



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE
CARBONO EMPLEANDO CATALIZADORES

$\text{Pd/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{M}=\text{In, Gd}$

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERA QUÍMICA

PRESENTADA POR:

MARILYN VELASCO GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. J. RICARDO RANGEL SEGURA

CODIRECTOR DE TESIS:

DRA. PATRICIA QUINTANA OWEN

MORELIA, MICHOACÁN, AGOSTO DEL AÑO 2025



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO EMPLEANDO CATALIZADORES Pd/Ce_{1-x}M_xO₂, Ir/Ce_{1-x}M_xO₂, M=In, Gd" después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **Marilyn Velasco García** con matrícula **1416092K**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director de Tesis: Dr. José Ricardo Rangel Segura 86004808

Codirector: Dra. Patricia Quintana Owen EXT25074

Vocales:

Dr. Fabricio Nápoles Rivera 12002518

Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Dra. Nancy Eloisa Rodríguez Olalde 02002582

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 06 de agosto de 2025.

Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga
Coordinadora del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

MCCP/mcpa.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO DE ING. QUÍMICA



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

RESUMEN**OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO EMPLEANDO
CATALIZADORES Pd/Ce_{1-x}M_xO₂, Ir/Ce_{1-x}M_xO₂, M=In, Gd**

Por:

Marilyn VelascoGarcía

Julio del 2025

Maestría como Ingeniero Químico

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Codirigida por: Dra. Patricia Quintana Owen

En el presente proyecto se propuso la síntesis de catalizadores basados en óxido de cerio (CeO₂), incorporando elementos impurificantes como indio (In) o gadolinio (Gd) en concentraciones de 3 y 5 en porcentaje atómico, y adicionando una fase activa de iridio (Ir) o paladio (Pd) en 1% en peso. La formulación general de los compuestos obtenidos fue Ir/Ce_{1-x}M_xO₂ y Pd/Ce_{1-x}M_xO₂, donde M = In o Gd. La síntesis se llevó a cabo mediante el método sol-gel, mientras que la incorporación de la fase activa se realizó por impregnación húmeda incipiente. Con el objetivo de determinar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores, se utilizaron técnicas como DRX, SEM-EDS, BET, espectroscopía UV-Vis, XPS y TPR-H₂. Tras la caracterización, los materiales fueron evaluados en la reacción modelo de oxidación de monóxido de carbono $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$, comparando su desempeño con el del CeO₂ puro. Los resultados mostraron que la incorporación de Gd e In, aunado al uso de las fases activas de Pd e Ir, mejoró significativamente la capacidad de óxido-reducción del CeO₂, promoviendo la movilidad de oxígeno y la eficiencia catalítica. El mejor desempeño global se observó para el catalizador Pd/Ce_{0.97}In_{0.03}O₂, para el cual se registró una conversión de CO de 50% a una temperatura 65.6 °C (T₅₀); en contraste, dicha conversión se alcanzó a 272.6 °C cuando se empleó el CeO₂ no modificado. Este resultado representa una mejora en el valor de T₅₀ de aproximadamente 200 °C. Para los catalizadores que contenían Ir, el compuesto más eficiente fue Ir/Ce_{0.95}In_{0.05}O₂, obteniéndose una T₅₀ de 129.4 °C.

Los resultados obtenidos en este estudio representan una aportación innovadora, al demostrar que la modificación de la estructura del soporte mediante la incorporación de elementos impurificantes permite reducir considerablemente las temperaturas de conversión, mejorando la eficiencia catalítica a bajas temperaturas.

Palabras clave: Óxido de cerio, impurificación, fase activa, oxidación catalítica, monóxido de carbono.

ABSTRACT**CATALYTIC OXIDATION OF CARBON MONOXIDE USING Pd/Ce_{1-x}M_xO₂, Ir/Ce_{1-x}M_xO₂,
M=In, and Gd CATALYSTS**

By:

Marilyn Velasco García

July 2025

Master's Degree in Chemical Engineering

Directed by: Dr. Ricardo Rangel Segura

Co-directed by: Dr. Patricia Quintana Owen

In the present project, the synthesis of cerium oxide (CeO₂) based catalysts was proposed, incorporating doping elements such as indium (In) or gadolinium (Gd) at concentrations of 3 and 5 on atomic percent basis, and in a second stage, adding as active phases either iridium (Ir) or palladium (Pd), at 1% (w/w). The general formulation of the obtained compounds was Ir/Ce_{1-x}M_xO₂ and Pd/Ce_{1-x}M_xO₂, where M = In or Gd. The synthesis was carried out using the sol-gel method, while the active phase was incorporated by incipient wet impregnation. To determine the physicochemical and structural properties of the catalysts, techniques such as XRD, SEM-EDS, BET, UV-Vis spectroscopy, XPS, and TPR-H₂ were used. After characterization, the materials were evaluated using the model carbon monoxide oxidation reaction $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$, comparing their performance with that of pristine CeO₂. The results showed that the incorporation of Gd and In, in combination with the Pd and Ir active phases, significantly improved the oxidation-reduction capacity of CeO₂, promoting the oxygen mobility and the catalytic efficiency. The best performance was observed for the Pd/Ce_{0.97}In_{0.03}O₂ catalyst, reaching 50% of CO conversion at a temperature of 65.6°C (T₅₀), compared to 272.6°C for the pristine CeO₂. That value represents an improvement of about 200 °C. For the Ir catalysts, the most efficient system was Ir/Ce_{0.95}In_{0.05}O₂, having a T₅₀ value of 129.4°C.

The results herein obtained in this study represent an innovative contribution, demonstrating that modifying the support structure by incorporating doping elements, in this case Gd and In, the conversion temperatures are reduced significantly. Consequently, the catalytic efficiency at low temperature is improved.

Keywords: Cerium oxide, doping, active phase, catalytic oxidation, carbon monoxide.

AGRADECIMIENTOS

En esta sección deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las personas e instituciones cuya contribución hizo posible la realización de este trabajo de tesis.

INSTITUCIÓN

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo mediante la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por la formación académica recibida durante mis estudios de licenciatura en Ingeniería Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para realizar mis estudios.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados-IPN Unidad Mérida, por darme la oportunidad de fortalecer mi conocimiento a través de la estancia de investigación que realicé y por todas las facilidades brindadas para el uso de los equipos de caracterización.

ASESORES

Al Dr. Ricardo Rangel Segura, director de este proyecto de tesis, y al Dra. Patricia Quintana Owen, co-directora del mismo, por todas sus enseñanzas, su paciencia, tiempo e interés a lo largo de este proceso, así como por brindarme los medios y recursos necesarios para llevarlo a cabo.

SINODALES

Al comité de sinodales de la presente tesis por sus valiosas aportaciones que contribuyeron a fortalecer este trabajo de investigación:

Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde

Dr. Fabricio Nápoles Rivera

Dr. Jaime Espino Valencia.

APOYO TECNICO

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados-IPN Unidad Mérida, por darme la oportunidad de fortalecer mi conocimiento a través de la estancia de investigación que realicé y por todas las facilidades brindadas para el uso de los equipos de caracterización. Al Dr. Pascual Bartolo por sus atenciones y apoyo en la técnica de XPS. Los análisis de DRX, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-Vis y medición de área superficial fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN. Se agradece a la Dra. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO, al M.C. Daniel Aguilar Treviño por la obtención de los difractogramas y al M.C. Mario Herrera por mantenimiento correctivo del difractor D-8 Advance. Al Ing. Wilian Cauich, por el apoyo técnico en los análisis XPS y MEB. Al Dr. Juan José Alvarado por permitirme el uso del

equipo para las determinaciones UV-Vis. Al M.C. José Bante, a la Dra. Marenny Fernández. A todos ellos, agradezco su tiempo, consejos y atenciones.

Agradezco el apoyo al desarrollo de la presente tesis mediante los proyectos CIC-2024, CIC-2025 de la UMSNH. Al CONAHCyT por el recurso otorgado a los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822, que han permitido

A la C. María Pérez Arroyo, secretaria del posgrado en Ing. Química, por su apoyo.

A todos los que de una u otra manera contribuyeron en el logro del presente trabajo de investigación, mi agradecimiento sincero.

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| RESUMEN..... | 2 |
| ABSTRACT | 3 |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | 8 |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | 9 |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN | 11 |
| 1.1. Antecedentes | 12 |
| 1.2. Justificación..... | 14 |
| 1.3. Planteamiento del problema..... | 15 |
| 1.4. Hipótesis..... | 15 |
| 1.5. Objetivo general..... | 15 |
| 1.5.1. Objetivos particulares..... | 15 |
| CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO..... | 17 |
| 2.1. Composición química del aire..... | 17 |
| 2.2. Índice de calidad del aire (ICA)..... | 18 |
| 2.3. Convertidores catalíticos convencionales..... | 19 |
| 2.4. Monóxido de carbono..... | 19 |
| 2.5. Propiedades del óxido de cerio (CeO ₂)..... | 20 |
| 2.5.1. Óxido de cerio impurificado | 22 |
| 2.6. Propiedades del paladio (Pd)..... | 24 |
| 2.7. Propiedades del iridio (Ir) | 25 |
| 2.8. Propiedades del gadolinio (Gd)..... | 26 |
| 2.9. Propiedades del indio (In)..... | 27 |
| 2.10. Catálisis heterogénea..... | 28 |
| 2.11. Mecanismo Mars-Van Krevelen..... | 30 |
| CAPÍTULO III. METODOLOGÍA..... | 32 |
| 3.1. Diagrama de flujo del proyecto..... | 32 |
| 3.2. Síntesis de los materiales..... | 33 |
| 3.3. Impregnación húmeda incipiente | 33 |
| 3.4. Caracterización y pruebas de actividad catalítica..... | 34 |
| 3.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS) | 34 |
| 3.4.2. Difracción de Rayos X (DRX) | 34 |
| 3.4.3. Medición del área superficial específica mediante fisisorción de N ₂ (BET)..... | 35 |

| | |
|--|-----|
| 3.4.4. Espectroscopía de reflectancia difusa..... | 35 |
| 3.4.5. Análisis de temperatura programada de reducción con hidrógeno (TPR-H ₂) | 36 |
| 3.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 36 |
| 3.4.7. Pruebas de actividad catalítica | 37 |
| CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 39 |
| 4.1. Difracción de rayos X (DRX). | 39 |
| 4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). | 42 |
| 4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 50 |
| 4.4. Análisis por dispersión de energía (EDS)..... | 54 |
| 4.5. Medición del área superficial mediante fisorción de N ₂ | 56 |
| 4.6. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)..... | 59 |
| 4.6.1. Cálculo de la brecha energética (band gap) mediante reflectancia difusa..... | 60 |
| 4.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H ₂) | 63 |
| 4.8. Pruebas de oxidación catalítica | 67 |
| 4.8.1. Reacción de oxidación del monóxido de carbono (CO)..... | 67 |
| 4.8.2. Resultados de conversión de CO para las muestras con Ir. | 68 |
| 4.8.3. Resultados de conversión de CO para las muestras con Pd. | 69 |
| 4.8.4. Resultados de conversión de CO para los soportes. | 71 |
| 4.9. Discusión general | 75 |
| CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 78 |
| 5.1. Conclusiones | 78 |
| 5.2. Recomendaciones..... | 79 |
| CAPÍTULO VI. REFERENCIAS | 80 |
| APÉNDICE A | 85 |
| APÉNDICE B | 88 |
| APÉNDICE C | 91 |
| APÉNDICE D | 94 |
| APÉNDICE E..... | 96 |
| APÉNDICE F | 98 |
| APÉNDICE G | 104 |
| APÉNDICE H | 116 |
| APÉNDICE I..... | 117 |
| APÉNDICE J | 119 |
| APÉNDICE K | 121 |

| | |
|------------------|-----|
| APÉNDICE L..... | 124 |
| APÉNDICE M | 126 |
| APÉNDICE N | 133 |
| APÉNDICE O | 134 |
| APÉNDICE P..... | 138 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Estructura cristalina del CeO ₂ | 22 |
| Figura 2.2. Aplicaciones multifuncionales del Ce _{1-x} Gd _x O ₂ . (Das <i>et al.</i> , 2024)..... | 23 |
| Figura 2.3. estructura teórica de la incorporación del In en la estructura del CeO ₂ | 24 |
| Figura 2.4. Representación de la secuencia de eventos en una reacción catalítica. | 29 |
| Figura 2.5. Mecanismo de Mars-Van Krevelen..... | 31 |
| Figura 3.1. Diagrama de flujo | 32 |
| Figura 3.2. Síntesis de las soluciones solidas Ce _{1-x} M _x O ₂ sol-gel. a) Mezcla de los precursores. b) Ajuste del pH. c) Gelación. d) Secado. | 33 |
| Figura 3.3. Impregnación a) Sistema de recirculación. b) Solución con la fase activa. c) Horno tubular. d) Muestra obtenida después del proceso de reducción. | 33 |
| Figura 3.4. Equipo de microscopía de barrido JEOL JSM 5300..... | 34 |
| Figura 3.5. Equipo de Difracción de Rayos X. | 35 |
| Figura 3.6. Equipo de medición de área superficial específica. | 35 |
| Figura 3.7. Equipo de espectroscopia UV-Vis..... | 36 |
| Figura 3.8. Equipo para reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H ₂)..... | 36 |
| Figura 3.9. Equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X..... | 37 |
| Figura 3.10. Sistema de reacción. | 38 |
| Figura 4.1. Difractogramas de los soportes Ce _{1-x} M _x O ₂ , M=In, Gd, donde x = 0.03, 0.05 | 40 |
| Figura 4.2. Difractogramas de los compuestos Ir/Ce _{1-x} M _x O ₂ , M=In, Gd..... | 41 |
| Figura 4.3. Difractogramas de los compuestos Pd/Ce _{1-x} M _x O ₂ , M=In, Gd | 41 |
| Figura 4.4. Espectros XPS para los compuestos Ce _{1-x} M _x O ₂ , M=In, Gd..... | 43 |
| Figura 4.5. Espectros XPS para los compuestos Ir/Ce _{1-x} M _x O ₂ , M=In, Gd..... | 44 |
| Figura 4.6. Espectros XPS para los compuestos Pd/Ce _{1-x} M _x O ₂ , M=In, Gd | 44 |
| Figura 4.7. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ce del compuesto CeO ₂ | 46 |
| Figura 4.8. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el O del CeO ₂ | 47 |
| Figura 4.9. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el In del CeInO ₃ | 48 |
| Figura 4.10. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Gd del CeGdO ₃ | 48 |
| Figura 4.11. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ir del CeInO ₃ | 49 |
| Figura 4.12. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Pd del CeInO ₃ | 49 |
| Figura 4.13. Micrografías del CeO ₂ a) 10 000X b) 20 000X c) 50 000X | 50 |
| Figura 4.14. Micrografías del CeInO ₃ a) 5 000X b) 20 000X c) 50 000X..... | 51 |
| Figura 4.15. Micrografías del CeInO ₅ a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000X..... | 51 |
| Figura 4.16. Micrografías del CeGdO ₃ a) 2 500X b) 5 000X c) 20 000X..... | 51 |
| Figura 4.17. Micrografías del CeGdO ₅ a) 1 000X b) 5 000X c) 60 000X..... | 51 |
| Figura 4.18. Análisis químico elemental del IrCeInO ₃ | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.19. Análisis químico elemental del IrCeGd03 | 52 |
| Figura 4.20. Análisis químico elemental del PdCeIn05 | 53 |
| Figura 4.21. Análisis químico elemental del PdCeGd05..... | 53 |
| Figura 4.22. Análisis EDS para el compuesto CeO ₂ | 54 |
| Figura 4.23. Análisis EDS para el compuesto IrCeIn03..... | 55 |
| Figura 4.24. Análisis EDS para el compuesto PdCeGd05 | 55 |
| Figura 4.25. Isoterma de adsorción CeO ₂ | 57 |
| Figura 4.26. Isoterma de adsorción CeGd05 | 58 |
| Figura 4.27. Isoterma de adsorción PdCeGd05..... | 58 |
| Figura 4.28. Isoterma de adsorción CeIn05 | 59 |
| Figura 4.29. Isoterma de adsorción IrCeIn05..... | 59 |
| Figura 4.30. Reflectancia difusa de los soportes Ce _{1-x} M _x O ₂ M=In, Gd. | 61 |
| Figura 4.31. Reflectancia difusa soportes más la fase activa Ir/Ce _{1-x} M _x O ₂ M=In, Gd..... | 62 |
| Figura 4.32. Reflectancia difusa soportes más la fase activa Pd/Ce _{1-x} M _x O ₂ M=In, Gd. | 62 |
| Figura 4.33. Band gap mediante Kubelka-Munk para los soportes Ce _{1-x} M _x O ₂ (M = In, Gd). | 63 |
| Figura 4.34. Análisis TPR-H ₂ para el CeO ₂ | 64 |
| Figura 4.35. Análisis TPR-H ₂ para el IrCeIn03..... | 65 |
| Figura 4.36. Resultados 2era corrida para Ir-Ce _{1-x} M _x O ₂ en la reacción de CO→CO ₂ | 68 |
| Figura 4.37. Resultados 2da corrida para Pd-Ce _{1-x} M _x O ₂ en la reacción de CO→CO ₂ | 69 |
| Figura 4.38. Resultados 3era corrida para Pd-Ce _{1-x} M _x O ₂ en la reacción de CO→CO ₂ | 70 |
| Figura 4.39. Resultados 3era corrida para Ir-Ce _{1-x} M _x O ₂ en la reacción de CO→CO ₂ | 70 |
| Figura 4.40. Resultados para Ce _{1-x} M _x O ₂ en la reacción de CO→CO ₂ | 71 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 2.1. Composición química de la atmósfera excluyendo el vapor de agua..... | 17 |
| Tabla 2.2. Composición química de la atmósfera incluyendo vapor de agua..... | 18 |
| Tabla 2.3. Categorías para el índice de calidad del aire (ICA)..... | 18 |
| Tabla 2.4. Propiedades del monóxido de carbono CO | 19 |
| Tabla 2.5. Propiedades del óxido de cerio (CeO ₂)..... | 20 |
| Tabla 2.6. Propiedades del paladio (Pd)..... | 24 |
| Tabla 2.7. Propiedades del iridio (Ir)..... | 25 |
| Tabla 2.8. Propiedades del gadolinio (Gd)..... | 26 |
| Tabla 2.9. Propiedades del Indio (In) | 27 |
| Tabla 4.1 nomenclatura de los compuestos sintetizados | 39 |
| Tabla 4.2. Resumen de los cálculos del parámetro de red..... | 41 |
| Tabla 4.3. Resumen de los cálculos para el tamaño de cristalito. | 42 |
| Tabla 4.4. Valores de referencia para XPS | 44 |
| Tabla 4.5. Comparación de los valores obtenidos para XPS..... | 45 |
| Tabla 4.6. Porcentajes atómicos de los materiales mediante XPS | 45 |
| Tabla 4.7. Porcentajes atómicos de las ventanas de alta resolución..... | 47 |
| Tabla 4.8. Posiciones de las señales principales de los impurificantes y la fase activa | 49 |
| Tabla 4.9. Porcentajes atómicos de los materiales mediante EDS | 55 |
| Tabla 4.10. Estequiometría empírica..... | 56 |
| Tabla 4.11. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados..... | 57 |
| Tabla 4.12. Band Gap de los soportes catalíticos Ce _{1-x} M _x O ₂ (M = In, Gd)..... | 62 |

| | |
|--|----|
| Tabla 4.13. Resultados del análisis TPR-H ₂ | 66 |
| Tabla 4.14. Distribución relativa del O ₂ desorbido mediante TPR..... | 67 |
| Tabla 4.15. T ₅₀ y T ₉₀ de oxidación de CO a CO ₂ | 69 |
| Tabla 4.16. T ₅₀ y T ₉₀ de oxidación de CO a CO ₂ | 71 |
| Tabla 4.17. Energía de activación. | 74 |

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

"There's Plenty of Room at the Bottom"

Richard Feynman 1959

La nanotecnología es un concepto que involucra "el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y el tamaño en dimensiones a escala nanométrica".

El estudio de la nanotecnología ha tomado una gran relevancia en las últimas décadas, debido a sus diversas aplicaciones. El desarrollo de estas tecnologías tiene el potencial para revolucionar las industrias mediante la creación de materiales novedosos con propiedades únicas. Esto ha dado el preámbulo a la creación de nanocatalizadores, de los cuales, gran parte de su aplicación ha sido dirigida a reducir el impacto ambiental generado por la actividad humana, ya que son capaces de dirigir una reacción química hacia determinado producto, sin consumirse en el transcurso de ésta.

Los nanocatalizadores son un tema de estudio muy extenso dada la gran amplitud de sus aplicaciones, principalmente en sistemas de producción industrial. En los últimos años se han implementado varias técnicas para su desarrollo, las cuales dan como resultado las síntesis de materiales cada vez más complejos y con cualidades superiores para aplicaciones diversas. Se ha comprobado que manipular la relación área superficial/volumen en la fabricación de estructuras a escala nanométrica, nos ayuda a maximizar la eficiencia y selectividad de los catalizadores.

Por otra parte, la contaminación del aire está creciendo rápidamente a nivel mundial debido al aumento de la población y, en consecuencia, para satisfacer la demanda y el estilo de vida a través de una amplia industrialización, urbanización y transporte. Todas estas actividades contribuyen significativamente a la contaminación del aire, provocando enfermedades graves a los seres humanos, incluidas la muerte. En otras palabras, ese aumento de la contaminación del aire se está convirtiendo en un asesino silencioso. (Bhargava, 2018). Uno de los principales contaminantes del aire es el CO. Su generación mundial global se estima que es propiciada en alrededor de 60% por actividades humanas. Estas actividades incluyen la quema de biomasa a gran escala, la quema de combustibles fósiles, la quema de biocombustibles, la quema de desechos agrícolas y los procesos industriales. Los combustibles no renovables, que incluyen el carbón, el petróleo y el gas natural, suministran alrededor del 80% de la energía mundial. Proporcionan electricidad, calor y transporte; al mismo tiempo que alimentan los procesos de fabricación de una enorme variedad de productos que incluyen desde la producción de acero hasta los plásticos (S. Wang *et al.*, 2023). Siendo este un problema global de gran relevancia subraya la necesidad de tomar acciones, para la disminución de las emisiones de estos contaminantes.

Es así como a partir de 1975 se inició la implementación de los sistemas catalíticos en los autos para tratar de reducir el impacto de los residuos de la combustión incompleta, buscando la reducción de las emisiones de olefinas, parafinas, y monóxido de carbono. Uno de los dispositivos más modernos que se utilizan para este fin, son los convertidores catalíticos de tres vías, los cuales son empleados en el combate de las emisiones de CO, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, y que no fueron consumidos por completo en la etapa de combustión, a través de reacciones de óxido-

reducción. Mediante su uso, se logra abatir sus niveles hasta en 70%, convirtiéndolos en compuestos no tóxicos; por ejemplo, dióxido de carbono, nitrógeno atmosférico y agua (Tawade & Wasewar, 2023).

Esto nos lleva a concluir, que, como sociedad, debemos pugnar por desarrollar nuevos y mejores materiales que permitan disminuir o abatir contaminantes específicos del aire. En consecuencia, a través del desarrollo del presente proyecto se pretende producir una serie de catalizadores de Pd e Ir, soportados en $Ce_{1-x}In_xO_2$, $Ce_{1-x}Gd_xO_2$, buscando establecer la relación óptima que permita el desempeño eficiente y la activación de estos compuestos a una temperatura cercana al ambiente; para lo cual serán probados en la reacción modelo de oxidación de CO a CO_2 , y serán comparados con el desempeño del óxido de cerio (CeO_2) convencional.

1.1. Antecedentes

El óxido de cerio (CeO_2) ha ganado gran relevancia científica e industrial desde su descubrimiento, gracias a sus propiedades únicas como un material multifuncional. Este compuesto, perteneciente a los óxidos de metales de tierras raras, es conocido por su alta capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno, estabilidad térmica y propiedades redox. Estas características han permitido su uso en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo sensores de gases, celdas de combustible, dispositivos ópticos y tratamientos anticorrosivos (Brazdil, 2022).

En el campo de la catálisis, CeO_2 destaca como un material soporte clave debido a su habilidad para promover reacciones de transferencia de oxígeno, mejorando la eficiencia de los catalizadores heterogéneos. Su estructura FCC permite la formación de vacancias de oxígeno bajo condiciones reductoras, facilitando la interacción entre las fases activas y las especies reactivas. Estas propiedades hacen del CeO_2 un soporte ideal para metales nobles en reacciones de interés ambiental (Das *et al.*, 2024).

Particularmente, en la oxidación catalítica de monóxido de carbono (CO), el CeO_2 juega un papel esencial al proporcionar oxígeno reactivo para la conversión de CO a dióxido de carbono (CO_2). Esta reacción es fundamental en el control de emisiones contaminantes, especialmente en catalizadores automotrices y procesos industriales. La incorporación de elementos como indio (In) y gadolinio (Gd) en la estructura de CeO_2 permite ajustar sus propiedades electrónicas y estructurales, mejorando su desempeño catalítico y estabilidad. Este proyecto busca explorar la optimización de catalizadores basados en $Ce_{1-x}M_xO_2$ ($M = In, Gd$), impregnados con fases activas de Pd e Ir, para maximizar su eficiencia en la oxidación catalítica de CO, contribuyendo así al desarrollo de tecnologías más limpias y sostenibles.

Diversos estudios han explorado la incorporación de otros elementos en la estructura de CeO_2 para mejorar sus propiedades. Por ejemplo, Ducka *et al.* (2024) analizaron la incorporación de metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) en ceria (CeO_2) nanocristalina sintetizada por microemulsión inversa. Se encontró que, aunque los materiales presentaban una gran proporción de nanocristalinidad, y patrones de XRD de fase única, los impurificantes no se incorporaron completamente en la red de la ceria, formando óxidos secundarios en la superficie. Estos resultados resaltan los límites de solubilidad en ceria y su impacto en catalizadores y electrolitos (Ducka *et al.*, 2024).

Asimismo, se ha investigado la influencia de las vacancias de oxígeno en la estructura de CeO_2 . Usando un modelo de expansión de clúster asistido por aprendizaje automático, Li *et al.* (2024) identificaron cómo estas vacantes interactúan con los iones Ce^{3+} , alterando la simetría local y afectando los niveles energéticos incompletos. Estos hallazgos proporcionan información clave para optimizar la ceria en aplicaciones catalíticas y electrónicas (Li *et al.*, 2024).

Por otro lado, estudios recientes han evaluado la impurificación con indio y gadolinio en CeO_2 para modificar sus propiedades estructurales y funcionales. Por ejemplo, Ikim *et al.* (2024) investigaron la adición de cerio al óxido de indio ($\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$), encontrando que la impurificación promueve una transición de la fase cúbica del óxido de indio (c- In_2O_3) hacia su fase romboédrica (rh- In_2O_3), lo que aumenta el área superficial y la porosidad. Estos compuestos mostraron una alta sensibilidad como sensores de gases a temperaturas más bajas que el óxido de indio puro (Ikim *et al.*, 2024a).

Abdellatif *et al.* (2022) estudiaron la incorporación de In como impurificante en películas delgadas de CeO_2 nanocristalinas sintetizadas por pirólisis por aspersión. Encontraron que la inserción de In^{3+} genera vacancias de oxígeno y modifica la estructura cristalina sin formar fases secundarias. Además, la impurificación alteró la brecha de banda óptica y mejoró la capacidad de almacenamiento iónico, aumentando su potencial para aplicaciones en dispositivos electrocrómicos (Abdellatif *et al.*, 2022)

La impurificación con Gd también ha demostrado ser una estrategia efectiva para modificar las propiedades del CeO_2 . El-Habib *et al.* (2022) estudiaron nanocristales de CeO_2 impurificados con Gd en forma de películas delgadas, encontrando que la sustitución de Ce^{4+} por Gd^{3+} genera vacancias de oxígeno, confirmadas mediante XRD y espectroscopía Raman. Además, las películas presentaron alta transparencia en el rango visible y una reducción en la brecha de banda óptica, lo que las hace atractivas para aplicaciones electroquímicas y dispositivos electrocrómicos (El-Habib *et al.*, 2022).

Los efectos de impurificar con Gd en la conductividad iónica, actividad catalítica y propiedades ópticas han sido revisados por Das *et al.* (2024), quienes destacan el potencial del $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), sensores de gases y catalizadores para la producción de hidrógeno. La introducción de vacancias de oxígeno y la modificación de la relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ mejora sus propiedades multifuncionales, ampliando su rango de aplicaciones tecnológicas (Das *et al.*, 2024).

Shi *et al.* (2022) desarrollaron un catalizador compuesto por nanovarillas de platino orientadas sobre óxidos de cerio modificados con gadolinio ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$), mostrando una notable mejora en la actividad para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en celdas de combustible. La alta eficiencia se atribuyó a la exposición preferencial de las facetas Pt (1 1 1) y a la fuerte interacción metal-soporte promovida por vacancias de oxígeno y aleación interfacial Pt-Ce. Además, se observó una disminución significativa en la formación de H_2O_2 y una excelente estabilidad al transcurrir 5000 ciclos de operación. (Shi *et al.*, 2022)

En cuanto a la actividad catalítica de CeO_2 soportando metales nobles, Rangel *et al.* (2022) estudiaron catalizadores de Pt e Ir soportados sobre $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$ para la oxidación de CO a bajas temperaturas. Se encontró que la incorporación de estos metales mejora significativamente la actividad catalítica en comparación con CeO_2 puro, con temperaturas de activación más bajas y una mejor adsorción y activación de O_2 en las vacancias de oxígeno promovidas por Ru (Rangel *et al.*, 2022a).

Respecto al estudio de los metales de transición el paladio en particular, ha sido ampliamente investigado debido a su excelente desempeño en la oxidación de CO. Por ejemplo, incorporado como fase activa en el sistema Pd/CeO₂. Oh & Hoflund (2006) determinaron que el Pd se presenta inicialmente como PdO en los catalizadores frescos, y durante las reacciones catalíticas puede transformarse parcialmente en Pd metálico o PdO₂, según las condiciones de reacción. La fuerte interacción entre Pd y CeO₂ permite un intercambio químico que estabiliza al paladio en su estado activo y mejora la eficiencia de la oxidación de CO (Oh & Hoflund, 2006).

Estos estudios destacan la versatilidad del CeO₂ y su potencial para aplicaciones catalíticas avanzadas. La optimización de su estructura mediante la incorporación de elementos como In y Gd, así como su combinación con metales nobles, representa una estrategia prometedora para el diseño de catalizadores eficientes en la oxidación de CO y otros procesos de interés ambiental.

1.2. Justificación

El aumento constante de las temperaturas promedio de la tierra, océanos y atmosfera, es lo que se conoce como calentamiento global. Este fenómeno va aunado a la acumulación de gases de efecto invernadero en el aire. Algunos de los principales gases de efecto invernadero son el metano (CH₄), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO₂), gases fluorados (hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆), etc.) y óxidos de carbono (CO y CO₂). Siendo este el último el más abundante y el principal responsable del efecto invernadero. Este se genera principalmente por la quema de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural, así como por la deforestación. Estos gases retienen la radiación térmica y contribuyen al calentamiento global. Los efectos del calentamiento global incluyen cambios significativos en los patrones climáticos, aumento del nivel del mar, eventos climáticos extremos y amenazas para la biodiversidad. (Barbier, 1989; Moqimzai, 2020).

Considerando como los principales compuestos responsables del efecto invernadero a los compuestos CO y CO₂, tenemos que, en términos de estabilidad química, CO es más inestable que el CO₂, debido a que es el resultado de la combustión incompleta de moléculas orgánicas en un medio deficiente de oxígeno, por ende, tiene una fuerte tendencia a reaccionar con otras sustancias para formar compuestos más estables. En la atmosfera contribuye indirectamente a la formación de ozono troposférico para oxidarse hacia CO₂. Los impactos ambientales y los efectos adversos a la salud del CO subrayan la importancia de minimizar su emisión, favoreciendo su conversión a formas más estables como el CO₂. (Badr & Probert, 1995).

Sin mencionar que también es un gas tóxico que puede causar asfixia mortal y se ha relacionado con efectos adversos para la salud, particularmente en los sistemas cardiovascular y neuropsicológico. La exposición crónica a niveles bajos de CO también está asociada con enfermedades neurodegenerativas y autoinmunes. Los síntomas de la intoxicación por CO suelen ser inespecíficos, lo que dificulta su diagnóstico. (Nicholls, 2001).

De lo anterior se deduce la importancia de la implementación de nuevas tecnologías o la fabricación de nuevos compuestos desde sus principales fuentes de emisión, que sean aplicables en la oxidación del CO. El uso de catalizadores en chimeneas industriales y convertidores catalíticos de los automóviles es una de las mejores alternativas. Los metales nobles, han mostrado un desempeño notable en la selectividad y actividad en la oxidación catalítica de CO. Esto es propiciado por varios factores que incluyen al soporte del catalizador, el uso de uno o varios, elementos impurificantes, así

como las propiedades texturales y fisicoquímicas. La optimización de estos factores nos ayuda a mejorar la actividad catalítica, así como también a reducir costos. (Cheah Nicholls, 2001; Dey & Dhal, 2020a).

Hemos consideramos para el presente estudio el uso de un soporte activo, CeO_2 , debido a que es un catalizador de bajo costo, fácilmente disponible y altamente activo para la oxidación de CO a temperatura ambiente. Se ha comprobado que en el diseño de estos catalizadores el control de sus estructuras, empleo de promotores, soportes, etapas de pretratamiento; así como el empleo de métodos de síntesis adecuados, conducirán a un aumento en el rendimiento, con mejor actividad y estabilidad en la oxidación del CO. (Dey & Dhal, 2020b).

1.3. Planteamiento del problema

La síntesis de catalizadores de Pd y Ir soportados en soluciones sólidas de CeO_2 impurificadas con Gd e In, para aplicaciones en procesos de oxidación catalítica, específicamente la oxidación del CO a CO_2 , podría conducir a una mejora significativa en la eficiencia catalítica, en comparación con los catalizadores convencionales de CeO_2 . Así mismo, se pretende ofrecer una mayor estabilidad e impedir la desactivación bajo condiciones de operación severas, lo cual es crucial para futuras aplicaciones a escala industrial. La mejora en la eficiencia y la selectividad en la oxidación del CO tendría un impacto positivo en la reducción de emisiones contaminantes, contribuyendo así a la mitigación de problemas ambientales.

1.4. Hipótesis

Los sistemas catalíticos $\text{Pd/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ e $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{In}$ o Gd) propiciarán la oxidación eficiente del monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO_2) a temperaturas cercanas a la temperatura ambiental, manteniendo una estabilidad operativa durante períodos prolongados de uso.

1.5. Objetivo general

Preparar catalizadores con nanopartículas de Pd o Ir dispersas en un soporte activo $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, donde $\text{M}=\text{In}$, Gd , capaces de llevar a cabo la oxidación de monóxido de carbono logrando valores de conversión cercanos a 100% en forma eficiente y a una temperatura cercana a la ambiental.

1.5.1. Objetivos particulares

- Preparar soportes catalíticos $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{M}=\text{In}$, Gd y determinar el límite de solubilidad de In y Gd en la matriz de CeO_2 .
- Dispersar eficientemente y de forma homogénea los metales Pd o Ir en el soporte $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, evitando aglomeraciones de nanopartículas.
- Determinar los estados de oxidación de los elementos metálicos mediante la técnica de XPS, con el propósito de relacionar los estados de oxidación de las especies catalíticas con la reacción de estudio.

- Determinar las propiedades fisicoquímicas y características estructurales de los catalizadores empleando técnicas de análisis superficial y espectroscópicas, con el propósito de relacionarlas con su actividad catalítica.
- Determinar el catalizador más eficiente en la oxidación de CO en términos de sus valores de conversión, estabilidad térmica y el contenido de paladio o iridio.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la descripción detallada de los aspectos fundamentales que sustentan el desarrollo experimental del presente proyecto. Se incluyen las propiedades físico-químicas y estructurales de los elementos y compuestos utilizados, tales como el CeO₂, los elementos impurificantes (In y Gd) y las fases activas (Ir y Pd), con el objetivo de comprender su función dentro del sistema catalítico. Asimismo, se aborda el mecanismo de reacción de Mars-Van Krevelen, que explican la dinámica de oxidación del CO en catalizadores heterogéneos. También se consideran la composición e índice de calidad del aire (ICA), el cual permite dimensionar la problemática ambiental asociada a las emisiones de contaminantes y justifica la necesidad de desarrollar catalizadores más eficientes.

2.1. Composición química del aire.

La atmósfera terrestre está compuesta principalmente por nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂), que representan la mayor parte de su volumen. El nitrógeno constituye aproximadamente el 78,08%, mientras que el oxígeno alcanza un 20,95%. Además, contiene argón (0,93%), dióxido de carbono (0,04%) y trazas de otros gases como neón, helio, metano, kriptón e hidrógeno, cuya concentración combinada es inferior al 0,01%. También está presente el vapor de agua, cuya cantidad varía según la humedad del ambiente, pudiendo alcanzar hasta un 4% en climas cálidos y húmedos. En las Tablas 2.1 y 2.2, podemos observar los porcentajes de composición de la atmósfera excluyendo e incluyendo vapor de agua. (AirNow, n.d.; NOAA, 2024)

| <i>Tabla 2.1. Composición química de la atmósfera excluyendo el vapor de agua</i> | | |
|---|------------------|------------------|
| Gas | Símbolo | Contenido |
| Nitrógeno | N ₂ | 78.084% |
| Oxígeno | O ₂ | 20.946% |
| Argón | Ar | 0.934% |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | 0.042% |
| Neón | Ne | 18.182 ppm |
| Helio | He | 5.24 ppm |
| Metano | CH ₄ | 1.92 ppm |
| Kriptón | Kr | 1.14 ppm |
| Hidrógeno | H ₂ | 0.55 ppm |
| Óxido nitroso | N ₂ O | 0.33 ppm |
| Monóxido de carbono | CO | 0.10 ppm |
| Xenón | Xe | 0.09 ppm |
| Ozono | O ₃ | 0.07 ppm |
| Dióxido de nitrógeno | NO ₂ | 0.02 ppm |
| Yodo | I ₂ | 0.01 ppm |
| Amoníaco | NH ₃ | Trazas |

Tabla 2.2. Composición química de la atmósfera incluyendo vapor de agua

| Vapor de agua | Nitrógeno | Oxígeno | Argón |
|---------------|-----------|---------|--------|
| 0% | 78.084% | 20.947% | 0.934% |
| 1% | 77.30% | 20.70% | 0.92% |
| 2% | 76.52% | 20.53% | 0.91% |
| 3% | 75.74% | 20.32% | 0.90% |
| 4% | 74.96% | 20.11% | 0.89% |

2.2. Índice de calidad del aire (ICA)

El Índice de Calidad del Aire (ICA) es una herramienta que se usa para medir las concentraciones de contaminación del aire y sus efectos en la salud. Cuanto mayor sea el valor del ICA, mayor será el nivel de contaminación atmosférica y mayor la preocupación por la salud. Se basa en la concentración de ciertos contaminantes en el aire como: partículas PM_{2.5} y PM₁₀ (polvo, hollín, ceniza), monóxido de carbono (CO) (proveniente de automóviles e industrias), dióxido de nitrógeno (NO₂) (resultado de la quema de combustibles fósiles) dióxido de azufre (SO₂) (derivado del carbón y petróleo), ozono (O₃) troposférico (reacción con la luz solar).

El ICA de 100 significa que la concentración de un contaminante en el aire alcanza el nivel máximo permitido antes de considerar dañino.

ICA ≤ 100 se considera aceptable y no representa un riesgo significativo para la mayoría de las personas.

ICA > 100 indica que la calidad del aire es insalubre, afectado primero a grupos vulnerables (niños, ancianos, personas con enfermedades respiratorias) y al ir aumentando, a toda la población.

El ICA se divide en seis categorías. Cada categoría corresponde a un nivel diferente de riesgo para la salud. Cada categoría también tiene un color específico. Este color facilita determinar rápidamente si la calidad del aire está alcanzando niveles insalubres. Tabla 2.3. (AirNow, n.d.)

Tabla 2.3. Categorías para el índice de calidad del aire (ICA)

| Valor del ICA | Color | Calidad |
|---------------|----------|--|
| 0-50 | Verde | Buena |
| 51-100 | Amarillo | Aceptable, pero puede afectar a personas sensibles |
| 101-150 | Naranja | Poco saludable para grupos vulnerables |
| 151-200 | Rojo | Nocivo para todos |
| 201-300 | Morado | Muy dañino |
| 301+ | Marrón | Peligroso |

Como podemos observar la presencia de monóxido de carbono afecta directamente el ICA, ya que el CO es un contaminante atmosférico; además de generar impactos adversos en la salud humana, debido a la exposición crónica a pequeñas cantidades y especialmente cuando se presentan niveles elevados de concentración. El CO, en concentraciones altas, puede causar dificultades respiratorias, especialmente en personas con problemas cardíacos o respiratorios. En su forma más

grave, puede causar intoxicación por monóxido de carbono. Por lo tanto, los altos niveles de CO en el aire provocan un aumento en el ICA, lo que indica una calidad del aire deficiente y potencialmente peligrosa para la salud pública.

2.3. Convertidores catalíticos convencionales.

Los materiales más comúnmente utilizados en los convertidores catalíticos de automóviles resultan de la combinación de metales preciosos y materiales cerámicos para reducir las emisiones contaminantes. Entre los principales metales activos se encuentran el platino (Pt), paladio (Pd) y el rodio (Rh). Estos metales se encargan de oxidar el CO y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), convertir los hidrocarburos en CO₂ y H₂O, reducir los óxidos de nitrógeno hacia N₂. La estabilidad y eficiencia catalítica de estos metales depende en gran medida del soporte catalítico en el cual se encuentran dispersos. Entre ellos se encuentran el óxido de cerio (CeO₂), la alúmina (Al₂O₃) y la circonia (ZrO₂); estos soportes proporcionan al catalizador una mejora la estabilidad térmica y en el valor del área superficial específica disponible, la cual favorece la dispersión de estos metales. El CeO₂ no solo funciona como un soporte, ya que, a su vez, contribuye a la reacción almacenando y liberando oxígeno en la superficie, mejorando la oxidación de CO y la conversión de hidrocarburos. A diferencia de la Al₂O₃, que solo actúa como soporte inerte, el CeO₂ participa activamente en las reacciones redox, favoreciendo la conversión de NO_x en N₂. En comparación con el ZrO₂, el CeO₂ exhibe una mayor capacidad redox, permitiendo una mejor estabilidad de los metales activos, tales como Pt y Pd, inhibiendo su sinterización y mejorando la eficiencia catalítica en condiciones de alta temperatura. (Kritsanaviparkporn *et al.*, 2021; Robles-Lorite *et al.*, 2023)

En términos de conversión, los convertidores catalíticos convencionales comienzan a activarse a temperaturas entre 250 y 300 °C, alcanzando su máxima eficiencia en un intervalo de 400 a 600 °C. Para llegar a esta temperatura óptima, un vehículo requiere recorrer aproximadamente 1 a 5 km, lo que influye en las emisiones generadas durante ese período. Antes de la activación completa, se estima que las emisiones pueden alcanzar valores de 10 a 20 g/km de CO, 1 a 2 g/km de hidrocarburos (HC) y 0.5 a 1.5 g/km de óxidos de nitrógeno (NO_x). Para estos valores se considera un vehículo promedio, en buenas condiciones, ya que los factores como el tipo de vehículo, el combustible utilizado, el mantenimiento y las condiciones de conducción afectan el desempeño del convertidor (EPA, 2024, 2025)

2.4. Monóxido de carbono

Tabla 2.4. Propiedades del monóxido de carbono CO

| | |
|---------------------|-------------------------|
| Color | Incoloro |
| Peso molecular | 28.01 g/mol |
| Punto de fusión | -205 °C |
| Punto de ebullición | -191.5 °C |
| Densidad | 1.145 g/cm ³ |

El monóxido de carbono (CO) es una molécula compuesta por un átomo de carbono y uno de oxígeno; en la Tabla 2.4 se encuentran algunas de sus propiedades. Tiene una constante de compresibilidad baja y se comporta casi como un gas ideal en condiciones ambientales. El CO se produce principalmente por la combustión incompleta de compuestos orgánicos, especialmente en atmósferas con bajo contenido de oxígeno. Sus fuentes incluyen vehículos automotores, procesos industriales, incendios forestales y fuentes domésticas. En el medio ambiente, el CO es un contaminante primario que contribuye a la formación de ozono troposférico al reaccionar con radicales hidroxilos (OH), alterando el equilibrio atmosférico y favoreciendo la acumulación de otros precursores oxidantes. Además, representa un riesgo para la salud humana, ya que se une fuertemente a la hemoglobina, bloqueando el transporte de oxígeno. Debido a su toxicidad y contribución a la contaminación atmosférica, su eliminación mediante oxidación catalítica a CO₂ es una prioridad tecnológica y ambiental. (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; OMS, 2024)

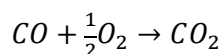
2.5. Propiedades del óxido de cerio (CeO₂).

| <i>Tabla 2.5. Propiedades físicas del óxido de cerio (CeO₂)</i> | |
|--|---|
| Color | Marrón-Amarillo |
| Peso molecular | 172.12 g/mol |
| Punto de fusión | 2600 °C |
| Punto de ebullición | No definido. |
| Densidad | 7.13 a 7.65 g/cm ³ |
| Estructura cristalina | Cúbica centrada en las caras (FCC) |
| Solubilidad | Insoluble en agua; soluble en ácidos fuertes. |
| Conductividad iónica | Alta a temperaturas elevadas |
| Transición de fase | Tetraagonal a ~610 °C |
| Estado de oxidación | +4 (capacidad redox +3/+4) |

El CeO₂ es un óxido metálico ampliamente estudiado por su estructura tipo FCC (los iones de Ce ocupando las posiciones de un sistema FCC y los iones de oxígeno en los huecos tetraédricos. Figura 2.1). Posee una cualidad distintiva que le permite cambiar entre los estados de oxidación +3 y +4 de forma reversible, lo que lo convierte en un excelente almacenador de oxígeno. Esta propiedad le permite liberar y absorber oxígeno en función de las condiciones del entorno, favoreciendo así reacciones de oxidación y reducción en diversos sistemas catalíticos. El CeO₂ también presenta la característica de no poseer un punto de ebullición definido debido a la naturaleza de este material, tiende a sublimarse, es decir, pasar directamente del estado sólido al gaseoso, a temperaturas muy elevadas en lugar de experimentar una ebullición convencional. En la Tabla 2.5 se presentan algunas de sus propiedades físicas. (Dey & Dhal, 2020a; Ganduglia-Pirovano, 2015; Younis *et al.*, 2016).

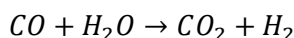
En el campo de la catálisis heterogénea, el óxido de cerio se utiliza principalmente como soporte catalítico o como componente activo en reacciones de oxidación. Su uso es común en procesos como:

- *Oxidación catalítica de CO*



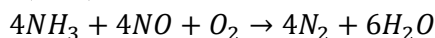
1. Adsorción de CO en el sitio activo del catalizador (CeO₂).
2. Transferencia de oxígeno desde el CeO₂.
3. Formación de CO₂ y regeneración del sitio con O₂ del gas.
El CeO₂ se reduce (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) al donar oxígeno y luego se vuelve a oxidar con O₂ del medio.

- Reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS)



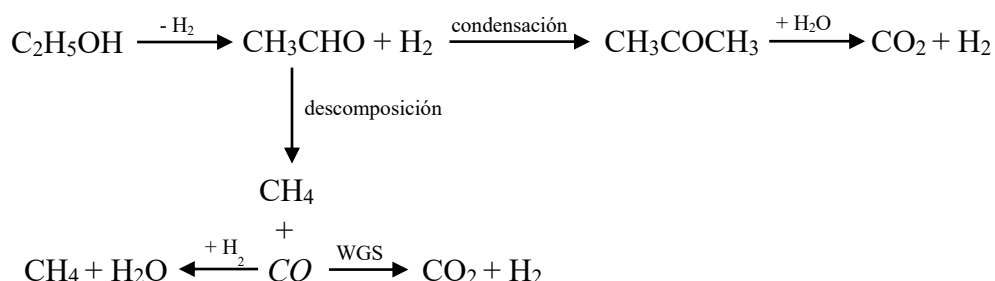
1. CO se adsorbe en el catalizador.
2. El H₂O se disocia formando OH y H.
3. El OH oxida al CO y se libera CO₂.
4. Los iones H formados se combinan y liberan H₂.
El CeO₂ facilita la disociación del agua y estabiliza especies intermedias.

- Reducción selectiva de NO_x (SCR)



1. NH₃ se adsorbe en el catalizador y forma especies amoniacaes reactivas.
2. NO se activa en la superficie.
3. Reacción entre NO y especies de NH₃ y da lugar a la formación de N₂ y H₂O.
El CeO₂ mejora la adsorción de oxígeno y NO, facilitando la conversión a N₂.

- Reacción de reformación de vapor de etanol para obtención de hidrógeno, empleando CeO₂ como catalizador



La reacción principal es la deshidrogenación, continuando con dos reacciones en competencia; la descomposición del acetaldehído, produciendo metano y monóxido de carbono y la condensación a acetona. Los productos principales son H₂ y CO₂, y como productos secundarios CO, CH₄, acetona y acetaldehído. (Rangel *et al.*, 2019)

Además, el CeO₂ debido a su alta estabilidad térmica y su capacidad de formar vacancias de oxígeno lo hacen especialmente útil en condiciones severas de operación. Una de sus aplicaciones más relevantes es como parte de los convertidores catalíticos automotrices, donde facilita la

conversión de CO, hidrocarburos no quemados y NO_x en CO₂, H₂O y N₂, contribuyendo a la reducción de emisiones contaminantes. También se emplea en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs), como sensor de oxígeno, en revestimientos protectores, y en materiales cerámicos avanzados. Otras de sus aplicaciones son como electrodo en celdas de combustible, sensor de oxígeno, materiales cerámicos, protector solar, entre otros. (Younis *et al.*, 2016, Rangel *et al.*, 2022b)

En resumen, el CeO₂ destaca en el área química por su versatilidad redox, estabilidad estructural y capacidad de participar activamente en procesos catalíticos esenciales para el control de la contaminación y la conversión eficiente de energía.

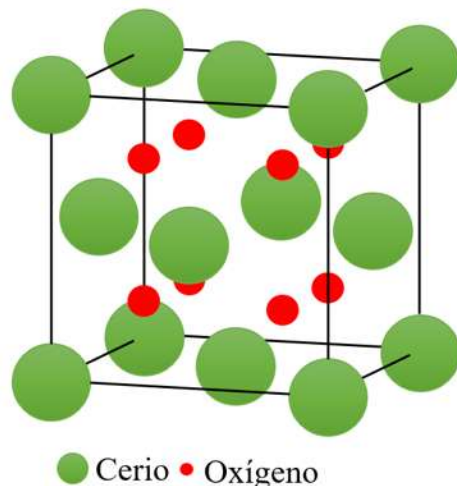


Figura 2.1. Estructura cristalina del CeO₂.

2.5.1. Óxido de cerio impurificado

En la estructura FCC del óxido de cerio (CeO₂), los cationes Ce⁴⁺ se ubican en posiciones cúbicas centradas en las caras, mientras que los aniones O²⁻ ocupan sitios tetraédricos, con una coordinación típica de 4 oxígenos por cada cerio y viceversa. Al incorporar un ion trivalente (M³⁺ = In³⁺, Gd³⁺), este sustituye isomórficamente al Ce⁴⁺, ocupando su misma posición en la red con una coordinación de 8. La diferencia de carga entre el Ce⁴⁺ y el M³⁺ genera un desequilibrio que se compensa mediante la creación de vacancias de oxígeno: por cada dos cationes trivalentes incorporados, se elimina un anión O²⁻. Estas vacancias provocan distorsiones locales en la red y aumentan la movilidad del oxígeno, facilitando la migración superficial e intercambio redox entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺. Este efecto estructural se traduce en una mayor reactividad superficial, mejor capacidad redox y mayor actividad catalítica, especialmente en reacciones como la oxidación del monóxido de carbono. (Abdellatif *et al.*, 2022; Das *et al.*, 2024; Durgasri *et al.*, 2014; Ikim *et al.*, 2024a)

La impurificación del óxido de cerio con gadolinio (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}, CGO) ha demostrado que es un material multifuncional altamente versátil, debido a la creación de vacancias de oxígeno y la fácil interconversión entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺. Estas características le han dado las siguientes aplicaciones (Figura 2.2)

Estas cualidades lo convierten en un electrolito ideal para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) de temperatura intermedia, ya que presenta alta conductividad iónica y estabilidad

estructural. Además, se utiliza en membranas densas para la separación de oxígeno, donde permite un transporte eficiente de O^{2-} bajo gradientes de presión parcial. En el campo de la spintrónica (de spin + electrónica), el CGO exhibe ferromagnetismo a temperatura ambiente debido a la formación de clústeres con vacancias (grupo localizado de átomos o defectos que se organizan dentro de la red cristalina, sin formar una nueva fase, pero alteran localmente la estructura y sus propiedades), lo que lo hace apto para memristores (componentes electrónicos con memoria integrada) y semiconductores magnéticos diluidos. También se ha reportado un efecto electrostrictivo excepcional en este material (fenómeno donde un material se deforma mecánicamente cuando se le aplica un campo eléctrico), con aplicaciones en actuadores y transductores piezoeléctricos (materiales que generan una carga eléctrica cuando se les aplica presión mecánica). Su alta sensibilidad y rápida respuesta lo posicionan como material de elección en sensores de gases como O_2 , CO_2 y acetona. En catálisis, el CGO participa en procesos de fraccionamiento de agua (conocida como water splitting en inglés), oxidación de CO , conversión de H_2O_2 y degradación de hollín, gracias a su elevada densidad de defectos superficiales. Asimismo, sus propiedades ópticas lo hacen útil en dispositivos optoelectrónicos (materiales que convierten señales ópticas en eléctricas o viceversa) y luminiscentes. Finalmente, en el ámbito biomédico, destaca por su actividad antioxidante, antimicrobiana y su uso potencial como agente de contraste en resonancia magnética y en ingeniería de tejidos, debido a su biocompatibilidad, baja toxicidad y capacidad para neutralizar especies reactivas. (Das *et al.*, 2024)

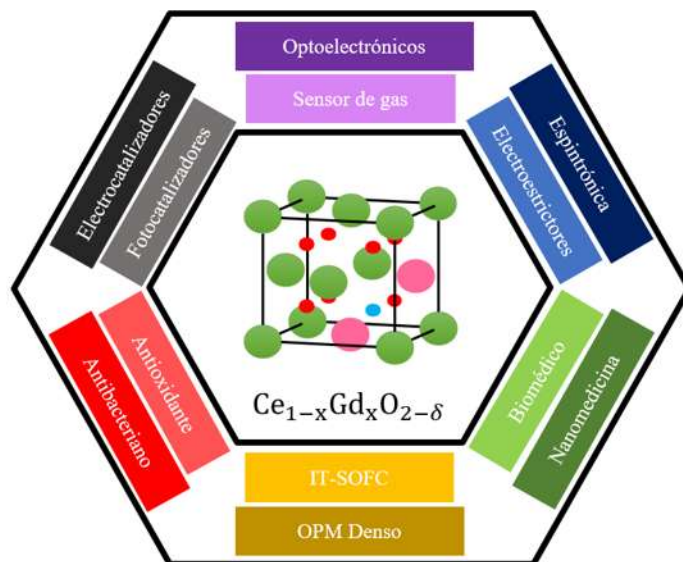


Figura 2.2. Aplicaciones multifuncionales del $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. (Das *et al.*, 2024)

De manera análoga, la impurificación con indio ($Ce_{1-x}In_xO_{2-\delta}$) también promueve la generación de vacancias de oxígeno, debido a la sustitución isomórfica de Ce^{4+} por In^{3+} Figura 2.3. Esta modificación estructural altera la red tipo FCC, mejorando la movilidad iónica y la capacidad de almacenamiento de oxígeno del sistema. Aunque la incorporación completa de In^{3+} en la red de CeO_2 está limitada por su solubilidad, se ha demostrado que incluso pequeñas cantidades inducen distorsiones que favorecen la actividad catalítica y redox del material. Por otro lado, en materiales compuestos de $CeO_2-In_2O_3$, se ha observado una mejora significativa en las propiedades sensoriales frente a gases como H_2 y CO , especialmente cuando el Ce se introduce en fases cúbicas de In_2O_3 ,

donde contribuye a una mayor respuesta, mejorando además la estabilidad térmica y la velocidad de respuesta del sistema. Estas propiedades hacen que el Ce-In-O sea una opción prometedora en catálisis ambiental, sensores y dispositivos electrónicos avanzados. (Guo *et al.*, 2015; Ikim *et al.*, 2024b).

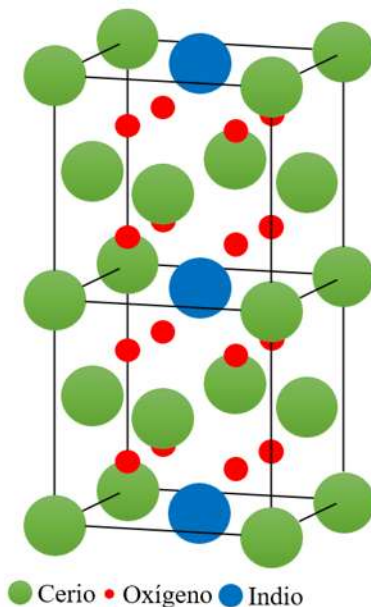


Figura 2.3. Estructura teórica de la incorporación del In en la estructura del CeO_2 .

2.6. Propiedades del paladio (Pd)

| Tabla 2.6. Propiedades del paladio (Pd) | |
|---|------------------------------------|
| Color | Blanco plateado |
| Peso molecular | 106.42 g/mol |
| Punto de fusión | 1554.9 °C |
| Punto de ebullición | 2963 °C |
| Densidad | 12.02 g/cm ³ |
| Maleabilidad | Alta |
| Ductilidad | Alta |
| Estructura cristalina | Cúbica centrada en las caras (FCC) |
| Conductividad eléctrica | 9.54x10 ⁶ S/m |
| Conductividad térmica | 71.8 W/mK |
| Estado de oxidación | 0, +2 |
| Numero atómico | 46 |

El paladio (Pd) es un metal de transición que presenta propiedades físico químicas notables, las cuales son resumidas en la Tabla 2.6. Su alta resistencia a la corrosión, buena conductividad eléctrica y térmica, así como su naturaleza paramagnética, lo hacen adecuado para diversas aplicaciones tecnológicas. Una de sus características más destacadas es su gran afinidad por el

hidrógeno, ya que puede absorber cantidades considerables de este gas en su red metálica, lo cual es aprovechado en procesos de almacenamiento, detección y purificación de hidrógeno.

En el ámbito de la catálisis, el paladio es uno de los metales nobles más utilizados debido a su capacidad para participar en reacciones redox, principalmente en estado de oxidación +2 en complejos catalíticos. Se emplea ampliamente en catálisis heterogénea, donde muestra alta eficiencia en reacciones de hidrogenación selectiva, oxidación de compuestos orgánicos y procesos de acoplamiento. Su capacidad de activar enlaces C–H y su compatibilidad con múltiples soportes lo posicionan como un catalizador versátil tanto en procesos industriales como en catálisis ambiental.

Además, el paladio tiene aplicaciones clave en convertidores catalíticos automotrices para la reducción de emisiones de CO, hidrocarburos y NO_x, así como en la industria electrónica, odontológica y en dispositivos médicos. Gracias a su estabilidad, actividad y selectividad, sigue siendo un componente estratégico en tecnologías sostenibles y en la química fina. (Membrat *et al.*, 2018; Oh & Hoflund, 2006; Palma *et al.*, 2017)

2.7. Propiedades del iridio (Ir)

| | |
|-------------------------|------------------------------------|
| Color | Plateado brillante |
| Peso molecular | 192.22 g/mol |
| Punto de fusión | 2446 °C |
| Punto de ebullición | 4428 °C |
| Densidad | 22.56 g/cm ³ |
| Maleabilidad | Baja |
| Ductilidad | Moderada |
| Estructura cristalina | Cúbica centrada en las caras (FCC) |
| Conductividad eléctrica | 1.47x10 ⁷ S/m |
| Conductividad térmica | 147 W/mK |
| Estado de oxidación | 0, +3, +4 |
| Numero atómico | 77 |

El iridio (Ir) es un metal de transición, cuyas propiedades físicas y mecánicas se resumen en la Tabla 2.7. Se caracteriza por su alta densidad, punto de fusión elevado y una notable resistencia a la corrosión y oxidación, incluso frente a ácidos concentrados. Su estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), junto con su dureza extrema y casi nula maleabilidad, lo hacen adecuado para aplicaciones en condiciones extremas de presión o temperatura.

En el campo de la catálisis, el iridio ha cobrado gran relevancia por su estabilidad térmica y su capacidad de activar moléculas pequeñas, especialmente oxígeno e hidrógeno. Sus estados de oxidación +3 y +4 permiten participar en rutas redox versátiles. Es un catalizador clave en la oxidación selectiva de monóxido de carbono (CO), donde destaca por su alta actividad incluso en atmósferas con exceso de hidrógeno, lo que lo hace ideal para sistemas de purificación de gas en celdas de combustible. Además, el iridio se emplea en reacciones de hidrogenación, reformado de

hidrocarburos, y como parte de catalizadores bifuncionales en la industria del petróleo. En catálisis homogénea, compuestos organometálicos de Ir han sido usados en transformaciones altamente selectivas, como la isomerización de olefinas y la activación de enlaces C–H.

Fuera del ámbito de la catálisis, sus aplicaciones incluyen dispositivos electrónicos de alta precisión, detectores de radiación, componentes aeroespaciales, joyería de alta gama e implantes médicos, donde su inercia química y biocompatibilidad son altamente valoradas. (Bokhimi *et al.*, 2010; Karimi & Peppley, 2017; Thamilarasan *et al.*, 2013; F. Wang *et al.*, 2017)

2.8. Propiedades del gadolinio (Gd)

| | |
|-------------------------|---|
| Color | Plateado brillante |
| Peso molecular | 157.25 g/mol |
| Punto de fusión | 1312 °C |
| Punto de ebullición | 3273 °C |
| Densidad | 7.90 g/cm ³ |
| Maleabilidad | Moderada |
| Ductilidad | Baja |
| Estructura cristalina | Hexagonal compacta (a temperatura ambiente) |
| Conductividad eléctrica | 1.10x10 ⁷ S/m |
| Conductividad térmica | 10.6 W/mK |
| Estado de oxidación | +3 |
| Numero atómico | 64 |

El gadolinio (Gd) es un elemento químico perteneciente a la serie de los lantánidos, cuyas propiedades físicas y mecánicas se presentan en la Tabla 2.8. A temperatura ambiente es un sólido plateado blanquecino, maleable y moderadamente dúctil. Presenta un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas y transiciona a un estado paramagnético al aumentar la temperatura. Esta transición está asociada al efecto magnetocalórico, que ha despertado interés en tecnologías de refrigeración magnética.

Desde el punto de vista químico, el gadolinio presenta una estructura cristalina hexagonal compacta, un estado de oxidación predominante de +3 y una reactividad moderada, especialmente en presencia de oxígeno, con el cual forma óxidos estables. También reacciona lentamente con agua y forma haluros con halógenos como el cloro y el yodo. En catálisis, el Gd se ha estudiado como impurificante o modificador estructural en materiales basados en óxidos, especialmente en sistemas tipo Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} (CGO), donde promueve la formación de vacancias de oxígeno y mejora la movilidad iónica. Estas características son claves para incrementar la eficiencia en reacciones de oxidación de monóxido de carbono (CO), en donde se ha observado un aumento en la actividad y estabilidad térmica del sistema impurificado. Sin embargo, aún se requiere profundizar en el entendimiento del rol específico del Gd en la actividad catalítica y su interacción con la fase activa.

Adicionalmente, el gadolinio tiene aplicaciones relevantes en tecnologías médicas y nucleares, como agente de contraste en resonancia magnética, absorbedor de neutrones en reactores, y en el desarrollo de materiales para terapias dirigidas y sensores magnéticos. (Durgasri *et al.*, 2014; Godinho *et al.*, 2010; Stefanakis & Ghanotakis, 2010)

2.9. Propiedades del indio (In)

| | |
|-------------------------|--------------------------|
| Color | Plateado brillante |
| Peso molecular | 114.82 g/mol |
| Punto de fusión | 156.6 °C |
| Punto de ebullición | 2072 °C |
| Densidad | 7.31 g/cm ³ |
| Maleabilidad | Muy alta |
| Ductilidad | Alta |
| Estructura cristalina | Tetragonal |
| Conductividad eléctrica | 1.20x10 ⁷ S/m |
| Conductividad térmica | 81.6 W/mK |
| Estado de oxidación | +1, +3 |
| Numero atómico | 49 |

El indio (In) es un metal del grupo 13, blando, plateado y con una alta maleabilidad y ductilidad, cuyas propiedades físicas se detallan en la Tabla 2.9. Presenta buena conductividad eléctrica y térmica, y sus estados de oxidación más comunes son +1 y +3, siendo este último el más estable en compuestos químicos.

En el campo de la catálisis, el indio ha sido ampliamente investigado como elemento impurificante en óxidos metálicos, particularmente en sistemas $Ce_{1-x}In_xO_{2-\delta}$, donde su incorporación genera vacancias de oxígeno que favorecen la movilidad iónica y la capacidad redox. Esta modificación estructural incrementa la actividad catalítica en procesos como la oxidación de monóxido de carbono (CO) y la conversión selectiva de hidrocarburos, así como en reacciones de interés ambiental y energético. Además, el indio mejora la estabilidad térmica y la dispersión de fases activas sobre los soportes. El In_2O_3 (óxido de indio) también es ampliamente utilizado como material sensor, especialmente cuando se combina con CeO_2 , mostrando alta sensibilidad a gases como H_2 , NH_3 y CO, incluso a bajas temperaturas y con tiempos de respuesta muy cortos. Su comportamiento semiconductor tipo n y su facilidad para formar heterouniones con otros óxidos lo convierten en un material ideal para detectores de gases y aplicaciones optoelectrónicas.

Respecto a otras aplicaciones, el indio es esencial en la fabricación de pantallas táctiles, celdas solares, soldaduras sin plomo, y componentes electrónicos avanzados, gracias a su buena compatibilidad con semiconductores. (Elliott *et al.*, 2005; Guo *et al.*, 2015; Habashi, 2013)

2.10. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se caracteriza por desarrollarse entre al menos dos fases distintas: generalmente, un catalizador sólido y reactivos en fase gaseosa o líquida. En estos sistemas, la interfaz sólido-fluido es donde ocurre la transformación química. Dado que la mayoría de los catalizadores en este tipo de procesos son sólidos, es habitual trabajar a temperaturas elevadas para acelerar la velocidad de reacción.

El comportamiento catalítico en sistemas heterogéneos está estrechamente vinculado con las propiedades superficiales del sólido. La actividad catalítica depende de la interacción química entre las moléculas reactantes y los sitios activos presentes en la superficie del catalizador, sin que ello implique una modificación estructural del sólido en su conjunto, salvo en la capa externa.

Un catalizador heterogéneo típicamente está compuesto por tres elementos: una fase activa, un soporte y, en ocasiones, uno o más promotores.

La **fase activa** es la responsable directa de la transformación química y su eficacia está sujeta a su composición, forma química y estado de oxidación

Características de la fase activa

- Llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.
- Representa un costo muy elevado en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.).
- Puede ser muy sensible a la temperatura (sulfuros de molibdeno y cobalto).

El **soporte** es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y es el que permite optimizar sus propiedades catalíticas.

Características del soporte:

- Puede ser poroso y es deseable que posea área superficial específica elevada.
- Dependiendo de las condiciones de la reacción (flujos muy rápidos o temperaturas altas), el soporte debe exhibir resistencia tanto mecánica como térmica.

El **promotor** es la sustancia que, incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas cantidades, permite mejorar las características del catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

Existen dos tipos de promotores

- Texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa.
- Electrónicos, los que aumentan la actividad.

La adsorción de moléculas de alguna fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido, es el primer paso de la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. La superficie de un sólido está formada por las primeras capas atómicas exteriores, las cuales, en la mayoría de los casos,

difieren en estructura y propiedades de manera significativa con respecto a las capas atómicas localizadas al interior del material.

En el proceso de ruptura de la estructura cristalina, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. Cualquier átomo que se localice en la superficie, se encuentra en una posición poco usual, el número de átomos vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas. Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial, la cual se podría comparar con la tensión superficial en los líquidos.

Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un arreglo electrónico con el sistema, lo cual provocará que una reacción química ocurra. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción.

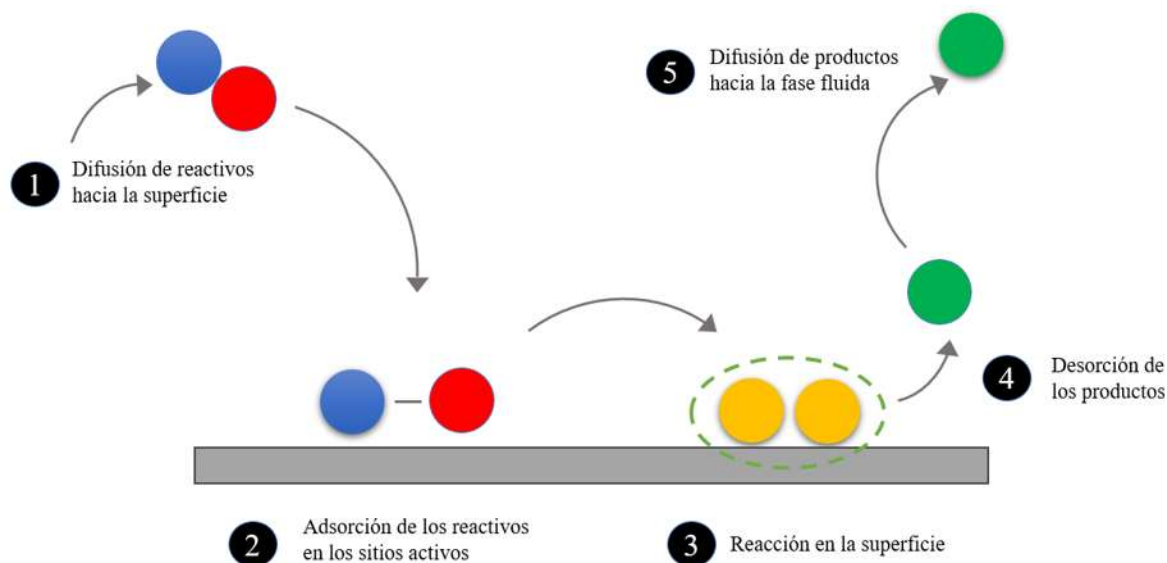


Figura 2.4. Representación de la secuencia de eventos en una reacción catalítica.

Características de la quimisorción:

- Hay especificidad, solo algunos sitios superficiales adsorben moléculas específicas.
- Hay interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y el adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace(s) se desprende calor, similar al calor de reacción.
- La quimisorción requiere del suministro de cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Este proceso activado es no espontáneo.

Para que una reacción catalizada tenga lugar, se requiere que la molécula primero sea quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una

de ellas debe estar quimisorbida. Cualquier reacción que tome lugar en la superficie, comprende los pasos mostrados en la Figura 2.2 donde usualmente, los pasos 1 y 5 ocurren más rápido, por lo tanto, alguno de los pasos 2, 3 o 4 puede ser el paso limitante en cualquier reacción heterogénea.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van Der Waals, entre algún átomo o alguna molécula y la superficie sólida. En este caso no existe reordenamiento electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son involucradas. A este tipo de interacción se le conoce como adsorción física o fisisorción.

Desactivación catalítica

Con frecuencia, pequeñas cantidades de sustancias extrañas agregadas a un sistema reaccionante son suficientes para detener considerablemente la actividad catalítica; a este fenómeno se le conoce coloquialmente como “desactivación”, y sus causas principales son:

- Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente, lo cual puede ocurrir de manera temporal o permanente. El envenenamiento **temporal** tiene lugar en el periodo en que el veneno está en contacto con el catalizador y en cuanto este se remueve, se restaura la actividad catalítica. Un envenenamiento **permanente** involucra un intercambio químico entre la superficie y el veneno para modificar la superficie hasta ser inerte químicamente.
- Coquización (formación de carbón) de la superficie de forma indirecta, por la deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área superficial específica activa.
- Pérdida de la fase activa por desgaste físico o destrucción del catalizador (Fuentes S & Diaz G, 1998).

2.11. Mecanismo Mars-Van Krevelen

La conversión de CO a CO₂ en el catalizador de CeO₂ sigue el mecanismo de Mars-Van Krevelen, el cual es un proceso de reacción que involucra la transferencia de oxígeno desde una fase gaseosa (oxígeno del aire) a una fase sólida (óxido metálico).

El primer paso de este mecanismo consiste en que las moléculas de O₂ son adsorbidas en forma de átomos sobre las vacantes de oxígeno en la red cristalina del CeO₂. Después una especie reactiva CO se adsorbe en la superficie del CeO₂. De esta manera el oxígeno adsorbido reacciona con la especie reducida, oxidándola a CO₂. La especie oxidada CO₂ se desorbe de la superficie del catalizador CeO₂. Las vacancias de oxígeno creadas durante la reacción son reemplazadas por oxígeno proveniente del aire, repitiéndose este proceso mientras la reacción tenga lugar. (Schlexer *et al.*, 2018).

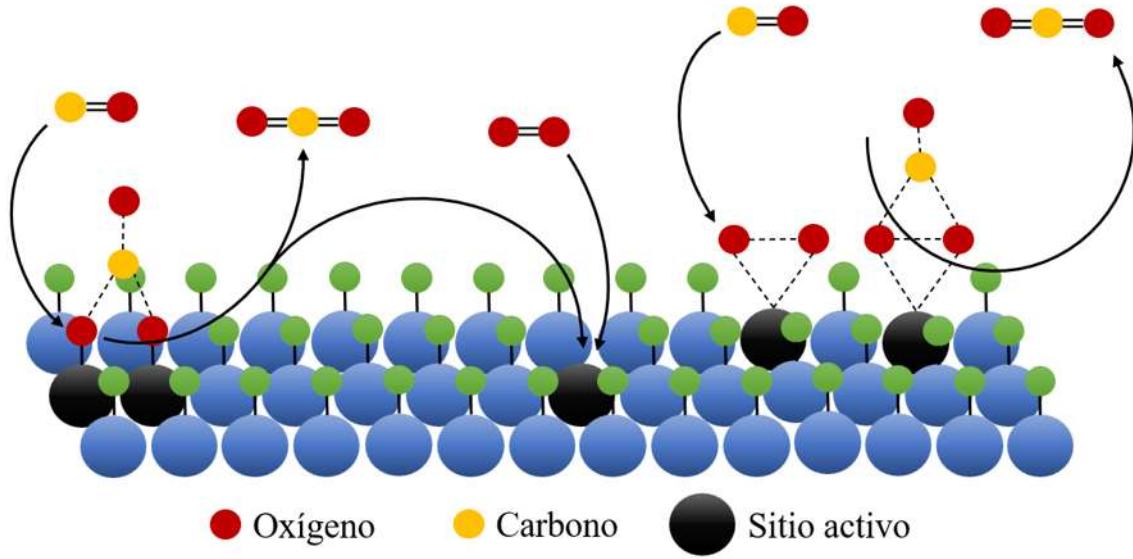


Figura 2.5. Mecanismo de Mars-Van Krevelen.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales desarrollados. Se detalla el método sol-gel utilizado para la obtención de las soluciones solidas $Ce_{1-x}M_xO_2$ ($M = In, Gd$), así como el proceso de incorporación de las fases activas de Pd e Ir mediante impregnación húmeda incipiente. Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización aplicadas para analizar las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y superficiales de los catalizadores, tales como DRX, SEM-EDS, BET, espectroscopía UV-Vis, XPS y TPR-H₂. Finalmente, se explican las condiciones empleadas en las pruebas de actividad catalítica para la reacción modelo de oxidación de monóxido de carbono.

3.1. Diagrama de flujo del proyecto

En la Figura 3.1. se muestra el procedimiento a seguir durante el periodo de experimentación de este proyecto de investigación.

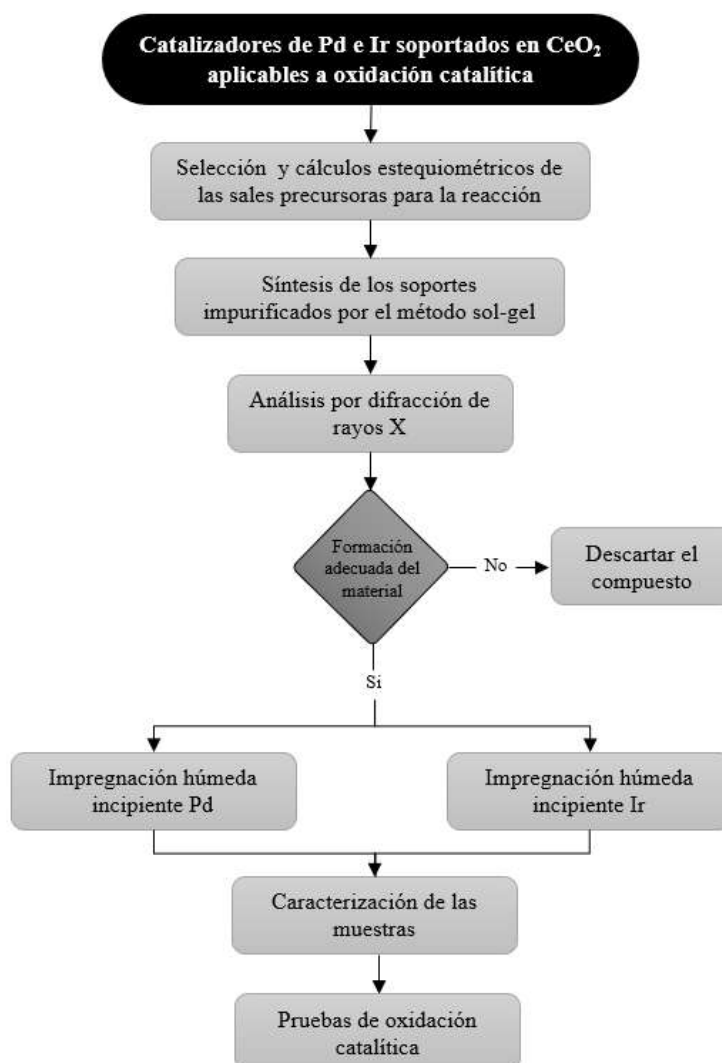


Figura 3.1. Diagrama de flujo general del procedimiento experimental

3.2. Síntesis de los materiales

Se empleó el método sol-gel para la síntesis de los catalizadores. Este procedimiento consiste en disolver la sal precursora del óxido de cerio (CeO_2) y el precursor del impurificante (In o Gd) en un volumen conocido de agua destilada. Posteriormente, se añadió etilenglicol, y se ajustó el pH de la solución a 7, manteniendo la mezcla en agitación mecánica constante durante 4 horas a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Durante esta etapa, los iones de la sal son sustituidos por ligandos provenientes del etilenglicol, mientras la solución se evapora hasta formar un gel. El gel obtenido se sometió a un tratamiento térmico a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Finalmente, se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, utilizando una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Figura 3.2. (Gonzalez-A *et al.*, 2020)

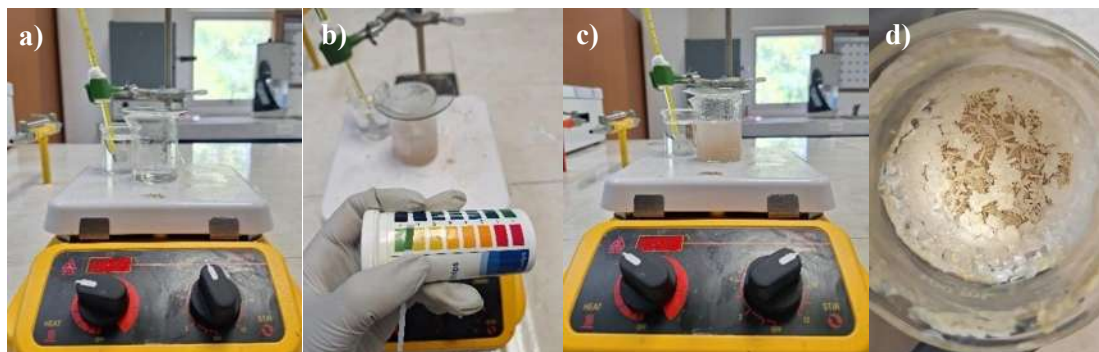


Figura 3.2. Síntesis de las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ sol-gel. a) Mezcla de los precursores. b) Ajuste del pH. c) Gelación. d) Secado.

3.3. Impregnación húmeda incipiente

El método de impregnación húmeda incipiente consiste en poner en contacto una cantidad determinada de sal precursora de la fase activa, disuelta en agua o alcohol según el caso, con un volumen de solvente equivalente necesario para llenar los poros del soporte. Este procedimiento se realiza bajo agitación constante a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, en condiciones de reflujo constante para evitar la evaporación de la solución impregnante. Posteriormente, el material se seca a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Finalmente, el soporte impregnado se reduce en un horno tubular a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, utilizando un flujo de hidrógeno (H_2) a una tasa de $30\text{ mL}/\text{min}$. Figura 3.3. (Rangel *et al.*, 2022b)

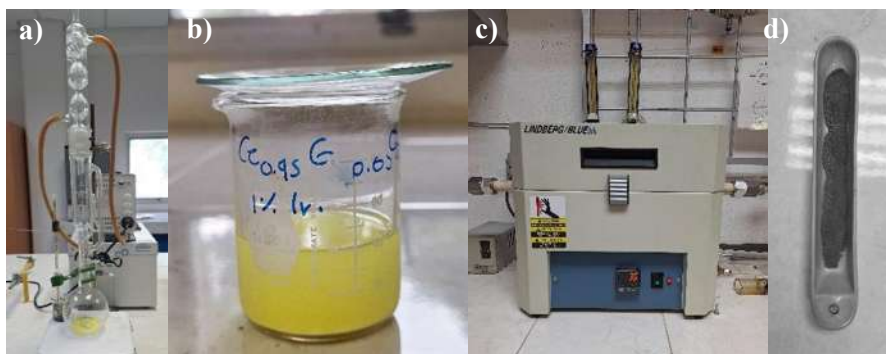


Figura 3.3. Impregnación a) Sistema de recirculación. b) Solución con la fase activa. c) Horno tubular. d) Muestra obtenida después del proceso de reducción.

Los cálculos de la síntesis e información sobre los precursores preparados se encuentran en el Apéndice A; mientras que, en el Apéndice B, se describe el cálculo del límite de solubilidad, así

como el cálculo del radio de los espacios octaedrales del CeO_2 . Este cálculo permite inferir el volumen disponible para efectuar la impurificación del CeO_2 con los elementos elegidos Ir o Gd.

3.4. Caracterización y pruebas de actividad catalítica

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales desarrollados. Se detalla el método sol-gel utilizado para la obtención de las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Gd}$), así como el proceso de incorporación de las fases activas de Pd e Ir mediante impregnación húmeda incipiente. Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización aplicadas para analizar las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y superficiales de los catalizadores, tales como DRX, SEM-EDS, BET, espectroscopía UV-Vis, XPS y TPR- H_2 . Finalmente, se explican las condiciones empleadas en las pruebas de actividad catalítica para la reacción modelo de oxidación de monóxido de carbono.

3.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS)

Los estudios de morfología y análisis químico de los catalizadores se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un sistema JEOL JSM 5300, acoplado con un analizador dispersivo de energía (abreviado como EDS o EDAX), operando a 20 kV y 10^{-6} Torr de presión (Figura 3.4). El análisis por MEB permitió apreciar de la superficie de la muestra, obteniendo imágenes a diferentes ampliaciones, con lo cual se llevó a cabo el estudio de la morfología de las muestras. Al mismo tiempo, se realizó el análisis de la composición química.



Figura 3.4. Equipo de microscopía de barrido JEOL JSM 5300.

3.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El uso principal de esta técnica es la identificación de fases empleando el fenómeno de difracción de rayos X, permitiendo identificar la estructura cristalina del compuesto, sin destruir ni alterar la muestra. Esta caracterización se lleva a cabo en un difractómetro analítico Bruker D8 Advance, empleando radiación $\text{Cu-K}\alpha$, en condiciones de voltaje de 40 kV y 30 mA de corriente (Figura 3.5). Previo al análisis, los catalizadores fueron molidos en un mortero de ágata y tamizados con malla 100, serie Tyler. Las condiciones establecidas con la finalidad de conocer las fases presentes

en la muestra son: tiempo de paso 0.3 s, tamaño de paso 0.02°, en un intervalo de análisis de 10-70° (2θ).



Figura 3.5. Equipo de Difracción de Rayos X.

3.4.3. Medición del área superficial específica mediante fisisorción de N₂ (BET)

La medición del área superficial específica por el método BET (propuesto por Brunauer, Emmett y Teller) se llevó a cabo mediante la adsorción de gases en capas multimoleculares en sólidos, considerando superficies con grietas, hendiduras y/o poros, permitiendo conocer algunas propiedades texturales de los materiales.

Este método consiste en pesar cantidades entre 0.10 y 0.20 g y colocarlas en tubos de ensayo especiales para dicho propósito. Previo al análisis, las muestras fueron sometidas a una etapa de desgasificación para eliminar impurezas adsorbidas a la superficie y dentro de los poros. Este pretratamiento térmico se lleva a cabo a 200 °C durante 3 h en condiciones de bajo vacío (7.65×10^{-3} Pa). Posteriormente, el tubo que contiene la muestra se introduce en un vaso Dewar con nitrógeno líquido a 77 K, mientras se introduce nitrógeno gaseoso en el sistema en un rango de presiones inferior a 1 atm. La medición se realizó en un sortómetro Belsorp-Max de la marca Bel Japan Inc. (Figura 6)



Figura 3.6. Equipo de medición de área superficial específica.

3.4.4. Espectroscopía de reflectancia difusa

La espectroscopía infrarroja en el modo de reflexión difusa se empleó para la determinación de la brecha de energía (E_g); la cual es una medida indirecta de la energía que separa la banda de valencia de la banda de conducción en un material sólido. Para llevar a cabo la medición se pesa una cantidad pequeña del material en polvo, o en forma de una pastilla. Para realizar la medición se utilizó

un espectrofotómetro UV-Vis AvaSpec- 2048 equipado con una esfera integradora Ocean Optics, Mod (ISP-50-8-R-GT) y que emplea una lámpara de deuterio- halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL), marca Avantes (Figura 3.7).



Figura 3.7. Equipo de espectroscopia UV-Vis.

3.4.5. Análisis de temperatura programada de reducción con hidrógeno (TPR-H₂)

El análisis TPR-H₂ se llevó a cabo en un equipo BELCAT-B de la marca MicrotracBEL. Para el experimento, se colocaron aproximadamente 50 mg de muestra en un reactor de cuarzo en forma de “U”. La muestra fue sometida a una corriente de gas reductor compuesta por H₂ (5%) en Ar, con un flujo de 40 mL/min. Previo al análisis, el detector de conductividad térmica (TCD) se estabilizó durante 60 minutos bajo el flujo de la mezcla reductora. Posteriormente, se aplicó una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima establecida para cada caso. El gas efluente fue monitoreado en línea mediante un espectrómetro de masas acoplado (RIG-100), lo cual permitió detectar los productos de reducción en tiempo real. (Figura 3.8)



Figura 3.8. Equipo para reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂)

3.4.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es empleada para determinar el estado químico y la composición superficial de los materiales sólidos. Esta técnica permite diferenciar distintos estados de oxidación de los átomos de las muestras que se analizan, así como determinar su composición. El equipo utilizado es un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X K-Alpha Thermo Scientific, con una fuente de rayos-X proveniente de un monocromador de AlK α y un área de análisis de 400 μ m. (Figura 3.9). La muestra en polvo es colocada sobre cinta de cobre en un porta muestras del equipo. Una vez dentro del equipo a condiciones de ultra alto vacío, se procede a hacer una erosión

de la superficie con iones de Argón de 1 kV por 15 s para eliminar impurezas superficiales y al terminar se procede a realizar el análisis.



Figura 3.9. Equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

3.4.7. Pruebas de actividad catalítica

Se determinó el efecto de los catalizadores en la reacción de oxidación: $CO + O_2 \rightarrow CO_2$, usando un reactor de flujo continuo, a diferentes temperaturas (Figura 3.10). Para llevar a cabo la reacción se utilizaron 200 mg de catalizador en cada prueba. La activación de los catalizadores se realizó haciendo pasar aire extra seco (60 mL/min), manteniendo los catalizadores 1 h a 400 °C. Posteriormente, se purgó con flujo de Helio (60 mL/min). La alimentación de los gases de reacción será la siguiente: 5% CO/He: 10 mL/min y 5% O₂/He: 50 mL/min. El análisis de reactivos y productos se determinó con un cromatógrafo de gases Agilent 6850 equipado con una detector TCD y una columna de Carboxen 1000.

La reacción de oxidación se estudió en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 450 °C, en un reactor de cuarzo de 1 cm de diámetro exterior y un horno programado para controlar la temperatura. El horno consta de un cilindro vertical de 15.24 cm de diámetro y longitud de 17.78 cm. En su interior lleva al tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro nominal, el cual es calentado a través de una resistencia eléctrica de 16 Ω. Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases, utilizando una columna de acero inoxidable de 4 m de longitud y 0.3175 cm de diámetro, empacada con tamiz molecular de 5 Å, operando isotérmicamente a 70 °C. Los catalizadores fueron pretratados con flujo de aire seco (60 mL/min a 400 °C durante 1 h), con el objeto de eliminar humedad y posibles residuos que hubiesen permanecido en el material antes de iniciar la reacción.

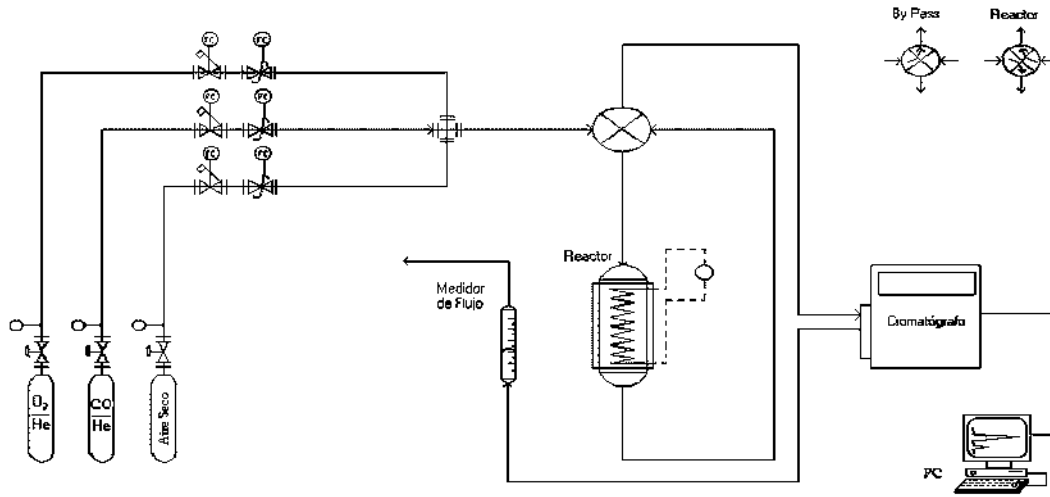


Figura 3.10. Sistema de reacción.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los análisis respectivos sobre la caracterización de las muestras en las diferentes etapas del proceso, los resultados obtenidos y la discusión con relación a los trabajos presentados en la literatura científica.

En la Tabla 4.1 se presentan las abreviaturas asignadas a cada compuesto, las cuales se utilizarán a lo largo de la descripción de la caracterización y actividad catalítica para facilitar su identificación.

| <i>Tabla 4.1 nomenclatura de los compuestos sintetizados</i> | |
|--|-----------------|
| Compuesto | Acrónimo |
| $Ce_{0.97}In_{0.03}O_2$ | CeIn03 |
| $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$ | CeIn05 |
| $Ce_{0.97}Gd_{0.03}O_2$ | CeGd03 |
| $Ce_{0.95}Gd_{0.05}O_2$ | CeGd05 |
| $Ir/Ce_{0.97}In_{0.03}O_2$ | IrCeIn03 |
| $Ir/Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$ | IrCeIn05 |
| $Ir/Ce_{0.97}Gd_{0.03}O_2$ | IrCeGd03 |
| $Ir/Ce_{0.95}Gd_{0.05}O_2$ | IrCeGd05 |
| $Pd/Ce_{0.97}In_{0.03}O_2$ | PdCeIn03 |
| $Pd/Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$ | PdCeIn05 |
| $Pd/Ce_{0.97}Gd_{0.03}O_2$ | PdCeGd03 |
| $Pd/Ce_{0.95}Gd_{0.05}O_2$ | PdCeGd05 |

NOTA: Se debe recordar que los porcentajes de impurificación (In y Gd) utilizados fueron del 3% y 5% respecto al catión, mientras que el porcentaje de impregnación para Ir y Pd fue de 1%.

4.1. Difracción de rayos X (DRX).

En este trabajo, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) para la caracterización estructural de los materiales procesados, permitiendo la identificación de fases y la determinación de los parámetros de red. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las soluciones sólidas $Ce_{1-x}M_xO_2$ considerando las diferentes composiciones de impurificantes. En primer lugar, para las soluciones sólidas $Ce_{1-x}M_xO_2$ y posteriormente para los compuestos soportados $Ir/Ce_{1-x}M_xO_2$, $Pd/Ce_{1-x}M_xO_2$.

En la Figura 4.1 se presentan los difractogramas de los soportes impurificados con indio o gadolinio. Estos son comparados con la estructura del CeO_2 , la cual corresponde a la carta cristalográfica 81-0792 de la base de datos del centro internacional para datos de difracción (por sus siglas en inglés ICDD). Donde se observa que los patrones de difracción corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) del óxido de cerio (Ver apéndice C).

A partir de los resultados obtenidos, se llevaron a cabo cálculos del parámetro de red y del tamaño de cristalito para los materiales sintetizados, con el propósito de determinar si la celda unitaria o el tamaño de cristalito sufrieron modificaciones debido al proceso de impurificación. Estos se

presentan en las Tablas 4.2 y 4.3 para cada uno de los materiales sintetizados, tomando como referencia el plano (3 1 1). El CeO_2 puro mostró un parámetro de red de 5.409 Å y un tamaño de cristalito de 6.78 nm. Al incorporar In^{3+} , se observó un incremento marginal en el parámetro de red (5.420 Å en CeIn_3), acompañados de una disminución en el tamaño de cristalito (5.19 nm), lo cual sugiere que la sustitución de Ce^{4+} por In^{3+} introduce defectos que limitan el crecimiento cristalino. Los efectos por la adición de indio no afectan significativamente el parámetro de red. De acuerdo con ello se deduce que las fuerzas de atracción-repulsión son pequeñas debido a que la cantidad de impurificante es relativamente pequeña.

En contraste, los compuestos impurificados con Gd^{3+} mostraron una expansión mayor en la red (5.423 Å para el compuesto CeGd_3) y un incremento significativo en el tamaño de cristalito (10.74 nm). Estos resultados confirman, de manera indirecta, la incorporación de los elementos impurificantes y con respecto a la estructura del CeO_2 . En el caso de los compuestos impurificados con gadolinio podría deberse al mecanismo conocido como Ostwald-Ripening, el cual es un proceso en el cual, las partículas pequeñas son más inestables termodinámicamente y son absorbidas por las partículas grandes presentes. En este sentido, el Gd ha actuado como promotor de dicho efecto, disminuyendo la tensión superficial del cristal en cuestión. (Zheng *et al.*, 2015)

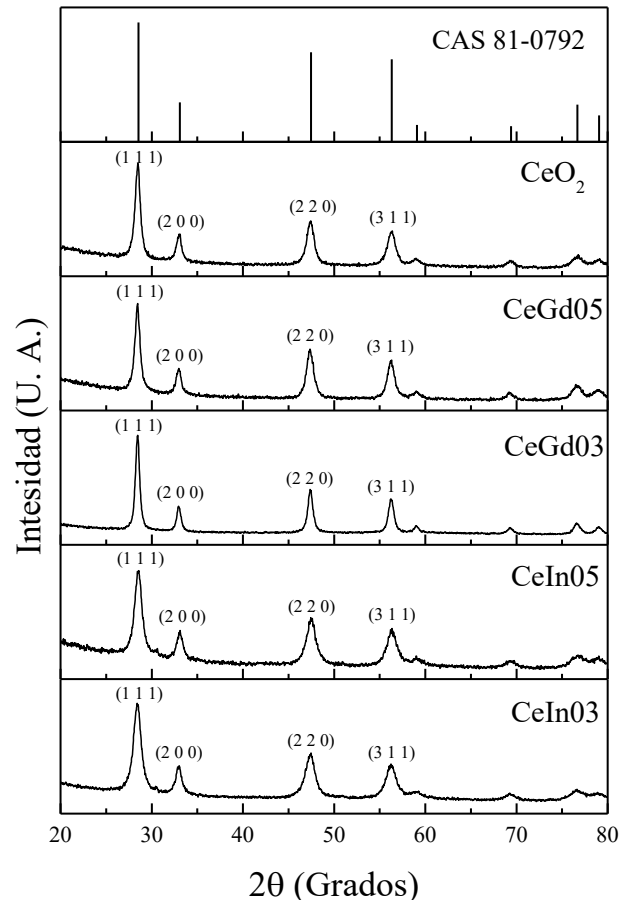


Figura 4.1. Difractogramas de los soportes $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $M=\text{In, Gd}$, donde $x = 0.03, 0.05$

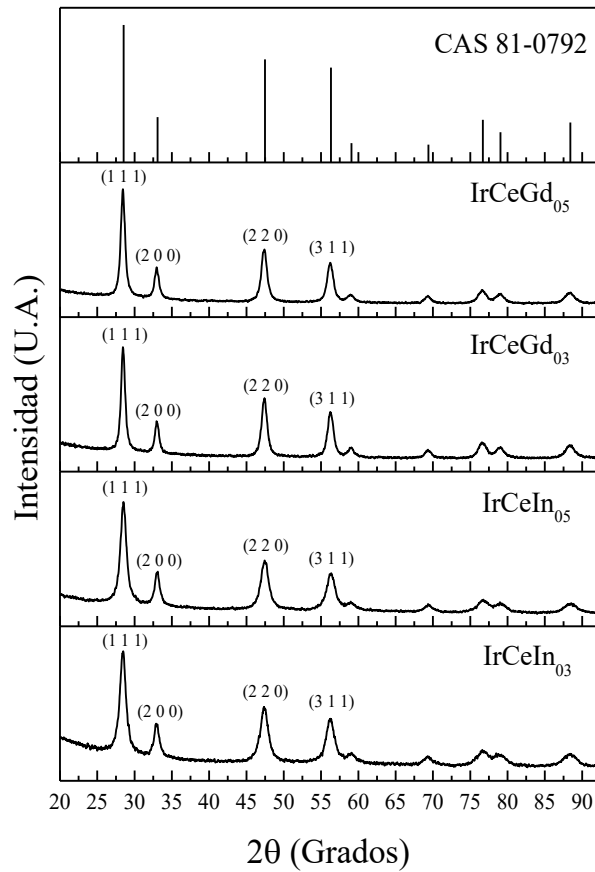


Figura 4.2. Difractogramas de los compuestos $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $M=\text{In, Gd}$

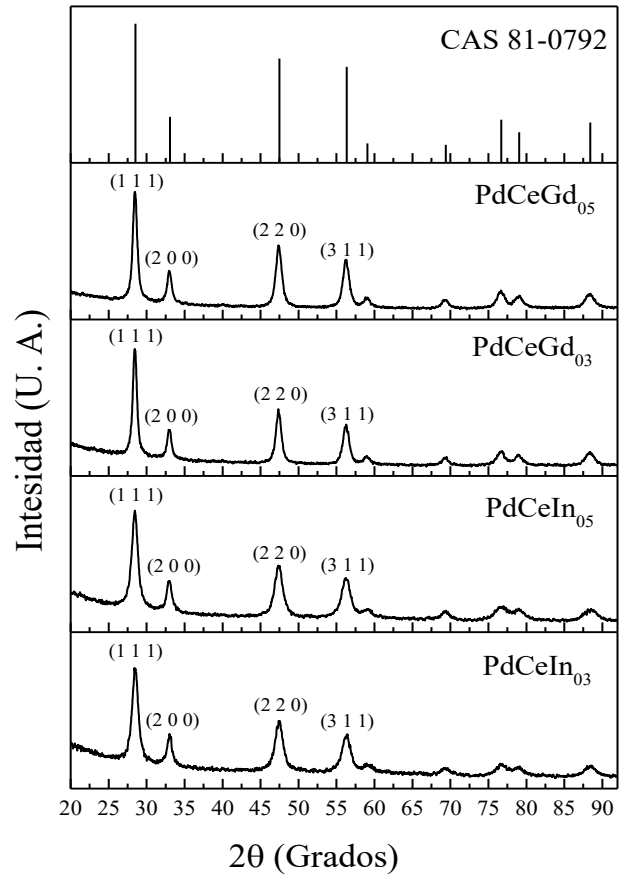


Figura 4.3. Difractogramas de los compuestos $\text{Pd/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $M=\text{In, Gd}$

En el Apéndice D se incluye un ejemplo del procedimiento utilizado para el cálculo del parámetro de red, mientras que en el Apéndice F se presenta el procedimiento correspondiente para la estimación del tamaño del cristalito.

| Tabla 4.2. Resumen de los cálculos del parámetro de red. | | | |
|--|---------|-------------|----------------------|
| Compuesto | Plano | 2θ (Grados) | Parámetro de red (Å) |
| CeO ₂ | (3 1 1) | 56.371 | 5.409 |
| CeIn03 | (3 1 1) | 56.248 | 5.420 |
| CeIn05 | (3 1 1) | 56.354 | 5.410 |
| CeGd03 | (3 1 1) | 56.209 | 5.423 |
| CeGd05 | (3 1 1) | 56.310 | 5.414 |

A continuación, se presentan los difractogramas de los compuestos en los que se ha incorporado la fase activa de Ir y Pd a los soportes $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$.

En las Figuras 4.2 y 4.3 se presentan los difractogramas de los compuestos impurificados $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{Pd/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, ($M=\text{In, Gd}$), a los cuales se ha incorporado la fase activa de Ir o Pd. En ambos casos, las reflexiones principales coinciden con aquellas del óxido de cerio, lo que indica que

la estructura cristalina FCC del CeO₂ se mantiene intacta tras la incorporación de estos metales. No se detectó la presencia de alguna fase secundaria, lo que sugiere una alta dispersión de las fases activas sin mostrar la formación de fases secundarias.

Tabla 4.3. Resumen de los cálculos para el tamaño del cristalito.

| Compuesto | Plano | 2θ (Grados) | FWHM | Tamaño del cristalito (nm) |
|------------------|---------|-------------|-------|----------------------------|
| CeO ₂ | (3 1 1) | 56.371 | 1.388 | 6.780 |
| CeIn03 | (3 1 1) | 56.248 | 1.750 | 5.373 |
| CeIn05 | (3 1 1) | 56.354 | 1.813 | 5.190 |
| CeGd03 | (3 1 1) | 56.209 | 0.875 | 10.743 |
| CeGd05 | (3 1 1) | 56.310 | 1.150 | 8.178 |

4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización mediante XPS. Esta es una técnica de análisis superficial que permite determinar la energía de enlace de los electrones en los distintos elementos presentes en la superficie del material, en una profundidad de entre 5 y 10 nm. Además, XPS proporciona datos cuantitativos que permiten estimar la concentración relativa de los elementos presentes, así como identificar la valencia y los estados de oxidación de los átomos. El manual "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*" (Moulder & Chastain, 1992) proporciona información detallada sobre las energías de enlace de los electrones fotoemisionados de diferentes elementos y compuestos. (Ver Apéndice F.)

En la Figura 4.4 se presentan los espectros XPS del compuesto CeO₂ puro y de los materiales impurificados con diferentes concentraciones de gadolinio (CeGd05, CeGd03) e indio (CeIn05, CeIn03). En ellos se observa con certidumbre las señales correspondientes a los diferentes elementos, así como sus enlaces respectivos. Entre estos, el cerio en su transición Ce 3d, el oxígeno O 1s, el carbono C 1s, y en aquellos compuestos que contienen gadolinio, Gd 4d, mientras que para los soportes que contienen indio se aprecian las señales que corresponden a la transición In 3d.

De igual manera, en las Figuras 4.5 y 4.6 se exhiben los espectros de los materiales impurificados con la fase activa de Ir o Pd, respectivamente. En el caso de las muestras con iridio, se observa una señal de baja intensidad que corresponde a iridio, Ir 4f, mientras que en las muestras que contienen paladio se detectan dos señales de baja intensidad asociadas a la configuración de paladio Pd 3d.

Los espectros revelan que los picos asociados al cerio son consistentes con su estado de oxidación como CeO₂. En relación a los elementos gadolinio e indio, la aparición de sus señales características evidentes en las Figuras 4.4 y 4.5, revelan su presencia en las muestras impurificadas. Por otro lado, los picos correspondientes al iridio y paladio sugieren que las nanopartículas de estos metales se encuentran dispersas en la superficie de los materiales sintetizados.

En las Tablas 4.3 y 4.4 se resumen, los valores de energía de enlace reportados en la literatura y los obtenidos experimentalmente mediante XPS para los elementos presentes en los catalizadores estudiados, respectivamente. A partir de estos valores, se observa que el pico Ce 3d_{5/2} en todas las muestras aparece en torno a 881–882 eV, lo cual coincide con el valor típico adscrito a Ce⁴⁺ en la

configuración CeO_2 , de acuerdo con lo reportado por (Moulder & Chastain, 1992; Trovarelli, 2001), confirmando así que el cerio mantiene su estado de oxidación consistente.

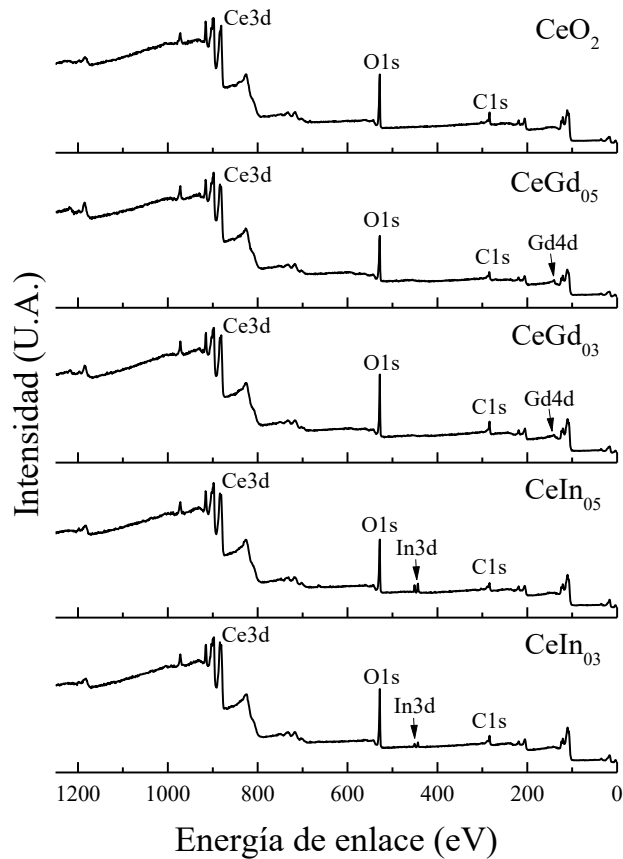


Figura 4.4. Espectros XPS para los compuestos $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $M=\text{In, Gd}$

En cuanto al elemento indio, las señales observadas en un valor próximo a 443–444 eV son consistentes con el estado In^{3+} , asociado a In_2O_3 o bien a su incorporación dentro de la red del CeO_2 jugando el rol de impureza sustitucional como indio (Henderson *et al.*, 2025; Moulder & Chastain, 1992). Del mismo modo, las reflexiones atribuidas al elemento gadolinio, Gd 4d, 139–144 eV corresponden al estado Gd^{3+} , lo que también indica una probabilidad de su integración en la estructura del óxido (Wagner, 1991).

Respecto a las fases activas, las transiciones Ir $4f_{7/2}$ (~60 eV) y Pd $3d_{5/2}$ (~334–335 eV) concuerdan con los valores reportados para Ir^0 y Pd^0 , respectivamente (Biesinger *et al.*, 2010; Moulder & Chastain, 1992), lo cual sugiere que estos metales se encuentran en su forma metálica y no como óxidos, al menos en la superficie analizada.

A partir de los valores de las energías de enlace obtenidos experimentalmente (Tabla 4.5), se presentan algunas variaciones que podrían ser indicativas de ligeros cambios en el estado de oxidación o de la interacción con otros elementos en la muestra. Estas variaciones se reflejan, en algunos casos, como desplazamientos de hasta ± 5 eV, los cuales pueden atribuirse a efectos de carga o al entorno químico de los átomos, reforzando la hipótesis de una verdadera incorporación del indio y el gadolinio en la red del CeO_2 . Asimismo, en el caso de las fases activas, estos corrimientos podrían ser resultado

de la interacción electrónica entre la superficie del soporte impurificado y los metales nobles dispersos (efectos de carga).

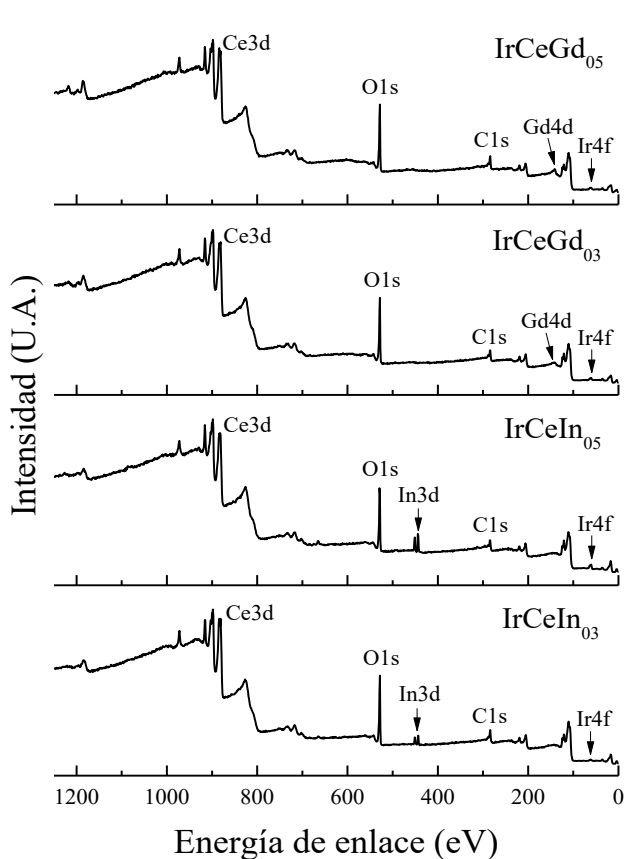


Figura 4.5. Espectros XPS para los compuestos $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $M=\text{In, Gd}$

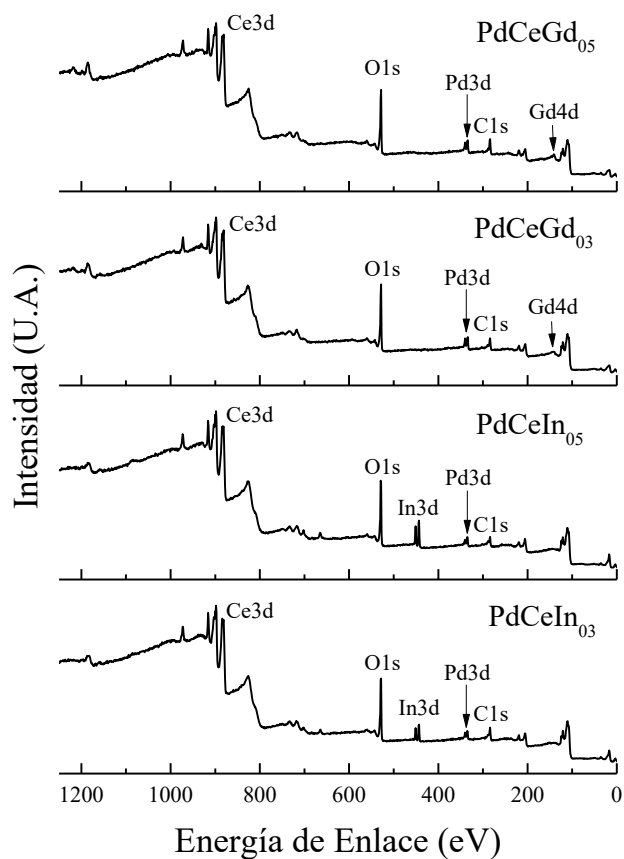


Figura 4.6. Espectros XPS para los compuestos $\text{Pd/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $M=\text{In, Gd}$

Tabla 4.4. Valores de referencia de los elementos para XPS

| Ce 3d (Ce^{4+}) | In 3d (In^{3+}) | Gd 4d (Gd^{3+}) | Ir 4f (Ir^0) | Pd 3d (Pd^0) |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| CeO_2 | In_2O_3 | Gd_2O_3 | Ir | Pd |
| 882.0 | 444.0 | 143.8 | 60.9 | 335.0 |

En la Tabla 4.6 se presentan los porcentajes atómicos obtenidos del análisis general mediante XPS. Es importante señalar que las muestras impurificadas fueron las mismas en las que se soportó la fase activa. En la tabla, se observa que los porcentajes atómicos de los elementos impurificados presentan variaciones, lo cual podría deberse a la alta heterogeneidad del material, tomando en cuenta que el método de síntesis e impregnación fue el mismo en todos los casos.

Además del análisis general discutido anteriormente, se realizaron espectros de alta resolución para los elementos de interés: cerio, oxígeno, indio, gadolinio, iridio y paladio. Como ejemplo, se presenta una ventana de resolución para cada elemento; las deconvoluciones restantes pueden consultarse en el Apéndice G.

Tabla 4.5. Valores de energía de enlace obtenidos mediante XPS para el CeO₂ y los elementos impurificantes

| Compuesto | CeO ₂ 3d (eV) | In 3d (eV) | Gd 4d (eV) | Ir 4f (eV) | Pd 3d (eV) |
|------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
| CeO ₂ | 881.08 | - | - | - | - |
| CeIn03 | 881.08 | 443.08 | - | - | - |
| CeIn05 | 881.08 | 443.08 | - | - | - |
| CeGd03 | 881.08 | - | 141.08 | - | - |
| CeGd05 | 881.08 | - | 139.08 | - | - |
| IrCeIn03 | 881.08 | 443.08 | - | 60.08 | - |
| IrCeIn05 | 882.08 | 444.08 | - | 60.08 | - |
| IrCeGd03 | 881.08 | - | 144.08 | 60.08 | - |
| IrCeGd05 | 881.08 | - | 141.08 | 61.08 | - |
| PdCeIn03 | 881.08 | 443.08 | - | - | 335.08 |
| PdCeIn05 | 882.08 | 443.08 | - | - | 335.08 |
| PdCeGd03 | 881.08 | - | 142.08 | - | 334.08 |
| PdCeGd05 | 881.08 | - | 141.08 | - | 334.08 |

A partir de los porcentajes atómicos presentados en la Tabla 4.6, y con base en las áreas obtenidas mediante la deconvolución de los espectros de alta resolución del cerio, se calcularon los porcentajes de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ en cada una de las muestras. A continuación, se desarrollan los cálculos para cada uno de los compuestos.

Tabla 4.6. Porcentajes atómicos de los materiales obtenidos mediante XPS

| Compuesto | Ce | O | In | Gd | Ir | Pd |
|------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| CeO ₂ | 24.84 | 75.16 | - | - | - | - |
| CeIn03 | 28.85 | 70.18 | 0.97 | - | - | - |
| CeIn05 | 27.32 | 70.33 | 2.35 | - | - | - |
| CeGd03 | 27.18 | 72.29 | - | 0.54 | - | - |
| CeGd05 | 27.76 | 71.6 | - | 0.64 | - | - |
| IrCeIn03 | 27.98 | 70 | 1.62 | - | 0.4 | - |
| IrCeIn05 | 25.59 | 69.46 | 3.74 | - | 1.21 | - |
| IrCeGd03 | 27.24 | 71.28 | - | 0.79 | 0.69 | - |
| IrCeGd05 | 26.55 | 72.17 | - | 0.65 | 0.63 | - |
| PdCeIn03 | 26.1 | 68.41 | 3.13 | - | - | 2.36 |
| PdCeIn05 | 24.86 | 67.66 | 5.12 | - | - | 2.36 |
| PdCeGd03 | 25.05 | 71.04 | - | 0.59 | - | 3.31 |
| PdCeGd05 | 24.52 | 71.26 | - | 0.58 | - | 3.64 |

Cálculo del porcentaje de Ce⁴⁺ y Ce³⁺

Para la deconvolución de los espectros de cerio, las señales se etiquetaron como u''', u'', u', u, v''', v'', v' y v. Figura 4.7. Los picos "u" están asociados con la transición de electrones en el subnivel 3d_{5/2}, mientras que los picos "v" están asociados con la transición de electrones en el subnivel 3d_{3/2}. Cada una de estas señales puede reflejar un estado particular y configuración del óxido de cerio, el cual presenta dos estados de oxidación: Ce³⁺ y Ce⁴⁺.

Los picos asociados con el estado de oxidación Ce⁴⁺ son u''', u'', u, v''', v'' y v, mientras que para Ce³⁺ se asocian los picos u' y v'.

Para calcular el porcentaje atómico, es necesario considerar la siguiente fórmula que se basa en relacionar las áreas bajo la curva correspondiente a cada elemento dentro del espectro de alta resolución obtenida por XPS. Este cálculo se expresa a continuación.

$$\% \text{ Atómico del } Ce^{+3} = \frac{\text{Área de las reflexiones } u' + v'}{\text{Área total de las reflexiones } Ce \text{ } 3d} * 100$$

$$\% \text{ Atómico del } Ce^{+4} = \frac{\text{Área de e las reflexiones } u''' + u'' + u + v''' + v'' + v}{\text{Área total e las reflexiones } Ce \text{ } 3d} * 100$$

En el apéndice H se puede encontrar la una tabla que resume los valores de área para los picos u y v correspondientes al proceso matemático de deconvolución del cerio mediante estas fórmulas.

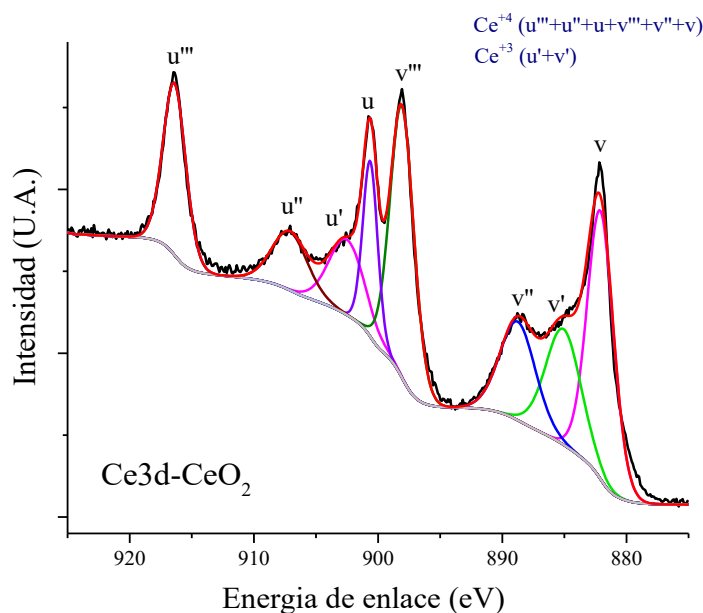


Figura 4.7. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ce del compuesto CeO₂.

De igual forma, se calcularon los porcentajes relativos de oxígeno asociado a enlaces metal-oxígeno (O-M) y oxígeno adsorbido en especies superficiales relacionadas con compuestos de carbono (O-C), a partir de las áreas obtenidas en la deconvolución de los espectros de alta resolución del oxígeno. La señal indexada como (O-M) corresponde al oxígeno que forma parte de la red cristalina del CeO₂, mientras que (O-C) es proporcional al oxígeno superficial.

Los resultados de la Tabla 4.7 muestran que el CeO₂ puro presenta un mayor contenido de Ce⁴⁺ (19.64%) y un bajo porcentaje de Ce³⁺ (5.20%), lo que sugiere un equilibrio natural entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺ debido a la tendencia del CeO₂ a generar vacancias de oxígeno. Al incorporar indio o gadolinio, se observa un incremento en la fracción de Ce³⁺, alcanzando hasta 9.66%, en el caso de CeInO₃. Este aumento indica la generación de sitios vacantes de oxígeno, resultado típico de la sustitución de Ce³⁺ por cationes trivalentes (In³⁺ o Gd³⁺).

Asimismo, las muestras que contienen la fase activa (Ir o Pd) presentan en general una ligera disminución del contenido de Ce⁴⁺ y de la fracción de oxígeno estructural (O-M), en comparación con sus respectivos soportes sin fase activa. Este comportamiento podría estar relacionado con una

interacción superficial entre el metal impregnado y el soporte impurificado, que favorecería una mayor reducción superficial del cerio, sin implicar necesariamente un cambio estructural profundo en la red cristalina del óxido.

Tabla 4.7. Porcentajes atómicos de las ventanas de alta resolución

| Compuesto | Ce ⁺⁴ | Ce ⁺³ | O-M | O-C |
|------------------|------------------|------------------|-------|------|
| CeO ₂ | 19.64 | 5.20 | 72.50 | 2.66 |
| CeIn03 | 19.19 | 9.66 | 68.38 | 1.80 |
| CeIn05 | 18.66 | 8.66 | 68.05 | 2.28 |
| CeGd03 | 18.74 | 8.44 | 70.16 | 2.13 |
| CeGd05 | 19.25 | 8.51 | 68.86 | 2.74 |
| IrCeIn03 | 18.50 | 9.48 | 68.36 | 1.65 |
| IrCeIn05 | 17.69 | 7.90 | 67.23 | 2.23 |
| IrCeGd03 | 18.80 | 8.44 | 69.16 | 2.12 |
| IrCeGd05 | 17.90 | 8.65 | 70.03 | 2.14 |
| PdCeIn03 | 17.81 | 8.29 | 66.43 | 1.98 |
| PdCeIn05 | 17.36 | 7.50 | 65.75 | 1.91 |
| PdCeGd03 | 17.44 | 7.61 | 68.79 | 2.25 |
| PdCeGd05 | 16.84 | 7.68 | 68.72 | 2.54 |

En particular, PdCeGd05 y IrCeIn05 muestran los contenidos más bajos de Ce⁴⁺ (16.84% y 17.69%, respectivamente), lo que indica un mayor grado de reducción, potencialmente benéfico para la actividad catalítica.

Por otro lado, el contenido de oxígeno asociado al enlace carbono (O-C) se mantiene relativamente bajo en todas las muestras (entre 1.65% y 2.74%), lo que indica su presencia a niveles traza de contaminantes superficiales o productos de adsorción como CO/CO₂.

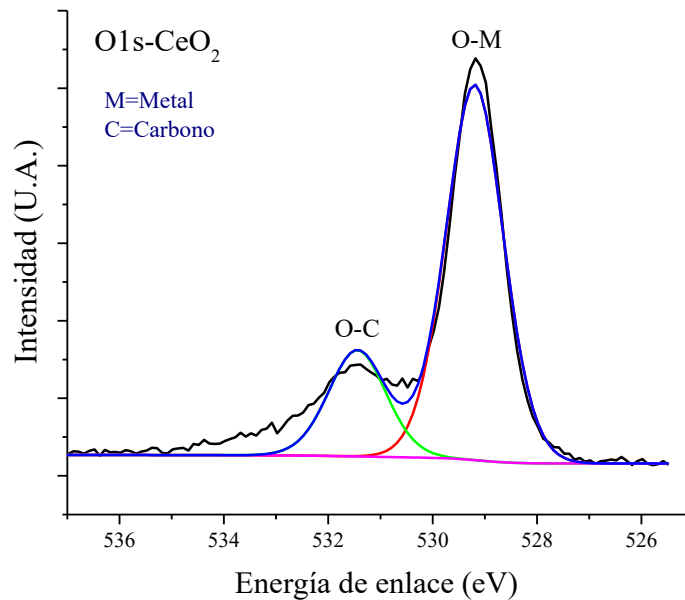


Figura 4.8. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el O del CeO₂.

La Figura 4.8 representa la deconvolución del oxígeno obtenida en los espectros de XPS, en la cual encontramos diferentes señales de oxígeno que se asocian al material. El primer pico corresponde a un enlace de energía alrededor de 529-530 eV y representa el oxígeno que forma parte de la red cristalina del CeO_2 (indexado como O-M). El segundo es el que corresponde al oxígeno superficial o deficiencia de este por defectos en la estructura, con una energía de enlace entre 531-532 eV, que están directamente relacionados con la capacidad de reducción del material (O-C). Este puede ser debido a la concentración de CO y CO_2 presente en la atmosfera en el momento real cuando se analizó la muestra. Aunque también puede ser que Ce^{4+} se reduce a Ce^{3+} , para mantener la neutralidad de carga se forman vacantes de oxígeno. Este fenómeno es clave en las aplicaciones catalíticas, ya que aumenta la reactividad del material. La relación entre estas dos señales permite determinar la proporción de oxígeno en la red, defectos, y especies adsorbidas.

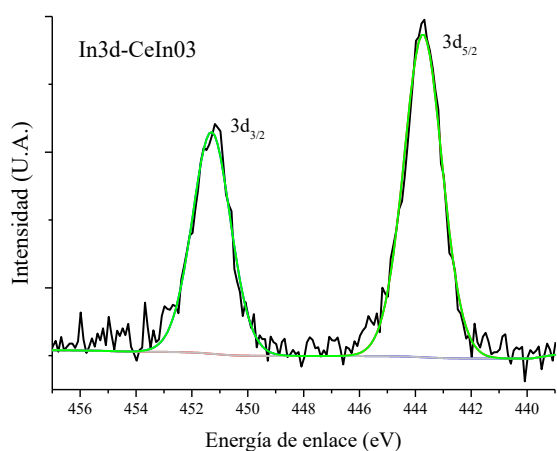


Figura 4.9. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el In del CeInO3.

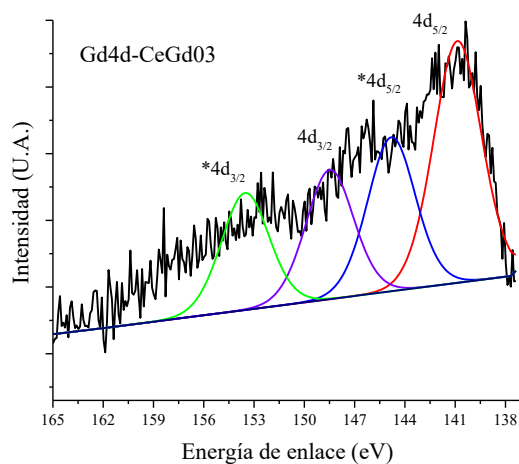


Figura 4.10. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Gd del CeGdO3.

Aunque las posiciones principales de los picos ya fueron presentadas en la Tabla 4.4, en la Tabla 4.7 se incluyen con mayor detalle las posiciones individuales de los dobletes de espín como $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$, $4d_{5/2}$, $4d_{3/2}$, $4f_{5/2}$ y $4f_{3/2}$, analizados en la deconvoluciones de las ventanas de alta resolución de cada uno de los elementos para discutir con mayor certeza los estados de oxidación de cada elemento.

En la Figura 4.9 se muestra un ejemplo del proceso de deconvolución para el indio, donde se puede observar que los valores de energía de enlace para este elemento, con transiciones $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ que se encuentran entre 451.28-451.38 eV y 443.48-443.88 eV, respectivamente. El-Habib *et al.*, 2022, reportan valores típicos para el In^{3+} como 451.0-452.0 eV y 443.0-444.0 eV. La similitud entre los valores obtenidos y los reportados puede ser un indicativo de que el indio está presente en la muestra como In^{+3} , ya sea como parte de una sustitución parcial del cerio en la estructura, o como una especie oxidada de manera superficial.

Al analizar la Figura 4.10, podemos observar que los valores de energía de enlace para el gadolinio en las señales $4d_{5/2}$ y $4d_{3/2}$ están acompañados por otro par de índices a nivel traza, indicadas como $*4d_{5/2}$ y $*4d_{3/2}$. Estas singularidades que aparecen cerca de los picos principales se deben a fenómenos electrónicos secundarios, como pérdidas de energía; donde los electrones emitidos del nivel principal interactúan con los electrones de valencia o generan excitaciones plasmónicas en el

material, originando la pérdida de energía y por consiguiente generan un pico adicional en un valor mayor energía de enlace.

De acuerdo a los resultados vertidos en la Tabla 4.7, los valores de energía de enlace para el gadolinio se encuentran entre 147.88-148.48 eV para $4d_{5/2}$, y entre 140.18-140.88 eV para $4d_{3/2}$. Por su parte, Park *et al.*, 2024 reportan valores típicos de 147.0-149.0 eV y 140.0-141.0 eV para $4d_{5/2}$ y $4d_{3/2}$, respectivamente. Estos valores corresponden al Gd^{+3} , lo que al igual que en el caso del indio, confirma la presencia de este elemento como parte de la red cristalina del CeO_2 .

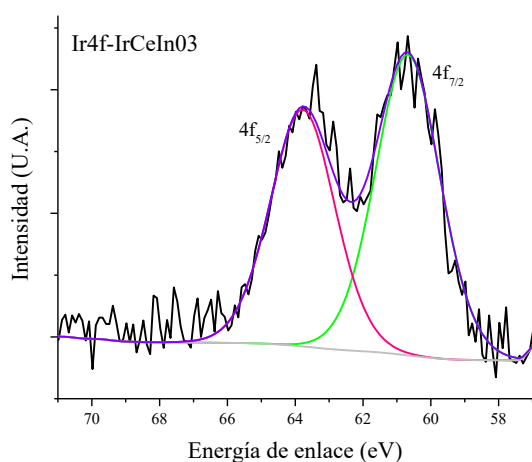


Figura 4.11. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ir del CeIn03.

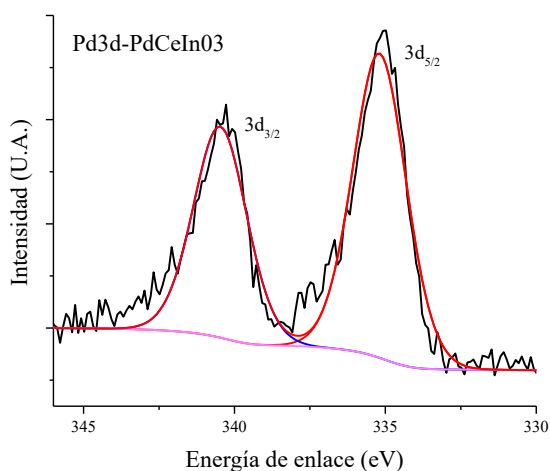


Figura 4.12. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Pd del CeIn03.

| Tabla 4.8. Posiciones de las señales principales de los impurificantes y la fase activa | | | | | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Compuesto | In | | Gd | | Ir | | Pd | |
| | $3d_{3/2}$ | $3d_{5/2}$ | $4d_{3/2}$ | $4d_{5/2}$ | $4f_{5/2}$ | $4f_{7/2}$ | $3d_{3/2}$ | $3d_{5/2}$ |
| CeIn03 | 451.28 | 443.78 | - | - | - | - | - | - |
| CeIn05 | 450.98 | 443.48 | - | - | - | - | - | - |
| CeGd03 | - | - | 148.48 | 140.88 | - | - | - | - |
| CeGd05 | - | - | 147.88 | 140.78 | - | - | - | - |
| IrCeIn03 | 451.28 | 443.78 | - | - | 63.78 | 60.68 | - | - |
| IrCeIn05 | 451.28 | 443.68 | - | - | 63.68 | 60.58 | - | - |
| IrCeGd03 | - | - | 148.08 | 140.78 | 63.68 | 60.58 | - | - |
| IrCeGd05 | - | - | 147.68 | 140.88 | 63.78 | 60.68 | - | - |
| PdCeIn03 | 451.28 | 443.78 | - | - | - | - | 340.48 | 335.18 |
| PdCeIn05 | 451.38 | 443.88 | - | - | - | - | 340.38 | 335.08 |
| PdCeGd03 | - | - | 148.48 | 140.88 | - | - | 340.08 | 334.78 |
| PdCeGd05 | - | - | 148.38 | 141.18 | - | - | 340.18 | 334.98 |

Para el iridio (Figura 4.11), los valores de energía de enlace para el pico $4f_{5/2}$ se encuentran entre 63.68-63.78 eV y para la señal $4f_{7/2}$, entre 60.58-60.68 eV. De acuerdo a la referencia (Handbook

Thermo Fisher Scientific, 2024), los valores típicos para el iridio metálico son 60.4–61.0 eV ($4f_{7/2}$) y 63.3–64.0 eV ($4f_{5/2}$). Esto sugiere que después del proceso de reducción con hidrógeno, el iridio permanece en su forma elemental metálica.

Por otra parte, en la ventana de alta resolución del paladio (Figura 4.12), los valores de energía de enlace se encuentran dentro del rango 334.78–335.18 eV y 340.18–340.48 eV para las transiciones $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente. En el (Handbook Thermo Fisher Scientific., 2024), se reporta que los valores característicos para el paladio en estado metálico son 335.0–335.5 eV y 340.0–340.5 eV para las transiciones $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente. Esto indica que, al igual que el iridio, el paladio se encuentra en su estado metálico tras la reducción y no presenta oxidación significativa.

4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación, presentamos las micrografías de los soportes $Ce_{1-x}M_xO_2$. Las imágenes correspondientes a la fase activa se encuentran en el Apéndice I.

En la Figura 4.13, se observa la muestra CeO_2 presenta una morfología granular, con partículas irregulares, que forman aglomerados. Su superficie es rugosa, de apariencia porosa y tamaños que varían desde 50 nm hasta 400 nm, aproximadamente. Estas micrografías representan la morfología típica del óxido de cerio. En la Figura 4.14, correspondiente al material impurificado al 3 % con indio $CeInO_3$, se aprecia un cambio substancial en la morfología hacia una estructura que puede ser descrita como hojuelas o superficies planares porosas. Estas formaciones presentan tamaños que oscilan entre 100 y 500 nm, aproximadamente, los cuales forman agregados mesoporos bien definidos. Por otro lado, la Figura 4.15 muestra el caso del óxido de cerio impurificado al 5 % con indio $CeInO_5$. Aquí, la morfología de cúmulos planares persiste los cuales muestran estructuras del orden de nanómetros. Se aprecian los poros a través de dicha formación y los cristales del compuesto son mucho más pequeños en comparación con la muestra al 3 %.

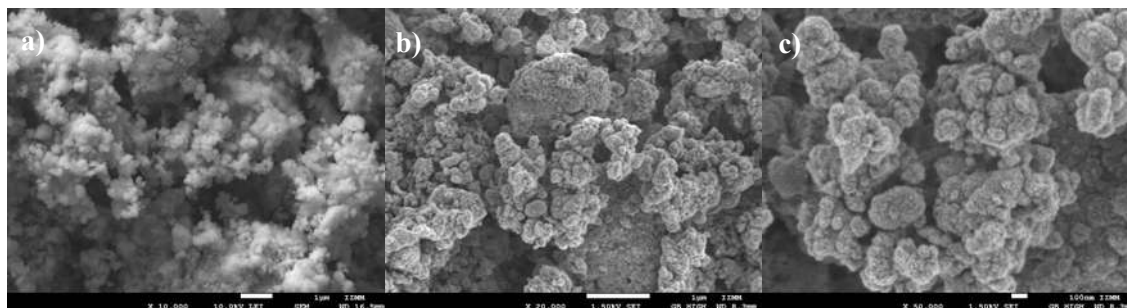


Figura 4.13. Micrografías del CeO_2 a) 10 000X b) 20 000X c) 50 000X

La Figura 4.16 corresponde al $CeGdO_3$. En esta imagen se observa una estructura con características morfológicas notables, como una superficie fragmentada y rugosa con presencia de poros bien definidos distribuidos de manera irregular. Los poros presentan tamaños que varían aproximadamente entre 1 y 3 nm y forman cavidades interconectadas con regiones más densas del material. Esta morfología nos habla de una estructura mesoporosa. Por último, en la Figura 4.17, que pertenece al $CeGdO_5$, se observa una estructura porosa con una morfología más irregular. Los poros, se encuentran dispersos de manera no uniforme, y presentan tamaños que oscilan entre 1–8 nm. La superficie muestra una rugosidad significativa, con cavidades evidentes y bordes irregulares. Además,

a un aumento de 60,000X, se aprecia que la superficie está compuesta por partículas esféricas con tamaños que varían aproximadamente entre 100 y 300 nm.

De forma complementaria, se llevaron a cabo análisis químicos elementales en algunos de los compuestos con el propósito de conocer la distribución y dispersión de los elementos en las muestras.

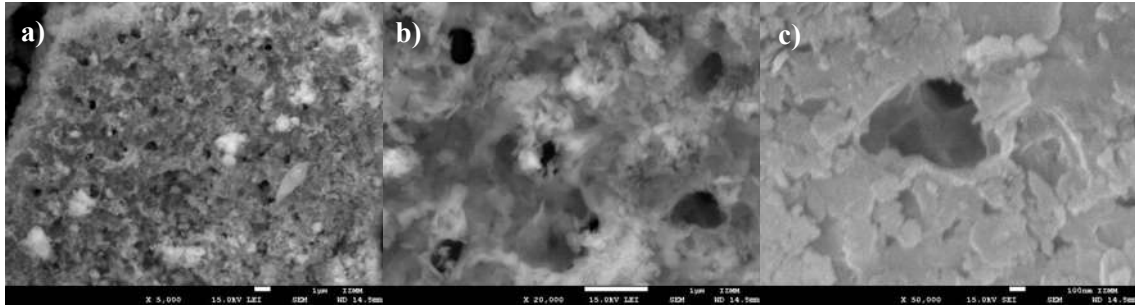


Figura 4.14. Micrografías del CeIn03 a) 5 000X b) 20 000X c) 50 000X

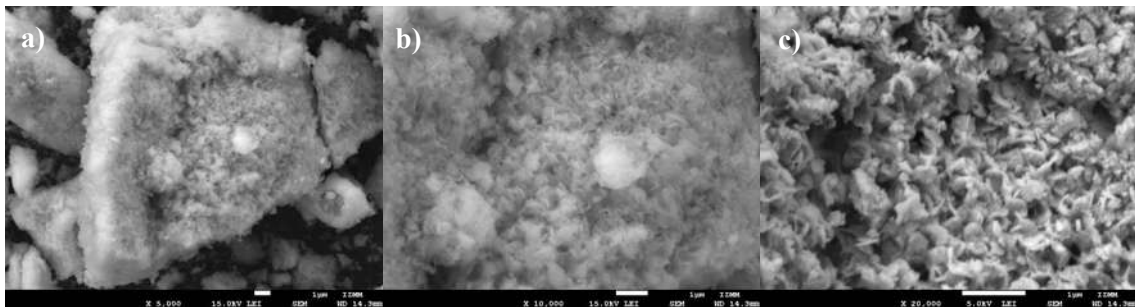


Figura 4.15. Micrografías del CeIn05 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000X

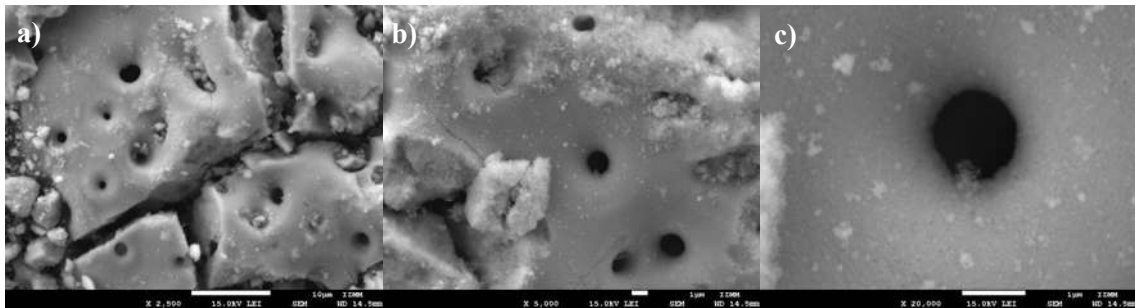


Figura 4.16. Micrografías del CeGd03 a) 2 500X b) 5 000X c) 20 000X

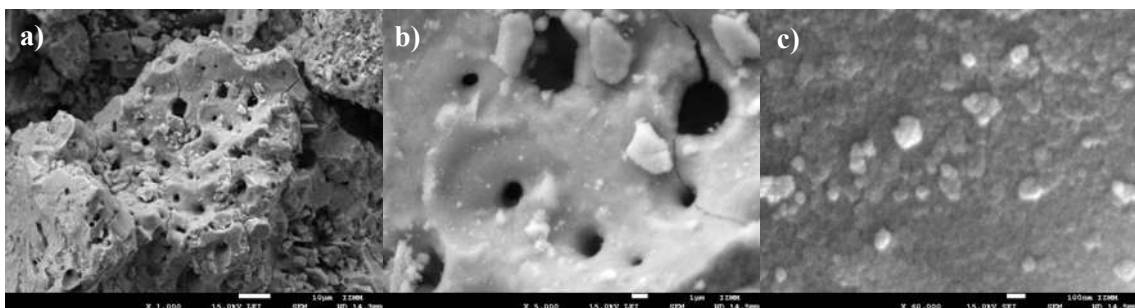


Figura 4.17. Micrografías del CeGd05 a) 1 000X b) 5 000X c) 60 000X

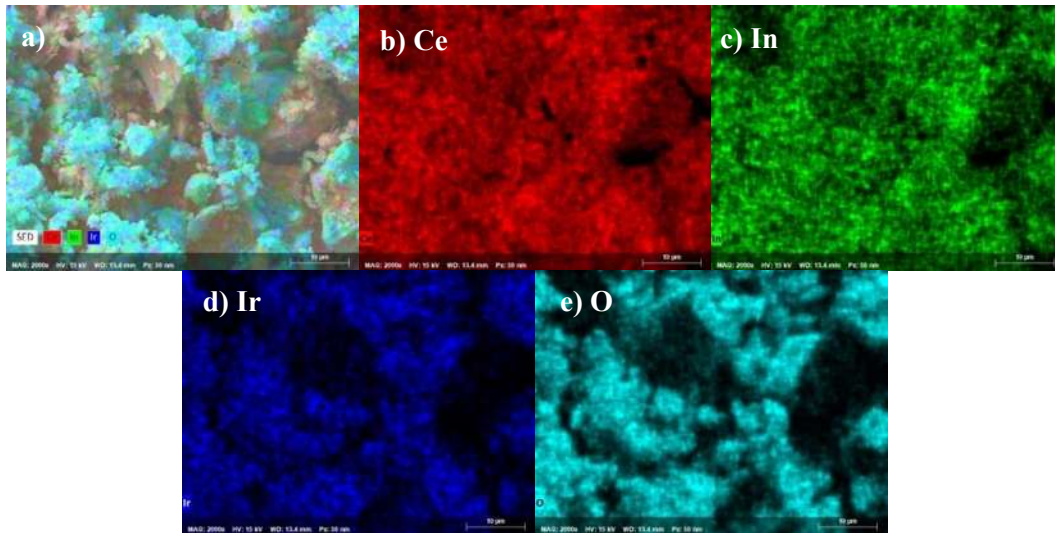


Figura 4.18. Análisis químico elemental del IrCeIn03

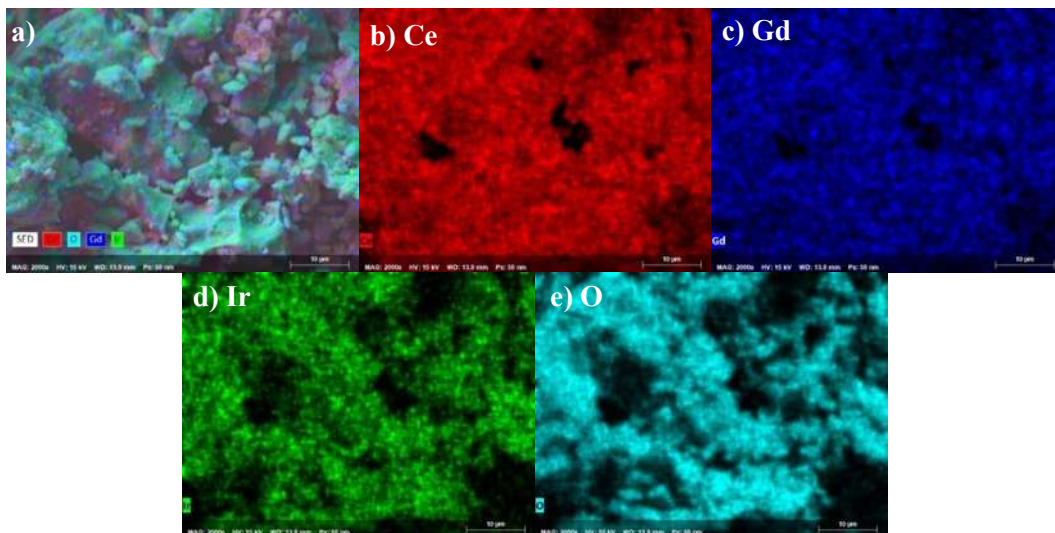


Figura 4.19. Análisis químico elemental del IrCeGd03

En las Figuras 4.18 a 4.21 se presentan los análisis químicos elementales por EDS para las muestras IrCeIn03, IrCeGd03, PdCeIn05 y PdCeGd05. En todas las muestras, los elementos esperados (Ce, In, Gd, Ir y Pd) se encuentran representados mediante colores diferenciados que permiten observar su distribución superficial aproximada:

- In: Se observa una dispersión visualmente homogénea en la mayor parte de la muestra, aunque con aparente concentración en pequeñas regiones de las Figuras 4.18c de color verde y 4.20c de color azul. Sin embargo, dado que algunos de estos puntos coinciden con zonas huecas o de contraste bajo, se requiere una cuantificación puntual para confirmar que dichas concentraciones representan verdaderas variaciones en la distribución.
- Gd: Aparece en las Figuras 4.19c y 4.21c ambas de color azul, aunque en pequeñas zonas su distribución parece irregular. Al igual que con el In, sería necesario aplicar análisis cuantitativos

por regiones para validar si existe acumulación real o si las diferencias se deben a efectos topográficos.

- Ir: Muestra una distribución relativamente uniforme en las Figuras 4.18d (azul) y 4.18d (verde), con ligeras variaciones de intensidad que podrían estar relacionadas con la morfología superficial.
- Pd: Se detecta de forma moderadamente homogénea en las Figuras 4.20e y 4.21e ambas de color verde, con algunas concentraciones puntuales.
- Ce: Se distribuye de manera constante en todas las muestras, indicando una buena cobertura del soporte. Se encuentra en las Figuras 4.18 a 4.21 en el inciso b todas de color rojo.
- O: Se observa ampliamente en todas las áreas, lo cual es consistente con la presencia de óxido. Su superposición con otros elementos puede sugerir zonas de interacción química o simple coincidencia topográfica.

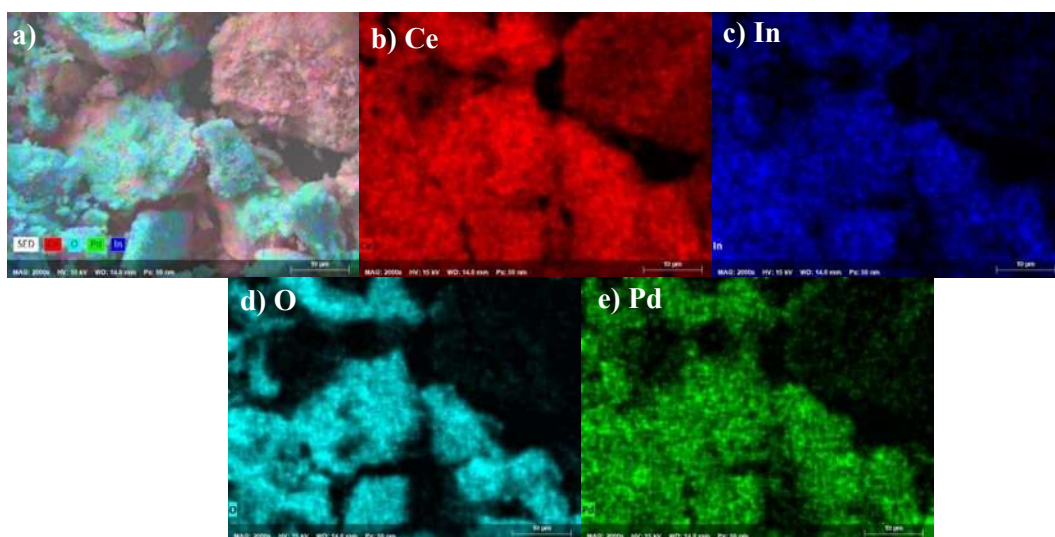


Figura 4.20. Análisis químico elemental del PdCeIn05

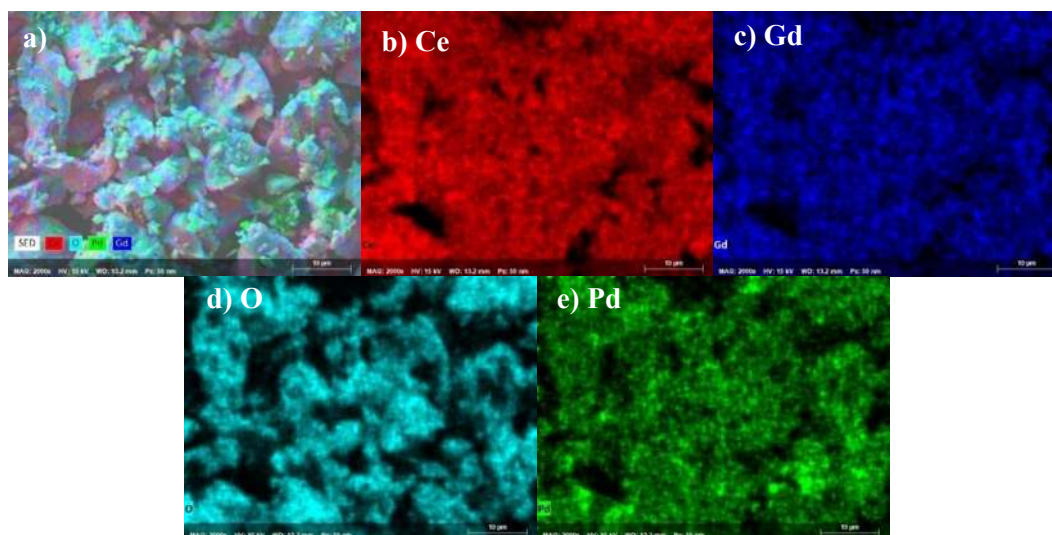


Figura 4.21. Análisis químico elemental del PdCeGd05

En general, las cuatro muestras presentan una superficie irregular con textura granular y heterogénea, y confirman la presencia de los elementos esperados, aportando una visión preliminar de su distribución. Es importante señalar que las diferencias de intensidad observadas no pueden interpretarse de manera concluyente sin un análisis cuantitativo más exhaustivo. Estas características pueden indicar un buen grado de integración de los elementos en la red cristalina del compuesto por parte de los impurificantes y a la superficie de este mismo en el caso de las fases activas.

4.4. Análisis por dispersión de energía (EDS)

En este apartado se analizarán los resultados obtenidos mediante Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS) para cada una de las muestras. Este análisis se realizó con el propósito de identificar la presencia de los elementos que conforman cada uno de los compuestos. Cabe destacar que esta técnica es semicuantitativa, por lo que resulta fundamental complementarla con los resultados obtenidos mediante XPS. En esta sección se discutirán únicamente tres espectros representativos, mientras que los restantes se incluirán en el Apéndice J.

En la Figura 4.22 se presenta el espectro EDS correspondiente al CeO_2 , donde se identifican los picos característicos del cerio en 4.84 keV. El oxígeno se encuentra en 0.52 keV, mostrando una señal de alta intensidad, mientras que en 0.28 keV se observa un pequeño pico correspondiente al carbono. La presencia de este elemento puede deberse a CO_2 superficial, resultado del contacto de la muestra con el ambiente, o residuos de los precursores utilizados durante la síntesis. Además, se detecta cobre, cuya presencia se atribuye al proceso de metalización previo al análisis.

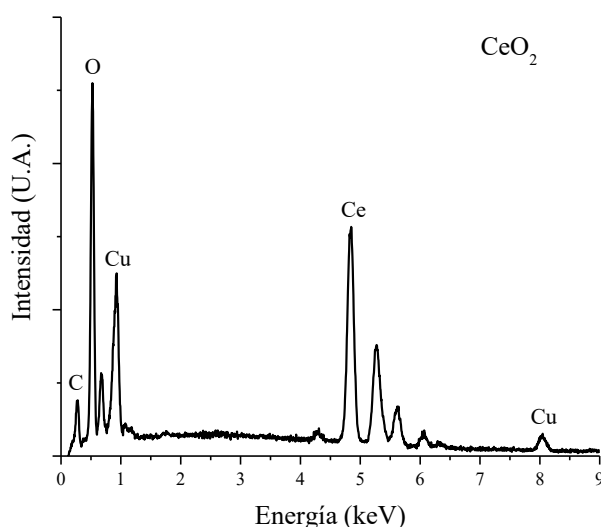


Figura 4.22. Análisis EDS para el compuesto CeO_2

En las Figuras 4.23 y 4.24 se observan las mismas señales características del óxido de cerio, con algunos picos adicionales. En la Figura 4.23 se identifica un pico de baja intensidad correspondiente al iridio en 2.02 keV, así como otro pico de baja intensidad del indio en 3.3 keV. Por otro lado, en la Figura 4.24 se encuentra la señal característica del gadolinio en 1.21 keV y, finalmente, la del paladio en 2.85 keV. Las señales de In, Gd, Pd e Ir son de baja intensidad, lo cual es coherente con los porcentajes en los que estos elementos están presentes en las muestras.

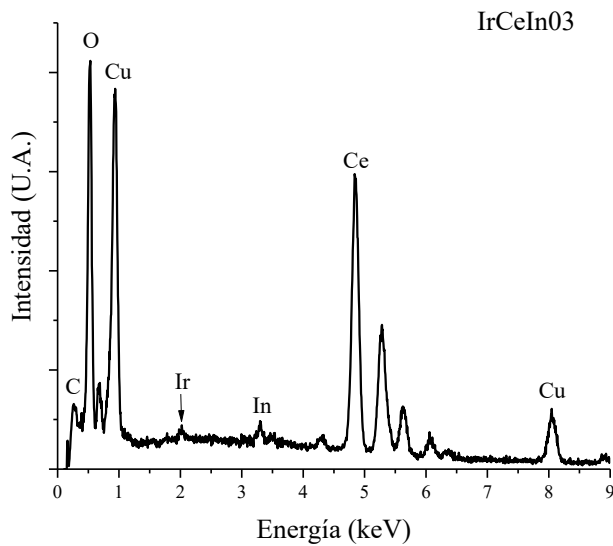


Figura 4.23. Análisis EDS para el compuesto IrCeIn03

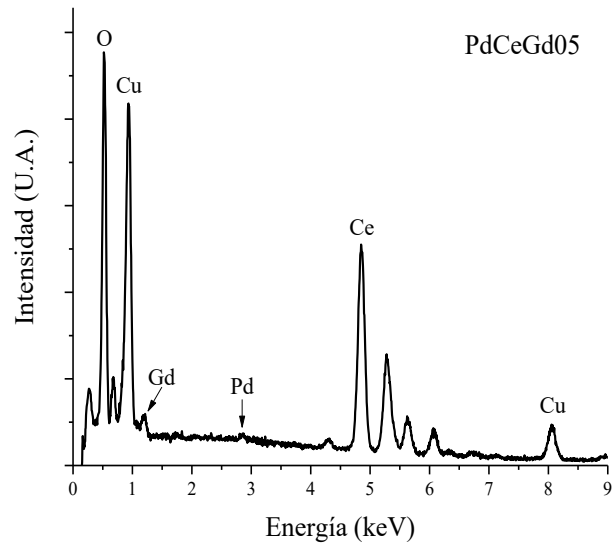


Figura 4.24. Análisis EDS para el compuesto PdCeGd05

La Tabla 4.9 muestra los porcentajes atómicos obtenidos mediante la técnica EDS para los materiales sintetizados. El CeO₂ utilizado como material de referencia muestra cerio (59.33%) y oxígeno (40.67%), mientras que las variantes impurificadas con In y Gd revelan una disminución en estos valores debido a la incorporación de los elementos impurificantes. Por otro lado, las muestras impregnadas con fases activas muestran la presencia de Ir en porcentajes de entre 0.32 a 0.76% y de Pd en un intervalo de 0.32% a 1.36%, dependiendo del compuesto analizado. Estos resultados confirman la incorporación efectiva de los elementos impurificantes y la composición de las fases activas. El contenido obtenido mediante esta técnica resulta acorde a los valores teóricos propuestos.

Tabla 4.9. Porcentajes atómicos de los materiales mediante EDS

| Compuesto | Ce | O | In | Gd | Ir | Pd |
|------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| CeO ₂ | 59.33 | 40.67 | - | - | - | - |
| CeIn03 | 56.93 | 40.90 | 2.17 | - | - | - |
| CeIn05 | 56.94 | 40.33 | 2.73 | - | - | - |
| CeGd03 | 56.01 | 41.77 | - | 2.22 | - | - |
| CeGd05 | 56.14 | 40.54 | - | 3.32 | - | - |
| IrCeIn03 | 24.22 | 74.56 | 0.76 | - | 0.46 | - |
| IrCeIn05 | 24.03 | 74.25 | 0.96 | - | 0.76 | - |
| IrCeGd03 | 14.81 | 84.18 | - | 0.70 | 0.32 | - |
| IrCeGd05 | 20.06 | 78.19 | - | 1.32 | 0.43 | - |
| PdCeIn03 | 25.36 | 72.43 | 0.85 | - | - | 1.36 |
| PdCeIn05 | 22.54 | 75.90 | 0.87 | - | - | 0.70 |
| PdCeGd03 | 21.37 | 76.83 | - | 0.89 | - | 0.91 |
| PdCeGd05 | 17.69 | 80.16 | - | 1.84 | - | 0.32 |

A partir de los porcentajes atómicos obtenidos mediante EDS resumidos en la Tabla 4.9, se estimó la estequiometría de las soluciones solidas Ce_{1-x}M_xO₂. Para ello, se consideraron únicamente los elementos que forman parte de la red cristalina (Ce, In o Gd), excluyendo las fases activas (Ir,

Pd), debido a que estas se encuentran de manera superficial y no participan en la estructura del sólido. Se asumió una proporción constante de oxígeno igual a dos y la proporción relativa de los metales se normalizó respecto al total de átomos metálicos detectados. A continuación, se muestra un ejemplo de dicho cálculo para el compuesto CeInO₃, y posteriormente el resumen de los resultados para los demás compuestos, Tabla 4.10.

Los porcentajes atómicos obtenidos por EDS para este compuesto fueron

$$Ce = 56.93$$

$$In = 2.17$$

$$O = 40.90$$

Cálculo la fracción de cada elemento entre los metales

$$Total\ de\ metales = 56.93 + 2.17 = 59.10$$

$$Ce = \frac{56.93}{59.10} = 0.963; \quad In = \frac{2.17}{59.10} = 0.037$$

Al mismo tiempo, se asume el contenido de oxígeno en un valor de 2. La estequiometría sería Ce_{0.96}In_{0.04}O₂

| <i>Tabla 4.10. Estequiometría empírica.</i> | | | | |
|---|-------|-------|-------|--|
| Compuesto | Ce | In | Gd | Formula |
| CeO ₂ | 1 | - | - | Ce ₁ O ₂ |
| CeInO ₃ | 0.963 | 0.037 | - | Ce _{0.96} In _{0.04} O ₂ |
| CeInO ₅ | 0.954 | 0.046 | - | Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂ |
| CeGdO ₃ | 0.962 | - | 0.038 | Ce _{0.96} Gd _{0.04} O ₂ |
| CeGdO ₅ | 0.944 | - | 0.056 | Ce _{0.94} Gd _{0.06} O ₂ |
| IrCeInO ₃ | 0.970 | 0.030 | - | Ce _{0.97} In _{0.03} O ₂ |
| IrCeInO ₅ | 0.962 | 0.038 | - | Ce _{0.96} In _{0.04} O ₂ |
| IrCeGdO ₃ | 0.955 | - | 0.045 | Ce _{0.95} Gd _{0.05} O ₂ |
| IrCeGdO ₅ | 0.938 | - | 0.062 | Ce _{0.94} Gd _{0.06} O ₂ |
| PdCeInO ₃ | 0.968 | 0.032 | - | Ce _{0.97} In _{0.03} O ₂ |
| PdCeInO ₅ | 0.963 | 0.037 | - | Ce _{0.96} In _{0.04} O ₂ |
| PdCeGdO ₃ | 0.960 | - | 0.040 | Ce _{0.96} Gd _{0.04} O ₂ |
| PdCeGdO ₅ | 0.906 | - | 0.094 | Ce _{0.91} Gd _{0.09} O ₂ |

4.5. Medición del área superficial mediante fisorción de N₂

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de área superficial obtenidas mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) así como los análisis complementarios de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Estos resultados son fundamentales para analizar las propiedades texturales del material y comprender la relación entre la estructura y las propiedades fisicoquímicas, proporcionando una base sólida para la discusión de su desempeño en las pruebas catalíticas subsecuentes. Además, se incluye el análisis BJH (Barrett-Joyner-Halenda), el cual permite determinar el volumen y la distribución de tamaño de poro en la región mesoporosa, información crucial para evaluar la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos y el transporte de productos dentro del catalizador.

Tabla 4.11. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

| Compuesto | Área superficial BET (m ² /g) | Diámetro de poro (nm) | Volumen de poro total (cm ³ /g) | Área superficial BJH (m ² /g) | Volumen de poro BJH (cm ³ /g) |
|------------------|--|-----------------------|--|--|--|
| CeO ₂ | 50.76 | 6.02 | 0.08 | 38.66 | 0.07 |
| CeIn03 | 132.96 | 6.59 | 0.22 | 114.08 | 0.20 |
| CeIn05 | 137.22 | 6.89 | 0.24 | 118.79 | 0.22 |
| CeGd03 | 45.77 | 9.66 | 0.11 | 55.73 | 0.11 |
| CeGd05 | 76.15 | 5.83 | 0.11 | 71.34 | 0.11 |
| IrCeIn03 | 128.21 | 6.72 | 0.22 | 108.95 | 0.20 |
| IrCeIn05 | 134.18 | 6.79 | 0.23 | 108.89 | 0.21 |
| IrCeGd03 | 76.89 | 5.87 | 0.11 | 63.47 | 0.10 |
| IrCeGd05 | 77.11 | 5.68 | 0.11 | 67.58 | 0.10 |
| PdCeIn03 | 143.39 | 6.58 | 0.24 | 122.48 | 0.22 |
| PdCeIn05 | 142.99 | 6.68 | 0.24 | 122.73 | 0.22 |
| PdCeGd03 | 66.84 | 5.97 | 0.10 | 54.82 | 0.09 |
| PdCeGd05 | 86.92 | 5.66 | 0.12 | 76.82 | 0.12 |

En la Tabla 4.11 se reportan los valores del área superficial y del volumen de poro obtenidos por los métodos BET y BJH, respectivamente. El área obtenida mediante el método BET representa la superficie total accesible al nitrógeno y se calcula considerando la adsorción de una monocapa. Por otro lado, el método BJH se basa en la desorción del nitrógeno y permite estimar el área y volumen de poros mesoporosos. La principal diferencia radica en que BET mide la superficie total, mientras que BJH se enfoca en la estructura porosa, especialmente en los poros con diámetros entre 2 y 50 nm. Por ello, ambos resultados se complementan para una caracterización más completa del material.

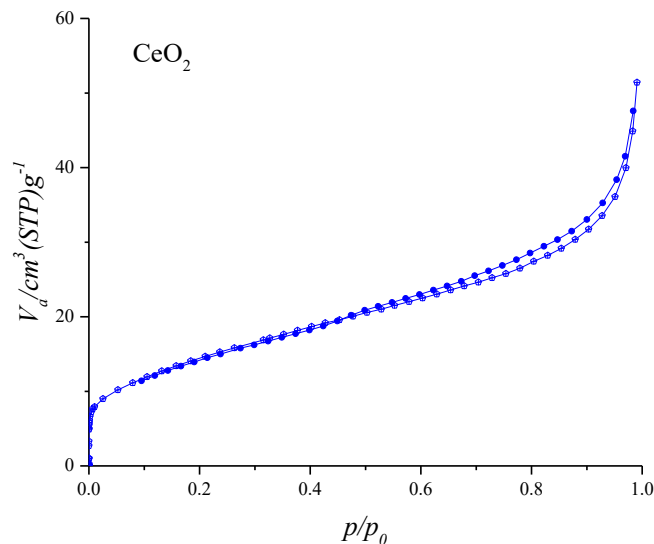


Figura 4.25. Isotherma de adsorción CeO₂

Los resultados de la Tabla 4.11 muestran que el área superficial BET de los catalizadores varía significativamente dependiendo de la composición del material. En general, la incorporación de In al CeO₂ incrementa notablemente el área superficial, alcanzando hasta 137.22 m²/g en el caso del

compuesto CeIn05, en comparación con el valor de $50.76 \text{ m}^2/\text{g}$ del CeO_2 . Esta tendencia se mantiene en los materiales con impregnación de Ir y Pd, lo cual sugiere una estructura más porosa.

En contraste, la incorporación de Gd muestra un comportamiento menos uniforme. Aunque CeGd05 mejora el valor del área superficial respecto al CeO_2 , el CeGd03 muestra un valor ligeramente inferior. Esto puede deberse a diferencias en la forma en que el Gd se incorpora a la red y cómo afecta la textura del sólido. También es determinante la estructura química del compuesto inicial del cual proviene el Gd empleado como precursor. Los catalizadores con fases activas de Pd presentan valores de área superficial más elevadas, destacando PdCeIn03 y PdCeIn05 con valores superiores a $142 \text{ m}^2/\text{g}$. En cuanto al diámetro de poro, todos los materiales presentan valores típicos de materiales considerados como mesoporosos (2–50 nm), con diámetros medios que oscilan entre 5.66 y 9.66 nm. El CeGd03 destaca por presentar el mayor diámetro medio (9.66 nm), aunque con un área superficial menor, lo cual sugiere una menor cantidad de poros grandes. Los volúmenes de poro, tanto totales como BJH, siguen una tendencia similar al área superficial, reflejando una mayor accesibilidad y porosidad en los materiales modificados con In y/o Pd.

En cuanto a la determinación mediante el método BJH, esta refleja específicamente la contribución de los mesoporos al área total del material, al analizar la parte correspondiente a la desorción dentro de la isoterma de adsorción, esta se enfoca únicamente en la fracción mesoporosa. La relación entre ambos métodos sugiere que la mayor parte del área superficial proviene de mesoporos, lo cual es altamente favorable para procesos catalíticos que dependen de una alta accesibilidad y eficiente difusión de reactivos.

Estos resultados permiten anticipar que los materiales con mayor área superficial y volumen de poro, en particular los derivados del CeIn03, CeIn05, PdCeIn03 y PdCeIn05, podrían presentar mejor desempeño en reacciones que emplean catalizadores, dada la mayor accesibilidad de los reactivos a los sitios activos.

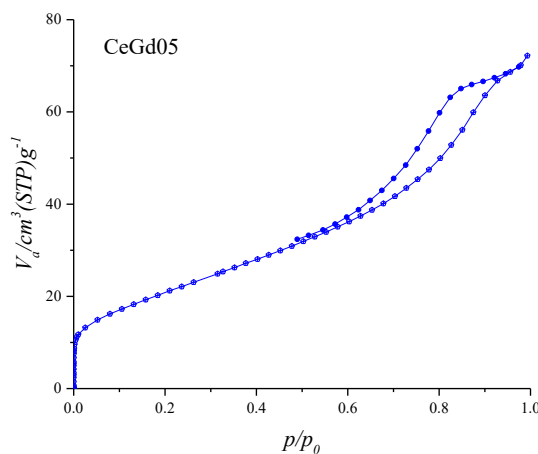


Figura 4.26. Isoterma de adsorción CeGd05

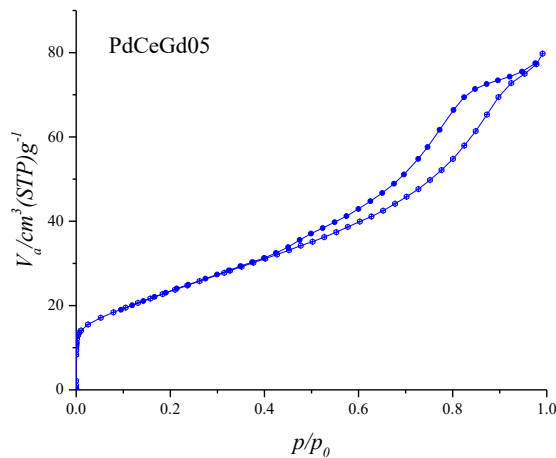


Figura 4.27. Isoterma de adsorción PdCeGd05

En la Figura 4.25, correspondiente al CeO_2 , se observa una curva característica de una isoterma tipo IV, típica de materiales mesoporosos. Este tipo de isoterma presenta un incremento pronunciado en el volumen adsorbido a presiones relativas intermedias ($p/p_0 \approx 0.4-0.8$), lo cual es indicativo de condensación capilar en los poros. Además, el bucle de histéresis observado indica la presencia de mesoporos con una geometría específica. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC,

el bucle parece corresponder a un tipo H3 o H4, sugiriendo la existencia de poros en forma de láminas o con cuellos angostos.

De manera similar, las Figuras 4.28 y 4.29], que corresponden a los compuestos CeIn05 e IrCeIn05 respectivamente, presentan las mismas características generales que el óxido de cerio. Aunque las curvas muestran ligeras modificaciones, permanecen dentro de la categoría de isoterma tipo IV con histéresis tipo H3 o H4.

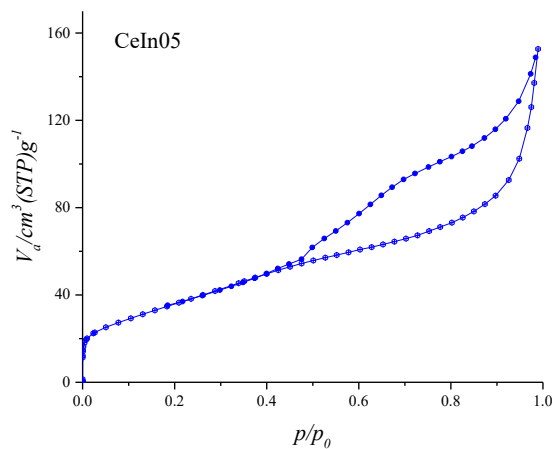


Figura 4.28. Isoterma de adsorción CeIn05

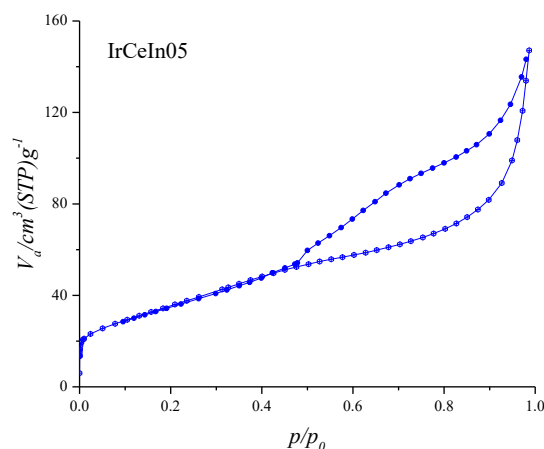


Figura 4.29. Isoterma de adsorción IrCeIn05

Una tendencia similar se observa en la Figura 4.26, correspondiente al catalizador CeGd05, y la Figura 4.27, que pertenece al catalizador PdCeGd05. Ambas presentan curvas con aspecto similar y corresponden a una isoterma IV, con un lazo de histéresis H3 o H4. Este comportamiento también fue observado para los demás compuestos analizados (ver Apéndice K).

Cabe destacar que, en el caso de los compuestos con indio, los rizados de histéresis muestran similitudes entre sí, independientemente de si se trata únicamente de la solución sólida o si se ha incorporado alguna de las fases activas. De manera análoga, los compuestos con gadolinio presentan la misma tendencia en las curvas correspondientes. Esto podría ser un indicativo de que la incorporación de los elementos impurificantes, como el indio y el gadolinio, tiene un efecto en la estructura del material.

Es importante mencionar que, todos los materiales fueron sujetos al mismo proceso de síntesis empleando el método sol-gel. Las diferencias observadas en las propiedades texturales pueden atribuirse directamente al efecto de los elementos incorporados (In, Gd) en la estructura del soporte, así como a los precursores de estos elementos empleados para efectuar la síntesis. Esto resalta la influencia del tipo y cantidad de impurificante en la modificación de las características de la superficie del material final.

4.6. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Las propiedades ópticas de los materiales, tales como la reflectancia y la absorción, están directamente relacionadas con sus propiedades electrónicas, en particular con la configuración de bandas. En materiales semiconductores como es el caso de los óxidos metálicos, la absorción en la región UV-visible indica la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia a la

banda de conducción. Por ello, la impurificación con In o Gd en la matriz de CeO₂ puede modificar su estructura electrónica, alterando la densidad de estados y el ancho de banda prohibida (band gap).

El análisis de reflectancia difusa (DRS) es una técnica ampliamente utilizada para estudiar las propiedades ópticas de materiales sólidos, ya que permite determinar de manera indirecta, parámetros como lo es la brecha energética (Eg). Este valor es representativo de las transiciones electrónicas y está directamente relacionado con la actividad catalítica del material.

En este apartado, se desarrollará el cálculo de la brecha energética de los catalizadores sintetizados, utilizando los datos obtenidos por espectroscopía de reflectancia difusa. Esto nos permitirá evaluar el impacto de la incorporación de los elementos impurificantes In y Gd en la matriz de CeO₂, en las posibles modificaciones inducidas en las propiedades electrónicas, relacionadas con la actividad catalítica para la reacción en estudio.

4.6.1. Cálculo de la brecha energética (band gap) mediante reflectancia difusa

La reflectancia difusa se basa en la proyección enfocada del haz de un espectrómetro sobre la muestra, donde el haz se refleja, se dispersa y se transmite simultáneamente a través del material de muestra. La luz reflejada y difusamente dispersa (parte de la cual es absorbida por la muestra) es captada por el accesorio y dirigida a la óptica del detector. Solo la parte del haz que se dispersa dentro de una muestra y regresa a la superficie se considera reflexión difusa. La espectroscopía de reflectancia difusa se puede utilizar como técnica cuantitativa siempre que se asuman los principios de la ecuación de Kubelka-Munk. Dicha ecuación pretende equiparar las medidas de reflectancia con las medidas de la transmitancia o la absorbancia. La función de Kubelka-Munk, F(R), responde a la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Donde F(R) es una función que relaciona los valores de reflectancia observadas (R). La calibración del espectrofotómetro se realiza empleando un blanco, que por lo general es de KBr, posteriormente se realizan las mediciones de las muestras. El instrumento nos proporciona datos de longitud de onda (λ) y el porcentaje de reflectancia (R). Se grafican los datos de F(R) vs. λ . Una vez obtenida la grafica, su pendiente se extrapola sobre la caída de la curva hacia el eje x, y así, obtenemos el valor de longitud de onda, λ , correspondiente a F(R) = 0. Posteriormente utilizamos la siguiente expresión para determinar el valor de la brecha energética:

$$Eg = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

$$h = 4.13566733 \times 10^{-15} \text{ eV/s}$$

$$c = 2.998 \times 10^{17} \text{ nm/s}$$

La Figura 4.30 muestra los espectros de reflectancia difusa en función de la longitud de onda (nm) para los soportes CeO₂, impurificados con In y Gd. En todos los casos se observa una caída de reflectancia en la región ultravioleta, lo cual es característico de la transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Al comparar las curvas de reflectancia de los materiales CeIn03, CeIn05, CeGd03 y CeGd05 con la del CeO₂ puro, se aprecia una modificación evidente en la pendiente y posición de dicha caída. Esto sugiere alteraciones en la absorción óptica del material, atribuibles a cambios en su estructura electrónica inducidos por la incorporación de In o Gd. Estas variaciones sugieren un ajuste en el band gap, posiblemente debido a la introducción de estados electrónicos adicionales. Esto sugiere que la concentración de In y Gd influye en la absorción óptica, posiblemente modificando la banda prohibida y la estructura electrónica del CeO₂.

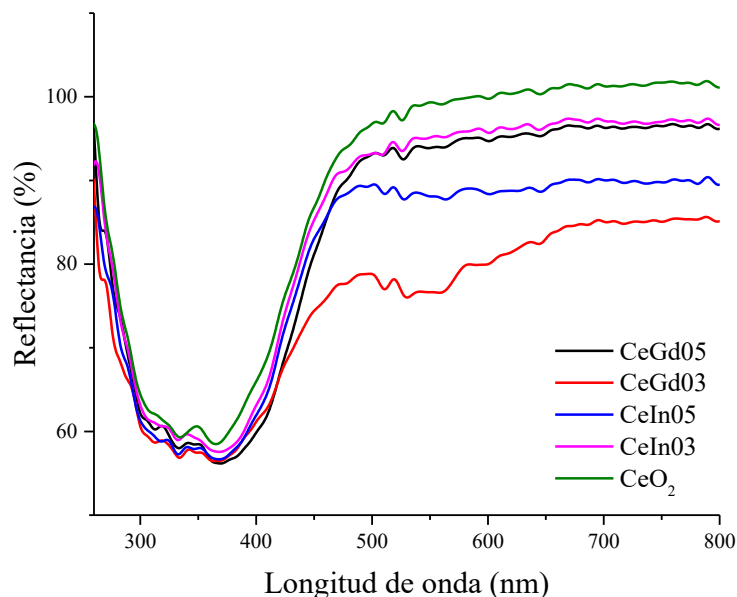


Figura 4.30. Reflectancia difusa de los soportes $Ce_{1-x}M_xO_2$ $M=In, Gd$.

En la Figura 4.31 se presentan los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores Ir/Ce_{1-x}M_xO₂ (M = In, Gd). En comparación con los soportes sin fase activa, se observa una modificación significativa en las curvas, especialmente en la región de absorción UV. La presencia de la fase activa de iridio, junto con la incorporación de los elementos impurificantes, sugiere una posible interacción entre el metal noble y el soporte. Estas interacciones (plasmón de superficie) están relacionadas con la dinámica electrónica que ocurre entre la fase activa y la superficie del óxido de cerio impurificado. También contribuye la formación de defectos estructurales inducidos por los impurificantes.

De forma similar, en la Figura 4.32 se muestran los espectros para los materiales Pd/Ce_{1-x}M_xO₂. Se aprecian comportamientos comparables a los observados en los catalizadores con Ir, aunque con diferencias en la intensidad y posición de los mínimos de reflectancia, lo cual podría deberse a una distinta naturaleza electrónica y grado de interacción entre el Pd y el soporte. En ambos casos, las curvas sugieren que la combinación de los soportes impurificados con las fases activas influye notablemente en la absorción óptica de los catalizadores.

Estas modificaciones reflejan posibles alteraciones en la densidad de estados electrónicos, que afectan directamente la estructura de bandas y, en consecuencia, la respuesta óptica del material. Este efecto puede estar relacionado a su comportamiento catalítico en la oxidación de monóxido de

carbono, ya que las propiedades electrónicas del soporte juegan un papel clave en la activación de los reactivos y en la transferencia de carga hacia la fase activa.

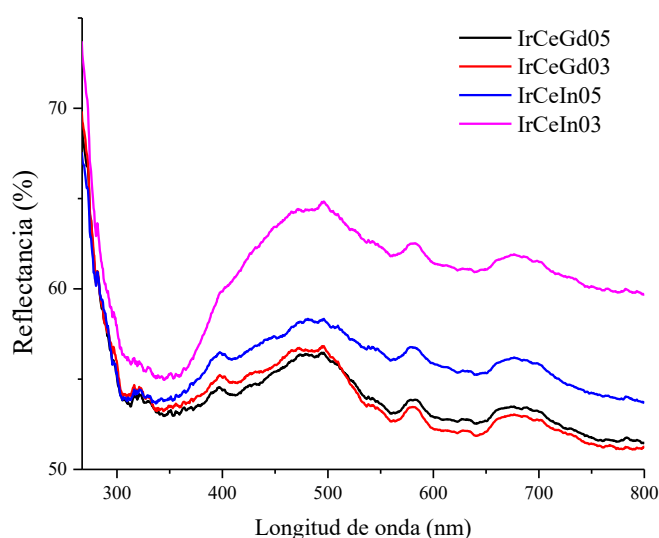


Figura 4.31. Reflectancia difusa soportes más la fase activa Ir/Ce_{1-x}M_xO₂ M=In, Gd.

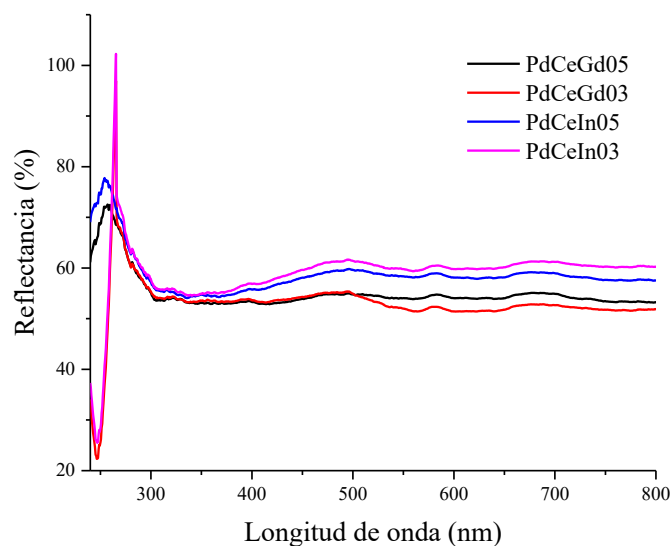


Figura 4.32. Reflectancia difusa soportes más la fase activa Pd/Ce_{1-x}M_xO₂ M=In, Gd.

La Figura 4.33 muestra las curvas obtenidas a partir de la función de Kubelka-Munk para los soportes Ce_{1-x}M_xO₂ (M = In, Gd). Estas gráficas permiten determinar de forma aproximada el ancho de banda prohibida (E_g) para cada material, a partir de la extrapolación lineal del borde de absorción hacia el eje de energía.

Los valores de E_g calculados se resumen en la Tabla 4.12. Se observa que el CeO₂ puro presenta un band gap de 2.92 eV, mientras que los materiales impurificados muestran valores menores, lo cual podría deberse a una modificación de la estructura electrónica inducida por los elementos impurificantes. En particular, el compuesto CeIn03 presenta el valor más bajo (2.65 eV), lo cual podría deberse a un mayor grado de defectos estructurales o a la introducción de nuevos niveles electrónicos dentro de la banda prohibida.

Estas reducciones en el E_g indican una mayor facilidad para inducir transiciones electrónicas, lo que puede tener un efecto positivo en las pruebas de actividad catalítica.

Tabla 4.12. Band Gap de los soportes catalíticos Ce_{1-x}M_xO₂ (M = In, Gd)

| Compuesto | Band Gap (eV) |
|------------------|---------------|
| CeO ₂ | 2.92 |
| CeIn03 | 2.65 |
| CeIn05 | 2.79 |
| CeGd03 | 2.79 |
| CeGd05 | 2.74 |

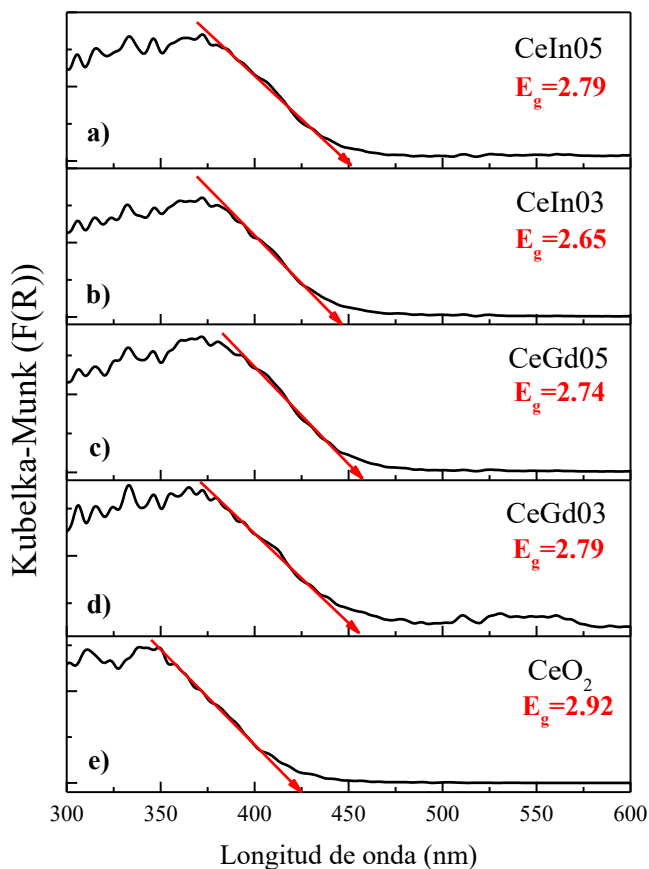


Figura 4.33. Determinación de la brecha energética empleando el método de Kubelka-Munk para los soportes $Ce_{1-x}M_xO_2$ ($M = In, Gd$).

4.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂)

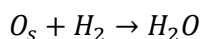
La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente utilizada para estudiar la reducibilidad de diversos materiales. Consiste en calentar una muestra bajo un flujo controlado de hidrógeno mientras se registra el consumo de gas reductor como función de la temperatura. Esta información permite identificar las especies oxidantes presentes, su accesibilidad y su estabilidad térmica, proporcionando una visión más profunda del comportamiento redox del material.

En este análisis se puede identificar la capacidad del catalizador para liberar oxígeno. La curva de TPR refleja la presencia de oxígeno superficial bajas (temperaturas relativamente bajas) y oxígeno estructural o de red (temperaturas elevadas).

Según Trovarelli, el análisis TPR puede interpretarse en términos de la cantidad total de oxígeno móvil, es decir, la fracción de oxígeno que puede ser removida del sólido bajo condiciones controladas, lo cual está directamente relacionado con la actividad catalítica en procesos de oxidación (Trovarelli, 2001). Por lo tanto, la integración del área bajo la curva de TPR permite cuantificar la disponibilidad de oxígeno móvil, ofreciendo una medida indirecta del potencial redox del material.

En este apartado se analizan los perfiles de TPR de los catalizadores Ir-Pd/Ce_{1-x}M_xO₂ (M = In, Gd) con el fin de evaluar la influencia de los elementos impurificantes sobre la reducibilidad del sistema y su capacidad para liberar oxígeno.

El análisis TPR permite cuantificar indirectamente la cantidad de oxígeno extraíble de un material al registrar el consumo de hidrógeno molecular (H₂) durante el calentamiento. Esta relación se basa en la reacción de reducción que ocurre cuando el oxígeno del sólido reacciona con el hidrógeno para formar vapor de agua, siguiendo una estequiometría general del tipo:



Donde O_s representa un átomo de oxígeno disponible en la superficie o en la red del óxido. De este modo, la cantidad total de H₂ consumido está directamente relacionada con la cantidad de oxígeno removido del material, permitiendo estimar la fracción de oxígeno móvil o lábil.

El oxígeno lábil se refiere a aquel que se encuentra típicamente en la superficie del sólido y puede ser removido con relativa facilidad al reaccionar con H₂, generalmente a bajas temperaturas. En cambio, el oxígeno móvil hace referencia a la capacidad del material para transportar oxígeno dentro de su estructura, es decir, a la migración del oxígeno desde el volumen hacia la superficie a través de sitios vacantes de oxígeno. Ambos tipos de oxígeno contribuyen a la actividad catalítica del material, pero es el oxígeno lábil el que suele estar más directamente involucrado en las primeras etapas de las reacciones como la oxidación de CO.

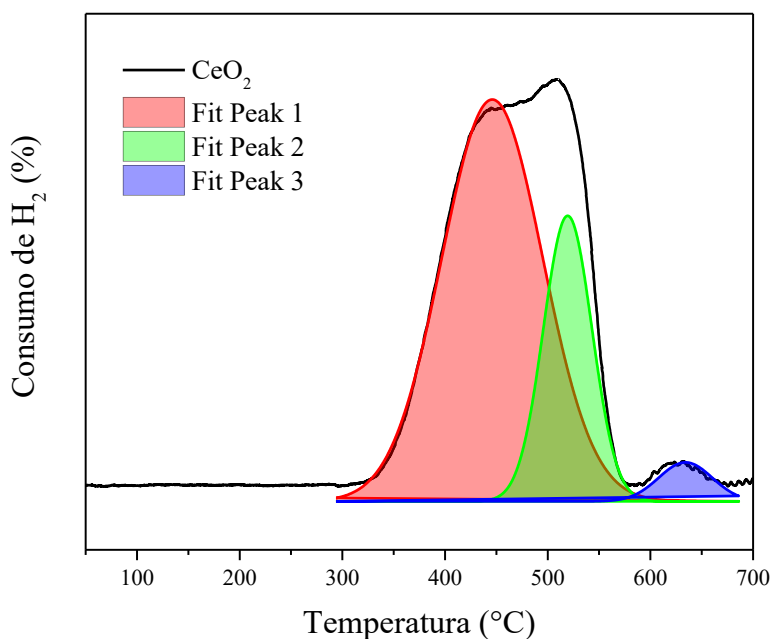


Figura 4.34. Análisis TPR-H₂ para el CeO₂

En la Figura 4.34 se presenta la deconvolución del perfil TPR-H₂ del CeO₂. En este caso, las señales se pueden agrupar en dos regiones: un primer grupo, entre aproximadamente 300 y 550 °C, que podríamos sugerir que está relacionado con la movilidad del oxígeno superficial, y un segundo grupo, por encima de 550 °C, que suponemos corresponde al oxígeno proveniente de la estructura. En contraste, la Figura 4.35 muestra el perfil correspondiente al IrCeInO₃, donde el primer grupo de

señales se desplaza hacia temperaturas considerablemente más bajas, localizándose entre 50 y 150 °C, mientras que el segundo grupo también se desplaza, aunque en menor medida, apareciendo por encima de los 450 °C. Esto podría interpretarse como que la incorporación de las fases activas incentiva la movilidad del oxígeno superficial a bajas temperaturas, y que la impurificación con indio tiene un efecto similar, aunque en menor proporción, sobre el oxígeno proveniente de la red cristalina. En el Apéndice M se pueden consultar las gráficas del análisis TPR-H₂ correspondientes a los demás compuestos.

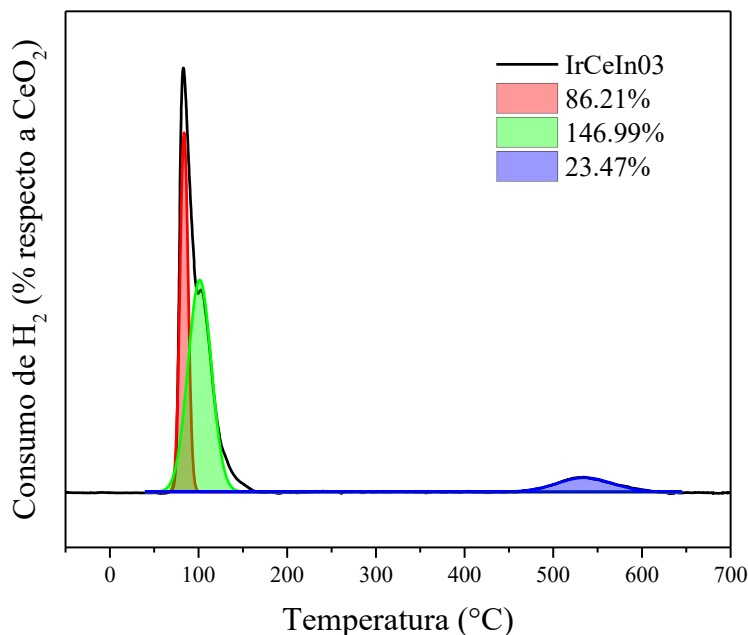


Figura 4.35. Análisis TPR-H₂ para el IrCeIn03

En la Tabla 4.13 se presenta un resumen de los valores obtenidos mediante la deconvolución de los perfiles TPR correspondientes a cada uno de los compuestos analizados. Las áreas totales, permiten hacer una estimación indirecta de la movilidad del oxígeno estructural presente en los compuestos analizados. En general, los materiales impregnados con metales nobles (Ir y Pd) presentan áreas significativamente mayores que los soportes sin impregnar, y además lo hacen a menores temperaturas. Cabe señalar que los resultados presentados fueron ponderados con respecto al área total del CeO₂, considerando este como referencia (100%). De este modo, se facilita la comparación relativa de la capacidad reductora entre los distintos materiales analizados.

El compuesto IrCeIn05 mostró una de las áreas más altas (325.99% respecto al CeO₂), seguido de PdCeIn05 (275.80%), lo que sugiere que la incorporación de indio, junto con Pd o Ir, promueve una mayor liberación de oxígeno estructural que reacciona con el H₂ para formar H₂O. En contraste, los soportes sin fase activa como CeGd03 y CeGd05 presentaron las menores áreas (5.54% y 17.01% respectivamente), indicando una menor movilidad de oxígeno en esas condiciones.

En base a lo mencionado anteriormente, se puede asumir que existen dos contribuciones principales en estos materiales: el área que podría estar asociada al oxígeno superficial, el cual es liberado a bajas temperaturas (por debajo de 400 °C), y el área que podría relacionarse con estructural, correspondiente al oxígeno contenido en la red cristalina, que se libera a temperaturas superiores a

400 °C. Esta distinción permite interpretar la movilidad del oxígeno en función de su ubicación en el sólido. Los valores correspondientes a cada contribución se resumen en la Tabla 4.14.

Retomando lo mencionado previamente, el CeO₂ se tomó como referencia para normalizar los resultados de desorción de oxígeno, asignándole un valor relativo del 100 % en la fracción de oxígeno liberado. En este compuesto, la desorción ocurrió exclusivamente a temperaturas superiores a 400 °C, lo cual concuerda con su conocida estabilidad estructural y limitada movilidad de oxígeno, lo que indica que, el oxígeno presente en el CeO₂ requiere una mayor energía térmica para ser liberado esto servirá como punto de partida para comparar el comportamiento redox del resto de los materiales analizados.

Al impurificar con In, (CeIn03 y CeIn05), se observa un incremento considerable en ambas zonas de desorción. En CeIn03, el oxígeno desorbido a baja temperatura representa un 130.17 % respecto al CeO₂, mientras que el de alta temperatura alcanza un 9.53 %. En CeIn05, aunque la desorción a baja temperatura permanece elevada (116.26 %), se produce un incremento mucho más marcado en la fracción liberada a alta temperatura (57.76 %). Esta tendencia sugiere que la impurificación con In facilita la movilidad del oxígeno bajo condiciones reductoras, tanto a baja como a alta temperatura, con mayor efecto conforme aumenta la concentración del elemento.

En contraste, la incorporación de Gd genera un comportamiento opuesto. En CeGd03 y CeGd05, la cantidad total de oxígeno desorbido es significativamente menor en comparación con CeO₂. CeGd03 muestra valores de 2.16 % a baja temperatura y 3.02 % a alta, mientras que en CeGd05 hay un leve incremento (14.53 % y 2.28 %, respectivamente). Esto podría atribuirse a un efecto estabilizante del Gd sobre la red del óxido, disminuyendo su capacidad para liberar oxígeno.

Tabla 4.13. Resultados del análisis TPR-H₂

| <i>Pico</i> | <i>Rojo</i> | | <i>Verde</i> | | <i>Azul</i> | | <i>Turquesa</i> | | <i>Área</i> |
|------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|---|
| Compuesto | Tmax (°C) | Área (%) | Tmax (°C) | Área (%) | Tmax (°C) | Área (%) | Tmax (°C) | Área (%) | Total (% respecto a CeO₂) |
| CeO₂ | 446 | 71.79 | 519.4 | 24.52 | 634.1 | 3.70 | - | - | 100.00 |
| CeIn03 | 362.3 | 54.94 | 321.8 | 74.29 | 497 | 9.46 | - | - | 140.24 |
| CeIn05 | 297.5 | 89.02 | 360.3 | 26.40 | 502.7 | 41.27 | 574.1 | 16.07 | 174.82 |
| CeGd03 | 377.2 | 2.14 | 511.0 | 3.00 | - | - | - | - | 5.59 |
| CeGd05 | 196.2 | 2.27 | 503.8 | 14.42 | - | - | - | - | 17.13 |
| IrCeIn03 | 83.7 | 86.21 | 101.3 | 146.99 | 535.4 | 23.47 | - | - | 258.88 |
| IrCeIn05 | 62.3 | 216.12 | 87.7 | 79.68 | 419.5 | 29.93 | - | - | 328.38 |
| IrCeGd03 | 64.3 | 69.48 | 72.4 | 47.94 | 404.6 | 111.38 | - | - | 230.72 |
| IrCeGd05 | 81.6 | 20.28 | 85.2 | 16.48 | 149.6 | 15.06 | 414.0 | 97.40 | 150.66 |
| PdCeIn03 | 11.1 | 154.63 | 75.5 | 15.99 | 556.5 | 58.84 | - | - | 231.43 |
| PdCeIn05 | 21.1 | 209.63 | 86.0 | 20.67 | 579.8 | 32.20 | 492.3 | 12.76 | 277.82 |
| PdCeGd03 | 1.7 | 78.39 | 81.2 | 22.90 | 559.1 | 35.91 | 474.1 | 11.27 | 150.06 |
| PdCeGd05 | 5.2 | 85.19 | 76.4 | 10.25 | 565.1 | 35.51 | 476.6 | 16.39 | 148.92 |

La incorporación de Ir provoca un aumento significativo en la desorción de oxígeno en ambas regiones. En IrCeIn03 e IrCeIn05, la fracción de oxígeno desorbido a baja temperatura alcanza 234.91 % y 297.97 %, respectivamente, mientras que a alta temperatura se registran 23.64 % y 30.15 %. En los compuestos con Gd (IrCeGd03 e IrCeGd05), también se observa una mejora respecto

a los soportes puros, destacando especialmente en la fracción de alta temperatura (112.20 % y 98.12 %, respectivamente), lo que sugiere que Ir puede compensar la baja movilidad de oxígeno en estos sistemas.

Finalmente, los compuestos que contienen Pd también muestran incrementos respecto a los soportes originales. En PdCeIn03 y PdCeIn05, la desorción a baja temperatura alcanza 171.86 % y 231.99 %, respectivamente, mientras que a alta temperatura se observan valores de 59.27 % y 45.29 %. En los compuestos con Gd (PdCeGd03 y PdCeGd05), la liberación de oxígeno a alta temperatura supera el 47 %, aunque en general, el efecto promovido por Pd parece menos marcado que el observado con Ir.

Tabla 4.14. Distribución relativa del O₂ desorbido mediante TPR.

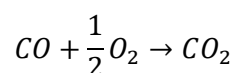
| Compuesto | O ₂ desorbido < 400 °C (%) | O ₂ desorbido > 400 °C (%) |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| CeO ₂ | 0.00 | 100.00 |
| CeIn03 | 130.17 | 9.53 |
| CeIn05 | 116.26 | 57.76 |
| CeGd03 | 2.16 | 3.02 |
| CeGd05 | 14.53 | 2.28 |
| IrCeIn03 | 234.91 | 23.64 |
| IrCeIn05 | 297.97 | 30.15 |
| IrCeGd03 | 118.28 | 112.20 |
| IrCeGd05 | 52.21 | 98.12 |
| PdCeIn03 | 171.86 | 59.27 |
| PdCeIn05 | 231.99 | 45.29 |
| PdCeGd03 | 102.03 | 47.53 |
| PdCeGd05 | 96.13 | 52.27 |

4.8. Pruebas de oxidación catalítica

En este apartado, se presentan los resultados de las pruebas de oxidación catalítica de CO llevadas a cabo con los catalizadores Pd-Ir/Ce_{1-x}M_xO₂, M=In, Gd.

4.8.1. Reacción de oxidación del monóxido de carbono (CO)

La reacción modelo empleada para el estudio es la siguiente:



Para llevarla a cabo se pesan 0.1 g de muestra, los cuales se someten a reducción para promover su activación, a una temperatura de 400 °C, durante 1 hora, en una corriente de H₂ (5%) /Ar a 40 cc/min. Después de la reducción, la temperatura se disminuye hasta el valor mínimo especificado. Después de 60 min., el espectrómetro se estabiliza. Inmediatamente después, se inyectan los gases en el reactor y se espera por 15 min para que estos entren en contacto con el catalizador.

Pasado este tiempo, se incrementa la temperatura del horno a una velocidad de 10 °C/min, desde la temperatura mínima hasta 400 °C. Al alcanzar la temperatura deseada (400 °C), se enfría nuevamente el horno hasta la temperatura mínima. Este ciclo se repite.

La mezcla de reacción que se introduce en el reactor consiste en 40 mL/min de CO (5%) /Ar y 20 mL/min de O₂ (10%) /Ar.

Se realizaron tres ciclos de reacción por muestra. Sin embargo, se observó que en la primera corrida, el comportamiento catalítico presentó ligeras variaciones con respecto a las otras dos. Esto se atribuye probablemente a la presencia de humedad o efectos transitorios durante la estabilización inicial de los catalizadores. Las segundas y terceras corridas muestran un comportamiento consistente y reproducible. Las gráficas correspondientes a las primeras corridas se incluyen en el Apéndice N, únicamente como referencia.

En el Apéndice O se pueden observar las gráficas de los perfiles de conversión correspondientes a los ciclos de calentamiento y enfriamiento de la primera corrida de cada catalizador. Estas gráficas permiten visualizar con mayor detalle el comportamiento térmico (estabilidad) de los materiales y corroborar si existen diferencias significativas (histéresis) entre el calentamiento y enfriamiento, respecto de la conversión de monóxido de carbono.

4.8.2. Resultados de conversión de CO para las muestras con Ir.

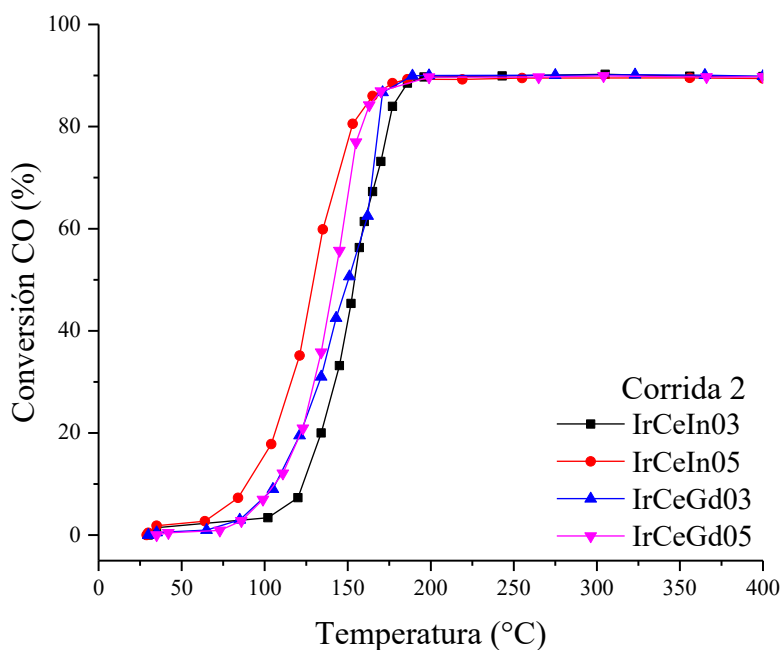


Figura 4.36. Resultados 2era corrida para Ir-Ce_{1-x}M_xO₂ en la reacción de CO→CO₂

En la Figura 4.36 se presentan los resultados de conversión de CO correspondientes a los catalizadores Ir-Ce_{1-x}M_xO₂. El catalizador más eficiente fue IrCeIn05, alcanzando una conversión del 50 % a 129.4 °C y del 90 % a 182.9 °C, lo cual refleja una alta actividad catalítica. Le siguen en

desempeño IrCeGd05 ($T_{50} = 141.8\text{ }^{\circ}\text{C}$), IrCeGd03 ($T_{50} = 150.4\text{ }^{\circ}\text{C}$) y, por último, IrCeIn03, con la mayor temperatura de activación ($T_{50} = 154.1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Estos resultados muestran que la incorporación del Ir con una solución sólida de CeO₂ con el 5 % de In favorece una mayor eficiencia en la oxidación de CO. En la Figura 4.39, se realizó con el fin de evaluar la estabilidad y reproducibilidad del proceso catalítico, observándose que no hay pérdidas de actividad significativas entre ambos ciclos.

4.8.3. Resultados de conversión de CO para las muestras con Pd.

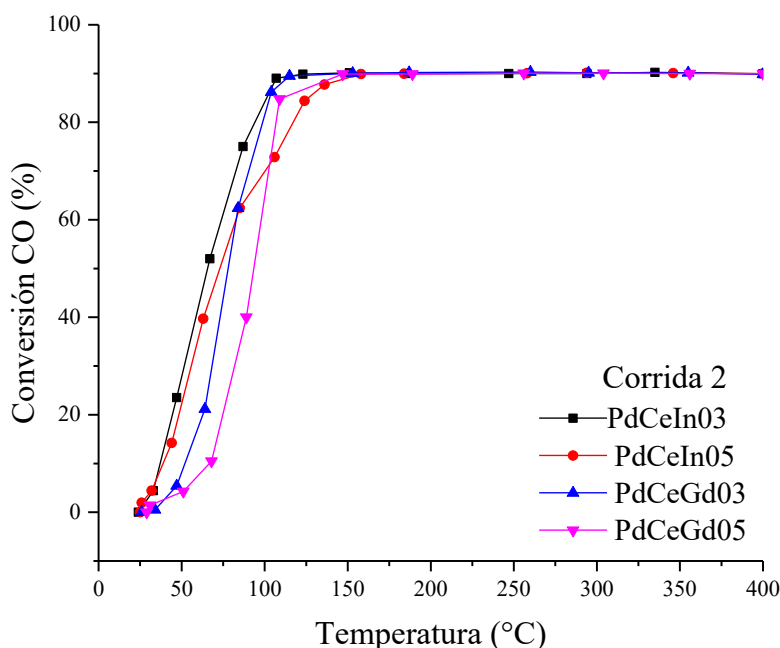


Figura 4.37. Resultados 2da corrida para Pd-Ce_{1-x}M_xO₂ en la reacción de CO→CO₂

En la Figura 4.37 se presentan los gráficos de conversión de CO para los catalizadores Pd/Ce_{1-x}M_xO₂ M=In, Gd, con dos repeticiones del experimento.

| Tabla 4.15. T_{50} y T_{90} de oxidación de CO a CO ₂ | | | | |
|--|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| Compuesto | Conversión CO (%) | | | |
| | Corrida 2 | | Corrida 3 | |
| | T_{50} (°C) | T_{90} (°C) | T_{50} (°C) | T_{90} (°C) |
| IrCeIn03 | 154.1 | 190.2 | 157.8 | 189.2 |
| IrCeIn05 | 129.4 | 182.9 | 134.9 | 192.8 |
| IrCeGd03 | 150.4 | 183.7 | 157.7 | 175.2 |
| IrCeGd05 | 141.8 | 191.9 | 142.4 | 185.6 |
| PdCeIn03 | 65.6 | 107.0 | 64.7 | 106.7 |
| PdCeIn05 | 73.0 | 144.4 | 70.9 | 155.4 |
| PdCeGd03 | 78.0 | 113.3 | 84.8 | 120.9 |
| PdCeGd05 | 93.5 | 128.1 | 95.2 | 123.9 |

Todos los catalizadores muestran una conversión de 90 % alrededor de 150 °C. Sin embargo, los catalizadores impurificados con indio, PdCeIn03 (T_{50} de 65.6 °C) y PdCeIn05 (T_{50} = 73.0 °C), generalmente alcanzan una alta conversión de CO a temperaturas ligeramente más bajas en comparación con los impurificados con gadolinio, PdCeGd03 (T_{50} = 78.0 °C) y PdCeGd05 (T_{50} = 93.5 °C).

Esto sugiere que los catalizadores de CeO₂ con una fase activa de Pd e impurificados con In en un 3% y 5% podrían activarse a temperaturas más bajas.

Por otro lado, en las tres pruebas se observa que el rendimiento catalítico es bastante consistente, lo que indica que la actividad catalítica es reproducible en a esas condiciones de reacción. Figura 4.38.

En la Tabla 4.15 se resumen los resultados de conversión de monóxido de carbono, indicando las temperaturas a las que se alcanza el 50% (T_{50}) y el 90% (T_{90}) de conversión para los catalizadores con fase activa de iridio y paladio, en soportes de óxido de cerio impurificado con indio y gadolinio.

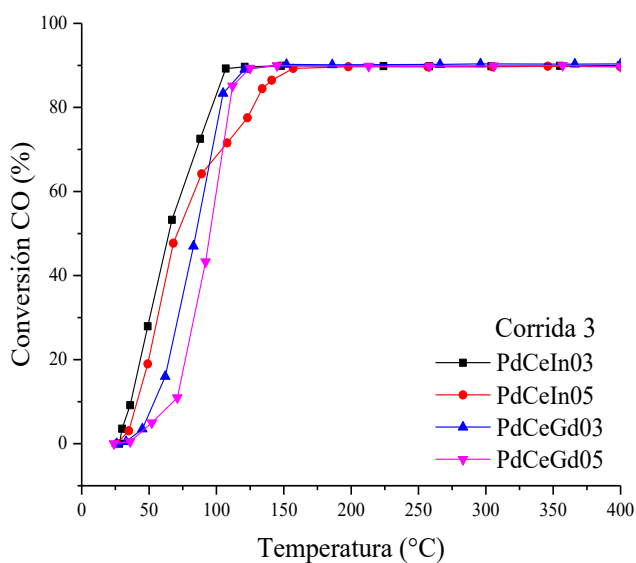


Figura 4.38. Resultados 3era corrida para Pd-Ce_{1-x}M_xO₂ en la reacción de CO→CO₂

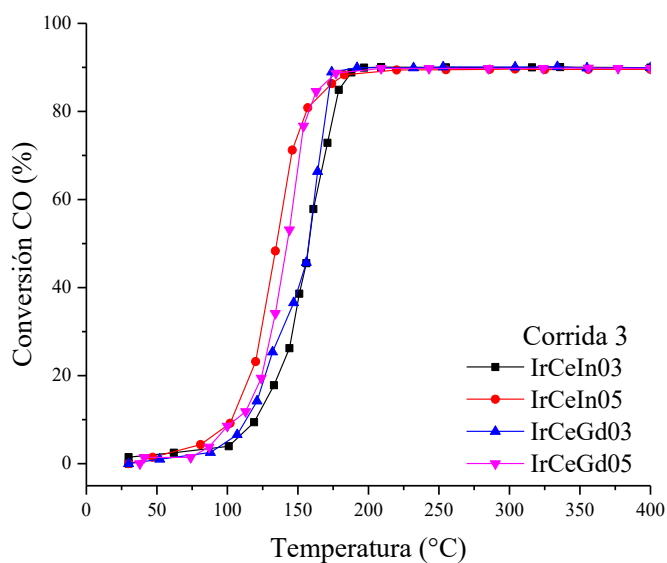


Figura 4.39. Resultados 3era corrida para Ir-Ce_{1-x}M_xO₂ en la reacción de CO→CO₂

4.8.4. Resultados de conversión de CO para los soportes.

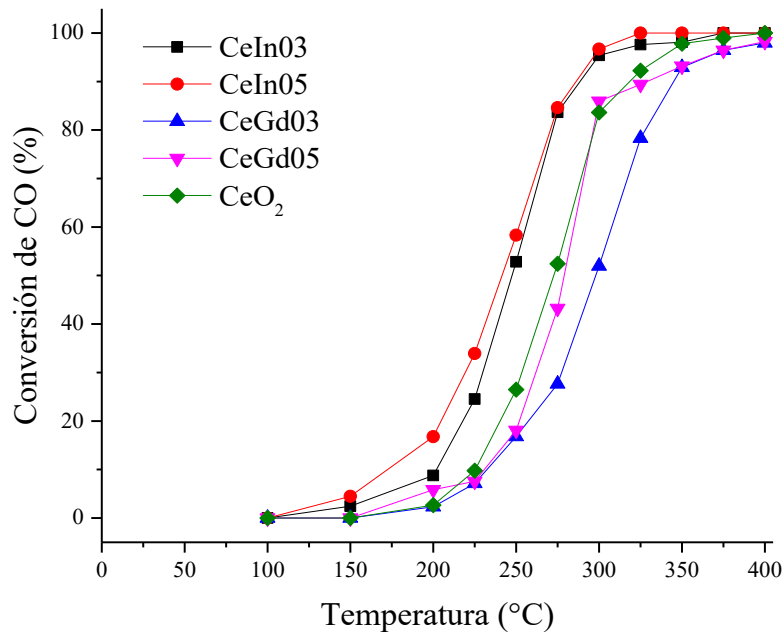


Figura 4.40. Resultados para $Ce_{1-x}M_xO_2$ en la reacción de $CO \rightarrow CO_2$

En la Figura 4.40 se presenta la conversión de CO para las soluciones sólidas $Ce_{1-x}M_xO_2$ en la reacción de oxidación de CO. La Tabla 4.16 resume los valores de temperatura a los que se alcanza el 50 % (T_{50}) y el 90 % (T_{90}) de conversión para cada uno de los materiales.

Entre los soportes evaluados, el de mayor actividad fue CeIn05, con un T_{50} de 241.5 °C, seguido de CeIn03 ($T_{50} = 247.5$ °C) y CeO₂ puro ($T_{50} = 272.6$ °C). Aunque ambos materiales con indio mostraron mejoras en la actividad respecto al CeO₂, el mejor desempeño se observó con el 5 % de incorporación, lo que sugiere que esta es la concentración óptima de para esta reacción que favorece la generación y movilidad de vacancias de oxígeno, esenciales para la conversión de CO.

En contraste, los materiales impurificados con gadolinio (CeGd03 y CeGd05) presentaron los valores más altos para la conversión de T_{50} y T_{90} , lo que indica una menor eficiencia catalítica. Este comportamiento podría deberse a una menor movilidad de oxígeno superficial o a una modificación desfavorable en la estructura electrónica del soporte que dificulta el intercambio redox necesario para la oxidación del CO.

| <i>Tabla 4.16. T_{50} y T_{90} de oxidación de CO a CO₂</i> | | |
|--|-------------------|---------------|
| Compuesto | Conversión CO (%) | |
| | T_{50} (°C) | T_{90} (°C) |
| CeO ₂ | 272.6 | 318.5 |
| CeIn03 | 247.5 | 288.5 |
| CeIn05 | 241.5 | 286.2 |
| CeGd03 | 298.0 | 345.0 |
| CeGd05 | 279.0 | 329.0 |

Al analizar los resultados de los soportes, se observa que los materiales impurificados con gadolinio presentan una menor eficiencia en la conversión de CO en comparación con el CeO₂. A

primera vista, esto podría sugerir que la implementación del gadolinio no resulta beneficiosa. Sin embargo, es importante considerar que la verdadera relevancia de impurificar con gadolinio se manifiesta en la interacción que se produce cuando se incorpora la fase activa en la superficie del catalizador.

La presencia de gadolinio en la red de óxido de cerio puede modificar la estructura y la distribución de sitios vacantes de oxígeno, lo que a su vez influirá en la interacción con la fase activa metálica. Es decir, la superficie del catalizador impurificado, con las diferentes fases activas, interactúan de manera distinta con las moléculas reactivas.

Si bien es cierto que gran parte de la actividad catalítica se debe a la fase metálica, como el paladio o el iridio, es importante considerar el rol del soporte. (Zhu *et al.*, 2007) reporta que el CeO₂ con 1% de Pd puede situarse en una T₅₀ de entre 150 y 180 en la oxidación de CO. Por otro lado, (Aguirre *et al.*, 2016) demostró que el Ir/CeO₂ con una carga metálica de 2.5 % en peso alcanza el 50 % de conversión de CO en un rango de temperatura de entre 150 y 160 °C bajo condiciones de reacción estables y después de varios ciclos térmicos.

En comparación con los valores reportados en la literatura para Ir/CeO₂ y Pd/CeO₂ mencionados anteriormente los catalizadores obtenidos en este trabajo muestran temperaturas de T₅₀ considerablemente menores, tanto para el sistema con Ir (129.4 °C) como para el sistema con Pd (65.6 °C). Esta mejora en la actividad catalítica podría estar relacionada con la incorporación de indio o gadolinio dentro de la red cristalina de CeO₂.

4.8.5. Cálculo de la energía de activación

La determinación de la energía de activación es fundamental para comprender la cinética de la reacción de oxidación del monóxido de carbono en los catalizadores estudiados. En esta sección, el análisis se realizará a temperaturas bajas, antes de alcanzar el 20% de conversión.

La velocidad de reacción se puede expresar en función de la concentración de reactivo A como:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (1)$$

Donde:

C_A es la concentración de CO

k es la constante de velocidad

n es el orden de reacción

La constante de velocidad sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

Si consideramos que a muy baja conversión la concentración inicial se mantiene prácticamente constante, la velocidad de reacción es igual a la constante de velocidad:

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = k \quad (3)$$

Sustituyendo la ecuación (2) en la (3):

$$r_A = A e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Aplicando logaritmo natural a ambos lados:

$$\ln r_A = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

Donde:

T es la temperatura en Kelvin

R es la constante de los gases

E_a es la energía de activación.

A partir de los datos experimentales de conversión de CO contra temperatura, es posible determinar la pendiente de la recta $\ln r_A$ contra $1/T$, y así calcular E_a

A continuación, se muestra un ejemplo del cálculo para la determinación de la energía de activación.

Se parte de la gráfica de conversión de CO obtenida experimentalmente, considerando el intervalo entre 0 a 20 % de conversión. Figura 4.41.

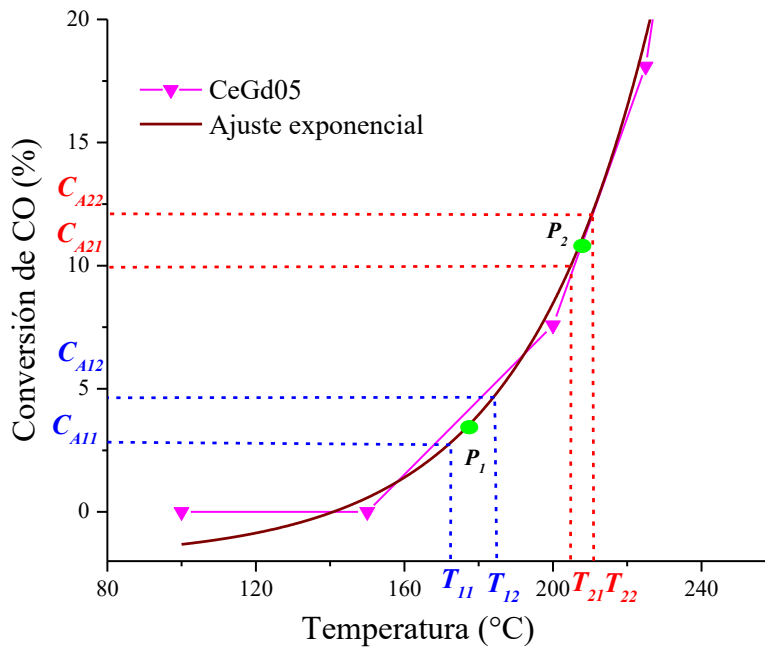


Figura 4.41. Cálculo de la energía de activación CeGd05

Se realiza un ajuste sobre la curva de datos experimentales. (Curva guinda)

Se seleccionan dos puntos aleatorios diferentes a los correspondientes con la curva de actividad (P_1 y P_2). Se traza una línea perpendicular a cada punto y se leen las coordenadas T_1 , T_2 , C_{A1} y C_{A2} . Con estos datos, se calculan dos velocidades de reacción promedio mediante

$$r_{A1} = \frac{C_{A12} - C_{A11}}{T_{12} - T_{11}}$$

$$r_{A2} = \frac{C_{A22} - C_{A21}}{T_{22} - T_{21}}$$

Por último, se grafica

$$\ln(r_A) \text{ vs } \frac{1}{T (K)}$$

Donde la pendiente será

$$-\frac{E_a}{R} = cte, \quad R = 8.314 \frac{J}{mol K}$$

En la Tabla 4.17 se resume los resultados del cálculo de energía de activación para cada compuesto. El CeO_2 puro presentó un valor de 73.17 kJ/mol, lo cual concuerda con los valores reportados en la literatura para la oxidación de monóxido de carbono sobre CeO_2 , que oscilan entre 65 y 74 kJ/mol según distintos autores (Lu *et al.*, 2020; Vincent & Crozier, 2021)

| Tabla 4.17. Energía de activación. | |
|---|-------------------------|
| Compuesto | Energía (kJ/mol) |
| CeO₂ | 73.17 |
| CeIn03 | 65.15 |
| CeIn05 | 41.43 |
| CeGd03 | 75.62 |
| CeGd05 | 66.93 |
| IrCeIn03 | 40.15 |
| IrCeIn05 | 43.92 |
| IrCeGd03 | 51.62 |
| IrCeGd05 | 65.48 |
| PdCeIn03 | 14.01 |
| PdCeIn05 | 24.12 |
| PdCeGd03 | 54.83 |
| PdCeGd05 | 58.56 |

Los valores obtenidos de energía de activación concuerdan con la tendencia observada en las gráficas de conversión de CO, donde se aprecia que la incorporación de iridio mejora notablemente el desempeño catalítico, reduciendo tanto la temperatura como la energía requerida para activar el proceso. Este efecto es aún más evidente con los materiales que contienen paladio, siendo los compuestos PdCeIn03 y PdCeIn05 los que muestran las menores energías de activación y temperaturas de conversión más bajas de toda la serie. Esto refuerza la influencia positiva de ambos metales nobles, especialmente del paladio en conjunto con indio, lo cual promueve la oxidación de CO a bajas temperaturas. (En el apéndice P se encuentran unas gráficas complementarias a este análisis).

4.9. Discusión general

La caracterización estructural por DRX confirmó los materiales impurificados con In y Gd, así como aquellos que contienen la fase activa metálica (Pd o Ir), conservan la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) característica del CeO₂. Esta fase fue identificada mediante comparación con la carta cristalográfica (CAS Number 81-0792), correspondiente al CeO₂ puro, cuyo parámetro de red reportado es de 5.412 Å. Este valor coincide con el determinado experimentalmente para el CeO₂ en este trabajo, que va de 5.409 a 5.423. La ausencia de fases secundarias en los difractogramas indica que tanto el indio como el gadolinio fueron incorporados exitosamente en la red cristalina, sin formar óxidos independientes. Esta sustitución se reflejó en ligeras variaciones del parámetro de red, con un aumento más notorio en los compuestos con Gd, atribuido a su mayor radio iónico. Por otro lado, los materiales con In mostraron una disminución en el tamaño de cristalito, posiblemente asociada a tensiones estructurales inducidas por el impurificante.

Estas diferencias en la incorporación cristalina fueron respaldadas por las imágenes obtenidas mediante SEM, donde se observaron superficies heterogéneas con morfologías irregulares. En los materiales impurificados con gadolinio, se evidenció la presencia de agregados más grandes y compactos, coherente con el incremento en el tamaño cristalito observado en DRX. En contraste, los compuestos con indio mostraron agregados más finos y distribuidos, en concordancia con el tamaño de cristalito reducido. Esta correspondencia entre estructura cristalina y morfología superficial sugiere que la naturaleza del elemento impurificante no solo altera la celda unitaria del CeO₂, sino también su crecimiento morfológico a nivel nanométrico.

La información obtenida por SEM también permitió anticipar diferencias texturales entre los materiales. Las superficies observadas para el CeO₂, conformadas por agregados irregulares de superficie rugosa, coinciden con las texturas reportadas en la literatura para el CeO₂ puro, que muestra una morfología muy similar (Naidi *et al.*, 2022). En cambio, al impurificar con diferentes metales, esta morfología sufre modificaciones importantes. Este mismo comportamiento fue evidente en nuestros compuestos, cuyas superficies coinciden con los resultados de fisisorción de N₂, donde se identificaron isoterms tipo IV con lazos de histéresis H3 o H4, característicos de materiales mesoporosos. En particular, los soportes con indio mostraron un incremento en el área superficial específica, lo cual es consistente con la presencia de estructuras más finas y abiertas. Por otro lado, la incorporación de gadolinio condujo a una disminución del área superficial, lo que coincide con la formación de agregados más densos observados en SEM, posiblemente favorecidos por un mecanismo de crecimiento tipo Ostwald-ripening, fenómeno que a su vez podría estar relacionado con el incremento en el tamaño de cristalito. Los valores de área superficial obtenidos mediante el método BET fueron de 50 m²/g para el CeO₂, mientras que los materiales impurificados mostraron valores entre 60 y 140 m²/g. Periyat *et al.* (2011) reportaron un valor de 85 m²/g para CeO₂, y Rangel K. (2014) informó áreas entre 60 y 70 m²/g en sistemas Pt e Ir/CeO₂ impurificados con Ru, también sintetizados por sol-gel. Con esto se comprobó que los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango reportado en la literatura para materiales con composiciones similares.

Estos resultados confirman que la naturaleza del impurificante no solo modifica la estructura cristalina y la morfología del material, sino que también impacta directamente su textura porosa, afectando parámetros clave como el área específica y el volumen de poros. Dado que estas propiedades texturales influyen en la dispersión de la fase activa y en la accesibilidad de los sitios catalíticos, su caracterización resulta esencial para interpretar el comportamiento catalítico de los materiales.

El análisis EDS nos permitió corroborar la presencia de los elementos esperados (Ce, In, Gd, Pd e Ir) en los catalizadores sintetizados. Aunque EDS es una herramienta semicuantitativa y sus resultados pueden estar influenciados por la topografía de la muestra o la profundidad de penetración del haz, los porcentajes atómicos obtenidos se aproximaron a las proporciones estequiométricas establecidas durante la síntesis. Esto sugiere una correcta incorporación de los elementos impurificantes y a partir del análisis químico elemental puede estimarse que existe una adecuada impregnación de la fase activa metálica.

Para complementar esta información y obtener una evaluación más precisa de la composición superficial y los estados de oxidación, se recurrió al análisis por XPS. A través de esta técnica se confirmó la presencia simultánea de Ce^{4+} y Ce^{3+} en todos los materiales, siendo el primero predominante. La proporción de Ce^{3+} aumentó en los compuestos impurificados, lo que indica la generación de vacancias de oxígeno asociadas a la sustitución de Ce^{4+} por los cationes In^{3+} o Gd^{3+} y a su vez esto podría favorecer la creación de vacancias de oxígeno. Este comportamiento es consistente con estudios previos: por ejemplo, en películas delgadas dopadas con diversos metales M^{3+} , los resultados de XPS muestran que la concentración de Ce^{3+} aumenta con la presencia de M^{3+} (Miura-Stempel *et al.*, 2024)

Además, en los materiales con fase activa se observaron ligeras disminuciones en el contenido de oxígeno estructural (O-M) y Ce^{4+} , lo que sugiere una interacción superficial entre los metales impregnados y el soporte. Esta interacción fue corroborada por pequeños desplazamientos en los valores de energía de enlace, atribuibles a efectos de carga provocados por el entorno químico. Los espectros de alta resolución de XPS confirmaron que tanto el paladio como el iridio se encuentran mayoritariamente en su estado metálico (Pd^0 e Ir^0) después del tratamiento reductor, lo cual es fundamental para su participación en reacciones redox como la oxidación de CO. Por ejemplo, se observaron señales en 335.08 eV para Pd 3d_{5/2} y 60.08 eV para Ir 4f_{7/2}, los cuales se compararon con los valores de referencia reportados en el Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Moulder & Chastain, 1992), la base de datos de Thermo Scientific, y diversos artículos de investigación, confirmando así la asignación de los estados metálicos.

La información obtenida mediante XPS sobre la coexistencia de Ce^{4+}/Ce^{3+} y la presencia de vacancias de oxígeno en los materiales impurificados fue clave para interpretar los resultados del análisis de TPR-H₂. En efecto, los compuestos que mostraron mayor proporción de Ce^{3+} en XPS, especialmente los impurificados con indio, presentaron también una liberación más significativa de oxígeno en los análisis por TPR, tanto en la región superficial como estructural. Esto indica una mayor movilidad de oxígeno asociada a la presencia de defectos en la red, como las vacancias inducidas por la sustitución de Ce^{4+} por el elemento impurificante. Trovarelli (1996) ha reportado un comportamiento similar en sistemas CeO₂ con 1 % de metales nobles, observando que en Ir/CeO₂ la reducción superficial inicia alrededor de 90 °C, y en Pd/CeO₂ cerca de 130 °C. En el presente trabajo, los catalizadores con 1 % de Ir o Pd y soportes impurificados, presentaron el inicio de la reducción a temperaturas aún más bajas que las reportadas dicho autor, lo que confirma una mayor facilidad para la liberación de oxígeno y sugiere una mejora en la capacidad redox promovida por la sinergia entre la fase metálica y la estructura impurificada de CeO₂. En contraste, los materiales impurificados con gadolinio exhibieron una menor liberación de oxígeno, especialmente en su forma pura, lo cual fue compensado parcialmente al incorporar fases activas metálicas.

Estos cambios estructurales y de movilidad del oxígeno fueron coherentes con los resultados obtenidos mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, donde se observaron

modificaciones en la región de absorción UV atribuibles a alteraciones en la estructura electrónica del CeO₂. El cálculo del band gap reveló una disminución en los materiales impurificados, lo que se asocia con la generación de niveles electrónicos intermedios y defectos estructurales como vacancias de oxígeno. Diversos autores han reportado que el CeO₂ presenta una brecha energética en el intervalo de 2.9 a 3.5 eV, (Isik *et al.*, 2023) dependiendo de su tamaño, método de síntesis y grado de defectos estructurales. En este sentido, la incorporación de elementos impurificantes como In y Gd permitió reducir ligeramente este valor en los materiales sintetizados, lo cual sugiere un vínculo entre la modificación estructural que indujimos y la densidad de niveles electrónicos.

Los catalizadores que mostraron la mayor actividad en la oxidación de monóxido de carbono fueron aquellos que contenían paladio como fase activa, seguidos por los que incorporaron iridio. El catalizador PdCeIn03 presentó el mejor desempeño global, alcanzando una temperatura T₅₀ de 65.6 °C, una T₉₀ de 107.0 °C y una energía de activación de 14.01 kJ/mol, lo que evidencia una conversión altamente eficiente a bajas temperaturas. En cuanto a los catalizadores con iridio, IrCeIn05 fue el más eficiente dentro de su grupo, con una T₅₀ de 129.4 °C, T₉₀ de 182.9 °C y una energía de activación de 43.92 kJ/mol. En comparación con los resultados obtenidos para el CeO₂ puro, que presentó una T₅₀ de 272.6 °C, T₉₀ de 318.5 °C y una energía de activación de 73.17 kJ/mol, se observa una mejora sustancial en la eficiencia catalítica en los materiales propuestos.

Aunque la fase metálica juega un papel determinante en la actividad catalítica, el soporte también influye significativamente en el desempeño del sistema. Diversos estudios han demostrado que el comportamiento catalítico no depende únicamente del metal activo, sino también de las características estructurales y electrónicas del soporte. Por ejemplo, Zhu *et al.* (2007) reportaron valores de T₅₀ entre 150 y 180 °C para sistemas CeO₂ con 1 % de Pd, mientras que Aguirre *et al.* (2016) observaron que un sistema Ir/CeO₂ con 2.5 % de Ir logra una conversión del 50 % de CO en un rango de temperatura de 150 a 160 °C. En comparación, los catalizadores desarrollados en este trabajo, se lograron conversiones similares o superiores a temperaturas considerablemente más bajas, lo que sugiere una sinergia favorable entre la fase activa y el CeO₂ impurificado.

Por otro lado, los soportes impurificados con gadolinio mostraron una menor eficiencia catalítica cuando se evaluaron sin fase activa. Sin embargo, al incorporar Pd o Ir, se observó una mejora considerable en el rendimiento, lo que sugiere que la actividad depende de un efecto conjunto entre el soporte modificado y el metal.

Estos resultados resaltan la relevancia de este trabajo, ya que demuestran que la combinación de una fase activa metálica Pd o Ir con un soporte impurificado con elementos como el In y Gd permite alcanzar conversiones elevadas de CO a temperaturas significativamente menores que las reportadas en la literatura

Se observa cómo los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas de caracterización se encuentran estrechamente relacionados: el aumento del área superficial, la mayor proporción de Ce³⁺, la formación de defectos estructurales y vacancias de oxígeno, la mejora en la movilidad de oxígeno tanto superficial como estructural, la disminución del band gap, los cambios en las estructuras morfológicas, así como la dispersión homogénea de la fase activa sobre el soporte. En conjunto, estos factores favorecieron significativamente la actividad catalítica de los materiales.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo permiten confirmar la hipótesis planteada, ya que los sistemas catalíticos Pd/Ce_{1-x}M_xO₂ e Ir/Ce_{1-x}M_xO₂ (M = In o Gd) demostraron una alta eficiencia en la oxidación de monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO₂), alcanzando conversiones significativas a temperaturas cercanas a la ambiental. Además, presentaron un comportamiento catalítico estable durante los dos ciclos de reacción evaluados. Asimismo, se demostró que existe una interacción positiva entre los soportes elegidos y las fases activa, Pd o Ir.

Se logró la síntesis de los soportes Ce_{1-x}M_xO₂ (M = In, Gd) mediante el método sol-gel, identificando el límite de solubilidad de los elementos impurificantes en la red de CeO₂. La impregnación incipiente permitió la incorporación eficiente de Pd e Ir, con una distribución homogénea y sin aglomeraciones.

Los catalizadores que mostraron el mejor desempeño fueron aquellos que incorporaron paladio como fase activa, destacando particularmente el sistema Pd/Ce_{0.97}In_{0.03}O₂, el cual alcanzó una conversión del 50 % a tan solo 65.6 °C, una conversión máxima del (T₉₀) a 107.0 °C y la menor energía de activación (14.01 kJ/mol), evidenciando una notable eficiencia a bajas temperaturas. Entre los catalizadores con iridio, Ir/Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ fue el más eficiente, con una T₅₀ de 129.4 °C, T₉₀ de 182.9 °C y una energía de activación de 43.92 kJ/mol. En comparación, el CeO₂ puro presentó una T₅₀ de 272.6 °C, T₉₀ de 318.5 °C y una energía de activación de 73.17 kJ/mol, lo cual confirma la mejora significativa en la actividad catalítica al incorporar tanto la fase metálica como elementos impurificantes en el soporte.

Esta mejora está asociada a diversos factores estructurales y electrónicos identificados mediante técnicas de caracterización. Destaca el incremento del área superficial, lo cual incrementa la cantidad de sitios activos disponibles; una mayor proporción de Ce³⁺ determinada por XPS, relacionada con la generación de vacancias de oxígeno; y una alta movilidad de oxígeno evidenciada por los perfiles de TPR-H₂, donde los materiales con mayor contenido de Ce₃₊ mostraron una liberación temprana y abundante de oxígeno. Asimismo, se observó una disminución del band gap mediante espectroscopía UV-Vis, lo que sugiere una modificación en la estructura electrónica del soporte, facilitando los procesos de transferencia de carga. Finalmente, los cambios en la morfología observados por SEM y la adecuada dispersión de la fase activa metálica contribuyeron al alto desempeño catalítico.

Los estados de oxidación de las especies metálicas fueron determinados por XPS, confirmando su predominio en estado metálico (Pd⁰, Ir⁰), lo cual resultó determinante para su participación en procesos redox. Para la caracterización de los materiales se empleó: DRX, SEM, BET, UV-Vis, TPR-H₂ y XPS, permitieron establecer una clara correlación entre la estructura del material y su desempeño catalítico. Finalmente, se identificó al Pd/Ce_{0.97}In_{0.03}O₂ como el catalizador más eficiente y se observó que la incorporación de In es la que da lugar a una mayor eficiencia, en comparación con las muestras que contienen Gd, cumpliendo con el objetivo de determinar el sistema con mejor conversión y comportamiento térmico.

Este estudio demuestra que es posible mejorar significativamente la eficiencia catalítica para la oxidación de CO a temperaturas cercanas a la ambiental mediante el diseño de sistemas Pd/ Ce_{1-x}M_xO₂ e Ir/ Ce_{1-x}M_xO₂ (M = In, Gd) con solo un 1 % de fase activa metálica. Desde una perspectiva

aplicada, los resultados indican que estos materiales tienen potencial para ser utilizados en tecnologías de control de emisiones contaminantes, gracias a su alta actividad catalítica, estabilidad y eficiencia a bajas temperaturas. Así mismo, se aporta evidencia del impacto positivo que tiene la incorporación de elementos trivalentes como In y Gd en la red de CeO₂, al modificar sus propiedades estructurales, redox y electrónicas, favoreciendo así la activación de oxígeno y CO en la superficie del catalizador.

5.2. Recomendaciones

- **Evaluar la estabilidad a largo plazo:** Realizar pruebas de estabilidad y ciclos térmicos prolongados para verificar la resistencia de los catalizadores ante procesos de sinterización, envenenamiento o pérdida de fase activa en condiciones reales de operación.
- **Explorar otros niveles de impurificación:** Investigar el efecto de concentraciones de In y Gd diferentes a las empleadas en este proyecto, sobre la estructura del CeO₂ y su impacto en la movilidad de oxígeno y desempeño catalítico.
- **Explorar otros elementos impurificantes trivalentes:** para evaluar si ofrecen beneficios similares
- **Estudiar otras fases activas:** Incorporar otros metales nobles para evaluar sinergias adicionales con los soportes impurificados.
- **Disminuir la cantidad de fase activa metálica:** Evaluar el efecto de reducir la carga de Pd o Ir por debajo del 1 %, a fin de determinar el umbral mínimo necesario para mantener una alta eficiencia catalítica, lo cual permitiría optimizar costos sin comprometer el rendimiento.
- **Pruebas con mezclas reactivas más complejas:** Evaluar el comportamiento de los catalizadores en condiciones más cercanas a emisiones reales, incluyendo mezclas CO/O₂/H₂O o con hidrocarburos livianos, para verificar su selectividad y eficiencia en medios más exigentes.
- **Escalado y modelado cinético:** Desarrollar estudios cinéticos detallados y modelos de reactor para predecir el comportamiento del sistema a escala piloto o industrial.
- **Profundizar en el análisis teórico de los sistemas:** Realizar estudios teóricos y computacionales que expliquen con mayor profundidad el comportamiento del gadolinio en la estructura del CeO₂, particularmente su influencia en la generación de vacancias de oxígeno, cambios electrónicos y estabilidad estructural del sistema.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS

- Abdellatif, E.-H., Mohammed, A., Abdesamad, A., & Mustapha, D. (2022). Effect of indium doping on the structural, optical and electrochemical behaviors of CeO₂ nanocrystalline thin films. *Optical Materials* .
- Aguirre, A., Barrios, C. E., Aguilar-Tapia, A., Zanella, R., Baltanás, M. A., & Collins, S. E. (2016). In-Situ DRIFT Study of Au–Ir/Ceria Catalysts: Activity and Stability for CO Oxidation. *Topics in Catalysis*, *59*(2–4), 347–356. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0425-6>
- AirNow. (n.d.). *Air Quality Index (AQI) Basics*. Home of the U.S. Air Quality Index.
- Badr, O., & Probert, S. D. (1995). Sinks and environmental impacts for atmospheric carbon monoxide. *Applied Energy*, *50*(4), 339–372. [https://doi.org/10.1016/0306-2619\(95\)98803-A](https://doi.org/10.1016/0306-2619(95)98803-A)
- Barbier, E. B. (1989). The global greenhouse effect. *Natural Resources Forum*, *13*(1), 20–32. <https://doi.org/10.1111/j.1477-8947.1989.tb00847.x>
- Bhargava, A. (2018). Air Pollution: An Emerging Silent Killer. *Environmental Analysis & Ecology Studies*, *3*(3). <https://doi.org/10.31031/EAES.2018.03.000562>
- Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. St. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, *257*(3), 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
- Bokhimi, X., Zanella, R., & Angeles-Chavez, C. (2010). Rutile-Supported Ir, Au, and Ir–Au Catalysts for CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(33), 14101–14109. <https://doi.org/10.1021/jp103053e>
- Brazdil, J. F. (2022). The Emergence of the Ubiquity of Cerium in Heterogeneous Oxidation Catalysis Science and Technology. *Catalysts*, *12*(9), 959. <https://doi.org/10.3390/catal12090959>
- Cheah Nicholls, J. (2001). Carbon monoxide: the elusive environmental toxicant. *Medical Hypotheses*, *57*(5), 591–592. <https://doi.org/10.1054/mehy.2001.1417>
- Das, S., Bhaskar, R., & Narayanan, K. B. (2024). Multifunctional applications of gadolinium-doped cerium oxide (Ce_{1-x}GdxO_{2-δ}) ceramics: A review. In *Journal of Rare Earths*. Editorial Office of Chinese Rare Earths. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.12.015>
- Dey, S., & Dhal, G. C. (2020a). Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. *Materials Science for Energy Technologies*, *3*, 6–24. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.09.003>
- Dey, S., & Dhal, G. C. (2020b). Property and structure of various platinum catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidations. *Materials Today Chemistry*, *16*, 100228. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100228>
- Ducka, A., Błaszczak, P., Zając, M., Mizera, A., d’Acapito, F., & Bochentyn, B. (2024). Limited dissolution of transition metals in the nanocrystalline cerium (IV) oxide. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.004>

- Durgasri, D. N., Vinodkumar, T., Lin, F., Alxneit, I., & Reddy, B. M. (2014). Gadolinium doped cerium oxide for soot oxidation: Influence of interfacial metal–support interactions. *Applied Surface Science*, *314*, 592–598. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.036>
- El-Habib, A., Addou, M., Aouni, A., Diani, M., Zimou, J., Bouachri, M., Brioual, B., Allah, R. F., Rossi, Z., & Jbilou, M. (2022). Oxygen vacancies and defects tailored microstructural, optical and electrochemical properties of Gd doped CeO₂ nanocrystalline thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *145*. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106631>
- Elliott, C. M., Caramori, S., & Bignozzi, C. A. (2005). Indium Tin Oxide Electrodes Modified with Tris(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) Iron(II) and the Catalytic Oxidation of Tris(4,4'-di-*tert* -butyl-2,2'-bipyridine) Cobalt(II). *Langmuir*, *21*(7), 3022–3027. <https://doi.org/10.1021/la047364f>
- EPA. (2024, November 13). *Monitoreo del aire, medición e investigación de emisiones*. Agencia de Protección Ambiental.
- EPA. (2025, March 13). *Investigación del aire*. Agencia de Protección Ambiental .
- Finlayson-Pitts, B., & Pitts, J. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*.
- Fuentes S, & Diaz G. (1998). *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Fondo de cultura económica.
- Ganduglia-Pirovano, M. V. (2015). ChemInform Abstract: The Non-innocent Role of Cerium Oxide in Heterogeneous Catalysis: A Theoretical Perspective. *ChemInform*, *46*(32). <https://doi.org/10.1002/chin.201532317>
- Godinho, M., de F. Gonçalves, R., Leite, E. R., Raubach, C. W., Carreño, N. L. V., Probst, L. F. D., Longo, E., & Fajardo, H. V. (2010). Gadolinium-doped cerium oxide nanorods: novel active catalysts for ethanol reforming. *Journal of Materials Science*, *45*(3), 593–598. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3932-7>
- Gonzalez-A, E., Rangel, R., Solís-García, A., Venezia, A. M., & Zepeda, T. A. (2020). FTIR investigation under reaction conditions during CO oxidation over Ru(x)-CeO₂ catalysts. *Molecular Catalysis*, *493*. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111086>
- Guo, M. Y., Liu, F., Tsui, J., Voskanyan, A. A., Ng, A. M. C., Djurišić, A. B., Chan, W. K., & Chan, K.-Y. (2015). Indium oxide cubes prepared by hydrothermal synthesis as catalysts for CO oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, *153*, 243–247. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.009>
- Habashi, F. (2013). Indium, Physical and Chemical Properties. In *Encyclopedia of Metalloproteins* (pp. 981–982). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_416
- Handbook Thermo Fisher Scientific. (2024). *Iridium (Ir) XPS Reference Table*. Thermo Fisher Scientific.
- Handbook Thermo Fisher Scientific. (2024). *Palladium (Pd) XPS Reference Table*. Thermo Fisher Scientific.

- Henderson, J. D., Pearson, L., Nie, H., & Biesinger, M. C. (2025). X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Indium and Indium-Containing Compounds. *Surface and Interface Analysis*, 57(1), 81–97. <https://doi.org/10.1002/sia.7356>
- Ikim, M. I., Gerasimov, G. N., Gromov, V. F., Ilegbusi, O. J., & Trakhtenberg, L. I. (2024a). Phase composition, conductivity, and sensor properties of cerium-doped indium oxide. *Nano Materials Science*, 6(2), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2023.09.001>
- Ikim, M. I., Gerasimov, G. N., Gromov, V. F., Ilegbusi, O. J., & Trakhtenberg, L. I. (2024b). Phase composition, conductivity, and sensor properties of cerium-doped indium oxide. *Nano Materials Science*, 6(2), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2023.09.001>
- Isik, M., Delice, S., & Gasanly, N. M. (2023). Temperature dependence of band gap of CeO₂ nanoparticle photocatalysts. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 150, 115712. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115712>
- Karimi, F., & Peppley, B. A. (2017). Metal Carbide and Oxide Supports for Iridium-Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts for Polymer-Electrolyte-Membrane Water Electrolysis. *Electrochimica Acta*, 246, 654–670. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.048>
- Kritsanaviparkporn, E., Baena-Moreno, F. M., & Reina, T. R. (2021). Catalytic Converters for Vehicle Exhaust: Fundamental Aspects and Technology Overview for Newcomers to the Field. *Chemistry*, 3(2), 630–646. <https://doi.org/10.3390/chemistry3020044>
- Li, Z., Xu, N., Zhang, Y., Liu, W., Wang, J., Ma, M., Fu, X., Hu, X., Xu, W., & Han, Z.-K. (2024). Unveiling the Structure of Oxygen Vacancies in Bulk Ceria and the Physical Mechanisms behind Their Formation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(22), 5868–5874. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.4c00889>
- Lu, Y., Thompson, C., Kunwar, D., Datye, A. K., & Karim, A. M. (2020). Origin of the High CO Oxidation Activity on CeO₂ Supported Pt Nanoparticles: Weaker Binding of CO or Facile Oxygen Transfer from the Support? *ChemCatChem*, 12(6), 1726–1733. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901848>
- Membrat, R., Vasseur, A., Martinez, A., Giordano, L., & Nuel, D. (2018). Phosphinous Acid Platinum Complex as Robust Catalyst for Oxidation: Comparison with Palladium and Mechanistic Investigations. *European Journal of Organic Chemistry*, 2018(39), 5427–5434. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801040>
- Miura-Stempel, E., Oregon, A., De Yoreo, J., Chen, C.-L., & Cossairt, B. (2024). CeO₂ Nanoparticle Doping as a Probe of Active Site Speciation in the Catalytic Hydrolysis of Organophosphates. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-m905h>
- Moqimzai, O. (2020). Factors of Global Warming and Its Effects on the Environment. *International Journal For Research in Applied Sciences and Biotechnology*, 7(6), 202–208. <https://doi.org/10.31033/ijrasb.7.6.30>
- Moulder, J. F., & Chastain, Jill. (1992). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.

- Naidi, S. N., Khan, F., Harunsani, M. H., Tan, A. L., Kim, Y.-M., & Khan, M. M. (2022). Effect of Zr doping on photoantioxidant and antibiofilm properties of CeO₂ NPs fabricated using aqueous leaf extract of *Pometia pinnata*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, *45*(2), 279–295. <https://doi.org/10.1007/s00449-021-02656-x>
- NOAA. (2024, July 2). *The Atmosphere*. National Oceanic and Atmospheric Administration of the United States.
- Oh, S. H., & Hoflund, G. B. (2006). Chemical state study of palladium powder and ceria-supported palladium during low-temperature CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry A*, *110*(24), 7609–7613. <https://doi.org/10.1021/jp060435u>
- OMS. (2024, October). *Ambient (outdoor) air pollution*. World Health Organization.
- Palma, V., Pietrosanto, A., Martino, M., Reverchon, E., & De Marco, I. (2017). Supercritical antisolvent process to produce cerium oxide nanoparticles as a support for high-activity platinum catalysts. *Chemical Engineering Transactions*.
- Rangel, R., González-A, E., Solís-García, A., Zepeda, T. A., Galván, D. H., Gómez-Cortés, A., & Díaz, G. (2022a). Pt and Ir supported on mixed Ce_{0.97}Ru_{0.03}O₂ oxide as low-temperature CO oxidation catalysts. *Catalysis Today*, *392–393*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.017>
- Rangel, R., González-A, E., Solís-García, A., Zepeda, T. A., Galván, D. H., Gómez-Cortés, A., & Díaz, G. (2022b). Pt and Ir supported on mixed Ce_{0.97}Ru_{0.03}O₂ oxide as low-temperature CO oxidation catalysts. *Catalysis Today*, *392–393*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.017>
- Rangel, R., Rangel-Arreola, K., Díaz, G., Bartolo-Pérez, P., & Quintana, P. (2019). Novel efficient {Pt, Ir}/Ce_{1-x}Ru_xO₂ catalysts for catalytic steam reforming of ethanol. *Applied Physics A*, *125*(8), 538. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2834-z>
- Robles-Lorite, L., Dorado-Vicente, R., Torres-Jiménez, E., Bombek, G., & Lešnik, L. (2023). Recent Advances in the Development of Automotive Catalytic Converters: A Systematic Review. *Energies*, *16*(18), 6425. <https://doi.org/10.3390/en16186425>
- Schlexer, P., Widmann, D., Behm, R. J., & Pacchioni, G. (2018). CO Oxidation on a Au/TiO₂ Nanoparticle Catalyst via the Au-Assisted Mars–van Krevelen Mechanism. *ACS Catalysis*, *8*(7), 6513–6525. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01751>
- Shi, G., Tano, T., Tryk, D. A., Iiyama, A., Uchida, M., Kuwauchi, Y., Masuda, A., & Kakinuma, K. (2022). Pt nanorods oriented on Gd-doped ceria polyhedra enable superior oxygen reduction catalysis for fuel cells. *Journal of Catalysis*, *407*, 300–311. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.02.009>
- Stefanakakis, D., & Ghanotakis, D. F. (2010). Synthesis and characterization of gadolinium nanostructured materials with potential applications in magnetic resonance imaging, neutron-capture therapy and targeted drug delivery. *Journal of Nanoparticle Research*, *12*(4), 1285–1297. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9848-y>

- Tawade, P. V., & Wasewar, K. L. (2023). Nanotechnology in biological science and engineering. In *Environmental Applications of Microbial Nanotechnology* (pp. 43–64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91744-5.00015-1>
- Thamilarasan, V., Jayamani, A., Manisankar, P., Kim, Y.-I., & Sengottuvelan, N. (2013). Green-emitting phosphorescent iridium(III) complex: Structural, photophysical and electrochemical properties. *Inorganica Chimica Acta*, *408*, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.08.005>
- Trovarelli, A. (2001). *Catalysis by Ceria and Related Materials* (Vol. 2).
- Vincent, J. L., & Crozier, P. A. (2021). Atomic level fluxional behavior and activity of CeO₂-supported Pt catalysts for CO oxidation. *Nature Communications*, *12*(1), 5789. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26047-8>
- Wagner, C. (1991). *The NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database*. NIST. United States department of Commerce.
- Wang, F., Xu, L., Yang, J., Zhang, J., Zhang, L., Li, H., Zhao, Y., Li, H. X., Wu, K., Xu, G. Q., & Chen, W. (2017). Enhanced catalytic performance of Ir catalysts supported on ceria-based solid solutions for methane dry reforming reaction. *Catalysis Today*, *281*, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.055>
- Wang, S., Zhu, J., Yang, J., Li, M., & Zhu, Y. (2023). Influence of LaCoO₃ perovskite oxides prepared by different method on the catalytic combustion of ethyl acetate in the presence of NO. *Applied Surface Science*, *623*, 157045. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157045>
- Younis, A., Chu, D., & Li, S. (2016). Cerium Oxide Nanostructures and their Applications. In *Functionalized Nanomaterials*. InTech. <https://doi.org/10.5772/65937>
- Zheng, Q., Farrauto, R., & Deeba, M. (2015). Part II: Oxidative Thermal Aging of Pd/Al₂O₃ and Pd/Ce_xO_y-ZrO₂ in Automotive Three Way Catalysts: The Effects of Fuel Shutoff and Attempted Fuel Rich Regeneration. *Catalysts*, *5*(4), 1797–1814. <https://doi.org/10.3390/catal5041797>
- Zhu, H., Qin, Z., Shan, W., Shen, W., & Wang, J. (2007). CO oxidation at low temperature over Pd supported on CeO₂-TiO₂ composite oxide. *Catalysis Today*, *126*(3–4), 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.012>

APÉNDICE A

Cálculos para la síntesis de los materiales

A continuación, se procederá a realizar los cálculos pertinentes para la síntesis de los compuestos. Estos cálculos comprenden la determinación exacta de las cantidades de cada reactivo necesario para obtener los catalizadores con la composición especificada.

En la Tabla A.1 se proporciona una lista detallada de las sales precursoras utilizadas en la síntesis de los materiales propuestos.

| Reactivo | CAS-Number | Peso molecular (g/mol) | Pureza (%) |
|--|-------------|------------------------|------------|
| Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O | 10294-41-4 | 434.23 | 99 |
| Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O | 19598-90-4 | 451.36 | 99.9 |
| CeC ₆ H ₉ O ₆ | 206996-60-3 | 317.25 | 99.9 |
| InC ₆ H ₉ O ₆ | 25114-58-3 | 291.96 | 99.99 |
| HOCH ₂ CH ₂ OH | 107-21-1 | 62.07 | 99.96 |
| C ₁₅ H ₂₁ IrO ₆ | 15635-87-7 | 489.54 | 97 |
| C ₄ H ₆ O ₄ Pd | 3375-31-3 | 224.51 | 97 |

A partir de la siguiente ecuación se realizan los cálculos correspondientes.

$$w_{precursor} = \left(\frac{w_{totales}}{PM_{material}} \right) \cdot \left(\frac{f}{n} \right) \cdot \left(\frac{PM_{sal\ precursora}}{p_{sal\ precursora}} \right)$$

Donde:

$w_{precursor}$: Gramos de precursor.

$w_{totales}$: Gramos a preparar.

$PM_{material}$: Peso molecular del material impurificado.

$PM_{sal\ precursora}$: Peso molecular de la sal precursora.

$p_{sal\ precursora}$: Pureza de la sal precursora.

f : fracción mol del reactivo impurificante.

n : Átomos del catión en el impurificante.

En la Tabla A.2 se presenta un resumen de los cálculos efectuados para la síntesis de 3 gramos de material, detallando las cantidades específicas de cada reactivo, para los debidos elementos impurificantes y sus respectivos porcentajes de impurificación (3 y 5% atómico con respecto al catión).

| Tabla A.2. Resumen de los cálculos estequiométricos para la reacción. | |
|--|-----------------|
| Impurificación Gd 3% | |
| <i>Precursor</i> | <i>Cantidad</i> |
| $w_{Ce(NO_3)_3}$ | 7.394 g |
| $w_{Gd(NO_3)_3}$ | 0.236 g |
| $V_{HOCH_2CH_2OH}$ | 1.116 mL |
| Impurificación Gd 5% | |
| <i>Precursor</i> | <i>Cantidad</i> |
| $w_{Ce(NO_3)_3}$ | 7.227 g |
| $w_{Gd(NO_3)_3}$ | 0.392 g |
| $V_{HOCH_2CH_2OH}$ | 1.164 mL |
| Impurificación In 3% | |
| <i>Precursor</i> | <i>Cantidad</i> |
| $w_{CeC_6H_9O_6}$ | 5.393 g |
| $w_{GdC_6H_9O_6}$ | 0.153 g |
| $V_{HOCH_2CH_2OH}$ | 1.175 mL |
| Impurificación In 5% | |
| <i>Precursor</i> | <i>Cantidad</i> |
| $w_{CeC_6H_9O_6}$ | 5.297 g |
| $w_{GdC_6H_9O_6}$ | 0.256 g |
| $V_{HOCH_2CH_2OH}$ | 1.178 mL |

Para la impregnación húmeda incipiente se utilizó la siguiente ecuación.

$$w_{precursor} = \left(\frac{w_{totales} \cdot r}{PM_M} \right) \cdot \left(\frac{PM_{sal\ precursora}}{p_{sal\ precursora}} \right)$$

Donde:

$w_{precursor}$: Gramos de precursor.

$w_{totales}$: Gramos a preparar.

PM_M : Peso molecular del metal Pd o Ir.

$PM_{sal\ precursora}$: Peso molecular de la sal precursora.

$p_{sal\ precursora}$: Pureza de la sal precursora.

r : Porcentaje de impregnación (1%).

Como resultado de este cálculo, obtenemos los siguientes valores que serán los mismos para todos los casos, ya que en todos los compuestos se aplicó el mismo porcentaje de impregnación.

$$w_{C_{15}H_{21}IrO_6} = 0.0263 \text{ g} \quad w_{C_4H_6O_4Pd} = 0.0218 \text{ g}$$

APÉNDICE B

Cálculo del límite de solubilidad

B.1. Cálculo de la fracción de empaquetamiento

Para determinar el número de átomos en la celda unitaria, debemos considerar que, en la estructura FCC, hay 4 átomos de cerio por celda unitaria (1/8 de un átomo en cada uno de los 8 vértices y 1/2 de un átomo en cada una de las 6 caras). El CeO₂ tiene la estructura FCC, con átomos de oxígeno en posiciones tetraédricas, dando un total de 8 átomos de oxígeno por celda unitaria.

En la estructura del CeO₂

Hay 4 iones Ce⁴⁺ por celda unitaria.

Hay 8 iones O²⁻ por celda unitaria.

Donde los radios atómicos son los siguientes

Radio atómico del cerio (r_{Ce}): 0.181 nm

Radio atómico del oxígeno (r_O): 0.073 nm

Parámetro de red (a): 0.5425 nm

Para el cálculo del volumen de la celda tenemos que

El volumen de un átomo de cerio es

$$V_{Ce} = \frac{4}{3}\pi r_{Ce}^3 = \frac{4}{3}\pi(0.181)^3 = 0.0249 \text{ nm}^3$$

El volumen de un átomo de oxígeno es

$$V_O = \frac{4}{3}\pi r_O^3 = \frac{4}{3}\pi(0.073)^3 = 0.00163 \text{ nm}^3$$

El volumen total ocupado por los átomos es

$$V_{ocupado} = 4V_{Ce} + 8V_O = 4(0.0249 \text{ nm}^3) + 8(0.00163 \text{ nm}^3) = 0.1129 \text{ nm}^3$$

El volumen de la celda unitaria es

$$V = a^3 = (0.5425 \text{ nm})^3 = 0.1597 \text{ nm}^3$$

La fracción de empaquetamiento es

$$\text{fraccion de empaquetamiento} = \frac{V_{ocupado}}{V_{celda}} = \frac{0.1129 \text{ nm}^3}{0.1597 \text{ nm}^3} = 0.7069$$

Por lo tanto, la fracción de empaquetamiento del óxido de cerio (CeO₂) es aproximadamente 0.7069. Esto significa que el 70.7% del volumen de la celda unitaria está ocupado por los átomos de cerio y oxígeno, mientras que el resto es espacio vacío. Con esto podemos deducir que teóricamente, 29.3 % es el máximo volumen disponible para efectuar un proceso de impurificación en la estructura del óxido de cerio.

B.2. Cálculo de los espacios octaédricos en el CeO₂

La distancia entre los átomos de cerio en una dirección es $a=0.5425$ nm, donde el espacio octaédrico se encuentra en la posición central del cubo unitario. Para realizar este cálculo, primero, consideramos la distancia diagonal en el plano que atraviesa el centro del cubo unitario (diagonal de la cara), a esta longitud la llamaremos A. Figura E.1. a).

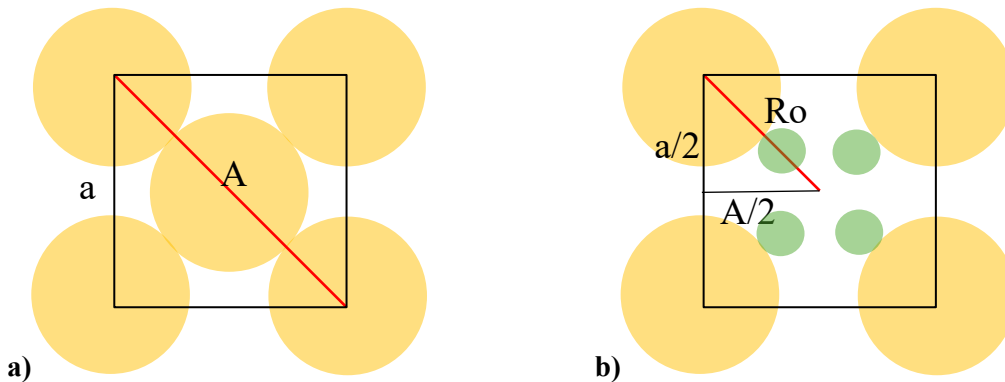


Figura B.1. Ejemplificación del cálculo de los espacios octaédricos

$$A^2 = a^2 + a^2$$

$$A = \sqrt{a^2 + a^2}$$

$$A = \sqrt{2a^2}$$

$$A = \sqrt{2(0.5425 \text{ nm})^2} = 0.7672 \text{ nm}$$

Luego, consideramos que el radio de un espacio octaédrico (R_o) es la distancia entre el centro del cubo y uno de sus vértices, restando el radio del cerio ($r_{ce}=0.181$ nm) y el diámetro del oxígeno ($r_o=0.073$ nm) (Figura E.1.b).

$$R_o^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2$$

$$R_o = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2}$$

$$R_o = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2} - r_{ce} - 2r_o$$

$$R_o = \sqrt{\left(\frac{0.5425 \text{ nm}}{2}\right)^2 + \left(\frac{0.7672 \text{ nm}}{2}\right)^2} - 0.181 \text{ nm} - 2(0.073 \text{ nm}) = 0.1428 \text{ nm}$$

El tamaño del espacio octaédrico en el óxido de cerio con un parámetro de celda de 0.5425 nm es de aproximadamente 0.1428 nm.

Para determinar si los átomos de los elementos impurificantes pueden ocupar el espacio octaédrico del CeO₂, debemos comparar el radio iónico con el tamaño del espacio octaédrico calculado previamente.

El radio iónico del indio (In³⁺) es de 0.081 nm.

$$0.1428 \text{ nm} > 0.081 \text{ nm}$$

El radio iónico del gadolinio (Gd³⁺) es de 0.105 nm.

$$0.1428 \text{ nm} > 0.105 \text{ nm}$$

Dado que el radio iónico de ambos elementos es menor que el radio del espacio octaédrico se deduce que ambos elementos impurificantes podrían formar parte de la estructura de CeO₂.

NOTA: El radio atómico se refiere al tamaño del átomo neutro en una molécula o sólido, mientras que el radio iónico se refiere al tamaño del ion en una red cristalina, que puede diferir del radio atómico debido a las interacciones electrónicas.

APÉNDICE C

Cartas cristalográficas.

Las cartas cristalográficas fueron tomadas de la fuente PCPDFWIN 2015.

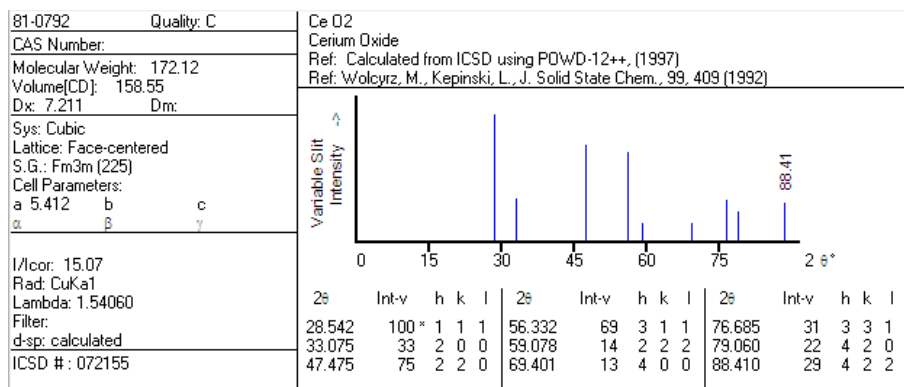


Figura C.1. Carta cristalográfica del CeO₂

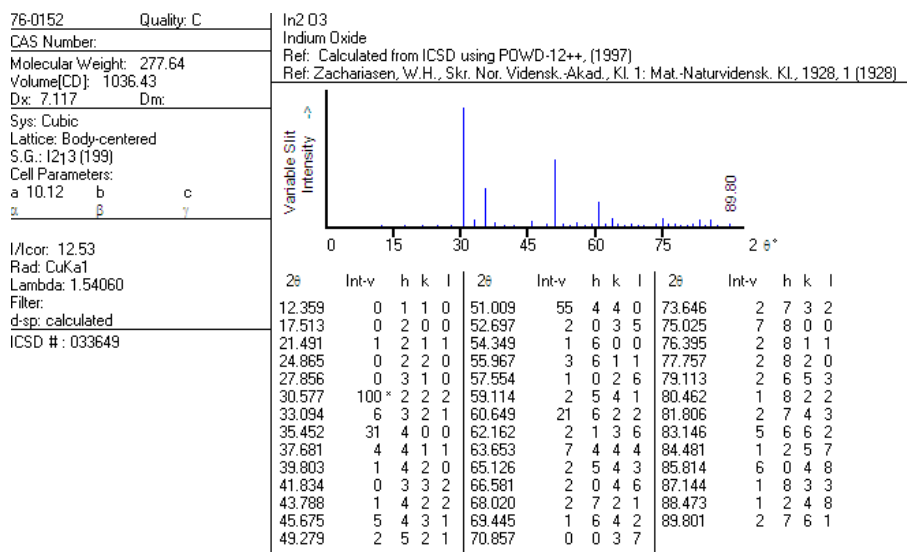


Figura C.2. Carta cristalográfica del In₂O₃

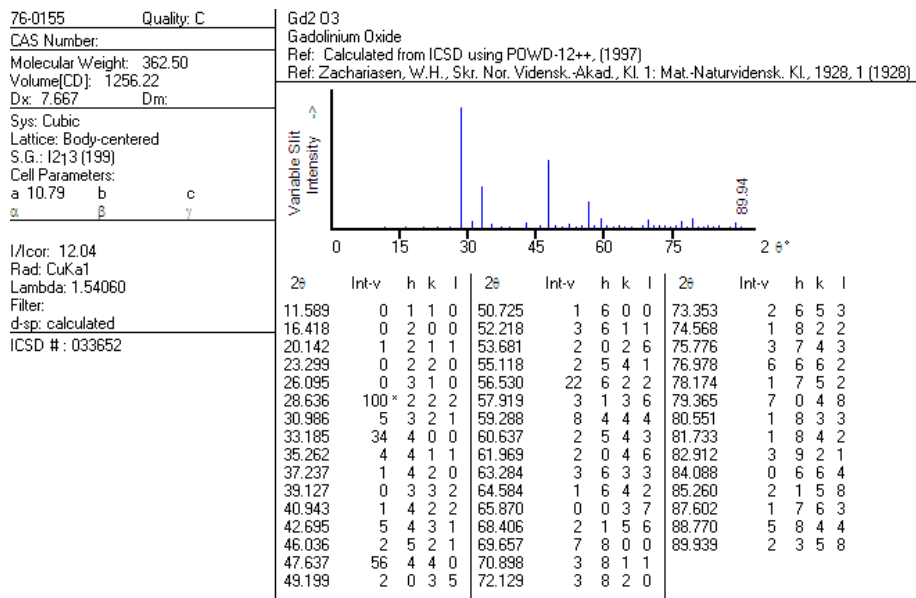


Figura C.3. Carta cristalográfica del Gd₂O₃

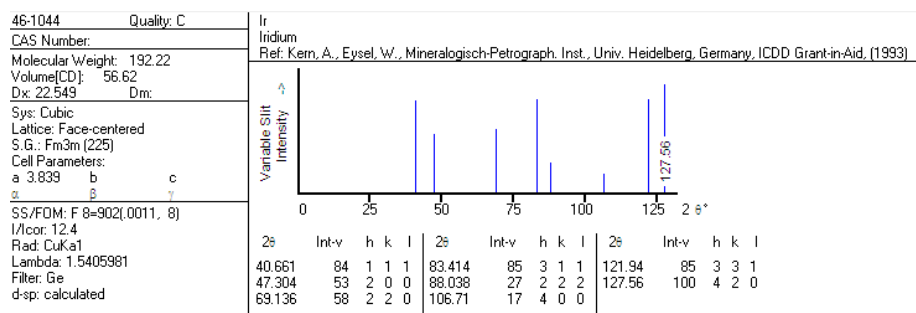


Figura C.4. Carta cristalográfica del Ir

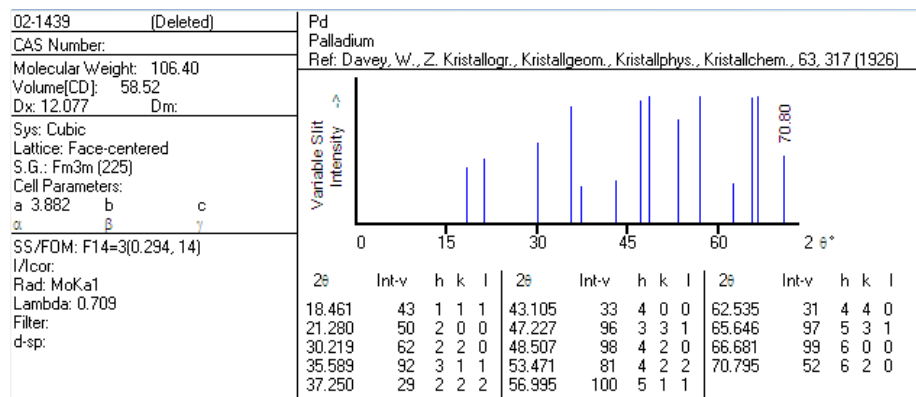


Figura C.5. Carta cristalográfica del Pd

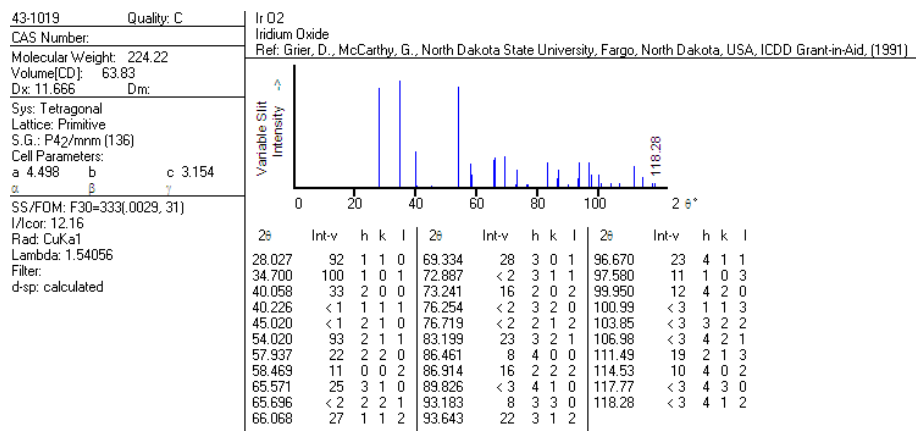


Figura C.6. Carta cristalográfica del IrO₂

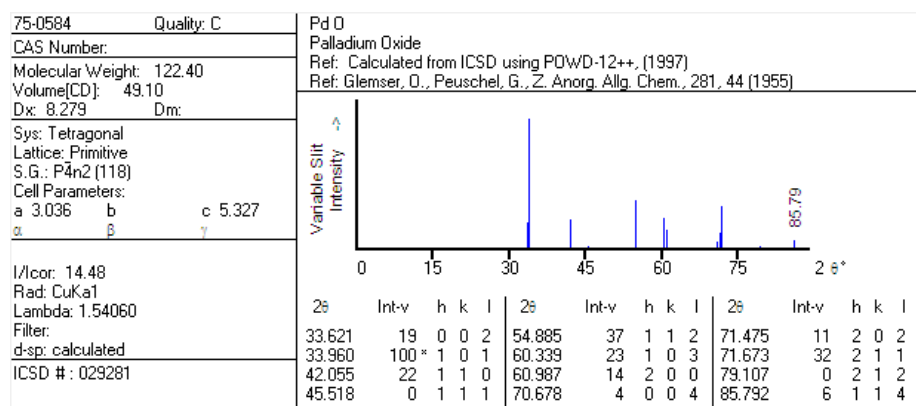


Figura C.7. Carta cristalográfica del PdO₂

APÉNDICE D

Cálculo del parámetro de red del óxido de cerio impurificado ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{M}=\text{In, Gd}$).

A continuación, se presentan los cálculos para el parámetro de red para los compuestos impurificados y los de la fase activa, y se realizará un análisis con relación al compuesto base óxido de cerio obtenido por el mismo método de síntesis.

El parámetro de red se puede calcular utilizando los datos de difracción de rayos X, específicamente los ángulos de difracción y los planos cristalográficos correspondientes. Para el CeO_2 , que cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), la relación entre el parámetro de red a y los picos de difracción se calcula con la ecuación de Bragg y la geometría de la red cristalina cúbica.

La ecuación de Bragg se expresa como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

n : es el orden de difracción (generalmente $n=1$).

λ : es la longitud de onda del rayo X ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ para el Cu $K\alpha$).

d : es la distancia interplanar.

θ : es el ángulo de difracción.

Para una estructura cúbica centrada en las caras, la distancia interplaca d está relacionada con el parámetro de red a y los índices de Miller (h, k, l) mediante la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Podemos combinar la ecuación de Bragg y la relación de d para obtener a :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Cálculo para el compuesto $\text{Ce}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}_2$

Tenemos un pico de difracción con un ángulo $2\theta=56.248^\circ$ correspondiente al plano (3 1 1).

$$\theta = \frac{2\theta}{2} = \frac{56.248^\circ}{2} = 28.124^\circ$$

Se utiliza la longitud de onda del Cu $K\alpha$ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, la cual corresponde al cátodo de cobre empleado para emitir los rayos X

Los índices de Miller para el pico (3 1 1) son $h=3, k=1, l=1$.

Entonces, $h^2+k^2+l^2=(3)^2+(1)^2+(1)^2=11$

Sustituir estos valores en la ecuación:

$$a = \frac{1.5406 \text{ \AA.}}{2 \sin (28.124^\circ)} \sqrt{11} = 5.420 \text{ \AA.}$$

El parámetro de red a , correspondiente al plano cristalográfico (3 1 1) del $\text{Ce}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}_2$ calculado para el pico de difracción en el valor $2\theta=56.248^\circ$ es de 5.440 Å.

APÉNDICE E

Cálculo del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer

Los defectos de tamaño de cristalito y las microdeformaciones sobre la intensidad integral se pueden expresar matemáticamente por medio de la ecuación de Scherrer.

$$w = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Donde:

w: es el tamaño promedio de cristal.

K: es el factor de forma del cristal (0.94)

λ : es la longitud de onda de la radiación utilizada (Radiación $K\alpha$ del cobre $\lambda_{Cu}=0.154$ nm)

θ : es la posición del pico de difracción más representativo (Recordar que θ sería la mitad del valor 2θ que se lee en el eje x.

B: es la anchura total a la mitad del pico máximo (FWHM) en radianes.

Para convertir el valor de B de grados a radianes

$$B = \frac{FWHM * \pi}{180}$$

Sustituyendo los valores

$$w = \frac{(0.94)(0.154 \text{ nm})}{B\cos\theta}$$

La metodología para determinar el tamaño de cristal sugiere localizar primero el pico más representativo, corresponde al plano (1 1 1). Sin embargo, al tratarse de un compuesto impurificado, es más adecuado utilizar los valores correspondientes al plano (3 1 1).

A continuación, desarrollaremos el cálculo para el compuesto $Ce_{0.97}In_{0.03}O_2$ a manera de ejemplo. Lo primero será localizar la máxima intensidad de la reflexión que hemos seleccionado con ayuda de la herramienta Data Reader dentro del programa Origin.

Las coordenadas de dicho punto son:

$$Q = (56.248, 5.286)$$

Por lo tanto, el ángulo θ será

$$\theta = \frac{2\theta}{2} = \frac{56.248}{2} = 28.177$$

Para determinar el punto medio se utilizará la coordenada de intensidad

$$\text{Punto medio} = \frac{5.286}{2} = 2.643$$

El siguiente paso es medir el ancho de la reflexión elegida, a la mitad de la altura de dicho pico conocido como (FWHM) expresado en radianes. Este punto se puede localizar en la gráfica con ayuda de la herramienta Screen Reader. Las coordenadas de los dos puntos localizados son las siguientes:

$$P_1(55.391, 2.663) \quad P_2(57.142, 2.663)$$

El FWHM será igual a la resta de los dos ángulos localizados.

$$FWHM = 2\theta_2 - 2\theta_1 = 57.142 - 55.391 = 1.750$$

El valor de 1.750 está dado en grados, para convertirlo a radianes realizaremos el siguiente calculo.

$$B = \frac{FWHM \cdot \pi}{180} = \frac{1.750\pi}{180} = 0.0306$$

Ahora mediante la ecuación de Scherrer obtendremos el tamaño de cristal.

$$w = \frac{(0.94)(0.154 \text{ nm})}{0.0306 \cos(28.124^\circ)} = 5.373 \text{ nm}$$

Con base al plano cristalográfico (3 1 1), se obtuvo un tamaño de cristal de 5.373 nm para el compuesto $\text{Ce}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}_2$.

APÉNDICE F

Diagramas de referencia para espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Diagramas de XPS tomadas del manual "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Este manual se utiliza como referencia para la identificación e interpretación de datos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

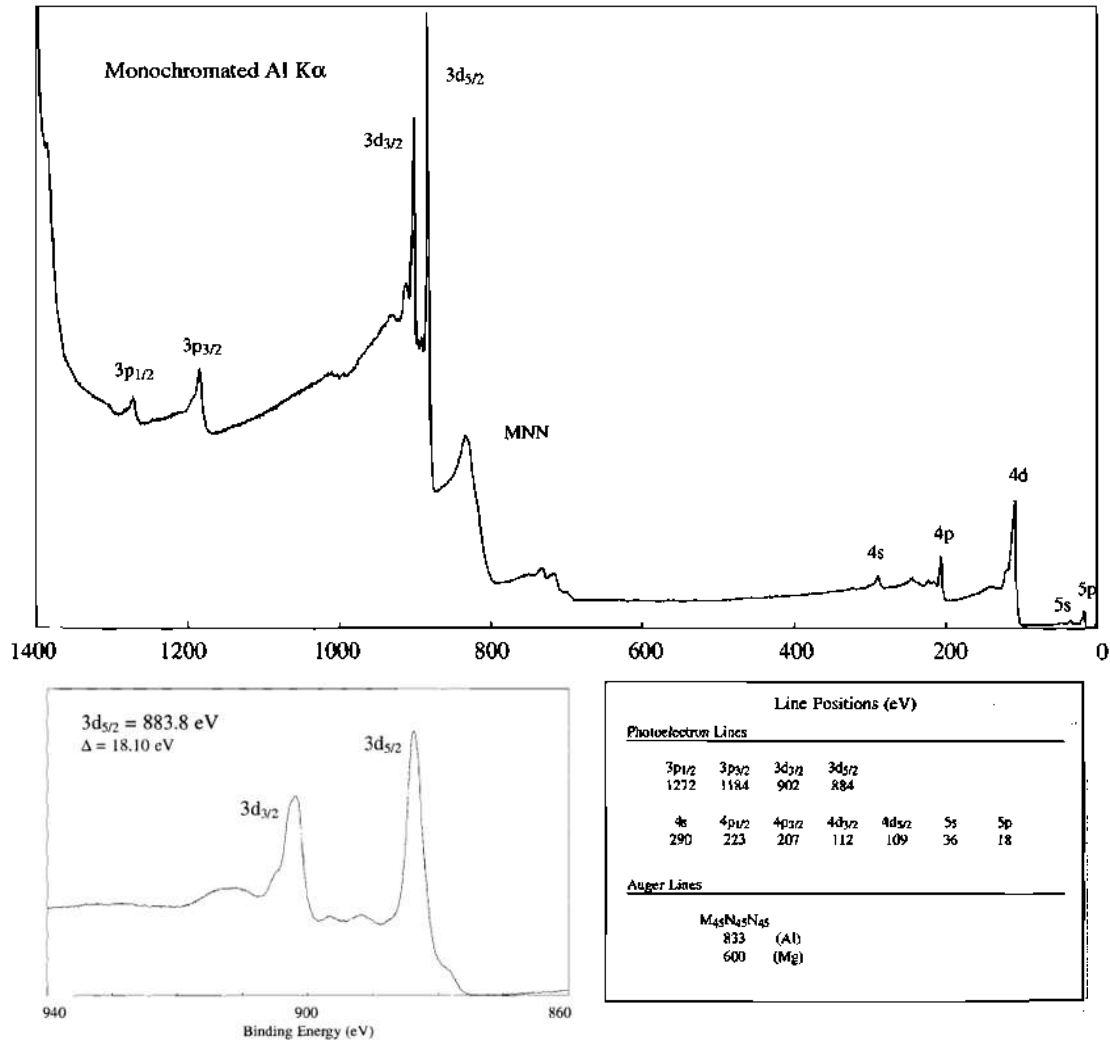


Figura F.1. Espectro XPS para el cerio

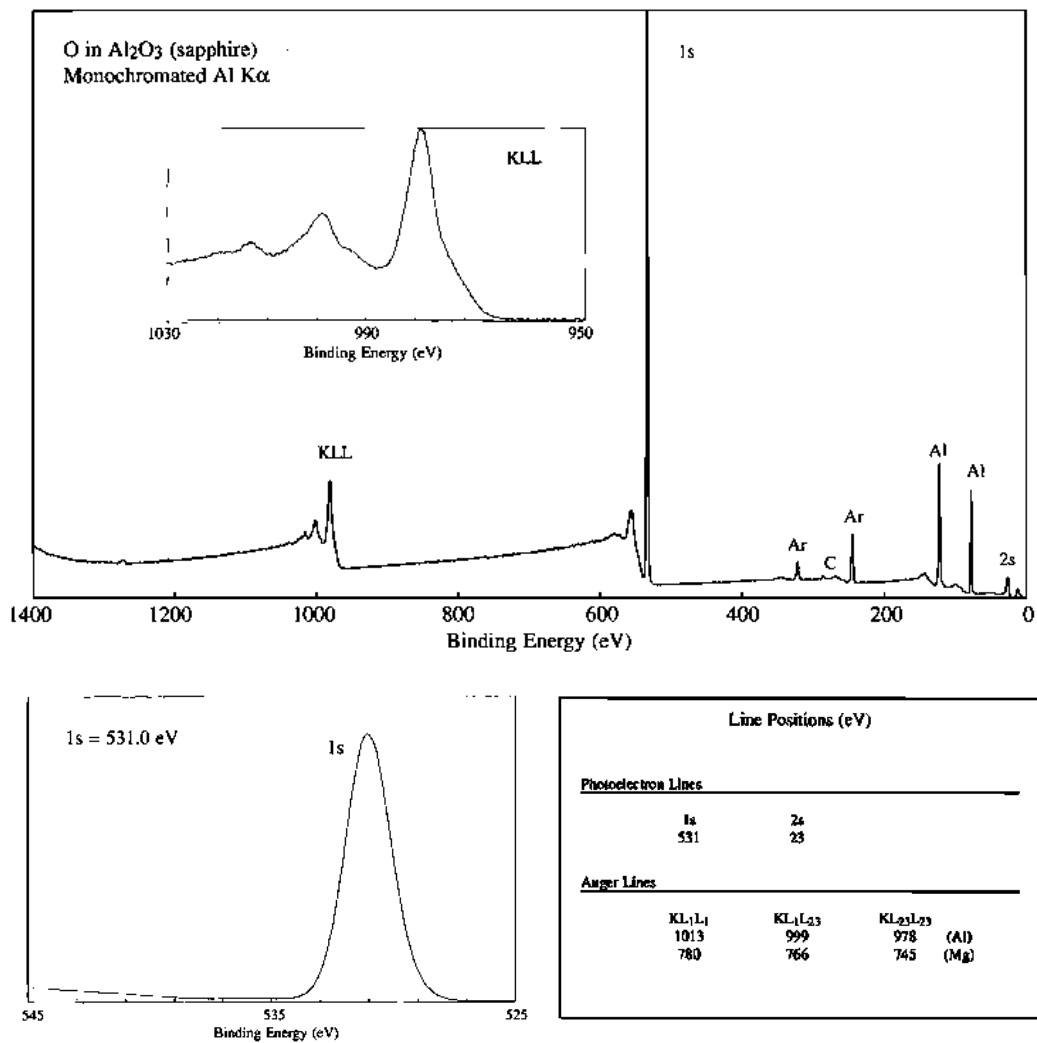


Figura F.2. Espectro XPS para el oxígeno

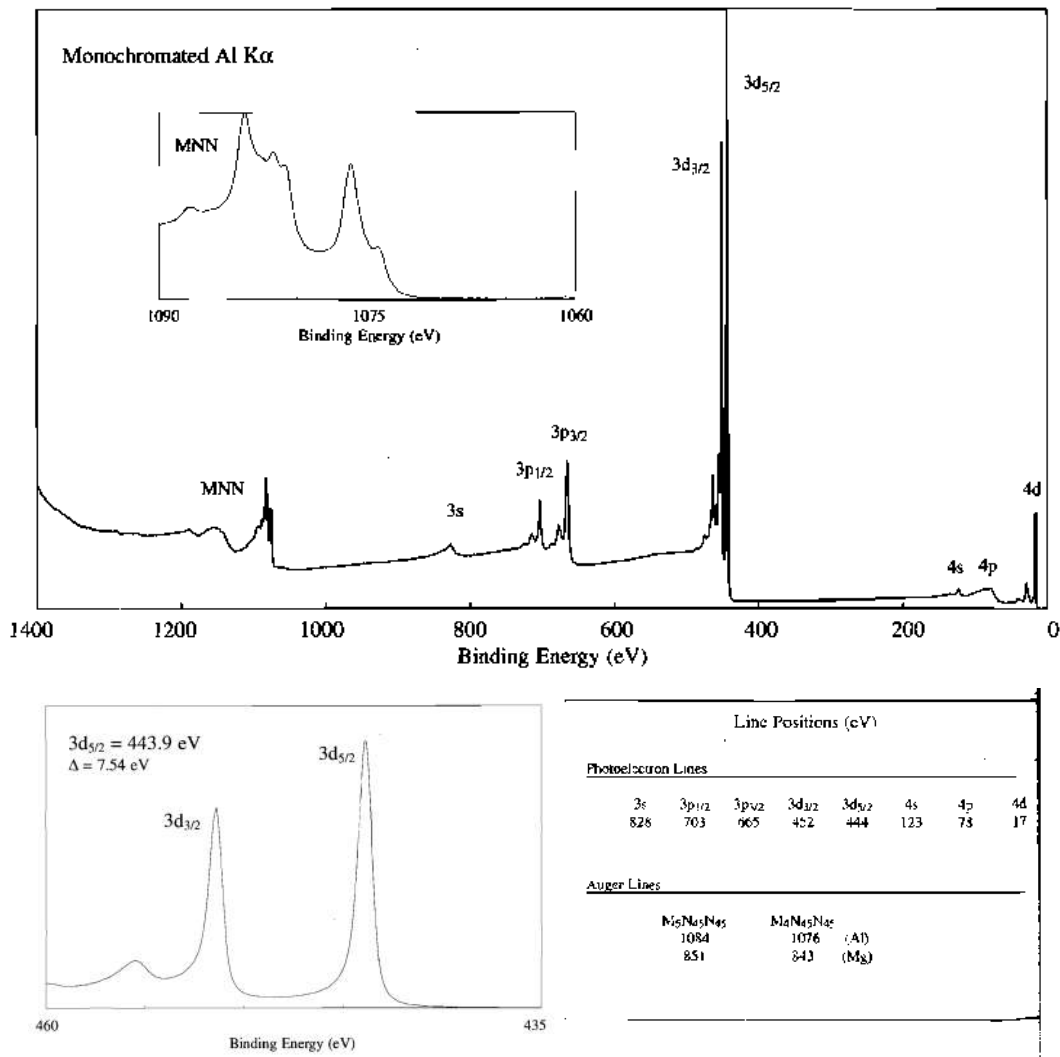


Figura F.3. Espectro XPS para el indio

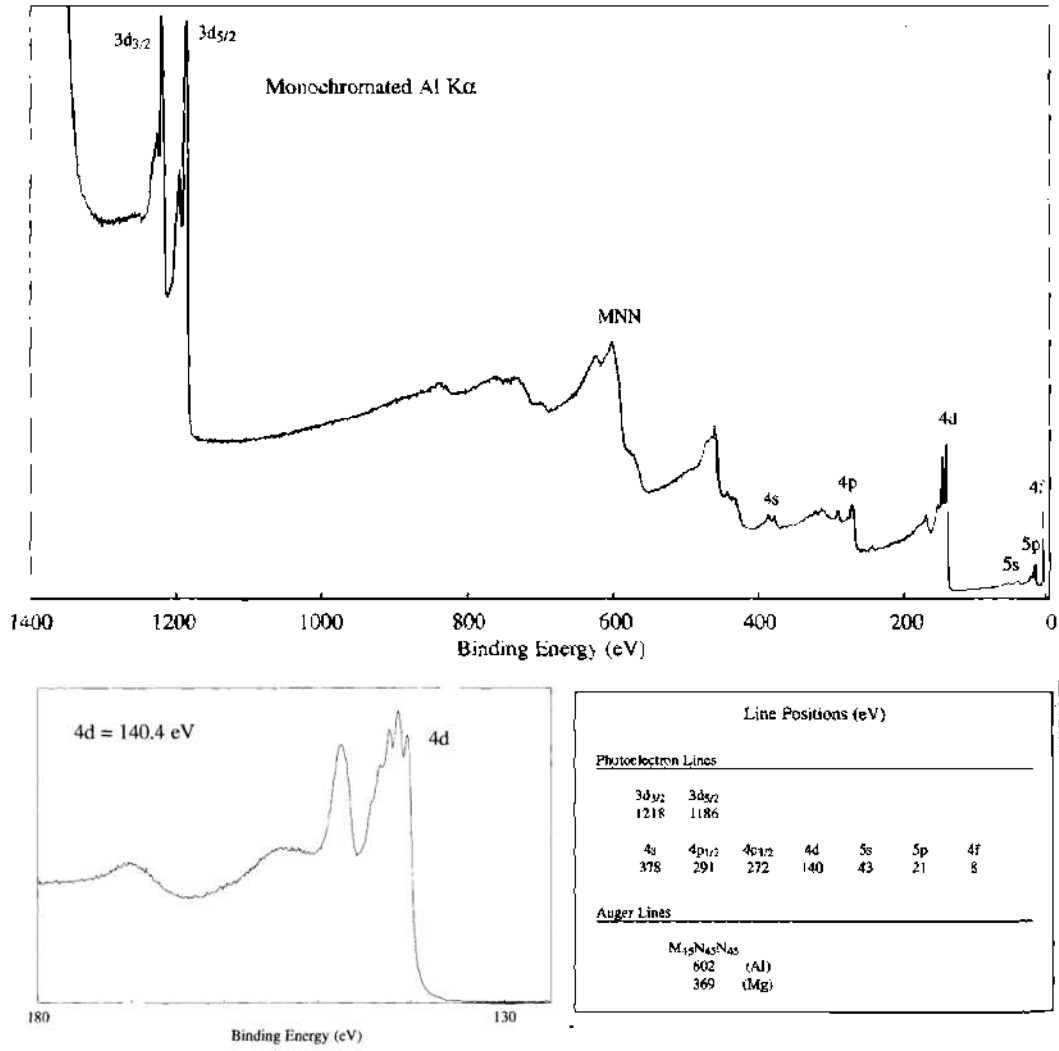


Figura F.4. Espectro XPS para el gadolinio

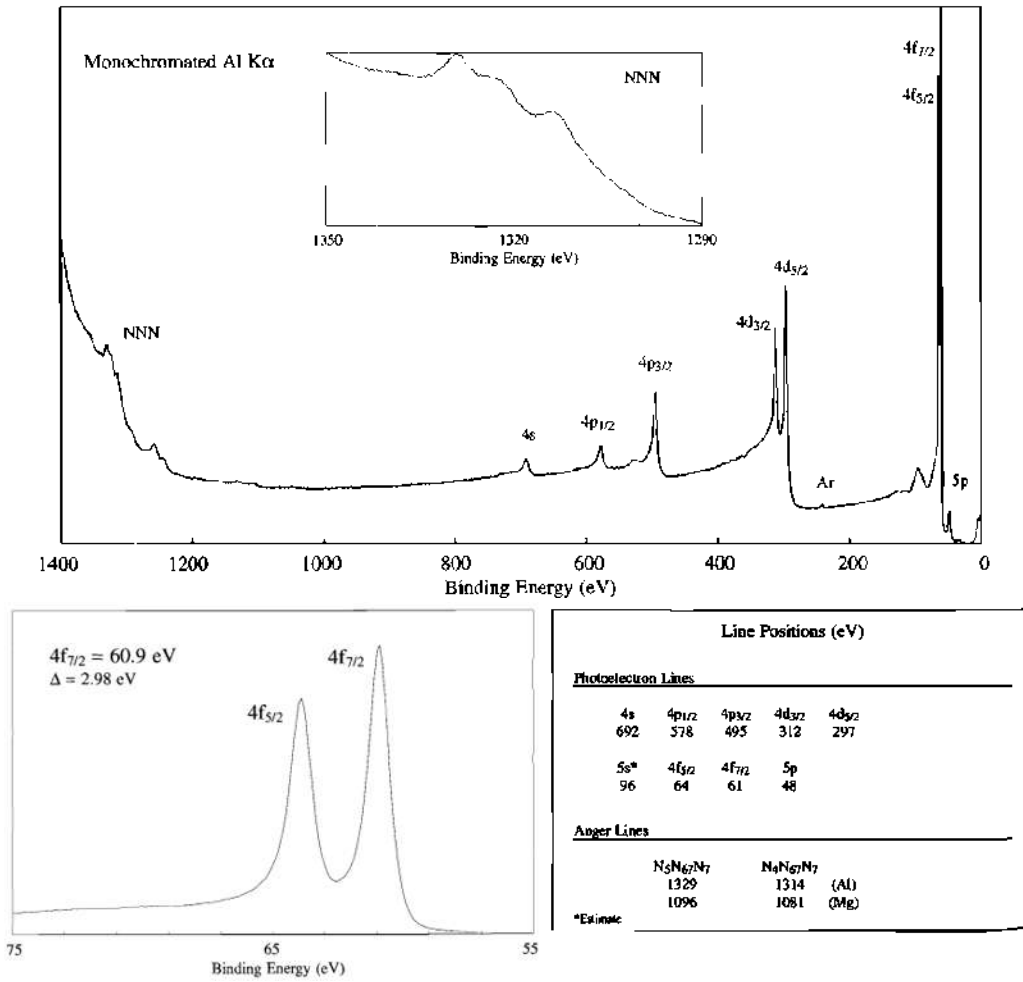


Figura F.5. Espectro XPS para el iridio

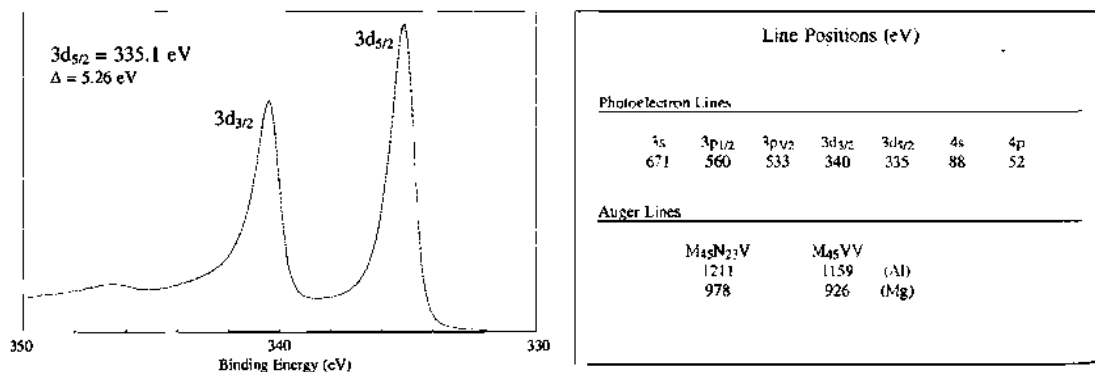
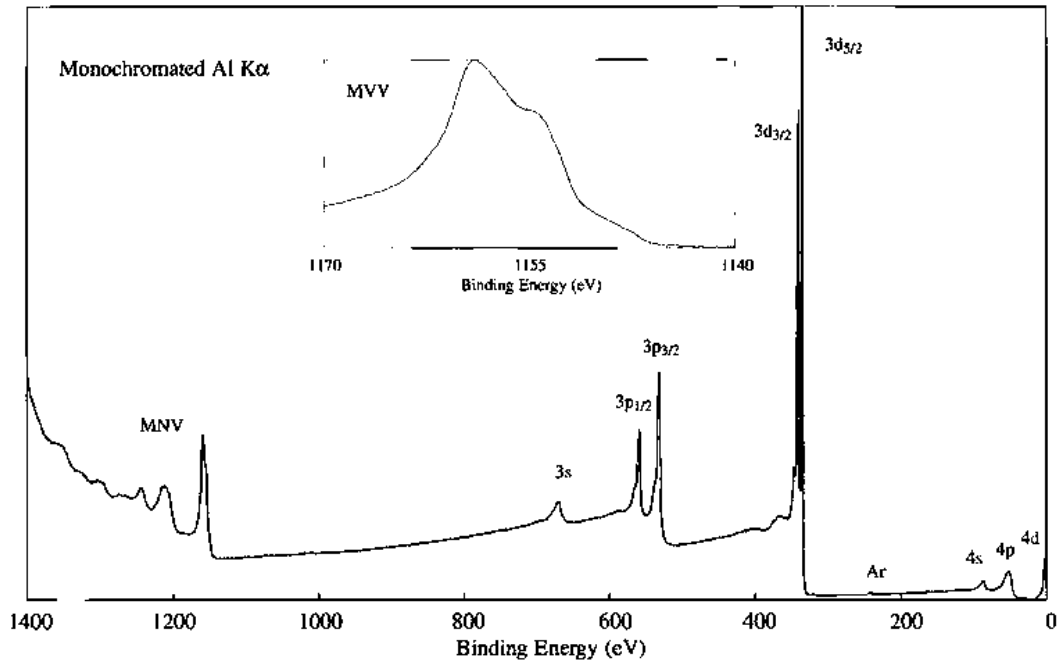


Figura F.6. Espectro XPS para el paladio

APÉNDICE G

Deconvoluciones de los elementos en XPS.

Ventanas de alta resolución para cada uno de los elementos de las diferentes muestras.

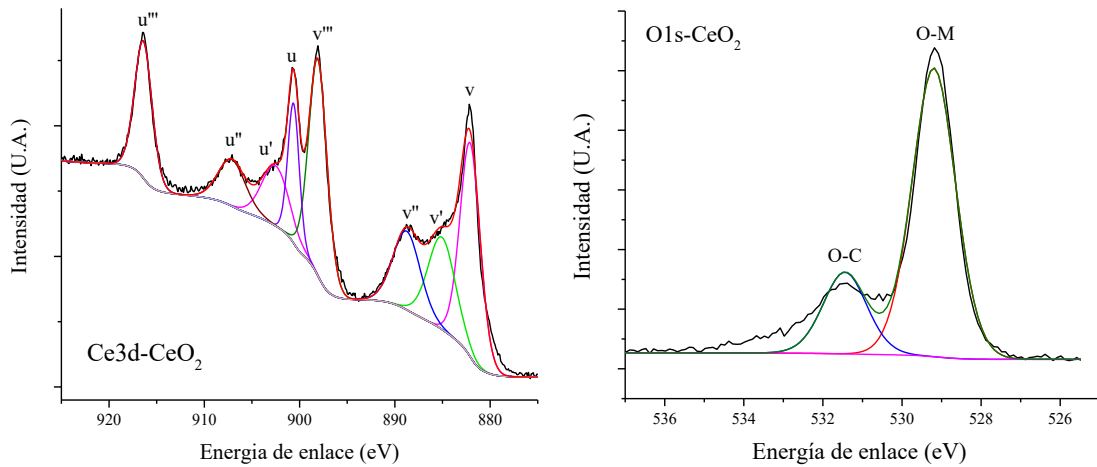


Figura G.1. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el CeO₂.

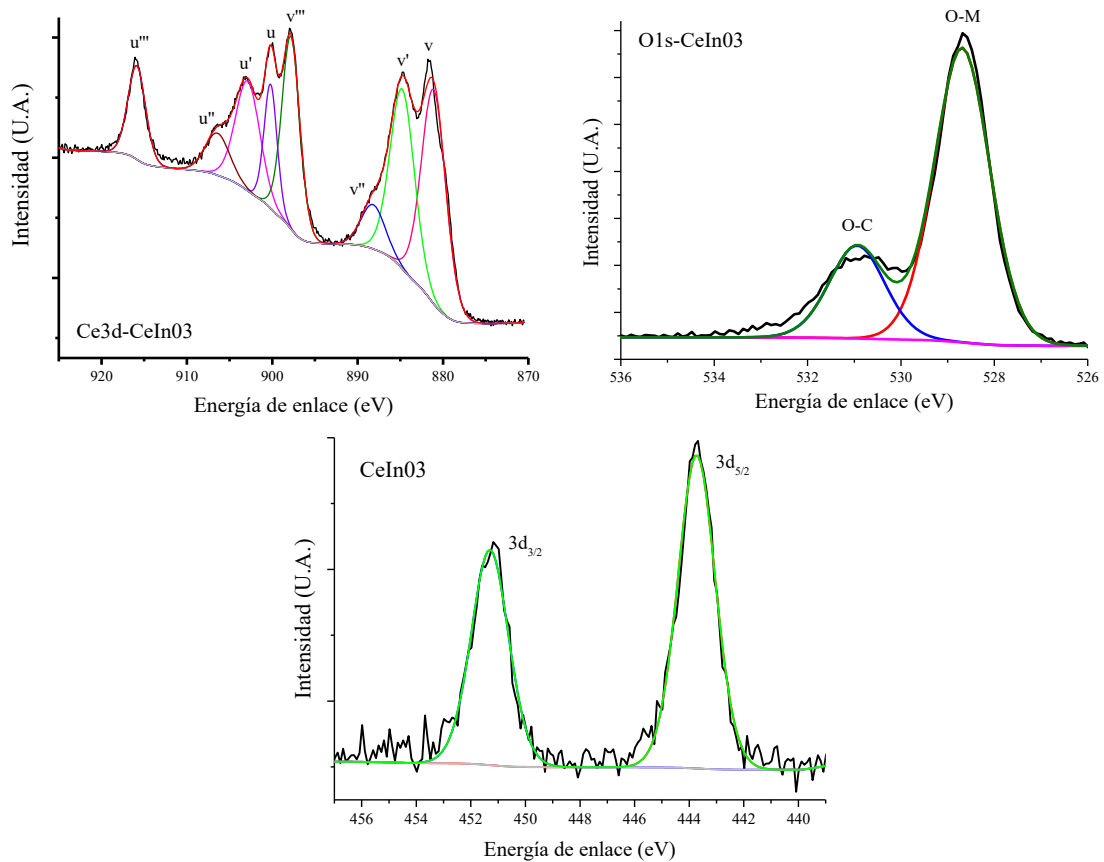


Figura G.2. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el CeIn₃.

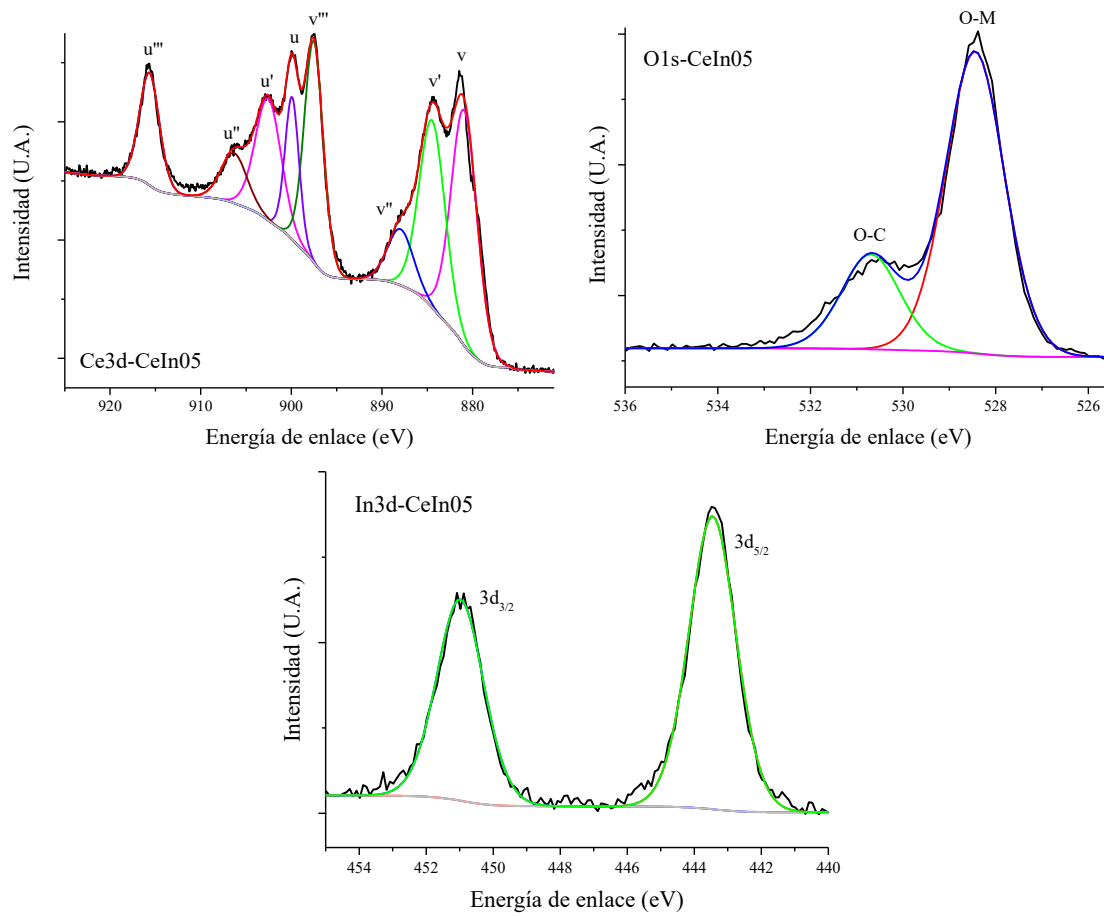


Figura G.3. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el CeIn₀₅

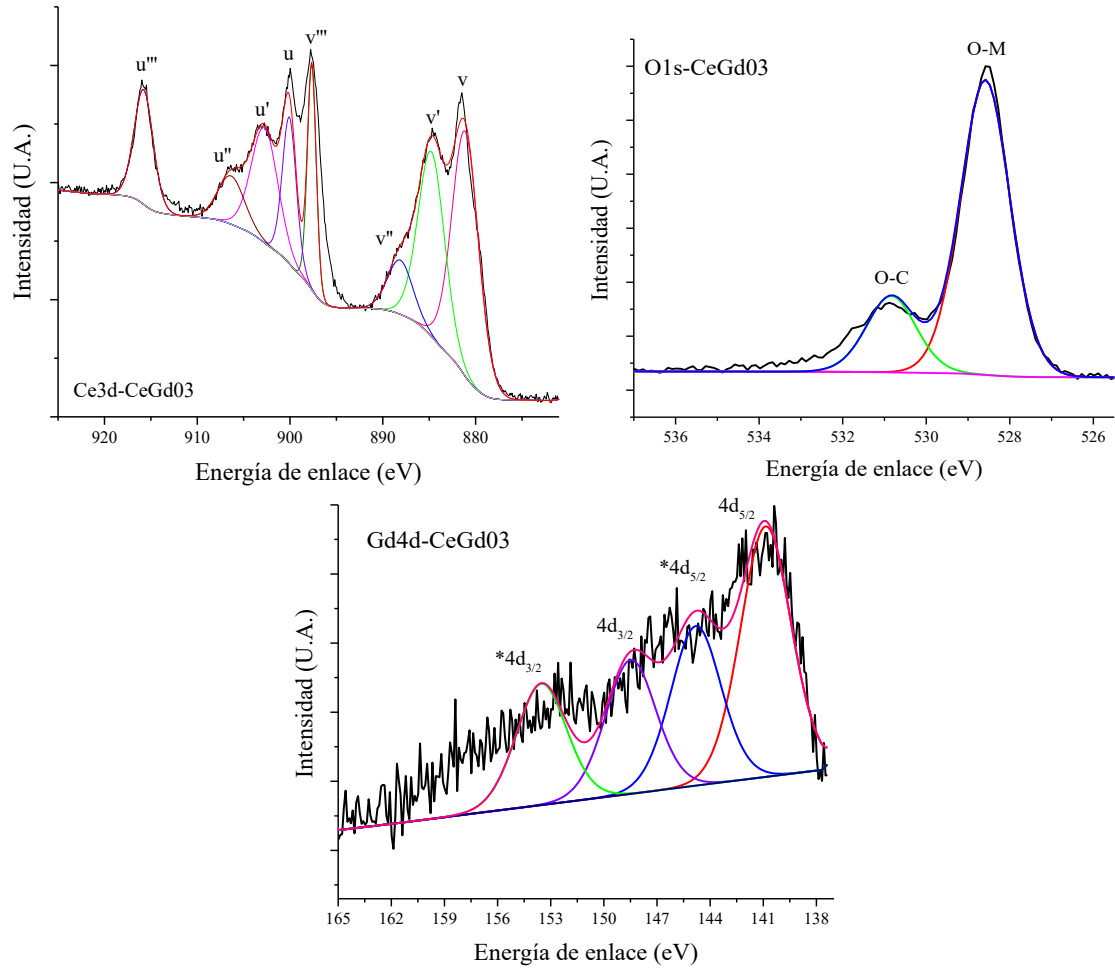


Figura G.4. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el CeGd03

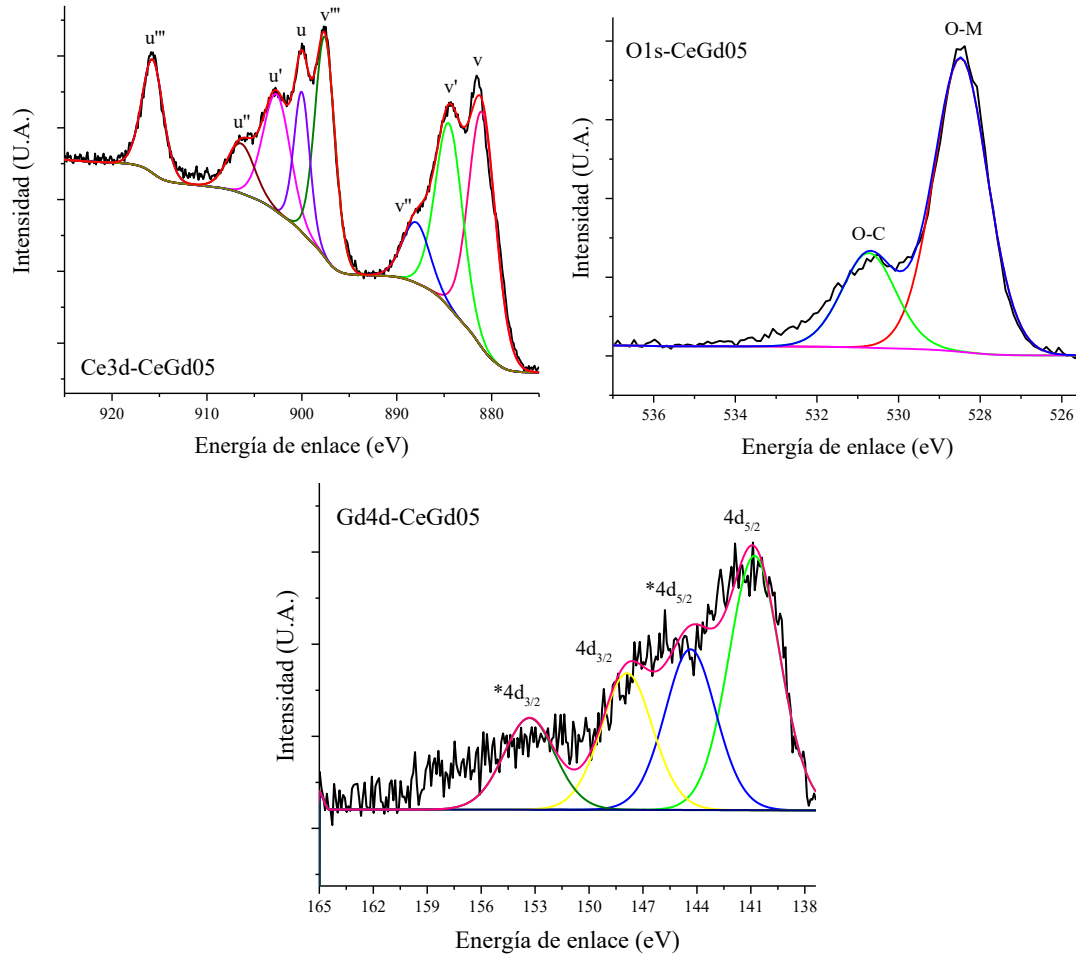


Figura G.5. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el CeGd05

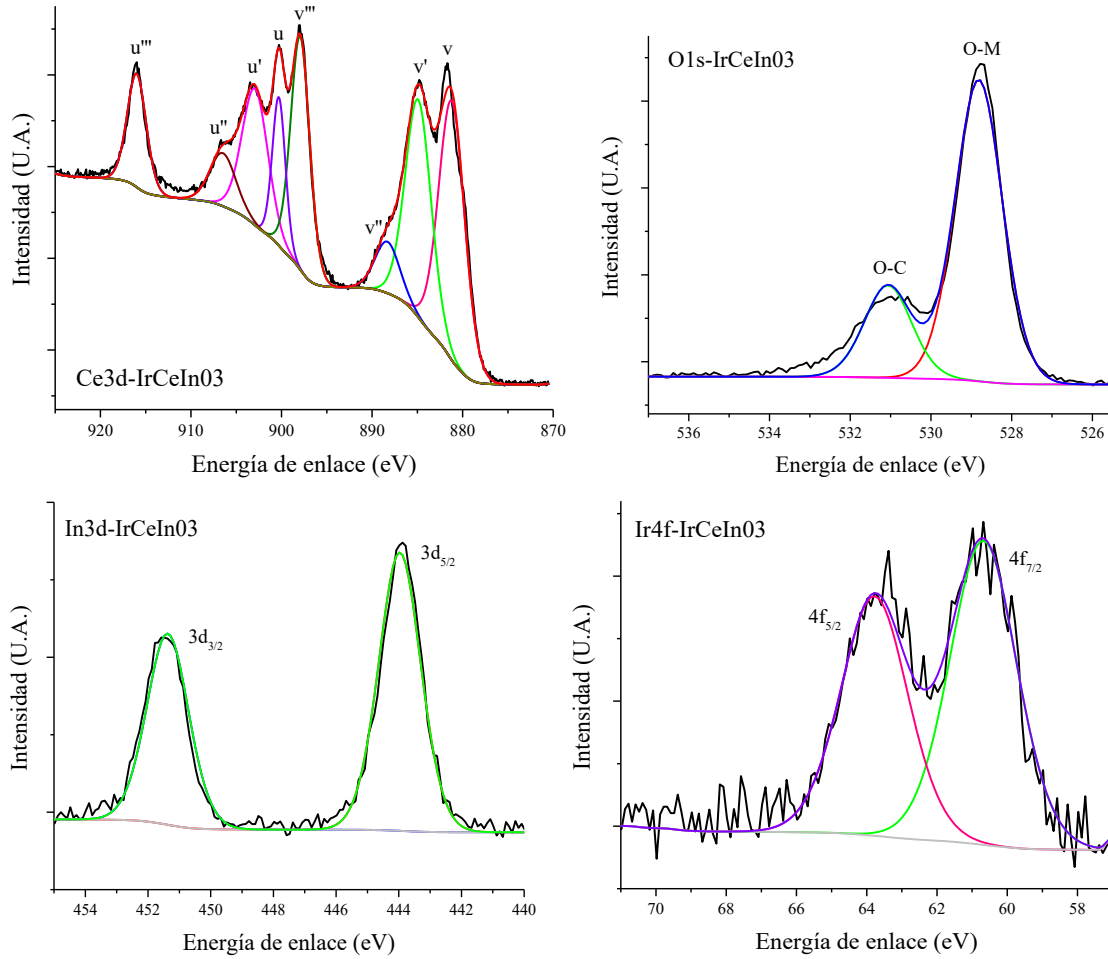


Figura G.6. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el IrCeIn₀₃

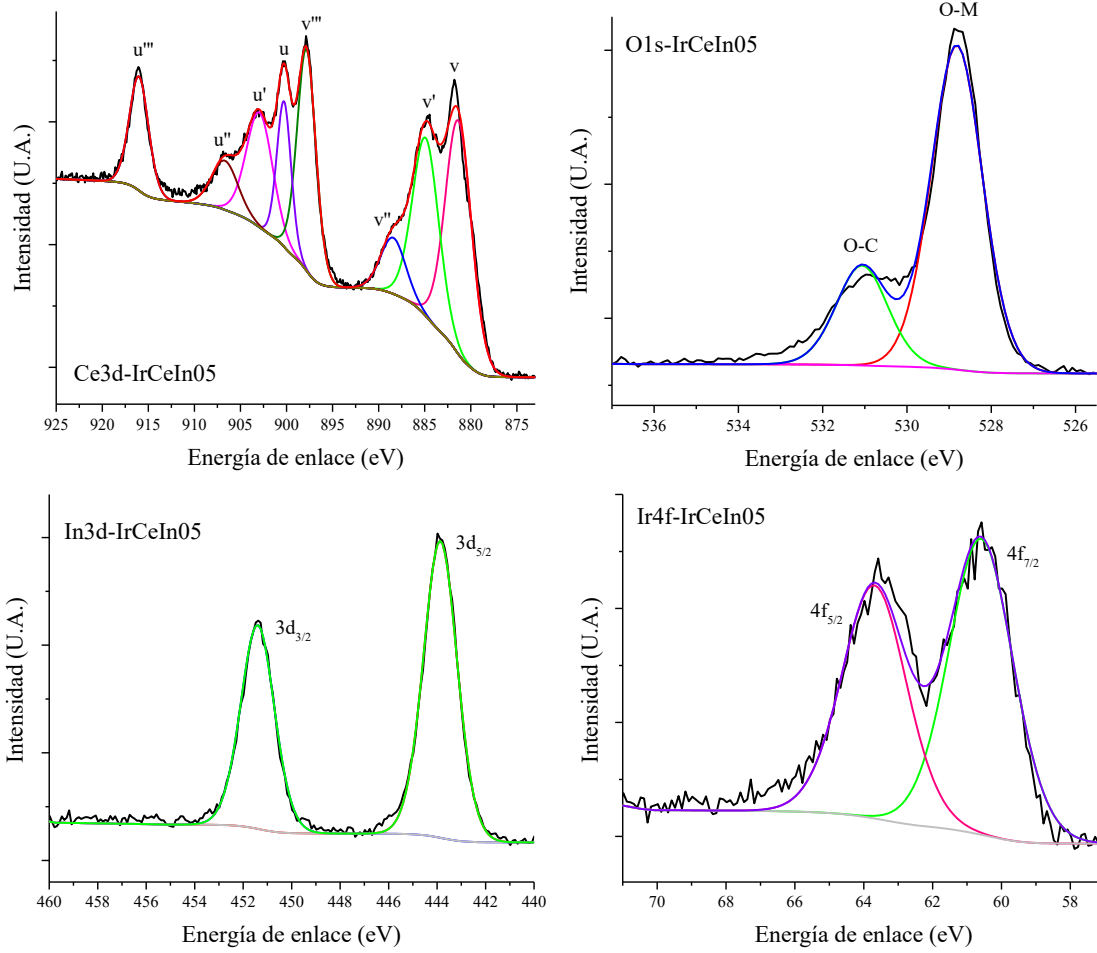


Figura G.7. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el IrCeIn05

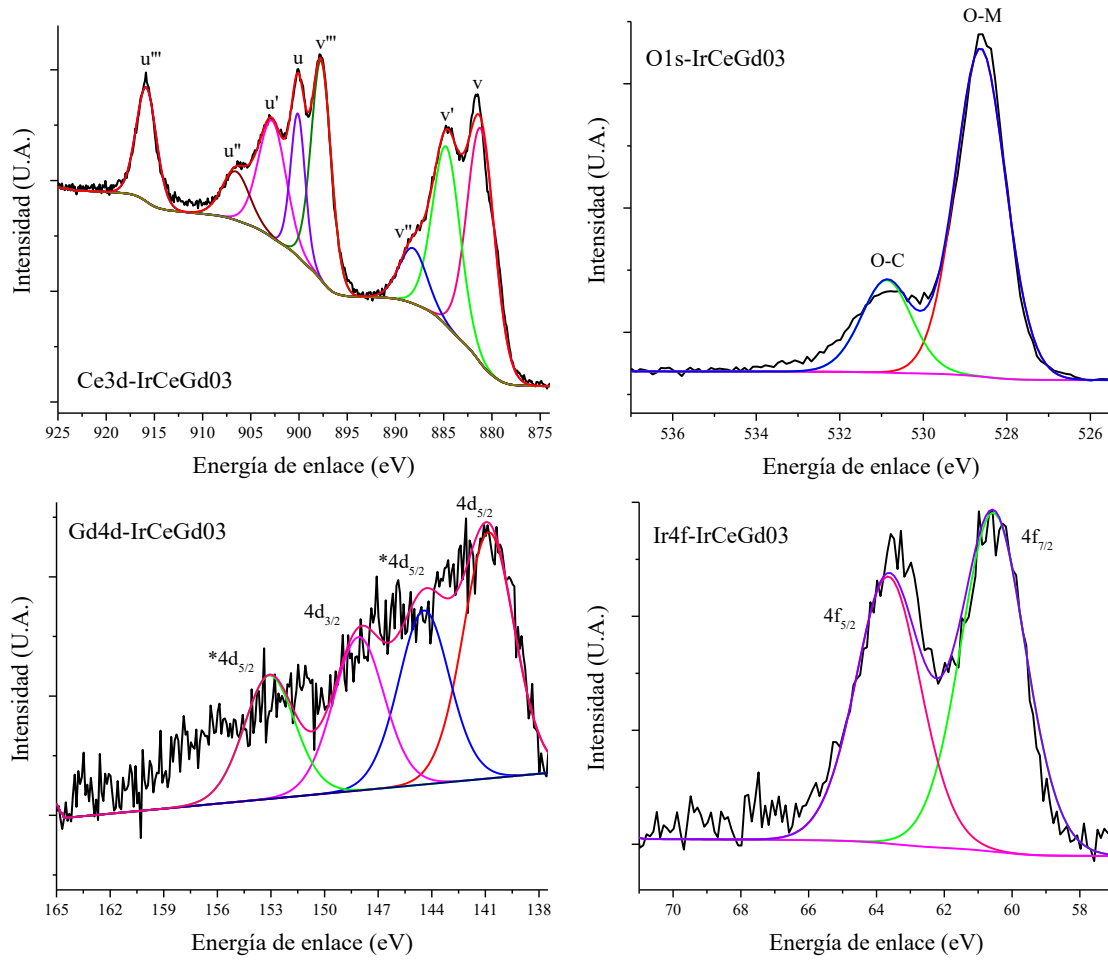


Figura G.8. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el IrCeGd03

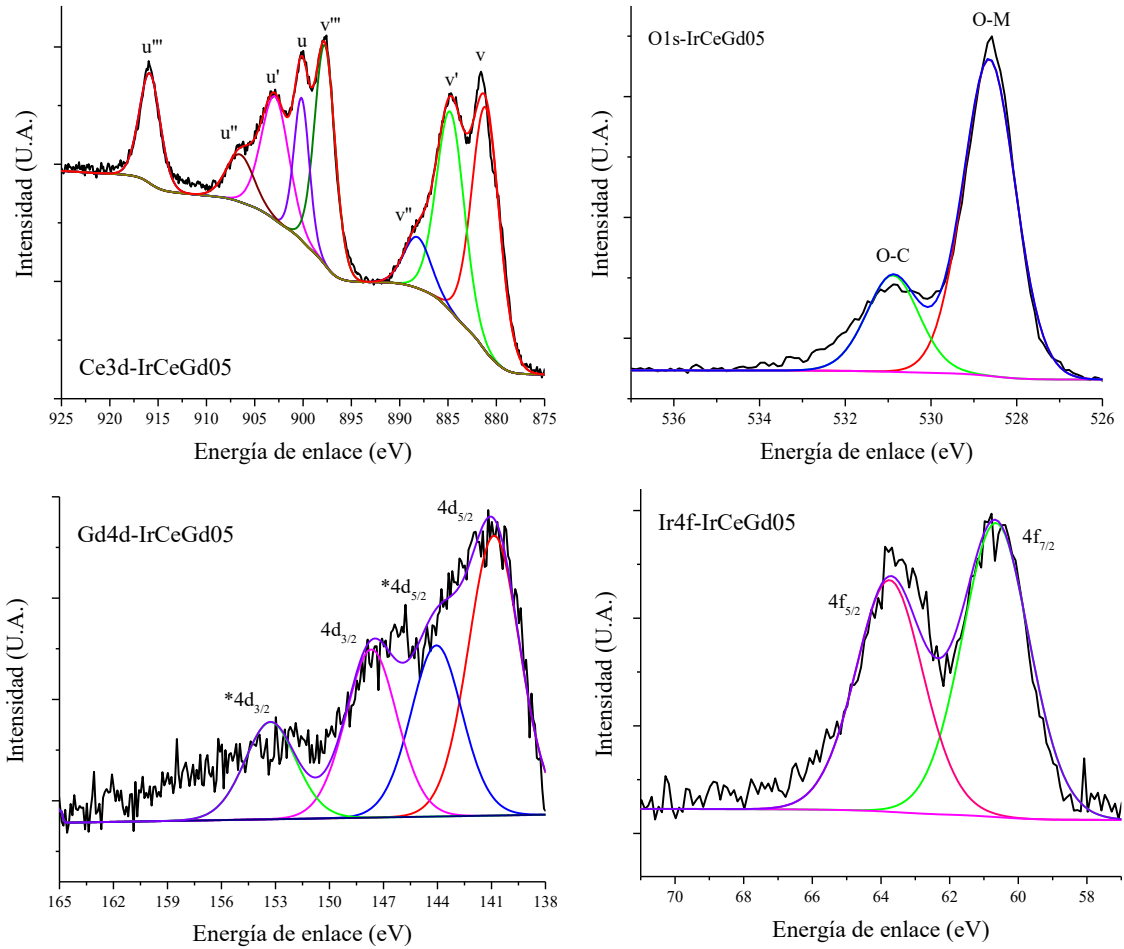


Figura G.9. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ce del IrCeGd05

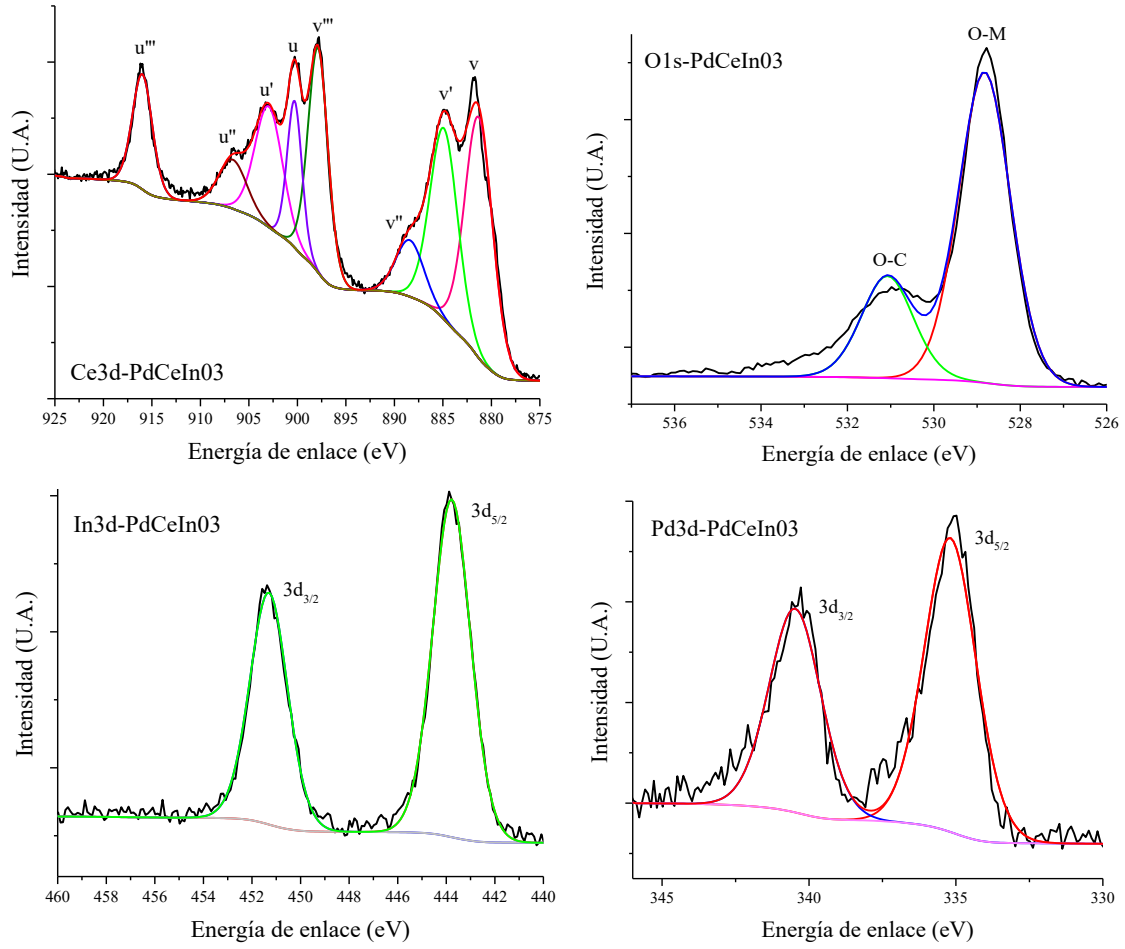


Figura G.10. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ce del PdCeIn03

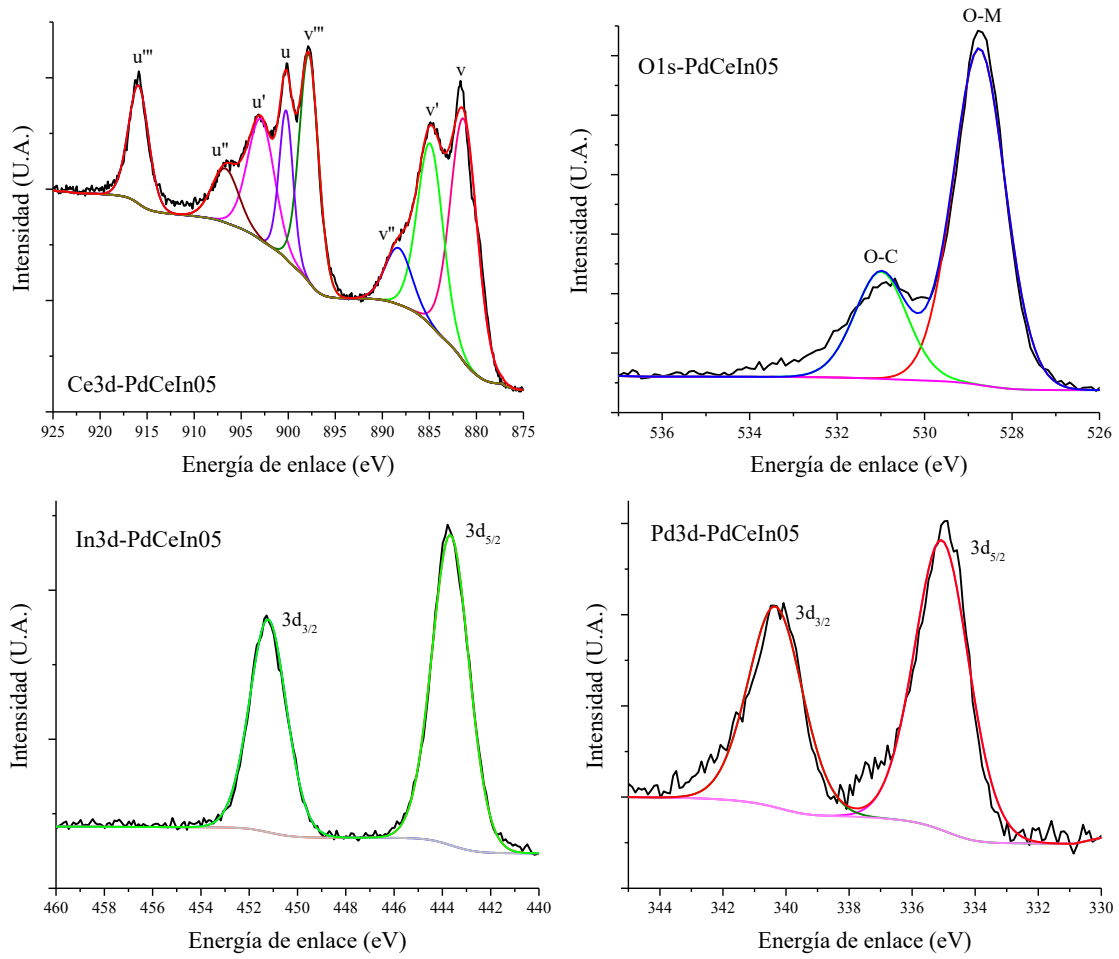


Figura G.11. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ce del PdCeIn05

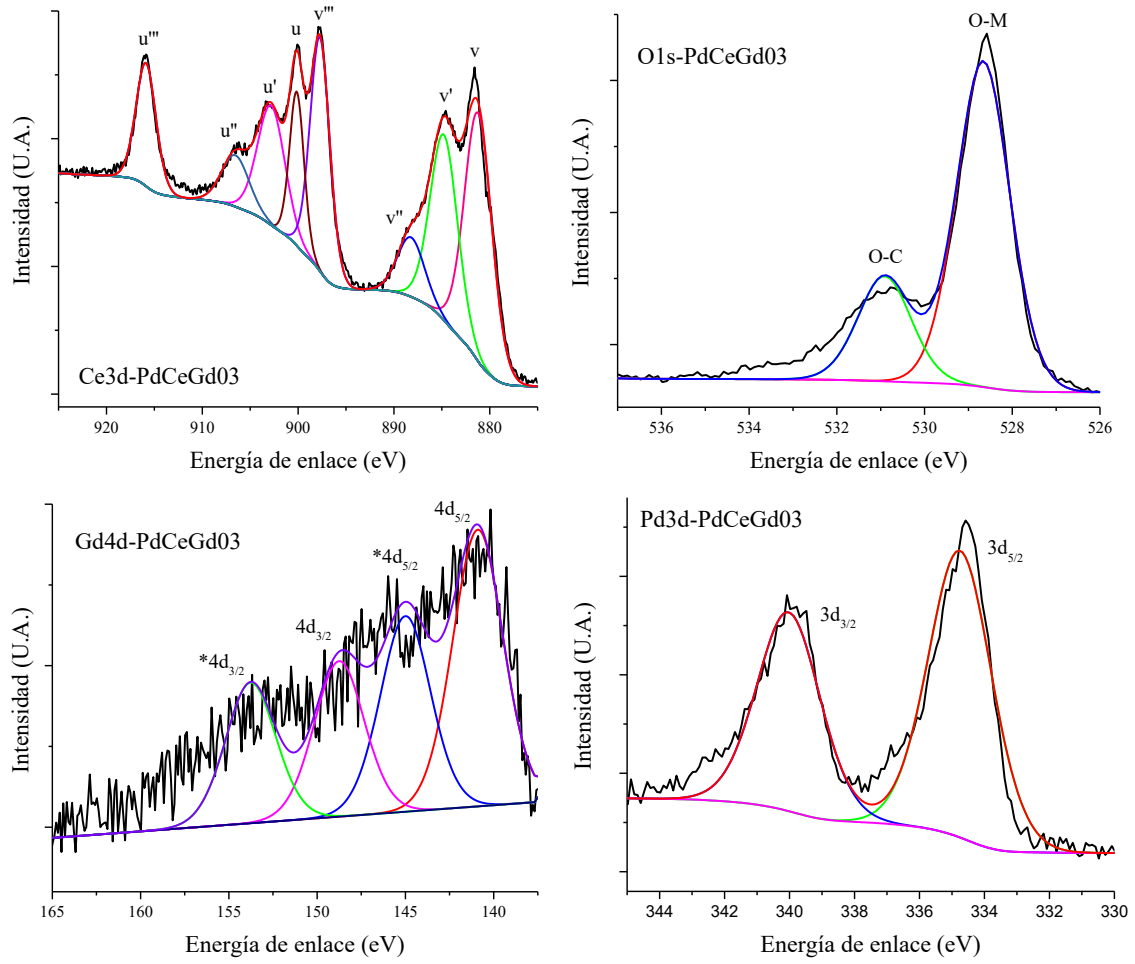


Figura G.12. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ce del PdCeGd03

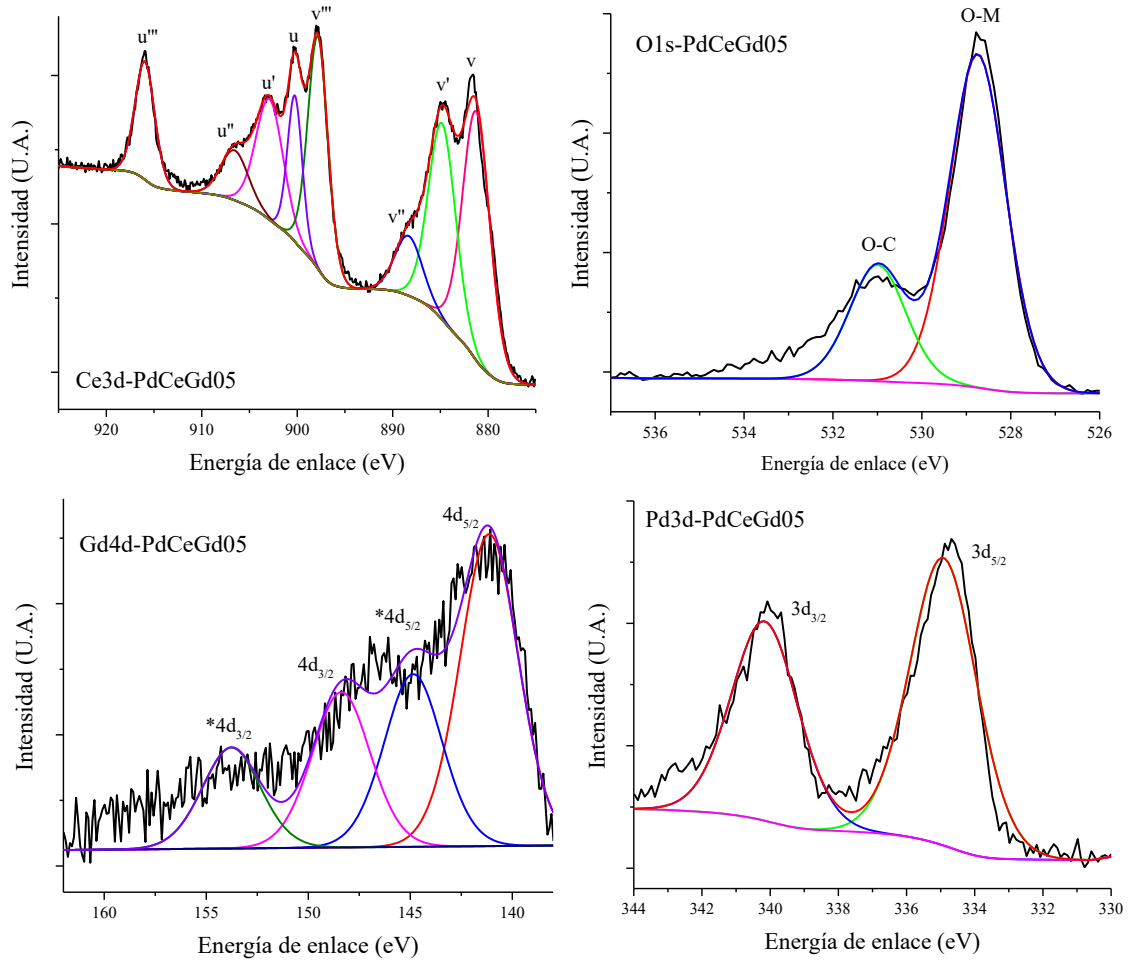


Figura G.13. Deconvolución de la ventana de alta resolución de XPS para el Ce del PdCeGd05

APÉNDICE H

Resultado de las áreas obtenidas mediante las deconvoluciones de los picos u y v para Ce⁴⁺ y Ce³⁺

| <i>Tabla H.1 Áreas bajo la curva para el Ce</i> | | | | | | | | |
|---|-------------|------------|-----------|----------|-------------|------------|-----------|-----------|
| <i>Compuesto</i> | <i>u'''</i> | <i>u''</i> | <i>u'</i> | <i>u</i> | <i>v'''</i> | <i>v''</i> | <i>v'</i> | <i>v</i> |
| <i>CeO₂</i> | 48998.2 | 26027.49 | 33569.12 | 32752.74 | 80844.44 | 43891.28 | 51439.33 | 88566.12 |
| <i>CeIn03</i> | 61783.45 | 38295.57 | 99952.04 | 60117.17 | 129016.75 | 39388.41 | 163535.32 | 194915.59 |
| <i>CeIn05</i> | 53570.63 | 30858.91 | 75276.15 | 47320.86 | 99724.57 | 34372.09 | 115468.01 | 145210.07 |
| <i>CeGd03</i> | 51516.42 | 30103.1 | 71819.82 | 47752.41 | 101315.09 | 31804.98 | 115066.58 | 152522.81 |
| <i>CeGd05</i> | 45689.43 | 25253.52 | 59614.47 | 41437.3 | 82796.55 | 30835.03 | 93378.76 | 119890.26 |
| <i>IrCeIn03</i> | 66493.84 | 42247.03 | 108602.08 | 59543.86 | 136429.19 | 38829.71 | 173104.98 | 206278.84 |
| <i>IrCeIn05</i> | 49705.98 | 29184.48 | 68167.28 | 46752.82 | 93767.62 | 31607.09 | 105834.16 | 138844.88 |
| <i>IrCeGd03</i> | 55606.24 | 32092.45 | 77074.57 | 49647.09 | 105025.64 | 36486.87 | 117724.19 | 154734.66 |
| <i>IrCeGd05</i> | 52323.94 | 29548.55 | 76777.14 | 49147.11 | 101641.91 | 30833.78 | 123884.83 | 151724.58 |
| <i>PdCeIn03</i> | 53722.56 | 31846.94 | 78507.7 | 50557.43 | 105474.22 | 36736.35 | 124134.61 | 156681.81 |
| <i>PdCeIn05</i> | 58588.48 | 35376.28 | 79469.62 | 50313.53 | 106956.8 | 36298.68 | 113337.86 | 158988.1 |
| <i>PdCeGd03</i> | 51645.13 | 29361.63 | 68277.34 | 46416.11 | 96207.19 | 33465.43 | 105979.54 | 141955.42 |
| <i>PdCeGd05</i> | 41942.73 | 24538.19 | 59341.74 | 38863.22 | 84473.71 | 29398.74 | 96507.81 | 122374.49 |

APÉNDICE I

Micrografías de los compuestos con la fase activa.

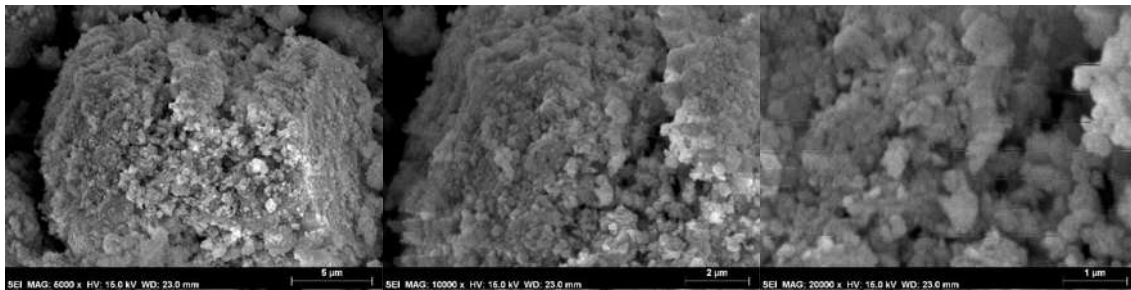


Figura H.1. Micrografías del IrCeIn03 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000X

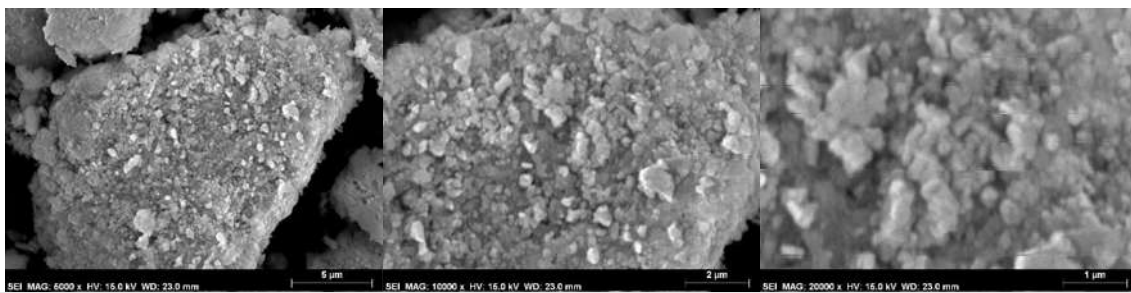


Figura H.2. Micrografías del IrCeIn05 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000X

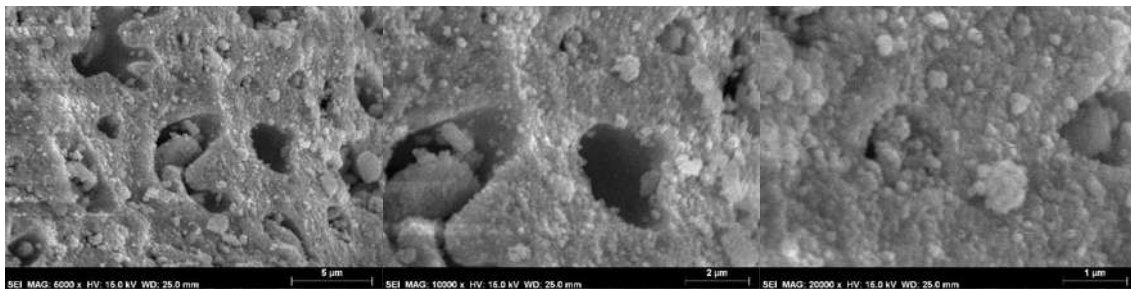


Figura H.3. Micrografías del IrCeGd03 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000 X

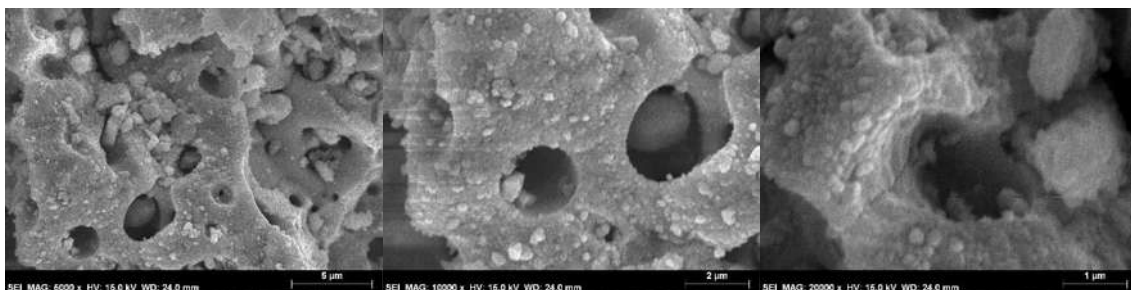


Figura H.4. Micrografías del IrCeGd05 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000 X

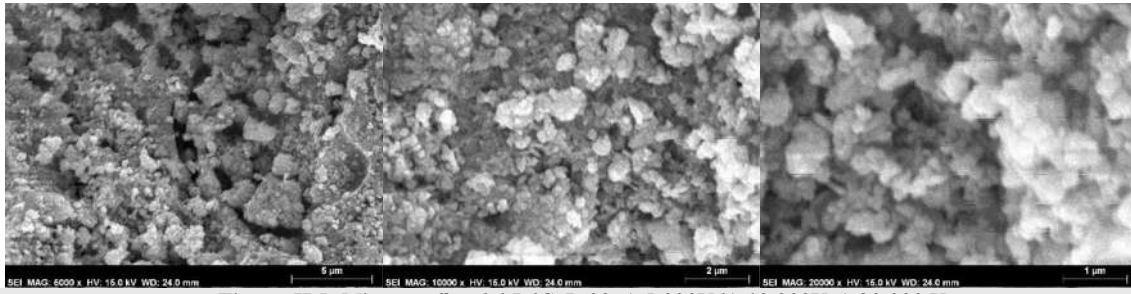


Figura H.5. Micrografías del PdCeIn03 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000 X

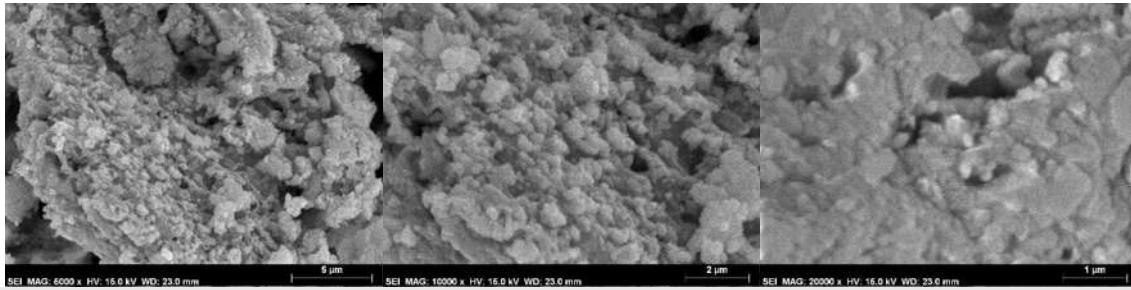


Figura H.6. Micrografías del PdCeIn05 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000 X

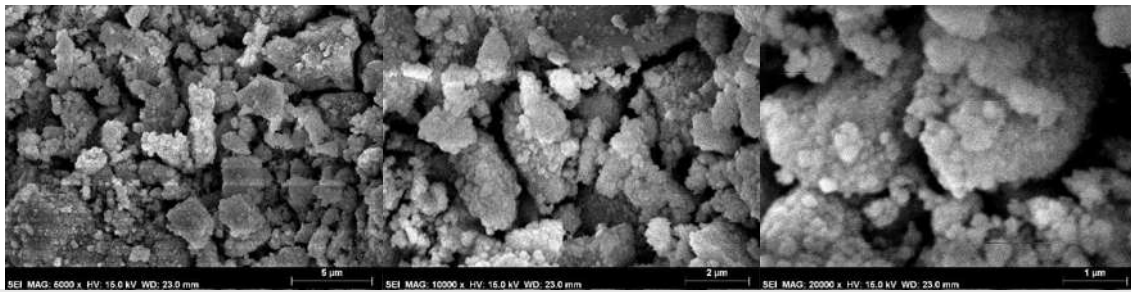


Figura H.7 Micrografías del PdCeGd03 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000 X

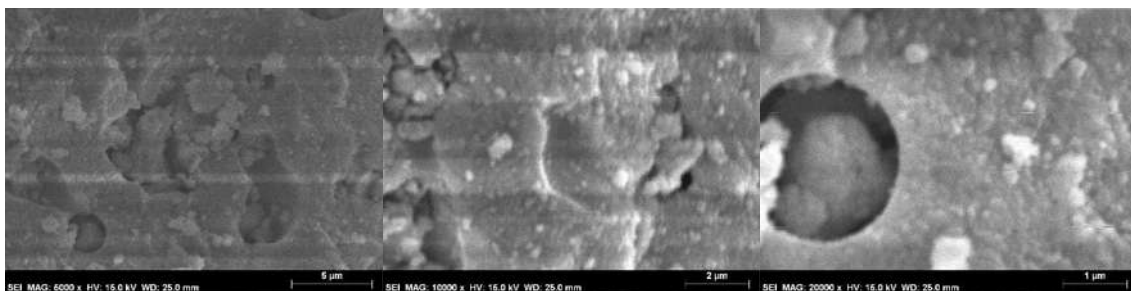


Figura H.8. Micrografías del PdCeGd05 a) 5 000X b) 10 000X c) 20 000 X

APÉNDICE J

Análisis de espectroscopia por dispersión de energía (EDS)

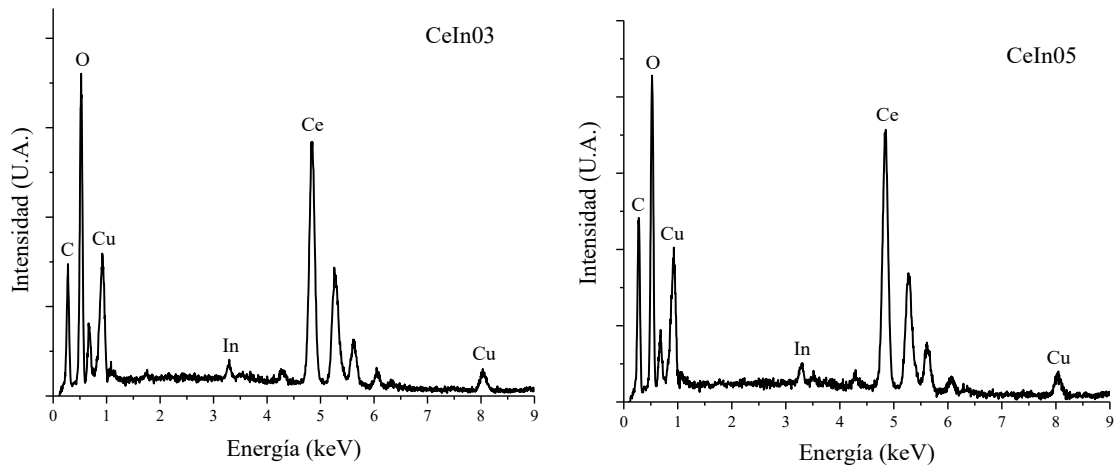


Figura I.1. Análisis EDS para el compuesto $Ce_{1-x}In_xO_2$

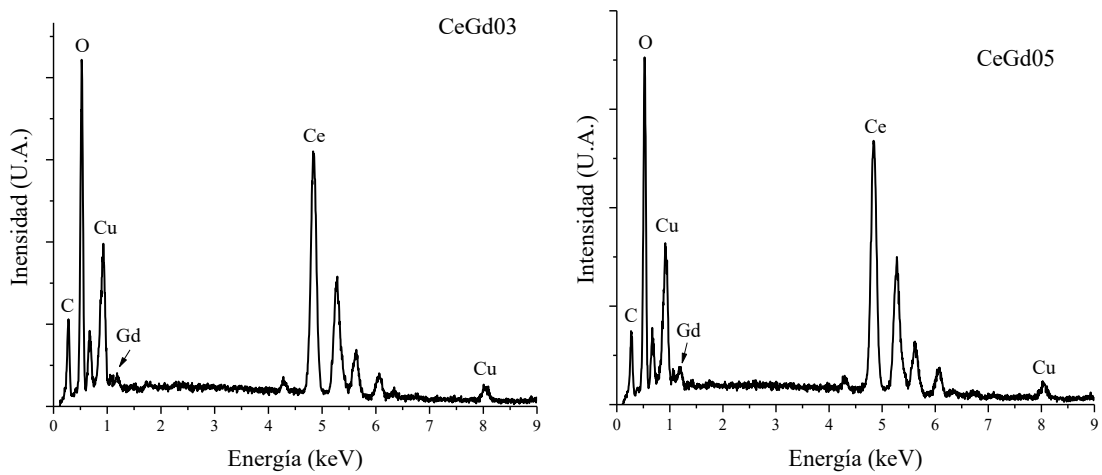


Figura I.2. Análisis EDS para el compuesto $Ce_{1-x}Gd_xO_2$

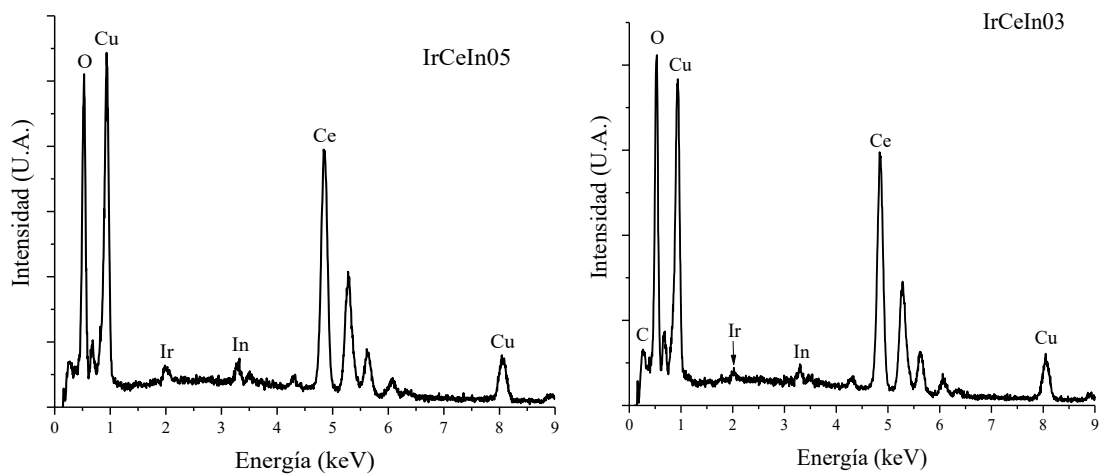


Figura I.3. Análisis EDS para el compuesto $Ir/Ce_{1-x}In_xO_2$

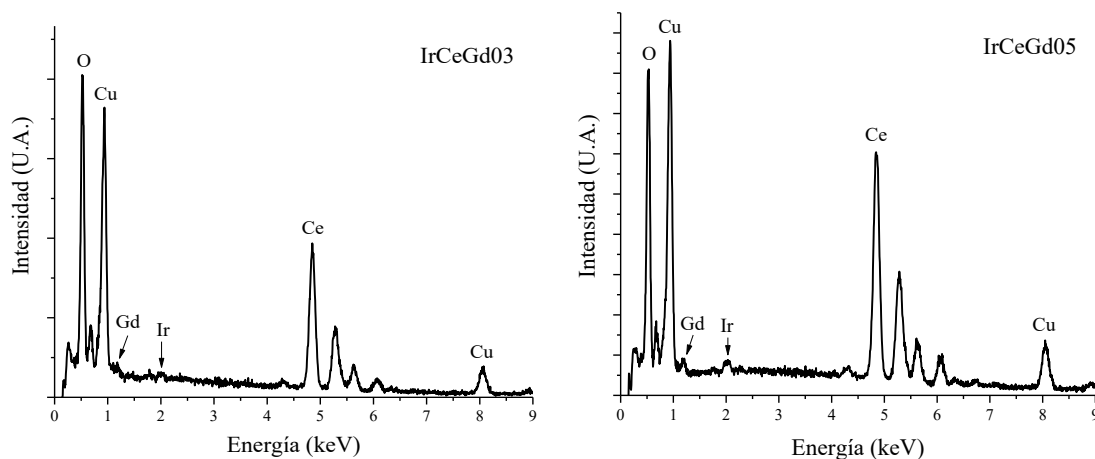


Figura I.4. Análisis EDS para el compuesto $Ir/Ce_{1-x}Gd_xO_2$

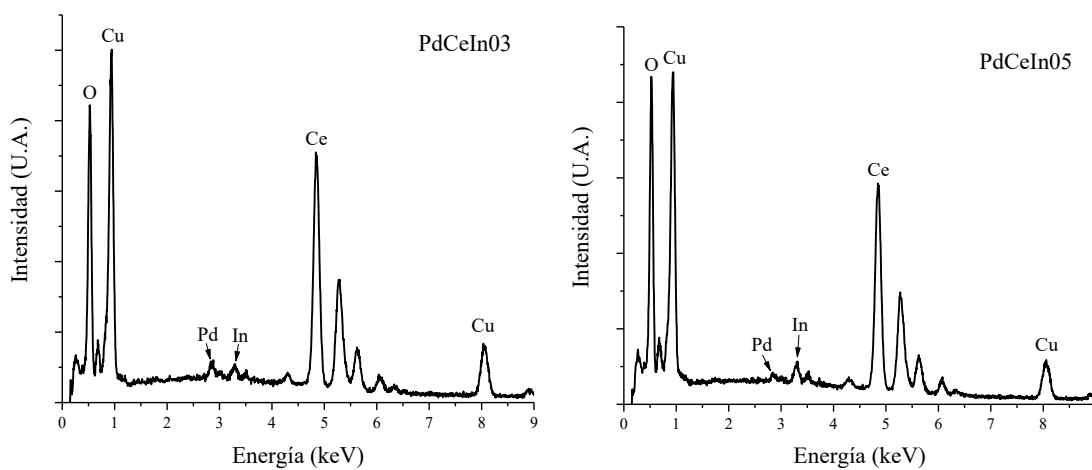


Figura I.8. Análisis EDS para el compuesto $Pd/Ce_{1-x}In_xO_2$

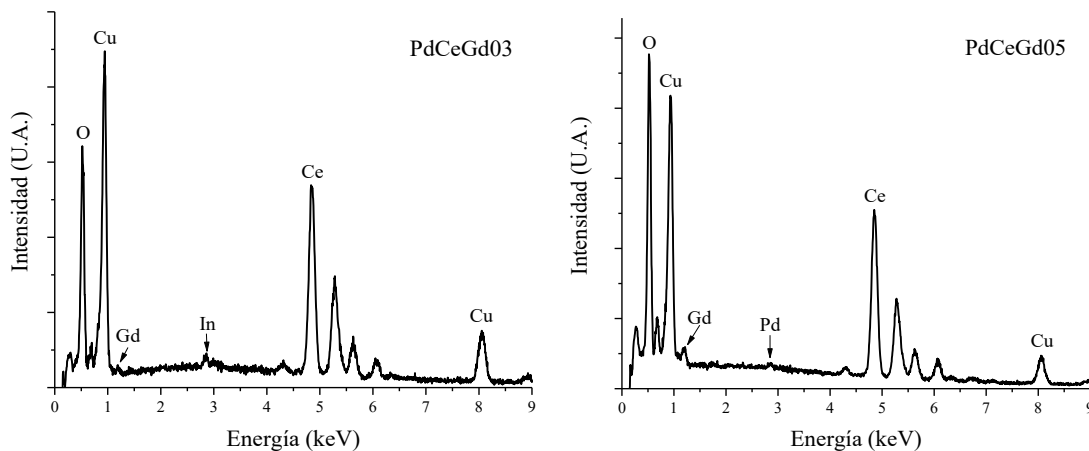


Figura I.9. Análisis EDS para el compuesto $Pd/Ce_{1-x}Gd_xO_2$

APÉNDICE K

Isotermas de adsorción obtenidas mediante fisisorción de nitrógeno por el método BET

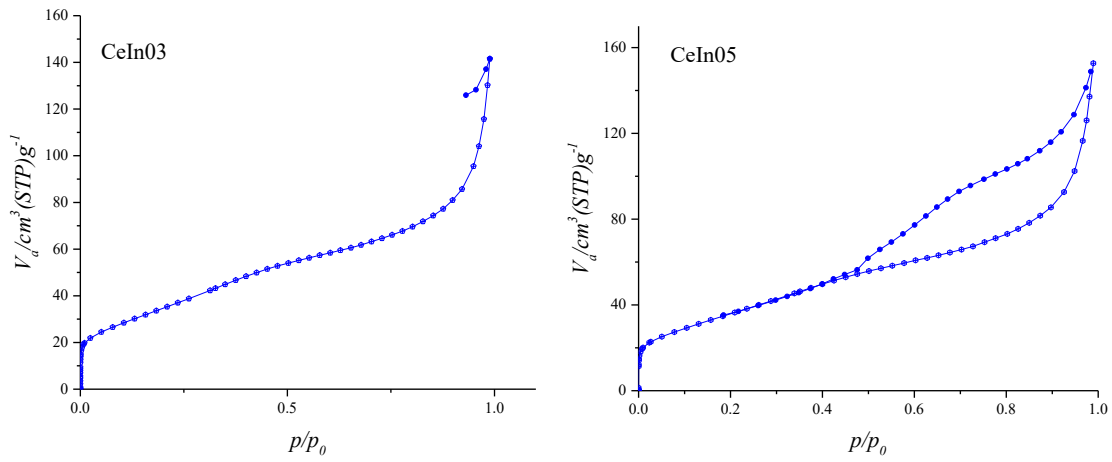


Figura K.1. Isotherma de adsorción $\text{Ce}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$

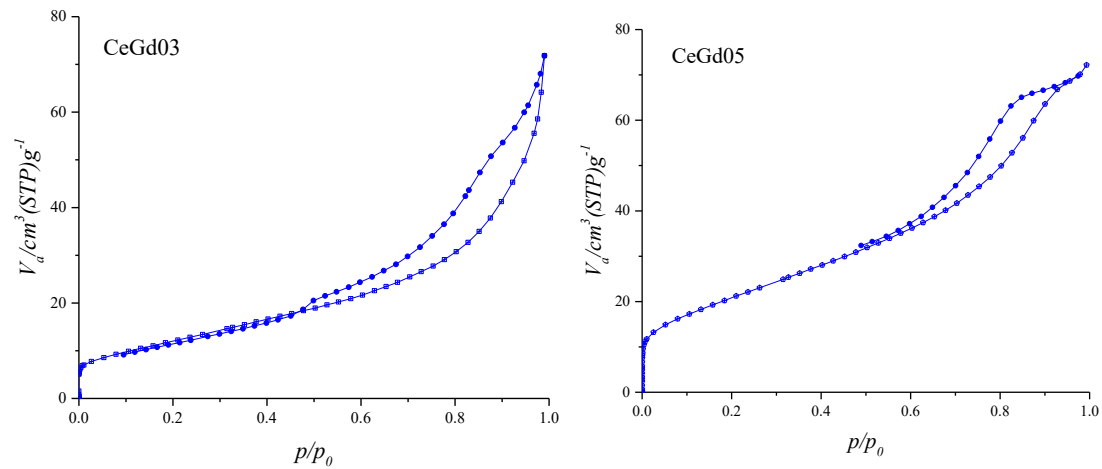


Figura K.2. Isotherma de adsorción $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$

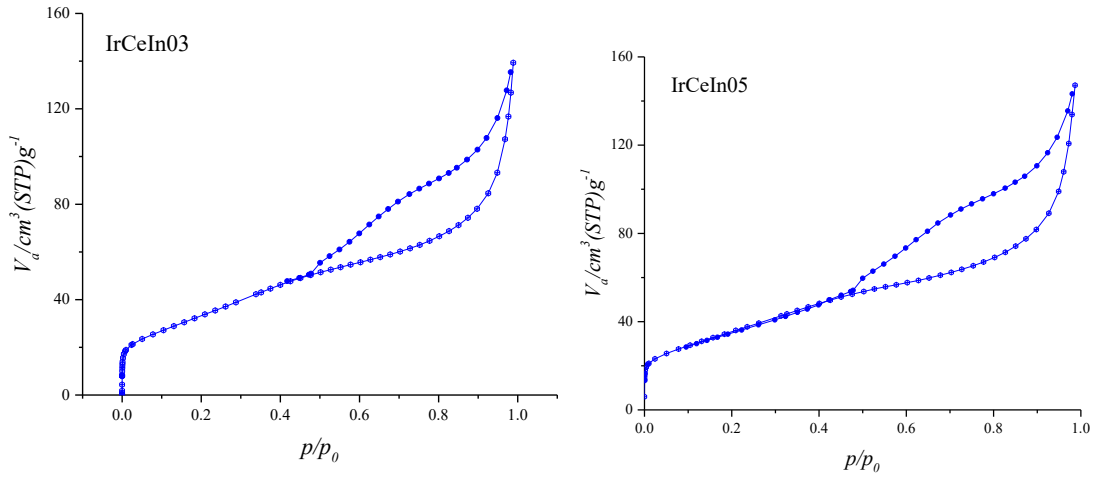


Figura K.3. Isotherma de adsorción Ir/Ce_{1-x}In_xO₂

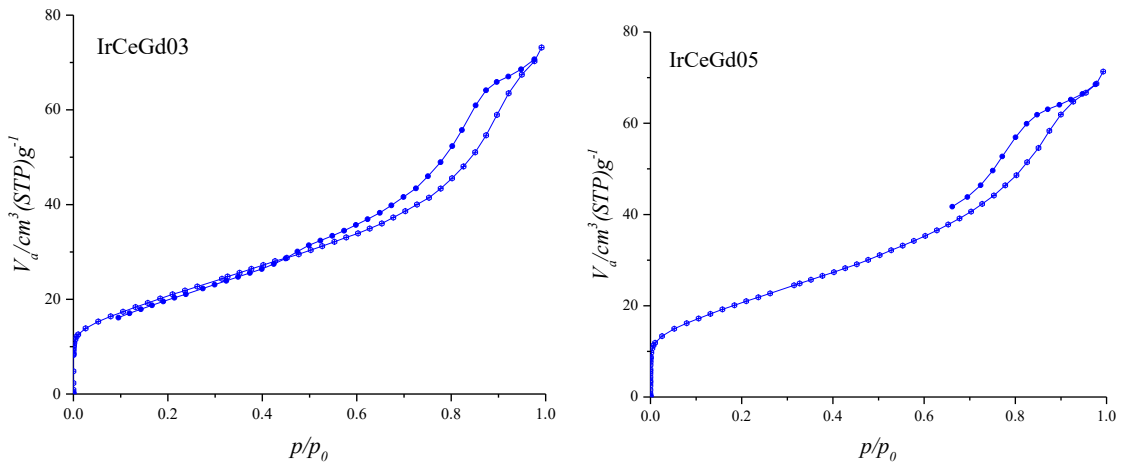


Figura K.4. Isotherma de adsorción Ir/Ce_{1-x}Gd_xO₂

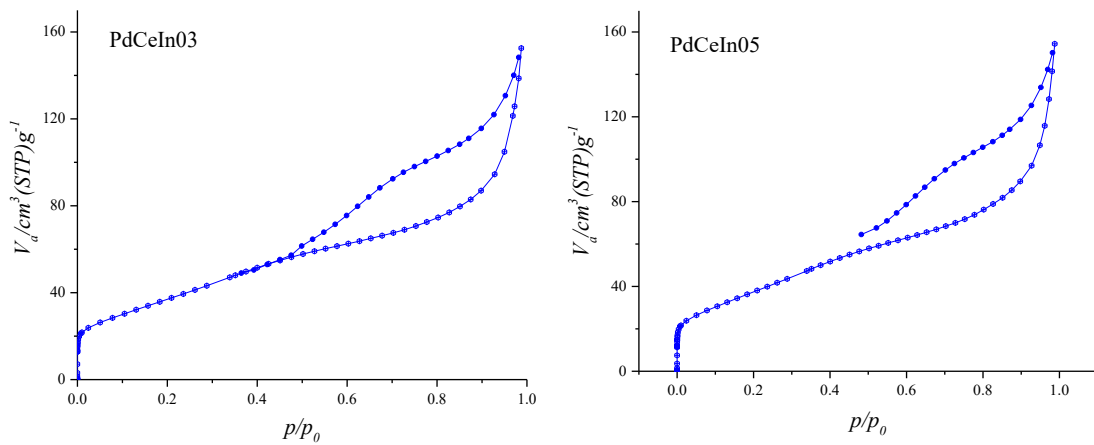


Figura K.5. Isotherma de adsorción Pd/ Ce_{1-x}In_xO₂

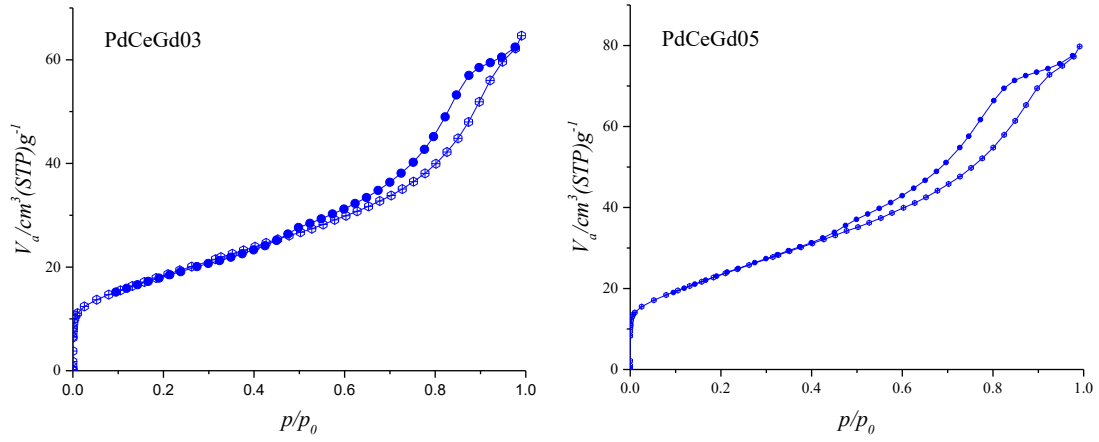
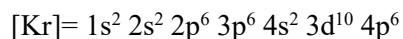
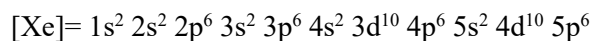


Figura K.6. Isotherma de adsorción Pd/ $Ce_{1-x}Gd_xO_2$

APÉNDICE L

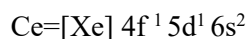
Configuraciones electrónicas de los elementos

Hay que recordar que la configuración electrónica de los gases nobles se usa como abreviación para escribir la de otros compuestos:

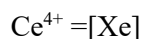


Cerio (Ce^{4+}):

Elemento neutro ($Z=58$)



Ce^{4+} (estado en CeO_2): pierde 4 e^-

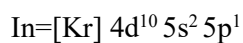


Comentario

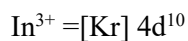
- Sin electrones en 4f
- Banda de conducción vacía
- El oxígeno aporta orbitales 2p formando la banda de valencia
- En el CeO_2 la transición electrónica típica es $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ce } 4f$

Indio (In^{3+}):

Elemento neutro ($Z=49$)



In^{3+} : pierde 3 e^- ($5p^1 5s^2$)



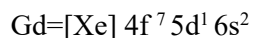
Comentario:

Aunque ya no tiene electrones en la capa de valencia, el In afecta la red de CeO_2 al:

- Introducir vacancias de oxígeno por su menor carga (+3 vs +4).
- Modificar la estructura de bandas al distorsionar el campo cristalino.

Gadolinio (Gd^{3+}):

Elemento neutro ($Z=64$)



Gd^{3+} : pierde 3 e⁻ (6s² 5d¹)

$Gd^{3+} = [Xe] 4f^7$

Comentario:

- Los electrones $4f^7$ de Gd^{3+} permanecen parcialmente ocupados.
- Esto puede generar nuevos niveles electrónicos discretos cerca del borde de la banda de conducción.

| <i>CeO₂ impurificado con In o Gd</i> | | |
|---|---------------------------|--|
| Impurificante | Configuración electrónica | Efecto esperado en el CeO ₂ |
| In ³⁺ | [Kr] 4d ¹⁰ | Inducir vacancias de O, generar distorsión |
| Gd ³⁺ | [Xe] 4f ⁷ | Estabilizar la red, introducir niveles f intermedios |

APÉNDICE M

Deconvolución de los perfiles TPR-H₂ de los compuestos

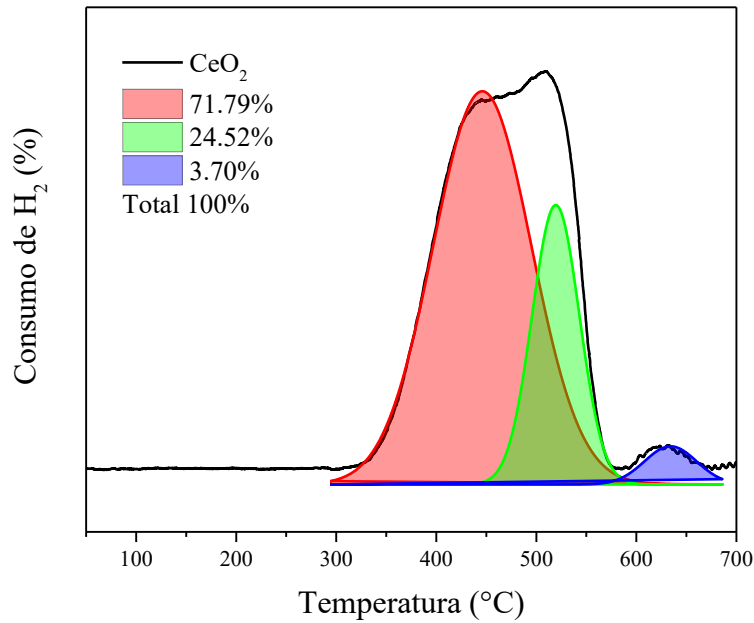


Figura M.1. Análisis por TPR-H₂ para el CeO₂

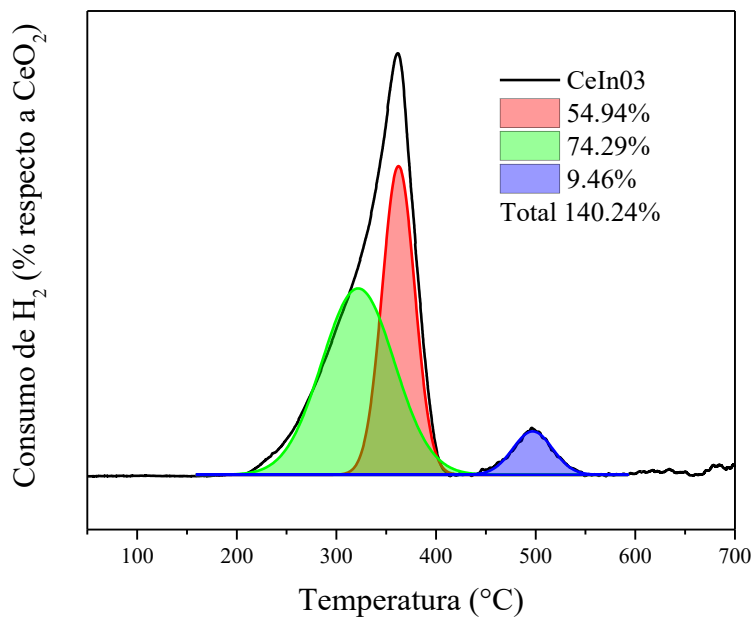


Figura M.2. Análisis por TPR-H₂ para el CeInO₃

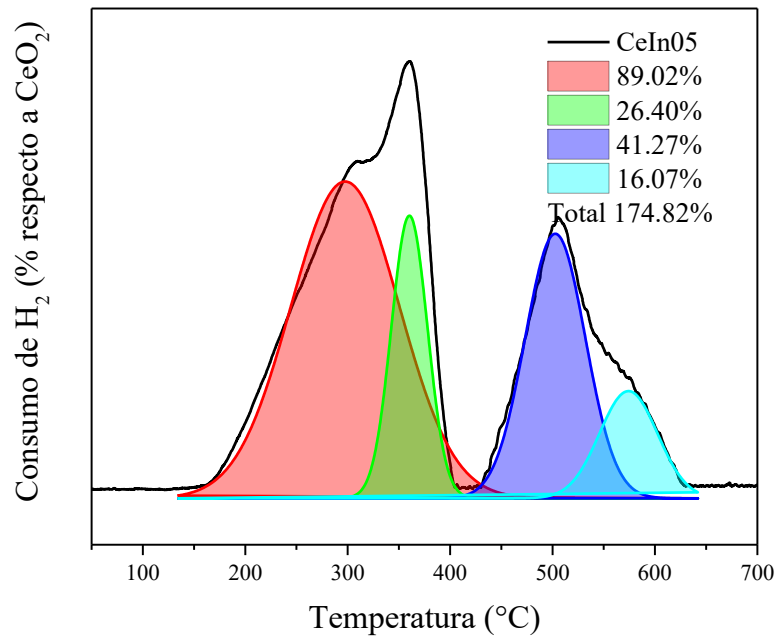


Figura M.3. Análisis por TPR-H₂ para el CeIn05

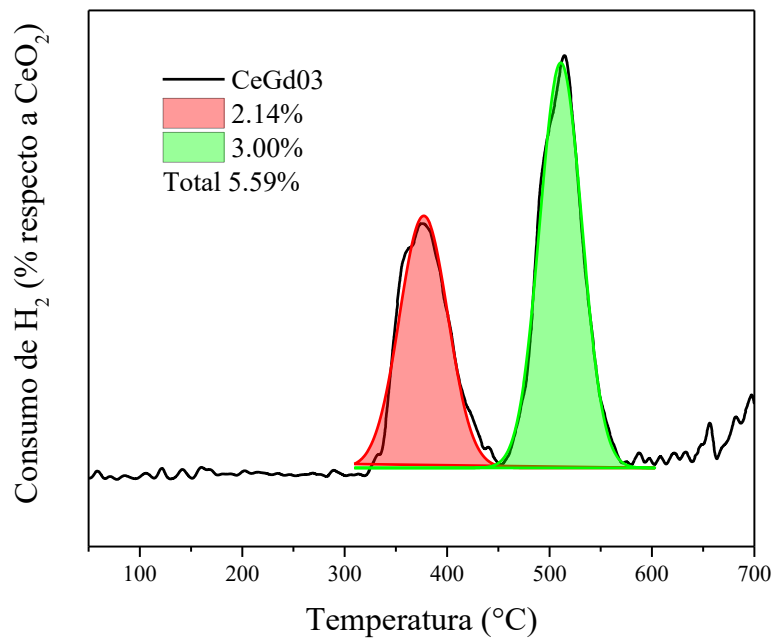


Figura M.4. Análisis por TPR-H₂ para el CeGd03

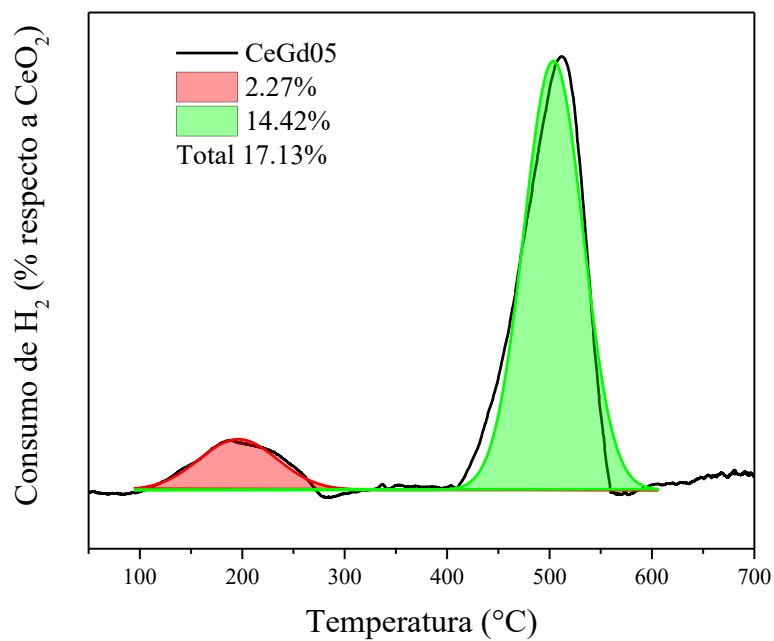


Figura M.5. Análisis por TPR-H₂ para el CeGd05

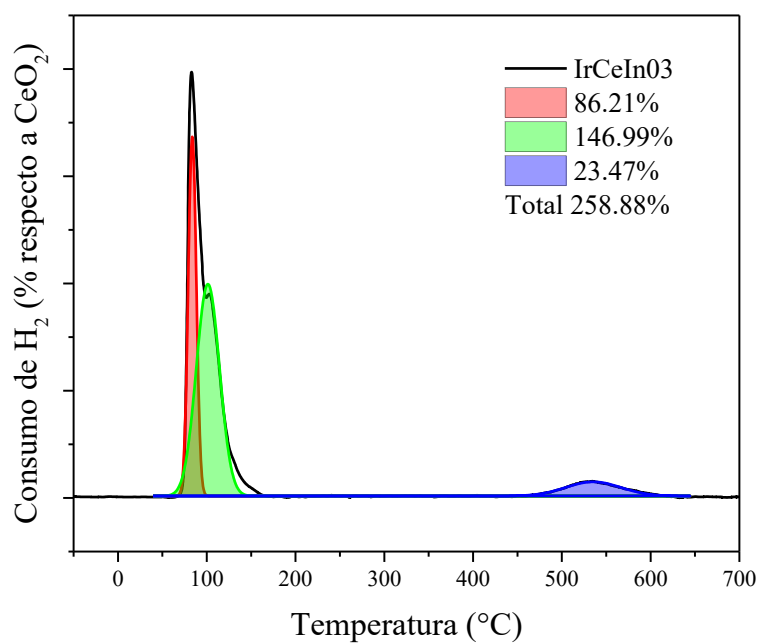


Figura M.6. Análisis por TPR-H₂ para el IrCeIn03

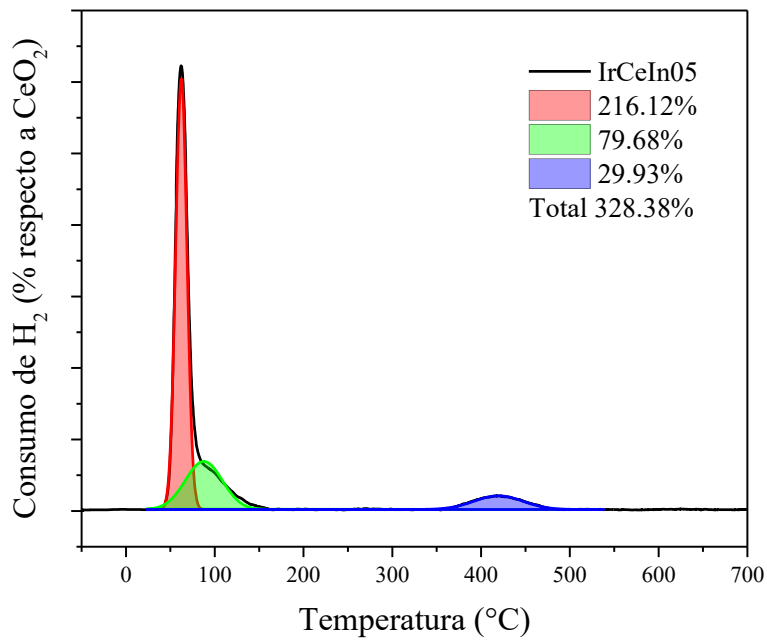


Figura M.7. Análisis por TPR-H₂ para el IrCeIn05

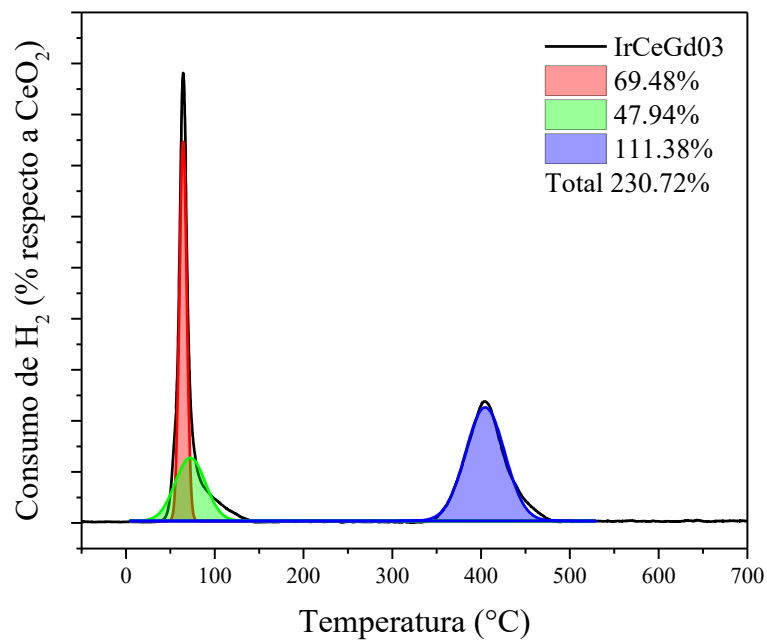


Figura M.8. Análisis por TPR-H₂ para el IrCeGd03

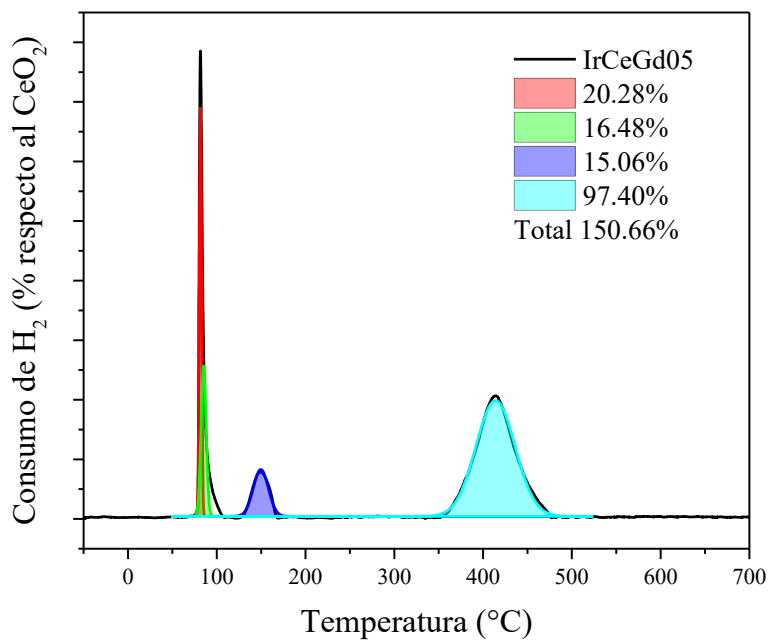


Figura M.9. Análisis por TPR-H₂ para el IrCeGd05

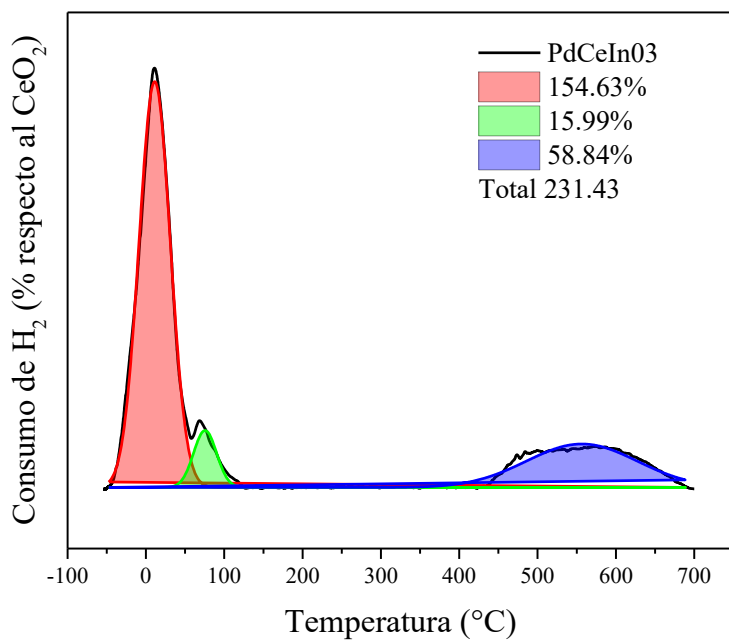


Figura M.10. Análisis por TPR-H₂ para el PdCeIn03

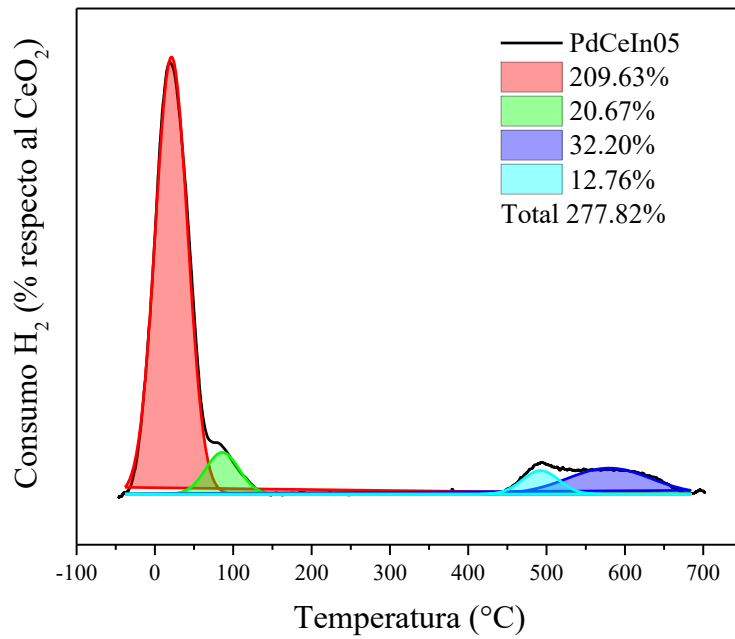


Figura M.11. Análisis por TPR-H₂ para el PdCeIn05

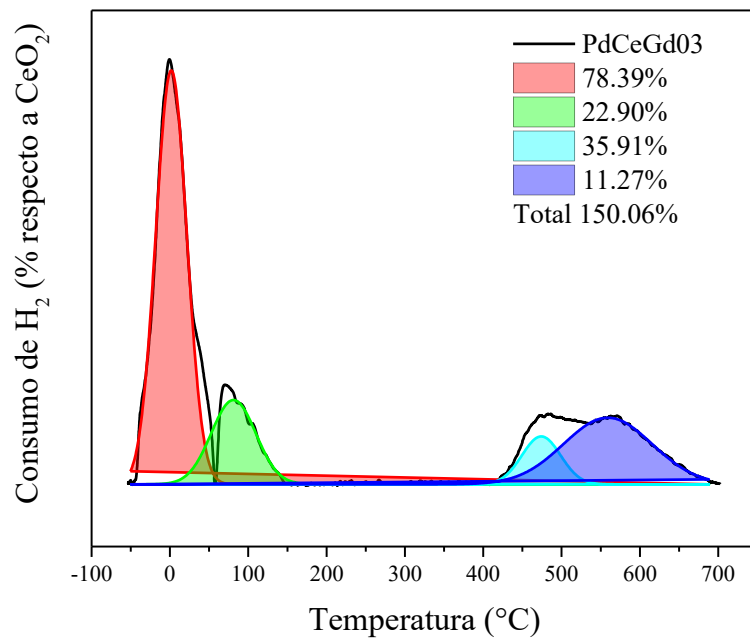


Figura M.12. Análisis por TPR-H₂ para el PdCeGd03

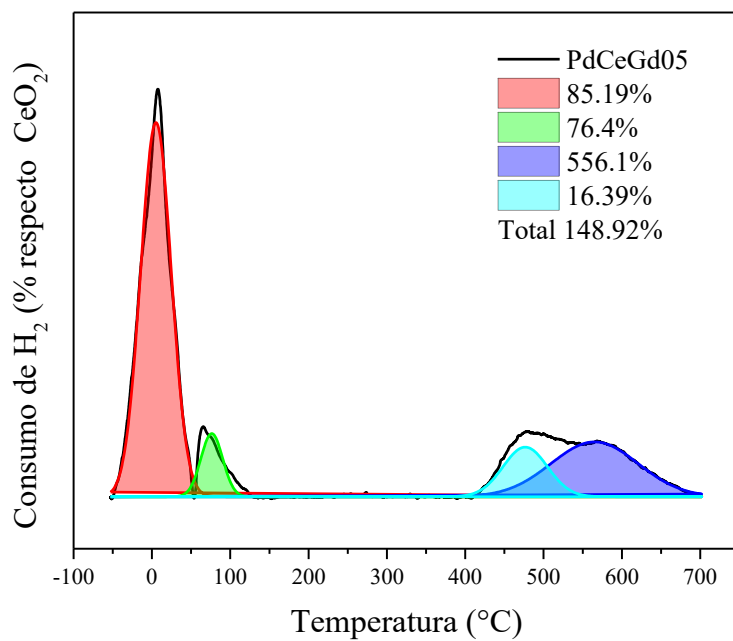


Figura M.13. Análisis por TPR-H₂ para el PdCeGd05

APÉNDICE N

Primera evaluación catalítica, etapa de precondicionamiento

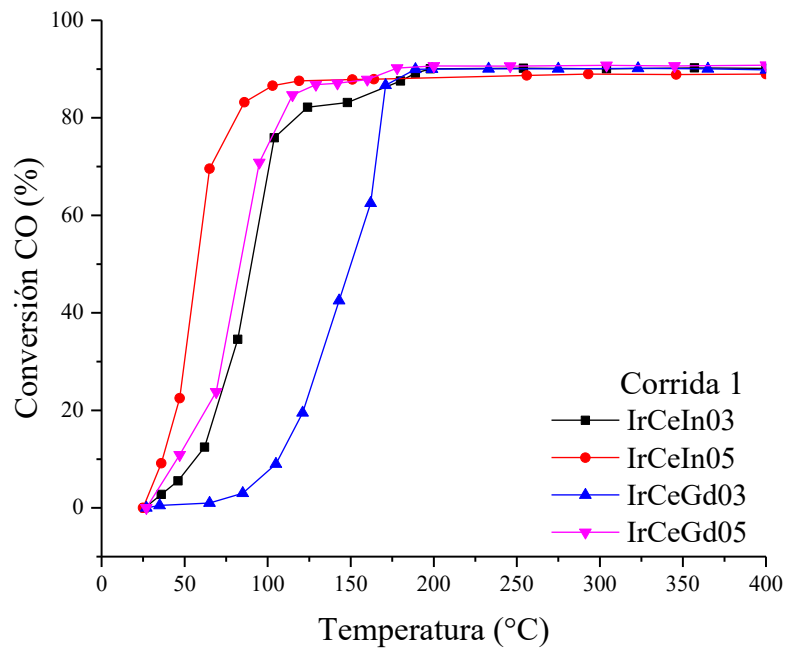


Figura N.1. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto $Ir-Ce_{1-x}M_xO_2$

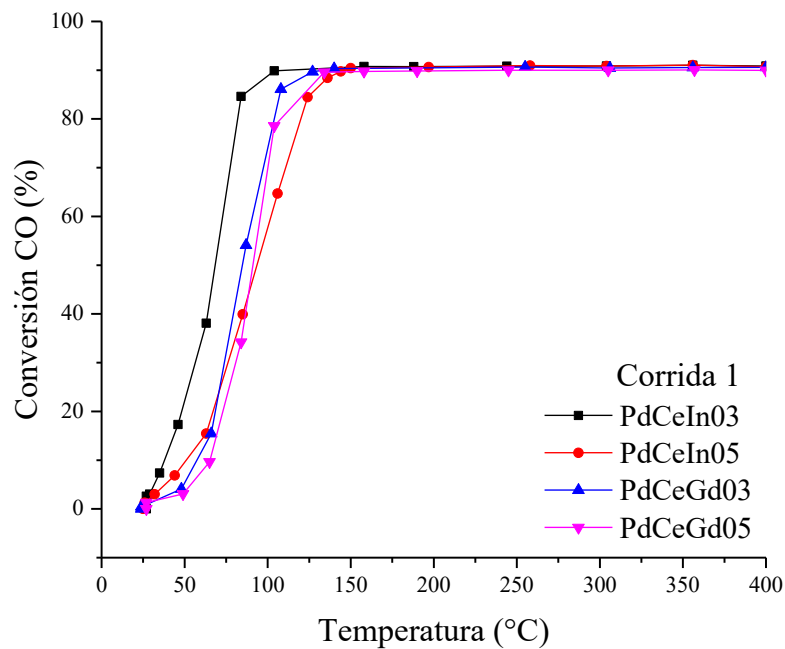


Figura N.2. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto $Pd-Ce_{1-x}M_xO_2$

APÉNDICE O

- Resultados de las trayectorias de conversión de CO de enfriamiento Ir.

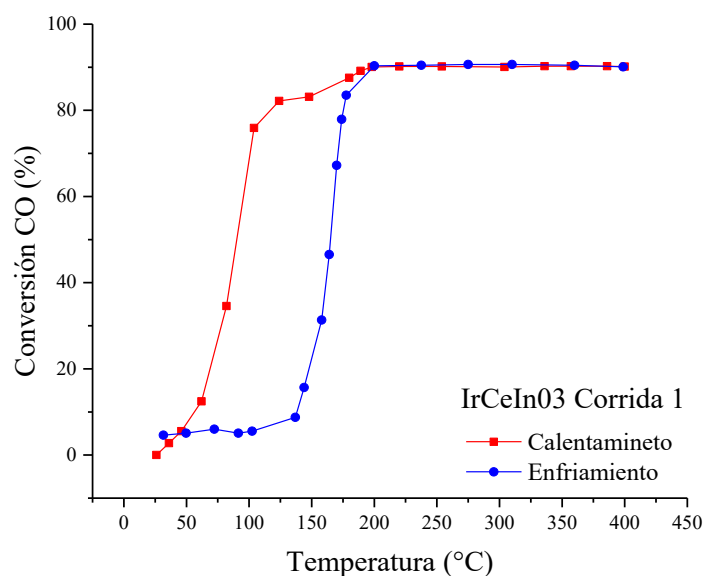


Figura L.1. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto IrCeIn03 corrida 1

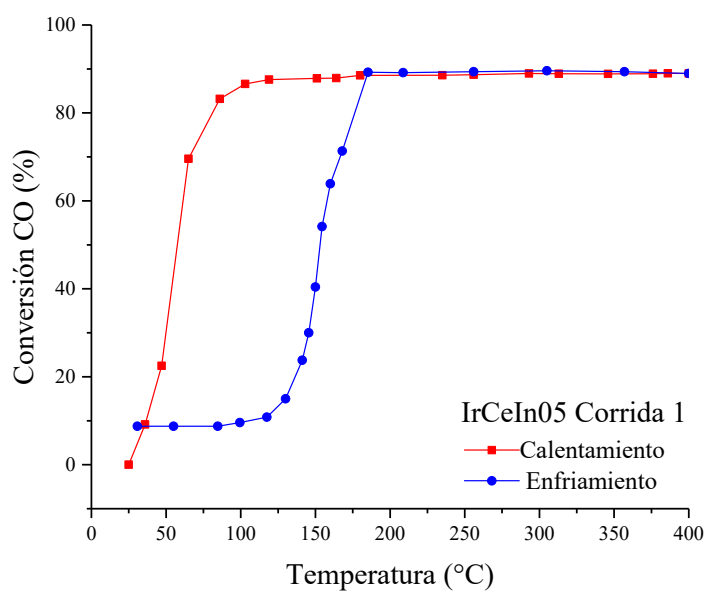


Figura L.2. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto IrCeIn05 corrida 1

En las Figuras L.1 a L.4 se observa un lazo de histéresis, resultado de comparar el monitoreo del calentamiento y enfriamiento en una misma gráfica. Esto puede indicar que, durante el calentamiento, el catalizador generó vacancias de oxígeno en su estructura cristalina, lo que incrementa su actividad catalítica. Sin embargo, durante el enfriamiento, la reposición de oxígeno en estos sitios vacantes podría no ocurrir al mismo ritmo, afectando la conversión.

Además, este fenómeno podría atribuirse a que al descender la temperatura, algunos productos se desorben más lentamente, lo cual impacta la reactividad superficial del catalizador. En otros casos, también podría ocurrir que la estructura superficial cambie con el calentamiento y no regrese completamente a su estado inicial durante el enfriamiento, lo que modificaría la cantidad y accesibilidad de los sitios activos.

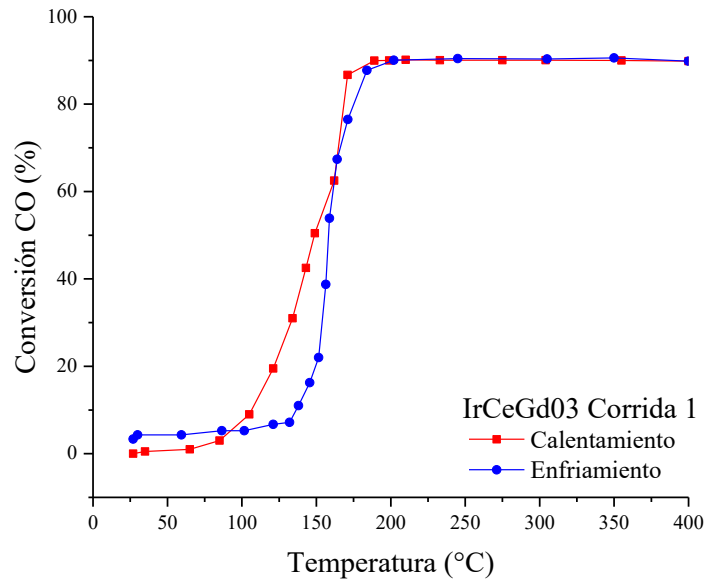


Figura L.3. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto corrida 1

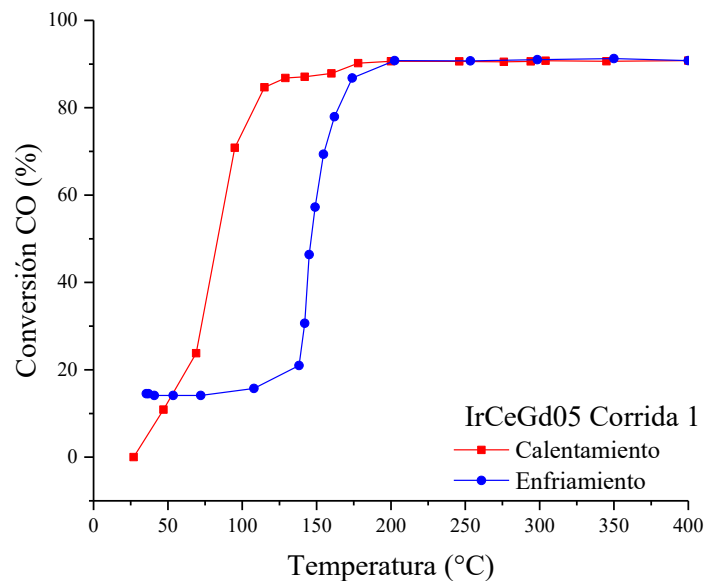


Figura L.4. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto corrida 1

- Resultados de las trayectorias de conversión de CO de enfriamiento Pd.

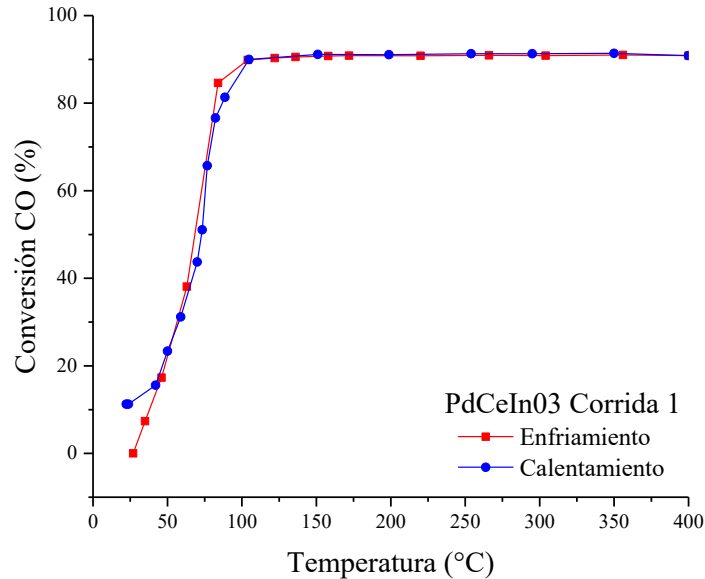


Figura L.5. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto PdCeIn03 corrida 1

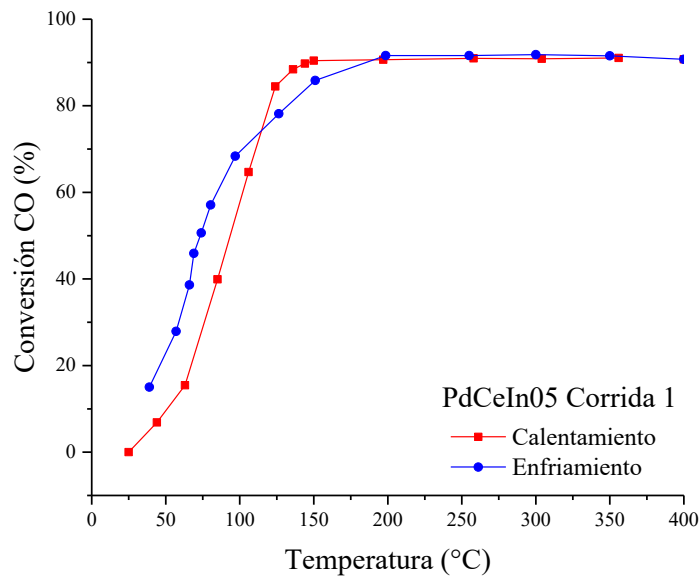


Figura L.6. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto PdCeIn05 corrida 1

En las Figuras L.5 y L.7, se muestran gráficos donde el recorrido de incremento y posterior disminución del valor de temperatura en las gráficas de conversión es prácticamente el mismo, esto es indicativo de que el catalizador tiene una alta estabilidad térmica y que sus propiedades catalíticas no se ven afectadas significativamente por el ciclo térmico. En las Figuras L.6 y L.8, se observa que la conversión es ligeramente mayor a menor temperatura en la curva de enfriamiento en comparación con la de calentamiento. Esto puede atribuirse a una modificación en la superficie del catalizador o en sus sitios activos, lo cual lo hace más eficiente.

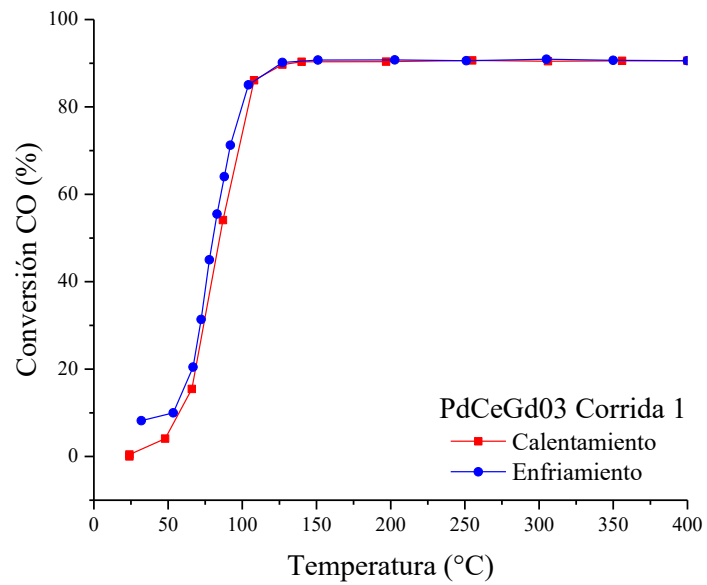


Figura L.7. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto PdCeGd03 corrida 1

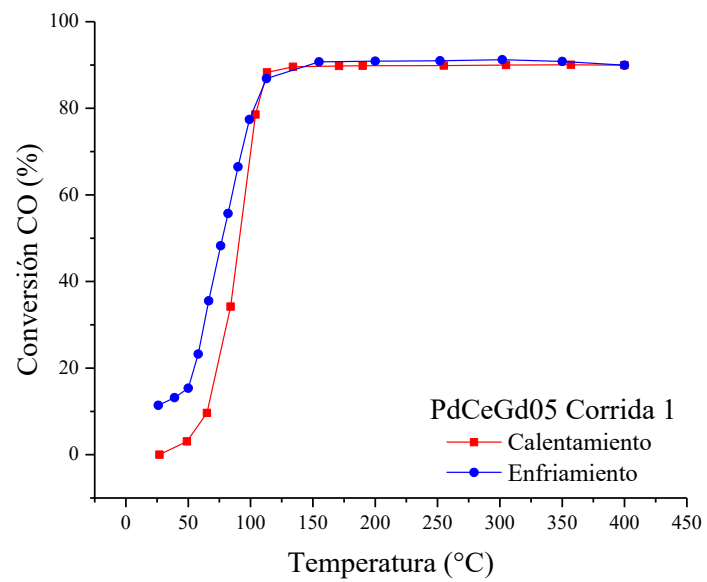


Figura L.8. Prueba inicial de oxidación catalítica para el compuesto PdCeGd05 corrida 1

APÉNDICE P

Análisis de la energía de activación

Respecto al comportamiento catalítico mostrado en la Figura P.1, se puede observar que los materiales con menor energía de activación tienden a iniciar la conversión de CO a temperaturas más bajas. Por ejemplo, CeIn05, que presentó el valor más bajo de energía (41.43 kJ/mol), alcanza una conversión del ~1% a partir de 110 °C, mientras que CeIn03 (65.15 kJ/mol) lo hace alrededor de 120 °C. En contraste, los compuestos con Gd, que presentan energías de activación mayores (75.62 y 66.93 kJ/mol para CeGd03 y CeGd05, respectivamente), comienzan a mostrar actividad a temperaturas superiores, cercanas a 170 °C y 160 °C, respectivamente, similares a las del CeO₂ puro (73.17 kJ/mol). Esta relación directa entre energía y temperatura de activación evidencia que la incorporación de In facilita la reacción de oxidación de CO en comparación con los otros compuestos.

De manera similar, los compuestos con iridio muestran una clara correspondencia entre la energía de activación y la temperatura a la que inicia la conversión de CO, como se observa en la Figura P.2. El material IrCeIn05, con una de las energías más bajas (43.92 kJ/mol), comienza a mostrar conversión (~1%) desde aproximadamente 40 °C, seguido por IrCeIn03 (40.15 kJ/mol), que alcanza ese mismo nivel cerca de 50 °C. Por su parte, IrCeGd03 (51.62 kJ/mol) requiere cerca de 65 °C, mientras que IrCeGd05, con un valor más alto de energía (65.48 kJ/mol), a 75 °C.

En el caso de los materiales con paladio (Figura P.3), se observa una notable eficiencia a bajas temperaturas, que coincide con los bajos valores de energía de activación. PdCeIn03, que presentó la energía más baja del conjunto (14.01 kJ/mol), el cual alcanza una conversión del 1% a partir de 25 °C, seguido por el catalizador PdCeIn05 (24.12 kJ/mol), a un valor de temperatura de 27 °C. Por otro lado, para los compuestos con Gd tenemos que el PdCeGd03 (54.83 kJ/mol) inicia la conversión en torno a 30 °C, mientras que PdCeGd05 (58.56 kJ/mol) lo hace a aproximadamente 35 °C.

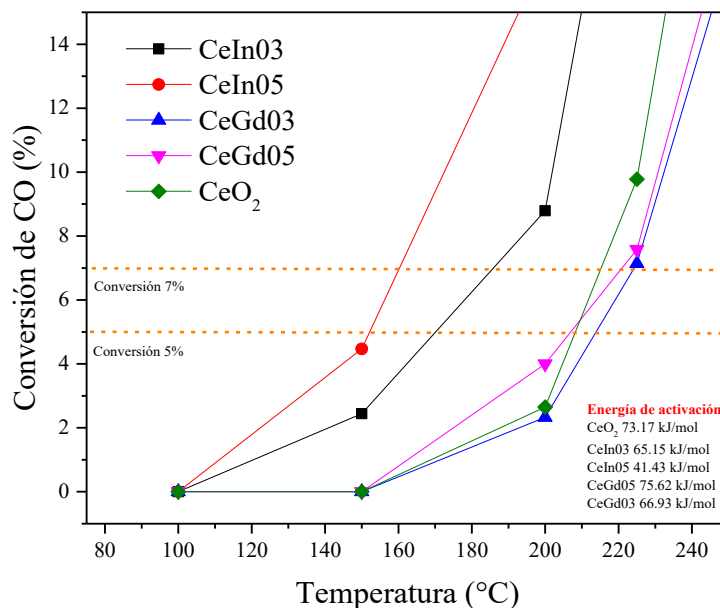


Figura P.1. Energía de activación de los soportes Ce_{1-x}M_xO₂

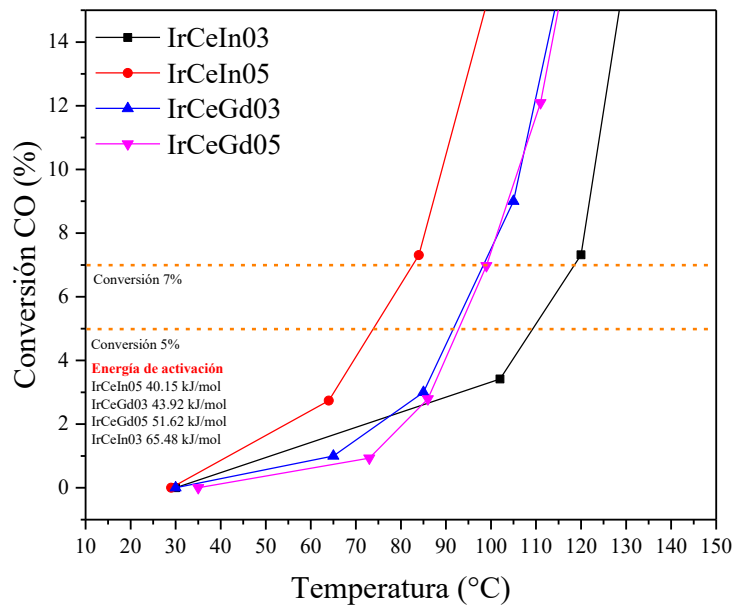


Figura P.2. Energía de activación del catalizador Ir/Ce_{1-x}M_xO₂

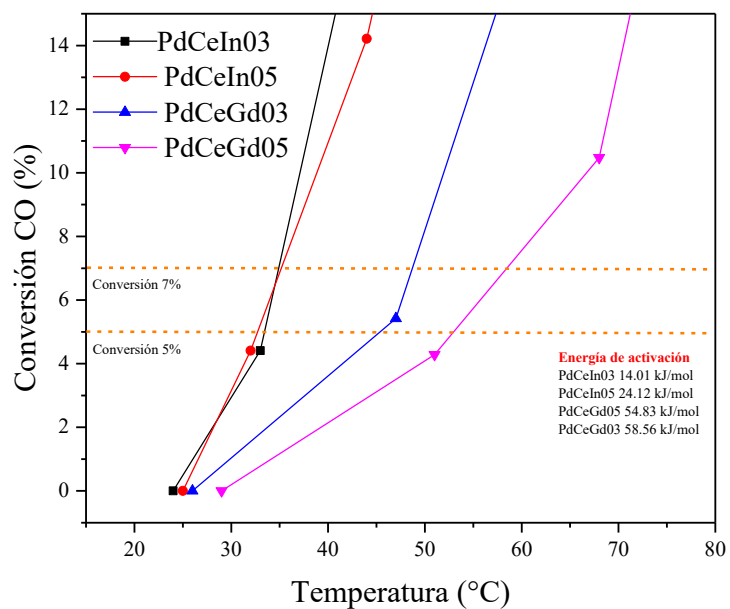


Figura P.3. Energía de activación del catalizador Pd/Ce_{1-x}M_xO₂

Marilyn Velasco García

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO EMPLEANDO CATALIZADORES Pd Ce_{1-x}M_xO₂, IrCe_{1-x}M_xO₂, ...

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:478838368

Fecha de entrega

6 ago 2025, 11:34 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

6 ago 2025, 11:37 a.m. GMT-6

Nombre de archivo

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO EMPLEANDO CATALIZADORES Pd Ce_{1-x}M_x....pdf

Tamaño de archivo

5.4 MB

139 Páginas

35.992 Palabras

194.436 Caracteres

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

| Datos del manuscrito que se presenta a revisión | | |
|---|--|------------------------------------|
| Programa educativo | Maestría en Ciencias de la Ingeniería Química. | |
| Título del trabajo | OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO EMPLEANDO CATALIZADORES Pd/Ce _{1-x} M _x O ₂ , Ir/Ce _{1-x} M _x O ₂ , M=In, Gd | |
| | Nombre | Correo electrónico |
| Autor/es | I.Q. Marilyn Velasco García | 1416092k@umich.mx |
| Director | Dr. José Ricardo Rangel Segura | rrangel@umich.mx |
| Codirector | Dra. Patricia Quintana Owen | pquint@cinvestav.mx |
| Coordinador del programa | Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga | mae.cs.ingenieria.quimica@umich.mx |



| Uso de Inteligencia Artificial | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|
| Rubro | Uso (sí/no) | Descripción |
| Asistencia en la redacción | No | |

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



| Uso de Inteligencia Artificial | | |
|--|-------------|-------------|
| Rubro | Uso (sí/no) | Descripción |
| Traducción al español | No | |
| Traducción a otra lengua | No | |
| Revisión y corrección de estilo | No | |
| Análisis de datos | No | |
| Búsqueda y organización de información | No | |
| Formateo de las referencias bibliográficas | No | |
| Generación de contenido multimedia | No | |
| Otro | No | |

| Datos del solicitante | |
|-----------------------|--|
| Nombre y firma | Marilyn Velasco García  |
| Lugar y fecha | Morelia Mich. a 5 de agosto del 2025  |