



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE  
HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**TESIS**

**CATALIZADORES CON ALTO DESEMPEÑO DE Pt e Ir SOPORTADOS EN  
SOLUCIONES SÓLIDAS DE  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ , APLICABLES A PROCESOS DE  
OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO)**

Que para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

presenta

***M.C.I.A. EDSON EDAIN GONZÁLEZ ARREDONDO***

Director de Tesis:

***Dr. José Ricardo Rangel Segura***

***Morelia, Michoacán, septiembre del 2021***



## Resumen

Catalizadores con alto desempeño de Pt e Ir soportados en soluciones sólidas de  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ , aplicables a procesos de oxidación catalítica de monóxido de carbono (CO)

Por

Edson Edain González Arredondo

7 de septiembre de 2021

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por Dr. José Ricardo Rangel Segura

El uso de nuevas tecnologías para el combate contra las emisiones de gases contaminantes con la capacidad de producir alteraciones a la salud humana en un tema relevante que está siendo atacado desde hace años en el campo de la catálisis. En esta investigación se desarrollaron catalizadores de Pt o Ir soportados en soluciones sólidas de  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  con la finalidad de obtener sistemas que transformen eficientemente el monóxido de carbono (CO) hacia dióxido de carbono ( $CO_2$ ).

Los sistemas catalíticos fueron elaborados por métodos hidrotérmicos asistidos por un calentamiento con microondas. La dispersión de las partículas metálicas se realizó mediante un proceso de impregnación húmeda con recirculación a temperatura y agitación constante durante 2 horas. Posteriormente se analizaron sus propiedades morfológicas, estructurales y químicas a través de las técnicas de fisiorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y análisis químico por EDS, difracción de Rayos X, espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X, espectroscopía de UV-Vis, espectroscopía de Raman, microscopía electrónica de transmisión; por otro lado, se realizó un estudio de espectroscopía infrarroja en condiciones de reacción (FTIR) con el propósito de dilucidar algún mecanismo de reacción.



Al realizar las pruebas de actividad de los catalizadores soportados, en la reacción de oxidación de monóxido de carbono, se observó mayor conversión de CO y rendimiento hacia la conversión a dióxido de carbono en un intervalo de temperatura de 50 °C a 150 °C, en comparación con el soporte impurificado.

Los resultados demuestran que el mejor sistema en términos de temperatura de activación y de conversión lograda es Pt/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>, logrando el proceso de oxidación a temperaturas inferiores a los 50 °C, y alcanzando el 100% de la conversión de monóxido de carbono a 150 °C, aproximadamente.

**Palabras clave:**

Catálisis, nanopartículas, FTIR, dióxido de carbono, mecanismo de reacción.



## Abstract

High performance catalysts of Pt and Ir catalysts supported in solid solutions of  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ , applicable to processes of catalytic oxidation of carbon monoxide (CO)

Presented by

Edson Edain González Arredondo

September 7, 2021

Doctor of Science in Chemical Engineering

Directed by Dr. José Ricardo Rangel Segura

The use of new technologies to combat the emissions of polluting gases with the ability to produce alterations to human health in a relevant issue that has been under attack for years in the field of catalysis. In this research, Pt or Ir catalysts supported in solid solutions of  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  were developed to obtain systems that efficiently transform carbon monoxide (CO) into carbon dioxide ( $CO_2$ ).

The catalytic systems were made by microwave-assisted hydrothermal methods. The dispersion of the metallic particles was carried out by means of a wet impregnation process with recirculation at constant temperature and stirring for 2 hours. Subsequently, its morphological, structural and chemical properties were analyzed through the techniques of nitrogen fission, scanning electron microscopy and chemical analysis by EDS, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, spectroscopy of Raman, transmission electron microscopy; On the other hand, an infrared spectroscopy study under reaction conditions (FTIR) was carried out in order to elucidate a reaction mechanism for the oxidation of carbon monoxide.



When performing the activity tests of the supported catalysts, in the carbon monoxide oxidation reaction, a higher conversion of CO and yield towards the conversion to carbon dioxide was observed in a temperature range of 50 to 150 °C, in comparison with the support contaminated.

The results show that the best system in terms of activation and conversion temperature achieved is Pt/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>, achieving the oxidation process at temperatures below 50 °C, and reaching 100% of the conversion of carbon monoxide. carbon at a temperature of approximately 150 ° C.



## **Dedicatorias**

### ***A mis padres, Leticia y Sergio***

Por su apoyo, ejemplo y consejo durante el transcurso de mi vida.

### ***A mis hermanos, Kathya y Aldo***

Por su compañía y apoyo.

### ***A mis amigos, Jorge, Armando y Fernando***

Por su amistad en los malos, buenos y excelentes momentos, durante todo este proceso. ¡Mis hermanos de otra madre!

### ***A Carolina,***

Por caminar conmigo de la mano durante toda esta travesía y jamás haberme soltado.



## Agradecimientos

*A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por las facilidades proveídas de sus espacios, principalmente en la Facultad de Ingeniería Química; de aquí que se desprendan agradecimientos para el Ing. Francisco Ramírez, por su apoyo en la síntesis de los catalizadores utilizando el reactor de microondas.*

*Al Dr. Ricardo Rangel, por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo, por la facilitar los recursos necesarios para que se pudiera concluir de la mejor manera. Así mismo, a los integrantes del comité tutorial: Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. Rafel Huirache Acuña, Dr. Pascual Bartolo Pérez, Dr. José María Ponce Cárdenas, por las aportaciones realizadas encaminadas hacia el fortalecimiento de este trabajo de investigación.*

*A los investigadores del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Campus Mérida. En especial, al Dr. Pascual Bartolo Pérez por su invitación a realizar una estancia de investigación. Al Dr. Juan José Alvarado, por la ayuda brindada en el uso de equipos en el departamento de Física aplicada en el periodo de mi estancia. Al Dr. Daniel Macias y al Dr. José Bante Guerra por su colaboración para las mediciones de reflectancia difusa y espectroscopía Raman en los catalizadores sintetizados. Al técnico Daniel Aguilar Treviño, por el apoyo brindado para realizar los estudios de difracción de rayos X. Al Ing. Wilian Javier Cauich Ruiz, por su asistencia en la caracterización de las muestras a través de la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y por su cooperación para obtener las imágenes del material sintetizado por medio de microscopía electrónica de barrido.*



*A los investigadores del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de Ensenada, parte de la Universidad Nacional Autónoma de México. Al Dr. Homero Galván, por la invitación para realizar una estancia, por su colaboración y las facilidades prestadas en dicha institución. Al Dr. Oscar Contreras por todas las facilidades provistas durante la estancia. Al Dr. Trino Zepeda, por su colaboración y por la ayuda y seguimiento a esta investigación durante mi estancia. Al Dr. Alfredo Solís, por su apoyo en la realización de análisis cruciales para la investigación y en la escritura y revisión de los artículos publicados a raíz de esta colaboración.*

*A la Dra. Gabriela Díaz Guerrero, y al Dr. Antonio Gómez Cortes, investigadores del Instituto de Física, de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su colaboración en la realización de las pruebas de actividad catalítica de los materiales sintetizados.*

*Finalmente, pero no menos importante, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.*

***COSTÓ, PERO SE CONSIGUIÓ. ¡MUCHAS GRACIAS!***



# Índice general

|  |     |
|--|-----|
| <b>Resumen</b> .....   | i   |
| <b>Abstract</b> .....  | iii |
| <b>Dedicatorias</b> .....  | v   |
| <b>Agradecimientos</b> .....   | vi  |
| <b>Índice general</b> .....  | 1   |
| <b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b> .....                                      | 7   |
| 1.1 Antecedentes.....  | 8   |
| 1.2 Justificación .....  | 9   |
| 1.3 Planteamiento del problema .....                                       | 10  |
| 1.4 Hipótesis.....   | 10  |
| 1.5 Objetivo general.....  | 11  |
| 1.5.1 <i>Objetivos particulares</i> .....                                  | 11  |
| <b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</b> .....                                    | 12  |
| 2.1 Catálisis oxidativa .....  | 12  |
| 2.2 Monóxido de carbono.....   | 12  |
| 2.3 Calentamiento por microondas y tratamientos hidrotérmicos.....         | 13  |
| 2.4 Métodos de impregnación del soporte .....                              | 16  |
| 2.4.1 <i>Métodos convencionales para obtención de nanopartículas</i> ..... | 17  |
| 2.5 Técnicas de caracterización.....                                       | 17  |
| 2.5.1 <i>Fisisorción de nitrógeno</i> .....                                | 18  |
| 2.5.2 <i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....                      | 19  |
| 2.5.3 <i>Difracción de rayos X</i> .....                                   | 19  |
| 2.5.4 <i>Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X</i> .....             | 20  |
| 2.5.5 <i>Microscopía electrónica de transmisión</i> .....                  | 20  |
| 2.5.6 <i>Espectroscopía Raman</i> .....                                    | 21  |



|  |    |
|--|----|
| 2.5.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....           | 21 |
| 2.5.8 Medición del Band Gap mediante UV/Vis .....                                  | 22 |
| CAPÍTULO III: METODOLOGÍA .....  | 23 |
| 3.1 Preparación del catalizador .....  | 24 |
| 3.1.1 Síntesis de $CeO_2$ : diseño experimental .....                              | 24 |
| 3.1.2 Soportes de cerio impurificados ( $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ ).....                   | 26 |
| 3.1.3 Impregnación del soporte.....  | 28 |
| 3.2 Caracterización y pruebas de actividad catalítica.....                         | 30 |
| CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....  | 31 |
| 4.1 Caracterización de materiales catalíticos .....                                | 31 |
| 4.1.1 Diseño experimental: medición de área superficial específica .....           | 31 |
| 4.1.2 Medición de área superficial específica de los catalizadores soportados..... | 34 |
| 4.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....                                      | 36 |
| 4.1.4 Difracción de Rayos X .....  | 42 |
| 4.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X.....                             | 46 |
| 4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión .....                                 | 56 |
| 4.1.7 Espectroscopía Raman .....   | 59 |
| 4.1.8 Medición del Band Gap mediante UV/Vis .....                                  | 62 |
| 4.2 Pruebas catalíticas .....  | 66 |
| 4.2.1 Estudios de FTIR durante la reacción de oxidación de CO.....                 | 66 |
| 4.2.2 Estudio de actividad catalítica en la oxidación de CO.....                   | 73 |
| 4.2.3 Cálculo de la energía de activación.....                                     | 76 |
| 4.2.4 Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de CO.....                 | 77 |
| CAPÍTULO V: CONCLUSIONES .....   | 79 |
| PROPUESTAS Y TRABAJO A FUTURO .....  | 80 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 81 |



|  |    |
|--|----|
| ANEXOS .....   | 87 |
| Anexo A: Cálculos para la obtención del $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ y de los catalizadores soportados de Pt o Ir. .... | 87 |
| Anexo B: Cartas cristalográficas para Difracción de Rayos X y Microscopía electrónica de transmisión.....    | 89 |
| Anexo C: Espectros de XPS obtenidos de la base de datos de ThermoScientific XPS. ....                        | 93 |
| Anexo D: Cálculo de la energía de activación. ....   | 96 |
| Anexo E: Productos de divulgación publicados.....  | 97 |



## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Esquema del montaje para una reacción asistida por microondas [18]. .....  | 14 |
| <b>Figura 2.</b> Explicación gráfica del Band Gap. ....   | 22 |
| <b>Figura 3.</b> Diagrama de flujo general para la metodología. ....  | 23 |
| <b>Figura 4.</b> Diagrama de la síntesis de los catalizadores y su nomenclatura. ....   | 26 |
| <b>Figura 5.</b> a) Gráfico de efectos principales. b) Gráfico de Pareto; ambos estandarizados para el área superficial específica. ....  | 33 |
| <b>Figura 6.</b> Isotherma de adsorción-desorción de a) Pt/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> ; b) Pt/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> ; c) Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> ; d) Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> . .... | 35 |
| <b>Figura 7.</b> Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> . Análisis químico por EDS. ....   | 36 |
| <b>Figura 8.</b> Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> . Análisis químico por EDS. ....   | 37 |
| <b>Figura 9.</b> Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Pt/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> . Análisis químico por EDS. ....  | 38 |
| <b>Figura 10.</b> Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Pt/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> . Análisis químico por EDS. ....   | 39 |
| <b>Figura 11.</b> Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> . Análisis químico por EDS. ....   | 40 |
| <b>Figura 12.</b> Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> . Análisis químico por EDS. ....   | 41 |
| <b>Figura 13.</b> Determinación y comparación de los parámetros de red del CeO <sub>2</sub> puro y los soportes impurificados con Ru. ....  | 43 |
| <b>Figura 14.</b> Patrones de difracción de Rayos X de los compuestos CeO <sub>2</sub> , Ce <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>2</sub> , Pt/Ce <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>2</sub> e Ir/Ce <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . ....  | 44 |
| <b>Figura 15.</b> Espectro de fotoelectrones de Rayos X del Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> . ....   | 46 |
| <b>Figura 16.</b> Espectro de fotoelectrones de Rayos X del Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> . ....   | 47 |
| <b>Figura 17.</b> Ventana de alta resolución para el Ce y el O: a-b) CeO <sub>2</sub> , c-d) Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> y e-f) Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> . ....  | 49 |
| <b>Figura 18.</b> Análisis de alta resolución para el rutenio (Ru3p); a) Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> , b) Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> . ....  | 51 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 19.</b> Análisis de alta resolución de XPS para el platino (Pt4f) en Pt/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> .   | 52 |
| <b>Figura 21.</b> Espectro de fotoelectrones de Rayos X de alta resolución para Iridio en los catalizadores Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> (sin reducción), Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> _NR (reducido con ácido ascórbico) y Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> _R (reducido con H <sub>2</sub> ). | 54 |
| <b>Figura 22.</b> Espectro de fotoelectrones de Rayos X de alta resolución para Iridio en los catalizadores Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> (sin reducción), Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> _NR (reducido con ácido ascórbico) y Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> _R (reducido con H <sub>2</sub> ).       | 55 |
| <b>Figura 22.</b> Imágenes de TEM de soporte Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> (a-b), Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> (c-d) e Pt/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> (e-f) a distintas magnificaciones.  | 57 |
| <b>Figura 23.</b> Imágenes de TEM de soporte Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> (a-c), Pt/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> (d-e) e Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> (f-h) a distintas magnificaciones.  | 58 |
| <b>Figura 25.</b> Espectros de espectroscopía de Raman del soporte de CeO <sub>2</sub> puro y con un contenido de Ru de 1.5% y 3%.   | 60 |
| <b>Figura 26.</b> Comparación de los espectros de espectroscopía de Raman del soporte de CeO <sub>2</sub> puro contra los catalizadores soportados.  | 61 |
| <b>Figura 27.</b> Medición de UV-Vis del catalizador de óxido de cerio puro, impurificado y con partículas metálicas.  | 63 |
| <b>Figura 28.</b> Determinación de Band-Gap de los catalizadores CeO <sub>2</sub> , Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> , Pt/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> and Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> .   | 64 |
| <b>Figura 29.</b> Determinación de Band-Gap de los catalizadores CeO <sub>2</sub> , Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> , Pt/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> and Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> .   | 65 |
| <b>Figura 30.</b> Espectros de FTIR para el CeO <sub>2</sub> puro durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del CO <sub>(g)</sub> fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR.   | 67 |
| <b>Figura 31.</b> Espectros de FTIR para la solución sólida de Ce <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>2</sub> durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del CO <sub>(g)</sub> fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR.   | 69 |
| <b>Figura 32.</b> Espectros de FTIR para los catalizadores de Pt/Ce <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>2</sub> durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del CO <sub>(g)</sub> fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR.   | 71 |



**Figura 33.** Espectros de FTIR para los catalizadores de  $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del  $\text{CO(g)}$  fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR. .... 72

**Figura 34.** Resultados de conversión de CO del  $\text{CeO}_2$  puro e impurificado con rutenio. .. 73

**Figura 35.** Resultados de conversión de CO del  $\text{CeO}_2$  puro e impurificado con rutenio y los catalizadores de partículas metálicas de Pt e Ir soportados. .... 75

**Figura 36.** Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de CO sobre  $\text{CeO}_2$ . Este esquema de reacción es válido para temperaturas superiores a los  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 77

**Figura 37.** Ruta de reacción propuesta durante la oxidación de CO sobre compuestos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ . Este esquema de reacción es válido para el momento posterior a haber alcanzado el máximo de conversión ( $160\text{ }^\circ\text{C}$  y  $180\text{ }^\circ\text{C}$  para contenidos de Ru de 1.5% y 3%, respectivamente)..... 78

## Índice de tablas

**Tabla 1.** Sales precursoras en las síntesis de los catalizadores..... 24

**Tabla 2.** Nivel alto y bajo de cada variable en el diseño experimental..... 24

**Tabla 3.** Interacciones entre variables y su nivel alto y bajo..... 25

**Tabla 4.** Descripción general de cada compuesto sintetizado. .... 25

**Tabla 5.** Datos indispensables para realizar cálculos de sales precursoras..... 27

**Tabla 6.** Datos necesarios para determinar cantidades de sales precursoras. .... 29

**Tabla 7.** Valores de área superficial específica obtenidos para el diseño experimental. ... 31

**Tabla 8.** Análisis de varianza para área superficial específica..... 32

**Tabla 9.** Valores de área superficial de los catalizadores soportados. .... 34

**Tabla 10.** Cálculo del tamaño de cristal para las soluciones sólidas y los catalizadores soportados..... 45

**Tabla 11.** Energías de enlace de los electrones centrales de Cerio y Rutenio en los soportes catalíticos..... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla 12.** Comparación de área superficial específica y energía de activación..... 76



## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Los grandes avances en las diversas ramas de la ciencia han permitido el desarrollo de novedosos materiales, cuyas características y propiedades físicas, químicas, e incluso hasta electrónicas, se hubieran considerado anteriormente como algo inalcanzable. Todo lo anterior se le puede atribuir al hombre y a su ferviente afán por seguir mejorando su calidad de vida día con día.

Feynman (1959) sugirió que los comportamientos de los nanomateriales serían muy diferentes a los que exhibían cuando se hallaban en arreglo macroscópicos, tomando como principio que no existían leyes de la física que impidieran la construcción de materiales a estas escalas. Cada una de sus ideas las plasmó en su artículo "*There is a plenty room at bottom*". Siendo hasta la década de los ochentas cuando se retomó el tema [1]. Desde entonces el estudio de materiales en escala nanométrica ha venido a revolucionar todas las áreas de la investigación, centrándose en la síntesis y su aplicación.

Hasta este momento se han comprobado muchos de los postulados establecidos por Feynman hace más de 50 años. Los nanomateriales presentan propiedades y comportamientos diferentes en todas sus representaciones físicas. Actualmente la finalidad es aprovechar estas propiedades en distintas ramas de las ciencias, destacando las ciencias médicas y las dirigidas a la protección ambiental [2].

En la actualidad, el uso de los nanomateriales para enfrentar la problemática ambiental se ha hecho muy necesario. Su principal objetivo es disminuir los estragos que los avances tecnológicos han dejado en su camino hacia la modernidad debido al desmesurado consumo de los recursos naturales, provocando incluso daños irreversibles al ambiente.



A partir de 1975 se inició con la implementación de los sistemas catalíticos en los autos para tratar de reducir el impacto de los residuos de la combustión incompleta, buscando reducir la generación de olefinas, parafinas, y monóxido de carbono; la mayoría considerados contaminantes primarios debido al daño directo que causan a la salud de las personas, y a su influencia en el incremento del efecto invernadero. Uno de los dispositivos más modernos que se utilizan para este fin es el convertidor catalítico de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés), los cuales reciben su nombre ya que se encargan de combatir las emisiones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógenos e hidrocarburos que no fueron consumidos por completo utilizando reacciones de óxido-reducción, logrando abatir sus niveles hasta en 70%, convirtiéndolos en compuestos no tóxicos: dióxido de carbono, nitrógeno atmosférico y agua [3].

### 1.1 Antecedentes

A través de los años, han sido llevados a cabo diversos estudios sobre los efectos que puede tener sobre el ambiente la conversión del monóxido de carbono y otros compuestos similares hacia moléculas menos dañinas o perjudiciales para el ambiente y la salud humana. Trabajos como el realizado por Haruta en 1988 [4], donde se realizó la primer investigación sobre la aplicación de nanopartículas de oro para la obtención de hidrógeno y la oxidación catalítica del monóxido de carbono a dióxido de carbono.

Además de este tipo de trabajos, han surgido otros en los que la intención ha sido utilizar no solo metales nobles o con alta capacidad oxidativa, sino también el uso de óxidos de tierras raras, tal y como el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ). Uno de dichos trabajos fue el realizado por Shuang y col., en 2014 [5], en el cual realizaron la comparación de aspectos claves en varios tipos de catalizadores en reacciones de oxidación de carbón, tales como la actividad, la durabilidad y la relación costo-eficiencia; utilizando catalizadores conformados por soluciones sólidas de cerio y diversos elementos químicos, casi todas tierras raras. Logrando la oxidación del monóxido de carbono a temperaturas cercanas a los 370 °C.



Mukherjee y col. estudiaron la influencia que tiene el dopaje sobre la actividad de compuestos de óxido de cerio a la hora de utilizarlos como catalizadores para la oxidación de monóxido de carbono. Este grupo de trabajo utilizó nuevamente impurificaciones con elementos como el zirconio y el lantano, y adicionalmente al hierro y el manganeso, aprovechando el método de coprecipitación para incorporar las impurificaciones a la red del óxido de cerio. Al realizar las pruebas de actividad en la oxidación del CO, obtuvieron que los compuestos de  $\text{CeO}_2$  impurificados con alguno de los elementos mencionados, eran capaces de oxidar a temperaturas más bajas que las reportadas en otros trabajos [6].

Posteriormente, Kaplan y col. [7] realizaron estudios para comparar el comportamiento de catalizadores con base de iridio y rutenio sobre superficies enriquecidas con platino en reacciones de reducción de oxígeno (ORR) encontrando que los catalizadores con iridio presentaban mayor actividad que los catalizadores convencionales enriquecidos únicamente con platino. En un trabajo similar, Huang y col., [8] estudiaron la selectividad de los catalizadores de óxido de cerio sobre los que se depositaron nanopartículas de iridio, todo esto para ser utilizados en reacciones de oxidación de monóxido de carbono. Obtuvieron un catalizador en el cual la mayoría de las nanopartículas de iridio se encontraban embebidas en la matriz del óxido de cerio, haciendo más activo a este último ante los cambios de la valencia del  $\text{Ce}^{3+}$  y el  $\text{Ir}^{4+}$ .

## 1.2 Justificación

Es común que los grandes centros de población sufran debido a la acumulación del monóxido de carbono, principalmente por la afluencia de automóviles, que son grandes productores. Se trata de un gas altamente nocivo para la salud de las personas. De ahí la importancia de implementar dispositivos, o materiales que permitan minimizar las emisiones. Debido a lo anterior, se comenzaron a analizar alternativas para la reducción a la producción del monóxido de carbono actuando directamente sobre las fuentes emisoras de los contaminantes, como sería el hecho de perfeccionar o implementar nuevos catalizadores para su uso en la industria con



el propósito de que permitan eliminar los gases contaminantes, o bien, transformarlos hacia formas menos dañinas. Una reacción modelo empleada para tal fin es la oxidación catalítica del monóxido de carbono.

Las reacciones de oxidación catalítica del monóxido de carbono se utilizan actualmente para la reducción de los niveles de contaminación por parte de este compuesto, debido a que es más tóxico que el dióxido de carbono.

La mayoría de los proyectos de oxidación del CO son llevados a cabo con catalizadores soportados de nanopartículas de oro, debido a su alta actividad, sobre soluciones de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc., sin presentar ningún tipo de modificación en su estructura. Los porcentajes de conversión de este tipo de sistemas se obtienen a temperaturas superiores a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , a excepción del sistema  $\text{Au/CeO}_2$ , que lo convierten en intervalos de temperatura de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.3 Planteamiento del problema

En este proyecto se diseñará y desarrollará la síntesis de catalizadores, basados en nanopartículas de platino e iridio, soportadas en óxido de cerio, que, a su vez, será impurificado con rutenio, que puedan aplicarse en la eliminación de monóxido de carbono, con la finalidad de aminorar los daños que sus emisiones causan en el ambiente.

### 1.4 Hipótesis

La capacidad de óxido-reducción del  $\text{CeO}_2$  incrementará con la incorporación de Rutenio con la finalidad de obtener soluciones sólidas de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ ; los cuales se emplearán en sistemas catalíticos de la forma  $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  e  $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ , para lograr la eficiente oxidación del monóxido de carbono a temperaturas cercanas a la ambiental.



## 1.5 Objetivo general

Producir un sistema de catalizadores de Pt o Ir soportados en soluciones sólidas de  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  que sean eficientes en la oxidación de CO a temperaturas cercanas a la ambiental y caracterizándolos por diversas técnicas para dilucidar el mecanismo de reacción.

### 1.5.1 Objetivos particulares

- Formular soportes catalíticos de la forma  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  mediante la síntesis sol-gel asistida por un calentamiento por microondas.
- Lograr la dispersión de partículas metálicas de Pt o Ir en la solución sólida de  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  mediante un proceso de impregnación húmeda con recirculación.
- Demostrar la inclusión del Ru en la estructura del  $CeO_2$  y determinar los estados de oxidación del Pt e Ir mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y relacionarlas con su actividad catalítica.
- Elegir el catalizador más eficiente en la oxidación de CO para buscar el contenido óptimo de Ru, Pt e Ir.



## CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

### 2.1 Catálisis oxidativa

La oxidación catalítica es una tecnología destructiva para la depuración de gases contaminantes que consigue la combustión a temperaturas más bajas que la térmica gracias a la presencia de un catalizador en la cámara de combustión y de un intercambiador de calor donde se precalienta el aire de entrada con el aire depurado de la salida. Un oxidante catalítico es aplicable en todas aquellas actividades donde es posible que se produzcan emisiones, las cuales son muy numerosas, perteneciendo generalmente al sector industrial [9].

La catálisis heterogénea es uno de los campos más importantes en el área de la catálisis cuyo estudio ha ido en aumento en años recientes. La oxidación catalítica se ha dirigido hacia la transformación selectiva de compuestos orgánicos mediante reacciones de oxidación compleja para la síntesis de productos químicos de gran importancia tales como aldehídos, ácidos y nitrilos [10]. Existe un campo de estudio que ha ido aumentando en la cantidad de investigaciones, el estudio de reacciones completas de oxidación. Los estudios de oxidación van dirigidos hacia la obtención de catalizadores más eficientes para la eliminación de gases contaminantes en la combustión. Para estas reacciones se realizan, principalmente, estudios sobre las propiedades termoquímicas de los óxidos y su actividad catalítica, así como la posibilidad de estudiar paso a paso las reacciones redox con la intención de encontrar alternativas para llevar a cabo reacciones superficiales.

### 2.2 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono, CO, es el contaminante del aire más abundante en la capa inferior de la atmósfera, sobre todo en el entorno de las grandes ciudades. Es un gas incoloro, inodoro e insípido y su punto de ebullición es de  $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Su densidad es del 96.5% de la del aire, siendo un gas muy ligero que no es apreciablemente soluble en agua.



Es inflamable, aunque no mantiene la combustión. Se produce como resultado de ciertos procesos químicos:

- Combustión incompleta del carbono.
- Reacción a elevada temperatura entre el  $\text{CO}_2$  y materiales que tienen carbono.
- Disociación del  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas.
- Oxidación atmosférica del metano.
- Producción y degradación de la clorofila.

Químicamente, el CO actúa como agente reductor y su concentración promedio en la atmósfera es de 0.1 ppm. Según lo reportado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) en 1993, la mayor fuente de generación de este gas es en los motores de combustión interna. Para abatir estas emisiones se ha optado por instalar los convertidores catalíticos en los automóviles, con lo que se reduce hasta en un 90% las emisiones de CO [11].

El CO es diferente de los otros contaminantes del aire porque tiene efectos sobre la salud humana, actuando directamente sobre la hemoglobina, formando carboxihemoglobina (COHb). Actúa sobre ella de manera violenta, hasta 220 veces más fuerte que el oxígeno, por lo que pequeñas cantidades de CO en el aire que se respiren pueden causar que pequeñas cantidades de hemoglobina sean convertidas en COHb [12].

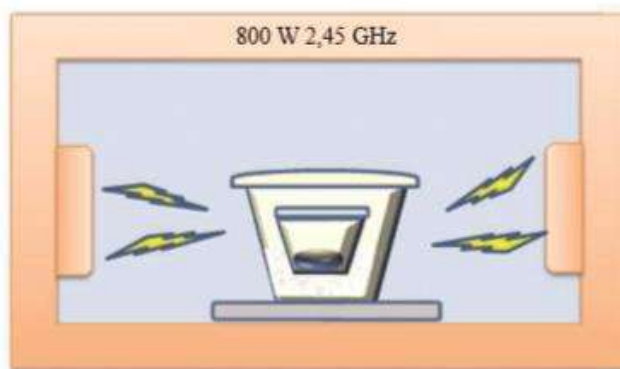
### 2.3 Calentamiento por microondas y tratamientos hidrotérmicos

La síntesis de materiales nanoestructurados es un área de conocimiento de gran relevancia por su impacto científico y múltiples aplicaciones tecnológicas (ciencia de materiales, propiedades ópticas, nuevas espectroscopías, implantación iónica, microelectrónica entre otras). Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima [13], muchas investigaciones han conducido al desarrollo de materiales tubulares a nanoescala con novedosas propiedades que son relevantes para la industria de la nanoelectrónica [14].



El tratamiento hidrotérmico tiene varias ventajas: la obtención de productos altamente cristalinos y homogéneos a temperaturas relativamente bajas (<150 °C) [15]; esto favorece la baja aglomeración entre partículas, la distribución homogénea del tamaño de partículas y el control de la morfología de la partícula; también ofrece una composición uniforme, partículas monodispersadas y control en la forma y en el tamaño de las partículas [16].

Son muchos los materiales con interesantes aplicaciones que se han sintetizado mediante un calentamiento asistido por microondas en estado sólido en los últimos años. El procedimiento de síntesis más frecuente consiste en mezclar los precursores, compactarlos en una pastilla que se deposita en un crisol de porcelana e introducirlos en un microondas donde tiene lugar la reacción (Figura 1) [17]. En algunos casos, se necesita la presencia de un susceptor de la radiación (como SiC, grafito o carbón activado) que se acopla con la radiación por microondas generando un aumento de temperatura [18].



**Figura 1.** Esquema del montaje para una reacción asistida por microondas [18].

El fotón de microondas corresponde en promedio a 2.45 GHz, energía cercana a 0.0016 eV. Se denominan como microondas a las ondas electromagnéticas; generalmente de entre 300 MHz y 300 GHz, que supone un período de oscilación de 3 ns ( $3 \times 10^{-9}$  s) a 3 ps ( $3 \times 10^{-12}$  s) y una longitud de onda en el intervalo de 1 m a 1 mm [15].



Otras definiciones, por ejemplo, las de los estándares IEC 60050 e IEEE 100 sitúan su intervalo de frecuencias entre 1 GHz y 300 GHz, es decir, longitudes de onda de entre 30 centímetros a 1 milímetro [19].

Existen dos efectos principales de la irradiación con microondas:

- Efectos térmicos resultado de la polarización dipolar y conducción iónica.
- Efectos electrostáticos polares que llevan a interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas dipolares y las cargas del campo eléctrico. Este fenómeno es el origen de efectos no térmicos específicos de microondas.

Los componentes eléctricos provocan calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La interacción del campo eléctrico con moléculas polares es llamada mecanismo de polarización dipolar. Cuando son expuestas a frecuencias de microondas, los dipolos moleculares se alinean con respecto al campo eléctrico aplicado. A medida que el campo eléctrico oscila, el campo dipolar intenta seguir estas oscilaciones y hay pérdida de energía en forma de calor a través de la fricción molecular [20]. La cantidad de calor generado por este proceso es directamente proporcional a la habilidad de la molécula de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para realinear o la reorientación es demasiado lenta no ocurre calentamiento [21].

El segundo mecanismo de generación de calor es la conducción iónica, en la cual los iones oscilan de abajo a arriba por la influencia del componente eléctrico de la irradiación de microondas. Estos colisionan con moléculas y átomos vecinos causando agitación o movimiento, generando calor [22].

El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad generadora de calor.



## 2.4 Métodos de impregnación del soporte

La impregnación húmeda ha sido definida como un proceso de difusión-adsorción. La etapa de impregnación puede ser descrita como la secuencia de los siguientes pasos:

- Difusión del precursor, del catalizador, de la solución externa a la superficie del soporte.
- Difusión del precursor dentro del soporte.
- Adsorción del precursor sobre los sitios activos del soporte.

Además, se ven involucrados dos procesos en la etapa de impregnación: el primero es la difusión del precursor catalítico dentro de los poros y el segundo es la adsorción del precursor sobre la pared del poro desde la solución contenida en ellos. Algunos parámetros físico-químicos que pueden afectar estos dos procesos son: fracción vacía, distribución de tamaño de poro, área superficial específica, factor de tortuosidad que representa una medida de la complejidad geométrica de un medio poroso, temperatura, concentración inicial de la solución de impregnación, número de sitios activos, etc. [23].

El método de impregnación es el método que se usa generalmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. En este tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [24]. El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de una forma bastante poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [25].



#### 2.4.1 Métodos convencionales para obtención de nanopartículas

Se proponen, además, dos procesos adicionales para sintetizar las nanopartículas metálicas de platino e iridio que se plantean en este trabajo. Se trata de dos métodos utilizados ampliamente para sintetizar nanopartículas controlando la forma y el tamaño utilizando únicamente compuestos reductores [26], lo que contribuye adicionalmente a controlar los cambios en las cargas eléctricas de las nanopartículas, por ejemplo el uso de ácido cítrico para controlar la reducción de partículas de oro, platino y paladio.

El primer método que se propone es el de sol-gel, que consiste en un proceso químico en fase húmeda. Se parte de una solución química que actúa como un precursor de una red de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores que son más utilizados son alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, los cuales sufren una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar coloides, que después de someterse a calentamiento se transforman en geles [27]. El proceso de sol-gel resulta atractivo debido a que involucra procesos a baja temperatura, y también a la alta pureza y homogeneidad atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponente [28].

El oro es el elemento más estudiado en el campo de la síntesis de nanopartículas, desarrollándose métodos bien estudiados para ello. El método más estudiado consiste en la preparación de coloides, desarrollado por Turkevich en 1951 [29], y aunque fue desarrollado específicamente para síntesis de nanopartículas de oro con un tamaño bien definido (20 nm) a partir de la reducción de tetracloroaurato ácido ( $\text{HAuCl}_4$ ), también se ha llegado a utilizar para obtención de nanopartículas de metales nobles como el platino, debido a que solamente se necesita lograr la completa reducción del precursor del metal que se quiera obtener [30].

#### 2.5 Técnicas de caracterización

Los materiales en escala nanométrica, por ejemplo, las dispersiones coloidales o las películas delgadas, han sido estudiadas desde hace mucho tiempo, centrándose en sus propiedades físicas relacionadas con el tamaño, tales como la coloración de



las nanopartículas de oro. Uno de los mayores desafíos al que se enfrentan los investigadores en el campo de la nanotecnología y las nanociencias es el de ineficiencia y el error de los instrumentos para observar, medir y manipular los materiales en una escala nanométrica. La caracterización y manipulación de nanoestructuras no requiere solamente una extrema sensibilidad y exactitud, sino también una resolución a nivel atómico [26].

A continuación, se ofrece una breve descripción de las técnicas que se realizan para estudiar las características estructurales y químicas de los materiales nanoestructurados.

### *2.5.1 Fisisorción de nitrógeno*

El término adsorción se cree fue introducido por Kaiser en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la absorción de gases, donde las moléculas del gas penetran al interior del sólido [31]. La adsorción de nitrógeno es el método estándar y de uso general para el análisis del tamaño de poro de los materiales nanoestructurados, principalmente aquellos considerados como mesoporosos. Si bien esta técnica es utilizada ampliamente, existen cuestiones fisicoquímicas involucradas en el llenado de los poros que aún no pueden ser explicadas completamente [32].

Existen diversas razones por la que se considera al nitrógeno como el mejor gas adsortivo para el análisis de los materiales porosos. Entre las que se pueden mencionar el hecho de que el espesor de las multicapas de  $N_2$  es muy sensible a los distintos tipos de adsorbentes.

Por otro lado, la isoterma que se obtiene puede ser usada para el análisis del tamaño y para el cálculo del área superficial específica [33], [34]. Todos los procedimientos computacionales utilizados para el análisis de la adsorción suponen que los poros son siempre rígidos y presentan una geometría bien definida.



### 2.5.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de nanomateriales y nanoestructuras. La resolución del SEM se acerca a unos nanómetros, y los instrumentos pueden operarse a magnificaciones que pueden ajustarse desde los 10X hasta las 300000X. Este equipo no solamente produce información relacionada con la topografía de la muestra como un microscopio convencional, sino que además es capaz de proveer información sobre la composición química cerca de la superficie del material en cuestión. En un análisis típico por SEM, una fuente de electrones es focalizada en un haz, con un tamaño de spot de aproximadamente 5 nm y teniendo una energía desde unos cientos de eV hasta los 50 KeV, tramados sobre toda la superficie de la muestra por unas bobinas de deflexión [35].

### 2.5.3 Difracción de rayos X

Es una técnica experimental sumamente importante, usada para estudiar las características relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo las constantes de la red cristalina y su geometría, la identificación de materiales desconocidos, orientación de los cristales sencillos, orientación preferencial de los policristales, defectos, etc. [36]. En la difracción de rayos X, se utiliza un colimador del haz de rayos X, con longitud de onda generalmente de entre 0.7 Å a 2 Å, incidiendo sobre una muestra y siendo difractada por las fases cristalinas según la ley de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad Ec. 1$$

Se trata de una técnica no destructiva y no requiere una compleja preparación de las muestras, lo que puede explicar su amplia utilización en la caracterización de materiales [37].



#### *2.5.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X*

Este procedimiento analítico también se conoce como ESCA, o espectroscopía electrónica para análisis químico. La incidencia de un fotón de energía sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca la emisión de fotoelectrones [38]. La técnica de XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos a excepción del hidrógeno. La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de los fotoelectrones permite identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. De esta forma, los átomos no equivalentes del mismo elemento (que tienen diferencias en el estado de oxidación, en las moléculas que les rodean o en la ubicación dentro de la red cristalina) pueden llegar a provocar un cambio notable en la energía de ligadura, al que se le denomina como “chemical shift” [39].

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se aprecia en las aplicaciones que se le pueden dar, principalmente en los 10 nm de una superficie. Pueden identificarse los elementos en concentraciones mayores al 0.1%, así como determinar la composición elemental de la superficie de manera cuantitativa. Puede proveer información acerca del entorno molecular: átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

#### *2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión*

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) se basa en acelerar los electrones a 100 KeV, o incluso a energías aún más elevadas (arriba de 1 MeV), proyectándolos sobre una capa muy fina de alrededor de 200 nm de la muestra mediante el sistema de lentes del condensador, y de este modo, penetrar el espesor de la muestra, reflejando o no los electrones. La MET tiene grandes ventajas sobre otras técnicas similares, como la microscopía electrónica de barrido (MEB).

Una de estas ventajas es que ofrece mayores magnificaciones y su habilidad de proveer tanto imágenes como información difracción a partir de una sola muestra. Sin embargo, también tiene sus desventajas, entre las que se encuentra la preparación de muestras, siendo un poco menos complicada a la hora de trabajar



con nanomateriales. Aunque los equipos de MET no tienen la capacidad inherente para distinguir especies atómicas, la dispersión de electrones es extremadamente sensible al elemento marcado como objetivo y se desarrollan diversas espectroscopías para el análisis de la composición química. Los ejemplos incluyen la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) [26].

#### *2.5.6 Espectroscopía Raman*

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica considerada de alta resolución, capaz de proporcionar en pocos segundos información química y estructural de cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo su identificación. La técnica se basa en el análisis de la luz dispersada por una muestra sobre la que se hace incidir un haz de luz monocromático. La respuesta resulta a raíz de que una fracción de la luz es dispersada de modo inelástico, experimentando algunos cambios de frecuencia. Presenta la ventaja de que las muestras no necesitan ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, por ello se considera como una técnica no destructiva [40].

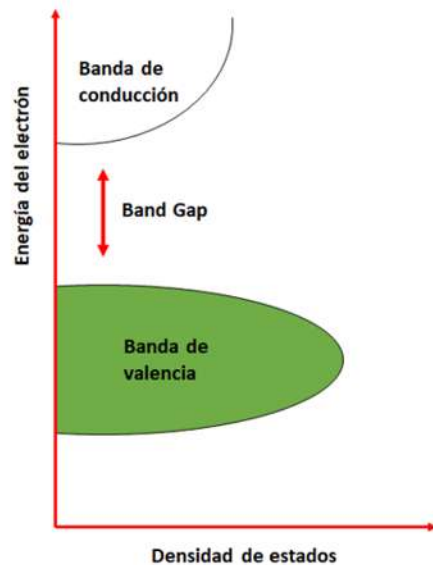
#### *2.5.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*

FTIR significa transformada de Fourier infrarroja, el método preferido de espectroscopía infrarroja. Cuando la radiación IR pasa a través de una muestra, la muestra absorbe parte de la radiación y otra parte la transmite. La señal resultante en el detector es un espectro que representa una "huella digital" molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía infrarroja surge porque diferentes estructuras químicas (moléculas) producen diferentes huellas espectrales [41]. La espectroscopía por FTIR ofrece una vasta variedad de oportunidades analíticas en cuestiones académicas. El FTIR exhibe amplia variedad de aplicaciones en química, especialmente cuando se trata de los campos de polímeros y compuestos orgánicos.



### 2.5.8 Medición del Band Gap mediante UV/Vis

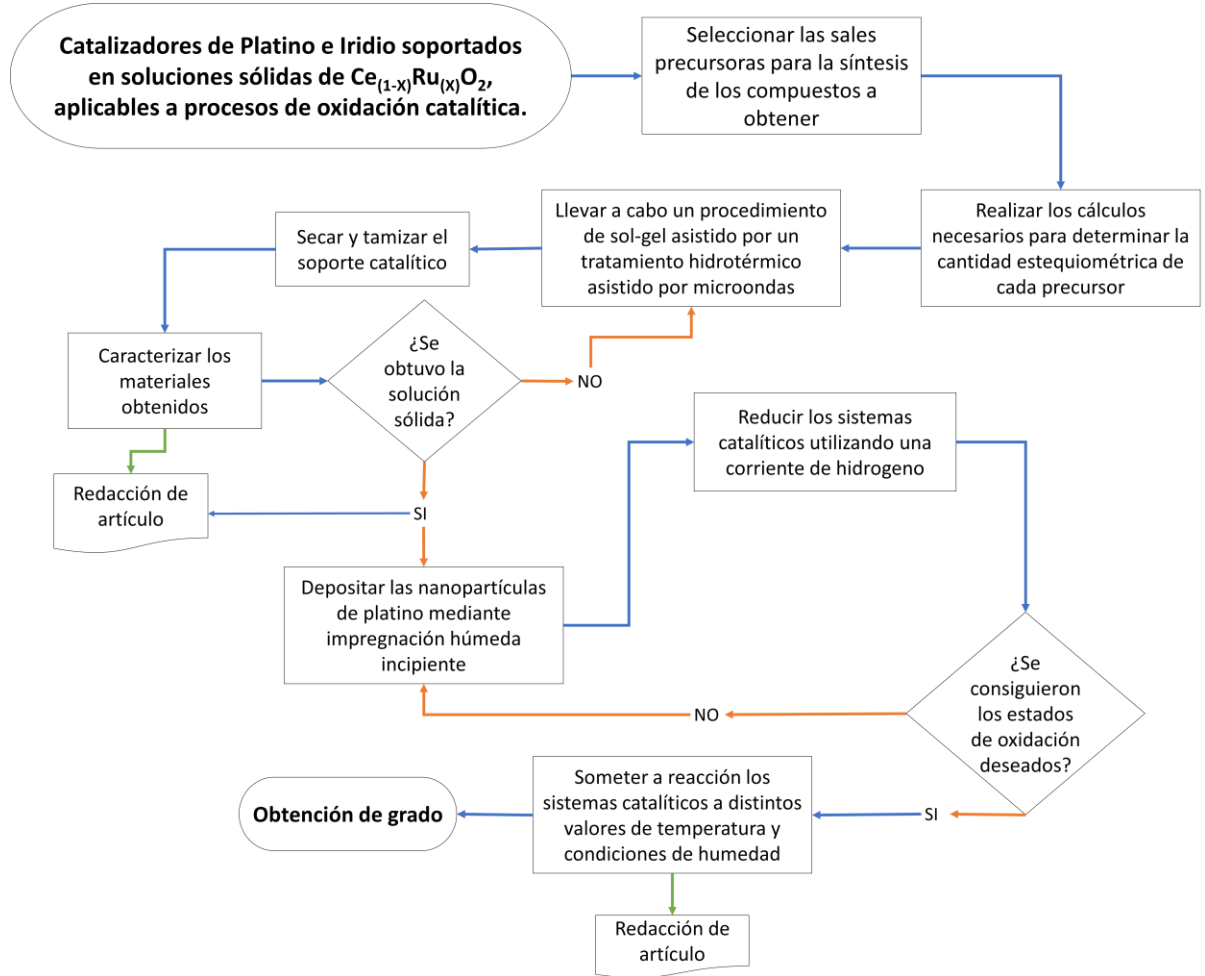
La medición del band gap de los materiales es de suma importancia cuando se trata de compuestos semiconductores, nanomateriales y en la industria solar [42]. El término “Band gap” se refiere a la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción (Figura 2) cuando los electrones son capaces de saltar de una banda a otra. Cada ocasión que sucede este “salto” se requiere una cierta cantidad de energía para que se lleve a cabo la transición, esta es la energía de band gap. La energía de band gap de los materiales aislantes es alta, superior a los 4 eV, mientras que en el caso de los semiconductores debe ser igual o menor a 3 eV [43].



**Figura 2.** Explicación gráfica del Band Gap.



### CAPÍTULO III: METODOLOGÍA



**Figura 3.** Diagrama de flujo general para la metodología.

A continuación, se describen los precursores que se emplearán en la síntesis del soporte puro e impurificado, así como para los catalizadores soportados involucrados en este proyecto.



**Tabla 1.** Sales precursoras en las síntesis de los catalizadores.

| Compuesto requerido | Precursor                    | Fórmula   | Pureza | Marca         |
|---------------------|------------------------------|---|--------|---------------|
| CeO <sub>2</sub>    | Acetato de Cerio             | Ce(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O | 99.99% | Sigma Aldrich |
| RuO <sub>2</sub>    | Dodecacarbonil Rutenio       | Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>  | 99.99% | Sigma Aldrich |
| Etilenglicol        | Etilenglicol Ácido           | HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH  | 99.8%  | J.T. Baker    |
| Pt                  | Cloroplatínico Hexahidratado | H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt·6H <sub>2</sub> O                               | 99.9%  | Sigma Aldrich |
| Ir                  | Acetato de Iridio            | Ir(CH <sub>3</sub> COO) <sub>n</sub>  | 99.9%  | Alfa – Aesar  |

### 3.1 Preparación del catalizador

#### 3.1.1 Síntesis de CeO<sub>2</sub>: diseño experimental

Como parte de la fase experimental del presente trabajo de investigación, se realizó un diseño experimental para evaluar el efecto que tiene un surfactante sobre los valores de área superficial específica que pueden obtenerse. Para este caso, se tomó la decisión de utilizar la polivinilpirrolidona (PVP) como agente surfactante. Se prepararon dos concentraciones distintas de PVP, 5% y 8% en volumen.

Se utilizó el método de sol-gel asistido por microondas como método de síntesis. El procedimiento general consistió en la disolución de la sal precursora del óxido de cerio, el acetato de cerio, en un volumen conocido de agua y un volumen de la solución de PVP correspondiente. Por otro lado, se diluyó etilenglicol en agua.

Ambas soluciones se agitaron constantemente durante 2 horas a 60 °C para después mezclarse y llevarse al microondas.

A continuación, se muestra la Tabla 2 correspondiente al diseño experimental, y las 3 variables que intervienen en el diseño experimental.

**Tabla 2.** Nivel alto y bajo de cada variable en el diseño experimental.

| CeO <sub>2</sub> | Nivel | Surfactante | Temperatura (°C) | Tiempo (min) |
|------------------|-------|-------------|------------------|--------------|
|                  | +     | PVP 8%w     | 150              | 30           |
|                  | -     | PVP 5%w     | 120              | 20           |



Después de establecer el nivel alto y bajo de cada una de las variables se diseñó la Tabla 3 de interacciones entre cada una de las variables y su nivel alto y bajo.

**Tabla 3.** Interacciones entre variables y su nivel alto y bajo.

| Corrida | A | B | C | AB | AC | BC | ABC |
|---------|---|---|---|----|----|----|-----|
| 1       | - | - | - | +  | +  | +  | -   |
| 2       | + | - | - | -  | -  | +  | +   |
| 3       | - | + | - | -  | +  | -  | +   |
| 4       | + | + | - | +  | -  | -  | -   |
| 5       | - | - | + | +  | -  | -  | +   |
| 6       | + | - | + | -  | +  | -  | -   |
| 7       | - | + | + | -  | -  | +  | -   |
| 8       | + | + | + | +  | +  | +  | +   |

Presentadas de forma más sencilla, en la Tabla 4 se pueden observar cada una de las interacciones que se plantearon en la Tabla 3.

**Tabla 4.** Descripción general de cada compuesto sintetizado.

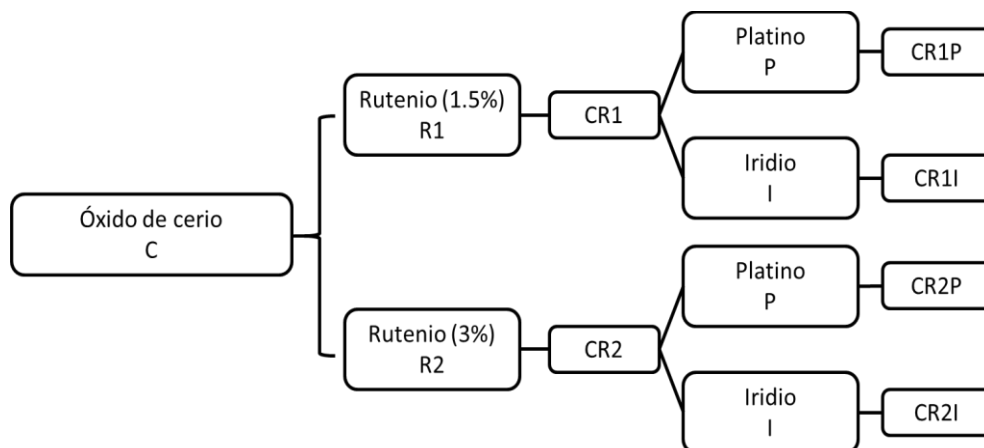
| Corrida | Contenido                | Nombre clave |
|---------|--------------------------|--------------|
| 1       | PVP 5% + 120 °C + 20 min | OCPVP1       |
| 2       | PVP 8% + 120 °C + 20 min | OCPVP2       |
| 3       | PVP 5% + 150 °C + 20 min | OCPVP3       |
| 4       | PVP 8% + 150 °C + 20 min | OCPVP4       |
| 5       | PVP 5% + 120 °C + 30 min | OCPVP5       |
| 6       | PVP 8% + 120 °C + 30 min | OCPVP6       |
| 7       | PVP 5% + 150 °C + 30 min | OCPVP7       |
| 8       | PVP 8% + 150 °C + 30 min | OCPVP8       |

Es importante resaltar que la variable de respuesta de diseño de experimentos fue el área superficial específica.



### 3.1.2 Soportes de cerio impurificados ( $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ )

A partir de esta sección, la nomenclatura de los compuestos que se sintetizaron se manejó tal y como se observa en la Figura 4.



**Figura 4.** Diagrama de la síntesis de los catalizadores y su nomenclatura.

Para la síntesis de los soportes se utilizó el método Sol-Gel asistido por un tratamiento hidrotérmico a través de un reactor de microondas. Este método consiste en disolver cantidades equimolares de las sales precursoras de los elementos de interés en los solventes correspondientes (agua desionizada y alcohol isopropílico), asistida por agitación mecánica por un periodo de 4 h, a una temperatura de 60 °C, para después terminar la síntesis mediante un calentamiento asistido por microondas en un reactor marca AntonPaar. Cabe destacar que la impurificación se realizará con valores entre 1% y 4% atómico con respecto al catión. De esta forma se obtuvo un sólido esponjoso que se calcinó a 600 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 3 °C por minuto, obteniendo finalmente el compuesto deseado en forma de polvo.

En la Tabla 5 se muestran los cálculos que se realizaron para determinar las cantidades estequiométricas necesarias de cada una de las sales precursoras, necesarias para la elaboración del soporte de óxido de cerio impurificado con rutenio, así como la cantidad del agente gelificante. Para la síntesis de óxido de



cerio puro se sigue el mismo procedimiento. Como ejemplo, se muestran los cálculos para sintetizar 3 g de soporte catalítico de composición  $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$ .

**Tabla 5.** Datos indispensables para realizar cálculos de sales precursoras.

| Sal Precursora         | Formula                       | Peso Molecular<br>(g/mol) | Pureza |
|------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------|
| Acetato de cerio       | $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot xH_2O$ | 317.26                    | 99.99% |
| Dodecacarbonil rutenio | $Ru_3(CO)_{12}$               | 639.34                    | 99.99% |
| Etilenglicol           | $HOCH_2 CH_2OH$               | 62                        |        |
| Soporte                | $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$       | 171.347                   |        |

Ecuación para determinar la de cantidad de sal precursora necesaria para elaboración del material deseado:

$$w_{precursor} = \left( \frac{w_{totales}}{PM_{material}} \right) * \left( \frac{f}{n} \right) * \left( \frac{PM_{precursor}}{p_{precursor}} \right) \quad Ec. 2$$

Donde:

$w_{precursor}$ : gramos de precursor necesarios.

$w_{totales}$ : gramos totales de catalizador a preparar.

$PM_{material}$ : peso molecular de catalizador a preparar.

$f$ : fracción mol del reactivo impurificante.

$n$ : átomos del catión en el reactivo impurificante.

$PM_{precursor}$ : peso molecular del precursor

$p_{precursor}$ : pureza del precursor

Para el caso de que el catalizador sea de la forma  $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$ , la formula quedaría de la siguiente forma para el cerio

$$w_{acetato\ de\ cerio} = \left( \frac{3g}{171.347g/mol} \right) * \left( \frac{0.97}{1} \right) * \left( \frac{317.26g/mol}{.9999} \right) = 5.444g$$



Para el rutenio contenido en  $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$

$$W_{dodecarbonil\ rutenio} = \left( \frac{3g}{171.347g/mol} \right) * \left( \frac{0.03}{3} \right) * \left( \frac{639.34g/mol}{.9999} \right) = 0.07463g$$

Es necesario una cantidad de 120% molar de etilenglicol, por lo tanto, en mililitros se usa la siguiente cantidad para este material:

$$ml_{etilenglicol} = \left( \frac{3g}{171.347g/mol} \right) * \left( \frac{62g/mol}{1.112g/ml} \right) * 1.20 = 1.1714\ ml$$

Para todas las pruebas de caracterización se utilizará el material en forma de polvo, por ende, debe realizarse un proceso de trituración y tamizado como tratamiento posterior a la calcinación.

### 3.1.3 Impregnación del soporte

El método de impregnación por recirculación, que consiste en disolver en agua destilada la cantidad de soporte que se desea impregnar y agitar durante 1 hora. Después, se adicionan 10 mL de la solución de PVP al 8% como surfactante y continuando con la agitación por otra hora. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se agrega una cantidad estequiométrica del precursor de las partículas metálicas a la solución del soporte con el PVP. Adicionalmente se agregan 10 mL de una solución de ácido ascórbico al 0.5 M. La solución que se obtiene se sometió a un calentamiento a 85 °C durante 1 h, poniendo en contacto una cantidad determinada de sal precursora de la fase activa disuelta en agua o alcohol según el caso, con agitación y recirculación constante para evitar la evaporación de la solución impregnante; después se seca por 24 h a 120 °C, se calcina por 2 h a 400 °C con una rampa de 3 °C/min, para obtener el óxido de la fase activa, y por último el soporte impregnado es reducido en un horno tubular por 4 h a 400 °C bajo flujo de  $H_2$  (99.98% pureza) a razón de 30 mL/min.



La impregnación se realizará considerando un depósito de 3% en peso de platino o iridio; por tal motivo los cálculos necesarios son sencillos. A continuación, se presentan los cálculos para uno de los catalizadores a sintetizar, cabe destacar que se siguió el mismo procedimiento para ambos metales.

Compuesto a preparar:  $Pt/Ce_{1-x}Ru_xO_2$ .

Cantidad por preparar: 3g.

**Tabla 6.** Datos necesarios para determinar cantidades de sales precursoras.

| Sal Precursora                     | Formula                 | Peso Molecular (g/mol) | Pureza |
|------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------|
| Ácido cloroplatínico hexahidratado | $H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$ | 517.9                  | 99.9%  |
| Platino                            | Pt                      | 195.084                |        |

Ecuación para determinar la cantidad de sal precursora del material impregnante necesario para elaboración del  $Pt/Ce_{1-x}Ru_xO_2$ , con una composición de rutenio de 3%.

$$w_{precursor} = \left( \frac{w_{totales} * r}{PM_{Pt}} \right) * \left( \frac{PM_{precursor}}{p_{precursor}} \right) \quad Ec. 3$$

Donde:

$w_{precursor}$ : gramos de precursor.

$w_{totales}$ : gramos totales de catalizador a preparar.

$PM_{Pt}$ : peso molecular de catalizador a preparar.

$r$ : fracción másica del reactivo impurificante.

$PM_{precursor}$ : peso molecular del precursor

$p_{precursor}$ : pureza del precursor

Para el catalizador  $Pt/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$

$$w_{cloroplatino \text{ ácido}} = \left( \frac{3g * 0.03}{195.084g/mol} \right) \left( \frac{517.9g/mol}{.999} \right) = 0.16 g$$



### 3.2 Caracterización y pruebas de actividad catalítica

Los catalizadores se caracterizarán utilizando técnicas fisicoquímicas para conocer su morfología y su estructura, así como para comprobar que realmente se hayan depositado las fases activas de platino e iridio en cada uno de los valores de porcentaje en peso que se van a utilizar. Algunas de las técnicas por las que se llevó a cabo la caracterización fueron medición de área superficial específica mediante BET, microscopía de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), etc. Se propone, además, realizar el estudio de microscopía electrónica de transmisión (MET) para medir el tamaño de las nanopartículas de platino e iridio que se pretenden depositar sobre el óxido de cerio impurificado con rutenio, por último, también se llevará a cabo el análisis de cada catalizador sintetizado mediante espectroscopía de Raman para conocer los diferentes enlaces formados entre cada una de las especies químicas presentes en los materiales. Los compuestos se caracterizaron mediante UV/Vis para obtener el valor del Band Gap de cada uno. Se realizaron pruebas de oxidación de CO con una corriente de gas compuesta por 1% CO, 1% O<sub>2</sub> y 98% N<sub>2</sub> en un equipo de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para estudiar la formación de especies durante la reacción en tiempo real.

La oxidación del monóxido de carbono se llevará a cabo en micro-reactor con una cama de Cuarzo conectado en línea a una aplicación Agilent (GC-SP1 7890-107) para un análisis detallado del gas obtenido después de la reacción. Esta aplicación está equipada con 4-6 válvulas/5 columnas, detectores TCD-FID y un software especial para el análisis de muestras de gases de refinería tales como contaminantes atmosféricos, fuentes de FCC's, gases de combustibles, gases reciclados, etc., con un canal especial para el análisis de hidrógeno. Se utilizan únicamente 100 mg de muestra, previamente calcinada, los cuales se ponen en contacto con una mezcla de gases (1%, 0.5% y 98.5% de v/v de CO, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, respectivamente, y un flujo de 100 mL/min). La actividad de los catalizadores se llevará en un intervalo de temperatura de 25 °C a 320 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.



## CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de materiales catalíticos

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas de caracterización que se han realizado. Los resultados están presentados en dos partes, la primera consiste en la medición de área superficial obtenida de los compuestos sintetizados con el diseño experimental, así como el análisis estadístico de la variable de respuesta. Por otro lado, se presentan los resultados producto del análisis de los compuestos impurificados y con las partículas metálicas depositadas sobre ellos.

#### 4.1.1 Diseño experimental: medición de área superficial específica

El diseño experimental que se llevó a cabo fue con el objetivo de evaluar el comportamiento en la obtención del área superficial específica del óxido de cerio sintetizado bajo diversas condiciones. Se obtuvieron valores, mayoritariamente superiores a los 100 m<sup>2</sup>/g (Tabla 7), teniendo dos compuestos cuyos valores de área superficial fueron considerablemente superiores a los demás. Se trata de los compuestos OCPVP5 y OCPVP6, obtenidos para las condiciones de 5% de PVP, 120 °C y 30 minutos, y de 8% de PVP, 120 °C y 30 minutos, respectivamente.

**Tabla 7.** Valores de área superficial específica obtenidos para el diseño experimental.

| Experimento | Nombre clave | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) |             |           |
|-------------|--------------|---|-------------|-----------|
|             |              | 1er corrida                                     | 2da corrida | Acumulado |
| 1           | OCPVP1       | 99.03   | 95.92       | 194.95    |
| 2           | OCPVP2       | 109.09  | 106.61      | 215.7     |
| 3           | OCPVP3       | 86.42   | 85.35       | 171.77    |
| 4           | OCPVP4       | 108.5   | 107.69      | 216.19    |
| 5           | OCPVP5       | 123.47  | 126.74      | 250.21    |
| 6           | OCPVP6       | 146.49  | 140.002     | 286.492   |
| 7           | OCPVP7       | 103.01  | 102.2       | 205.21    |
| 8           | OCPVP8       | 111.02  | 110.02      | 221.04    |

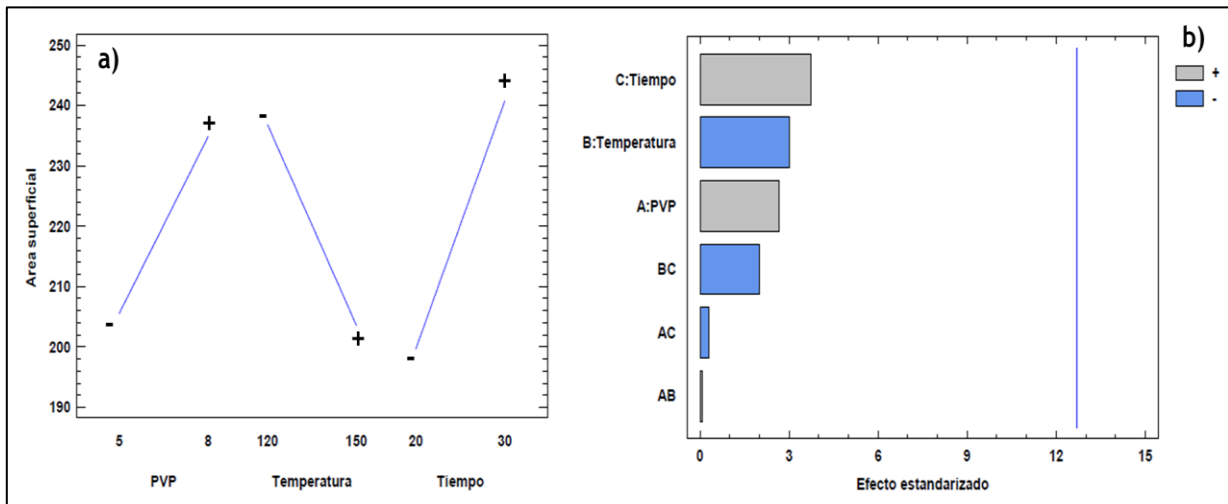


Como se puede apreciar en la Tabla 7, una de las columnas muestra el valor acumulado de las áreas superficiales, esto con la finalidad de realizar el análisis estadístico usando los valores acumulados de la variable de respuesta. Este análisis consistió en analizar los resultados obtenidos para evaluar las mejores condiciones de síntesis del  $\text{CeO}_2$  y obtener mayores áreas superficiales. A continuación, se muestran la tabla ANOVA del análisis de varianza (Tabla 8), así como los gráficos de efectos y el diagrama de Pareto, en el que se obtuvieron los niveles a los cuales debe llevarse a cabo la síntesis en el reactor de microondas.

**Tabla 8.** Análisis de varianza para área superficial específica.

| Fuente         | Suma de cuadrados | GI | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|----------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: PVP         | 1719.38           | 1  | 1719.38        | 7.07    | 0.2291  |
| B: Temperatura | 2215.85           | 1  | 2215.85        | 9.11    | 0.2037  |
| C: Tiempo      | 3376.04           | 1  | 3376.04        | 13.87   | 0.167   |
| AB             | 1.29444           | 1  | 1.29444        | 0.01    | 0.9537  |
| AC             | 21.3139           | 1  | 21.3139        | 0.09    | 0.8168  |
| BC             | 962.771           | 1  | 962.771        | 3.96    | 0.2966  |
| Error total    | 243.344           | 1  | 243.344        |         |         |
| Total (corr.)  | 8539.99           | 1  |                |         |         |

Los resultados que se observan en la Tabla 8 demuestran que el factor que tiene un mayor efecto al buscar áreas superficiales elevadas que exhibe el mayor tiempo de reacción dentro del reactor de microondas, después la temperatura y por último la concentración de PVP que se usa como surfactante. Una vez obtenido el orden de importancia de cada uno de los parámetros usados en el diseño experimental, se procedió a estudiar en cuál nivel debían de utilizarse, en su nivel bajo o alto. Para esto, se utilizaron dos tipos de gráficos: un gráfico de efectos principales (Figura 5a) y un diagrama de Pareto estandarizado (Figura 5b).



**Figura 5.** a) Gráfico de efectos principales. b) Gráfico de Pareto; ambos estandarizados para el área superficial específica.

Ambos gráficos demostraron la misma tendencia sobre el valor al que se deben de usar cada uno de los 3 parámetros. La concentración de PVP usada como surfactante debe ser utilizada en su valor alto (8% en volumen), la temperatura en su valor bajo (120 °C), y el tiempo de reacción en el reactor de microondas debe ser en un nivel alto (30 minutos), según el gráfico de efectos principales (Figura 5a). esta información fue corroborada en el diagrama de Pareto, ya que en este se indica cada uno de los parámetros y el nivel en el que deben usarse según el efecto que tienen sobre el valor de área superficial obtenido (Figura 5b). Acorde a esto, se comprueba que la temperatura a la que deben sintetizarse el compuesto es la menor, mientras que la concentración de PVP y el tiempo de síntesis deben usarse en su nivel alto.

De este análisis estadístico se obtuvo como conclusión que se usarían las condiciones de síntesis utilizadas para el compuesto OCPVP6 (PVP 8%, 120 °C, 30 minutos).



#### 4.1.2 Medición de área superficial específica de los catalizadores soportados

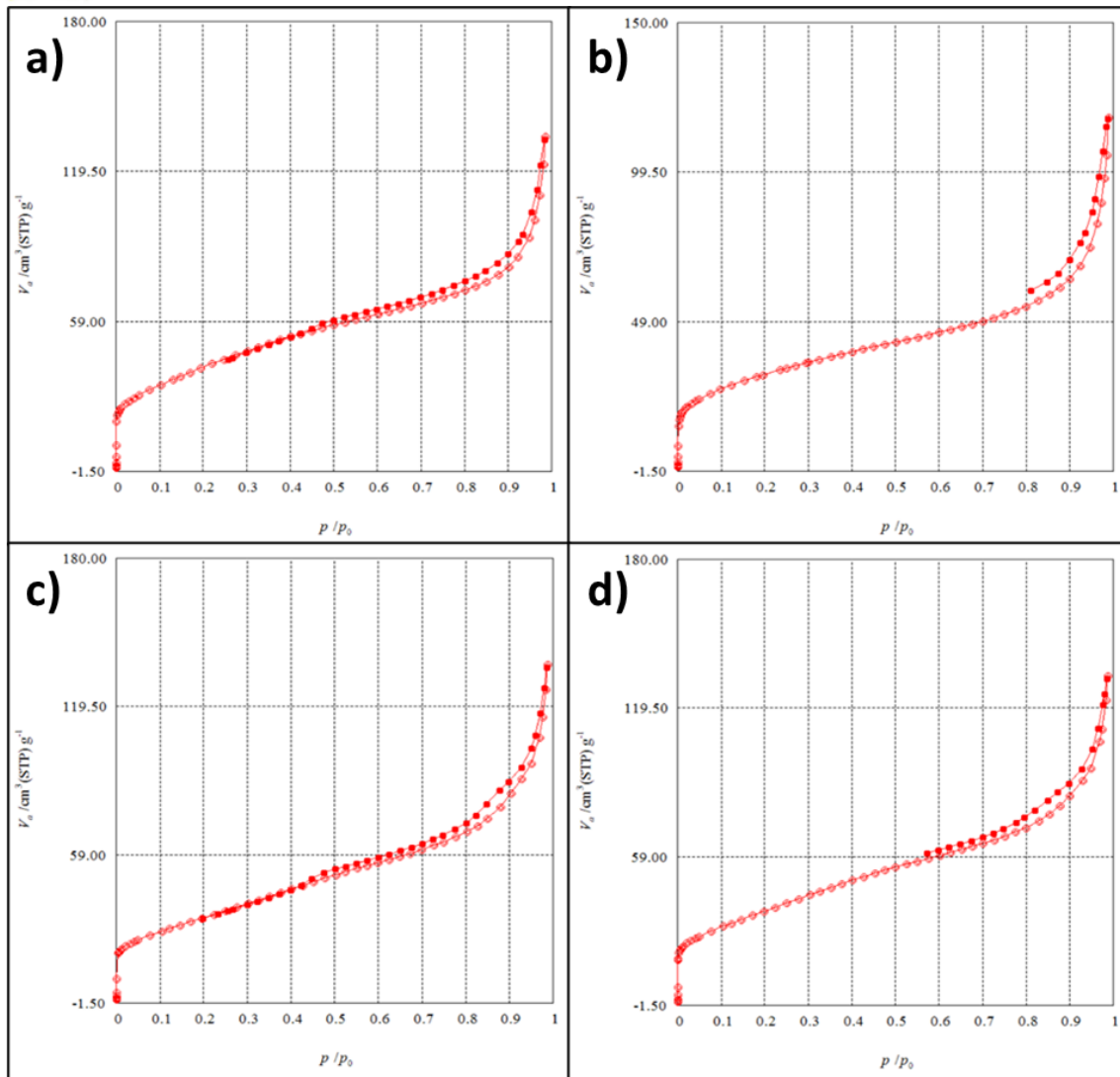
Se midió el área superficial específica de los catalizadores de  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  una vez que se depositaron las partículas metálicas de platino e iridio. Se obtuvieron valores similares a los obtenidos en el diseño experimental; a continuación, se muestra la Tabla 9 que contiene dichos valores.

**Tabla 9.** Valores de área superficial de los catalizadores soportados.

| Contenido                    | Área superficial ( $m^2/g$ ) | Tamaño de poro (nm) |
|------------------------------|------------------------------|---------------------|
| $Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$    | 148.3                        | 4.4                 |
| $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$      | 155.4                        | 4.9                 |
| $Pt/Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$ | 149.3                        | 5.53                |
| $Pt/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$   | 110.1                        | 6.63                |
| $Ir/Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$ | 123.4                        | 6.85                |
| $Ir/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$   | 137.3                        | 5.98                |

En las Figura 6 se pueden observar las isotermas de adsorción-desorción de los materiales reportados en la Tabla 9.

Las isotermas de adsorción-desorción que se obtuvieron para los catalizadores soportados son del tipo IV propias de materiales mesoporosos, lo cual fue confirmado al obtener el tamaño de los poros mediante el método BET, y en base a las especificaciones marcadas por la IUPAC para la clasificación de poros. Si analizamos los lazos de histéresis se puede identificar que se tratan de un tipo  $H_3$ , los cuales, según la IUPAC, son característicos de los materiales en forma de placas altamente porosas, lo cual se analizó en el siguiente apartado dentro de la caracterización por microscopía electrónica de barrido.



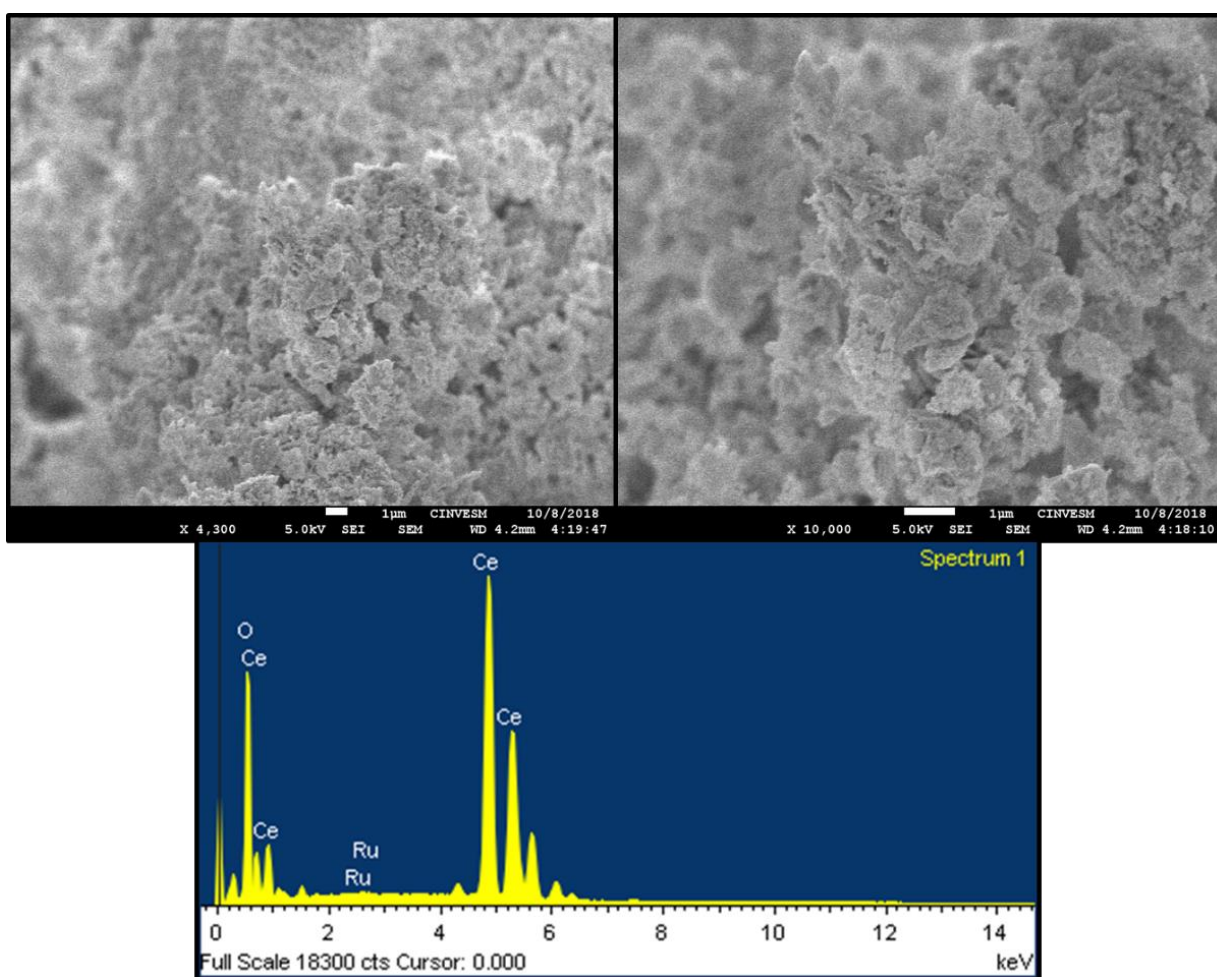
**Figura 6.** Isotherma de adsorción-desorción de a) Pt/Ce<sub>0.985</sub>Ru<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>; b) Pt/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>; c) Ir/Ce<sub>0.985</sub>Ru<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>; d) Ir/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>.

Por medio del método BJH, que tiene como finalidad el análisis de la distribución del tamaño de poro, se encontró que todos los materiales presentan distribución heterogénea, es decir que el tamaño de los poros no es igual, y presentan variaciones. En los catalizadores soportados hay preponderancia de poros de 4 a 5 nm, y otros que oscilan entre los 2 y 3 nm.

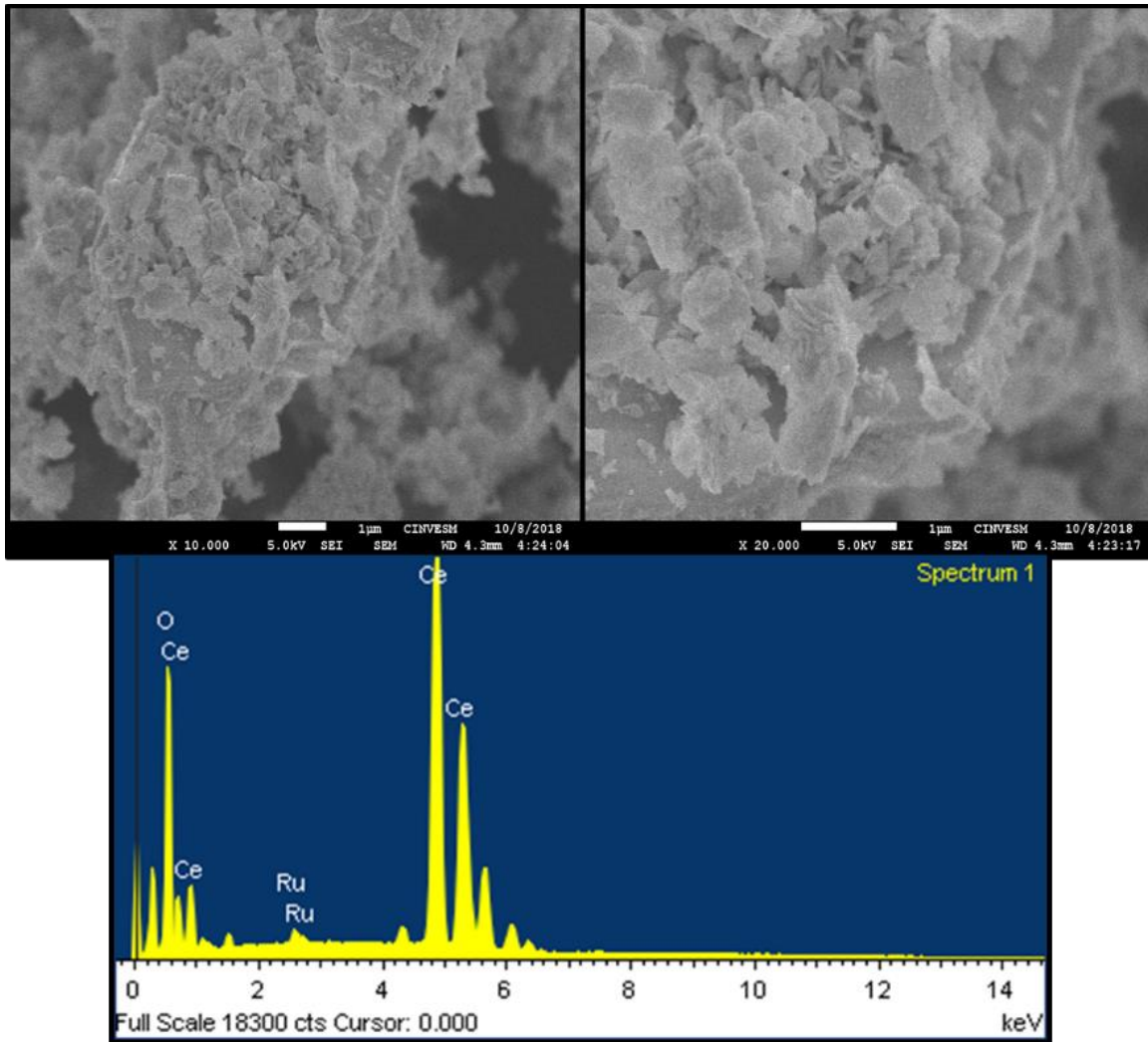


#### 4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

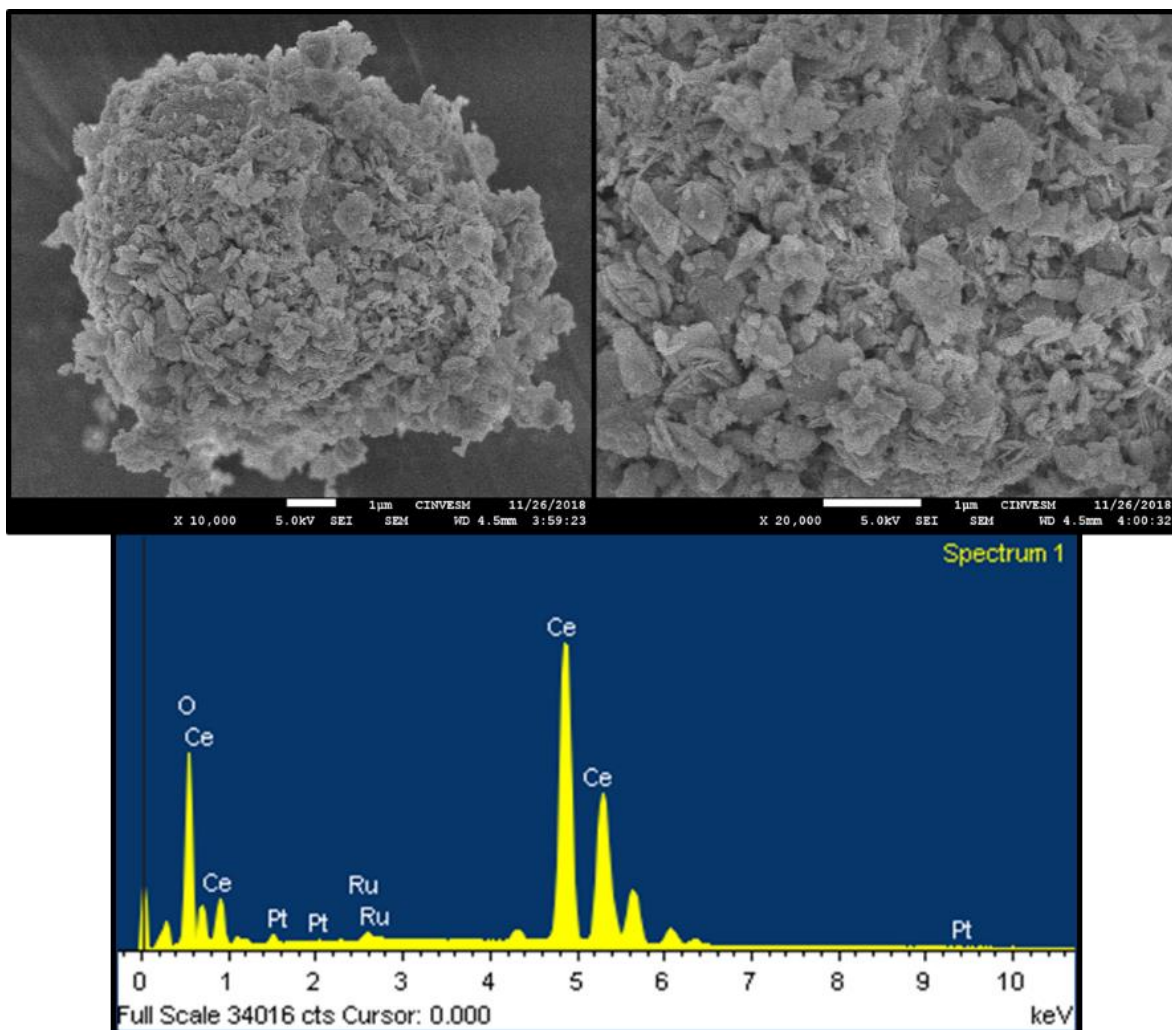
En las Figuras 7 a 12 se muestran las micrografías de los soportes catalíticos de óxido de cerio impurificado con rutenio y de los catalizadores de partículas metálicas ya soportadas, obtenidas utilizando un microscopio modelo JEOL JSM 5300 (STEM). Para este caso se observan partículas aglomeradas en forma de hojuelas con tamaño uniforme de aproximadamente 2 micrómetros, con gran cantidad de porosidades. El óxido de cerio está considerado como un material altamente mesoporoso.



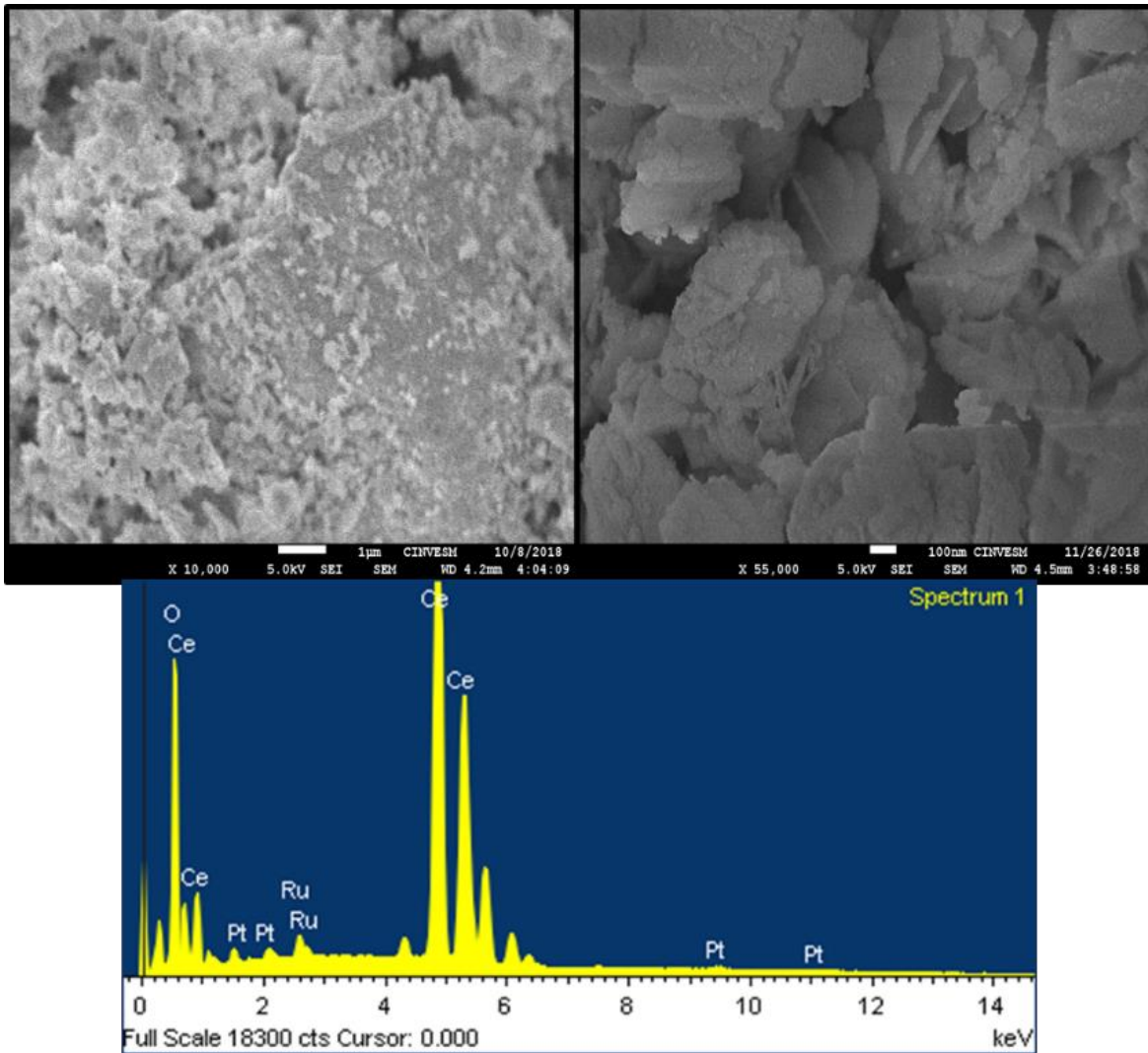
**Figura 7.** Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de  $\text{Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ .  
Análisis químico por EDS.



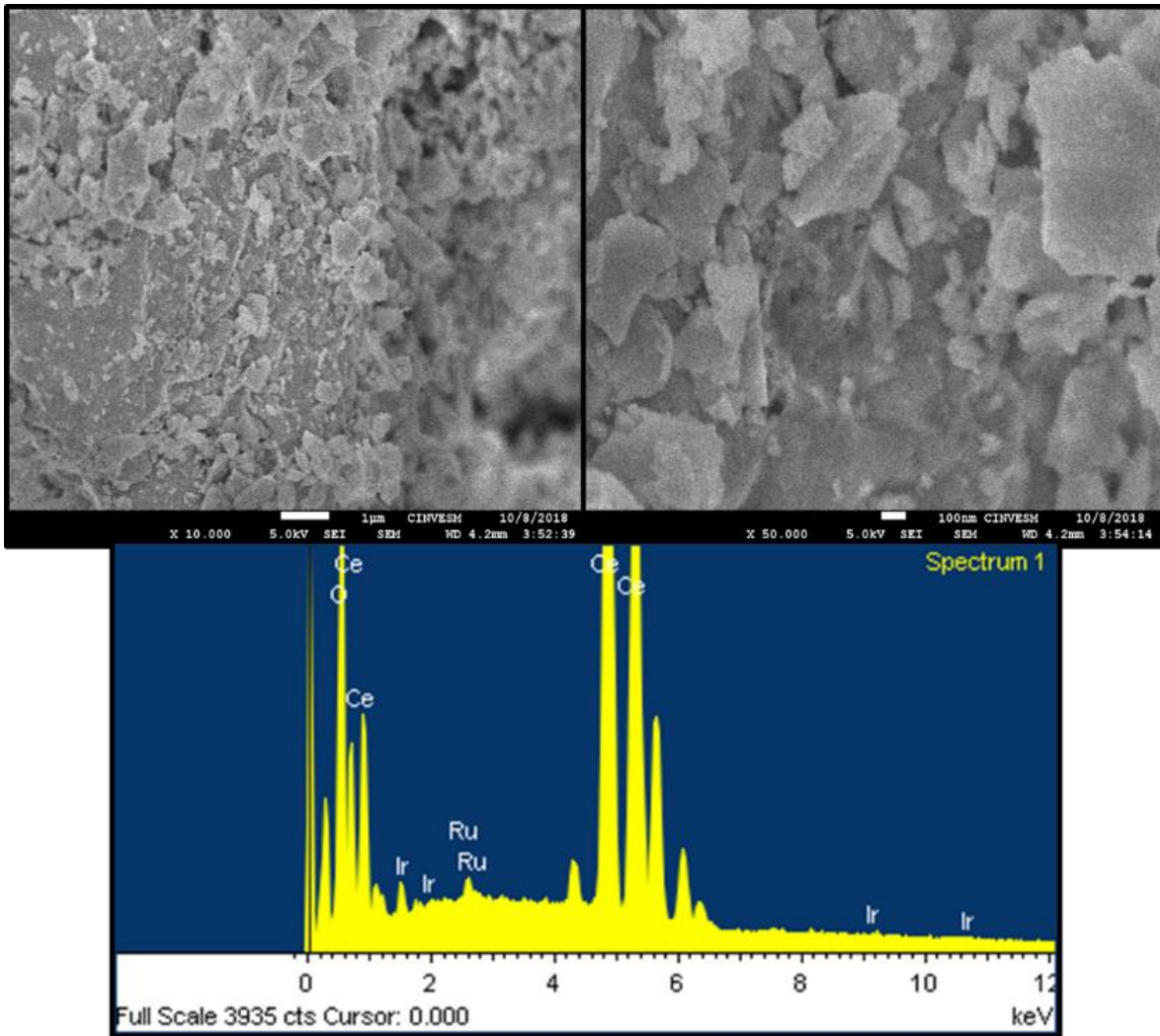
**Figura 8.** Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de  $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$ . Análisis químico por EDS.



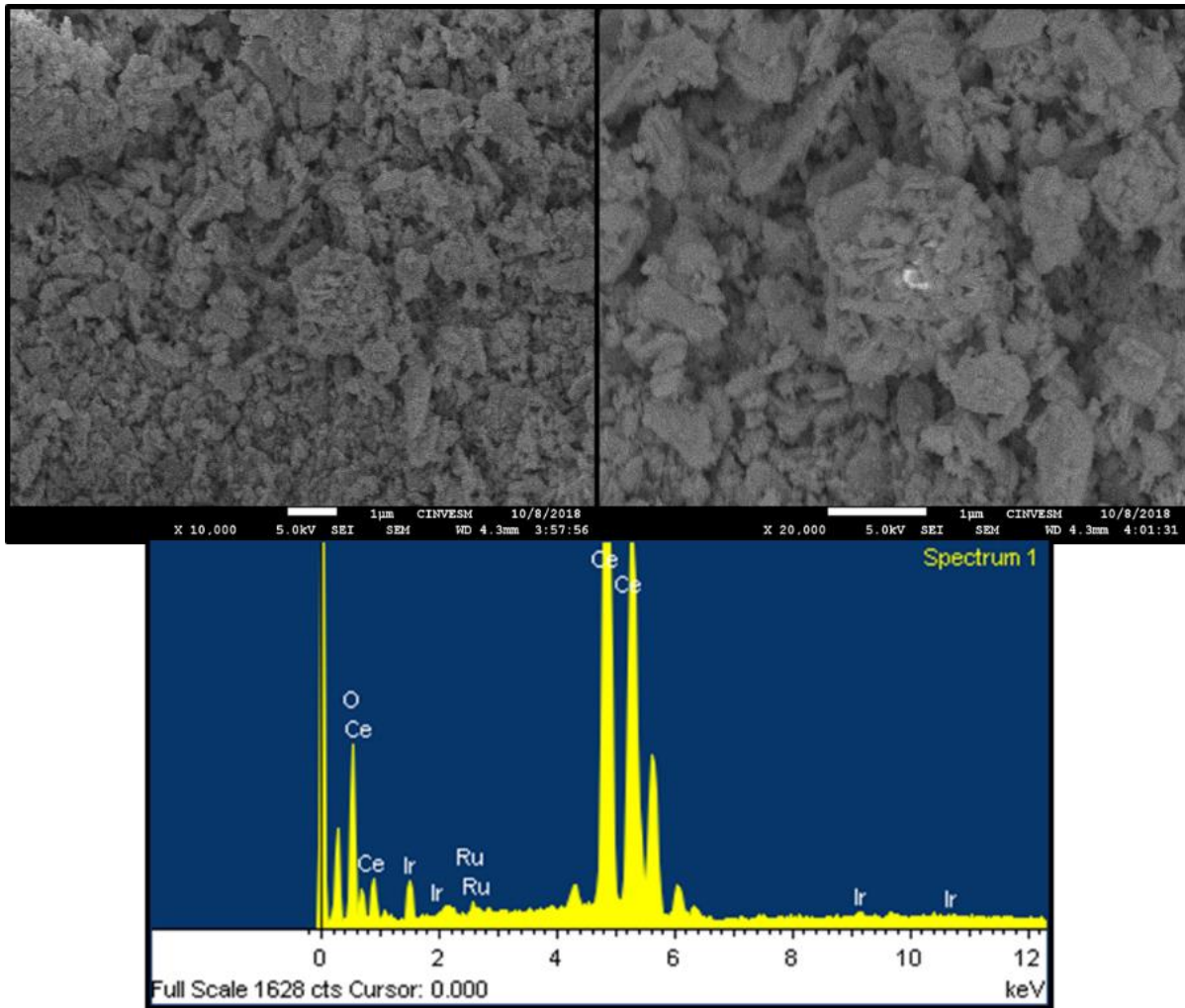
**Figura 9.** Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de  $\text{Pt/Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ . Análisis químico por EDS.



**Figura 10.** Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Pt/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>. Análisis químico por EDS.



**Figura 11.** Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de  $\text{Ir/Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ . Análisis químico por EDS.



**Figura 12.** Micrografías de MEB obtenidas a distintas magnificaciones de Ir/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>. Análisis químico por EDS.

En las micrografías se observa la formación de partículas en forma de laminar y otras en forma de hojuelas, en ambos casos con cierto nivel de aglomeración. La aglomeración se puede atribuir al uso de PVP como surfactante y a las condiciones de síntesis en el microondas. En el caso de las imágenes que corresponden a los compuestos que ya tienen partículas metálicas depositadas se apreció la aparición de zonas un poco brillantes atribuidas a que la superficie del material no presentaba una buena conducción de la energía generada por el equipo.

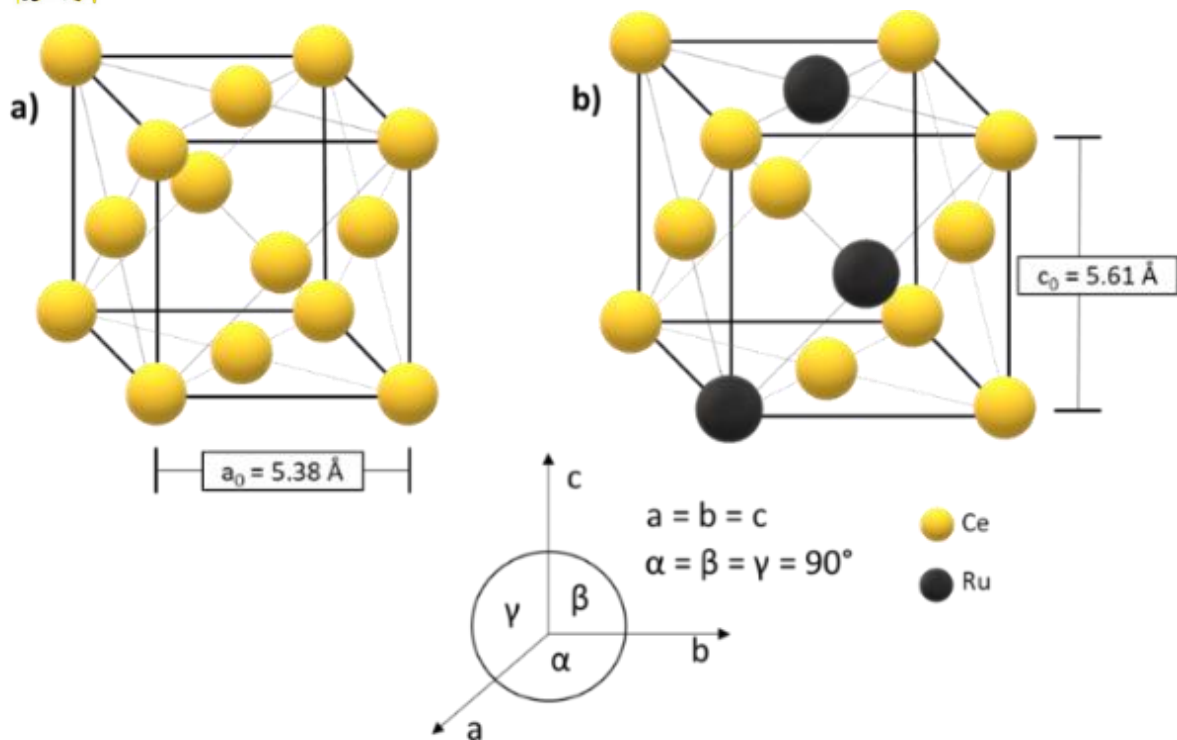


De igual forma, debido a que el porcentaje atómico en el que se depositaron resultó un poco compleja su cuantificación mediante esta técnica, por lo que se llevó a cabo usando la técnica de XPS, que resulta ser más precisa.

#### 4.1.4 Difracción de Rayos X

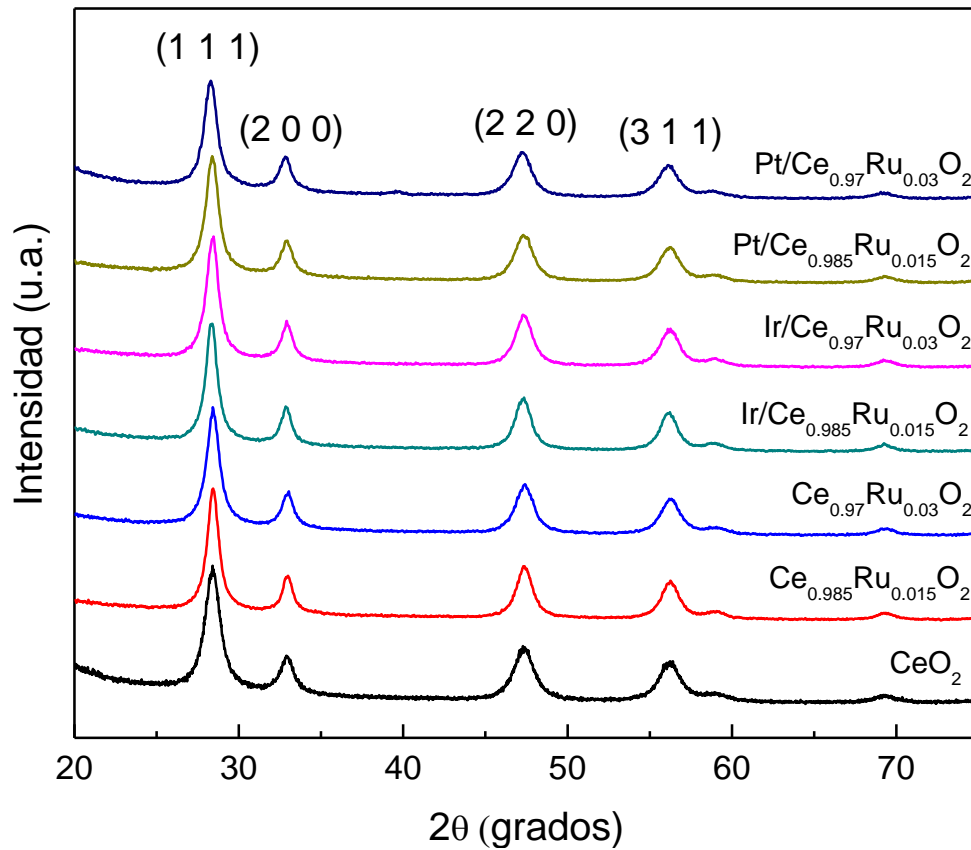
La difracción de rayos X se realizó en un equipo Philips X'Pert usando Cu-K $\alpha$  operando a 40 kV y 30 mA con tamaño de paso de 0.02 $^{\circ}$ /min desde 10 $^{\circ}$  a 90 $^{\circ}$ . Esta técnica nos permitió la identificación cualitativa de la fase cristalina que tenemos presente en las muestras de óxido de cerio obtenido mediante el diseño experimental. A continuación, se muestran los difractogramas obtenidos para cada uno de los 6 compuestos sintetizados, dos del soporte de óxido de cerio impurificado con rutenio, así como los catalizadores de partículas metálicas soportadas.

Los análisis muestran que se obtuvo la fase cristalina fcc característica del óxido de cerio (Figura 14), que de acuerdo a la carta cristalina 34-0394 (Apéndice B), con valores de picos a 28.54 $^{\circ}$ , 47.47 $^{\circ}$  y 56.33 $^{\circ}$ , y uno de menor intensidad a 33.07 $^{\circ}$ , característicos de los planos (111), (220), (311) y (200), respectivamente. Con los datos obtenidos del análisis de los compuestos impurificados, se calcularon los valores de la celda cristalina con la finalidad de conocer si existía algún cambio con relación a los valores de la celda del CeO $_2$  puro. El resultado mostró que una vez que se incorporó el rutenio al óxido de cerio hubo un crecimiento en los parámetros de red aumento de 5.38 Å a 5.61 Å, lo cual puede indicarnos que el Ru pudiera estar dentro de la estructura cristalina de la ceria [44], sustituyendo átomos de Ce (Figura 13).



**Figura 13.** Determinación y comparación de los parámetros de red del  $\text{CeO}_2$  puro y los soportes impurificados con Ru.

Al analizar los picos que se obtuvieron en los compuestos impurificados se puede notar un desplazamiento, lo cual, al empatarse con lo obtenido al calcular los parámetros de red, puede representar la existencia de alguna impurificación de la estructura del óxido de cerio. En el caso de los catalizadores soportados, este desplazamiento se mantuvo constante, y no se detectaron señales características del platino o iridio en su forma metálica o iónica, lo cual puede deberse a la sensibilidad del equipo a concentraciones de 1%. En la sección de XPS se comprueba la presencia de estos elementos en los catalizadores.



**Figura 14.** Patrones de difracción de Rayos X de los compuestos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  e  $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ .

Otro factor importante que destacar de los análisis por difracción de Rayos X, es el cálculo del tamaño de los cristales en cada una de las muestras. Dicho valor se obtuvo a través de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{W \cos \theta} \quad \text{Ec. 4}$$



Donde:

- $K$  = constante que depende de la morfología del compuesto (generalmente se usa un valor de 0.9).
- $\lambda$  = longitud de onda de los rayos X, para Cu  $K\alpha$  es igual a 0.15405 nm.
- $W$  = ancho de la mitad del pico más representativo (de mayor intensidad) del compuesto, en radianes.
- $\theta$  = mitad del valor del ángulo del pico más representativo (de mayor intensidad) del compuesto.

En la Tabla 10 se muestran los valores obtenidos para cada uno de los compuestos sintetizados; el detalle de los cálculos se encuentra en el Apéndice C.

**Tabla 10.** Cálculo del tamaño de cristal para las soluciones sólidas y los catalizadores soportados.

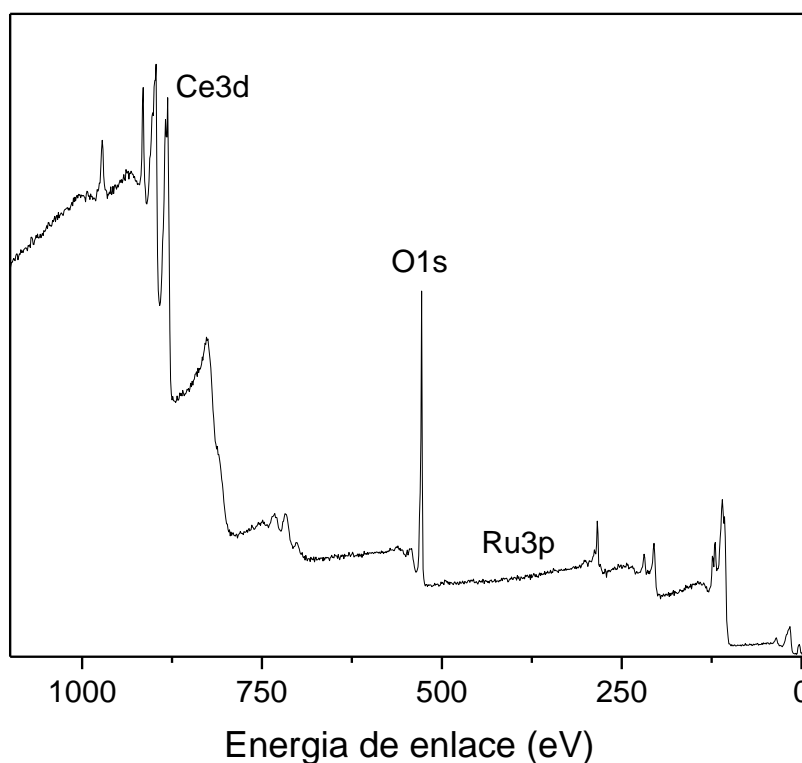
| Nombre                       | Tamaño de cristal (nm) |
|------------------------------|------------------------|
| $Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$    | 8.55                   |
| $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$      | 8.53                   |
| $Ir/Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$ | 6.06                   |
| $Ir/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$   | 7.06                   |
| $Pt/Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$ | 7.12                   |
| $Pt/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$   | 7.09                   |

Los tamaños de cristal fueron relativamente similares debido a que una vez que se sintetizó el compuesto de óxido de cerio impurificado con rutenio, se utilizó para depositar las partículas metálicas, es decir es el mismo compuesto para los 4 catalizadores soportados, aunque también se puede relacionar con cambios en el tamaño de cristal producto de una compresión producida por las partículas en la superficie del soporte, por citar un ejemplo [2].

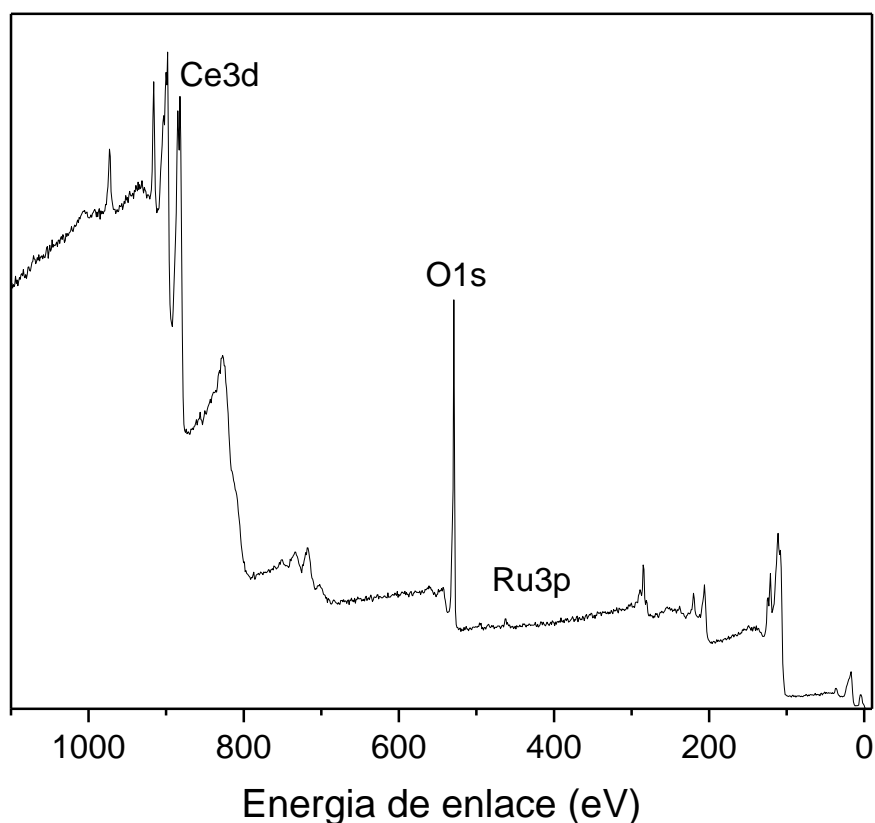


#### 4.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X

El estudio de XPS se realizó en un equipo ThermoScientific acoplado a una fuente de rayos X provisto de un monocromador Al-K $\alpha$ . Tal y como se explicó en la metodología, la técnica de XPS permitió estudiar el estado de oxidación del cerio en los compuestos sintetizados. Los espectros de XPS de los soportes impurificados, los catalizadores soportados, así como cada una de las ventanas de alta resolución para cada elemento, se muestran en las Figura 15 a 21. Se pueden observar la presencia del pico característico del cerio a 878.5 eV, correspondiente a la forma Ce3d; mientras que, para el oxígeno, se observa un pico a 528.58 eV, que representa una interacción covalente Ce-O.



**Figura 15.** Espectro de fotoelectrones de Rayos X del  $\text{Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ .



**Figura 16.** Espectro de fotoelectrones de Rayos X del  $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$ .

Se realizó la serie de deconvoluciones matemáticas necesarias para el análisis de los picos obtenidas para el óxido de cerio y el oxígeno con la finalidad de conocer el comportamiento de las cargas electrónicas (Figura 17 a-f). La capacidad de almacenar oxígeno (OSC) le da la habilidad al óxido de cerio para cambiar su estado electrónico entre el  $\text{Ce}^{+4}$  y el  $\text{Ce}^{+3}$ , además de convertir al  $\text{CeO}_2$  un componente clave en los convertidores catalíticos de tres vías (TWC) [45]–[47].

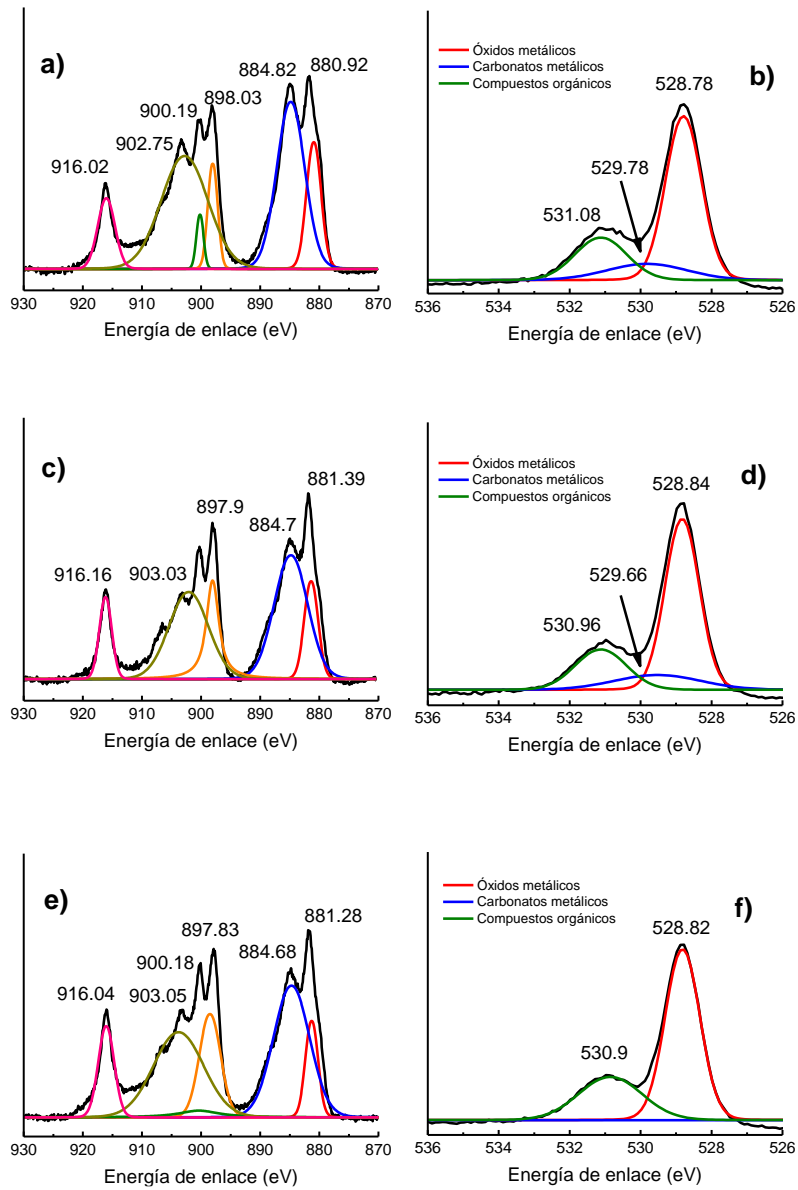
El análisis de alta resolución del  $\text{Ce}3d$  mostró la presencia de 8 picos correspondientes a los estados de oxidación del cerio, esto de debido a la existencia de dos componentes orbita-spin, uno para el  $\text{Ce}3d_{5/2}$  y el  $\text{Ce}3d_{3/2}$ .



En el caso del  $Ce3d5/2$  se encontraron picos a 880.9 eV, 884.8 eV y 898.03 eV, correspondientes a  $v$ ,  $v'$  y  $v''$ . En el caso del segundo componente, se identificaron picos en 900.2 eV, 902.7 eV y 916.02 eV, correspondientes a  $u$ ,  $u'$  y  $u''$ , respectivamente. Todos los componentes que se detectaron se muestran en la Tabla 11. Los componentes identificados como  $v'$  y  $u'$  se obtuvieron de las especies de  $Ce^{+3}$  mientras que los picos restantes son típicos de las especies de  $Ce^{+4}$  [48]–[50]. Hay otros picos que no se pudieron identificar debido a que poseen muy baja intensidad.

**Tabla 11.** Energías de enlace de los electrones centrales de Cerio y Rutenio en los soportes catalíticos.

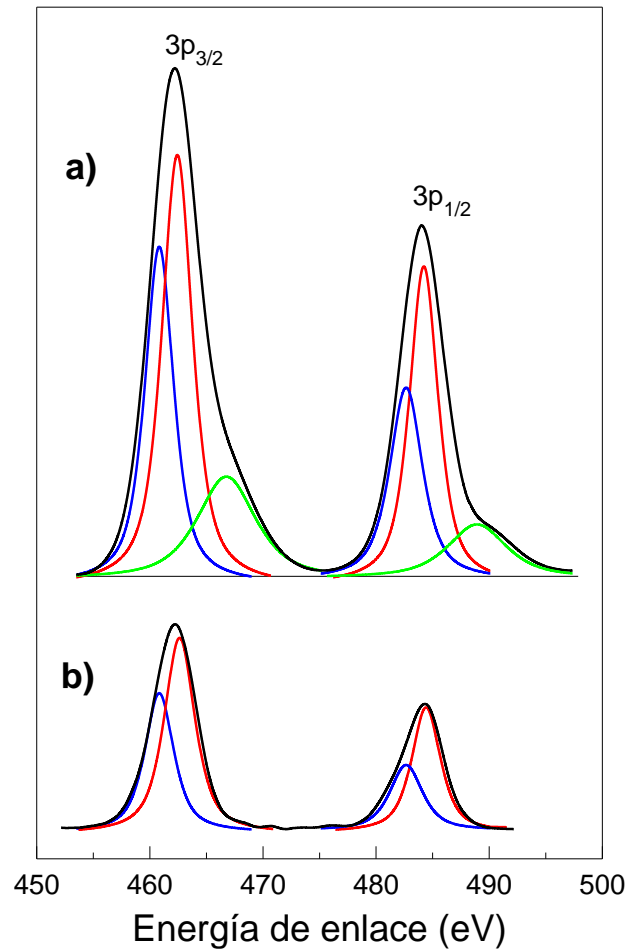
| Muestra  | Ce 3d  |        |        |        |        |        | Ru 3p <sub>3/2</sub>                      |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
|  | V      | V'     | V''    | U      | U'     | U''    |   |
| CeO <sub>2</sub>                                       | 880.92 | 884.82 | 898.03 | 900.19 | 902.75 | 916.02 | -   |
| Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> | 881.39 | 884.7  | 897.9  | 900.26 | 903.03 | 916.16 | 461.1 (43%)<br>462.6 (57%)                |
| Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>   | 881.28 | 884.68 | 897.83 | 900.18 | 903.05 | 916.04 | 461.1 (36%)<br>462.6 (52%)<br>466.8 (12%) |



**Figura 17.** Ventana de alta resolución para el Ce y el O: a-b) CeO<sub>2</sub>, c-d) Ce<sub>0.985</sub>Ru<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub> y e-f) Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>.



Considerando que el pico del  $R3d_{3/2}$  se traslapa con el pico del  $C1s$ , se realizó un estudio de alta resolución para el pico de  $Ru3p$ , el cual se muestra en la Figura 18. Este estudio permitió observar dos picos localizados en 461.1 eV y 462.6 eV (Tabla 11), asociadas a dos estados de oxidación distintos indicando la presencia de compuestos de  $Ru^0$  y  $RuO_2$ , respectivamente [51]–[53]. Adicionalmente, el soporte con una carga de rutenio del 3% mostró un pico de menor intensidad con una energía de enlace a 466.8 eV, relacionada con la presencia de especies de óxido de  $Ru^{+6}$  [53]–[55]. En esta solución sólida ( $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$ ) el porcentaje total de especies de óxidos de rutenio fue de casi el 64%, mientras que para la solución con 1.5% de Ru fue del 57%. Esto indica que la muestra con mayor carga de rutenio contiene mayor cantidad de especies de  $Ru^{+6}$ , las cuales son especies menos susceptibles a procesos de reducción [44].



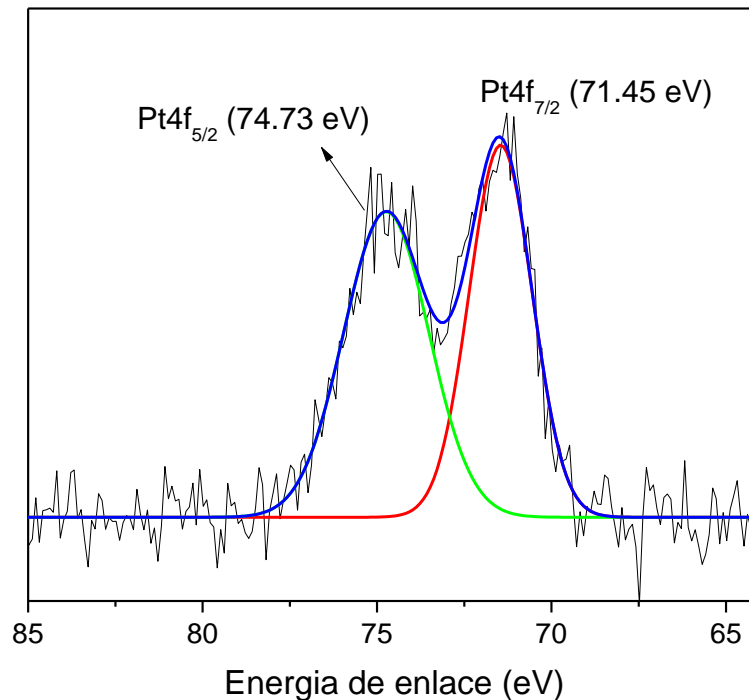
**Figura 18.** Análisis de alta resolución para el rutenio (Ru3p); a)  $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$ , b)  $\text{Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ .

En las Figuras 19 a 22 se observan los análisis de alta resolución de la fase activa de los catalizadores de platino e iridio. Los picos del platino suelen encontrarse, según el estado de oxidación en el que esté presente, entre 71 y 78 eV. Para el caso de los catalizadores sintetizados, se observan dos picos de gran intensidad, uno en 71 y el otro en 74.9 eV, que son representativos del platino en estado metálico y en forma de óxidos como  $\text{Pt}^{+4}$ , respectivamente. Cuando se trata de partículas de metales nobles siempre se busca obtener que se sinteticen con un estado de oxidación de cero ( $\text{Pt}^0$ ), sin embargo, no siempre se logra.

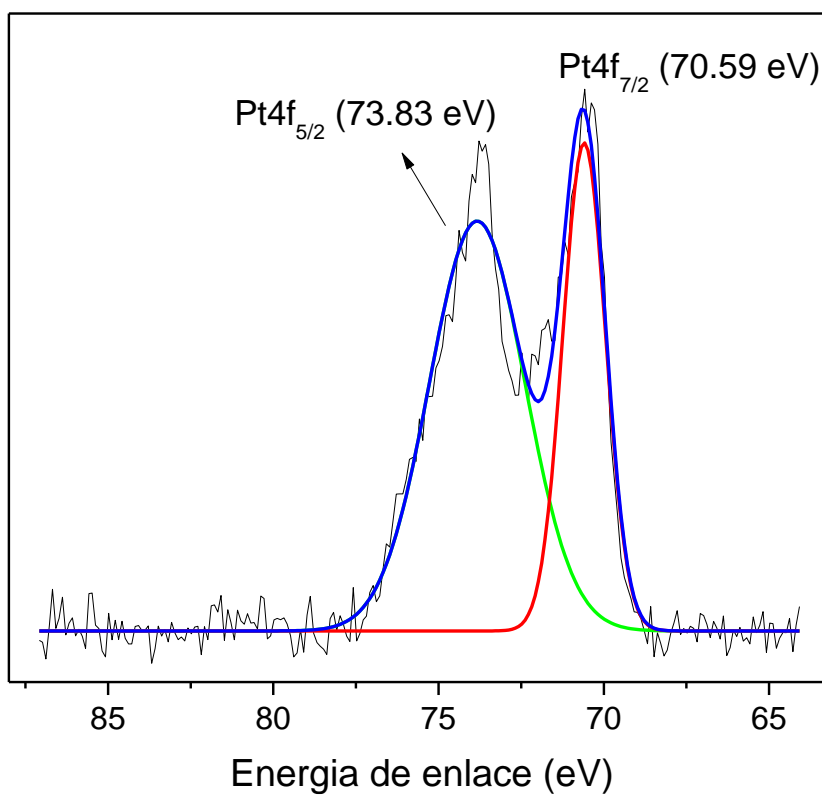


Es por eso por lo que se vuelve crucial la obtención de un mayor porcentaje de partículas metálicas que de partículas de óxidos metálicos. Esto se puede observar en las imágenes, donde la señal correspondiente al  $\text{Pt}^0$  es más intensa que la representativa del  $\text{Pt}^{+4}$ . Esto puede modificarse mediante un proceso de reducción con hidrogeno durante más tiempo, o usando algún agente reductor más activo que el ácido ascórbico.

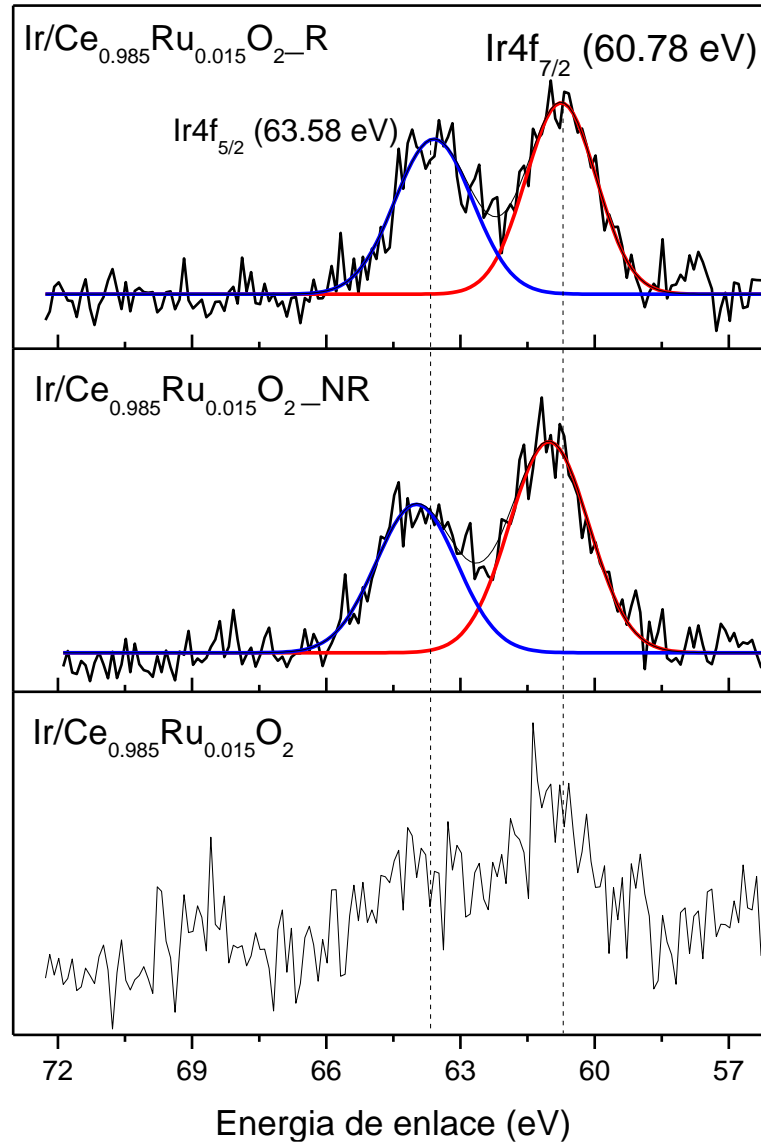
Ahora para el caso del iridio, las señales que se obtuvieron en la ventana energética muestran la presencia de únicamente partículas metálicas, ya que la señal característica del  $\text{Ir}^0$  suele encontrarse a 61 eV aproximadamente y en los catalizadores sintetizados se aparecieron en 60.9 eV, obteniéndose las dos señales del  $\text{Ir}4f$ . A partir de estos resultados podemos decir que el tiempo de reducción para los catalizadores de  $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  fue el suficiente para eliminar cualquier rastro de óxidos de iridio.



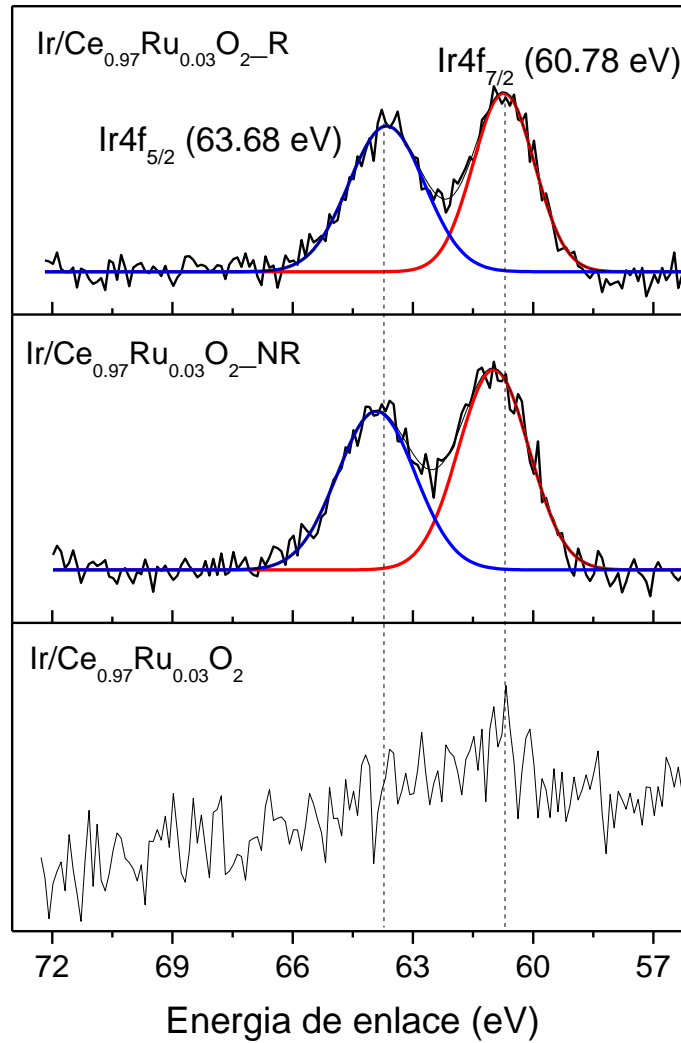
**Figura 19.** Análisis de alta resolución de XPS para el platino ( $\text{Pt}4f$ ) en  $\text{Pt/Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ .



**Figura 20.** Análisis de alta resolución de XPS para el platino (Pt4f) en  $\text{Ce}_{97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$ .



**Figura 21.** Espectro de fotoelectrones de Rayos X de alta resolución para Iridio en los catalizadores Ir/Ce<sub>0.985</sub>Ru<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub> (sin reducción), Ir/Ce<sub>0.985</sub>Ru<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>-NR (reducido con ácido ascórbico) y Ir/Ce<sub>0.985</sub>Ru<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>-R (reducido con H<sub>2</sub>).

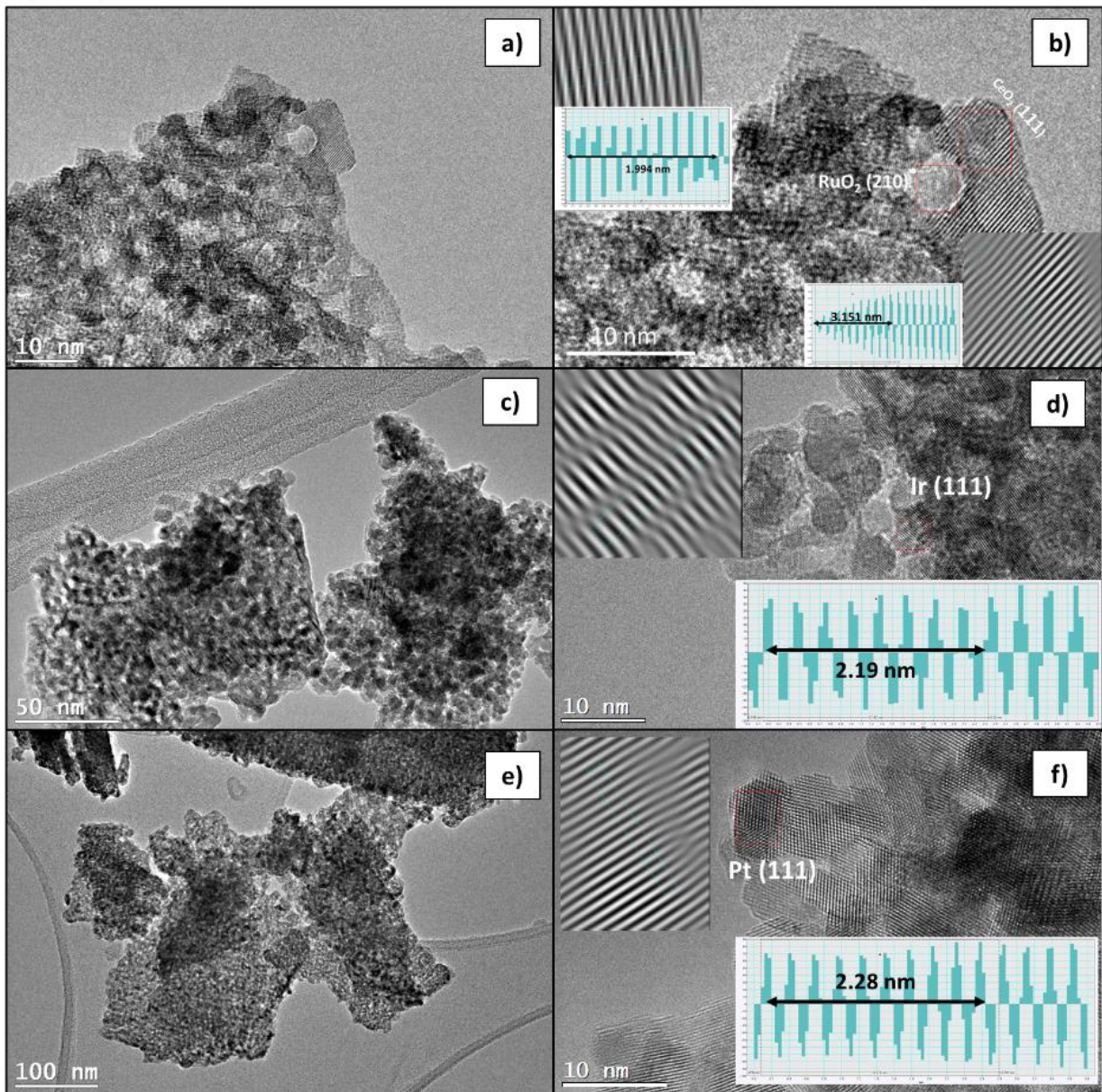


**Figura 22.** Espectro de fotoelectrones de Rayos X de alta resolución para Iridio en los catalizadores  $\text{Ir/Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$  (sin reducción),  $\text{Ir/Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_{2-NR}$  (reducido con ácido ascórbico) y  $\text{Ir/Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_{2-R}$  (reducido con  $\text{H}_2$ ).

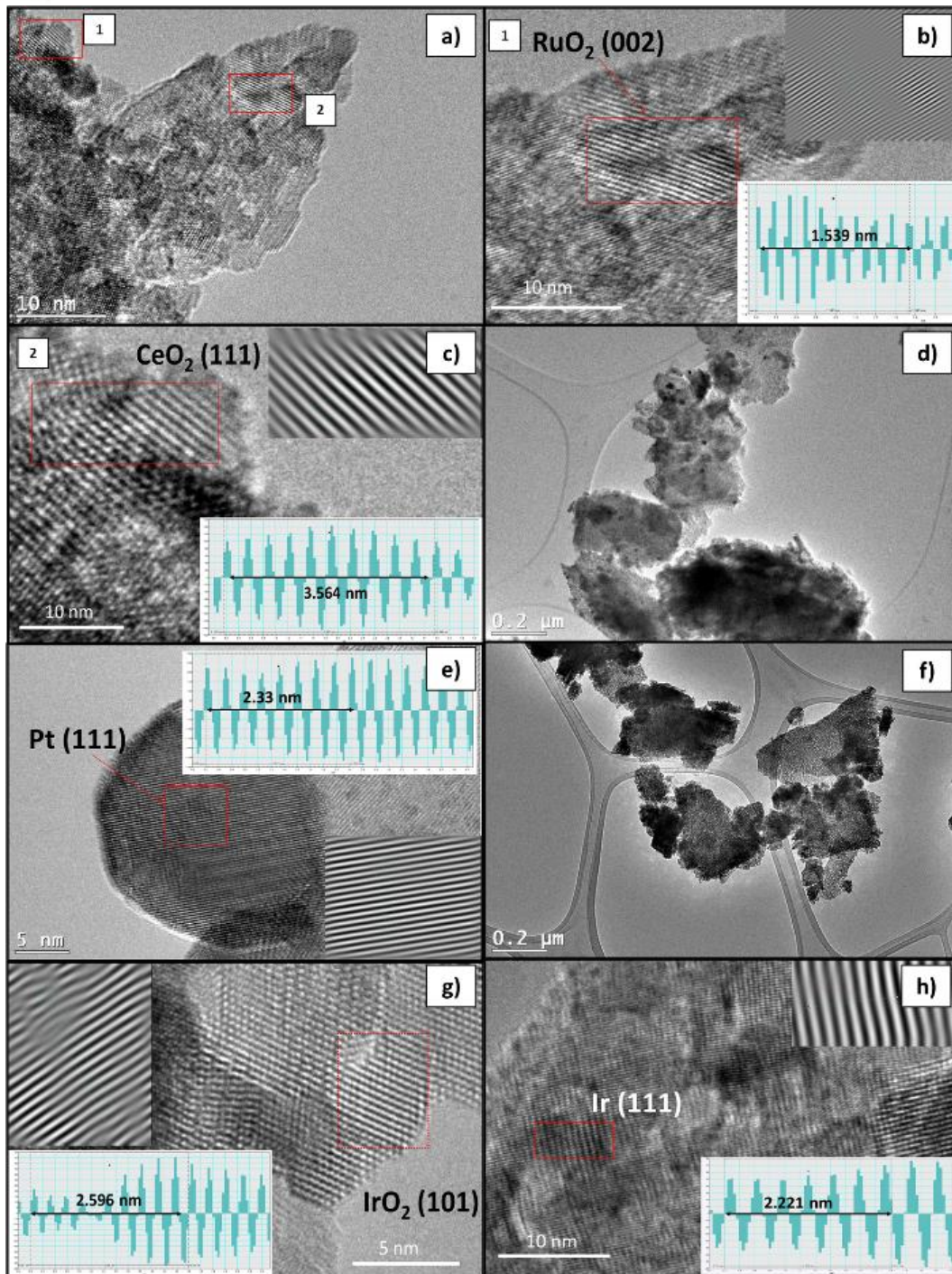


#### 4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de los catalizadores con cargas de 1.5 y 3% de Ru se muestran en la Figura 23 y 24, respectivamente, en las cuales fue posible identificar los planos cristalinicos para cada uno de los componentes de los óxidos mixtos. Se identificaron los planos (111) del  $\text{CeO}_2$  (Figura 24a) y el plano (002) para el  $\text{RuO}_2$  (Figura 24b). En ambos casos se encontraron franjas continuas de alta resolución. Se midió la distancia entre estas franjas, se obtuvo el valor 3.56 nm, el cual se atribuye al plano (111) del  $\text{CeO}_2$ , además del valor 1.53 nm característico del plano (002) del  $\text{RuO}_2$  [56]. Las Figuras 24 (d-h) muestran los catalizadores de Pt o Ir soportados sobre la solución sólida de  $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$  utilizando PVP como agente surfactante. Las imágenes a mayor amplificación permitieron observar con mayor claridad las partículas de Pt (Figura 24e) con diámetro promedio de 15 nm. Las partículas de Ir se muestran en las imágenes siguientes, presentaron un diámetro de aproximadamente 10 nm. Ambas partículas se identificaron rápidamente gracias a que presentaron franjas bien definidas, facilitando la medición de la distancia interplanar; encontrándose el valor de 2.33 nm característico del plano (111) Pt metálico en su estructura fcc [57]. Por otro lado, para el caso de los catalizadores de iridio, se obtuvieron dos valores de distancia interplanar, el primero de 2.59 nm ( $\text{IrO}_2$ ) y el segundo de 2.21 nm para las partículas metálicas de Ir característicos del plano (111). Estas mediciones se obtuvieron mediante el uso del software DigitalMicrograph 3.1 diseñado por GATAN.



**Figura 22.** Imágenes de TEM de soporte  $\text{Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$  (a-b),  $\text{Ir}/\text{Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$  (c-d) e  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$  (e-f) a distintas magnificaciones.



**Figura 23.** Imágenes de TEM de soporte  $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$  (a-c),  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$  (d-e) e  $\text{Ir}/\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$  (f-h) a distintas magnificaciones.



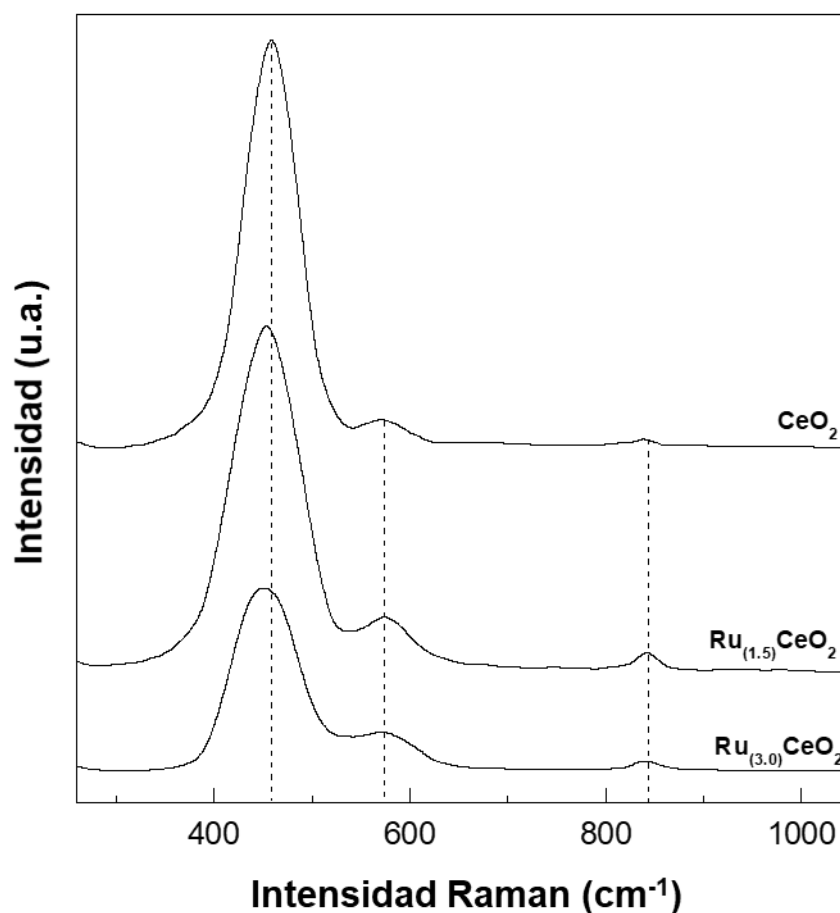
#### 4.1.7 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los soportes catalíticos impurificados con Ru se muestran en la Figura 25 y fueron obtenidos Witec Alpha-300 con una fuente de luz de 633 nm y un detector CCD. Los espectros mostraron 3 bandas en 459, 573 y 839  $\text{cm}^{-1}$ . La banda localizada en 459  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a un modo triple degenerado (F2g) del  $\text{CeO}_2$  [58], [59]. Este modo vibracional es una vibración simétrica de 8 átomos de oxígeno alrededor de cada catión de cerio [59], [60]. La interacción de otro ion metálico con el oxígeno asociados con iones de  $\text{Ce}^{+4}$  conduciría a la disminución de la banda de Raman F2g del  $\text{CeO}_2$ . Se observa que la intensidad de esta banda decrece en función de la carga metálica (carga de Ru).

En la muestra con carga de 3% de Ru se observa decrecimiento drástico en la intensidad de la banda a 459  $\text{cm}^{-1}$ , lo que podría significar que la superficie del soporte se encuentra cubierto con iones de rutenio en comparación con el que posee 1.5% de Ru. Además, se encontró que esta banda se desplazó hacia valores más bajos en función de la carga de Ru, con cambio mucho más representativo para el soporte  $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$  (450.4  $\text{cm}^{-1}$ ) a pesar de este desplazamiento estuvo cerca de la señal del soporte con 1.5% de Ru en 453  $\text{cm}^{-1}$ . Murugan y col. [60] informaron que el cambio máximo de F2g hacia valores Raman más bajos y su disminución en la intensidad se relacionó con un aumento correspondiente en las vacantes de oxígeno. También informaron que el cambio hacia valores de frecuencias más bajos se debe, principalmente, a la expansión de la red cristalina del  $\text{CeO}_2$  al ablandamiento de los modos cuando se crean las vacantes de oxígeno. El efecto del rutenio sobre la formación de defectos en la red del  $\text{CeO}_2$  también se observó en la banda alrededor de 573  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual es típico de la presencia de defectos que modifican la vibración de oxígeno a granel [58], [59]. Esta banda es menos intensa para el soporte de óxido de cerio puro, como se muestra en la Figura 25, sin embargo, una vez que se incorporó el Ru, la intensidad de esa señal aumenta, alcanzando la intensidad máxima para la muestra con el menor contenido de rutenio, lo que puede sugerir que cuando se tiene un menor porcentaje en la carga metálica de Ru en el  $\text{CeO}_2$  se observan defectos de oxígeno más altos.



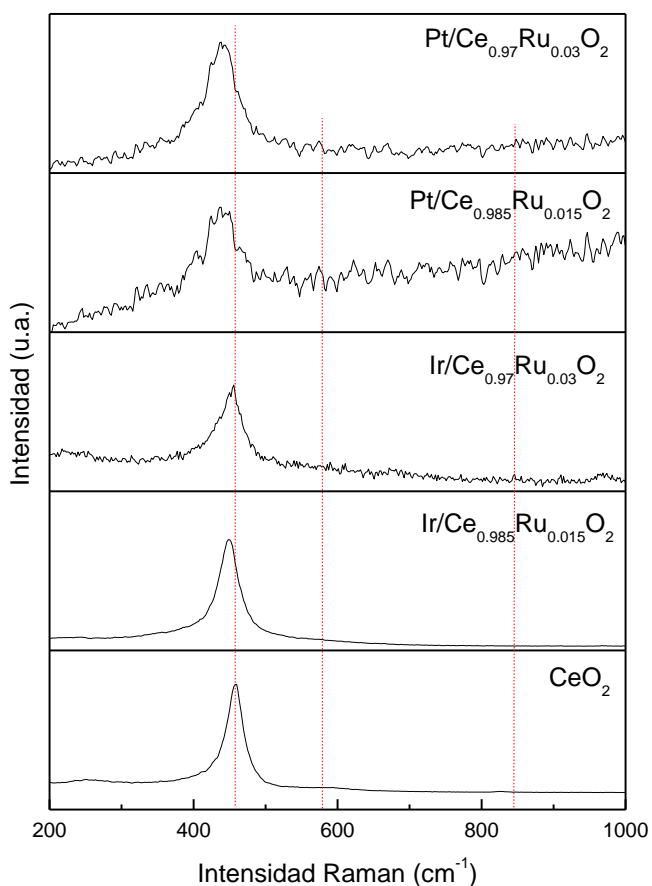
Finalmente, la señal de Raman a  $839\text{ cm}^{-1}$  es característica de la presencia de especies de peróxido, que son importantes durante las reacciones de oxidación [58], [60], [61]. La formación de especies de peróxido se mejoró con la incorporación de Ru; sin embargo, en el caso del soporte con una carga de Ru de 3%, estas especies se formaron en menor proporción comparadas con aquellas formadas en el soporte con un 1.5% de Ru.



**Figura 25.** Espectros de espectroscopía de Raman del soporte de  $\text{CeO}_2$  puro y con un contenido de Ru de 1.5% y 3%.



Los espectros de Raman de los catalizadores soportados se muestran en la Figura 26. Se detectaron las tres bandas que se encontraron en el análisis del soporte de cerio puro y en el impurificado con rutenio, sin embargo, estas señales fueron de una menor intensidad. La señal característica del  $\text{CeO}_2$  a  $459 \text{ cm}^{-1}$  se mantuvo notablemente visible, mientras que las otras dos a  $573 \text{ cm}^{-1}$  y  $839 \text{ cm}^{-1}$  se perdieron a la hora del análisis. A pesar de esto, se infiere su presencia, ya que las partículas metálicas de Pt e Ir se dispersaron sobre la superficie de la solución sólida de Ce-Ru, por lo que las bandas detectadas en estos debían de mantenerse.



**Figura 26.** Comparación de los espectros de espectroscopía de Raman del soporte de  $\text{CeO}_2$  puro contra los catalizadores soportados.



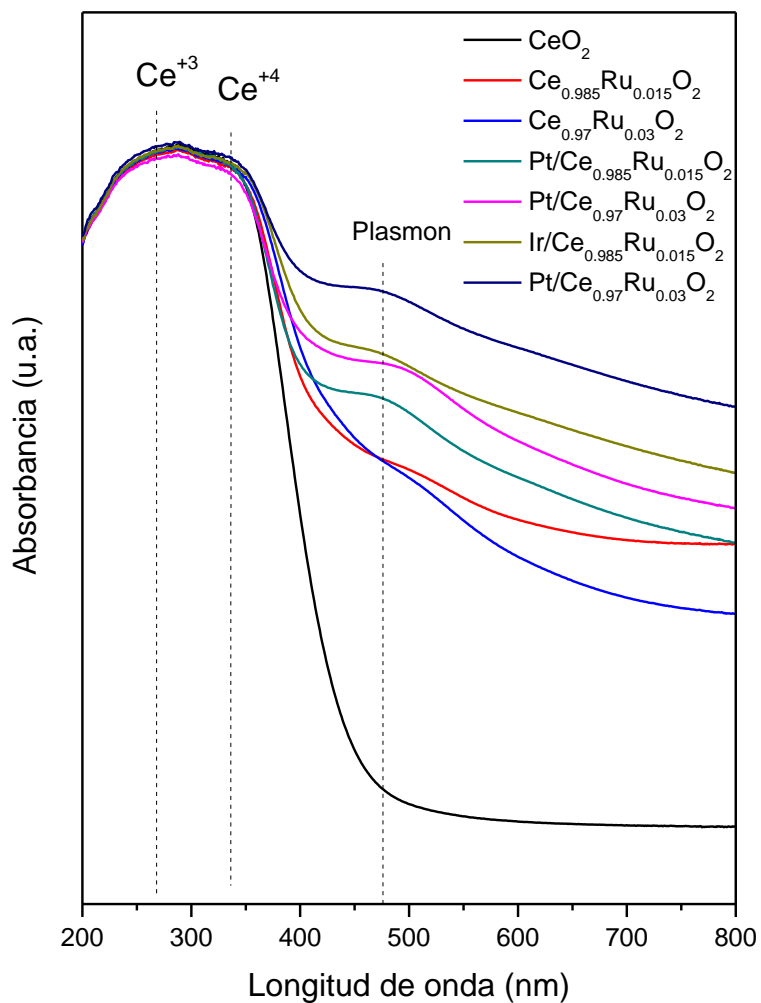
#### 4.1.8 Medición del Band Gap mediante UV/Vis

Los espectros de absorción de UV-Vis de los compuestos que muestran en la Figura 27 fueron obtenidos en un equipo Varian Cary-5000. Las señales se detectaron a 275 nm y 340 nm. Las señales son atribuidas a las transiciones en los orbitales de  $O^{-2}$  a  $Ce^{+4}$  [62].

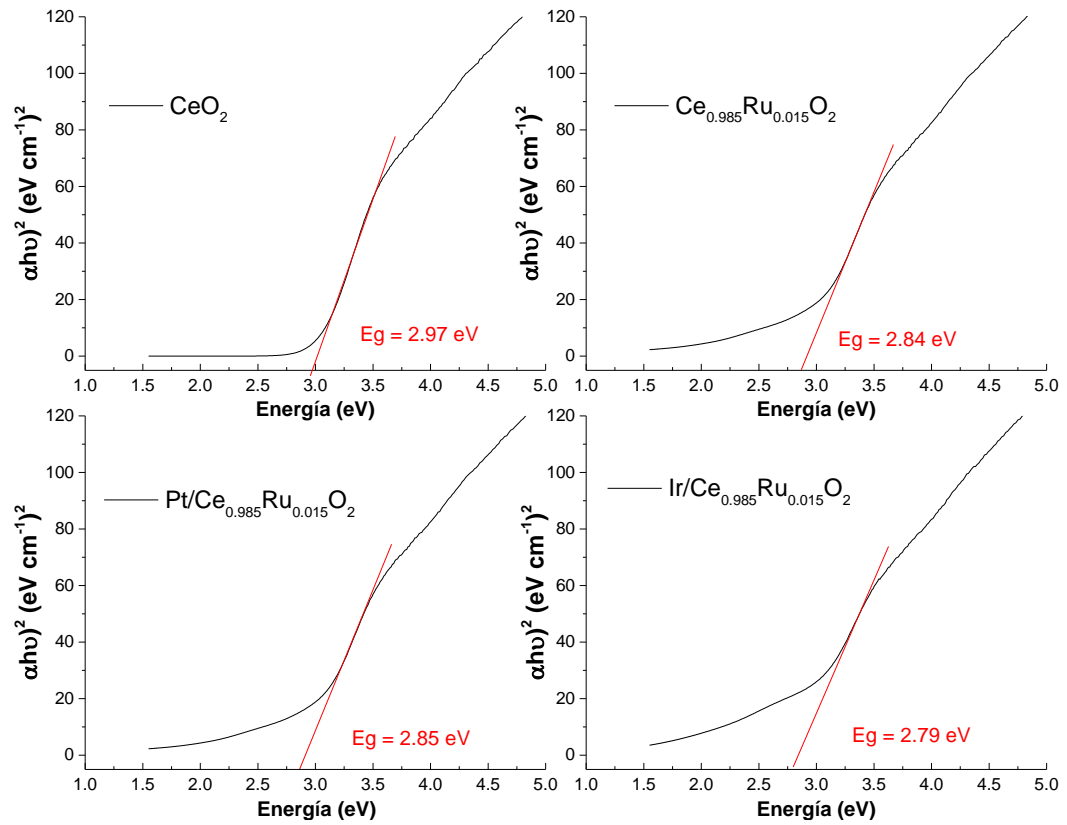
Otros estudios atribuyen que la señal de absorción detectada a 275 nm corresponde a la transición de oxígeno a cerio III, mientras que la banda a 340 nm se asigna a la transición electrónica de oxígeno a cerio IV [50]. La energía de Band-Gap se estimó mediante el método gráfico de Tauc para semiconductores.

Los gráficos obtenidos mostraron un régimen lineal distinto que denota claramente el inicio de la absorción; por lo tanto, extrapolar esta región lineal a la abscisa produce la energía del intervalo de banda óptica del material [63].

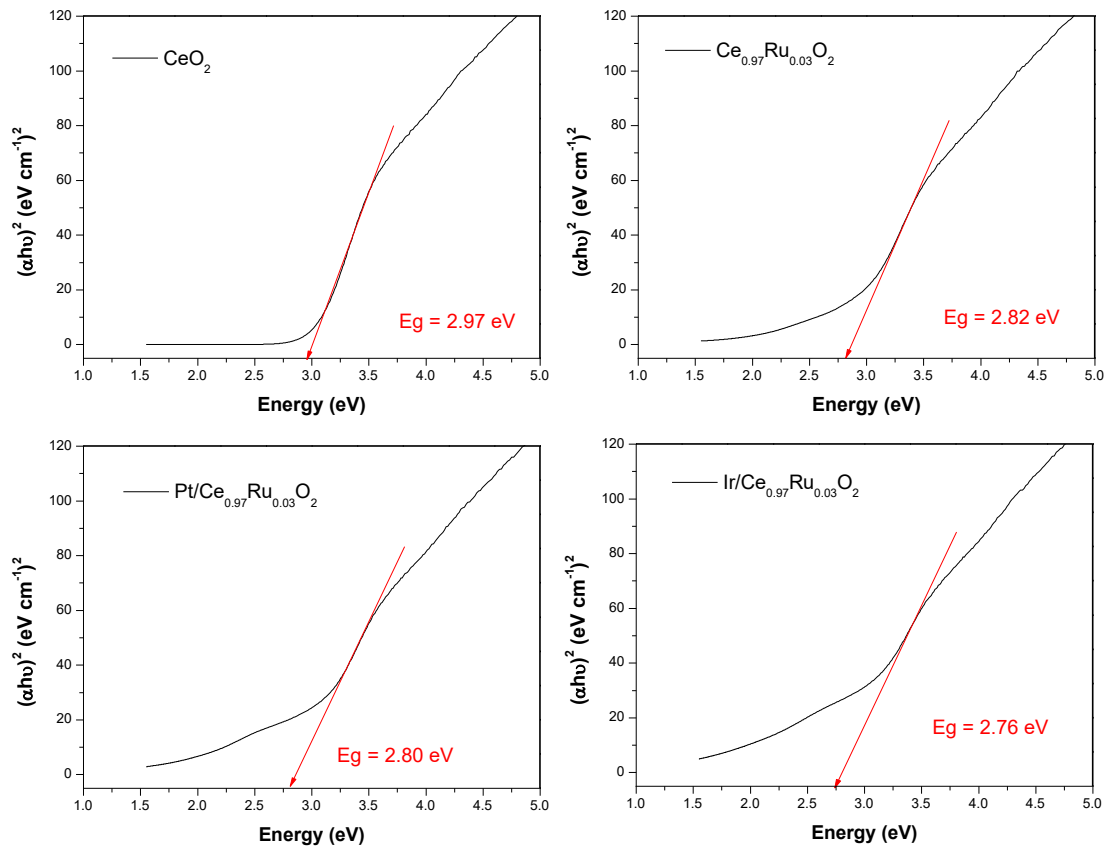
Las Figuras 28 y 29 muestran las mediciones correspondientes a la transformación de la absorbancia a  $(\alpha h\nu)^2$  vs photon energy ( $h\nu$ ). el  $CeO_2$  tiene un valor de Band-gap reportado en la literatura de 3.20 eV [42]. En el caso del óxido de cerio puro sintetizado siguiendo la metodología de este trabajo, su valor se redujo hasta 2.97 eV debido a diversos factores como la temperatura y los precursores, que pueden generar cambios en la superficie a niveles electrónicos. Una vez impurificado el soporte catalítico con 1.5 y 3% de Ru, el valor de Band Gap se redujo un poco más hasta alcanzar un valor de 2.84 y 2.82 eV, respectivamente. Al dispersar las partículas metálicas sobre la superficie de la solución sólida de  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ , el valor de Band Gap no sufrió modificaciones importantes, manteniéndose relativamente estable.



**Figura 27.** Medición de UV-Vis del catalizador de óxido de cerio puro, impurificado y con partículas metálicas.



**Figura 28.** Determinación de Band-Gap de los catalizadores  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Pt/Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$  and  $\text{Ir/Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$ .



**Figura 29.** Determinación de Band-Gap de los catalizadores CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>, Pt/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> and Ir/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>.

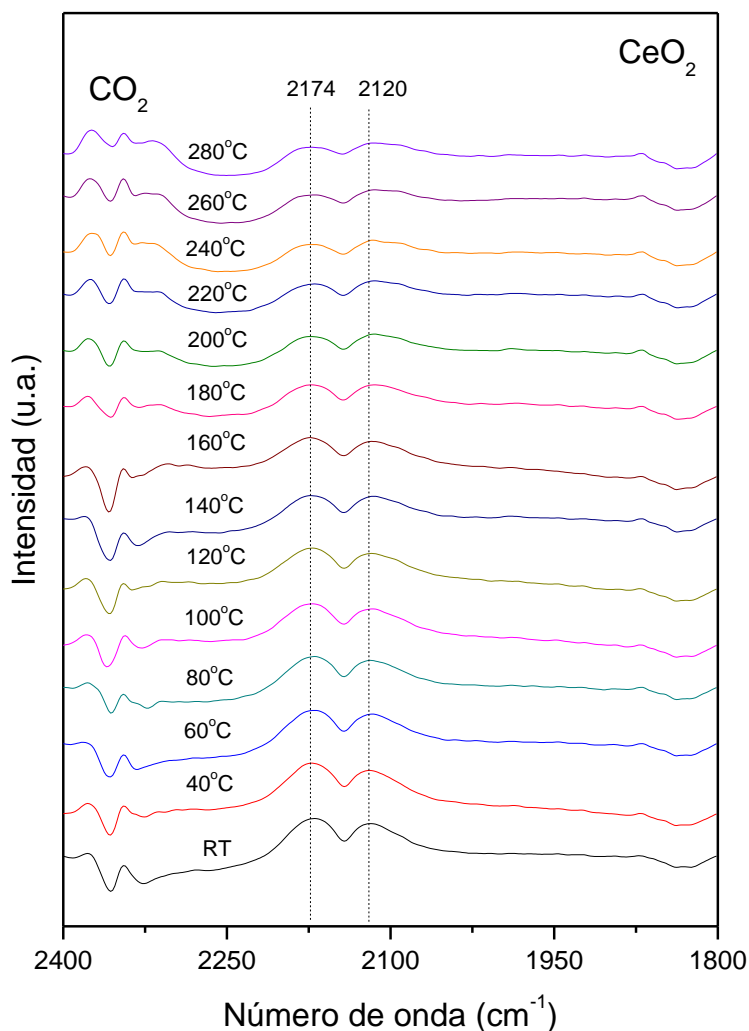


## 4.2 Pruebas catalíticas

### 4.2.1 Estudios de FTIR durante la reacción de oxidación de CO

Los espectros de FTIR del compuesto puro de  $\text{CeO}_2$  bajo condiciones de reacción de oxidación de CO variando la temperatura en el intervalo de 25 °C a 280 °C se muestran en la Figura 30. La incorporación de monóxido de carbono al sistema a temperatura ambiente generó dos bandas de absorción principales a  $2174 \text{ cm}^{-1}$  y  $2120 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden al CO enlazado de forma lineal a los sitios ácidos de Lewis del  $\text{CeO}_2$ , específicamente a las especies  $\text{Ce}^{+4}$  y  $\text{Ce}^{+3}$ , respectivamente [64]–[67].

La banda detectada a  $2174 \text{ cm}^{-1}$  es ligeramente más intensa que la localizada a  $2120 \text{ cm}^{-1}$ , esto indica que existe una mayor presencia de sitios de  $\text{Ce}^{+4}$  en la superficie del óxido de cerio, tal como se describió en la sección de XPS. La intensidad de ambas bandas disminuye gradualmente conforme aumenta la temperatura dentro de la cámara de reacción. Cuando se alcanzaron los 160 °C se detectaron dos bandas de baja intensidad a  $2370 \text{ cm}^{-1}$  y  $2344 \text{ cm}^{-1}$ , cuyo aumento de intensidad es directamente proporcional al aumento de temperatura. Estas nuevas bandas están relacionadas con la presencia de  $\text{CO}_2$  gaseoso.

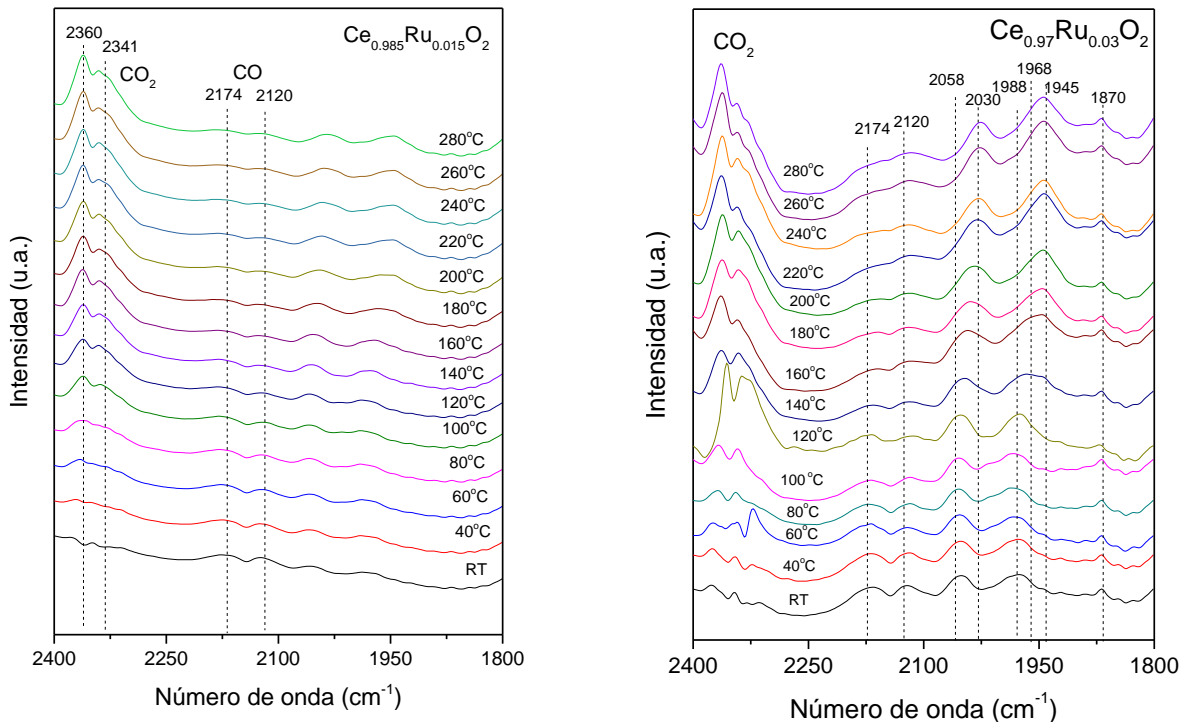


**Figura 30.** Espectros de FTIR para el CeO<sub>2</sub> puro durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del CO<sub>(g)</sub> fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR.

La Figura 31 muestra los espectros obtenidos para el soporte catalítico impurificado. De manera notable, estos espectros son muy diferentes al obtenido para el CeO<sub>2</sub> puro (Figura 30). A temperatura ambiente aparecieron las bandas en 2174 cm<sup>-1</sup> y 2120 cm<sup>-1</sup>, mismas que ya fueron discutidas anteriormente. Es importante remarcar que la intensidad de la banda Ce<sup>+3</sup>-CO es ligeramente mayor a la del Ce<sup>+4</sup>, de



acuerdo con los resultados obtenidos en UV-Vis y XPS. Este aumento en el número de sitios de  $\text{Ce}^{+3}$  puede deberse a la presencia de Ru favoreciendo la reducción en la superficie del óxido de cerio. Adicionalmente, se detectaron otras bandas de absorción a  $2058\text{ cm}^{-1}$ ,  $1988\text{ cm}^{-1}$ ,  $1968\text{ cm}^{-1}$ ,  $1945\text{ cm}^{-1}$  y  $1870\text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento se ha observado durante la absorción de CO sobre rutenio soportado en diferentes óxidos metálicos. La banda en  $2058\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los estiramientos C-O de especies carbonilos enlazadas de manera lineal con Ru metálico [68]–[71], otros autores afirman que esta banda y la situada en  $1988\text{ cm}^{-1}$  corresponden a especies dicarbonilo enlazadas a especies de Ru reducido. Las bandas situadas en  $1968\text{ cm}^{-1}$ ,  $1945\text{ cm}^{-1}$  y  $1870\text{ cm}^{-1}$  se localizan en la región donde varios autores refieren que representan al CO anclado a dos sitios de Ru, formando una especie de configuración tipo puente [72], [73]. Las bandas de absorción correspondientes al  $\text{CO}_2$  en fase gaseosa ( $2380\text{ cm}^{-1}$  y  $2344\text{ cm}^{-1}$ ) aparecieron a partir de los  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y su intensidad aumentó conforme aumentó la temperatura. La presencia de estas bandas a una menor temperatura demuestra que la incorporación de Ru incrementa drásticamente la capacidad oxidativa del soporte. Las bandas de absorción en  $2058\text{ cm}^{-1}$  y  $1988\text{ cm}^{-1}$  crecen en función de la temperatura, alcanzando su máxima intensidad a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Se observan bandas por arriba de esta temperatura, y se aprecia que la intensidad de las bandas disminuye simultáneamente. Este comportamiento sugiere que ambas bandas corresponden a las mismas especies, específicamente a especies dicarbonil-rutenio. Además, a partir de los datos obtenidos, se puede decir que el CO se absorbió en la ceria (sitios  $\text{Ce}^{+4}$  y  $\text{Ce}^{+3}$ ) y en los sitios metálicos (dicarbonilos y carbonilos unidos a Ru formando puentes).



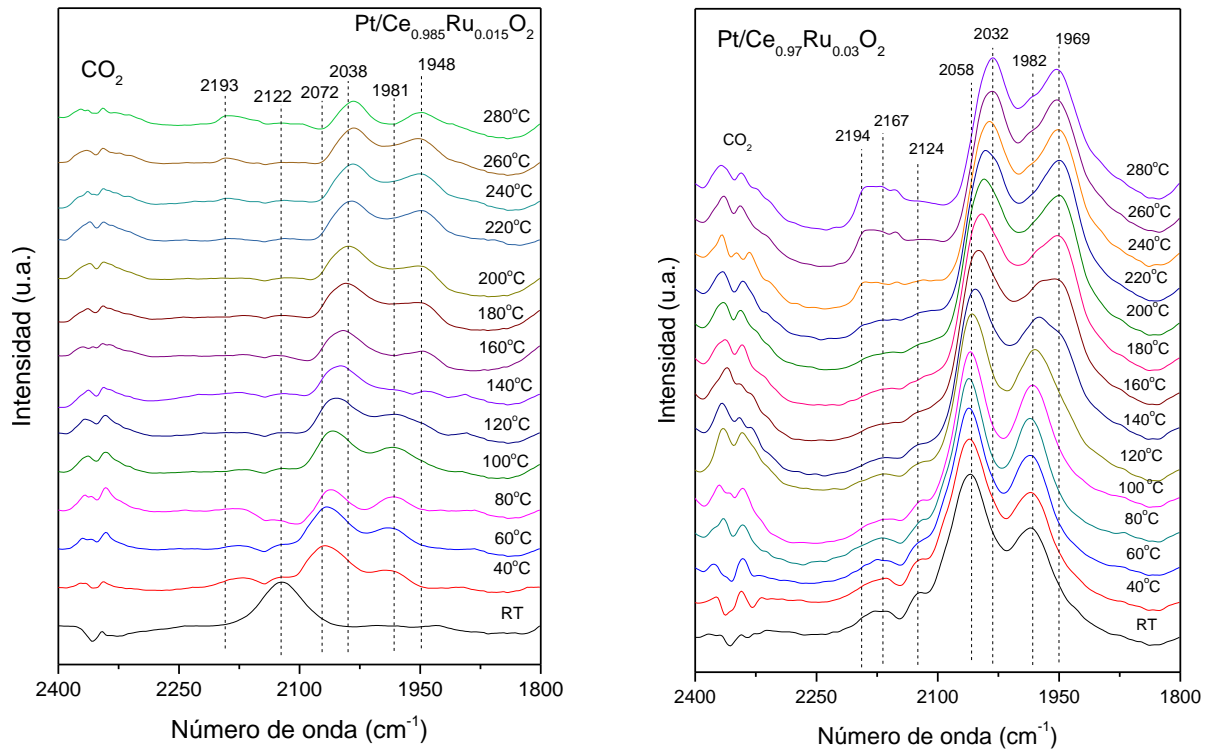
**Figura 31.** Espectros de FTIR para la solución sólida de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del  $\text{CO}_{(g)}$  fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR.

Para el caso del soporte con mayor cantidad de Ru (3%) se detectaron las mismas bandas, aunque con una mayor intensidad en cada uno de los casos, indicando esto que existe una mayor proporción de especies derivadas de la absorción de CO. Otra diferencia es que la banda en 2174 cm<sup>-1</sup> es más intensa que aquella en 2120 cm<sup>-1</sup>, lo cual representa que existe un menor número de sitios  $\text{Ce}^{+3}$  en comparación con los sitios de  $\text{Ce}^{+4}$  en la superficie. Los resultados sugieren que el incremento en la concentración de rutenio podría producir efectos en la capacidad de reducción del  $\text{CeO}_2$ . En un trabajo similar se reportó que la presencia de especies metálicas inducía a la reducción del oxígeno superficial de la ceria, y consecuentemente, promovían la reducción de las especies de  $\text{Ce}^{+4}$  [50].



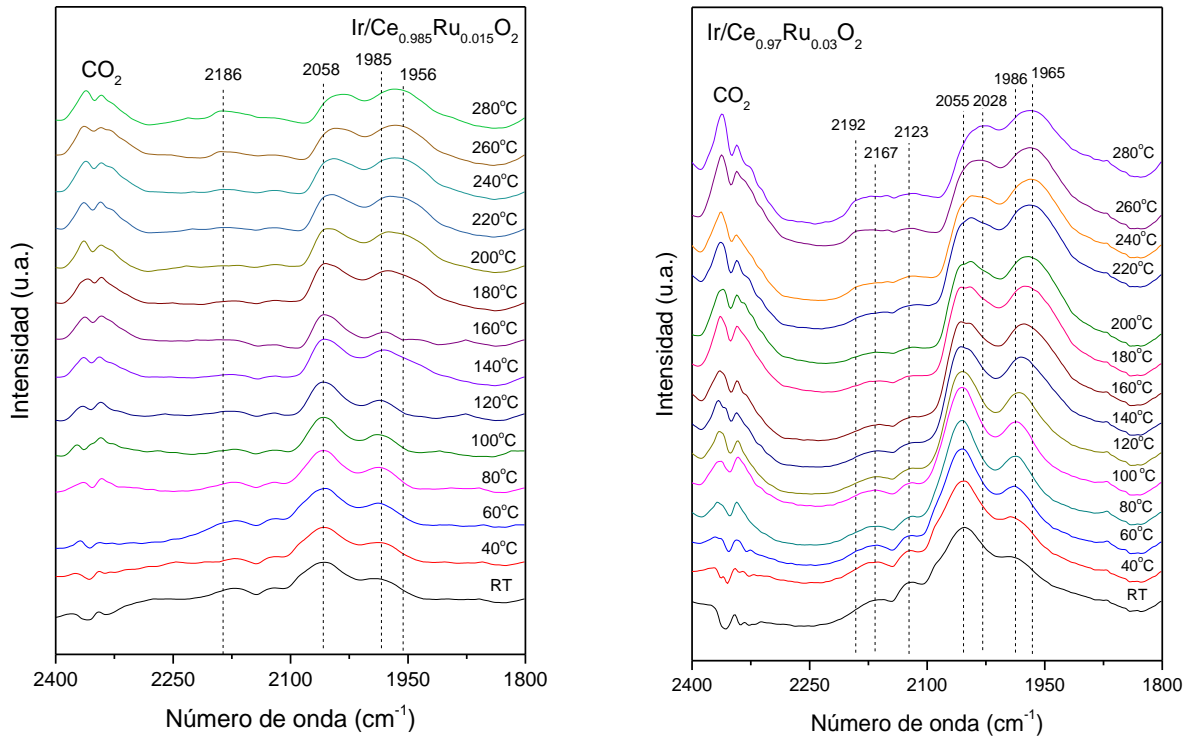
Una vez que comienza a aumentar la temperatura en la cámara de reacción, la absorción de CO en las especies de  $Ce^{+n}$  decrecen hasta el punto en el alcanzan aproximadamente un 92% de conversión a 180 °C. Este efecto se hace más notorio en la banda que corresponde a la absorción en las especies de  $Ce^{+3}$ . El comportamiento se repite en la muestra con menor concentración de rutenio (1.5%).

Para el caso del catalizador de Pt dispersado en el soporte catalítico de cerio-rutenio, la banda de  $2124\text{ cm}^{-1}$  resultó ser más intensa que la banda en  $2167\text{ cm}^{-1}$ , según lo mostrado en la Figura 32. Esto indica que la cantidad de sitios  $Ce^{+3}$  es mayor a la concentración de sitios  $Ce^{+4}$ . Esta observación es contraria a lo encontrado en el análisis por XPS, sin embargo, esto puede deberse a que ocurre una reducción parcial de las especies de  $Ce^{+4}$  como resultado de la presencia de CO absorbido, el cual probablemente promueve la migración de oxígeno de la red de la ceria hacia las vacancias de oxígeno en la superficie [44], [64]–[67]. Esto cobra sentido debido a que los catalizadores mostraron actividad en la oxidación de CO a temperatura ambiente.



**Figura 32.** Espectros de FTIR para los catalizadores de  $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del  $\text{CO}_{(g)}$  fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR.

El espectro de FTIR para los catalizadores de Ir soportados mostrados en la Figura 33 son ligeramente diferentes a los de los catalizadores de platino. El comportamiento de estas muestras difiere en la intensidad de las bandas de absorción, ya que fue menor. Después de hacer pasar la mezcla de gases de reacción a través de la cámara a temperatura ambiente, se detectaron bandas a  $2167\text{ cm}^{-1}$ ,  $2123\text{ cm}^{-1}$ ,  $2055\text{ cm}^{-1}$  y  $1986\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se alcanzaron temperaturas de reacción superiores a los  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , apareció una nueva banda a  $2192\text{ cm}^{-1}$  la cual podría estar relacionada con vibraciones asimétricas de especies dicarbonil  $\text{Ir}^+(\text{CO})_2$  [74]–[76]. Esta banda de absorción aumentó gradualmente arriba de los  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , alcanzando su pico de mayor intensidad a  $280\text{ }^\circ\text{C}$ .



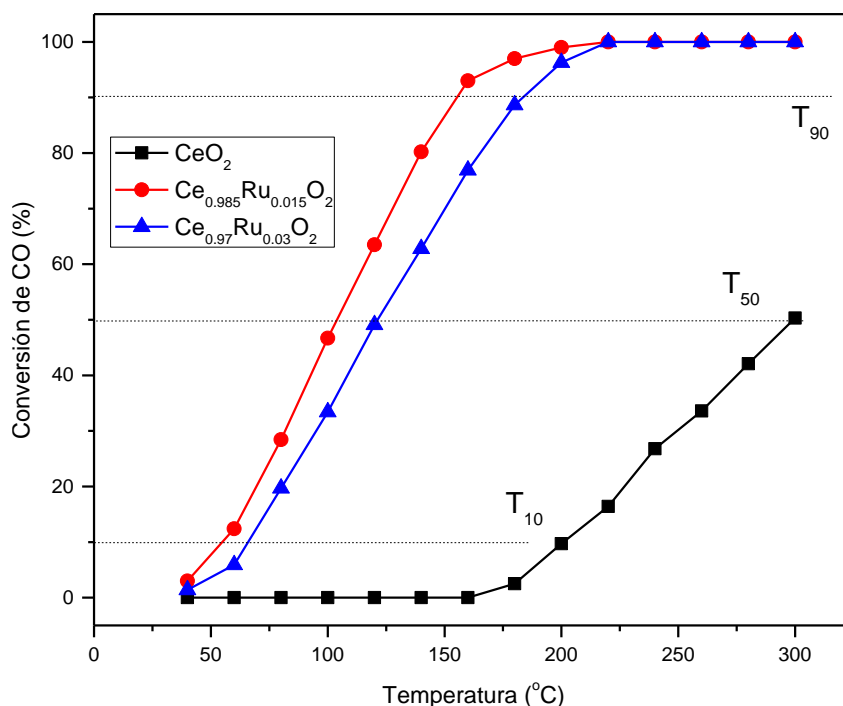
**Figura 33.** Espectros de FTIR para los catalizadores de Ir/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación del CO. El espectro del CO(g) fue sustraído por completo de todo el espectro de FTIR.

En ambos casos (Pt/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e Ir/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>), los resultados obtenidos revelaron bandas más intensas como resultado de la absorción del CO, en comparación con el soporte catalítico. Así, la incorporación del Pt o Ir mejoró la absorción en el caso del soporte de Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>, y, consecuentemente, su actividad. Además, la incorporación de ambos metales también incrementó las vacancias de oxígeno, que son los sitios donde la oxidación tiene lugar.



#### 4.2.2 Estudio de actividad catalítica en la oxidación de CO

Los resultados obtenidos al realizar las primeras pruebas de actividad del soporte catalítico de ceria puro e impurificado con 1.5 y 3% sintetizados reflejaron la alta capacidad oxidativa que poseen los materiales en los que se basa este trabajo de investigación (Figura 34). Los datos demostraron que la adición de Ru al óxido de cerio mejoró drásticamente el comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de monóxido de carbono. La conversión de CO se incrementó, mientras que la temperatura a la que comienza la producción de CO<sub>2</sub> disminuyó. Esta mejora fue debido al incremento de los sitios superficiales de absorción para el oxígeno molecular y a la disminución la temperatura de activación promovida por la presencia de especies de rutenio en la superficie, según los resultados obtenido por TEM.

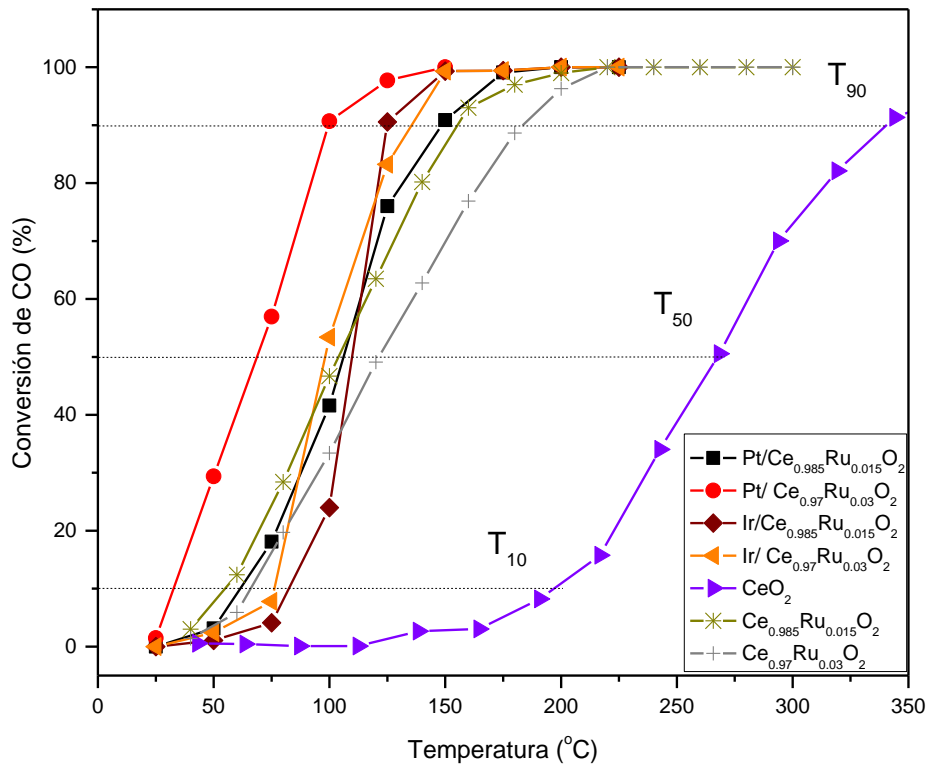


**Figura 34.** Resultados de conversión de CO del CeO<sub>2</sub> puro e impurificado con rutenio.



La Figura 35 muestra los resultados obtenidos, comparando el porcentaje de conversión de CO contra la temperatura. Los catalizadores probados fueron aquellos a los que ya se les depositó partículas metálicas de platino o iridio. En el caso de los compuestos de  $\text{Ir/Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  se probaron con y sin reducciones químicas utilizando ácido ascórbico o una corriente de  $\text{H}_2$  a temperatura elevada. El primer resultado importante que se obtuvo fue el de la temperatura de activación.

En el caso del catalizador  $\text{Pt/Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$  se activó a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que los demás lo hicieron a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Después fueron probados hasta que alcanzaron un 100% de conversión. De nueva cuenta, los catalizadores que contienen platino fueron los más activos, logrando oxidar el 100% de la concentración de monóxido de carbono inyectado al reactor a  $175\text{ }^\circ\text{C}$  y  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{Pt/Ce}_{0.985}\text{Ru}_{0.015}\text{O}_2$  y  $\text{Pt/Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$ , respectivamente). Los catalizadores con partículas de iridio alcanzaron este mismo porcentaje de conversión a una temperatura más elevada, todos los compuestos lo hicieron a una temperatura mayor a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 35.** Resultados de conversión de CO del CeO<sub>2</sub> puro e impurificado con rutenio y los catalizadores de partículas metálicas de Pt e Ir soportados.

Se puede observar que la tendencia es que los catalizadores con concentración atómica más alta de rutenio son los que presentaron mayor capacidad oxidativa. Por otro lado, en el caso de los catalizadores de Ir/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, al comparar las diferencias entre los que fueron reducidos y los que no se puede observar que únicamente en el caso del catalizador Ir/Ce<sub>0.985</sub>Ru<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>\_NR no se obtuvieron los resultados esperados, ya que fue el menos eficiente de los 4 compuestos. Los datos mostrados demuestran que la adición de rutenio al óxido de cerio mejora notablemente su comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de monóxido de carbono. La conversión de CO se incrementó y la temperatura donde comenzó la producción de CO<sub>2</sub> fue de aproximadamente 40 °C. Esta mejora se debió al



incremento de los sitios de absorción para el oxígeno molecular y por la disminución de la temperatura de activación del O<sub>2</sub> promovida por la presencia de especies de Ru en la superficie.

#### 4.2.3 Cálculo de la energía de activación

La energía de activación es considerada como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra una reacción. Arrhenius postuló una ecuación que relaciona la cinética de la reacción con la temperatura de la siguiente forma

$$\ln -r_A = \ln A - \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad Ec. 5$$

En la Tabla 12 se muestran los resultados de energía de activación obtenidos a través de los porcentajes de conversión de CO para cada uno de los compuestos sintetizados, desde la ceria pura, hasta los catalizadores soportados, con la finalidad de comparar su comportamiento.

**Tabla 12.** Comparación de área superficial específica y energía de activación.

| Compuesto   | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) | Energía de activación (J/mol) |
|---|---|-------------------------------|
| CeO <sub>2</sub>  | 140.1   | 9209.212                      |
| Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub>    | 148.3   | 1366.305                      |
| Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>      | 155.4   | 2076.604                      |
| Pt/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> | 149.3   | 1963.678                      |
| Pt/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>   | 110.1   | 989.414                       |
| Ir/Ce <sub>0.985</sub> Ru <sub>0.015</sub> O <sub>2</sub> | 123.4   | 4386.761                      |
| Ir/Ce <sub>0.97</sub> Ru <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>   | 137.3   | 2644.727                      |

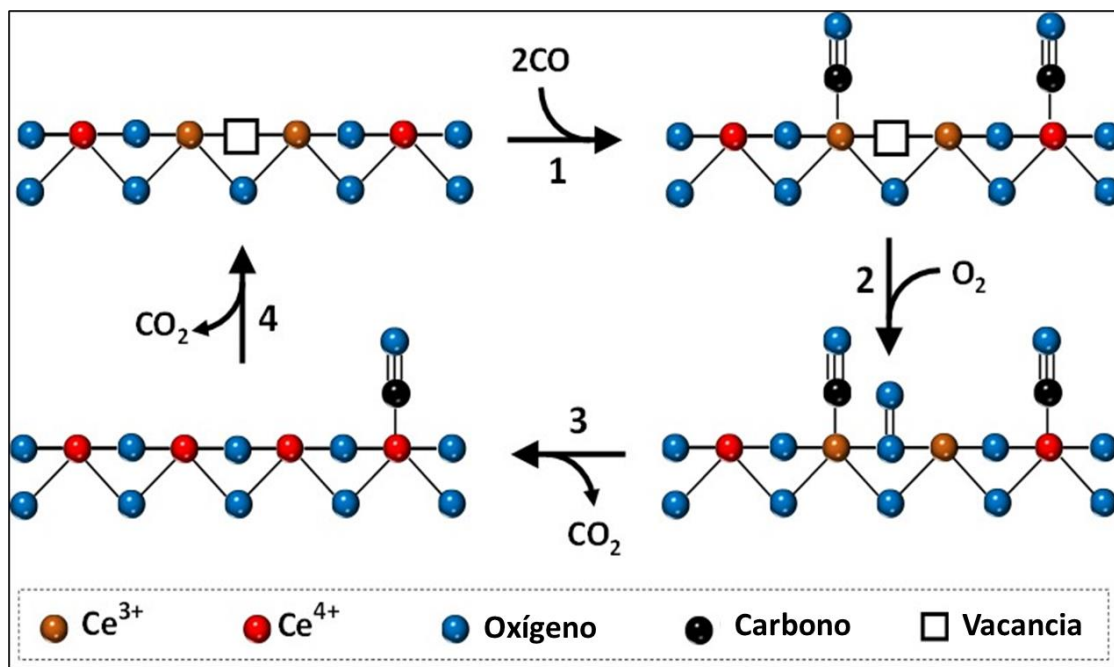
Puede observarse que el menor valor de energía de activación corresponde al catalizador de Platino soportado en la solución sólida con un 3% de rutenio, apuntando esto a que se trata del compuesto más activo, lo cual se confirma al compararse con los resultados de conversión obtenidos. Así mismo, podemos darnos cuenta de que, si bien el área superficial es muy importante en las reacciones de oxidación, en este caso no influyó de manera notable ya que el



compuesto con mayor área superficial requirió poco más del doble de energía para activarse. En el anexo D se muestra un ejemplo del cálculo de esta variable.

#### 4.2.4 Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de CO

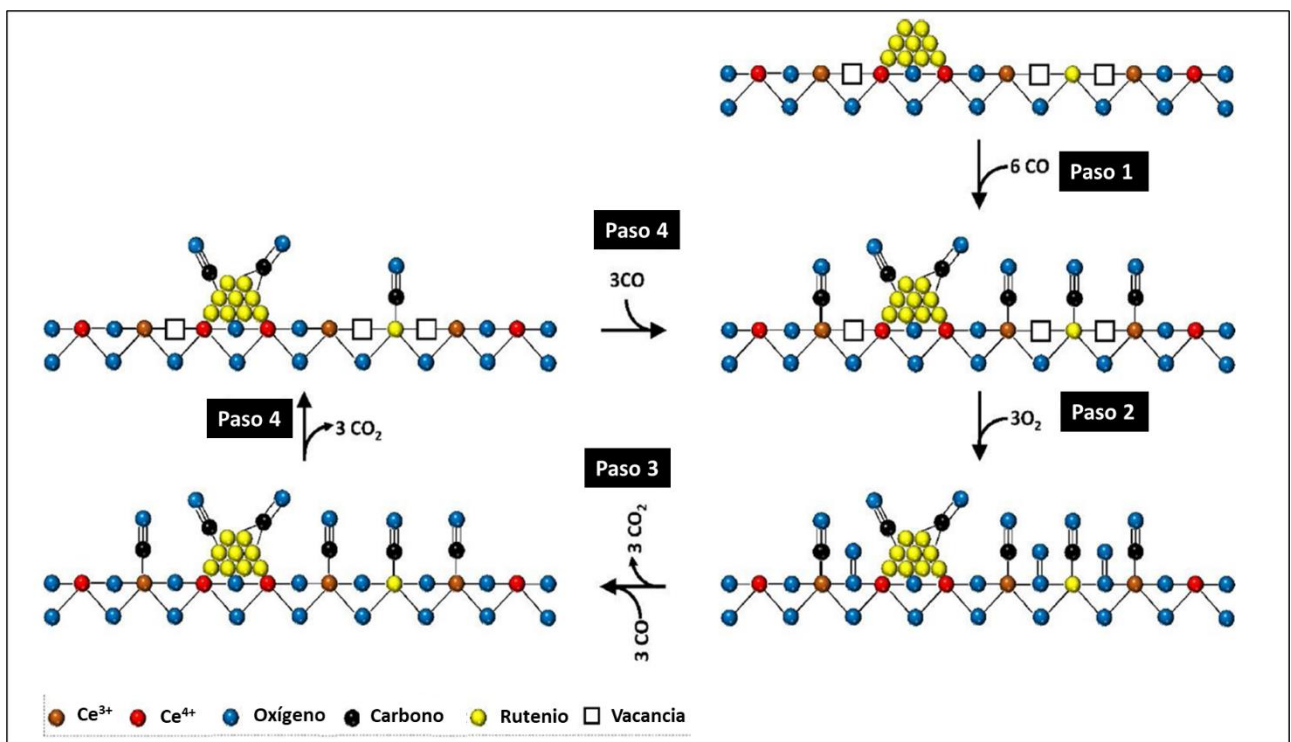
Los espectros de FTIR del óxido de cerio puro durante la oxidación de CO contienen bandas a  $2174\text{ cm}^{-1}$  y  $2120\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a especies de CO enlazadas a sitios de  $\text{Ce}^{+4}$  y  $\text{Ce}^{+3}$ , respectivamente. Esta observación es explicada por la absorción de  $\text{CO}_{(g)}$  en los sitios ácidos de Lewis tal como se muestra en el paso 1 de la Figura 36. Presumiblemente, las vacancias de oxígeno en la superficie de óxidos metálicos pueden actuar como sitios de absorción de  $\text{O}_2$ . De hecho, la presencia de sitios  $\text{Ce}^{+3}$  en la muestra de  $\text{CeO}_2$  denotan la existencia de vacancias de oxígeno. Por lo tanto, la absorción de oxígeno molecular podría ocurrir en el óxido de cerio tal como se describe en la etapa 2 de la Figura 36. Una vez que la temperatura incrementa, la señal de CO decrece mientras que comienzan a aparecer las correspondientes al dióxido de carbono por arriba de los  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . Arriba de esta temperatura, la producción de dióxido de carbono incrementó considerablemente



**Figura 36.** Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de CO sobre  $\text{CeO}_2$ . Este esquema de reacción es válido para temperaturas superiores a los  $160\text{ }^\circ\text{C}$ .



La figura 37 muestra la propuesta de la ruta de reacción superficial para la oxidación de CO con los soportes catalíticos impurificados con rutenio. Esta ruta puede considerarse análoga a la mostrada en la Figura 36, sin embargo, la incorporación de rutenio promueve la formación de vacancias de oxígeno, que están relacionadas con las mejoras en la absorción de CO y la activación del O<sub>2</sub> superficial a bajas temperaturas. En el primer paso de la reacción, el CO<sub>(g)</sub> es absorbido en las especies de Ru y sobre los sitios catiónicos de Ce<sup>+3</sup>, mientras que el oxígeno molecular es absorbido en las vacancias formadas (paso 2). La activación del oxígeno absorbido puede ser promovida por las especies de Ru presentes en la superficie junto a las vacancias de oxígeno, generando átomos de oxígeno que podrían reaccionar con el CO absorbido produciendo CO<sub>2(g)</sub> (paso 3). Después de la desorción de las moléculas de dióxido de carbono (paso 4), una nueva molécula de CO se absorbe y se reinicia la reacción.



**Figura 37.** Ruta de reacción propuesta durante la oxidación de CO sobre compuestos de Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Este esquema de reacción es válido para el momento posterior a haber alcanzado el máximo de conversión (160 °C y 180 °C para contenidos de Ru de 1.5% y 3%, respectivamente).



## CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

A través de esta investigación fue posible lograr el objetivo de oxidar el monóxido de carbono empleando sistemas catalíticos de Pt o Ir soportados en una solución sólida de  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  sintetizados por métodos hidrotérmicos con un calentamiento asistido por microondas.

Las condiciones de síntesis de los catalizadores resultaron ser las adecuadas, en primera instancia, para conseguir el objetivo de impurificar el óxido de cerio, y en segundo lugar en conseguir la dispersión de partículas metálicas platino o iridio sobre la superficie de la solución sólida. El método de impregnación resultó ser eficiente. Al utilizarse un procedimiento estándar de impregnación húmeda incipiente se esperaban buenos resultados, mismos que fueron obtenidos en mejor grado al modificar dicho procedimiento, agregando un mecanismo de recirculación. La adecuada dispersión de las partículas fue corroborada mediante microscopía electrónica de transmisión, mientras que el estudio del estado de oxidación se estudió y comprobó utilizando la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

Cuando se habla de investigaciones en el campo de la catálisis oxidativa, buscar y obtener áreas superficiales elevadas es un objetivo de suma importancia. Los valores de área superficial específica obtenidos superaron los reportados en materiales similares en otras investigaciones. Para el caso del óxido de cerio, se obtuvieron valores superiores a los  $140 \text{ m}^2/\text{g}$ , los cuales se mantuvieron en valores similares al depositar la fase activa de las partículas metálicas, siendo siempre superiores a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

El efecto de los valores de área superficial tuvo un efecto determinante al momento de estudiar los catalizadores en las reacciones de oxidación del monóxido de carbono. Los sistemas sintetizados presentaron buena capacidad de conversión a temperatura relativamente bajas, algunas cercanas a la ambiente. La eficiencia del óxido de cerio para esta reacción es bien conocida, al conseguir incorporar rutenio



en su estructura, en este trabajo se consiguió mejorar esta capacidad oxidativa, obteniendo mejores resultados que los obtenidos para el material puro, el cual alcanzó un 90% de conversión a más de 350 °C, mientras que los soportes impurificados lo hicieron a 150 °C, aproximadamente, representando esto un aumento casi del 120% en la conversión del CO. Ya en el caso de los catalizadores con partículas metálicas, estos valores se optimizaron, convirtiendo el 90% del CO alimentado al reactor a 100 °C aproximadamente. Después de analizar todos los resultados de conversión de CO obtenidos, se puede concluir que el sistema catalítico más eficiente fue el que se formuló de la forma  $Pt/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$ . Es de esta forma que también se puede afirmar que la hipótesis planteada como columna vertebral de la investigación se vio cumplida.

## PROPUESTAS Y TRABAJO A FUTURO

Una vez alcanzado el objetivo principal por el cual se llevó a cabo este trabajo de tesis doctoral, recomendamos seguir las siguientes propuestas para poder obtener resultados aún más importantes.

- Modificar el porcentaje de Rutenio con el cual se impurifica el óxido de cerio con la finalidad de estudiar la posibilidad de mejorar aún más la capacidad oxidativa del  $CeO_2$ .
- Explorar la posibilidad de producir catalizadores bimetálicos de partículas de Ru-Pt y dispersarlas sobre la superficie del óxido de cerio.
- Estudiar el efecto de cambiar las partículas de Platino e Iridio por partículas de Paladio y estudiar si existe el mismo efecto sinérgico entre estas partículas y el  $CeO_2$ .



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Tagüeña and A. Del Río, “Nanomundo: La importancia de lo pequeño,” 2010. [Online]. Available: <http://www.comoves.unam.mx/numeros/articulo/50/nanomundo-la-importancia-de-lo-pequeno>. [Accessed: 01-Jan-2017].
- [2] G. Cao, “Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties and applications,” Imperial College Press, 2004, pp. 391–412.
- [3] Roshfrans, “¿Qué es el convertidor catalítico?,” 2011. [Online]. Available: <http://www.roshfrans.com/que-es-el-convertidor-catalitico/>.
- [4] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, “Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide,” *J. Catal.*, vol. 115, pp. 301–309, 1988.
- [5] S. Liu, X. Wu, D. Weng, and R. Ran, “Ceria-based catalysts for soot oxidation: A review,” *J. Rare Earths*, vol. 33, no. 6, pp. 567–590, 2015, doi: 10.1016/S1002-0721(14)60457-9.
- [6] D. Mukherjee, B. G. Rao, and B. M. Reddy, “CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 105–115, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.042.
- [7] D. Kaplan *et al.*, “Comparison of iridium– and ruthenium–based, Pt–surface–enriched, nanosize catalysts for the oxygen–reduction reaction,” *J. Power Sources*, vol. 306, pp. 219–225, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.017.
- [8] Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, D. Su, and T. Zhang, “‘Ir-in-ceria’: A highly selective catalyst for preferential CO oxidation,” *J. Catal.*, vol. 255, no. 2, pp. 144–152, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.01.024.
- [9] Condorchem Envitech, “Introducción a la oxidación catalítica.” [Online]. Available: <https://condorchem.com/es/oxidacion-catalitica/>. [Accessed: 09-Jan-2018].
- [10] V. D. Sokolovskii, *Principles of Oxidative Catalysis on Solid Oxides*, vol. 32, no. 1–2. 1990.
- [11] Agencia de Protección Ambiental, “Los automoviles y el dióxido de carbono,” 1993.
- [12] Organización Mundial de la Salud, “Parámetros para reducir los daños para la salud debidos a la contaminación del aire de interiores,” 2014.



- [13] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [14] F. Membrives, M. J. Santillan, S. Clavijo, S. Moreno, and M. Bertani, "Obtención de nanoestructuras por síntesis hidrotermal," 2007.
- [15] X. Wu, J. Qi-Zhong, M. Zi-Feng, F. Min, and S. Wen-Feng, "Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation," *Solid State Commun.*, no. 136, pp. 513–517, 2005.
- [16] K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Prog. Cryst. growth Charact. Mater.*, vol. 53, pp. 117–166, 2007.
- [17] O. Kappe, "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 46, pp. 6250–6284, 2004.
- [18] J. Prado-gonjal and E. Morán, "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos," vol. 107, pp. 129–136, 2011.
- [19] J. Martín, F. J. Martín, M. Yacaman, L. Carapia, and T. Falcon, "Microwave-assisted Synthesis of Hydrated Sodium Uranyl Oxonium Silicate," *J. Chem.*, vol. 79, pp. 1399–1403, 2005.
- [20] H. Xie, D. Shen, X. Wang, and G. Shen, "Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplates," vol. 110, pp. 332–336, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.02.008.
- [21] J. Klinowski, A. P. F. Almeida, P. Silva, and J. Rocha, "Microwave Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks," *Dalton. Trans.*, vol. 48, pp. 321–330, 2011.
- [22] A. Díaz Morcillo, J. Monzó Cabrera, E. Domínguez Tortajada, and M. E. Requena Pérez, "Principios Fundamentales y Aplicaciones del Calentamiento por Microondas," *Telecoforum*, no. January, pp. 1–3, 2004.
- [23] L. M. Carballo S., "Preparación de catalizadores sólidos," in *Introducción a la catálisis heterogénea*, 2002, pp. 198–215.
- [24] IUPAC, "Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis," 1985.
- [25] J. . González, J. I. Gutiérrez, M. A. Gutiérrez, S. Martín, J. A. Mendioroz, and M. A. Pajares, "Preparation of Catalysts IV," *Elsevier Sc. Publ. Co.*, 1987.
- [26] G. Cao, "Characterization and Properties of Nanomaterials," in *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Propeties and Applications*, 2004, pp. 331–340.
- [27] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas : controlando forma y tamaño," *Mundo Nano. Rev. interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012.



- [28] K. P. de Jong, "Synthesis of Solid Catalysts," *Weinheim: Wiley-VCH*, 2009.
- [29] A. Roucoux, J. Schulz, and H. Patin, "Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?," *Chem. Rev.*, vol. 102, pp. 3757–3778, 2002.
- [30] M. C. Daniel and D. Astruc, "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 293–346, 2004.
- [31] H. Kaiser, "No," *Wied. Ann*, vol. 14, 1881.
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids," *Acad. Press*, 1999.
- [33] K. Sing, "Physisorption of Nitrogen by porous materials," *J. Porous Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 5–8, 1995.
- [34] W. D. Machin and R. J. Murdey, "Characterization of Porous Solids IV," *R. Soc. Chem.*, 1979.
- [35] M. von Hemendahl, *Electron Microscopy of Materials: An Introduction*. Academic Press, 1980.
- [36] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd editio. Prentice Hall, 2001.
- [37] A. Segmuller and M. Murakami, "Analytical Techniques for Thin Films," *Acad. Press*, p. 143, 1988.
- [38] S. Feliu, "Técnicas de análisis de superficies por espectroscopía electrónica. Conceptos y aplicaciones generales," *Rev. Metal. Madrid*, vol. 29, no. 5, pp. 307–319, 1993.
- [39] S. Feliu and M. L. Pérez-Revengea, "Effect of the presence of alloying elements in Interstitial-Free and Low-Carbon steels on their surface composition after annealing in reducing atmospheres," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35, pp. 2004–2039, 2004.
- [40] L. M. Thang, "Synthesis and Application of Bismuth Molybdates," no. January, 2005.
- [41] "Introduction to FTIR spectroscopy," *ThermoFisher Scientific*. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>.



- [42] M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, and D. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 69–96, 1995.
- [43] J. Dharma and A. Pisal, Simple method of measuring the Band Gap energy value of TiO<sub>2</sub> in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer. 2012.
- [44] E. Gonzalez-A, R. Rangel, A. Solís-García, A. M. Venezia, and T. A. Zepeda, "FTIR investigation under reaction conditions during CO oxidation over Ru(x)-CeO<sub>2</sub> catalysts," *Mol. Catal.*, vol. 493, p. 111086, 2020.
- [45] N. Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of ceramic fuel cells. 1995.
- [46] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, and G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis," *Catal. Today*, vol. 50, no. 2, pp. 353–367, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00515-X.
- [47] E. Aneggi, M. Boaro, S. Colussi, C. de Leitenburg, and A. Trovarelli, *Ceria-Based Materials in Catalysis: Historical Perspective and Future Trends*, 1st ed., vol. 50. Elsevier B.V., 2016.
- [48] D. R. Mullins, S. H. Overbury, and D. R. Huntley, "Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 409, no. 2, pp. 307–319, 1998, doi: 10.1016/S0039-6028(98)00257-X.
- [49] D. R. Mullins, "The surface chemistry of cerium oxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, no. 1, pp. 42–85, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.surfrep.2014.12.001.
- [50] J. A. Hernández, S. A. Gómez, T. A. Zepeda, J. C. Fierro-González, and G. A. Fuentes, "Insight into the Deactivation of Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts Studied by In Situ Spectroscopy during the CO-PROX Reaction," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 7, pp. 4003–4012, Jul. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00739.
- [51] X. Liang, J. Xiao, B. Chen, and Y. Li, "Catalytically Stable and Active CeO<sub>2</sub> Mesoporous Spheres," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 18, pp. 8188–8190, 2010.
- [52] F. Quan *et al.*, "Efficient light-driven CO<sub>2</sub> hydrogenation on Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 24, pp. 6503–6510, 2018.
- [53] H. Wang, H. Zhu, Z. Qin, F. Liang, G. Wang, and J. Wang, "Deactivation of a Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst during CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream," *J. Catal.*, vol. 264, no. 2, pp. 154–162, 2009.
- [54] Y. Park, B. Lee, C. Kim, Y. Oh, S. Nam, and B. Park, "The effects of ruthenium-oxidation states on Ru dissolution in PtRu thin-film electrodes," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 9, pp. 2762–2766, 2009.



- [55] A. S. Aricó, P. Cretí, H. Kim, R. Mantegna, N. Giordano, and V. Antonucci, "Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode Catalyst," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 12, pp. 3950–3959, 1996.
- [56] B. K. Miller, T. M. Barker, and P. A. Crozier, "Novel sample preparation for operando TEM of catalysts," *Ultramicroscopy*, vol. 156, pp. 18–22, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ultramic.2015.05.003.
- [57] G. Chang *et al.*, "Synthesis of highly dispersed Pt nanoclusters anchored graphene composites and their application for non-enzymatic glucose sensing," *Electrochim. Acta*, vol. 157, pp. 149–157, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.085.
- [58] G. Arzamendi *et al.*, "Selective CO removal over Au/CeFe and CeCu catalysts in microreactors studied through kinetic analysis and CFD simulations," *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 588–596, 2011.
- [59] J. Guzman, S. Carrettin, and A. Corma, "Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 10, pp. 3286–3287, 2005, doi: 10.1021/ja043752s.
- [60] R. Murugan, G. Vijayaprasath, T. Mahalingam, and G. Ravi, "Enhancement of room temperature ferromagnetic behavior of rf sputtered Ni-CeO<sub>2</sub> thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 583–590, 2016.
- [61] R. E. Ramírez-Garza, B. Pawelec, T. A. Zepeda, and A. Martínez-Hernández, "Total CO oxidation over Fe-containing Au/HMS catalysts: Effects of gold loading and catalyst pretreatment," *Catal. Today*, vol. 172, no. 1, pp. 95–102, 2011.
- [62] S. K. Sahoo, M. Mohapatra, A. K. Singh, and S. Anand, "Hydrothermal Synthesis of Single Crystalline Nano CeO<sub>2</sub> and Its Structural, Optical, and Electronic Characterization," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 25, no. 9, pp. 982–989, Aug. 2010, doi: 10.1080/10426914.2010.480995.
- [63] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra*. 2005.
- [64] X. Zhang and K.-Y. Chan, "Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum–Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 451–459, 2003.
- [65] A. Bensalem, J.-C. Muller, D. Tessier, and F. Bozon-Verduraz, "Spectroscopic study of CO adsorption on palladium-ceria catalysts," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 92, no. 17, pp. 3233–3237, 1996.
- [66] C. Binet, M. Daturi, and J.-C. Lavalley, "IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states," *Catal. Today*, vol. 50, no. 2, pp. 207–225, 1999.



- [67] A. Holmgren, B. Andersson, and D. Duprez, "Interactions of CO with Pt/ceria catalysts," *Appl. Catal. B.*, vol. 22, no. 3, pp. 215–230, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00047-8.
- [68] N. M. Gupta, V. S. Kamble, R. M. Iyer, K. Ravindranathan Thampi, and M. Gratzel, "The transient species formed over Ru-RuOx/TiO<sub>2</sub> catalyst in the CO and CO + H<sub>2</sub> interaction: FTIR spectroscopic study," *J. Catal.*, vol. 137, no. 2, pp. 473–486, 1992.
- [69] K. Hadjiivanov, J. C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just, and M. Che, "FTIR study of CO interaction with Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts," *J. Catal.*, vol. 176, no. 2, pp. 415–425, 1998.
- [70] C. Elmasides, D. I. Kondarides, W. Grünert, and E. Verykios, "XPS and FTIR study of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts: Reduction characteristics and interaction with a methane-oxygen mixture," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 25, pp. 5227–5239, 1999.
- [71] D. K. Chakrabarty and A. A. Desai, "Silica and lanthanum oxide supported ruthenium species derived from Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> and RuCl<sub>3</sub>; a FT-IR study," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 133, no. 2, pp. 301–304, Oct. 1987, doi: 10.1016/S0020-1693(00)87783-X.
- [72] S. Y. Chin, C. T. Williams, and M. D. Amiridis, "FTIR Studies of CO Adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SiO<sub>2</sub>-Supported Ru Catalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 2, pp. 871–882, Jan. 2006, doi: 10.1021/jp053908q.
- [73] Y. Boucouvalas, Z. Zhang, and X. E. Verykios, "Partial oxidation of methane to synthesis gas via the direct reaction scheme over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst," *Catal. Lett.*, vol. 40, pp. 189–195, 1996.
- [74] A. B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, C. Mondelli, and A. Baiker, "Structural properties of alumina- and silica-supported Iridium catalysts and their behavior in the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate," *Appl. Catal. A-Gen*, vol. 451, pp. 14–20, 2013.
- [75] G. Nagy *et al.*, "Selective aerobic oxidation of benzyl alcohol on alumina supported Au-Ru and Au-Ir catalysts," *Mol. Catal.*, vol. 492, p. 110917, 2020.
- [76] M. Mihaylov, E. Ivanova, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, L. Dimitrov, and K. Hadjiivanov, "New Types of Nonclassical Iridium Carbonyls Formed in Ir-ZSM-5: A Fourier Transform Infrared Spectroscopy Investigation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 21, pp. 10383–10389, 2006.



## ANEXOS

Anexo A: Cálculos para la obtención del  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  y de los catalizadores soportados de Pt o Ir.

Síntesis del soporte  $Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$

$$w_{precursor} = \left( \frac{w_{totales}}{PM_{material}} \right) * \left( \frac{f}{n} \right) * \left( \frac{PM_{precursor}}{p_{precursor}} \right) \quad Ec. 2$$

$$w_{acetato\ de\ cerio} = \left( \frac{3g}{171.347g/mol} \right) * \left( \frac{0.985}{1} \right) * \left( \frac{317.26g/mol}{.9999} \right) = 5.4768g$$

$$w_{dodecarbonil\ rutenio} = \left( \frac{3g}{171.347g/mol} \right) * \left( \frac{0.015}{3} \right) * \left( \frac{639.34g/mol}{.9999} \right) = 0.056g$$

Es necesario una cantidad de 120% molar de etilenglicol, por lo tanto, en mililitros se usa la siguiente cantidad para este material:

$$ml_{etilenglicol} = \left( \frac{3g}{171.347g/mol} \right) * \left( \frac{62g/mol}{1.112g/ml} \right) * 1.20 = 1.1714\ ml$$

Síntesis del catalizador Pt/ $Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$

$$w_{precursor} = \left( \frac{w_{totales} * r}{PM_{Pt}} \right) * \left( \frac{PM_{precursor}}{p_{precursor}} \right) \quad Ec. 3$$

$$w_{cloroplatino\ ácido} = \left( \frac{3g * 0.015}{195.084g/mol} \right) \left( \frac{517.9g/mol}{.999} \right) = 0.132\ g$$

Síntesis del catalizador Ir/ $Ce_{0.985}Ru_{0.015}O_2$



$$w_{\text{precursor}} = \left( \frac{w_{\text{totales}} * r}{PM_{\text{Ir}}} \right) * \left( \frac{PM_{\text{precursor}}}{p_{\text{precursor}}} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

$$w_{\text{cloroplatino ácido}} = \left( \frac{3g * 0.015}{195.084g/mol} \right) \left( \frac{517.9g/mol}{.999} \right) = 0.132 \text{ g}$$

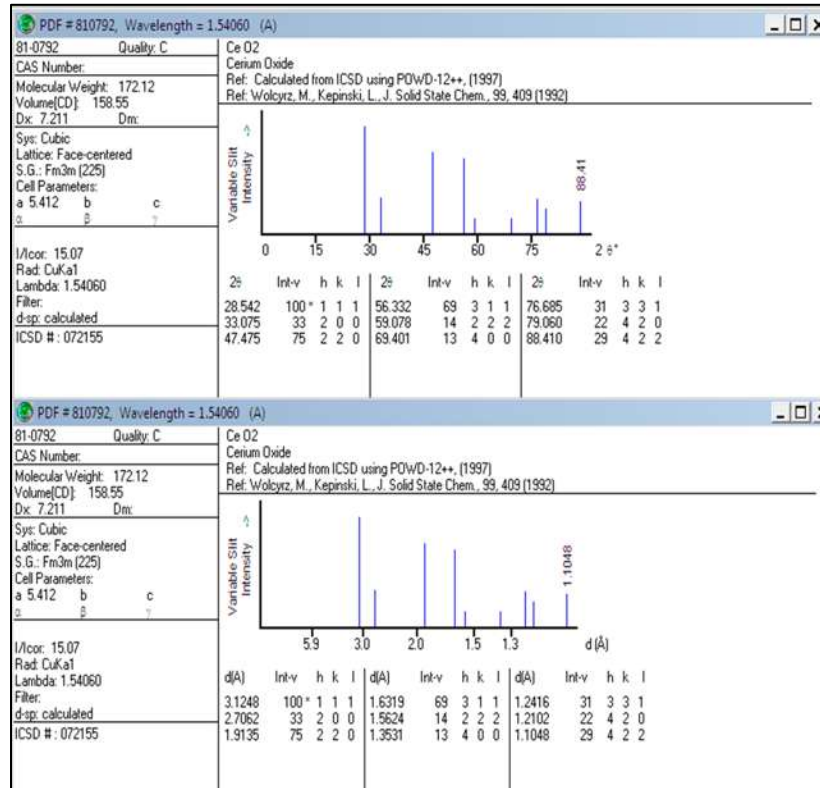
Síntesis del catalizador Ir/Ce<sub>0.97</sub>Ru<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>

$$w_{\text{precursor}} = \left( \frac{w_{\text{totales}} * r}{PM_{\text{Ir}}} \right) * \left( \frac{PM_{\text{precursor}}}{p_{\text{precursor}}} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

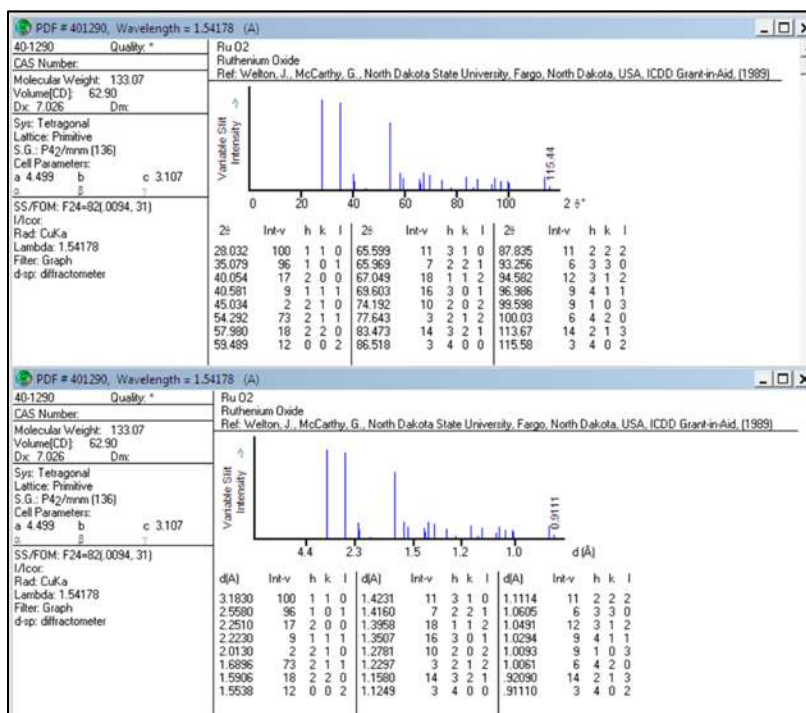
$$w_{\text{cloroplatino ácido}} = \left( \frac{3g * 0.015}{195.084g/mol} \right) \left( \frac{517.9g/mol}{.999} \right) = 0.132 \text{ g}$$



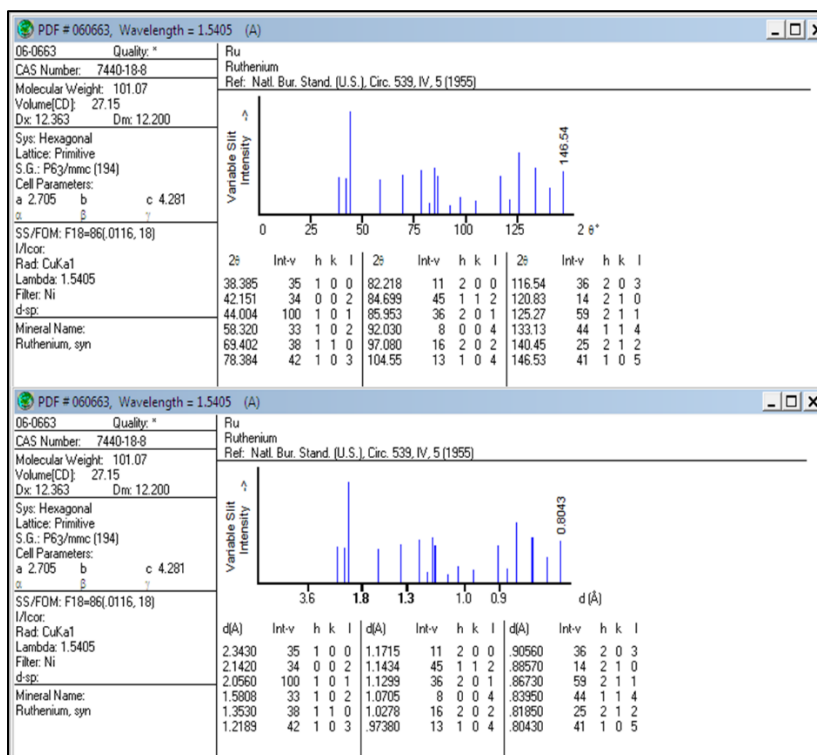
Anexo B: Cartas cristalográficas para Difracción de Rayos X y Microscopía electrónica de transmisión.



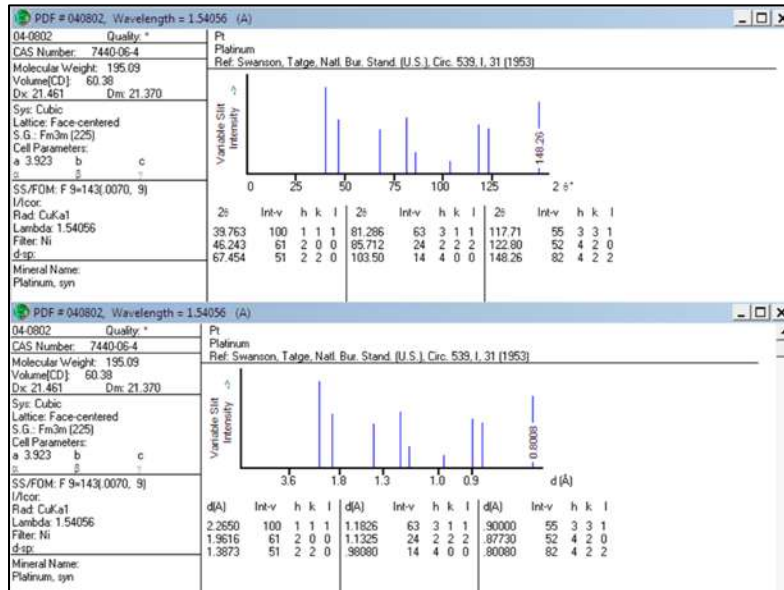
CeO<sub>2</sub>



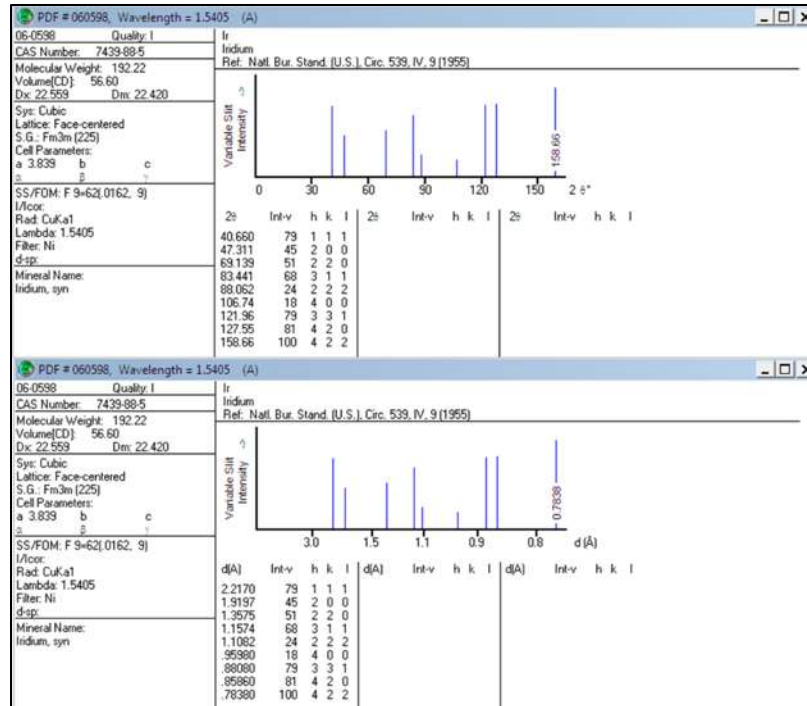
RuO<sub>2</sub>



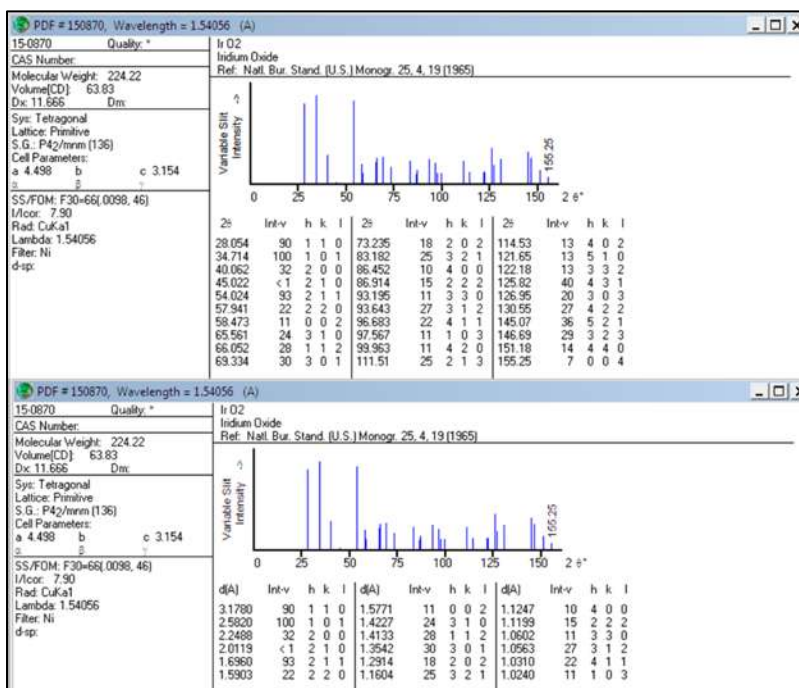
Ru metálico



Pt metálico



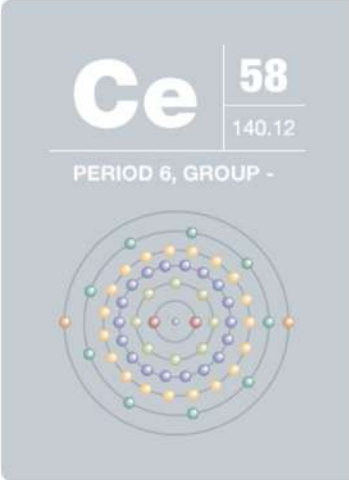
Ir metálico



IrO<sub>2</sub>



## Anexo C: Espectros de XPS obtenidos de la base de datos de ThermoScientific XPS.



**Ce** 58  
140.12  
PERIOD 6, GROUP -

**Cerium • Lanthanide Rare Earth**

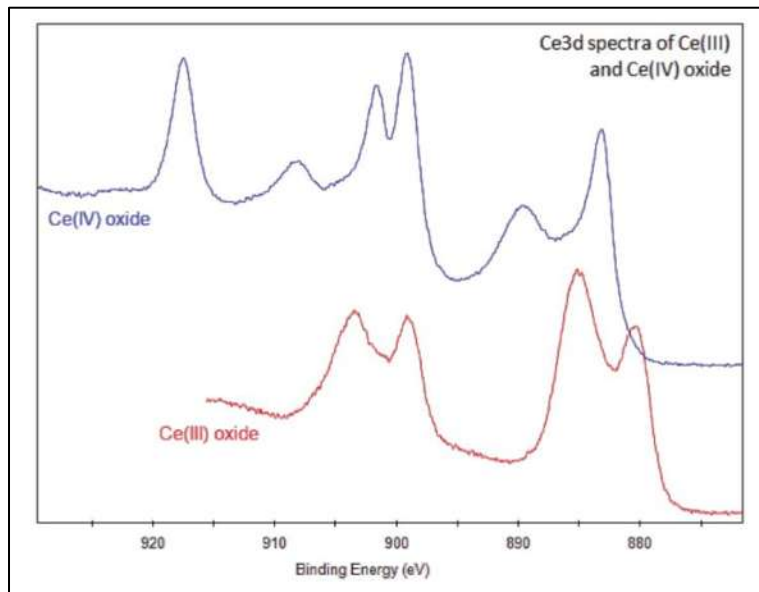
Primary XPS region: Ce3d  
Overlapping regions: Ba MNN  
Binding energies of common chemical states:

| Chemical state | Binding energy Ce3d <sub>5/2</sub> |
|----------------|------------------------------------|
| Ce (IV) oxide  | ~882 eV                            |
| Ce (III) oxide | ~880 eV                            |

Binding energy ref for Ce(IV) oxide from "Synchrotron XPS data from Ce3+ and Ce4+ oxide reference samples (Oak Ridge National Laboratories, <http://www.ornl.gov/sci/schcg/spectroscopy.htm>)"

**Experimental Information**

- Collecting the entire Ce3d region makes data interpretation as straightforward as possible.



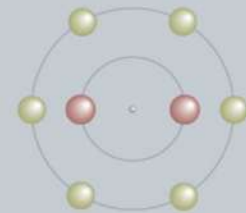


O

8

16.00

PERIOD 2, GROUP 16



### Oxygen • Non-Metals

Primary XPS region: O1s  
Overlapping regions: Na KLL, Sb3d, Pd3p, V2p  
Binding energies of common chemical states:

| Chemical state                           | Binding energy O1s / eV |
|--|-------------------------|
| Metal oxides                             | 529–530                 |
| Metal carbonates                         | 531.5–532               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (alumina) | 531.1                   |
| SiO <sub>2</sub>                         | 532.9                   |
| Organic C=O                              | 531.5–532               |
| Organic C-O                              | ~533                    |
| O-F <sub>x</sub>                         | ~535                    |

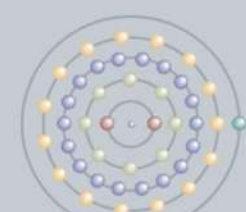
Charge referenced to adventitious C1s peak at 284.8eV

Ru

44

101.07

PERIOD 5, GROUP 8



### Ruthenium • Transition Metal

Primary XPS region: Ru3d  
Overlapping regions: C1s  
Binding energies of common chemical states:

| Chemical state   | Binding energy Ru3d5/2 / eV |
|------------------|-----------------------------|
| Ru metal         | 280.2                       |
| RuO <sub>2</sub> | 280.7                       |

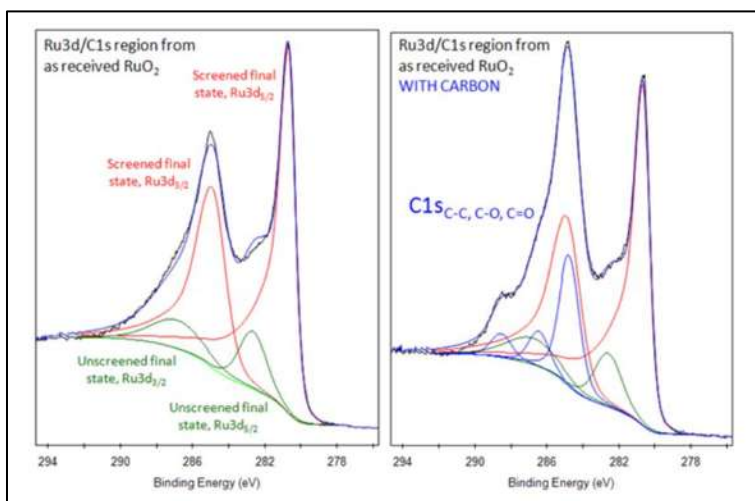
Oxide charge referenced to adventitious C1s peak at 284.8eV.

#### Experimental Information

N/A

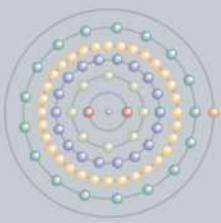
#### Interpretation of XPS spectra

- Ru3d region has significantly split spin-orbit components (D=4.2eV)





**Pt** | 78  
195.09  
PERIOD 6, GROUP 10



### Platinum • Transition Metal


Primary XPS region: Pt4f  
Overlapping regions: Al2p  
Binding energies of common chemical states:

| Chemical state   | Binding energy Pt4f <sub>7/2</sub> /eV |
|------------------|--|
| Pt metal         | 71.0                                   |
| PtO              | 72.4                                   |
| PtO <sub>2</sub> | 74.9                                   |

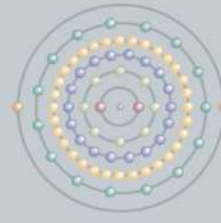
- Pt4f region has well separated spin-orbit components ( $\Delta_{\text{metal}}=3.35\text{eV}$ ).
  - Peaks in the Pt4f region have an asymmetric peak shape for platinum metal.
  - Platinum compounds, such as the oxide, have symmetric Pt4f peaks.

### About This Element

Symbol: Pt

CRYSTAL STRUCTURE 

**Ir** | 77  
192.22  
PERIOD 6, GROUP 9



### Iridium • Transition Metal

Primary XPS region: Ir4f  
Overlapping regions: N/A  
Binding energies of common chemical states:

| Chemical state | Binding energy Ir4f <sub>7/2</sub> /eV |
|----------------|--|
| Ir metal       | 60.9                                   |

### Experimental Information

N/A

### Interpretation of XPS spectra

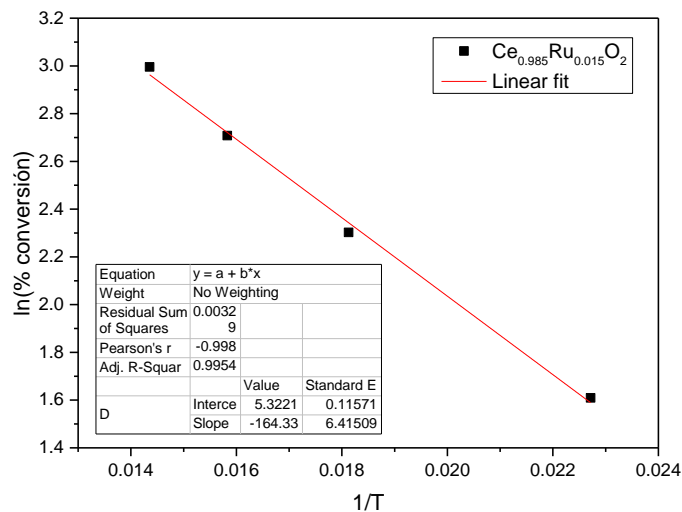
- Ir4f region has well separated spin-orbit components ( $\Delta=3.2$ ).
  - Peaks in the Ir4f region have an asymmetric peak shape for iridium metal.
  - Iridium compounds, such as the oxide, have symmetric Ir4f peaks.



#### Anexo D: Cálculo de la energía de activación.

En el caso de un reactor empacado, la energía de activación puede ser calculada cuando la conversión de CO a CO<sub>2</sub> es igual o menor al 20% ya que los parámetros cinéticos pueden obtenerse correctamente cuando la concentración de los gases es la misma en todo el catalizador dentro del reactor, mientras que cuando se tienen valores de conversión elevados, el cálculo de parámetros como la velocidad de reacción, el orden de la reacción, y la energía de activación, se vuelve algo complicado.

La energía de activación se obtiene graficando  $\ln X_{CO_2}$  con respecto a  $1/T$  hasta una conversión del 20%, donde aplicando la ecuación de Arrhenius así como una regresión lineal, la pendiente de la recta obtenida corresponde a  $-E_A/R$  ( $R: 8.3144 \text{ J}(\text{mol}\cdot\text{K})$ ).



De la regresión lineal obtenemos los siguiente

$$-b = -\frac{E_A}{R}$$

$$-\frac{E_A}{R} = -164.33$$

$$E_A = (164.33) \left( 8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) = 1366.3053 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$



## Anexo E: Productos de divulgación publicados.

MRS Advances © 2019 Materials Research Society  
DOI: 10.1557/adv.2019.427



### Physicochemical characterization of Pt and Ir particles deposited on $Ce_{(1-x)}Ru_{(x)}O_2$ solid-solutions for CO oxidation

E. Gonzalez-A<sup>1</sup>, R. Rangel<sup>1</sup>, J. Lara<sup>1</sup>, J. J. Alvarado<sup>2</sup>, P. Bartolo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>División de Estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.

<sup>2</sup>Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida, Mérida, Yucatán, México.

#### Abstract

*Pt/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> and Ir/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts were prepared through the sol-gel technique, under microwave heating. In a first step, the Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions were prepared. Subsequently, an incipient wet impregnation process was carried out to homogeneously achieve the dispersion, either of platinum or iridium nanoparticles. The Pt/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> and Ir/Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts were characterized by means of SEM, XRD, XPS, TEM, and specific surface area measurements. Crystal size and shifting into the CeO<sub>2</sub> structure were detected after ruthenium doping producing the Ce<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid-solutions. Through XPS technique Pt and Ir nanoparticles were found evenly dispersed in a metallic state. Those features allow us to foresee that, in the near future, these materials could be used efficiently as catalysts for oxidation process.*

#### INTRODUCTION

The use of elements belonging to the rare earth family has evolved in its use for a large number of applications both, in the field of research and in the industry, promoting an outstanding impact in diverse applications, including electronics, medical sciences and the energy industry [1,2]. Cerium is the first of the elements of the lanthanide group that owns 4f electrons, this being the responsible feature for its great redox capacity, related to their cyclic changes from Ce<sup>+4</sup> to Ce<sup>+3</sup> valence state[3]. Several investigations have been carried out for better understanding of the existing interactions

Downloaded from https://www.cambridge.org/core. Cornell University Library, on 28 Dec 2019 at 22:40:35, subject to the Cambridge Core terms of use, available at https://www.cambridge.org/core/terms. https://doi.org/10.1557/adv.2019.427



## FTIR investigation under reaction conditions during CO oxidation over $\text{Ru}_x\text{-CeO}_2$ catalysts

E. Gonzalez-A<sup>a</sup>, R. Rangel<sup>a</sup>, A. Solís-García<sup>b</sup>, A.M. Venezia<sup>c</sup>, T.A. Zepeda<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México<sup>b</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Ensenada, B.C, 22800, México<sup>c</sup> Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati CNR, Via Ugo La Malfa 153, Palermo, 90146, Italy

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

CO oxidation  
 $\text{CeO}_2$  surface oxide  
FTIR under reaction conditions  
Ru catalyst  
Ruthenium

### ABSTRACT

New insight on the understanding of the reaction mechanisms during the CO oxidation over Ru-containing  $\text{CeO}_2$  catalysts was reported. A set of ruthenium high surface area  $\text{CeO}_2$  oxides, with two different Ru loadings, was prepared for studying the evolution of Ru and Ce species during CO oxidation reaction, using a reaction mixture of 1 % CO, 0.5 %  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  balance and a contact time  $W/F_{\text{CO}} = 7.4 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{CO}}^{-1}$ . The samples were characterized by  $S_{\text{BET}}$ , XRD, DR UV-vis, TPR, Raman spectroscopy, and XPS. Furthermore, the samples were investigated by FTIR measurements during CO oxidation under reaction conditions. The catalysts with low Ru loading (1.5 wt.%) presented higher catalytic activity than those containing a higher Ru loading (3 % wt.). The catalytic activity test results strongly depend on electronic changes observed at the interface/surface of ceria support. The characterization results and FTIR investigation during CO oxidation show that the presence of ruthenium species modifies the electronic properties of the ceria surface promoting a change at their surface where a redox-mechanism was detected. This causes the formation of surface oxygen vacancies which promotes oxygen mobility from the ceria lattice contributing to the CO oxidation. The ruthenium incorporation drastically favors the CO adsorption (carbonyl and dicarbonyl species). However, our FTIR data not shown a direct correlation between the ruthenium-carbonyl species (linear and bridged form) on the CO transformation. Further, the presence of ruthenium enhances the formation of surface oxygen vacancies, which favor the oxygen mobility from the ceria lattice toward the CO oxidation. It was found that at low temperatures (close down to the maximum conversion), the CO oxidation preferably happened on oxygen vacancy sites.

### 1. Introduction

Drastic growth in atmospheric pollution, caused by the fast and irresponsible industrial development and growing demand in the use of automobiles for transportation, has led to rising demand for fossil fuels [1]. Among all the pollutants, carbon monoxide (CO) is a gas considered highly poisonous, which causes severe health effects and irreversible environmental damage [2,3]. One of the strategies proposed to reduce the CO emission, arising from the incomplete combustion of fossil fuels in combustion engines, is the CO oxidation through the use of catalytic converters [4,5]. The search for strategies towards reducing atmospheric CO concentration is an urgent task, which continues attracting numerous research groups focused on improving the synthesis methods and the enhancement of the catalytic performance at lower costs for this reaction [5–9]. Cerium oxide is characterized by the easy  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  redox couple switching, being one of the most interesting

materials as support in catalytic converters, due to its high oxidative capacity in the carbon monoxide oxidation reaction. Its capability to be reduced from  $\text{CeO}_2$  to  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  leads to the formation of oxides with non-stoichiometric oxygen content, which depends mainly on the oxygen partial pressure [10]. Over the last decade, there has been significant progress in the nanoscale-controlled synthesis of  $\text{CeO}_2$  materials for catalytic applications, developing novel methodologies for obtaining cerium oxide with relatively high specific surface area values [10]. The role of the textural properties (e.g. specific surface area, total pore volume, pore diameter) on the catalytic activity of ceria for various reactions, including CO oxidation, is well known [10].

Noble metals, quite active in catalytic oxidation of carbon monoxide, can be considered as the main part of commercial catalysts [9]. Particularly, Au, Pt, Pd, and Rh are well known because of their outstanding role as an active part of catalysts for low-temperature CO oxidation [9,11]. Recently, ruthenium-based catalysts have been

\* Corresponding author.

E-mail address: [trino@crn.unam.mx](mailto:trino@crn.unam.mx) (T.A. Zepeda).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111086>

Received 20 February 2020; Received in revised form 9 June 2020; Accepted 15 June 2020  
2468-8231/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



## ARTICLE IN PRESS

Catalysis Today xxx (xxxx) xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)



### Pt and Ir supported on mixed $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$ oxide as low-temperature CO oxidation catalysts

R. Rangel<sup>a,\*</sup>, E. González-A<sup>a</sup>, A. Solís-García<sup>b</sup>, T.A. Zepeda<sup>b</sup>, D.H. Galván<sup>b</sup>, A. Gómez-Cortés<sup>c</sup>, G. Díaz<sup>c</sup>

<sup>a</sup> División de Estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Carretera J. Mijangos S/N, Ciudad Universitaria, 58030, Morelia, Michoacán, Mexico  
<sup>b</sup> CONyN, Universidad Nacional Autónoma de México, Enequeta, B.C. 23800, Mexico  
<sup>c</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. México, 04510, Mexico

#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
CO oxidation  
CeO<sub>2</sub>  
Cerium oxide  
Platinum  
Ruthenium  
Iridium catalyst  
FTIR under reaction conditions

#### ABSTRACT

Pt and Ir catalysts (3% w/w) supported on  $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$  were synthesized and successfully tested in a low-temperature CO oxidation process. The CO oxidation was followed in-situ, by FTIR spectroscopy. The catalysts were characterized by SEM-EDS, HTEM, XRD, DR UV-vis, XPS techniques and BET isotherms. It was found that Pt and Ir nanoparticles on  $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$  drastically improved the CO oxidation in comparison to  $CeO_2$ , showing the best performance the Pt/  $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$  system. From the FTIR studies, a route for CO oxidation was proposed. The CO oxidation pathway in  $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$  considers that CO was adsorbed at the Ce and Ru sites, while O<sub>2</sub> is adsorbed on the surface oxygen vacancies, being activated by nearby Ru species. Subsequently, the activated oxygen reacts with CO linked to Ce and Ru to produce CO<sub>2</sub>. Also, Pt and Ir promotes oxygen vacancies, increasing the activation-adsorption of O<sub>2</sub> and, consequently, the activity of the catalyst was improved.

#### 1. Introduction

Nowadays, carbon monoxide (CO) oxidation continues to attract the attention of several research groups for obtaining novel and effective catalysts for the carbon monoxide oxidation, which takes place as an unwanted product from fossil fuels combustion [1,2]. CO is a gas with high poisonous properties, affecting human health when exposed for long periods, or under extreme concentrations, causing irreversible environmental damage [2–4]. To meet emission standards, car exhaust must be treated with three-way catalytic converters (TWC), before being expelled into the atmosphere, which has the main purpose of oxidizing the carbon monoxide, among other hydrocarbons to CO<sub>2</sub>; also to reduce nitrogen oxides to N<sub>2</sub> [2–5]. The exploration for schemes focused on decreasing atmospheric CO concentration is an imperative assignment toward the development of CO oxidation catalysts that are effective at low temperatures [5–8].

Dey S. *et al.* [6], reported the CO oxidation employing manganese oxide catalysts at temperatures between 30 and 250 °C, while Pala, R.G. S *et al.* [9], studied the oxidation of CO through ZnO catalysts doped

with titanium and aluminum, focusing on the study of catalysts activation, considering that oxygen adsorption takes place on the dopant elements.

The use of rare earth family compounds has been employed extensively in industrial process, as well as in the search for applications in electronics, medical sciences, energy industry, and catalysis [10,11]. According to Montini T. *et al.* [12], cerium is the most abundant element of the lanthanide family; being frequently used, due to its technological potential in catalysis, electrochemistry, optics, among others. Its most important use is related to the elimination of toxic pollutants in gas emissions [12,13], due to its oxygen storage capacity (OSC). Also, it owns the capability to easily shift their oxidation state from Ce<sup>+4</sup> to Ce<sup>+3</sup> [12,14], which makes cerium oxide a very important component in studies on catalytic oxidation reactions [15].

Several investigations are based on the study of the effect of incorporating metal elements into the structure of the oxides used as catalysts [16–18]. In this regard, reports based on ruthenium compounds applied in catalytic reactions at low temperature have been reported [19–21]. The excellent efficiency of the CeO<sub>2</sub> catalysts containing Ru has been

\* Corresponding author.  
E-mail address: [rrangel@umich.mx](mailto:rrangel@umich.mx) (R. Rangel).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.017>

Received 5 November 2020; Received in revised form 1 March 2021; Accepted 16 March 2021

Available online 26 March 2021

0920-5861/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: R. Rangel, Catalysis Today, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.017>