC de los soportes pre-tratados bajo atmósfera oxidante a 523 K (líneas continuas) son levemente mayores que aquellos obtenidos para los soportes activados a 773 K secuencialmente en atmósfera reductora y oxidante (líneas punteadas). El origen de esta diferencia se encuentra en la mayor cantidad de grupos carbonatos que permanecen en la superficie de los óxidos al ser tratados a 523 K con respecto al tratamiento a 773 K (esto fue corroborado en los espectros de infrarrojo, ver por ejemplo Figuras 3.8-3.10 comparado con los soportes en la Figura 3.24). Estos carbonatos pueden eliminarse durante el tratamiento de reducción generando una pérdida de peso adicional de a lo sumo el 5 %.

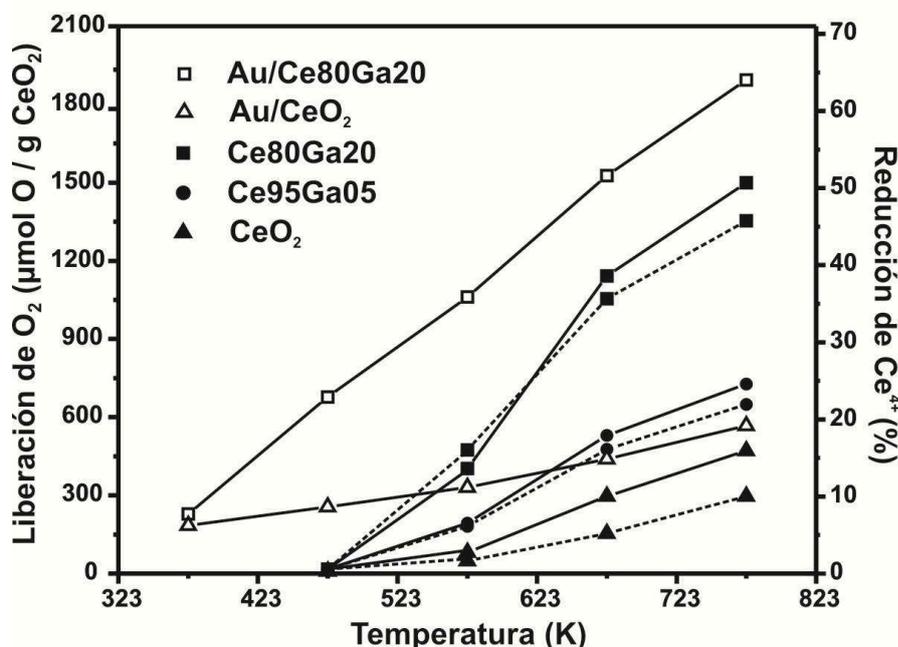


Figura 3.23 Evolución con la temperatura del OSC de los soportes y catalizadores de Au (Au/CeO₂ y Au/Ce80Ga20) pre-tratados bajo 5%O₂/He a 523 K (líneas continuas). Las OSC de los soportes pretratados bajo H₂ a 773 K y luego O₂ a 773 K, son reproducidos de la Figura 2.8 para su comparación (línea de trazos cortados).

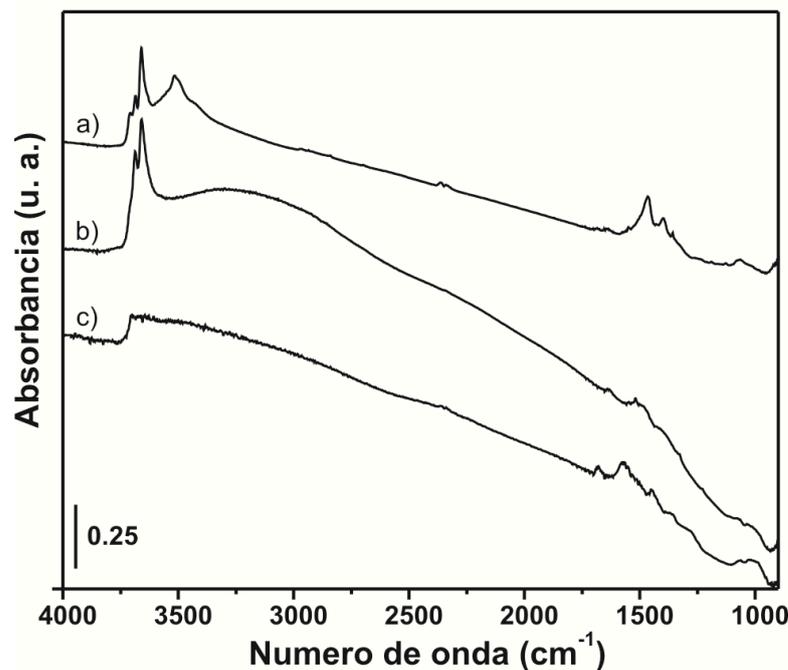


Figura 3.24. Espectros de IR bajo vacío a RT luego del pre-tratamiento de los soportes [H_2 , 623 K, 15min + He, 623 K, 15min + O_2 , 623 K, 15min]: a) CeO_2 , b) $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, c) Ga_2O_3 .

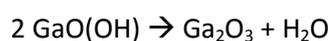
Comparando ahora los valores de OSC expresados como porcentaje de reducción de Ce^{4+} (eje derecho, Figura 3.23), se ve claramente que los catalizadores conteniendo nanopartículas de oro logran estados de reducción notablemente mayores que los soportes solos. Particularmente, la reducción comienza a menores temperaturas en presencia del metal, registrándose pérdida de peso a partir de los 373 K.

Por otra parte, es también notable el efecto del dopaje con galio sobre el grado de reducción logrado. Como ya se discutió en el Capítulo 2, la incorporación de cationes Ga^{3+} en la estructura de la ceria facilita la activación de la molécula de H_2 mejorando cinéticamente la reducción del óxido de cerio(IV) dopado con respecto del óxido puro. No obstante, ante la presencia de oro tanto el catalizador $\text{Au}/\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ como el Au/CeO_2 presentan pérdidas de peso mayores, a iguales temperaturas, que los respectivos soportes, hecho más notorio a las temperaturas más bajas.

En el caso particular del catalizador $\text{Au}/\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, la conversión de pérdida de peso a porcentaje de reducción puede contener un error por exceso debido a contribuciones

espurias. Como ya fue descrito en el Capítulo 2, el porcentaje de reducción de Ce^{4+} , se determinó calculando la máxima pérdida de peso a cada temperatura suponiendo que ésta solamente se debe a la eliminación de oxígeno como consecuencia de la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Esto implica que no se considera que los cationes Ga^{3+} se puedan reducir, y que no existan fuentes adicionales de pérdida de peso de la muestra. En este punto debemos destacar que además de la contribución que puede tener la desorción de grupos carbonatos sobre el valor de pérdida de peso registrado mencionada anteriormente, en el caso de los catalizadores de oro sobre cerio-galio podemos identificar dos fuentes adicionales que pudieran contribuir a la de pérdida de peso. Por un lado, aunque mediante XANES in situ se pudo descartar la reducción del Ga por debajo de 673 K (ver Capítulo 2) no podemos omitir aquí la posibilidad de que parte del Ga se reduzca a altas temperaturas, más aún en presencia del metal. Este fenómeno ha sido reportado recientemente por nuestro grupo en el caso de catalizadores de Pd/ β - Ga_2O_3 [57]. En ese caso la reducción es aparentemente superficial (no se detecta fase cristalina de sub-óxido de galio masivo) y ocurre desde los 523 K en adelante. Por este motivo, se puede razonablemente considerar que la contribución a la pérdida de peso de la reducción de Ga^{3+} , si la hubiera, debería ser minoritaria.

Por otra parte, en la sección 3.3.1 se discutió sobre la formación de una fase de oxi-hidróxido de galio particularmente en el catalizador Au/Ce80Ga20 durante el procedimiento de DPU. Esta fase puede descomponerse por calentamiento con la concomitante pérdida de un mol de H_2O por mol de Ga_2O_3 formado [19]:



Los experimentos de TPR- H_2 seguidos por FTIR in situ (ver más adelante Figuras 3.25 y 3.26) en el catalizador Au/Ce80Ga20 mostraron que las señales atribuidas al $\text{GaO}(\text{OH})$ a 2025 y 1940 cm^{-1} , decrecen desde 473 K hasta desaparecer a 773 K. Claramente esto implica que existe un contribución espuria en la medida de OSC, particularmente en la muestra Au/Ce80Ga20 tratadas a 523 K. No obstante, la cantidad de oxi-hidróxido formada puede

considerarse prácticamente despreciable en términos de peso ya que las señales de XRD son apenas detectables en el difractograma (ver Figura 3.1), y a pesar de los intentos realizados, no pudo cuantificarse por esa técnica.

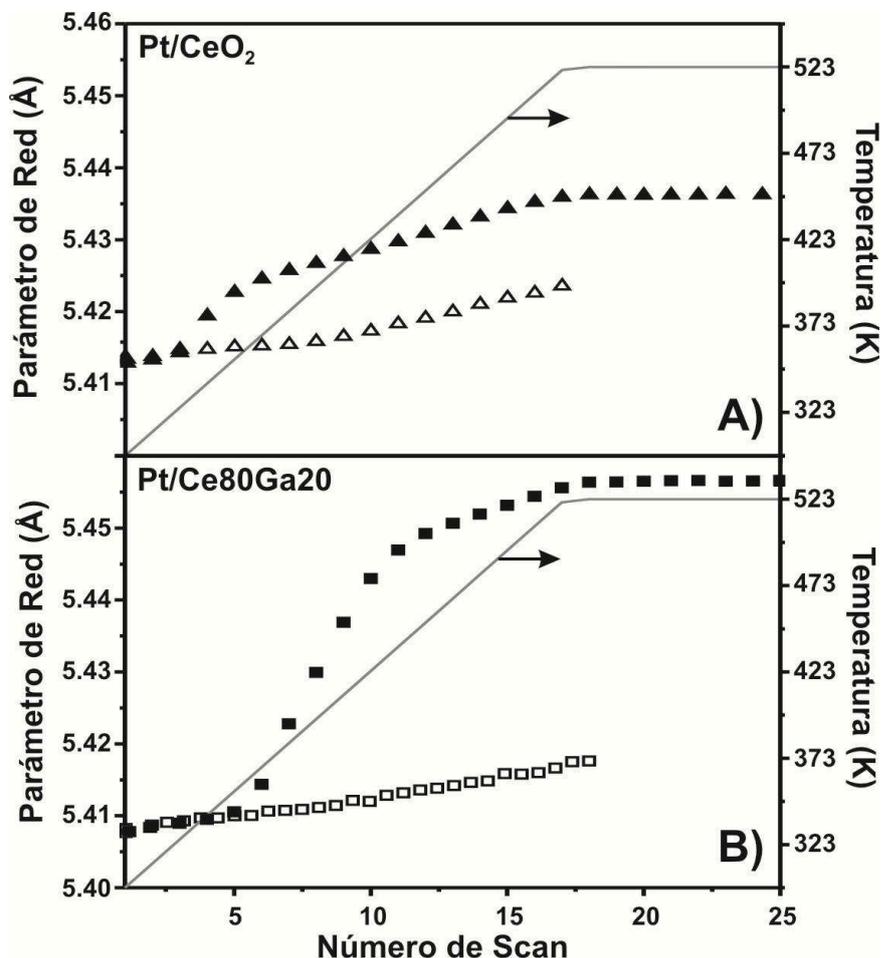


Figura 3.25. Evolución del parámetro de red de los catalizadores A) Pt/CeO₂ y B) Pt/Ce₈₀Ga₂₀ durante el TPR-H₂ (símbolos llenos) y el TPO-O₂ (símbolos vacíos) hasta 523 K medido mediante XRD in situ.

Por lo tanto, es posible afirmar que los valores pérdida de peso medidos durante la reducción del catalizador de Au/Ce₈₀Ga₂₀ por termogravimetría pueden ser interpretados en términos de reducibilidad de los materiales, es decir, valores de OSC.

Ahora bien, la reducción de los catalizadores de Pt se estudió mediante XRD resuelto en el tiempo. La Figura 3.25 A y B exhibe la evolución del parámetro de red de muestras de Pt/CeO₂ y Pt/Ce₈₀Ga₂₀, respectivamente, durante el TPR-H₂ hasta 523 K. Como ya se ha explicado en el Capítulo 2, el incremento adicional del parámetro de red respecto de la

expansión térmica está relacionado con la reducción de la ceria debido al mayor tamaño correspondiente a los cationes Ce^{3+} respecto de los cationes Ce^{4+} [58]. En el caso del Pt/ CeO_2 la expansión del parámetro de red a 523 K fue 2 veces mayor (0.023 vs 0.011 Å) a la que se genera por el simple calentamiento de la muestra a idéntica temperatura pero en ausencia de H_2 (ver triángulos vacíos en la Figura 3.25 A). Al mismo tiempo, la variación del parámetro de red para el catalizador de Pt soportado sobre el óxido de mixto $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ fue de 0.05 Å a 523 K, es decir 5 veces superior a la expansión térmica. Comparando ahora ambos catalizadores, se ve que la expansión del parámetro de red en Pt/ $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ fue dos veces mayor respecto de Pt/ CeO_2 . Por lo tanto, podemos concluir que la extensión de la reducción en el catalizador de Pt/ $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ se vio notablemente incrementada respecto a la del catalizador de platino soportado sobre ceria pura. Por otra parte, en el caso de los soportes, en ausencia de la fase metálica, a 523 K la expansión del parámetro de red observada fue siempre la correspondiente a la expansión térmica, tanto para el CeO_2 como para el $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, lo cual concuerda con los resultados de OSC, donde se registró pérdida de peso a partir de los 573 K. Aquí se puede concluir que los catalizadores conteniendo nanopartículas de Pt logran estados de reducción notablemente mayores que los soportes, y que el dopaje de cerio con galio incrementa aún más la extensión de la reducción.

Del mismo modo que en el Capítulo 2 para los soportes, aquí se llevaron a cabo estudios de reducción en H_2 a temperatura programada sobre los catalizadores de Au y de Pt soportados mediante espectroscopia infrarrojo in situ en modo transmitancia.

Las Figuras 3.26-3.28 presentan los espectros de IR registrados durante el TPR- H_2 sobre los catalizadores Au/ CeO_2 y Au/ $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$. Además se presenta el espectro de cada muestra bajo vacío a 298 K luego del pre-tratamiento oxidativo y antes de entrar en contacto con la corriente de H_2 . Al introducir la corriente de H_2 en la celda a 298 K podemos observar que tanto en el caso del Au/ CeO_2 como el Au/ $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, la región de estiramiento OH cambia drásticamente. Se observa el surgimiento de una banda ancha centrada a

aproximadamente $3340\text{-}3350\text{cm}^{-1}$, que se asigna al estiramiento OH [$\nu(\text{OH})$] de grupos oxidrilos superficiales con puente hidrógeno ($\text{H}\cdots\text{OH}$) y/o agua molecular adsorbida [59]. Se

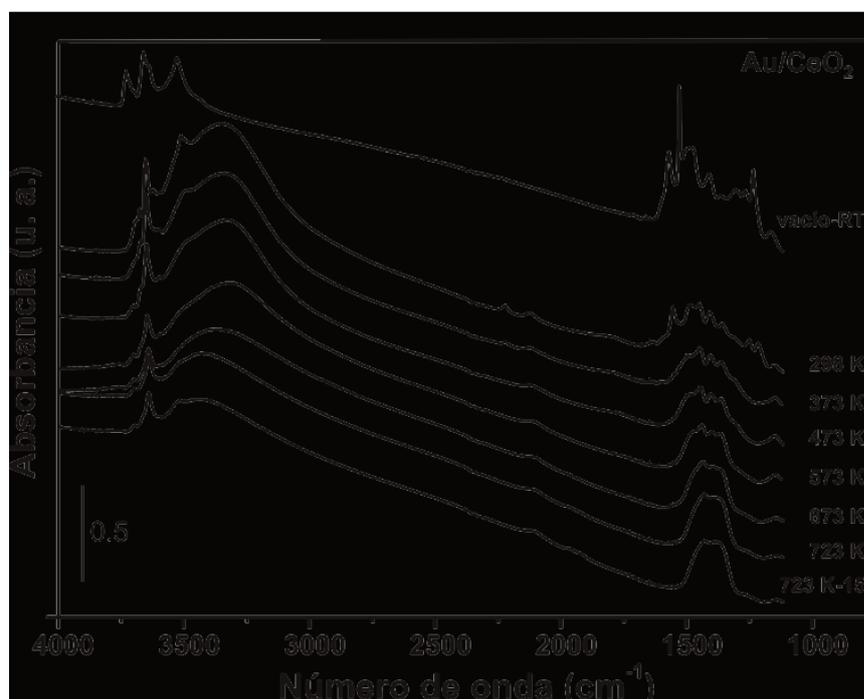


Figura 3.26. Espectros de IR de catalizador Au/CeO₂ tomados durante el TPR-H₂. Se incluye el espectro de las muestras pretratadas (5%O₂/He, 523 K), previo al TPR-H₂ (vacío, RT).

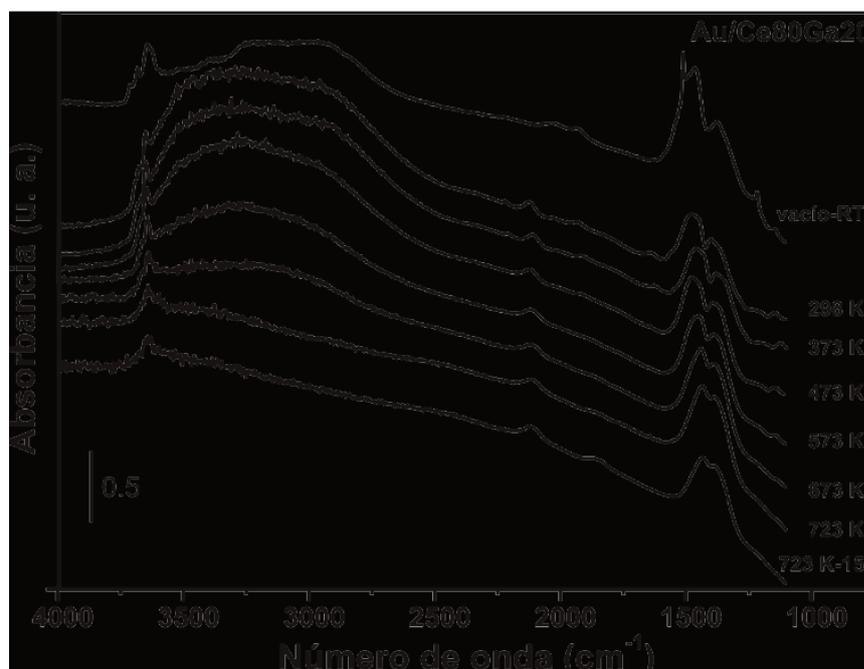


Figura 3.27. Espectros de IR de catalizador Au/Ce₈₀Ga₂₀ tomados durante el TPR-H₂. Se incluye el espectro de las muestras pretratadas (5%O₂/He, 523 K), previo al TPR-H₂ (vacío, RT).

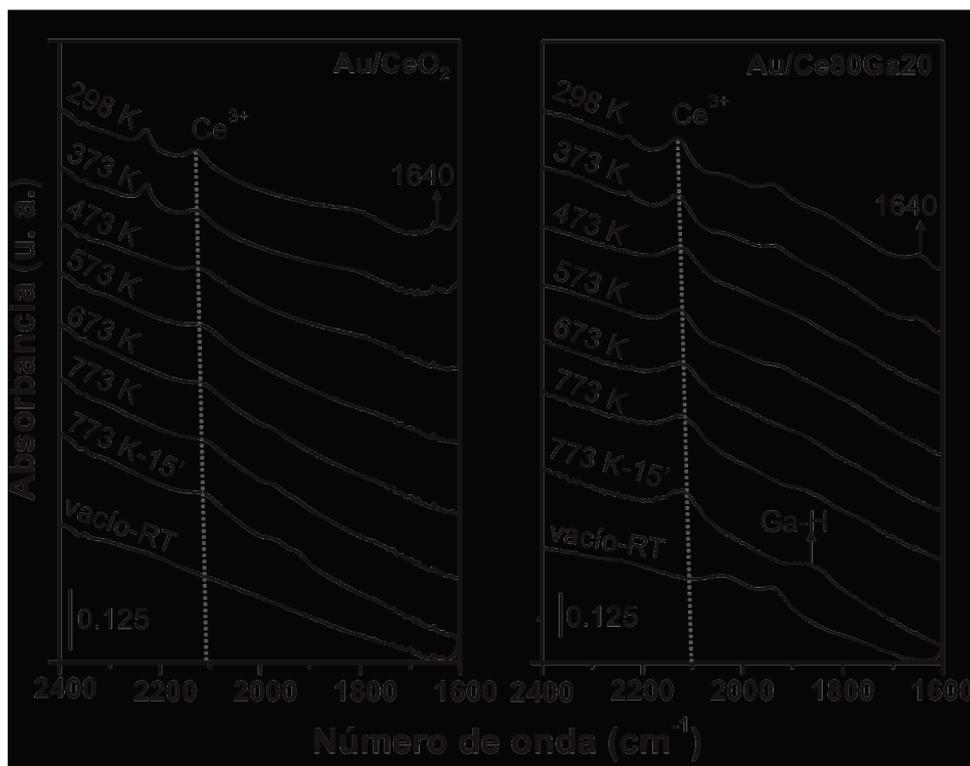


Figura 3.28. Espectros de IR registrados durante el TPR-H₂ sobre Au/CeO₂ y Au/Ce₈₀Ga₂₀ en la zona entre 2400 y 1600 cm⁻¹. Se incluye el espectro de las muestras pretratadas (5%O₂/He, 523 K), previo al TPR-H₂ (vacío, RT).

registró también el aumento de la señal a 1640 cm⁻¹, correspondiente al modo $\delta(\text{OH})$ de agua fisorbida, y de la banda ya asignada a cationes Ce³⁺ a 2130 cm⁻¹ [60]. Estos resultados claramente indican que incluso a temperatura ambiente en presencia de hidrógeno los soportes son reducidos formando agua molecular y vacancias de oxígeno.

Al aumentar la temperatura se registra que las bandas atribuidas a los modos $\nu(\text{OH})$ y $\delta(\text{OH})$ (Figuras 3.26 y 3.27) decrecen, mientras que la señal de Ce³⁺ se ensancha y desplaza hasta 2110 y 2120 cm⁻¹ en Au/CeO₂ y Au/Ce₈₀Ga₂₀, respectivamente (Figura 3.28). Notablemente, durante la rampa de calentamiento no se registró la formación de especies Ga-H sobre el catalizador Au/Ce₈₀Ga₂₀, tal como se reportó en el caso del soporte. Solamente, al permanecer a 773 K durante 15 min se observó el surgimiento de la señal a 1860 cm⁻¹, asignada al estiramiento Ga-H en sitios galio incorporados a la red de la ceria (Figura 3.29).

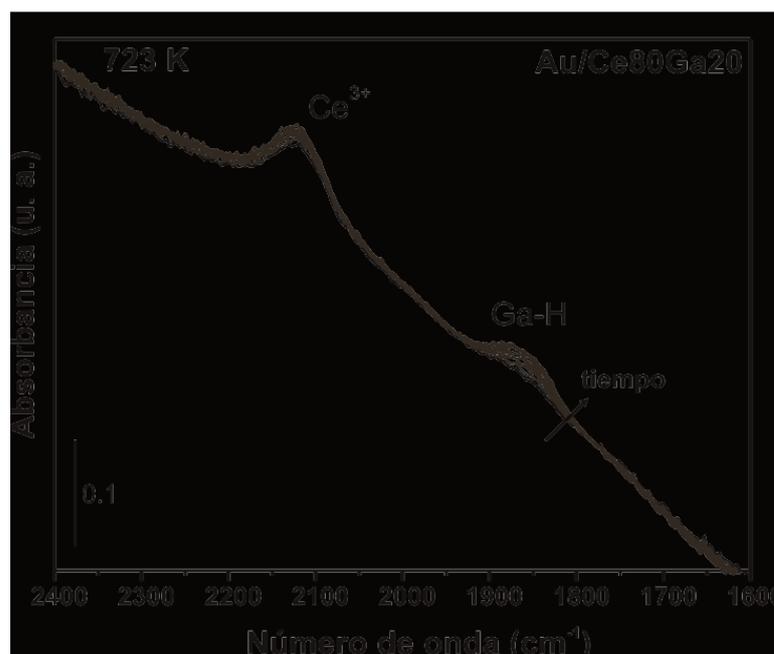


Figura 3.29. Espectros de IR de la muestra Au/Ce80Ga20 registrados isotérmicamente a 723 K bajo una corriente de H₂ (luego de TPR-H₂).

Experimentos idénticos de TPR-H₂ seguidos por IR in situ se realizaron sobre los catalizadores de platino soportado. En estos casos, debido que estos catalizadores ya han sido reducidos para formar las partículas metálicas, y posteriormente pasivados, las medidas de TPR se realizaron sin tratamiento previo más que una evacuación a temperatura ambiente durante 15 min.

Las Figuras 3.30 y 3.31 exhiben algunos espectros de IR colectados durante el TPR-H₂, junto con el espectro bajo vacío a RT, previo a la introducción del H₂ en la celda de IR. Similar a lo registrado para los catalizadores de oro, el contacto con hidrógeno a temperatura ambiente produce el inmediato surgimiento de la bandas correspondientes a la producción de agua molecular (3350 y 1640 cm⁻¹), y el desarrollo de la señal correspondiente a cationes Ce³⁺ a 2130 cm⁻¹.

En la Figura 3.32 se presenta un detalle de la zona entre 2400 y 1700 cm⁻¹ durante la rampa de TPR-H₂ para ambos catalizadores de Pt. Al igual que en el caso de los catalizadores de Au, se observa que la señal de Ce³⁺ se ensancha durante el aumento de temperatura. Por

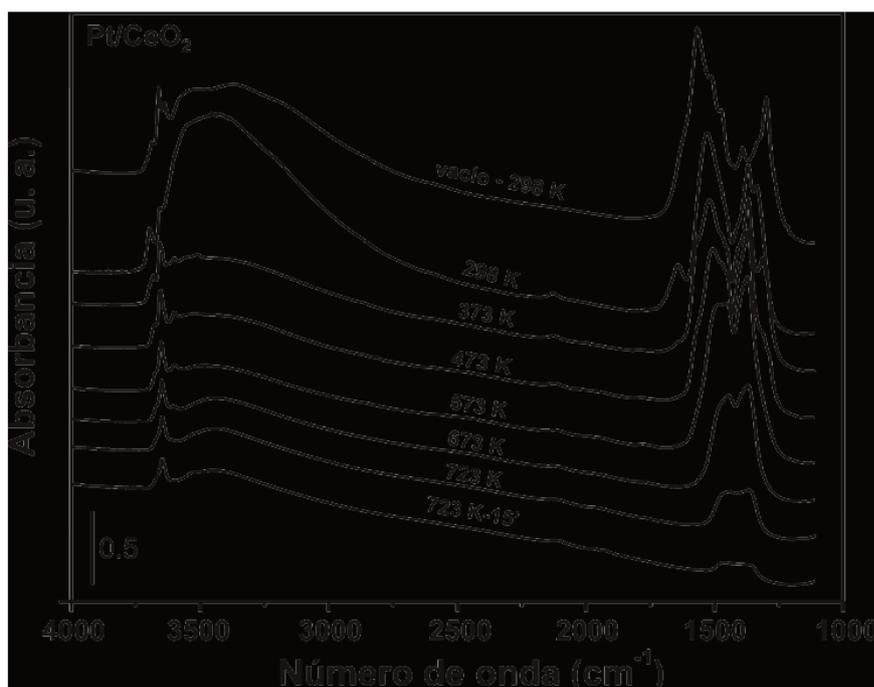


Figura 3.30. Espectros de IR de catalizador Pt/CeO₂ colectados durante el TPR-H₂ (pre-tratamiento).

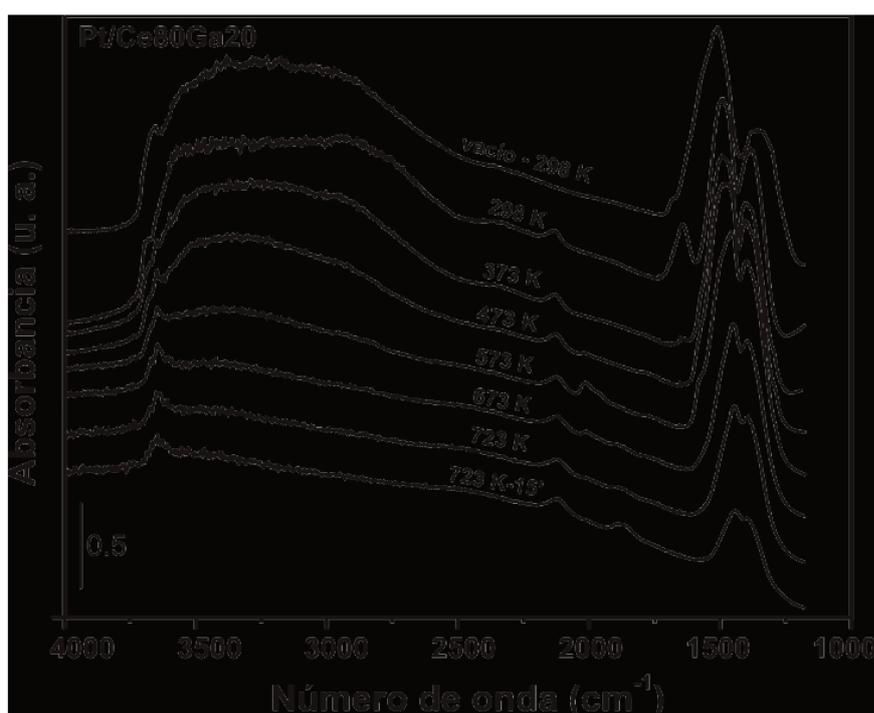


Figura 3.31. Espectros de IR de catalizador Pt/Ce₈₀Ga₂₀ registrados durante el TPR-H₂ (pre-tratamiento).

otra parte, se aprecia el surgimiento de un par de bandas a 1970 y 1920 cm⁻¹ en el Pt/CeO₂ y a 2008 y 1965 cm⁻¹ en el Pt/Ce₈₀Ga₂₀, que corresponden a CO adsorbido sobre Pt, producido por la reducción de grupos carbonatos superficiales [56]. Esas bandas

desaparecen al superar los 573 K. Nuevamente, la formación de especies Ga-H sólo pudo registrarse a 773 K sobre el catalizador Pt/Ce₈₀Ga₂₀ (Figura 3.33).

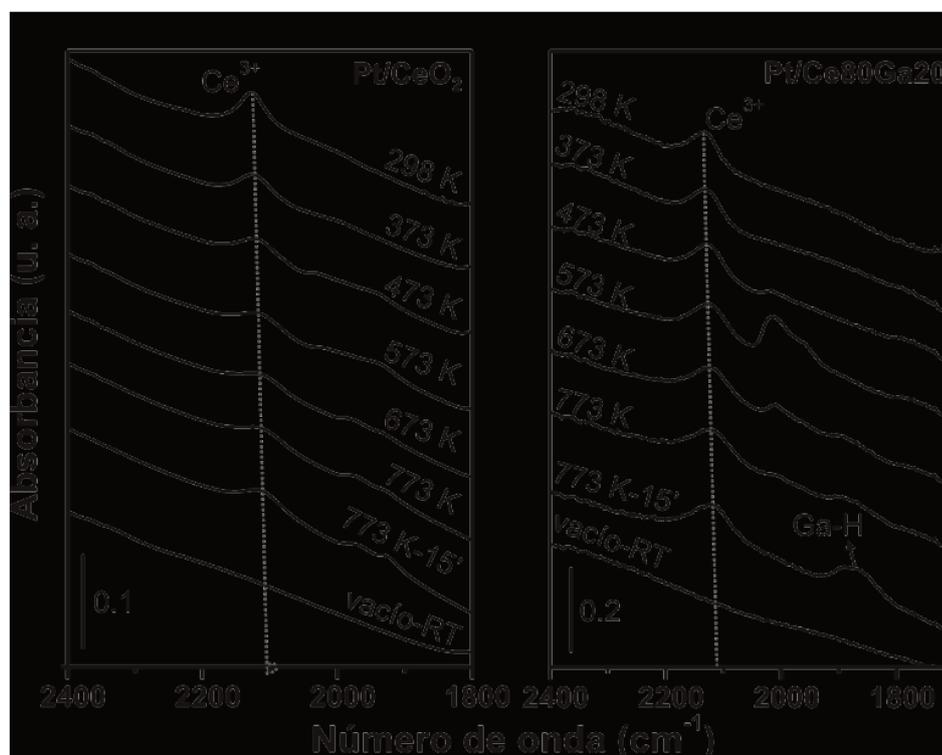


Figura 3.32. Espectros de IR registrados durante el TPR-H₂ (pre-tratamiento) sobre Pt/CeO₂ y Pt/Ce₈₀Ga₂₀ en la zona entre 2400 y 1700 cm⁻¹. Se incluye el espectro de las muestras previo al TPR-H₂ (vacío, RT).

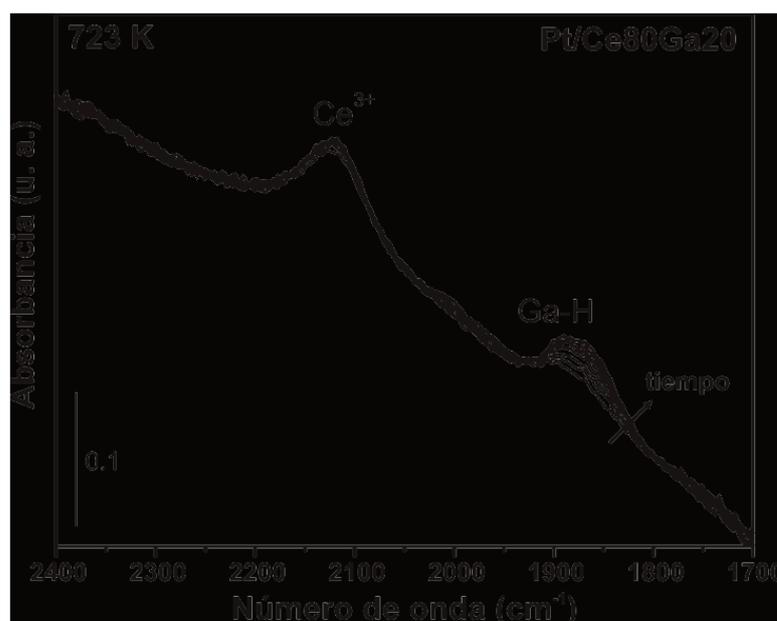


Figura 3.33. Espectros de IR de la muestra Pt/Ce₈₀Ga₂₀ registrados isotérmicamente a 723 K bajo una corriente de H₂ (luego de TPR-H₂).

En la Figura 3.34 se presentan las áreas integradas de la señal de Ce^{3+} en función de la temperatura. Estos valores fueron normalizados por masa de pastilla de cada material para permitir su comparación directa.

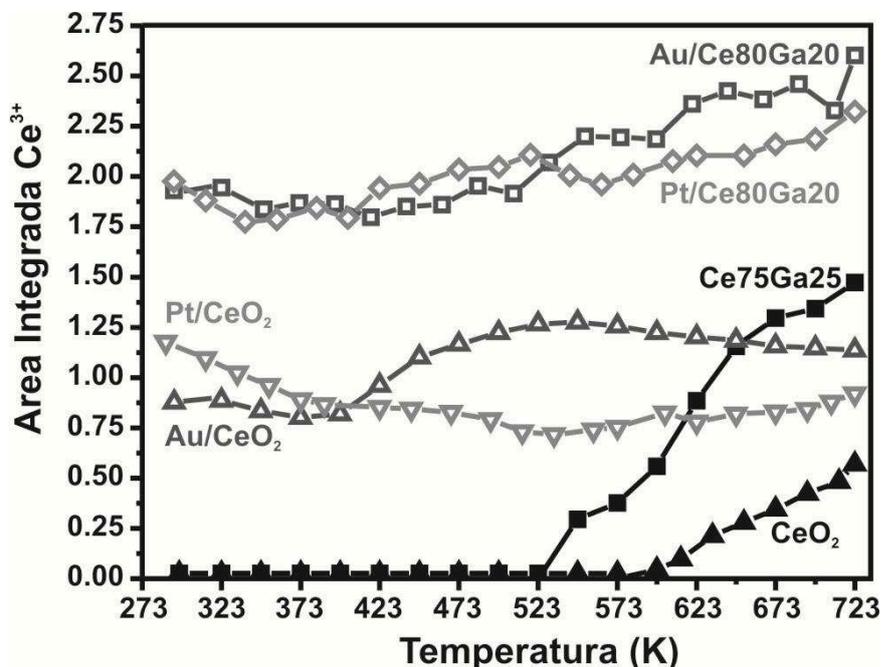


Figura 3.34. Evolución de la señal de Ce^{3+} a 2130cm^{-1} durante los TPR- H_2 de los soportes y catalizadores de Au y de Pt

En primer lugar se puede destacar que en todos los catalizadores conteniendo oro o platino soportado, la reducción comienza a temperatura ambiente, en contraste con los soportes, donde esto ocurre solo por encima de 523 K. Los valores de las áreas normalizadas alcanzadas por los catalizadores de Pt son similares a la de los catalizadores de Au, indicando que la reducción es prácticamente independiente de la fase metálica soportada, es decir ambos metales activan la molécula de H_2 de tal forma que favorecen la reducción del soporte de manera similar. A su vez, la presencia de Ga hace que el nivel de reducción alcanzado sea mayor que en el caso de los catalizadores soportados en ceria pura: en ambos casos, Au/Ce80Ga20 vs. Au/CeO₂ y Pt/Ce80Ga20 vs. Pt/CeO₂, las área integradas fueron más del doble en los catalizadores con los soportes dopados.

Como se mencionara anteriormente, la señal de Ce^{3+} se ensancha y desplaza levemente durante la rampa de temperatura, no obstante como se observa en la Figura

3.34, el área integrada no cambia significativamente, considerando el error experimental, durante el TPR para los catalizadores Au/CeO₂ y Pt/CeO₂ hasta 723 K. Mientras que para los catalizadores Au/Ce₈₀Ga₂₀ y Pt/Ce₈₀Ga₂₀, el área integrada aumenta levemente durante la rampa de temperatura.

Los resultados obtenidos durante el proceso de reducción seguido por IR in situ difieren con respecto a los de termogravimetría (OSC): la señal de 2130 cm⁻¹ de Ce³⁺ se observa desde temperatura ambiente, y se mantiene estable durante el TPR (catalizadores soportados en CeO₂) y sólo crece levemente (catalizadores soportados en Ce₈₀Ga₂₀), mientras que los resultados de OSC mostraron un aumento progresivo de la reducción al aumentar la temperatura.

Como ya se ha detallado en el Capítulo 2, el grupo de Lavalley [60] realizó un estudio detallado para asignar la banda a 2130 cm⁻¹ observada al reducir óxido de cerio. Observando el comportamiento de esta banda bajo atmósferas oxidantes y reductoras, así como durante el intercambio isotópico de ¹²CO → ¹³CO, este grupo concluyó que la señal a 2130 cm⁻¹ corresponde a la transición prohibida ²F_{5/2} → ²F_{7/2} de cationes Ce³⁺, levemente permitida por efecto del campo cristalino, en sitios con vacancias de oxígeno en posición (sub-)superficiales.

Los resultados obtenidos aquí están en acuerdo con los reportados por Lavalley [60], ya que es posible asumir que la reducción a temperatura ambiente en presencia de metal es superficial o sub-superficial, llegando a una cuasi-saturación de la señal a 2130 cm⁻¹, mientras que a temperaturas mayores, como lo revelan los datos de OSC, se llega a una reducción másica del soporte. El cambio observado en el ancho medio de pico y el leve desplazamiento de la señal de Ce³⁺ puede deberse a efectos de la restructuración superficial del sólido al aumentar la temperatura, tal como fuera sugerido también en el trabajo del grupo de Lavalley [60].

Finalmente, podemos remarcar la notable capacidad de ambos metales para

promover la reducción de los soportes basados en óxido de cerio. En el caso del platino, este comportamiento es conocido y ha sido ampliamente reportado en la literatura, donde el hidrógeno se quimisorbe disociativamente sobre el metal y luego difunde superficialmente (*spillover*) reaccionando con oxígenos de la red para formar agua, es decir reduciendo el soporte. Este proceso de difusión superficial posee una barrera de activación muy baja, ocurriendo incluso a temperaturas tan bajas como 233 K [30,62-64]].

En el caso de las nanopartículas de oro depositadas sobre soportes reducibles, este proceso no ha sido tan ampliamente reportado como en el caso del platino [63,65,66]. Sin embargo, estudios recientes han mostrado que nanopartículas de Au con tamaños menores a 2 nm, dispersas sobre óxido de cerio-zirconio ($\text{Au/Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$), son capaces de activar la molécula de H_2 a 300 K produciendo *spillover* de hidrógeno atómico sobre el soporte, lo que facilita cinéticamente la reducción del óxido [66]. Los resultados mostrados aquí, prueban que el oro puede ser tan activo como el platino para promover el *spillover* de hidrógeno y reducir tanto el soporte de cerio puro como el dopado con galio. Hasta donde se sabe, el presente es el único estudio comparativo de la capacidad de metales nobles, e.g. platino, y oro para la activación de hidrógeno y/o *spillover* sobre soportes reducibles.

En el Capítulo 2 se probó que la incorporación de cationes Ga^{3+} en la estructura de la ceria facilita la activación de la molécula de H_2 , a través de la formación especies reactivas Ga-H, mejorando cinéticamente la reducción de la ceria dopada con respecto a la pura. En los catalizadores conteniendo Au o Pt, ese proceso deja de ser relevante para llevar a cabo la reducción del soporte habida cuenta de que son las partículas metálicas las que facilitan el proceso activado de quimisorción disociativa de hidrógeno molecular a más baja temperatura. Más aún, sólo se observó acumulación de especies Ga-H cuando se expusieron los catalizadores de Au/Ce₈₀Ga₂₀ y Pt/Ce₈₀Ga₂₀ a un flujo de H_2 luego de 15 min a 723 K. Este comportamiento se puede comparar con el registrado sobre el soporte solo (ver Figura 2.15 en el Capítulo 2) donde la concentración de los enlace Ga-H se incrementa a partir de

623 K. El más alto grado de reducción del mismo soporte con la presencia de partículas metálicas soportadas capaces de activar H_2 (ver Figuras 3.24, 3.25 y 3.34), permite sugerir que la señal IR de Ga-H recién se hace evidente en los catalizadores cuando se arriba un nuevo pseudo estado estacionario que involucra una reducción más profunda de este soporte que cuando el mismo está libre de dichos metales.

No obstante, los resultados de reducción por OSC, IR y XRD in situ mostraron que el dopaje con galio de la ceria aumenta la reducibilidad intrínseca del óxido mixto con respecto a la ceria pura, haciendo más lábiles los enlaces de los oxígenos de la red y/o aumentando su movilidad. De hecho, cálculos realizados en colaboración con el grupo de la Dra. M. Calatayud (Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie and CNRS, Francia) mediante la teoría del funcional de densidad (DFT) han demostrado que el costo para formar una vacancia de oxígeno es menor en el $Ce_{80}Ga_{20}$ (2.54 eV) comparado con la ceria pura (3.23 eV) [67]. La presencia de vacancias de oxígeno en el óxido mixto modificó fuertemente el medioambiente local de los iones en la red. Así, los sitios Ga pasan a ser tetrahédricos en vez de cúbicos en la estructura de la ceria. Cuando se remueve un oxígeno, el sitio Ga se mueve en un desplazamiento del tipo “paraguas” y se une a otro átomo de oxígeno detrás del desplazamiento. La red parece compensar la ausencia del átomo de oxígeno. La mayor facilidad para la creación de vacancias de oxígeno en el óxido mixto fue atribuida al fenómeno de relajación que tiene lugar al eliminar un átomo de oxígeno [67].

3.4 Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de oro y de platino altamente dispersos sobre soportes de óxidos de cerio, de galio y mixtos cerio-galio. Los patrones de difracción de los catalizadores $Au/Ce_{80}Ga_{20}$ y Au/Ga_2O_3 , mostraron la presencia de la fase oxihidróxido de Galio, indicando que parte del Ga pudo haber segregado durante el proceso de DPU. Sin embargo la posición del pico (111) de la ceria se encuentra corrido en la misma

posición que el soporte Ce₈₀Ga₂₀, indicando que una fracción del Ga permanece en la estructura.

Los resultados de reducción seguidos por OSC, XRD in situ y espectroscopia IR permiten concluir que tanto en el caso de los catalizadores de Au y de Pt, se logró preparar materiales con reducibilidad mejorada al incorporar el Ga en la estructura de la ceria. Como se mencionó en el Capítulo 1, se ha reportado que esta propiedad es muy importante para obtener catalizadores activos para la reacción de WGS y oxidación de CO.

3.5 Referencias

1. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J. M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today*, 180 (2012) 9-18.
2. R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 5483-5500.
3. C. H. Kim, L. T. Thompson, *J. Catal.*, 230 (2005) 66-74.
4. Qi Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Env.*, 56 (2005) 57-68.
5. G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series, Vol. 6, World Scientific Publishing, London, (2006).
6. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet, B. Deimon, *J. Catal.*, 144 (1993) 175-192.
7. L. A. M. Hermans, J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 4 (1979) 113-130.
8. J. A. van Dillen, J. W. Geus, L. A. Hermans, J. van der Meijden, In *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis*, London, 1976; G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins, Eds.; The Chemical Society: London, 1977; p 677.
9. S. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634-7642.
10. M. Haruta, *Catal. Today*, 36 (1997) 153-166,
11. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A Gen.*, 291 (2005) 62-72.
12. C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung, H.H. Kung,

-
- Appl. Catal. A Gen., 243 (2003) 15-24.
13. B. Schumacher, V. Plzak, K. Kinne, R.J. Behm, Catal. Lett., 2003 (2003) 109-114.
 14. M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, M. Haruta, Catal. Today, 72 (2002) 89-94.
 15. R. Zanella, C. Louis, Catal. Today, 107-108 (2005) 768-777.
 16. Y. Wu, K. Sun, J. Yu, B. Xu, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008) 6399-6404.
 17. S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Stud. Surf. Sci. Catal., 91 (1995) 227-235.
 18. Y. Iwasawa, J. Catal., 196 (2000) 56-65.
 19. A. Cüneyt Taş, P. J. Majewski, y F. Aldinger, J. Am. Ceram. Soc., 85 [6] (2002) 1421-1429.
 20. E. del Río, G. Blanco, S. Collins, M. López Haro, X. Chen, J. J. Delgado, J. J. Calvino, S. Bernal, Top Catal (2011) 54:931-940.
 21. I. Reva, I. Lapinski, R. Fausto, J. Mol. Struct. 976 (2010) 333-341.
 22. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, Appl. Catal. A Gen., 252 (2003) 385-397.
 23. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, Appl. Catal. B Env. 49 (2004) 73-81.
 24. M. Manzoli, F. Boccuzzi, A. Chiorino, F. Vindigni, We. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. 245 (2007) 308-315.
 25. G. Avgouropoulos, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides, V. Idakiev, J. Catal. 256 (2008) 237-247.
 26. M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B. C. Gates, Chemie Ingenieur Technik 2007, 79, No. 6.
 27. F. Vindigni, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, Gold Bull. 42 (2) (2009) 106-112.
 28. B. J. Blyholder, J. Phys. Chem., 68 (1964) 2772-2778.

-
29. B. J. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 756-761.
 30. V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A Gen.*, 260 (2004) 1–8.
 31. C. Ruggiero, P. Hollins, *Surf. Sci.*, 377-379 (1997) 583-586.
 32. Y. Jugnet, F.J. Cadete Santos Aires, C. Deranlot, L. Piccolo, J.C. Bertolini, *Surf. Sci.*, 521 (2002) L639–L644.
 33. C. Douglas, V. Meier, V. Bukhtiyarov, D. Wayne Goodman, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 12668-12671.
 34. F. Vindigni, M. Manzoli, A. Chiorino, T. Tabakova and F. Boccuzzi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 23329-23336.
 35. F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 3625-3631.
 36. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Surf. Sci.*, 454-456 (2000) 942-946.
 37. F. Boccuzzi, A. Chiorino, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5414-5416.
 38. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, *J. Catal.*, 202 (2001) 256-267.
 39. M. Y. Mihaylov, J. C. Fierro-Gonzalez, H. Knözinger, B. C. Gates, K. I. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 7695-7701.
 40. A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 23935-23940.
 41. A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 8416-8423.
 42. R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.*, 37 (2004) 72-124.
 43. S. Minicó, S. Sciré, C. Crisafulli, A.M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.*, 47 (1997) 273-276.
 44. Tz. Venkov, Hr. Klimev, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, K. Hadjiivanov, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 308–313.

-
45. M. Chen, y D. W. Goodman, *Acc. Chem. Res.*, 39 (2006) 739-746.
 46. J.M. Cies, J. J. Delgado, M. López-Haro, R. Pilasombat, J. A. Pérez-Omil, S. Trasobares, S. Bernal, y J. J. Calvino, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 9536-9543.
 47. M. López-Haro, J. J. Delgado, J. M. Cies, E. del Rio, S. Bernal, R. Burch, M. A. Cauqui, S. Trasobares, J. A. Pérez-Omil, P. Bayle-Guillemaud, J. J. Calvino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 1981-1985.
 48. S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13010-13015.
 49. I. X. Green, W. Tang, M. McEntee, M. Neurock, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 12717-12723.
 50. Tz. Venkov, Hr. Klimev, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, K. Hadjiivanov, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 308-313.
 51. E. Carrasco, A. Aumer, M. A. Brown, R. Dowler, I. Palacio, S. Song, M. Sterrer, *Surf. Sci.*, 604 (2010) 1320-1325.
 52. B. N. J. Persson, M. Tüshaus, A. M. Bradshaw, *J. Chem. Phys.*, 92 (8) (1990) 5034-5047.
 53. M. Andersen, M. Johansson, y I. Chorkendorff, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 10285-10290.
 54. J. Xu, J. T. Yates, Jr, *Surf. Sci.*, 327 (1995) 193-201.
 55. M. Happela, J. Mysliveček, V. Johánek, F. Dvorčák, O. Stetsovych, Y. Lykhach, V. Matolín, J. Libuda, *J. Catal.*, 289 (2012) 118-126.
 56. P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, *Phys. Chem. Chem.*, 7 (2005) 187-194.
 57. 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.
 58. L. Barrio, G. Zhou, I.D. González, M. Estrella, J. Hanson, J.A. Rodríguez, R. Navarro, J.L.G. Fierro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 2192-2202.

59. M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J. C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 4884-4891.
60. C. Binet, A. Badri, L.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6392-6398.
61. M. J. Lundwall, S. M. McClure, and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 7904–7912.
62. Y. Lykhach, T. Staudt, M. Vorokhta, T. Skála, V. Johánek, K. C. Prince, V. Matolín, J. Libuda, *J. Catal.*, **285** (2012) 6–9.
63. E. Bus, A. Jeroen, A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 2894–2902.
64. N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kâspar, M. Graziani, G. Blanco, S. Bernal, *Chem. Commun.*, (2000) 357–358.
65. D. A. Panayotov, S. P. Burrows, J. T. Yates, Jr., J. R. Morris, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 22400–22408.
66. S. E. Collins, J. M. Cies, E. del Río, M. López-Haro, S. Trasobares, J. J. Calvino, J. M. Pintado, S. Bernal, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 14371-14379.
67. J. Vecchietti, S. Collins, W. Xu, L. Barrio, D. Stacchiola, M. Calatayud, F. Tielens, J. J. Delgado, A. Bonivardi, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 8822-8831.