



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Óxidos metálicos nanoestructurados para aplicaciones energéticas

Autor

Ricardo Pernía Tejedor

Directores

Tomás García Martínez

José Manuel López Sebastián

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2015

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar querría agradecer a mis directores de trabajo, Tomás y José Manuel, sus conocimientos, su persistencia, su paciencia y su motivación han sido fundamentales para poder realizar este proyecto. También me gustaría agradecer al director del Instituto de Carboquímica, Luis de Diego Poza, por haber permitido el uso de sus instalaciones para la fase experimental del trabajo.

Y por último les agradezco tanto a mi familia como a mis amigos el apoyo y cariño que me brindaron en los peores momentos.

A todos ellos, gracias de corazón.



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Ricardo Pernía Tejedor,

con nº de DNI 73029605M en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)

Óxidos metálicos nanooestructurados para aplicaciones energéticas

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 13 de Noviembre

Fdo: Ricardo Pernía Tejedor

Óxidos metálicos nanoestructurados para aplicaciones energéticas

RESUMEN

El presente proyecto fin de grado que comenzó en marzo de 2015 se ha realizado en el Instituto de Carboquímica.

El proyecto tiene como objetivo estudiar la influencia de incorporar el Pt directamente durante el proceso de síntesis de nanorods de CeO_2 . En concreto, se ha centrado en el estudio de la actividad catalítica para la reacción wáter gas shift (WGS) a baja temperatura.

Se sintetizaron nanorods de CeO_2 dopados con distintas cantidades de Pt incorporado directamente en el proceso de síntesis (0,5%, 1%, 2%, 3% y 4% en peso) y CeO_2 sin dopar, los cuales fueron testeados en la planta experimental. De los análisis de datos se obtenían las gráficas de conversión de monóxido de carbono, donde podía observarse la actividad catalítica. Además también se experimentó con un catalizador comercial $\text{CuZnAl}_2\text{O}_3$ para comparar con el comportamiento de los catalizadores sintetizados. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo.

Posteriormente se realizó la caracterización de los catalizadores mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR), espectrometría Raman, microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Para terminar se analizaron tanto los datos de actividad catalítica obtenidos en la planta experimental como los resultados obtenidos en la caracterización. Con los datos obtenidos se analizó la influencia de la interacción entre las nanopartículas de Pt y la superficie del CeO_2 , la presencia de Pt no metálico incorporado a la estructura de los nanorods y la mejora en la reducibilidad del O superficial

Índice

Memoria

1	Introducción	1
2	Experimental	7
2.1	Síntesis de Catalizadores	7
2.1.1	Síntesis de CeO_2 (rods)	7
2.1.2	Síntesis de catalizador de Pt/ CeO_2 dopado	7
2.1.3	Síntesis de catalizador $\text{CuZnAl}_2\text{O}_3$	7
2.2	Caracterización de catalizadores.....	8
2.2.1	XRD	8
2.2.2	XPS	9
2.2.3	TPR	9
2.2.4	Raman	10
2.2.5	TEM	11
2.3	Sistema experimental	11
2.4	Procedimiento	13
2.5	Análisis de los resultados.....	14
3	Resultados de caracterización	16
3.1	XRD	16
3.2	TEM.....	17

3.3	TPR	19
3.4	XPS	20
3.5	Raman	24
4	Resultados experimentales	26
4.1	Efecto de la velocidad espacial	29
4.2	Estabilidad cíclica	30
5	Discusión de los resultados	32
5.1	Morfología y estructura cristalina de los catalizadores	33
5.2	Actividad catalítica y elucidación de centros activos	34
5.2.1	Nanopartículas de Pt	35
5.2.2	Presencia de Pt no metálico incorporado a la estructura del CeO ₂	35
5.2.3	Mejora en la reducibilidad del CeO ₂	36
6	Conclusiones y trabajo futuro	36
6.1	Conclusiones generales.....	36
6.2	Trabajo futuro	37
7	Bibliografía.....	39
 Anexos		
ANEXO 1	NOMENCLATURA.....	42

MEMORIA

1 Introducción

La síntesis de los óxidos metálicos nanoestructurados y la caracterización de sus propiedades físicas han generado un creciente interés tanto desde un punto de vista fundamental como debido a sus aplicaciones. Dentro de los óxidos metálicos nanoestructurados el óxido de cerio (IV) (CeO_2) se ha convertido en un material de gran interés e importancia en diferentes campos como la protección ambiental, en la generación de energía limpia, como promotor en los catalizadores de tres vías (TWCs) para la eliminación de gases de escape, o en la reacción water-gas shift (WGS). La mayoría de estas aplicaciones se derivan de la propiedad del CeO_2 de formar y eliminar vacantes de oxígeno la cual le dota de una gran capacidad de almacenamiento de oxígeno [1].

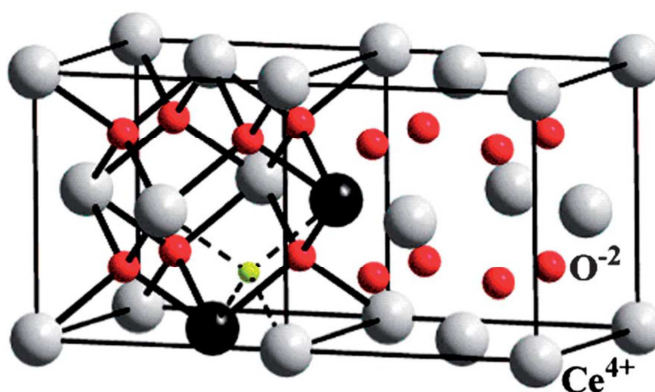


Figura 1. Estructura cristalina del CeO_2 . El cubo de la derecha muestra CeO_2 sin dopar, mientras que el cubo de la izquierda dos iones de cerio son sustituidos por iones trivalentes del grupo de los lantánidos (esferas oscuras), entre los cuales aparece una vacante de oxígeno (esfera pequeña).[1]

El CeO_2 cristaliza en forma cristalina cúbica en un rango de temperatura desde la temperatura ambiente hasta su temperatura de fusión. La estructura consiste en un cristal cúbico centrado en las caras (ccc) de cationes con los aniones ocupando los espacios intersticiales del octaedro. En esta estructura (mostrada en la Figura 1), cada catión de cerio es coordinado por ocho aniones de oxígeno, mientras que cada anión oxígeno está coordinado por cuatro cationes de cerio. El color del CeO_2 es amarillo pálido, posiblemente debido a la transferencia de carga $\text{Ce(IV)}-\text{O(II)}$, mientras que el no estequiométrico CeO_{2-d} ($0 < d < 0,5$) es azul y se vuelve prácticamente negro.

A medida que se disminuye el tamaño de partícula, las nanopartículas de CeO_2 presentan una mayor cantidad de vacantes de oxígeno. La gran área superficial respecto al volumen que presentan las nanopartículas permite al CeO_2 actuar catalíticamente, presentando propiedades únicas.

En los últimos años, la investigación se ha centrado en comprender las propiedades del óxido de cerio (IV) nanoestructurado y en encontrar la manera de mejorar su actividad redox, ratio superficie frente a volumen y su capacidad de almacenar oxígeno. La actividad catalítica del CeO_2 nanoestructurado está estrechamente relacionada con la formación de vacantes de oxígeno. Utilizando el método de campo de fuerza, Sayle et al. descubrieron que las vacantes de oxígeno son más estables en las superficies (111), (110) y (310) [2]. Yang et al. [3] estudiaron la formación de vacantes de oxígeno en la superficie del CeO_2 y encontraron que la formación de una vacante de oxígeno estaba estrechamente relacionada con la estructura de la superficie y ocurre más fácilmente en el plano (110) que en el plano (111). Las localizaciones preferidas para las vacantes son en la capa superficial para el CeO_2 (110) y en la sub-superficie (la segunda capa de O-atómico) para el CeO_2 (111). En ambas superficies la vacante se forma más fácilmente que en el interior de la estructura.

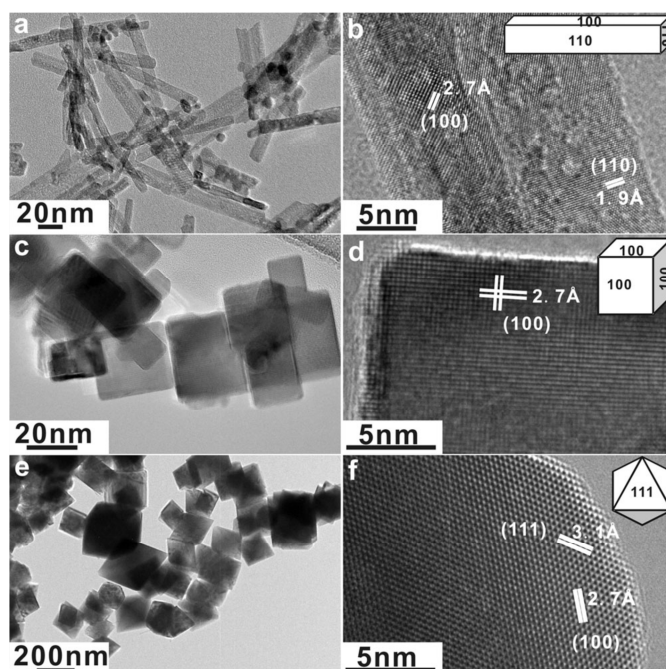
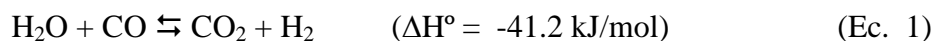


Figura 2. Imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de rods de CeO_2 (a, b), cubos (c, d), y octaedros (e, f). Se muestran esquemáticamente los planos presentes en los rods, cubos y octaedros. [4]

Recientemente, el grupo de Investigaciones Medioambientales del Instituto de Carboquímica del CSIC, en el cual se ha desarrollado este Trabajo Fin de Grado, también ha estudiado la influencia de la morfología de las nanoestructuras de CeO₂ en su actividad catalítica para la oxidación y eliminación de compuestos orgánicos peligrosos como el naftaleno y el tolueno demostrando que los planos (110) y (100) son más reactivos que los planos (111), otorgando mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno y consecuentemente una mayor actividad catalítica de oxidación. [5] [6]

El cerio no solo tiene importancia como catalizador también es un excelente soporte para catalizadores mejorando la actividad de los mismos. La naturaleza del soporte tiene un rol decisivo en la actividad de los catalizadores. Existe normalmente un efecto sinérgico entre el soporte de óxido de metal y los catalizadores. El óxido metálico no actúa simplemente como un soporte inerte, sino que también forma parte del proceso catalítico. Los catalizadores basados en metal noble/óxido de cerio se encuentran entre los sistemas que exhiben una fuerte interacción soporte-metal. Por lo tanto, es muy importante entender las interacciones entre el soporte de óxido de cerio y el metal para poder desarrollar catalizadores basados en CeO₂ con propiedades deseadas. El catalizador Pt-óxido de cerio es un importante catalizador para la oxidación de CO, la reacción water gas shift y otras reacciones catalíticas. Se ha descubierto que la deposición de platino en las nanopartículas de óxido de cerio induce transferencia de electrones desde el metal al soporte que conduce a la formación de pequeñas fracciones de cationes Ce³⁺. La cantidad de cationes reducidos de cerio depende del tamaño de las partículas de CeO₂ y la estabilidad de los orbitales 4f. Los orbitales electrónicos del platino rellenan el hueco entre el 2p del O y el 4f del Ce, mediando el intercambio electrónico entre el clúster de Pt y las nanopartículas de CeO₂, y conduciendo a la reducción de una cantidad no estequiométrica de cationes Ce⁴⁺ a Ce³⁺.

Entre las morfologías que puede adoptar el CeO₂ nanoestructurado (rods, cubos y octaedros), los nanorods presentan planos (110) y (100) muestran mayor actividad para la estabilización y activación de metales nobles (Au, Pt), y por lo tanto los catalizadores de Pt soportado en CeO₂ en forma de nanorods presentan una mayor actividad catalítica para reacciones como la water-gas shift [7], la cual va a ser objeto de estudio en este proyecto.



En la reacción water-gas-shift (WGS), Ecuación (1), el agua en forma de vapor es mezclada con monóxido de carbono para obtener hidrógeno y dióxido de carbono. Esta reacción ha ganado importancia en el procesado de combustible junto con las celdas de energía. La reacción WGS es reversible y exotérmica ($\Delta H = -41.2 \text{ kJ/mol}$). Debido a que es moderadamente exotérmica, la reacción WGS está desfavorecida termodinámicamente a altas temperaturas. Esto se ilustra en el descenso continuo y eventual cambio de signo en la energía libre de Gibbs en función de la temperatura, y el correspondiente descenso de la constante de equilibrio conforme la temperatura aumenta. Por supuesto, la cinética de la reacción catalítica está más favorecida a temperaturas altas. Para poder superar la limitación termodinámica mientras se mantienen altas conversiones, la reacción WGS es llevada a cabo en múltiples etapas adiabáticas con refrigeración entre etapa y etapa para obtener buenas conversiones. En general, la reacción a alta temperatura (HTS) se lleva a cabo en la primera etapa en un rango de temperaturas entre 350°C y 600°C , mientras que la reacción a baja temperatura (LTS) ocurre en una segunda etapa en un rango de temperaturas entre 150°C y 300°C . Se emplean diferentes tipos de catalizadores para cada una de las distintas etapas. Por ejemplo catalizadores basados en el hierro y en el cobre son usados industrialmente para las reacciones HTS y LTS respectivamente. La composición exacta de estos catalizadores puede variar dependiendo de las aplicaciones específicas y los soportes usados ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , etc.). Debido a que no siempre es posible aplicar el proceso de dos etapas (HTS, LTS), como por ejemplo en el reformador de a bordo de los automóviles que utilizan H_2 como combustible, es inevitable el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten actividades más altas a bajas temperaturas que los actuales catalizadores basados en el cobre. Además de los catalizadores basados en hierro y cobre se sabe que los catalizadores basados en metales nobles (Pt, Au) soportados en óxidos metálicos reducibles (CeO_2 , TiO_2 , etc.) también son capaces de catalizar la reacción WGS y presentar altas actividades a bajas temperaturas.

Generalmente la teoría más aceptada en el funcionamiento de la reacción WGS en presencia metales nobles soportados en óxidos metálicos es que se trata de una reacción en la que participan tanto el metal dispersado como el soporte de óxido metálico. Se proponen dos mecanismos generales: (i) El mecanismo “redox” o “mecanismo regenerativo”, mediante el cual el CO en la fase metálica se oxida a CO_2 por el oxígeno lábil del soporte, formando en el proceso una vacante de oxígeno. La

vacante es rellenada más tarde por el oxígeno del H_2O formando H_2 en el proceso. (ii) El mecanismo de adsorción o “asociativo”, mediante el cual la reacción se lleva a cabo mediante la interacción del CO adsorbido con los grupos hidroxilo (-OH) del soporte para formar compuestos intermedios los cuales se descomponen más tarde hacia la formación de CO_2 y H_2 gaseosos.

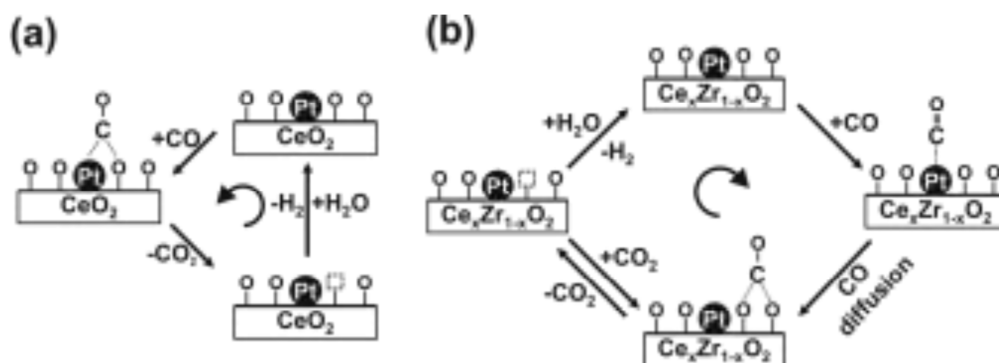


Figura 3. Mecanismos de formación de CO_2 y H_2 en la reacción WGS. (a) Mecanismo “redox”, (b) mecanismo “asociativo” [8]

La mayor parte de los artículos publicados estudian la deposición de nanopartículas de Pt mediante diferentes métodos (deposición-precipitación, impregnación húmeda, impregnación en humedad incipiente, etc...) [4][9][10], y establecen cómo las fuertes interacciones que se crean entre las nanopartículas pequeñas (2-8 nm) de Pt y la superficie del soporte (CeO_2) actúan como centros catalíticos de la reacción tanto aportando puntos de adsorción para la molécula de CO como grupos oxigenados superficiales del soporte. Además también constatan cómo esta interacción superficial aumenta la reducibilidad del soporte por lo que también aumenta la transferencia de O superficial.

Sin embargo, todavía existe una cierta controversia sobre estos mecanismos de reacción ya que estudios realizados por el grupo de M. Stephanopoulos y publicados en revistas de alto impacto como *Science* [11][12] apuntan a que los centros activos están formados por especies Pt-O en lugar de las especies metálicas que interaccionan fuertemente con el CeO_2 . Y no sólo las especies superficiales sino también las presentes en las subcapas inmediatamente contiguas a la superficie las cuales también aumentan la reducibilidad del soporte.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, el presente proyecto fin de grado pretende estudiar la influencia de incorporar el Pt directamente durante el proceso de síntesis de nanorods de CeO_2 . De esta forma se estudiará la posible aportación de los distintos factores planteados en la bibliografía sobre la actividad estos catalizadores en la reacción water-gas shift. Se ha elegido la síntesis de nanorods por presentar planos (110) y (100) que muestran mayor actividad para la estabilización y activación de metales nobles y además se ha elegido el dopado in-situ de estos nanorods con Pt para tener en cuenta tanto los posibles efectos de las especies metálicas, el aumento en la reducibilidad del soporte y las especies Pt-O incorporadas a la red cristalina del soporte. Estos catalizadores serán profundamente caracterizados mediante diferentes técnicas como la difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y reducción a temperatura programada (TPR) y se probará su actividad en la reacción WGS en un rango de temperaturas entre 150 y 450°C. Además para comparar su actividad también se usará un catalizador sintetizado similar a los comerciales.

2 Experimental

2.1 Síntesis de Catalizadores

2.1.1 Síntesis de CeO₂ (rods)

El CeO₂ nanoestructurado fue sintetizado mediante síntesis hidrotermal. Se disuelven 1.2 g de Ce(NO₃)₃ · 6H₂O en 80 mL de NaOH 15M y se introducen en un autoclave. La geometría del producto depende de la concentración de NaOH y la temperatura. En este caso se quieren obtener rods de CeO₂, para obtenerlo como producto final de alta pureza la concentración de NaOH debe ser 15M y la temperatura de 100°C.[5] Una vez que la reacción se ha terminado se deja enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente. La muestra es entonces lavada con abundante agua desionizada y secada a 120°C. Finalmente se pulverizan la muestra hasta obtener un polvo fino y ase calcina a 400°C durante 4h con un flujo de aire sintético (80% N₂/20% O₂).

2.1.2 Síntesis de catalizador de Pt/CeO₂ dopado

La síntesis del catalizador de PtCeO₂ dopado es exactamente la misma que la anterior descrita para los rods de CeO₂, la diferencia reside en que se añade un precursor de Pt a la mezcla antes de entrar al autoclave. El precursor de Pt es H₂PtCl₆ y se añade en una cantidad proporcional al porcentaje de Pt que se desea obtener en el producto final. En nuestro caso se han probado las siguientes cargas de Pt en porcentaje en peso: 0,5% PtCeO₂, 1% PtCeO₂, 2% PtCeO₂, 3% PtCeO₂ y 4%PtCeO₂.

2.1.3 Síntesis de catalizador CuZnAl₂O₃

El método de síntesis utilizado fue precipitación convencional[13]. Se prepara una disolución en agua destilada con mezclas de nitratos metálicos manteniendo un ratio molar Cu/Zn/Al de 3/3/1 con una concentración total 1 M. Se preparan 100 mL de una disolución de bicarbonato de sodio en agua destilada con una concentración total 1,2 M, se calienta a 50°C y se mezcla con la anterior disolución de nitratos. La mezcla es agitada a 65°C durante 90 min para que los complejos metálicos precipiten. La mezcla de precipitados se filtra en vacío y se lava con agua destilada a 50°C tres veces. El producto obtenido se adiciona a 50 mL de agua destilada caliente (60°C) y se agita 10

min. El precipitado obtenido se seca en aire a 105°C durante 24 h y posteriormente calcinado en aire a 350°C durante 3 h.

2.2 Caracterización de catalizadores

A continuación se describen las técnicas y equipos que se han empleado para caracterizar los catalizadores:

2.2.1 XRD

La técnica de difracción de rayos X consiste en hacer incidir con una longitud de onda λ y un ángulo θ conocidos un haz de rayos X sobre la muestra que se desea analizar. La dirección de estas ondas difractadas están condicionadas por la geometría de la red cristalina, y su intensidad depende del tipo y forma de agruparse los átomos en el cristal. Por lo que conociendo la geometría e intensidad de las ondas difractadas, se determina la estructura cristalina de la muestra.

Este fenómeno de difracción es descrita por la **ley de Bragg**, que predice la dirección de la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$$

Donde:

d : distancia interplanar adyacente del cristal.

θ : 1/2 del ángulo de difracción para cada pico.

λ : longitud de onda.

n : plano difractado.

Una vez obtenidos los picos de difracción es necesario cotejarlos con un patrón para poder identificar las fases. Los datos se pueden consultar en la base de datos de “The International Centre for Diffraction Data”.

El equipo empleado para realizar los análisis es un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Las condiciones en las que se realizaron los análisis son:

Rango de medida de 2θ entre 10° y 80° , con un paso de 0.05° cada 3 s

Temperatura del laboratorio de 25°C

Fuente de radiación de Cu- $k\alpha$, con longitud de onda de 532 nm

2.2.2 XPS

La técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) consiste en una espectroscopia semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos irradiando una muestra con rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío ($P \sim 10^{-8}$ milibares) debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

Esta técnica de caracterización proporciona gran información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la superficie (hasta 2 nm de profundidad) de la muestra (excepto H y He, por no presentar desplazamiento químico); permitiendo identificar el estado de oxidación de los elementos presentes en la superficie de los catalizadores, y así conocer el número de vacantes de oxígeno existente en la superficie.

El equipo empleado para el análisis es un espectrómetro de fotoelectrones Kratos Axis ultra DLD utilizando una fuente de rayos X no monocromática Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV).

2.2.3 TPR

La reducción a temperatura programada (TPR) se basa en el cambio químico que experimenta la muestra en un medio reductor. Se tratan de ensayos utilizados para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. Se llevan a cabo mediante reducción con una mezcla gaseosa de H_2/Ar y se pueden realizar a distintos intervalos de temperatura en función de la temperatura de reducción del metal a analizar. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la

temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte.

El equipo empleado para realizar el análisis es el AutoChem II. Las condiciones a las que se realizaron los análisis fueron:

Flujo de 50 mL(STP)/min de 5% en volumen de H₂ en Ar

Aumento de temperatura desde 22°C (temperatura ambiente) hasta 500°C

Incremento de temperatura de 10°C/min

2.2.4 Raman

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector. El detector registra la luz dispersada por la muestra, una porción de la luz dispersada presenta un cambio de frecuencia debido a la interacción incidente de la muestra.

Para esta técnica, los espectros Raman no polarizada se obtuvieron usando un microscopio de Renishaw con sistema dispersivo-1000. La fuente de excitación utilizada fue un láser de iones de argón (514,5 nm) operando a 20 mW de potencia y a temperatura ambiente. La muestra en polvo se sitúa en un portaobjetos de microscopio, donde el haz de radiación (laser) atraviesa la muestra. La geometría de retrodispersión es con un ángulo de 180°, el tiempo de adquisición de cada espectro es de 60 s con una resolución de 1 cm⁻¹.

2.2.5 TEM

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Los microscopios electrónicos más sencillos constan de dos lentes formadoras de la imagen de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB6. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV - 1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones.

Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

El equipo que se ha empleado es un microscopio Field Emission Gun (FEG) TECNAI G2 F20 operado a 200kV. Con este equipo se realizó también la difracción de área seleccionada (SAED) y la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX). Para preparar las muestras para el TEM, las muestras fueron tratadas por sonicación en etanol absoluto, y unas pocas gotas de la suspensión resultante se depositaron sobre una película porosa de carbono soportada sobre una malla de rejilla de cobre, que se secó posteriormente.

2.3 *Sistema experimental*

En la **Figura 4** se representa el esquema de la planta que se ha utilizado en el laboratorio para realizar los experimentos de la reacción water-gas shift.

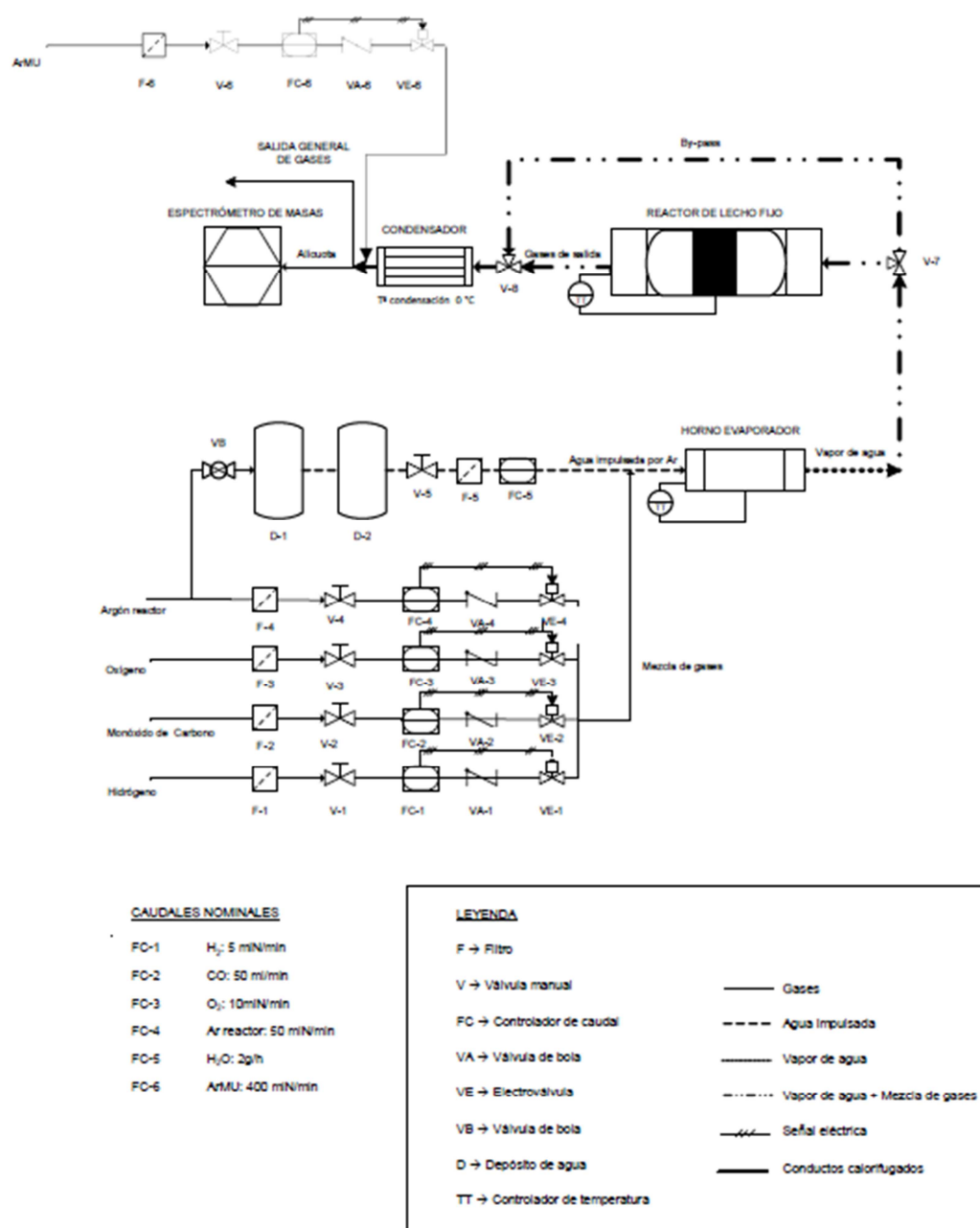


Figura 4. Diagrama de flujo de la instalación experimental

El sistema consta de 5 líneas de gases y una de agua líquida. A la salida de las 4 primeras líneas (FC-1 a FC-4) los gases que correspondan se mezclan, e impulsan al agua líquida a modo de spray a la entrada del horno evaporador. La línea de gas posterior al reactor se corresponde con una línea de argón que se introduce para diluir la concentración de salida del reactor a fin de reducir la cantidad de hidrógeno que llegue

al analizador. Por problemas de retención de hidrógeno en la cámara de análisis debido a su baja masa, no es conveniente superar concentraciones de hidrógeno del 5% en el espectrómetro que se utiliza en el presente trabajo. Además, por esta línea se realiza el calibrado del espectrómetro de masas.

El sistema consta de un reactor de lecho fijo de cuarzo de 6.55 mm de diámetro interno. El reactor está en el interior de un horno cerámico, cuya temperatura se controla con un termopar en el interior del reactor de cuarzo en contacto con la muestra. A fin de retirar el vapor de agua que daña el sistema de análisis de productos, los gases de salida del reactor pasan por un condensador en un baño de hielo. Antes de desechar los gases restantes se toma una alícuota para analizarlos en el espectrómetro de masas (Omnistar PFEIFFER VACUUM modelo GSD 301 O2). En este aparato se monitorizan las siguientes masas: $m/z = 2$ para hidrógeno, $m/z = 15$ para metano, $m/z = 18$ para el agua, $m/z = 28$ para el monóxido de carbono, $m/z = 32$ para el oxígeno $m/z = 40$ para el argón y, tanto $m/z = 28$ como $m/z = 44$ para el dióxido de carbono. El sistema dispone un una línea de by-pass para poder estabilizar las corrientes de gases y la temperatura del sistema antes de iniciar el experimento.

2.4 Procedimiento

Al comienzo de cada experimento, para evitar resultados erróneos, el reactor y el by-pass deben de ser limpiados con una corriente de argón para expulsar el aire que pueda encontrarse en el interior.

Una vez limpios tanto el reactor como el by-pass, se cierra la válvula de Make-up y se abre la válvula de la corriente patrón (5% CO, 5% CO₂, 5% H₂, 5% CH₄ y 80% Ar) por el by-pass. Una vez comprobado que la lectura del patrón es correcta se vuelven a cambiar las válvulas del Make-up y del patrón y se vuelva a hacer pasar el argón para limpiar la línea.

El reactor se carga con un lecho de 0,05 g. de catalizador y 0,5 g. de carburo de silicio. El carburo de silicio es añadido junto al catalizador para aumentar la longitud del lecho y asegurarse de que no exista dispersión axial y que el flujo es de tipo pistón.

Las condiciones del flujo son:

Tabla 1. Condiciones del flujo para las tres velocidades espaciales con las que se realizaron los experimentos.

Velocidad espacial (h^{-1})	Flujo total (mL(STP)/min)	Caudal CO (mL(STP)/min)	Caudal Ar (mL(STP)/min)	Caudal H₂O (mL(STP)/min)	H₂O /CO
14960	90,55	6,05	54,23	30,26	5

Antes de que la reacción ocurra se activa el catalizador con una corriente de H₂. Para ello se cambia la llave para que la corriente pase por el by-pass y se calienta el reactor a 400°C, cuando la corriente de H₂ se estabiliza se cambia la llave para que pase por el reactor, se deja en estas condiciones durante 30 min. Se observa un consumo de H₂ correspondiente a la reducción del catalizador. Una vez reducido se cierra la corriente de H₂ se limpia con Ar el reactor y se baja la temperatura del reactor a 150 °C. Una vez limpio se cambia la llave del by-pass y se abren las corrientes de CO y H₂O para que se estabilicen por el by-pass a las condiciones del experimento.

El estudio del experimento consiste en analizar la conversión del CO modificando la temperatura y el tipo de catalizador. Para el análisis de la variación de temperatura el rango estudiado fue entre 150°C y 450°C en intervalos de 50°C cada 20 min.

2.5 Análisis de los resultados

A continuación se muestra un ejemplo de los resultados que se obtienen al realizar un experimento. En la Figura 5 se recogen la composición de corrientes de salida del reactor y temperatura en función del tiempo.

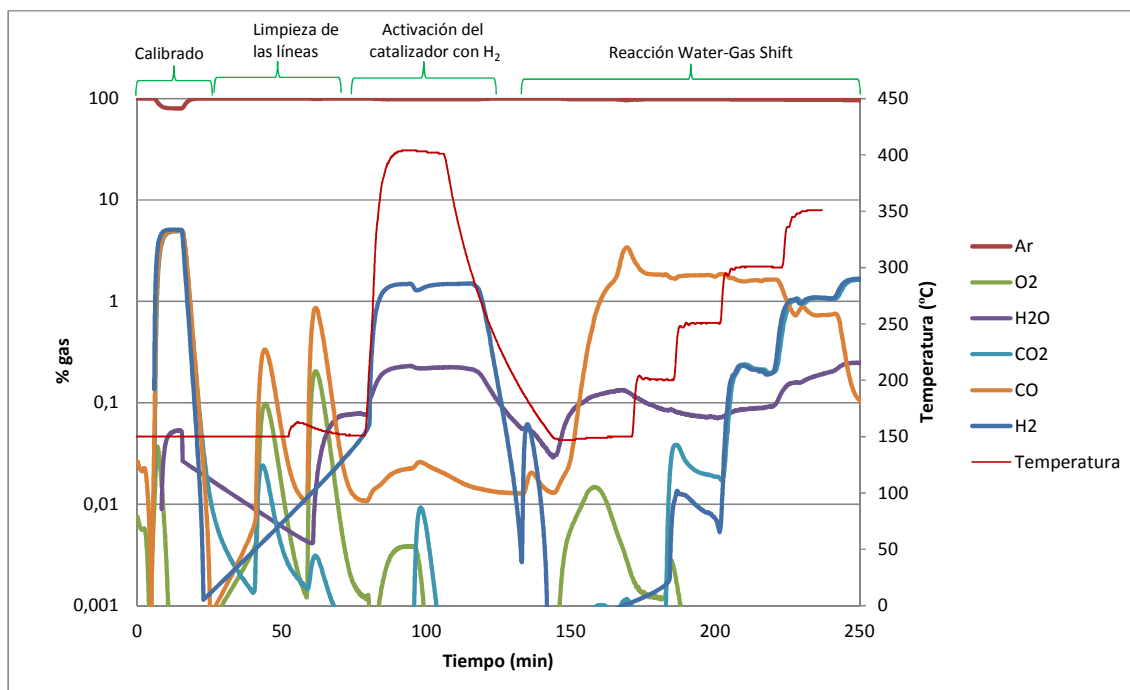


Figura 5. Evolución de la composición y temperatura en función del tiempo.

El primer pico representa el calibrado, el CO_2 , el CO , el H_2 y el CH_4 alcanzan el 5% de volumen, mientras que el Ar alcanza el 80%. A continuación se observan los picos correspondientes a la limpieza de la línea del reactor y del bypass. Posteriormente se aumenta la temperatura del reactor hasta 400 °C mientras que se hace pasar una corriente de H_2 por el bypass, cuando dicha corriente se estabiliza se hace pasar por el reactor, como se puede observar aparece un pico negativo en la línea que representa el H_2 correspondiente al consumo de H_2 por parte del catalizador.

Concluida la activación del catalizador, se cierra la corriente de H_2 , se deja enfriar el reactor hasta 150 °C, se cambia al bypass y se abren las líneas de CO y H_2O para que se estabilicen. Una vez estabilizadas se hace pasar la corriente para el reactor para que comience la reacción WGS. La reacción se lleva a cabo a partir de 150 °C en intervalos de 20 min y aumentando la temperatura del reactor en 50°C entre cada intervalo.

3 Resultados de caracterización

De los diferentes catalizadores que se sintetizaron se guardó una muestra para su posterior análisis. En esta sección se presentaran los resultados obtenidos para las distintas técnicas de caracterización que se han realizado a las muestras.

3.1 XRD

Con esta técnica se puede conocer la estructura cristalina de la muestra y las distintas fases en las que ha cristalizado, así como el tamaño de cristalito.

En la Figura 6 se muestra el patrón XRD para CeO_2 puro y PtCeO_2 dopados. Como se puede observar todas las muestras presentan los picos de difracción correspondientes a la estructura cristalina cúbica fluorita típica del CeO_2 (JCPDS 034-0394) con picos correspondientes a las distintas familias de planos a los ángulos 2θ de difracción $28,6^\circ$; $33,1^\circ$; $47,5^\circ$; $56,4^\circ$; $59,2^\circ$; $69,4^\circ$; $76,8^\circ$ y $79,1^\circ$.

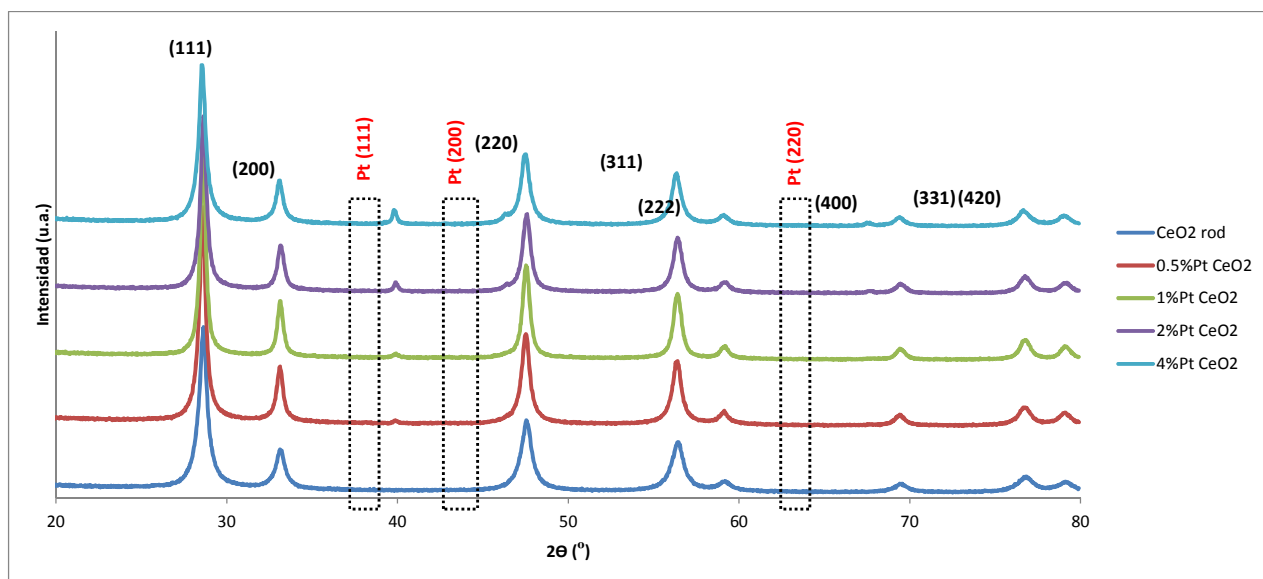


Figura 6. Patrones XRD de los catalizadores de PtCeO_2 dopados y nativo.

En las muestras que contienen Pt se puede observar la aparición de picos de difracción correspondientes a una nueva fase cristalina que aparecen a ángulos 40° , $45,6^\circ$ y 67° correspondientes a las familias de planos Pt(111), Pt(200) y Pt(220) y que denotan la aparición de nanopartículas de Pt metálico en la superficie del catalizador. Además, la intensidad de estos picos aumenta a medida que aumenta la concentración

de platino dopado en el CeO_2 . Los posibles picos que pudieran aparecer debidos a otras fases como los óxidos de platino no se pueden observar debido a que existe un solapamiento con los picos de difracción propios del CeO_2 . La aparición de esta fase cristalina para todas las muestras dopadas denota que no todo el Pt se ha incorporado a la red cristalina del CeO_2 durante la síntesis.

A partir de estos patrones de difracción se calcularon los tamaños de cristalito de cada una de las fases presentes resolviendo la ecuación de Scherrer y ajustando a todos los picos de cada fase que aparecen en el difractograma. Estos valores se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de cristalito para los catalizadores de PtCeO_2 dopados y nativo.

	Tamaño cristalito (Pt)	Tamaño cristalito (CeO_2)
	(nm)	(nm)
CeO_2		8,85
0.5%Pt CeO_2	20,0	12,18
1%Pt CeO_2	21,3	11,79
2%Pt CeO_2	24,7	13,86
4%Pt CeO_2	23,7	10,83

3.2 TEM

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitió observar la morfología y tamaño de las muestras sintetizadas. Las microfotografías presentadas en la Figura 7 muestran imágenes TEM de los nanorods de CeO_2 dopados con 1, 3 y 4% en peso de Pt y en todas ellas se aprecia la presencia de nanorods y de aglomerados de nanopartículas de CeO_2 por lo que la síntesis se ha visto afectada por la presencia de Pt y no ha rendido en su totalidad a la obtención de la morfología esperada de nanorods. La longitud de los nanorods varía entre 180 y 200 nm mientras que su diámetro varía entre 20 y 50 nm.

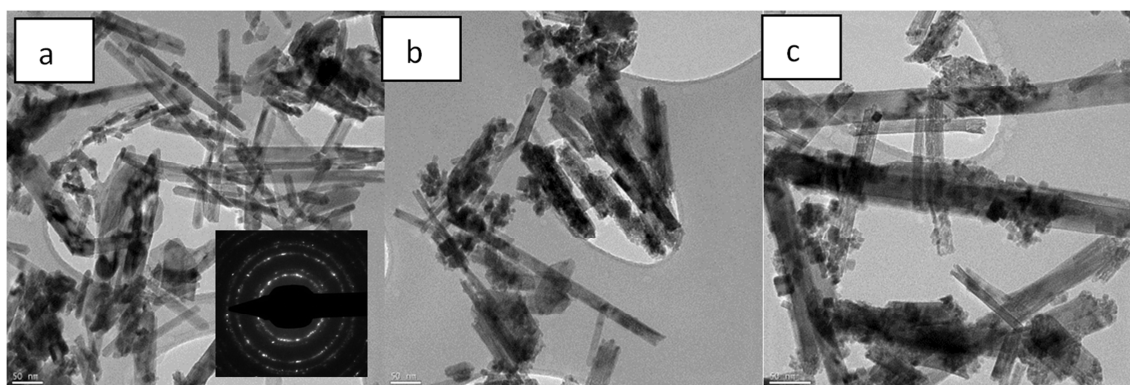


Figura 7. Microfotografías TEM de los nanorods de CeO₂ dopados con distintas cantidades de Pt. (a) 1%PtCeO₂, (b) 3%PtCeO₂ y (c) 4%PtCeO₂. La imagen insertada en la figura (a) corresponde al patrón SAED de esa muestra.

Mediante la difracción electrónica de área seleccionada (SAED) se obtuvo el patrón de difracción de los nanorods detectándose en todos ellos las familias de planos correspondientes a la estructura de fase cúbica del CeO₂. Además también permitió medir el parámetro de red para cada sólido (Tabla 3). Para completar el análisis se realizó espectrometría por dispersión de rayos-x (EDX) y se obtuvo la cantidad de Pt presente en los nanorods de cada muestra, resultados que también se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3. Contenido de Pt y parámetro de red para los catalizadores de PtCeO₂ dopados y el CeO₂ nativo.

	CeO ₂	1%PtCeO ₂	3%PtCeO ₂	4%PtCeO ₂
%Pt (EDX)	0	0	0.8	3
Parámetro de red (SAED)	5.418 Å	5.419 Å	5.408 Å	5.378 Å

Como se puede observar de estos resultados la incorporación del Pt en los nanorods de CeO₂ ha sido desigual. No se observa incorporación de Pt en la muestra dopada con un 1% de Pt, se obtuvo una incorporación muy baja (0.8 %Pt) para el catalizador dopado con un 3% de Pt y sólo el catalizador dopado con un 4% de Pt registró una incorporación notable del mismo en los nanorods de CeO₂. Además, esta incorporación de Pt supone una reducción en el parámetro de red que puede estar causada por el diferente tamaño de los iones de Pt²⁺ y Ce⁴⁺. De hecho el radio iónico del Pt²⁺ es de 0.8Å y el del Ce⁴⁺ de 1.01Å[14].

3.3 TPR

La aplicación de reducción a temperatura programada (TPR) permite conocer que especies reducibles están presentes en las muestras y a que temperatura se reducen.

En la gráfica de la Figura 8 se muestran los resultados del experimento de TPR realizado a las muestras de catalizador PtCeO_2 dopado y de CeO_2 nativo.

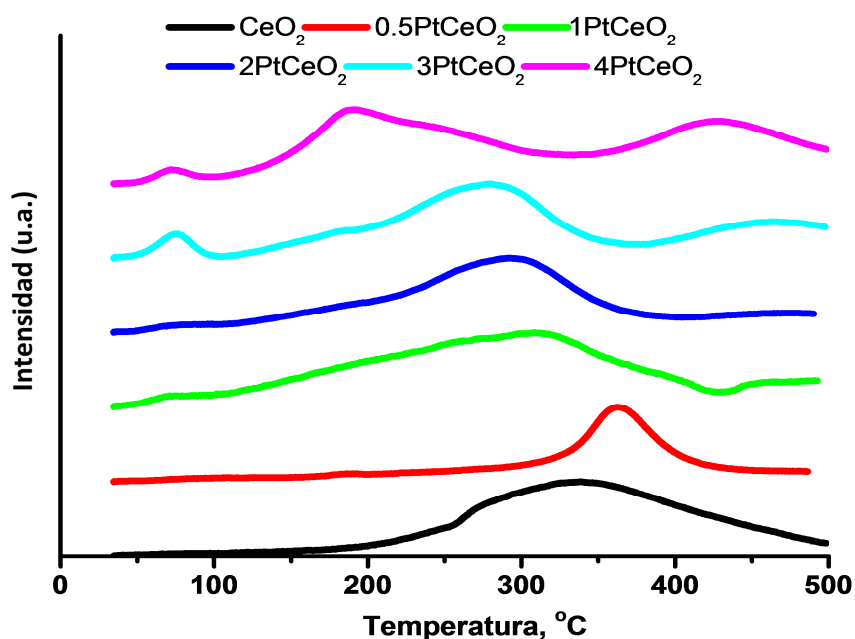


Figura 8. Perfiles TPR de los catalizadores de PtCeO_2 dopados y nativo

En la Figura 8 se observan las curvas de consumo de H_2 para los distintos sólidos tanto CeO_2 puro como dopados con distintas cantidades de Pt. El CeO_2 nativo presenta dos zonas de reducibilidad, una a altas temperaturas superiores a 500 °C (que no se alcanzan en estos experimentos) debida a la reducción del oxígeno estructural eliminando el anión O^{2-} y formando CeO_{2-x} y una segunda debida a la reducción del oxígeno superficial y que aparece a temperaturas inferiores (250-450 °C). Este segundo pico es el que identifica las especies de O útiles para la reacción catalítica. En las muestras sintetizadas con Pt, este pico de especies superficiales reducibles aparece desplazado a temperaturas cada vez más bajas conforme se aumenta la cantidad de Pt. Mientras que para las muestras con mayor carga de Pt (3 y 4%) también aparece parte del pico correspondiente a la reducción de O estructural (420 – 460 °C) que debería

aparecer a temperaturas superiores. Esto indicaría un efecto beneficioso de la incorporación de Pt aumentando la reducibilidad del soporte catalítico tanto para las especies en la superficie como para el O estructural (en el caso de los sólidos con 3 y 4% de Pt). En las muestras con mayor cantidad de Pt también se observa la aparición de un tercer pico a temperaturas inferiores a 100 °C que denotaría la reducción de las especies de platino que están interaccionando fuertemente con el soporte (Pt-O-Ce). En la Figura 8 aparece este pico para los catalizadores del 3% PtCeO₂ y del 4%PtCeO₂, sin embargo no se aprecia para los catalizadores 2%PtCeO₂ 1%PtCeO₂ 0,5%PtCeO₂ y CeO₂. La tabla 4 resume los consumos de H₂ correspondientes a cada uno de los 3 picos señalados anteriormente y la temperatura a la que aparece el máximo.

Tabla 4. Consumos de H₂ y temperatura a la que aparece el máximo

	Pico 1 (especies de Pt)		Pico 2 (O superficial)		Pico 3 (O estructural)	
	Máximo(°C)	mmolH ₂ /gcat (STP)	Máximo(°C)	mmolH ₂ /gcat (STP)	Máximo(°C)	mmolH ₂ /gcat (STP)
TPR1						
CeO₂			339	0,579		
0,5PtCeO₂			371	0,403		
1PtCeO₂			313	0,567		
2PtCeO₂			299	0,413		
3PtCeO₂	76	0,023	280	0,341	464	0,078
4PtCeO₂	71	0,009	189	0,308	426	0,158

3.4 XPS

La composición de superficie de las muestras de los catalizadores PtCeO₂ fue analizada mediante la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Esta técnica permite conocer el estado de oxidación de cada una de las especies presentes en la superficie de la muestra.

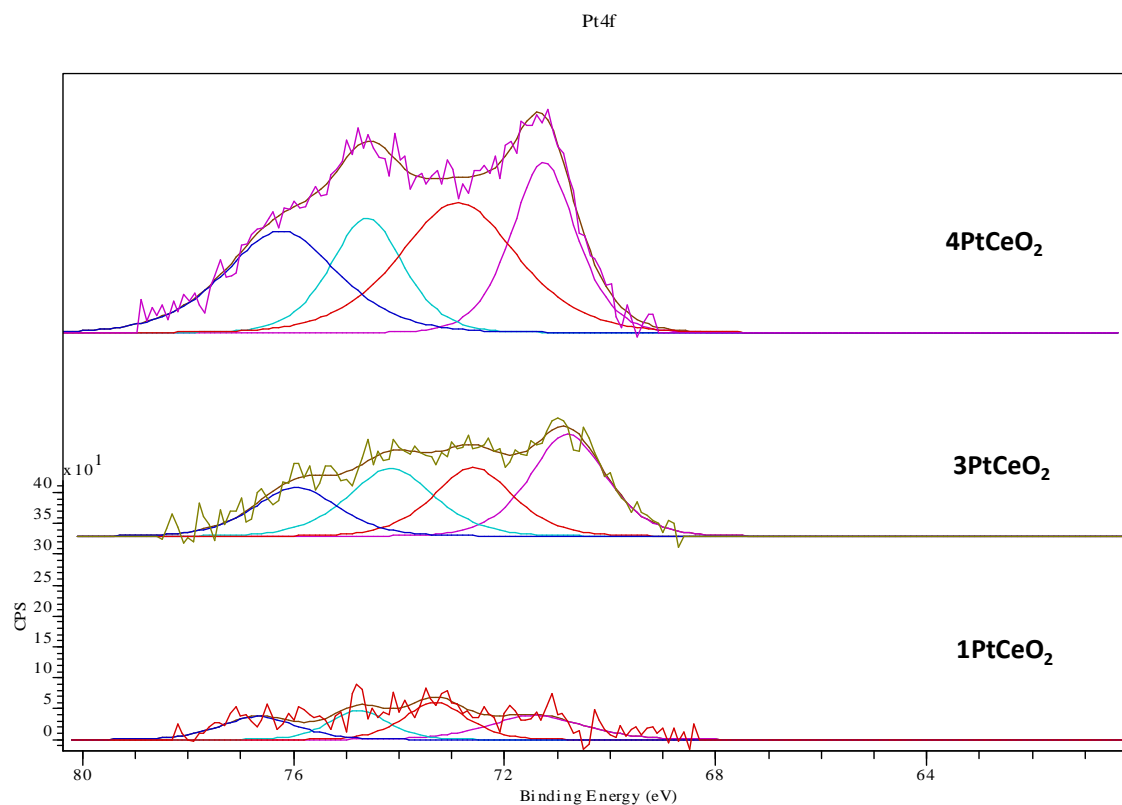


Figura 9. Espectro Pt4f para los catalizadores PtCeO₂ dopados

En la Figura 9 se muestra el espectro Pt4f de los catalizadores de CeO₂ dopados con platino. Los máximos que aparecen en los intervalos 70,8-71,4 eV y 74,1-74,8 eV pertenecen a Pt⁰ (nanopartículas de Pt), los máximos que aparecen en los intervalos 72,6-73,3 eV y 75,9-76,7 eV pertenecen a Pt²⁺. No hay presencia de Pt⁴⁺ en ninguno de los catalizadores de CeO₂ dopados con Pt. Además, como se observa en los espectros, la intensidad de la señal es proporcional a la cantidad total de platino dopado en los catalizadores, lo cual da una idea de que el porcentaje de platino sigue una correlación con el usado en la síntesis.

A continuación se muestra una tabla (Tabla 5) que recoge los resultados obtenidos para el espectro Pt4f de todos los catalizadores analizados.

Tabla 5. Estados de oxidación de Pt presentes en los catalizadores de PtCeO₂

	Pt0 (%)	Pt(II) (%)
1% PtCeO₂	49,3	50,7
3% PtCeO₂	58,7	41,3
4% PtCeO₂	41,9	58,1

En la Figura 10 se muestra el espectro O1s del CeO₂ con el que se puede determinar la cantidad y tipología de las especies oxigenadas superficiales. La energía de enlace de 529-530 eV es característica del oxígeno comprendido en el interior de la red cristalina, denotado como O_{lat}, y la energía de enlace en la región 531-533 eV puede ser asignada a especies OH quimisorbidas (O_{sup}).

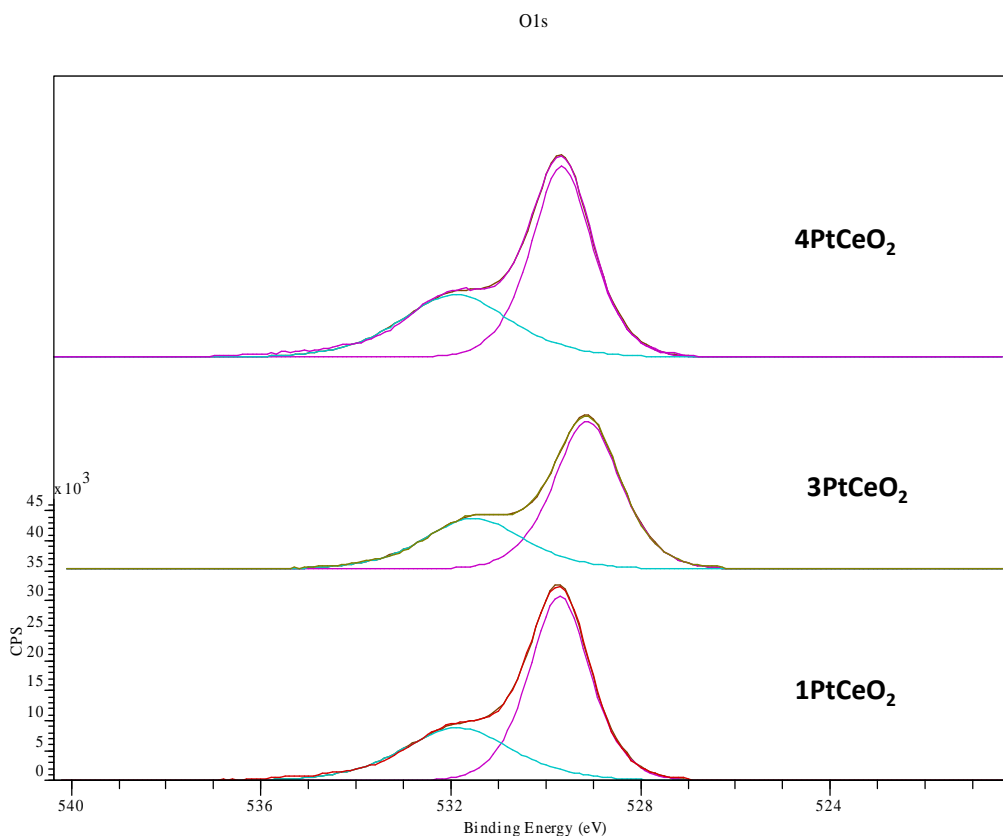


Figura 10. Espectro O1s presente en los catalizadores analizados

En la siguiente tabla se representan los resultados XPS de los porcentajes atómicos para el oxígeno.

Tabla 6. Estados de oxidación del oxígeno presentes en los catalizadores analizados

	O _{lat} (%)	Quimisorbido -OH (%)	O _{sup} /O _{lat}
1% PtCeO₂	66,21	33,79	0,51
3% PtCeO₂	66,21	33,79	0,51
4% PtCeO₂	63,2	36,8	0,58

El ratio O_{sup}/O_{lat} representa la relación de OH quimisorbido en relación con el oxígeno del interior de la estructura cristalina, por lo tanto un mayor ratio indica una

mayor cantidad relativa de vacantes de oxígeno y consecuentemente una mayor actividad catalítica.

En la Figura 11 se muestra el espectro Ce3d del CeO₂. Este espectro presenta resultados similares para todos los catalizadores analizados ya que solo depende del CeO₂ y no de la síntesis o la cantidad de Pt presente en el catalizador. Los máximos que aparecen a 917,1; 907,8; 903,7; 901,2; 899,4; 898,5; 889,3; 885,1; y 882,6 eV pertenecen a Ce⁴⁺, los máximos que aparecen a 885,1; 899,4; y 903,7 eV pertenecen a Ce³⁺.

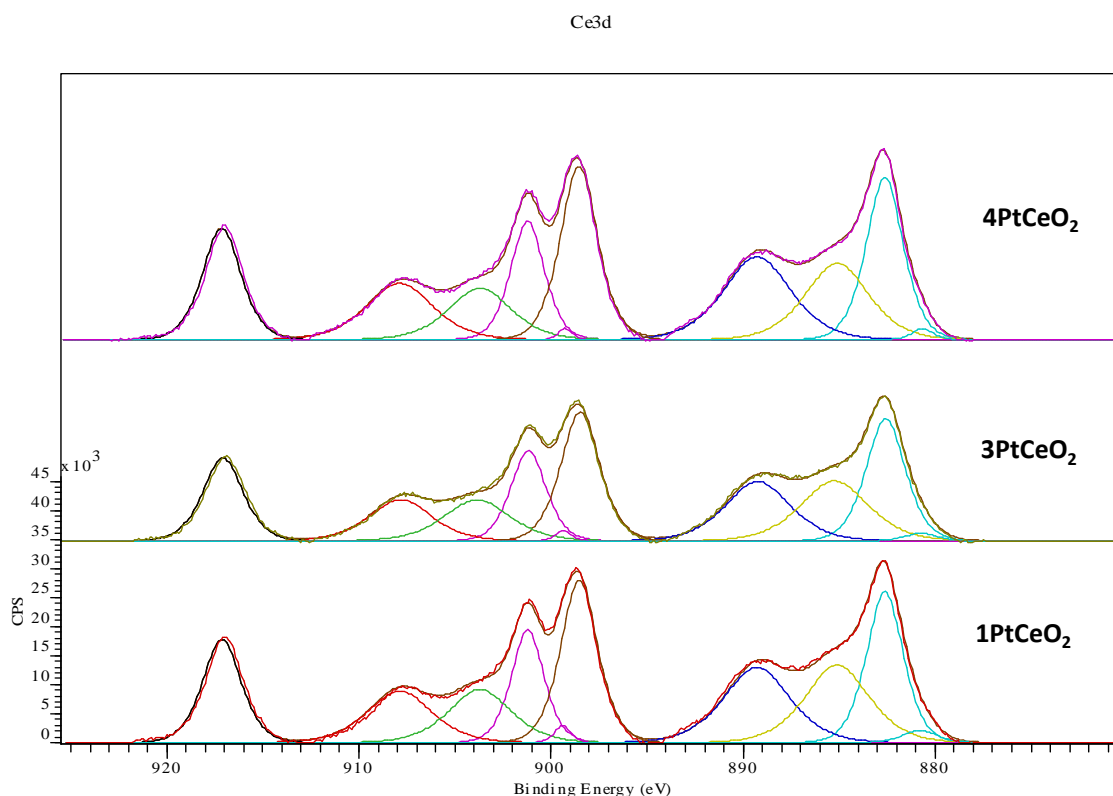


Figura 11. Espectro Ce3d presente en los catalizadores analizados.

En la siguiente tabla (Tabla 7) se muestra los estados de oxidación del Ce, analizando el espectro Ce3d.

Tabla 7. Estados de oxidación de Ce presentes en los catalizadores de PtCeO₂

	Ce(IV) (%)	Ce(III) (%)	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺
1% PtCeO₂	75,1	24,9	0,33
3% PtCeO₂	76,2	24,3	0,32
4% PtCeO₂	77,9	22,1	0,28

El ratio $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ da una idea de la actividad que existe en los catalizadores analizados. Una mayor proporción de Ce^{3+} implica una mayor cantidad de vacantes de oxígeno sobre la superficie del catalizador y por lo tanto una mayor actividad catalítica.

3.5 Raman

A continuación se muestran los espectros Raman correspondientes a los catalizadores analizados:

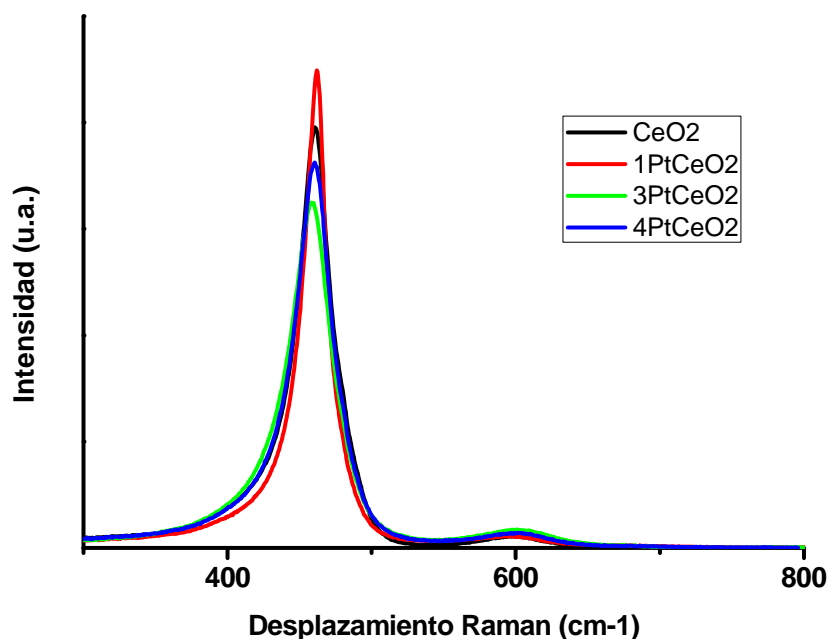


Figura 12. Espectros Raman para las muestras dopadas y la nativa de CeO_2

Todos los sólidos presentan espectros Raman similares. Se estudiaron las concentraciones de vacantes de oxígeno de los catalizadores de PtCeO_2 utilizando la espectroscopia Raman en la región visible. Se observan dos picos en el espectro Raman, un pico intenso a 460 cm^{-1} y un pico más débil a 600 cm^{-1} , los cuales corresponden a los modos F_{2g} y defecto de oxígeno (D) respectivamente. Calculando el ratio de las intensidades $I_D(600\text{ cm}^{-1})/I_{F_{2g}}(460\text{ cm}^{-1})$ se puede conocer la concentración de defecto de oxígeno aproximadamente.

Tabla 8. Posición, altura y anchura a media altura (FWHM) de los picos obtenidos por espectroscopía Raman

	Pico 1 CeO ₂ vibración F2g			Pico 2 defectos O (Ce ³⁺)			I _D /I _{F2g}
	centro (cm ⁻¹)	altura (cuentas)	FWHM	Centro (cm ⁻¹)	altura (cuentas)	FWHM	
CeO₂ rods	459,8	9,77	29,34	597,0	0,15	60,00	0,015
1%PtCeO₂	462,0	11,08	21,62	600,0	0,21	62,99	0,018
3%PtCeO₂	458,3	8,01	37,31	600,6	0,35	56,96	0,044
4%PtCeO₂	460,1	8,94	32,40	601,1	0,28	51,78	0,031

4 Resultados experimentales

En el presente apartado se recogen los resultados obtenidos a partir de los experimentos en el reactor de lecho fijo.

A continuación se muestra una gráfica en la que aparecen todos los experimentos realizados a los catalizadores en los cuales el metal noble se encuentra dopado en la red cristalina del soporte de CeO_2 y donde se muestra la evolución de la conversión de monóxido de carbono frente a la temperatura y comparado con la conversión teórica en el equilibrio.

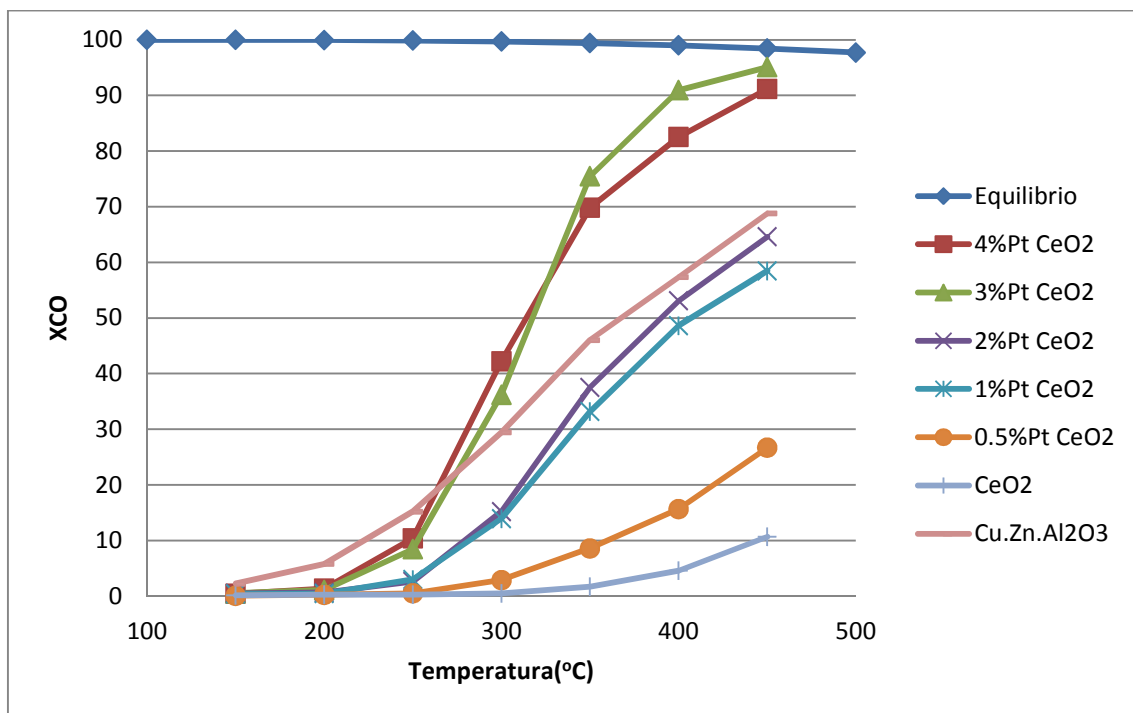


Figura 13. Conversión de CO (X_{CO}) para los diferentes catalizadores de PtCeO_2 dopado y comparado con el catalizador comercial

La conversión se calculó de la siguiente manera:

$$X_{\text{CO}}(\%) = \left(\frac{\text{CO}|_0 - \text{CO}|_f}{\text{CO}|_0} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Siendo $\text{CO}|_0$ el caudal molar de monóxido de carbono inicial, y $\text{CO}|_f$ el caudal molar de monóxido de carbono final, ambos en mol/min

Como se puede observar los catalizadores que ha dado el mejor resultado fueron el 3% y el 4% de platino alcanzando conversiones similares a la misma temperatura. Por debajo de ellos estan los de 1% y 2% de platino los cuales alcanzarían el equilibrio a una temperatura mayor del rango de temperatura ensayao. El catalizador dopado con el 0.5% de Pt y el sólido nativo de CeO_2 sin Pt presentan una actividad muy baja.

Los catalizadores de 3% y 4% son capaces de alcanzar conversiones de monóxido de carbono próximas al equilibrio en el rango de temperatura del HTS y presentan un comportamiento similar a un catalizador comercial de $\text{Cu.Zn.Al}_2\text{O}_3$ a bajas temperaturas mientras que presentan mejor actividad a altas temperaturas. Cabe destacar que el catalizador comercial no alcanza conversiones de cercanas a las del equilibrio en todo el rango de temperaturas estudiado

En las siguientes gráficas se representa el porcentaje de CO_2 y H_2 a la salida del reactor en función de la temperatura y comparado con los valores alcanzados en el equilibrio.

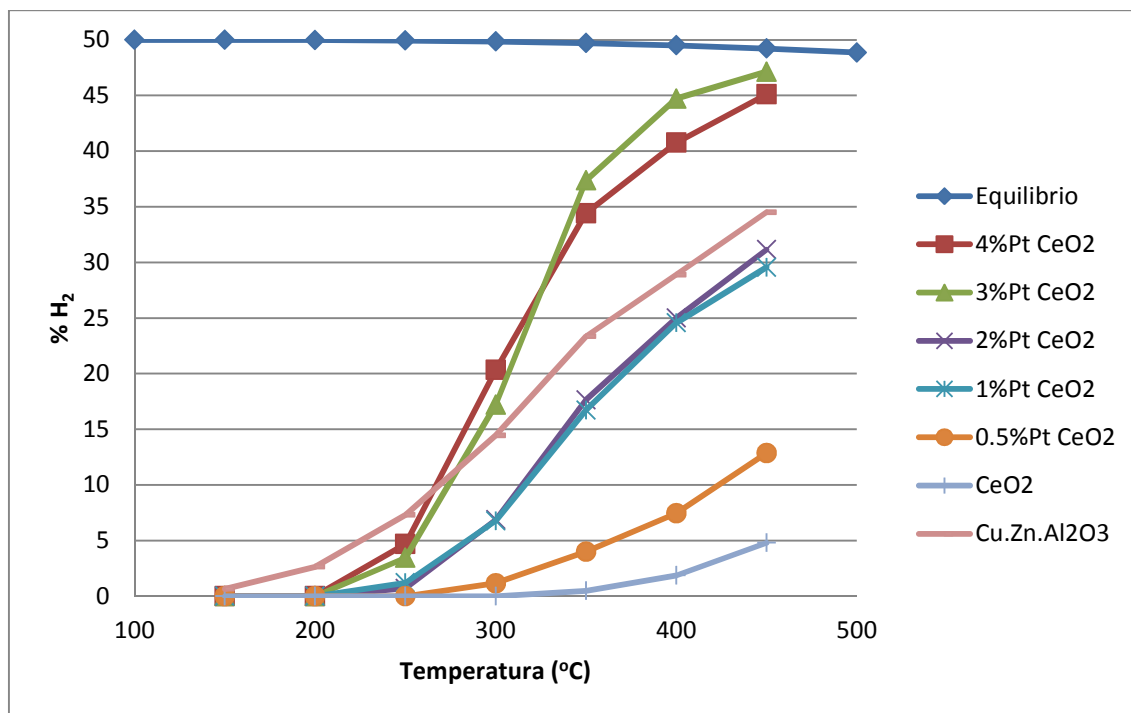


Figura 14. Porcentaje de hidrógeno en función de la temperatura para los catalizadores de CeO_2 dopados con Pt.

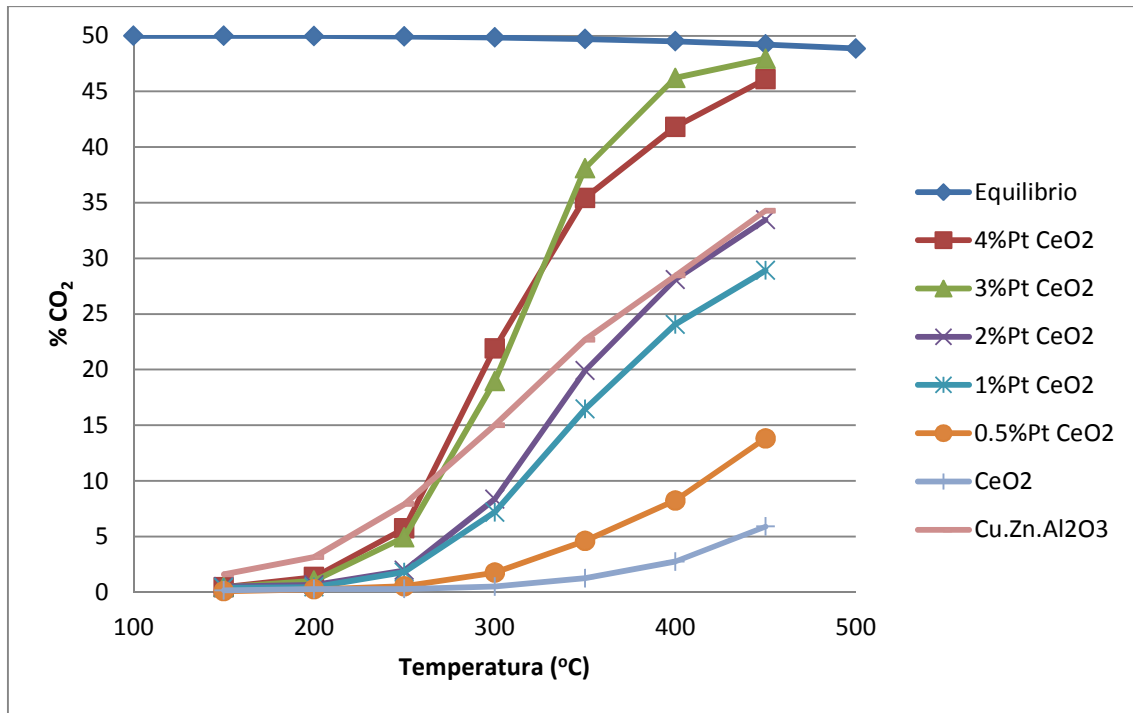


Figura 15. Porcentaje de CO₂ en función de la temperatura para los catalizadores CeO₂ dopados con platino.

En la Tabla 9 se muestran las velocidades de reacción para los distintos catalizadores sintetizados, se calcularon los valores a partir de los resultados obtenidos a 250°C. Se utilizó esta temperatura ya que sólo a bajas conversiones (del orden del 20% o menores) se puede asegurar el control cinético de la reacción y evitar problemas difusionales que aparecen a conversiones mayores. Los cálculos realizados para obtener las actividades fueron:

$$Caudal\ CO_2\left(\frac{m^3}{h}\right) = \frac{Caudal\ CO\left(\frac{m^3}{h}\right) \cdot (T(^{\circ}C) + 273) \cdot X_{CO}}{(273)} \quad (Ec. 3)$$

$$\text{Siendo: } CO = 2,35 \cdot 10^{-4} \left(\frac{m^3}{h}\right)$$

Aplicando la ley de los gases ideales:

$$Caudal\ CO_2\left(\frac{mol}{h}\right) = \frac{P(atm) \cdot Caudal\ CO_2\left(\frac{m^3}{h}\right) \cdot 1000\left(\frac{L}{m^3}\right)}{0,082\left(\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}\right) \cdot T(K)} \quad (Ec. 4)$$

$$\text{Siendo: } P = 1\ (atm)$$

Finalmente:

$$Velocidad\ de\ reacción\left(\frac{\mu mol}{g_{cat}*s}\right)=\frac{Caudal\ CO_2\left(\frac{mol}{h}\right)*1000000\left(\frac{\mu mol}{mol}\right)}{3600\left(\frac{s}{h}\right)*m_{cat}} \quad (Ec. 5)$$

Siendo: $m_{cat} = 0,05\ (g)$

Tabla 9. Actividad de los catalizadores en la reacción water-gas shift. 250°C, 1atm.

	Velocidad de reacción ($\mu molCO_2/g_{cat}*s$)
4%Pt CeO₂	12,68
3%Pt CeO₂	10,29
2%Pt CeO₂	3,23
1%Pt CeO₂	3,67
0.5%Pt CeO₂	0,64
CeO₂	0,36
Cu.Zn.Al₂O₃	18,53

4.1 Efecto de la velocidad espacial

Se realizaron experimentos para comprobar el efecto de la velocidad espacial en la conversión de CO. Para ello se realizaron tres experimentos utilizando el catalizador 3%PtCeO₂ dopado a distintas velocidades espaciales, el primero a una velocidad espacial de 14960 h⁻¹, el segundo a la mitad de la velocidad espacial original (7480 h⁻¹) y el tercero a un cuarto de la velocidad espacial original (3240 h⁻¹). En la siguiente gráfica (Figura 16) se muestran los resultados representando la conversión de CO frente a la temperatura.

Tabla 10. Condiciones de flujo para las distintas velocidades espaciales.

Velocidad espacial (h ⁻¹)	Flujo total (mL(STP)/min)	Caudal CO (mL(STP)/min)	Caudal Ar (mL(STP)/min)	Caudal H ₂ O (mL(STP)/min)	H ₂ O /CO
14960	90,55	6,05	54,23	30,26	5
7480	45,27	3,03	27,12	15,13	5
3740	22,64	1,51	13,56	7,57	5

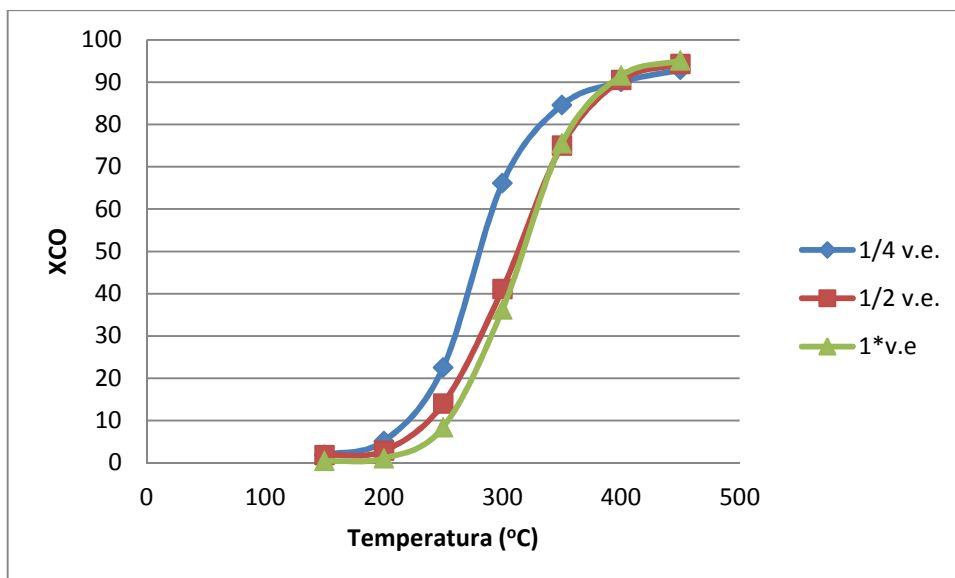


Figura 16. Influencia de la velocidad espacial para el catalizador 3%PtCeO₂ dopado

Como se puede observar en la Figura 16 el aumento de la velocidad espacial reduce la actividad catalítica a bajas conversiones de CO (250 °C).

4.2 Estabilidad cíclica

Se realizaron experimentos de estabilidad cíclica a los catalizadores de 3%PtCeO₂ dopado realizando dos ciclos de calentamiento-enfriamiento, de manera que se llevan a cabo cuatro reacciones consecutivas, dos en el ciclo de subida y otras dos en el ciclo de bajada. Para ello se llevó a cabo el experimento de manera normal aumentando la temperatura 50°C en intervalos de 30 min de 150 a 450 °C, una vez tomados los datos a esas temperaturas se enfría el reactor en 50°C cada 30 min hasta llegar a 150°C, tomando datos a la vez que se enfría.

En la siguiente figura (Figura 17) se muestra la conversión de CO en función de la temperatura para el catalizador de 3%PtCeO₂ dopado. No se observan cambios apreciables en la actividad del catalizador durante los 4 ciclos de reacción llevados a cabo.

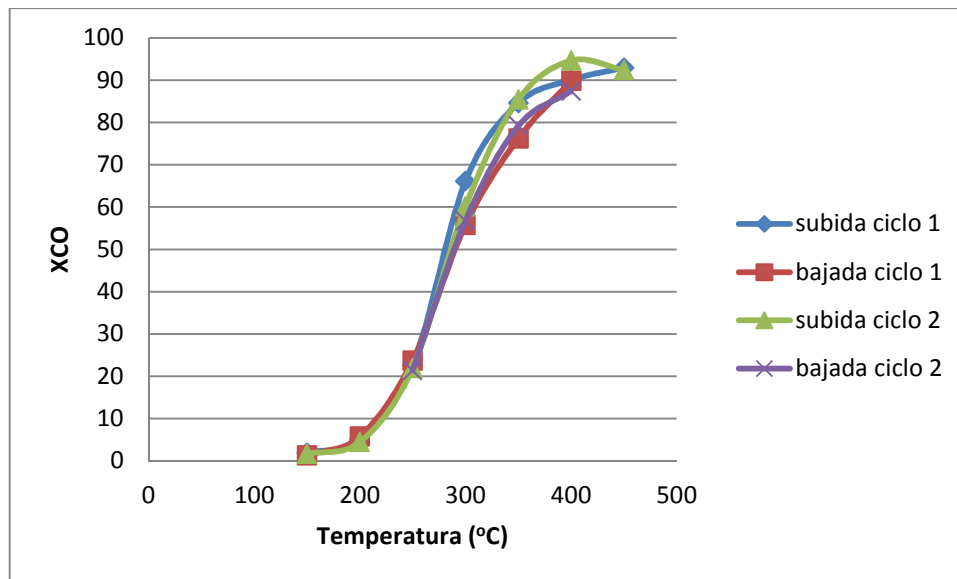


Figura 17. Conversión de CO en función de la temperatura para el catalizador de 3%PtCeO₂ dopado

5 Discusión de los resultados

Como se ha comentado en la sección de Introducción, en los últimos años el desarrollo de catalizadores con alta actividad para la reacción WGS a bajas temperaturas ha tomado una gran importancia. Esto es debido a su prometedora aplicación en las celdas de combustible con electrolito de membrana polimérica (PEM) ya que por un lado se genera combustible (H_2) y por otro se elimina el CO que envenena dichas celdas.

Dentro de los catalizadores estudiados, uno de los más prometedores es el obtenido por la deposición de nanopartículas metálicas de Pt sobre un soporte de CeO_2 nanoestructurado [4][9][10]. En estos estudios se ha postulado que las fuertes interacciones superficiales establecidas entre las nanopartículas de pequeño tamaño (2-8 nm) de Pt metálico y los grupos oxigenados superficiales del soporte actúan como centros activos para la reacción. Las nanopartículas de Pt metálico actúan como puntos de adsorción del CO junto con el O superficial del soporte. Es además este O del soporte el que oxida la molécula de CO a CO_2 . Estas fuertes interacciones superficiales no sólo catalizan la reacción sino que mejoran la reducibilidad del soporte por lo que esta cesión del O se puede realizar a temperaturas más bajas (100 – 250°C).

Sin embargo, otros estudios [11][12] postulan que no son las especies metálicas de Pt las responsables de la actividad sino especies oxidadas que reaccionan fuertemente con el soporte (Pt-O-Ce) y no solamente en superficie sino también en las primeras subcapas superficiales. En estos estudios se sintetizaron diferentes catalizadores de Pt/ CeO_2 y se eliminaron las partículas superficiales de Pt metálico mediante lixiviado con NaCN. Estos catalizadores lixiviados presentaron la misma actividad e incluso mejor que los originales, postulándose así como centros activos las especies no-metálicas de Pt incorporadas en el interior de la estructura.

Por otra parte, dentro de las posibles estructuras nanocristalinas que puede adoptar el CeO_2 (rods, cubos, partículas poliédricas, etc) se ha demostrado que aquellas que presentan planos (110) y (100), caso de los nanorods y nanocubos, son más reactivas que las que presentan planos (111), otorgando mayor capacidad de

almacenamiento de oxígeno y consecuentemente una mayor actividad catalítica de oxidación [5][6].

Teniendo en cuenta estos antecedentes, este trabajo fin de grado se ha centrado en el estudio de la actividad catalítica para la reacción WGS a baja temperatura de nanorods de CeO_2 dopados con distintas cantidades de Pt incorporado directamente en el proceso de síntesis. De esta forma, se aprovecha la mayor reactividad de los planos expuestos en la estructura de nanorod y por otro se estudiará el efecto en la actividad catalítica de la incorporación del Pt en la propia estructura cristalina del nanorod de CeO_2 . En este apartado se va a discutir y profundizar sobre los resultados obtenidos.

5.1 Morfología y estructura cristalina de los catalizadores

Si bien el objetivo de la síntesis llevada a cabo es la incorporación de Pt en la red cristalina de los nanorods de CeO_2 los resultados obtenidos por XRD demuestran que incluso para las concentraciones más bajas de Pt (0.5%) aparecen nanopartículas de Pt metálico en la superficie de los soportes. En la Figura 6 se observan picos de difracción correspondientes a esta fase que aparecen a ángulos 40° , $45,6^\circ$ y 67° y que no están presentes en el CeO_2 nativo. Además los tamaños de cristalito calculados para estas partículas son bastante grandes (20 – 25 nm) por lo que su interacción con la superficie del soporte será menor y comprometerá su actividad catalítica.

Esta falta de incorporación del Pt en la estructura del soporte también se vio refrendada por los resultados obtenidos mediante TEM-EDX. Estudiando la composición de los nanorods (Tabla 3) se comprobó que para el catalizador con carga del 1% de Pt no se pudo detectar la incorporación de Pt en la estructura mientras que para el catalizador con el 3% de carga solamente se observó un 0.8% de Pt en el interior de los rods. Sólo el catalizador sintetizado con mayor carga de Pt (4%) mostró una alta incorporación del mismo (3% de Pt en el interior). Mediante SAED también se pudo comprobar que esta alta incorporación en el caso del 4%Pt CeO_2 condujo como era de esperar a una reducción notable en el parámetro de red debido al menor tamaño de los iones Pt^{2+} . En el caso del catalizador 3%Pt CeO_2 la reducción es menor debido a la baja incorporación. Todo el Pt no incorporado a la estructura del nanorod se encontrará en forma de nanopartículas de Pt en la superficie del mismo como así se comprueba por los resultados de XRD.

5.2 Actividad catalítica y elucidación de centros activos

Para estudiar la actividad catalítica y la posible identificación de centros activos se centrará el estudio en los 3 catalizadores que se tienen mejor caracterizados tanto morfológica como químicamente: 1%PtCeO₂, 3%PtCeO₂ y 4%PtCeO₂. De los análisis realizados en el apartado anterior se puede suponer que se tienen 3 catalizadores con características muy distintas en cuanto a la distribución y concentración de Pt.

- Catalizador 1%PtCeO₂: la totalidad del Pt está en forma de nanopartículas en la superficie del soporte.

- Catalizador 3%PtCeO₂: la mayor parte del Pt (2,2% en peso) se encuentra en forma de nanopartículas en la superficie y se tiene una pequeña incorporación de Pt (0.8% en peso) dentro de la estructura del CeO₂.

- Catalizador 4%PtCeO₂: se tiene tanto Pt en la superficie como para el caso del 1%PtCeO₂ pero la mitad que en el 3%PtCeO₂ (1% en peso frente a 2,2% respectivamente). Pero es el catalizador que mayor incorporación de Pt en la estructura del CeO₂ presenta, un 3% en peso.

Observando los resultados de actividad (Tabla 9) de estos sólidos expresados como velocidad de reacción a conversiones inferiores al 20% de CO se puede ver que el catalizador 1%PtCeO₂ es el que presenta menor actividad, 3,665 $\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}\cdot\text{s}$. Aún siendo la más baja de estos 3 catalizadores es un orden de magnitud superior a la presentada por los nanorods nativos (0,36 $\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}\cdot\text{s}$). Tanto el 3%PtCeO₂ como el 4%PtCeO₂ se encuentran dentro del rango superior de actividad catalítica siendo el del 4% ligeramente superior (10,29 y 12,68 $\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}\cdot\text{s}$ respectivamente). Además estos dos sólidos presentan ambas actividades algo inferiores respecto al catalizador sintetizado, Cu.Zn.Al₂O₃, pero del mismo orden de magnitud (18,53 $\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}\cdot\text{s}$).

A continuación se intentará elucidar la influencia de cada uno de los 3 posibles efectos apuntados en la bibliografía que pueden influir en la actividad de estos catalizadores para la reacción WGS a baja temperatura:

- Interacción entre las nanopartículas de Pt y la superficie del CeO₂ actuando como centros activos tanto para la adsorción del CO como para su oxidación a CO₂ mediante la cesión del O superficial del soporte.

- Presencia de Pt no metálico incorporado a la estructura de los nanorods que interacciona fuertemente con el CeO₂ formando estructuras Pt-O-Ce en capas cercanas a la superficie de los nanorods.

- Mejora en la reducibilidad del O superficial presente en el soporte permitiendo la cesión de ese O a temperaturas más bajas debido a las fuertes interacciones con el Pt las cuales reducen la fuerza del enlace Ce-O.

5.2.1 Nanopartículas de Pt

Comparando los valores de actividad reportados en la Tabla 9 entre el CeO₂ nativo y el 1%PtCeO₂ se puede observar que la presencia de nanopartículas de Pt en la superficie mejora ostensiblemente la actividad que presenta el CeO₂ por sí sólo incluso aunque el tamaño de las mismas calculado por XRD sea muy grande.

Sin embargo esta presencia de nanopartículas de Pt no puede explicar por sí sola el aumento de actividad registrado para los catalizadores con mayor carga de Pt. El catalizador 4%PtCeO₂ presenta la misma cantidad de Pt en forma de nanopartículas en la superficie que el catalizador 1%PtCeO₂ pero sin embargo presenta 4 veces mayor actividad catalítica. Además si este fuese el factor determinante el catalizador 3%PtCeO₂ que presenta el doble de masa de Pt en forma de nanopartículas debería tener una actividad mucho mayor de la que presenta. Además según los análisis realizados por XPS todas las nanopartículas presentan Pt⁰ y Pt²⁺ en proporciones similares para los 3 catalizadores.

5.2.2 Presencia de Pt no metálico incorporado a la estructura del CeO₂

Según los resultados obtenidos por TEM-EDX (Tabla 3) solamente en los catalizadores 3%PtCeO₂ y 4%PtCeO₂ se ha conseguido incorporar cantidades detectables de Pt a la estructura de los nanorods de CeO₂ aunque esta cantidad es mucho más elevada en el caso del 4%PtCeO₂. Además los resultados de SAED presentados en

la misma tabla confirman la incorporación del Pt^{2+} reflejando una disminución en el parámetro de red mayor cuanto mayor es la cantidad incorporada.

Esta incorporación de Pt^{2+} y la consiguiente formación de especies Pt-O-Ce podría explicar la diferencia de actividad entre la muestra 1%PtCeO₂ y la muestra 4%PtCeO₂ ya que la primera no presenta incorporación de Pt y ambas tienen la misma cantidad de Pt en forma de nanopartículas en la superficie. Sin embargo la muestra 3%PtCeO₂ que presenta una incorporación de Pt^{2+} muy baja comparada con la 4%PtCeO₂ (0.8 % en peso frente a 3% en peso) tiene una actividad catalítica ligeramente inferior.

Por lo que este factor influye en la actividad pero no es suficiente para explicar por ejemplo la alta actividad del catalizador 3%PtCeO₂.

5.2.3 Mejora en la reducibilidad del CeO₂

Tanto los resultados obtenidos por TPR (Tabla 4) como los obtenidos por Raman (Tabla 8) demuestran que la presencia de Pt mejora la reducibilidad de las especies de O presentes en el nanorod de CeO₂ y por lo tanto permitiendo la oxidación del CO por la cesión de estos O del soporte a temperaturas más bajas.

La reducibilidad total medida por Raman muestra cuantitativamente una mayor presencia de O superficial lábil en el catalizador 3%PtCeO₂ comparado con el del 4%PtCeO₂ (0.044 y 0.031) que sin embargo no se ve reflejada en una mayor actividad catalítica. Se puede suponer que el efecto de la mayor presencia de Pt^{2+} incorporado en la estructura en el catalizador 4%PtCeO₂ compensa el efecto de la menor reducibilidad para rendir una mayor actividad catalítica.

6 Conclusiones y trabajo futuro

6.1 Conclusiones generales

El objetivo general del presente proyecto fin de grado era estudiar la influencia de incorporar el Pt directamente durante el proceso de síntesis de nanorods de CeO₂ y estudiar su actividad catalítica para la reacción water-gas shift a bajas temperaturas.

Como objetivo complementario se pretendía estudiar los posibles efectos tanto de la presencia de nanopartículas de Pt en la superficie como de la incorporación del Pt^{2+} a la estructura del CeO_2 y de la mejora de la reducibilidad del soporte en la actividad catalítica.

A la vista de los resultados obtenidos se ha conseguido sintetizar catalizadores con alta actividad a bajas temperaturas, si bien la incorporación del Pt a los nanorods de CeO_2 ha sido desigual. Sólo para los catalizadores con mayor carga de Pt en la síntesis (3 y 4% de Pt en peso) se ha observado una incorporación del mismo en la estructura. Son precisamente estos dos catalizadores los que presentan actividades catalíticas similares al catalizador comercial a bajas temperaturas ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$) e incluso la superan en el rango de altas temperaturas ($> 250^\circ\text{C}$).

Mediante una profunda caracterización morfológica, estructural y química de los materiales sintetizados se han identificado los tres posibles efectos que influyen en su actividad catalítica y se ha demostrado la importancia de los mismos actuando de forma conjunta si bien parece que el efecto de la mejora de la reducibilidad del CeO_2 y la incorporación de Pt^{2+} a la estructura del mismo son los efectos dominantes en la alta actividad alcanzada por estos catalizadores.

6.2 Trabajo futuro

Como trabajo futuro sería interesante explorar otras posibilidades para mejorar la incorporación del Pt a la estructura como aumentar la cantidad de partida de Pt, variar las temperaturas de síntesis o utilizar un método de coprecipitación.

Mejorar los parámetros de la síntesis (tiempo y temperatura) para obtener nanorods puros sin nanopartículas de CeO_2 y que a la vez tengan todo el Pt incorporado. De esta forma se espera mejorar su actividad y poder estudiarla sin la influencia de otras estructuras no deseadas que pueden interferir en su caracterización.

También sería interesante estudiar el efecto de esta incorporación en otras nanoestructuras de CeO_2 como nanopartículas y nanocubos.

Para alcanzar una mejor elucidación del efecto de la incorporación del Pt en la nanoestructura también sería interesante realizar un proceso de lixiviado de las

nanopartículas de Pt de la superficie mediante el uso de NaCN y así poder eliminar el efecto de las mismas.

Por último también se podría plantear realizar un estudio similar pero incorporando otros metales como el Au.

7 Bibliografía

- [1] C. Sun, H. Liab y L. Chenab, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8475–8505
- [2] T. X. T. Sayle, S. C. Parker and C. R. A. Catlow, *Surf. Sci.*, 1994, 316, 329–336
- [3] Z. Yang, T. K. Woo, M. Baudin y K. Hermansson, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 7741–7749
- [4] Y. Gao, W. Wang, S. Chang, y W. Huang, *ChemCatChem*, 2013, 5, 3610 – 3620
- [5] L. Torrente-Murciano, A. Gilbank, B. Puertolas, T. Garcia, B. Solsona, D. Chadwick, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, 132-133, 116–122.
- [6] J. M. López, A. L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, L. Torrente-Murciano, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174–175, 403–412
- [7] C. A. Callaghan, *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*, 2006. Tesis Doctoral
- [8] C. M. Kalamaras, D. D. Dionysiou, y A. M. Efstathiou, *ACS Catal.* 2012, 2, 2729–2742
- [9] R. Tiwari, B. Sarkar, R. Tiwari, C. Pendem, T. Sasaki, S. Saran, R. Bal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 395, 117-123
- [10] Z. Mei, Y. Li, M. Fan, L. Zhao, J. Zhao, *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259, 293-302
- [11] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Stephanopoulos, *Science*, 2003, 301, 935-938
- [12] D. Pierre, W. Deng, M. Stephanopoulos, *Top Catal*, 2007 46, 363–373]
- [13] A. Budiman, M. Ridwan, S. Min Kim, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 462-463, 220– 226

[14] P. Bera , K. R. Priolkar, Arup Gayen , P. R. Sarode , M. S. Hegde , S. Emura , R. Kumashiro , V. Jayaram , y G. N. Subbanna Chem. Mater., 2003, 15 (10), 2049–2060

ANEXOS

ANEXO 1 NOMENCLATURA

Símbolos

ccc	Estructura cúbica centrada en las caras
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
EDX	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva
FEG	Cañón emisor de campo
FWHM	Anchura a media altura
ΔH°	Entalpía de reacción
HTS	WGS a alta temperatura
I_D	Intensidad en modo defecto de oxígeno
$I_{F_{2g}}$	Intensidad en modo F_{2g}
LTS	WGS a baja temperatura
m_{cat}	Masa del catalizador
O_{lat}	Oxígeno comprendido en el interior de la red cristalina
O_{sup}	Especies OH quimisorbidas
P	Presión
PEM	Electrolito de membrana polimérica

SAED	Difracción de área seleccionada
STP	Condiciones estándar de presión y temperatura
T	Temperatura
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TPR	Reducción a temperatura programada
TWCs	Catalizadores de tres vías
WGS	Reacción wáter-gas shift
X_{CO}	Conversión de monóxido de carbono
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
XRD	Difracción de rayos X