



**CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE  
CE, PR Y ZR CON PROPIEDADES REDOX  
DE INTERÉS EN CATÁLISIS.  
ESTUDIO DEL ORIGEN DE LAS  
MODIFICACIONES REDOX PRODUCIDAS  
POR ENVEJECIMIENTO QUÍMICO-TÉRMICO**

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Departamento de Ciencia de los Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica**

***María del Pilar Yeste Sigüenza***

---

*Memoria presentada para optar al grado de Doctor*





---

Departamento de Ciencia de los Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

**Caracterización de Óxidos Mixtos de  
Ce, Pr y Zr con Propiedades Redox  
de Interés en Catálisis.  
Estudio del Origen de las  
Modificaciones Redox Producidas  
por Envejecimiento Químico-Térmico**

*María del Pilar Yeste Sigüenza*

*Dirigida por los Doctores:*

*José M<sup>a</sup> Pintado Caña  
Profesor Titular de Universidad*

*Ginesa Blanco Montilla  
Profesora Titular de Universidad*





---

Departamento de Ciencia de los Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Jose María Pintado Caña, Profesor Titular del Área de Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz, y Ginesa Blanco Montilla, Profesora Titular del Área de Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz,

AUTORIZAN la presentación a trámite de la Tesis Doctoral de María del Pilar Yeste Sigüenza titulada "Caracterización de Óxidos Mixtos de Ce, Pr y Zr con Propiedades Redox de Interés en Catálisis. Estudio del Origen de las Modificaciones Redox Producidas por Envejecimiento Químico-Térmico".

Puerto Real, 21 de Abril de 2009

Fdo.: Jose María Pintado Caña

Fdo.: Ginesa Blanco Montilla





---

Departamento de Ciencia de los Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

M. Pilar Villar Castro, Secretaria del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz,

CERTIFICA: Que en reunión del Consejo de Departamento celebrada el día 7 de Mayo de 2009 se dio Visto Bueno a la presentación a trámite de la Tesis Doctoral presentada por M<sup>a</sup> Pilar Yeste Sigüenza.

Y para que así conste y surta los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Puerto Real a 1 de Junio de 2009.

Fdo.: M. Pilar Villar Castro





## AGRADECIMIENTOS

---

No puede estar completa esta Tesis sin mi agradecimiento a aquellas personas que de una u otra manera me han ayudado en este camino.

- ❖ Quisiera dedicar estas primeras líneas de agradecimiento a mis directores de Tesis, los doctores Jose María Pintado Caña y Ginesa Blanco Montilla, por su entusiasmo depositado en este trabajo. Muchas gracias a ambos por ser más que unos directores de Tesis y por vuestra ayuda incondicional y predisposición permanente en aclarar mis dudas.
- ❖ Al Dr. Serafín Bernal Márquez, que hizo, cuando me dio clases en la asignatura de Química Inorgánica Avanzada, que me interesara definitivamente por este área y decidiera entrar como colaboradora en el Departamento. Además, le agradezco mucho haber contribuido con sus valiosas aportaciones día tras día en este trabajo.
- ❖ En un lugar destacado de este agradecimiento estarían los doctorandos con los que he compartido tantas horas de laboratorio codo con codo. Me han ayudado siempre que los he necesitado brindándome su amistad y haciendo que haya pasado momentos buenísimos. Muchas gracias a Diana, Eloy, Fabian, Ignacio, Jaime, Jose Mari, Karima, Loubna, Rajae, Samira, Sanae, Widad y Zouhair.
- ❖ Al resto de miembros del Departamento, en especial a María Jesús, M<sup>a</sup> Ángeles, Miguel Ángel Cauqui, Jose Juan Calvino, Domingo, Ani, Hilario y Jose Manuel Gatica.

- ❖ A Martín, que aunque se ha unido a mi vida al final de la Tesis, me ha servido mucho su ayuda y sus valiosos consejos, además de los momentos tan buenos que hemos pasado juntos.
- ❖ A mi hermano, y sobre todo a mis padres, por las facilidades que me han dado para que tuviera una buena formación y por la educación y los valores que me han inculcado desde pequeña.

---

---

*Dime y lo olvido,  
enséñame y lo recuerdo,  
involúcrame y lo aprendo.*

Benjamin Franklin (1706-1790)

---



---

## **ÍNDICE**



# Índice Abreviado

---

<b>I.- Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>II.- Experimental.....</b>	<b>19</b>
II.1.- Materiales de Partida y Reactivos .....	21
II.2.- Métodos y Dispositivos Experimentales .....	27
<b>III.- Caracterización de los Óxidos y de los Catalizadores .....</b>	<b>41</b>
III.1.- Introducción.....	43
III.2.- Caracterización Básica .....	47
III.3.- Estudio de las Propiedades Redox .....	75
III.4.- Discusión .....	143
<b>IV.- Investigación del Origen de las Modificaciones Redox en CZ Inducidas por Tratamientos de Envejecimiento.....</b>	<b>163</b>
IV.1.- Introducción.....	165
IV.2.- Preparación de los Óxidos y de los Catalizadores.....	169
IV.3.- Caracterización Estructural.....	173
IV.4.- Caracterización Química.....	185
IV.5.- Estudio Comparativo de la Reducibilidad en H <sub>2</sub> y en CO .....	219
IV.6.- Estudios de Caracterización de la Superficie .....	229
IV.7.- Extensión del Fenómeno a otros Óxidos Mixtos .....	255
IV.8.- Discusión .....	261
<b>V.- Conclusiones .....</b>	<b>291</b>
<b>VI.- Bibliografía.....</b>	<b>301</b>





# Índice General

---

<b>I.- Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>II.- Experimental.....</b>	<b>19</b>
II.1.- Materiales de Partida y Reactivos .....	21
II.1.1. Óxidos mixtos.....	21
II.1.2. Catalizadores de rodio soportados .....	23
II.1.3. Gases.....	24
II.2.- Métodos y Dispositivos Experimentales .....	27
II.2.1. Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).....	27
II.2.2. Difracción de Rayos X.....	28
II.2.3. Técnicas de Microscopía Electrónica .....	28
a) Microscopía HREM.....	28
b) Microscopía HAADF-STEM.....	29
II.2.4. Espectroscopía Raman .....	29
II.2.5. Técnicas de Análisis Térmico.....	29
a) Descomposición/Reducción Térmica Programada con análisis de los productos gaseosos mediante Espectrometría de Masas (DTP/RTP-EM) .....	31
b) Análisis Termogravimétrico .....	33
II.2.6. Técnicas de Adsorción Volumétrica .....	34
a) Adsorción Volumétrica de Hidrógeno y Oxígeno .....	35
b) Adsorción Volumétrica de Nitrógeno a -196°C.....	36
II.2.7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier .....	37
II.2.8. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X y Espectroscopía de Dispersión de Iones .....	38

<b>III.- Caracterización de los Óxidos y de los Catalizadores.....</b>	<b>41</b>
III.1.- Introducción .....	43
III.2.- Caracterización Básica .....	47
III.2.1. Composición Química (ICP) .....	47
III.2.2. Estructura cristalina .....	48
III.2.3. Caracterización textural y evolución de la superficie .....	53
III.2.4. Estudio mediante DTP-EM .....	59
III.2.5. Medidas de dispersión metálica mediante adsorción volumétrica de hidrógeno.....	63
III.2.6. Adsorción volumétrica de hidrógeno sobre los soportes.....	69
III.3.- Estudio de las Propiedades Redox.....	75
III.3.1. Estudio de las propiedades redox mediante técnicas de análisis térmico.....	75
a) Estudio de la reducción en atmósfera inerte.....	75
b) Estudio de la reducción en atmósfera reductora .....	82
c) Estudio de la reducción en atmósfera oxidante.....	89
III.3.2. Medidas de la capacidad de almacenamiento de oxígeno bajo distintas atmósferas .....	93
III.3.3. Estudio de la cinética de intercambio de oxígeno .....	105
a) Estudio de los perfiles de los procesos de reducción .....	106
b) Cálculo de la energía de activación en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante .....	112
c) Comparación entre OSC máxima y OSC instantánea .....	117
d) Influencia de la difusión sobre los procesos de reducción .....	125
III.3.4. Estabilidad de la OSC frente a tratamientos de envejecimiento térmico.....	128
III.4.- Discusión .....	143

---

<b>IV.- Investigación del Origen de las Modificaciones Redox en CZ Inducidas por Tratamientos de Envejecimiento .....</b>	<b>163</b>
IV.1.- Introducción.....	165
IV.2.- Preparación de los Óxidos y de los Catalizadores.....	169
IV.2.1. Preparación de óxidos CZ con propiedades redox modificadas.....	169
IV.2.2. Preparación de los catalizadores de rodio soportados sobre CZ-MO y CZ-SO .....	172
IV.3.- Caracterización Estructural.....	173
IV.3.1. Difracción de Rayos X.....	174
IV.3.2. Espectroscopía Raman.....	176
IV.3.3. Microscopía Electrónica .....	178
IV.4.- Caracterización Química.....	185
IV.4.1. Estudio de la reducción en atmósfera de H <sub>2</sub> de los óxidos CZ .....	185
IV.4.2. Adsorción volumétrica de hidrógeno sobre óxidos CZ.....	192
IV.4.3. Estudio de la influencia del metal soportado en la reducción de los óxidos CZ .....	195
IV.4.4. Cálculo de la energía de activación en atmósfera reductora.....	200
IV.4.5. Estudio de la reducción en atmósfera inerte.....	202
IV.4.6. Estudios comparativos de la influencia de diferentes factores sobre las medidas de OSC en atmósfera reductora.....	204
IV.4.7. Ensayos de oxidación de CO .....	215
IV.5.- Estudio Comparativo de la Reducibilidad en H <sub>2</sub> y en CO .....	219
IV.5.1. Introducción.....	219
IV.5.2. Estudios de reducción mediante técnicas de análisis térmico .....	220
IV.5.3. Medidas de OSC máxima.....	222
IV.6.- Estudios de Caracterización de la Superficie .....	229
IV.6.1. Estudios mediante DTP de la desorción de CO <sub>2</sub> .....	230

IV.6.2. Estudios mediante IRTF de la adsorción de moléculas sonda.....	232
a) Adsorción de H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> .....	232
b) Adsorción de CH <sub>3</sub> OH.....	236
c) Adsorción de CO.....	241
IV.6.3. Estudios mediante XPS y Espectroscopía de Dispersión de Iones (ISS) .....	242
IV.7.- Extensión del Fenómeno a otros Óxidos Mixtos .....	255
IV.8.- Discusión .....	261
<b>V.- Conclusiones.....</b>	<b>291</b>
<b>IV.- Bibliografía .....</b>	<b>301</b>

## ARTÍCULOS DERIVADOS DE ESTA TESIS

---

### 1

Autores: Bernal, S., Blanco, G., Cauqui, M.A., Pintado, J.M., Yeste, M.P.  
Título: Comportamiento redox de un óxido mixto de Ce/Tb. Efecto de la presencia de formas oxidadas de rodio soportado.  
Referencia: Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1, 1520-1525 (2002)

### 2

Autores: Bernal, S., Blanco, G., Pintado, J.M., Rodríguez-Izquierdo, J.M., Yeste, M.P.  
Título: An alternative way of reporting on the redox behaviour of ceria-based catalytic materials: Temperature-chemical environment-oxidation state diagrams  
Referencia: Catalysis Communications, 6, 582-585 (2005)  
Índice de impacto: 2.098

### 3

Autores: Rodríguez-Luque, M.P., Yeste, M.P., Hernández, J.C., Pérez-Omil, J.A., Pintado, J.M., Cauqui, M.A., Trasovares, S., Bernal, S., Calvino, J.J.  
Título: Electron Microscopy Investigation of Redox Materials with Applications in Environmental Catalysis. Achievements and Challenges  
Referencia: Microscopy and Microanalysis, 11, 1532-1533 (2005)  
Índice de impacto: 1.878

### 4

Autores: Yeste, M.P., Hernández, J.C., Bernal, S., Blanco, G., Calvino, J.J., Pérez-Omil, J.A., Pintado, J.M.  
Título: Redox Behavior of Thermally Aged Ceria-Zirconia Mixed Oxides. Role of Their Surface and Bulk Structural Properties  
Referencia: Chemistry of Materials, 18, 2750-2757 (2006)  
Índice de impacto: 5.104

## 5

Autores: Bernal, S., Blanco, G., Calvino, J.J., Hernández, J.C, Pérez-Omil, J.A., Pintado, J.M, Yeste, M.P

Título: Some recent results on the correlation of nano-structural and redox properties in ceria-zirconia mixed oxides.

Referencia: Journal of Alloys and Compounds, 451, 521-525 (2008)

Índice de impacto: 1.455

## 6

Autores: Rodríguez-Luque, M.P., Hernández, J.C., Yeste, M.P., Bernal, S., Cauqui, M.A., Pintado, J.M., Pérez-Omil, J.A., Stéphan, O., Calvino, J.J., Trasobares, S.

Título: Preparation of Rhodium/Ce<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Catalysts: A Nanostructural and Nanoanalytical Investigation of Surface Modifications by Transmission, Scanning-Transmission Electron Microscopy

Referencia: Journal of Physical Chemistry C, 112, 5900-5910 (2008)

Índice de impacto: 4.115

## 7

Autores: Yeste, M.P., Hernández, J.C., Bernal, S., Blanco, G., Calvino, J.J., Pérez-Omil, J.A., Pintado, J.M.

Título: Comparative study of the reducibility under H<sub>2</sub> and CO of two thermally aged Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide samples

Referencia: Catálisis Today, 141, 409-414 (2009).

Índice de impacto: 2.764

## 8

Autores: Yeste, M.P., Hernández, J.C., Trasobares, S, Bernal, S., Blanco, G., Calvino, J.J., Pérez-Omil, J.A., Pintado, J.M.

Título: First Stage of Thermal Aging under Oxidizing Conditions of a Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> Mixed Oxide with an Ordered Cationic Sublattice: A Chemical, Nanostructural, and Nanoanalytical Study

Referencia: Chemistry of Materials, 20, 5107-5113 (2008).

Índice de impacto: 4.883

---

# **I INTRODUCCIÓN**





# I.

## Introducción

---

Desde que en los años 70 se comenzó a utilizar el óxido de cerio como componente de los catalizadores de tres vías usados en automoción [1], el uso industrial de materiales relacionados con él, y el interés científico por su estudio han continuado aumentando hasta este momento. El cerio, con una configuración electrónica  $4f^2 5d^0 6s^2$ , puede presentar los estados de oxidación +3 y +4, pudiendo formar óxidos cuya composición es intermedia entre  $Ce_2O_3$  y  $CeO_2$ . El metal cerio, según indican los datos termodinámicos, es inestable en presencia de oxígeno, formando óxidos con facilidad [2]. La estequiometría final depende fuertemente de la temperatura y presión de oxígeno. A  $300^\circ C$ , el cerio reacciona con facilidad con  $10^{-93}$  atm de oxígeno para dar  $Ce_2O_3$ . Este óxido también es inestable

frente a la oxidación, y se oxida al aumentar la presión según la serie homóloga  $Ce_nO_{2n-2m}$  hasta  $10^{-40}$  atm de  $O_2$ , presión a la cual comienza a formarse el dióxido.

El dióxido de cerio tiene una estructura tipo fluorita, con una red fcc y grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . En esta estructura, cada catión está coordinado por ocho iones  $O^{\bar{}}$  equivalentes en los vértices de un cubo, estando cada anión coordinado tetraédricamente por cuatro cationes. La estructura puede considerarse como una ordenación cúbica compacta de cationes cerio con los aniones ocupando todos los huecos tetraédricos.

Originalmente, la principal razón para incorporar el óxido de cerio a los catalizadores de tres vías fue mejorar la resistencia a la desactivación en las duras condiciones térmicas en que estos catalizadores trabajan [3]. Sin embargo, pronto se vio que la química redox del óxido de cerio jugaba un importante papel en la efectividad del catalizador a la hora de eliminar los gases contaminantes del escape de los automóviles [4]. La introducción del tratamiento catalítico comenzó en EE.UU. en la primera parte de los años 70 con la eliminación de los productos de la combustión incompleta, CO e hidrocarburos residuales. Para ello, es suficiente un catalizador normal de oxidación, donde en exceso de aire, los catalizadores de metales nobles promocionan la oxidación adicional de los productos de la combustión.

Las regulaciones que obligaban a la eliminación de los  $NO_x$ , formados en la cámara de combustión de los motores de combustión interna, aparecieron en los 80. Los sistemas duales basados en la reducción de  $NO_x$  en un primer catalizador alimentado por una corriente rica en combustibles, con una posterior inyección de aire antes de entrar en el segundo catalizador donde se produciría la oxidación de CO e hidrocarburos no fueron suficientemente efectivos, ya que la presencia de  $H_2$  en la mezcla de gases de escape produce  $NH_3$  como producto de la reducción de los  $NO_x$ , revirtiendo posteriormente este  $NH_3$  a  $NO_x$  en el catalizador de oxidación [5].

Gross [6] propuso la eliminación simultánea de los tres contaminantes (CO, hidrocarburos inquemados y NO<sub>x</sub>), lo cual termodinámicamente es posible si los gases de postcombustión están estequiométricamente equilibrados, dando lugar a lo que se vino a llamar Catalizadores de Tres Vías, o como son conocidos por las siglas de su nombre en inglés, TWC (Three Way Catalysts). Aunque entonces ya habían madurado tecnológicamente los sistemas para un control exacto de la combustión, disponiendo de controles electrónicos que regularan la composición de la inyección y de sensores de medida para los gases de escape, la composición que se obtiene, oscila aleatoriamente alrededor de los valores estequiométricos. Se hizo necesario, por tanto un material o dispositivo que suavizara esas oscilaciones en la composición.

Es bien conocida la existencia de óxidos cuya estequiometría de oxígeno varía. En particular, entre los óxidos de Tierras Raras, los de Ce, Pr y Tb, contienen, bajo un amplio rango de condiciones, iones metálicos de diferente valencia, siendo capaces de incorporar más o menos oxígeno a su estructura dependiendo de la temperatura, presión y composición de la atmósfera gaseosa con la que estén en contacto.

Efectivamente, en las condiciones de trabajo de un catalizador de automoción, la composición de la mezcla de gases es muy inestable, oscilando desde mezclas netamente oxidantes hasta netamente reductoras. La presencia de materiales como el óxido de cerio en la formulación de estos catalizadores permite, cuando la composición de los gases de escape es netamente reductora, aportar oxígeno al medio, mediante su propia reducción, favoreciendo de esta manera la oxidación de CO e hidrocarburos inquemados hasta CO<sub>2</sub> y agua. Por el contrario, en condiciones oxidantes de los gases de escape, la reoxidación del óxido de cerio previamente reducido retira oxígeno del medio, permitiendo que sea efectiva la reducción de los óxidos de nitrógeno. En definitiva, la presencia del óxido de cerio produce

una amortiguación en las oscilaciones de la composición de oxígeno en el medio de reacción, actuando como un sistema de almacenamiento de oxígeno. La primera descripción del uso de "almacenamiento de oxígeno" para amortiguar las oscilaciones en la composición data de 1974 [7]. Durante muchos años, el  $\text{CeO}_2$ , debido a su ciclo redox fácil entre estados de oxidación tri y tetravalente, buena estabilidad térmica, facilidad de impregnación sobre la alúmina, compatibilidad con metales nobles y disponibilidad, ha sido el principal componente de almacenamiento de oxígeno en los TWC. En efecto, durante la década de los 80, el  $\text{CeO}_2$  llegó a representar el 50% del total de la carga del washcoat en los llamados catalizadores TWC high-tech. Los mecanismos de funcionamiento del intercambio de oxígeno en el óxido de cerio han sido objeto de múltiples estudios [8]. Las posteriores regulaciones, aún más estrictas respecto al nivel de emisiones, tanto en EEUU como en Europa, así como unos mayores requerimientos en cuanto a duración reveló problemas en los TWC high tech para adaptarse a las nuevas exigencias, especialmente en cuanto a la duración. Esto último se agravó por la tendencia a colocar el catalizador más cerca del motor para obtener light-off más rápidos, ya que era durante el periodo inmediatamente posterior al arranque cuando se producía la mayor parte de emisión de contaminantes, con el catalizador aún frío. Las deficiencias de los TWC high-tech se pusieron de manifiesto por un aumento de las emisiones de CO y  $\text{NO}_x$  producidas durante la conducción, debido fundamentalmente a la pérdida de OSC con el tiempo de servicio. La caracterización de TWCs desactivados térmicamente asociaba la pérdida de OSC con la sinterización, tanto del metal noble como del  $\text{CeO}_2$ , y la consiguiente pérdida de contacto entre ambos [9].

La mejora se centró en la estabilización y aumento de la OSC utilizando disoluciones sólidas de óxido de cerio con otros óxidos metálicos, principalmente  $\text{ZrO}_2$ . El desarrollo de catalizadores incluyendo este tipo de

óxidos mixtos comenzó a finales de los 80 y ya eran ampliamente utilizados a mitad de los 90, siendo llamados formulaciones TWC avanzadas. Podemos por tanto decir, que en la década de los 90 el empleo de óxido de cerio se sustituye por óxidos mixtos de cerio y circonio [10], de estructura muy relacionada con la estructura tipo fluorita del cerio. La razón fundamental para esta evolución en la composición de los catalizadores de tres vías radicaba en el mejor comportamiento textural de los óxidos de cerio/circonio frente al óxido de cerio [11,12], y por tanto, de nuevo el objetivo era mejorar la resistencia de los catalizadores frente a fenómenos de sinterización, alargando la vida de los catalizadores, a la vez que la introducción de estos materiales, más fácilmente reducibles que el óxido de cerio facilitaría la efectividad del intercambio de oxígeno con el medio [13-16].

La capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido de cerio y óxidos mixtos relacionados, como hemos visto, es clave de cara a su aplicación como componente de catalizadores comerciales. Esta propiedad, que implica por un lado la reducción del óxido, también implica su posterior reoxidación, de manera que para ello, debe disociarse la molécula de oxígeno para volver a incorporar iones óxido a la red cristalina. Esta capacidad de activar el oxígeno molecular hace que el óxido de cerio encuentre aplicación como catalizador en reacciones de oxidación, por ejemplo, en los procesos de oxidación húmeda de contaminantes orgánicos en aguas residuales. En este tipo de aplicaciones, donde se usan óxidos basados en el de cerio de forma habitual [17,18], es probable que uno de los pasos implicados en las reacciones catalíticas conlleve la activación del oxígeno.

Otras aplicaciones donde la OSC del  $\text{CeO}_2$  presenta ventajas, es en procesos de combustión catalítica. En la combustión no catalizada de hidrocarburos para obtener energía, las temperaturas son difíciles del

controlar, pudiendo llegar a los 1800°C. Además, en esas condiciones debe hacerse un buen ajuste de la estequiometría de la reacción, para evitar tanto la deposición de carbón si falta oxígeno, como la explosión de la llama si está en exceso. Durante la combustión no catalizada se producen CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos parcialmente quemados, que son contaminantes que habitualmente se emiten en este tipo de procesos. En el caso de la combustión catalítica, el proceso quedaría limitado estrictamente a la superficie sólida, y la reacción se podrá llevar a cabo a temperaturas mucho más bajas. Además del evidente ahorro energético que esto conlleva, la emisión de los contaminantes antes mencionados se minimiza. Para que un catalizador sea efectivo en este tipo de procesos, debe ser capaz de activar al menos uno de los reactivos, lo que suele ocurrir preferentemente en el caso del oxígeno.

Un buen catalizador de combustión deberá ser capaz por tanto de disociar la molécula de oxígeno en átomos que sean más oxidantes que el O<sub>2</sub>. Estos catalizadores pueden ser de dos tipos: metales nobles que pueden disociar el enlace O-O (y el C-H) incluso a temperatura ambiente, y óxidos de metales que sean capaces de proporcionar átomos de oxígeno al aumentar la temperatura, produciendo subóxidos y vacantes. Cuanto más covalente es el óxido, más fuerte es el enlace que forma con el oxígeno, y menos probable es que ocurra el proceso de disociación debido al carácter aislante del óxido. Para que un óxido metálico sea un buen catalizador de oxidación, el catión metálico debe poseer dos valencias iónicas, de forma que termodinámicamente sea fácil el paso de una a otra, a la vez que debe producirse el cambio de forma rápida. En este sentido, las propiedades del CeO<sub>2</sub> son excepcionalmente buenas, dada su facilidad para cambiar reversiblemente su estado de oxidación. Se observa un comportamiento similar en los óxidos de terbio y de praseodimio. Ambos óxidos presentan una estructura tipo fluorita análoga a la del CeO<sub>2</sub>, siendo además mucho

más fácilmente reducibles que éste. De hecho, la formación de los correspondientes dióxidos  $TbO_2$  y  $PrO_2$  comienza a producirse a presiones muy superiores a las  $10^{-40}$  atm de  $O_2$  en el caso del  $CeO_2$ :  $10^3$  atm para  $TbO_2$  y 0.17 atm para  $PrO_2$ , a  $300^\circ C$ . En estos casos, en condiciones ambientales, la forma más estable de estos óxidos no es el dióxido, sino las fases  $TbO_{1.79}$  y  $PrO_{1.83}$  [19].

No obstante la mejor reducibilidad de Tb y Pr, su abundancia relativa en la naturaleza frente a la de Ce [20] no permitiría la sustitución del óxido de cerio por ninguno de los óxidos de los dos elementos citados. Sin embargo, su incorporación a la red del óxido de cerio en forma de óxido mixto podría, no solo mejorar las propiedades redox de este último, sino también modularlas en función de la aplicación deseada mediante la variación en la proporción del segundo catión adicionado al óxido de cerio.

Además de la combustión y oxidación total, hay otra serie de procesos químicos que en los últimos años han cobrado gran interés, en los cuales, hay ciertas etapas que están muy relacionadas con las que hemos expuesto anteriormente, y que implican intercambio de oxígeno. Entre ellos destacan los procesos relacionados con la síntesis de hidrógeno con elevados requerimientos de pureza, a partir de hidrocarburos ligeros. Un ejemplo sería el hidrógeno obtenido para alimentar pilas de combustible [21,22].

En la actualidad, la producción a gran escala de hidrógeno se basa en la reacción de reformado con vapor (Steam Reforming) de hidrocarburos ligeros [23,24]. Sin embargo, la utilización del hidrógeno para alimentar las pilas de combustible requiere unos niveles residuales de CO inferiores a 50 ppm [25,26]. Estos niveles son muy inferiores a los que se obtienen mediante el proceso industrial citado, por lo que se hace necesario someter al hidrógeno así obtenido a procesos de purificación adicional. Por ello, los dispositivos usados en la generación de hidrógeno para celdas de

combustible constan de tres unidades acopladas [25,27]: la unidad de reformado:  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$  (oxidación parcial indirecta); la de desplazamiento de gas de agua:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$  (WGSR); y la unidad de oxidación preferencial de CO en presencia de exceso de hidrógeno:  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$  (PROX). De esta forma, la concentración de CO se disminuye desde aproximadamente un 10% a la salida de la unidad de reformado, hasta niveles inferiores a los 50 ppm tras la unidad de PROX. Las propiedades redox del material usado como soporte en los catalizadores para las reacciones anteriores, juegan un importante papel en las mismas. Por ejemplo, para la reacción de WGS se ha propuesto un mecanismo en el que habría dos etapas fundamentales [28,29]: en una primera etapa se produciría la oxidación del CO adsorbido por el metal noble con oxígeno de la red del soporte, para, a continuación, producirse la reoxidación del soporte parcialmente reducido con vapor de agua procedente de la alimentación.

En todas las aplicaciones del óxido de cerio que hemos comentado hasta el momento, donde las propiedades redox del mismo juegan un papel clave, es evidente que los óxidos de cerio/circonio, más fácilmente reducibles que el  $\text{CeO}_2$ , constituirían un sustituto muy interesante. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los óxidos mixtos de cerio/circonio no solo presentan una temperatura de reducción más baja que el óxido de cerio, sino que presentan una química redox mucho más rica y compleja. Cuando un óxido de cerio de alta superficie se reduce con hidrógeno, se observan dos picos de reducción, asignables a reducción superficial y masiva. Si ese óxido se reoxida y vuelve a reducir, el pico asignable a reducción superficial desaparece debido a la fuerte sinterización sufrida, quedando sólo el pico correspondiente a reducción masiva, centrado a altas temperaturas [30]. A diferencia de lo que ocurre con el  $\text{CeO}_2$ , al someter a los óxidos de Ce/Zr a una serie análoga de tratamientos de reducción a alta



temperatura y reoxidación a temperatura moderada, la reducibilidad del óxido mejora. Este hecho, que ponía de manifiesto por primera vez la peculiar química redox de estos sistemas, fue observado inicialmente de forma simultánea por Otsuka Yao et al [14,15,31-33] y Kašpar et al [13,34,35]. Algunos años más tarde, la elevada complejidad del comportamiento redox de los óxidos mixtos de Ce/Zr pudo constatar en nuestro laboratorio, donde se puso de manifiesto la reversibilidad al menos parcial de este fenómeno [36]. Es decir, si a un óxido de Ce/Zr se le aplica un tratamiento de reducción a alta temperatura seguido de un tratamiento oxidante a temperatura moderada, la reducibilidad del óxido mejora. Sin embargo, si ese mismo óxido se reoxida a temperatura elevada, la reducibilidad del óxido empeora. En definitiva, es posible modular la reducibilidad de estos óxidos en función de los tratamientos aplicados.

En general, el comportamiento peculiar de los óxidos mixtos de Ce/Zr con los ciclos redox se ha venido estudiado por un gran número de grupos de investigación de todo el mundo, los cuales han aplicado una gran batería de técnicas experimentales para tratar de explicar el origen de dicho comportamiento. Algunos de los estudios realizados se comentan a continuación.

Comenzando con los trabajos realizados por Otsuka-Yao et al [14,15,31-33] sobre óxidos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , la composición típicamente estudiada ha sido la correspondiente a  $x=0.5$ . Según estos autores, cuando un óxido de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  se reduce en corriente de  $H_2$  puro a alta temperatura durante un tiempo prolongado (por ejemplo,  $1300^\circ C$  durante 10 horas [37] o  $1100^\circ C$  durante 30-90 horas [33]) obtienen una fase cúbica  $Ce_2Zr_2O_7$ , con estructura tipo pirocloro [15]. Dicha estructura se caracteriza por un ordenamiento regular de los cationes de cerio y circonio dentro del empaquetamiento cúbico compacto. Cuando la temperatura de reducción es más baja y los tiempos de tratamiento más cortos, los mismos autores

obtienen una fase diferente, que identifican como una fase cúbica tipo fluorita deficiente en oxígeno,  $C^*$ , caracterizada por una distribución de cationes al azar dentro del empaquetamiento cúbico compacto [38].

Continuando con la interpretación de Otsuka-Yao et al, cuando la fase tipo pirocloro, obtenida durante el proceso de reducción a alta temperatura, se reoxida a una temperatura moderada, entre 500°C y 600°C [14,15,33,37], se formaría una nueva fase, que estos autores relacionan con la estructura tipo pirocloro, y que identifican como la fase cúbica metaestable  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. En esta fase, los cationes mantienen la ordenación característica de la estructura tipo pirocloro, estando todas las vacantes aniónicas ocupadas por oxígenos, los cuales se encuentran ligeramente desplazados respecto de las posiciones originales de la estructura fluorita, por lo que se le atribuye una mayor movilidad dentro de la estructura cristalina, y por tanto, una mejor reducibilidad que la fase precursora. Cuando el tratamiento de oxidación se realiza a altas temperaturas, los mismos autores indican que la subred catiónica deja de estar ordenada, dándose una transición orden-desorden. Esta transición en sentido inverso justificaría el empeoramiento del comportamiento redox.

Por otro lado, según la interpretación que Kašpar et al tratan de dar al comportamiento redox de los óxidos de Ce/Zr [39,40], a baja temperatura, la reducibilidad estaría controlada por la movilidad de los oxígenos en la masa del sólido. Los autores atribuyen la mejoría en la reducibilidad de los óxidos de Ce/Zr con los ciclos redox a un aumento en la movilidad de los oxígenos en la masa del sólido debido a su desplazamiento de las posiciones de equilibrio [34,35,39,41,42]. A su vez, la reducibilidad a alta temperatura estaría controlada por las propiedades de la superficie [40,43,44].

En los trabajos de Sasaki et al [45-48] se aplican técnicas estructurales (DRX y HREM) al estudio de los cambios que se producen en la

estructura de los óxidos de Ce/Zr tras los tratamientos de envejecimiento. Mediante este estudio son capaces de detectar la presencia de la fase  $\kappa$  descrita por Otsuka-Yao et al [15]. Estos cambios en la estructura los relacionan con cambios en la OSC, asociando las diferencias en la OSC para una  $T \geq 700^\circ\text{C}$  a diferencias termodinámicas entre ambos óxidos. Además de la fase  $\kappa$ , mediante las mismas técnicas, los autores detectan la existencia de una nueva fase, que denominan fase  $\beta$ , con estequiometría  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ .

Montini et al [49-51] discuten la reducibilidad de este tipo de óxidos y sugieren que la mayor estabilidad de la fase pirocloro es la responsable de la mejor reducibilidad de las muestras promovidas. Estos autores sugieren la posibilidad de que la nucleación de la fase pirocloro en condiciones reductoras a alta temperatura, por debajo incluso de los límites usuales de detección, pudieran servir de núcleos para que a partir de ellos se desarrolle, en condiciones más suaves, la fase  $\kappa$ , la cual se reduciría con mayor facilidad y a temperatura mas baja [49]. No obstante, en [50] indican que la presencia de las fases con ordenación de cationes tipo pirocloro promueve la reducción, incluso aunque ésta esté parcialmente formada, llegando a sugerir la posibilidad de que esta promoción sea a través de la activación del hidrógeno, aunque sin ofrecer ningún dato al respecto. A pesar de ello, en [51] vuelven a discutir la distinta reducibilidad en base a la presencia de la fase  $\kappa$ , y aunque reconocen que la espectroscopia IR y que la microscopía SEM indican que los tratamientos redox inducen cambios en la composición de cationes y en la textura de la superficie, "no obstante esto no ofrece indicios útiles sobre el origen de la reducción a baja temperatura".

Gin-Ya adachi et al [52,53] modifican la superficie de los óxidos mediante lo que denominan "chemical filing", mejorando su reducibilidad a baja temperatura, junto con sus propiedades texturales.

Mamontov et al. ofrecen dos posibles interpretaciones al comportamiento redox de los óxidos Ce/Zr [54,55]. Por un lado, la mejoría en la reducibilidad del óxido de Ce/Zr frente al óxido de cerio la justifican considerando que se debe a la existencia de defectos de tipo Frenkel en los óxidos. Si bien ambos sistemas presentan este tipo de defectos, según los autores, los óxidos de Ce/Zr, al contrario de lo que ocurre con el CeO<sub>2</sub>, no los perderían al aumentar la temperatura [54]. Los defectos tipo Frenkel consisten en la creación de vacantes en los sitios tetraédricos debido a la migración de los iones oxígeno a posiciones intersticiales en los huecos octaédricos del sólido. Los autores sugieren que este tipo de defecto en las posiciones de los oxígenos, mejoraría la OSC del óxido. Por otro lado, una segunda explicación ofrecida posteriormente por los autores [55], atribuye la mejoría de la OSC en los óxidos de Ce/Zr a la existencia de nanodominios de distinta composición pero de igual estructura y orientación de los planos atómicos, de modo que dos óxidos con igual estructura y composición presentarían distinta OSC. De forma similar a lo que propone Mamontov, Wang et al [56], asocian el aumento de OSC del óxido de Ce/Zr a la existencia de partículas con composición heterogénea, donde la masa de la partícula es rica en Ce y la capa superficial rica en Zr.

Nagai et al, aplicando técnicas como EXAFS y XANES, relacionan los cambios en la OSC de los óxidos de Ce/Zr con cambios en la estructura local del óxido que rodea a los cationes cerio y circonio [57,58].

Igualmente, en nuestro laboratorio se han estudiado los cambios que experimentan las propiedades redox de estos óxidos usando una gran batería de técnicas experimentales [36,59-63]. Además, se ha trabajado tanto con óxidos de Ce/Zr de alta superficie [60,61] como con óxidos de Ce/Zr de baja superficie [60,62], observándose que en los óxidos de Ce/Zr de baja superficie la mejoría de la reducibilidad con los ciclos redox es mayor.

A pesar del gran número de grupos de investigación que han estudiado el peculiar comportamiento que presentan los óxidos de Ce/Zr, hasta ahora no ha habido una explicación satisfactoria que relacione los cambios en la reducibilidad de los óxidos de Ce/Zr sometidos a distintos tratamientos químico-térmicos con las modificaciones que se producen en la estructura del sólido, tanto en la estructura de la masa como de la superficie. De hecho hay una serie de indicios que nos inducen a pensar que las justificaciones dadas hasta el momento en la bibliografía son cuanto menos insuficientes. Por una parte, en la bibliografía, como queda recogido, se justifican los cambios en la reducibilidad por un cambio en la movilidad de vacantes inducido por cambios en la estructura del óxido. Sin embargo, diversos indicios parecían indicar que existe una alta movilidad de vacantes desde bajas temperaturas en cualquiera de los casos, lo cual se pondrá de manifiesto en los datos que en esta tesis se presentan. Por otra parte, los tratamientos químico-térmicos inducen alteraciones en la reducibilidad de muestras, en ocasiones mucho mayores que las diferencias que pueden apreciarse en óxidos mixtos con muy distinta proporción Ce/Zr en su composición. No sería de esperar que cambios producidos por segregación y/o reordenación de cationes impliquen mayores modificaciones que las producidas por la propia formulación porcentual del material. En ocasiones se ha justificado en la bibliografía el origen de estas modificaciones en efectos de tetragonalización inducidos por la presencia de cationes Zr. Sin embargo, en nuestra experiencia previa tenemos indicios de la existencia de fenómenos similares en el caso de óxidos mixtos de cerio/praseodimio, presentando el óxido de praseodimio la misma estructura tipo fluorita del óxido de cerio. Además, la introducción de cationes praseodimio implica unos parámetros de red muy similares a los del óxido de cerio, por lo que no cabe siquiera esperar grandes distorsiones estructurales que faciliten o dificulten la movilidad de las vacantes. Los estudios que se han realizado mediante HREM, si bien muestran la existencia de diferentes fases tras los

distintos tratamientos, no parecen indicar una clara correlación entre la aparición de estas fases y las modificaciones en las propiedades. A pesar de todos estos hechos, la inmensa mayoría de los estudios han focalizado su atención en la estructura masiva del sólido, posiblemente porque las técnicas de estudio de superficie presentan mucha más dificultad para el estudio y caracterización detallada en estos materiales. De hecho, como destacan Overbury et al en [64], "with a few exceptions, most research applying the surface science approach to study ceria based systems has been performed in about the last five years". A modo de ejemplo, en un libro específicamente dedicado a la química de superficies de óxidos metálicos publicado en 1994 [65] sólo hay una referencia al  $\text{CeO}_2$ , o en el review de Campbell de 1997 [66] sobre propiedades estructurales, electrónicas y quimisorbtivas de películas metálicas y partículas sobre superficies de óxidos no pasan de 6 las referencias a superficies de óxidos de cerio. El mismo número de referencias al óxido de cerio como soporte aparecen en el review de Henry de 1998 dedicado a estudios de superficies de catalizadores soportados modelo [67]. En definitiva, a pesar del dilatado espacio de tiempo durante el cual se ha venido estudiando el óxido de cerio, poca atención se le ha prestado al estudio de su superficie, y menos aún en el caso de los óxidos mixtos de Ce/Zr, cuyo interés en catálisis ha surgido más recientemente.

Por todo ello, podríamos concretar los objetivos planteados en este trabajo de Tesis Doctoral en los siguientes puntos:

1. Realizar un estudio comparativo de las propiedades redox de los óxidos de Ce/Pr, Ce/Zr y Ce/Pr/Zr.
2. Encontrar una correlación clara entre cambios estructurales y alteraciones del comportamiento en lo que a la química redox de estos materiales se refiere.

El primer objetivo se ha concretado en el estudio de una serie de óxidos mixtos de cerio, praseodimio y circonio. Para estudiar el efecto que produce la adición de uno u otro componente, se ha elegido cuidadosamente la composición de cada uno de ellos. De esa manera, un primer óxido mixto incorpora Ce y Pr en una proporción de 4:1. El segundo de los óxidos estudiados incorpora circonio en su composición, pero manteniendo la proporción Ce frente a Pr. El tercero de ellos elimina el praseodimio de su composición, pero mantiene la proporción de circonio frente a cationes reducibles, que en el caso anterior eran cerio y praseodimio y en este caso se incluye únicamente cerio. Por una parte, se realizó una caracterización básica sobre estos materiales y sobre los catalizadores que se prepararon soportando rodio sobre ellos, y que incluye estudio de la composición química obtenida tras la preparación, estructura cristalina, caracterización textural y evolución de la superficie frente a tratamientos térmicos, estudios de desorción térmica programada para medir los niveles de hidratación y carbonatación de las muestras preparadas y la forma de eliminar estas especies, estudios de adsorción de hidrógeno y de dispersión de la fase metálica soportada en el caso de los catalizadores que contienen rodio en su composición. Aparte de la caracterización básica a la que nos hemos referido, el trabajo sobre estos materiales se ha centrado especialmente en el estudio de sus propiedades redox, como es fácilmente comprensible teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto sobre el uso y propiedades de los materiales basados en el óxido de cerio. Se han realizado estudios de reducción en distintas atmósferas, incluyendo atmósferas oxidantes, donde la pérdida de oxígeno del material se produce por efecto del tratamiento térmico. Se ha medido la OSC, cantidad de oxígeno que se puede intercambiar en determinadas condiciones, prestando especial atención a los temas relacionados con la rapidez con que el oxígeno es intercambiable, aspecto éste que no siempre se tiene en cuenta en la bibliografía, a pesar de su importancia para algunas de las aplicaciones de estos materiales.

También se han tenido en cuenta algunos aspectos relacionados con la estabilidad de la OSC de estas muestras frente a fenómenos de envejecimiento causados por tratamientos térmicos en distintas atmósferas.

En lo que atañe al segundo de los objetivos, aportar información que ayude a correlacionar los cambios en el comportamiento redox con posibles alteraciones estructurales en dichos materiales, se han preparado dos óxidos de Ce/Zr de muy distinta reducibilidad. Estos dos materiales se han preparado a partir de una muestra común, aplicando a cada uno de ellos una serie de tratamientos químico-térmicos que según la experiencia acumulada en nuestro laboratorio [36,59-63] y la información recogida en la bibliografía condujeran a materiales con propiedades redox diferentes. De esta manera, partir de un material común asegura que los cambios producidos están originados exclusivamente por los distintos tratamientos aplicados, y no por otros tipos de diferencias en las muestras, como podrían ser diferencias composicionales para materiales preparados de forma separada. En la caracterización de los materiales obtenidos se ha empleado también una amplia gama de técnicas que incluyen difracción de rayos X (DRX), espectroscopía RAMAN o microscopía electrónica. Igualmente, se ha comprobado la diferente reducibilidad de los materiales obtenidos con los distintos tratamientos aplicados y se han hecho medidas de OSC bajo diferentes condiciones. Especial atención se ha dedicado en esta tesis a aquellos aspectos que pudieran dar información sobre las etapas del proceso de reducción que están relacionadas con la superficie del material y especialmente con la activación de la molécula de hidrógeno, así como el empleo de otras moléculas sonda que pudieran proporcionar información sobre diferencias de comportamiento de la superficie de ambas muestras. Estos estudios se han llevado a cabo tanto mediante métodos volumétricos para determinar cantidades adsorbidas, como mediante espectroscopia FTIR o estudios de desorción de especies previamente adsorbidas. Merece la pena



llamar la atención sobre el uso de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) o de Dispersión de Iones (ISS), técnicas recientemente implementadas en nuestros laboratorios, y que son especialmente relevantes en el tipo de problemas que nos atañen por su carácter eminentemente superficial.

Los resultados que se presentarán a lo largo de la presente tesis, algunos de ellos ya publicados, representan, en nuestra opinión, un notable avance en la comprensión del peculiar comportamiento redox de los óxidos mixtos de cerio y circonio y sistemas afines en función de la historia químico-térmica de la muestra objeto de estudio.



---

## **II EXPERIMENTAL**



## **II.1.**

### **Materiales de Partida y Reactivos**

---

#### **II.1.1 Óxidos mixtos**

En la presente memoria se recoge un estudio realizado sobre óxidos mixtos de Ce, Zr y Pr. Concretamente se han estudiado óxidos con la siguiente composición:  $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  y  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.38}\text{Pr}_{0.12}\text{O}_{2-x}$ . Para facilitar la comparación de los resultados obtenidos, se eligieron composiciones con la misma proporción de Zr frente a cationes reducibles (38/62) y la misma proporción de praseodimio frente a cerio (1/4) en aquellos óxidos que contienen a ambos cationes reducibles. La tabla II-1 contiene las correspondientes formulaciones de las muestras empleadas.

**Tabla II-1:** Relación de los óxidos mixtos empleados en la presente Tesis.

Óxido	Fórmula	Nomenclatura
Ce/Pr	$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_x$	CP-AS
		CP-BS
Ce/Pr/Zr	$Ce_{0.5}Pr_{0.12}Zr_{0.38}O_x$	CPZ-AS
		CPZ-BS
Ce/Zr	$Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$	CZ-AS
		CZ-BS

En el presente trabajo de Tesis se han utilizado tanto óxidos de alta superficie específica, que distinguiremos con el sufijo -AS, como óxidos de baja superficie, cuya denominación irá seguida de -BS. Del conjunto de óxidos utilizados en este trabajo, los de alta superficie (CP-AS, CZ-AS y CPZ-AS) así como el óxido mixto de cerio y circonio de baja superficie (CZ-BS) han sido suministrados por la compañía W. R. Grace. Por el contrario, CP-BS y CPZ-BS han sido preparados en nuestro laboratorio a partir de los correspondientes óxidos de tipo -AS mediante tratamiento de calcinación al aire a 950°C en un horno convencional de mufla. Hay que hacer notar, que en aquellos óxidos mixtos que contienen praseodimio coexisten en determinada proporción los cationes tri y tetravalentes. La proporción en que se presentan ambos cationes es variable y depende de la forma de preparación y/o almacenamiento de las muestras, no siendo posible, en las condiciones habituales de tratamiento y almacenamiento obtenerlos totalmente oxidados. Por ello, mientras las muestras oxidadas de los óxidos mixtos de cerio y circonio presentan una estequiometría bien definida con una proporción de dos iones óxido por cada catión presente, en los óxidos que contienen praseodimio el contenido en oxígeno en general es  $2-x$ , donde  $x$  la mitad de la cantidad de  $Pr^{3+}$  presente en la muestra, cantidad que como queda dicho, depende de la forma de preparación y almacenamiento de la muestra.

### II.1.2 Catalizadores de rodio soportados

Como precursor de rodio para la preparación de los catalizadores se ha empleado nitrato de rodio (III),  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , suministrado en forma sólida por Alfa Aesar (Johnson-Matthey Company). El contenido en rodio de la sal es del 31.1% en peso. De acuerdo con las especificaciones del fabricante, el nitrato de rodio (III) se obtuvo a partir de rodio 99.9% puro.

La preparación de los catalizadores de Rh sobre los óxidos mixtos de Ce/Pr y Ce/Zr/Pr, a los que vamos a denominar Rh/CP-AS, Rh/CP-BS, Rh/CPZ-AS y Rh/CPZ-BS, se ha llevado a cabo mediante el método de "impregnación a humedad incipiente". Se utilizó una disolución acuosa del precursor metálico,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ , sometiendo a los óxidos mixtos al número de ciclos de impregnación-secado necesario para obtener una carga de metal próxima al 1% en peso del catalizador. En todos los casos la disolución acuosa de nitrato de rodio (III) se preparó disolviendo 5 gramos de la sal en 250ml de disolución acuosa, es decir, se utilizó una disolución impregnante que contenía 6.224 gramos de Rh(III) por litro. En el caso del Rh/CP-AS se realizaron 4 ciclos de impregnación, lo que condujo a una carga del metal de 1.02 gramos de rodio por cada 100 gramos de CP-AS. Para Rh/CP-BS se realizaron 3 ciclos de impregnación obteniéndose una carga de metal de 0.94%. Tanto para Rh/CPZ-AS como para Rh/CPZ-BS la impregnación se realizó en 4 etapas, obteniéndose una carga de metal de 1.00% y 0.97% respectivamente. Tras cada etapa de impregnación, la mezcla se dejó secar en estufa, a 105°C, durante 24h. Finalmente el catalizador fue molido en un mortero de ágata, y tamizado en un tamiz con un paso de luz de 0.075 mm. A continuación, el precursor metálico se descompuso mediante tratamiento de calcinación al aire con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 500°C, temperatura a la que se mantiene durante 1 hora. En la tabla II-2 aparece el conjunto de los catalizadores preparados junto con sus correspondientes cargas metálicas nominales.

**Tabla II-2:** Carga de metal nominal de los catalizadores preparados.

Catalizador	% Rh (p/p)
Rh/CP-AS	1.02
Rh/CP-BS	0.94
Rh/CPZ-AS	1.00
Rh/CPZ-BS	0.97

### II.1.3 Gases

Debido a que las muestras objeto de estudio en este trabajo presentan una alta sensibilidad a la presencia de impurezas tales como H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, o CO<sub>2</sub> los gases de tratamiento utilizados han sido gases comerciales de alta calidad suministrados por Air Liquid España S.A.. En la tabla II-3 se presentan los datos de pureza de los gases utilizados en la presente memoria.

**Tabla II-3:** Características de los gases utilizados en las experiencias.

Gases	Calidad (%)	Mezcla de gases	Concentración molar gas reactivo
Argón	N-55 (> 99.9995)	O <sub>2</sub> /He	5 ± 0.1%
Helio	N-50 (> 99.9990)	H <sub>2</sub> (5%)/Ar	5 ± 0.1%
Nitrógeno	N-50	CO(5%)/He	5 ± 0.1%
Oxígeno	N-55		
Hidrógeno	N-55		
Deuterio	N-27 (> 99.7 %)		
Dióxido de carbono	N-48 (> 99.998)		
Aire sintético	N-50		

A pesar de sus elevadas especificaciones, adicionalmente se ha contado con un sistema de purificación de gases consistente en filtros comerciales ubicados antes de la entrada de los sistemas de medida, con el objetivo de eliminar trazas de H<sub>2</sub>O, y O<sub>2</sub>. Los filtros modelos CP17970 y



CP17971 han sido proporcionados por la empresa Varian y contienen respectivamente un deoxidante y un desecante. Posteriormente, los gases se hacen pasar a través de un lecho de zeolita 4A, de la firma Lancaster, y de zeolita 10A, de la firma Sigma, colocados en las canalizaciones inmediatamente antes de la entrada al reactor, para la eliminación de las trazas de agua. Estas trampas de zeolita son regeneradas de forma periódica para mantener su efectividad mediante tratamiento en flujo de He durante 1h a 300°C.



## **II.2.**

### **Métodos y Dispositivos Experimentales**

---

#### **II.2.1 Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)**

El análisis químico de los óxidos mixtos y de los catalizadores fue realizado mediante la técnica de Espectroscopia Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), disponible en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Las medidas fueron llevadas a cabo usando un espectrómetro "Thermo Elemental", modelo Iris Intrepid. Los parámetros instrumentales fueron los siguientes: potencia de generador 1.15 KW, caudal de gas plasmógeno 14 l·min<sup>-1</sup>, presión de nebulizador 24 psi, caudal de muestra 1.0 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, tiempo de integración 10 s, número de integraciones 3.

Para el análisis se procedió a la disolución de 0.02 g de muestra en una disolución ácida. La muestra se prepara por duplicado y las concentraciones de cada elemento se miden por triplicado en cada una de ellas para mejorar la precisión.

### **II.2.2 Difracción de Rayos X**

Los diagramas de difracción de rayos X, se han obtenido en un difractómetro de polvo marca Bruker AXS modelo D8 Advance instalado en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. El equipo está acoplado a un sistema informático que permite el control del difractómetro, la adquisición y el posterior tratamiento de los datos. La radiación usada ha sido Cu K $\alpha$ , operando el tubo de rayos X a 40 KV y 40 mA. Los diagramas se registraron desde 13.88° a 145°, variando los parámetros de adquisición según los intervalos recogidos en la tabla II-4.

**Tabla II-4:** Condiciones de adquisición de los diagramas de difracción de rayos X.

<b>Intervalo 2<math>\theta</math></b>	<b>Tiempo de contaje (s)</b>	<b>Tamaño de paso (grados)</b>
13.88 – 18.5	7	0.05
18.5 – 65	5	0.03
65 – 105	7	0.05
105 – 145	9.5	0.07

### **II.2.3 Técnicas de Microscopía Electrónica**

#### **a) Microscopía HREM**

Para la adquisición de las imágenes HREM (High Resolution Electron Microscopy) se ha utilizado un microscopio JEOL JEM 2010F, con un voltaje de aceleración de 200 kV. El microscopio requiere la adaptación de una pieza polar con un coeficiente de aberración esférica de 0.5 mm, que permite una resolución estructural de 0.19 nm.

Para el estudio en el microscopio, las muestras son depositadas sobre una rejilla de cobre (grid) recubierta con una fina película de carbón agujereado. Para ello, el grid se sumergió en una suspensión de la muestra en n-hexano. Una vez evaporado el n-hexano, la muestra queda depositada sobre el grid en forma de partículas de tamaño del orden de las micras.

#### **b) Microscopía HAADF-STEM**

La técnica HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscopy) ha sido recientemente instalada y puesta en marcha en la unidad de Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. La adquisición de imágenes HAADF-STEM requiere la adaptación al microscopio JEOL JEM 2010F del detector HAADF.

En las imágenes obtenidas mediante la técnica HAADF-STEM los diferentes contrastes observados están relacionados con las diferencias de número atómico de los elementos presentes en la muestra, siendo los puntos más brillantes los del elemento más pesado. Un detector EDS (Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy) acoplado al microscopio, ha permitido realizar análisis químico de las muestras.

#### **II.2.4 Espectroscopía Raman**

Los espectros Raman fueron realizados en un instrumento cuya fuente de excitación es un láser de Ar con emisión a 514.5 nm. El sistema dispersor lo constituye un doble monocromador de la marca Jobin-Yvon, modelo U1000. Este monocromador tiene 1m de distancia focal y dispone de rendijas regulables a la entrada y salida, con las que se puede controlar la resolución final del espectro. El sistema detector es un sistema monocal contituido por un fotomultiplicador Hamamatsu, modelo R-943.

### **II.2.5 Técnicas de Análisis Térmico**

Las muestras se han estudiado mediante técnicas de Reducción/Descomposición Térmica Programada en flujo de distintos gases. El avance del proceso se monitorizó bien analizando los productos mediante un espectrómetro de masas, o bien registrando la variación de peso de la muestra mediante una termobalanza.

Como paso previo a la realización de las experiencias de análisis térmico, las muestras fueron sometidas a un pretratamiento de limpieza bajo una atmósfera oxidante ( $O_2(5\%)/He$ ). La finalidad de este pretratamiento es doble: por un lado, se pretende eliminar las impurezas retenidas en las muestras por su exposición a la atmósfera (fundamentalmente en forma de  $H_2O$  y  $CO_2$ ); por otra parte, el tratamiento de oxidación nos asegura un estado de oxidación reproducible y lo más elevado posible en las muestras de partida.

El pretratamiento consiste en calentar la muestra, a razón de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , en una corriente de  $O_2(5\%)/He$ , desde temperatura ambiente hasta  $500^\circ C$ . La muestra se mantiene una hora a esta temperatura y se enfría lentamente hasta  $125^\circ C$ , también en  $O_2(5\%)/He$ . Con el fin de evitar que quede oxígeno adsorbido sobre la superficie del óxido, la corriente gaseosa se conmuta a un gas inerte, típicamente He, se mantiene durante 10 minutos en flujo de He a  $125^\circ C$  y se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente. En todos los casos, el flujo de gas utilizado ha sido de  $60 \text{ cm}^3 \cdot min^{-1}$ . A este protocolo de oxidación, que se utiliza previamente a cualquier experimento de análisis térmico, salvo que específicamente se indique lo contrario, lo denominaremos a partir de ahora "pretratamiento estándar".

**a) Descomposición/Reducción Térmica Programada con análisis de los productos gaseosos mediante Espectrometría de Masas (DTP/RTP-EM)**

Este grupo de técnicas, de las que se ha hecho un amplio uso, permite realizar experimentos de DTP/RTP de las muestras analizando los productos gaseosos generados y/o consumidos mediante un Espectrómetro de Masas. En este tipo de experimentos, las muestras se someten a un programa lineal de calentamiento, al tiempo que circula a través del reactor un gas cuya naturaleza depende del tipo de experimento a realizar. En un experimento de DTP (Descomposición/desorción Térmica Programada) el calentamiento se realiza en flujo de gas inerte. En el caso de las experiencias de RTP (Reducción Térmica Programada), el gas utilizado es una especie reductora, típicamente  $H_2$ , aunque también se han realizado experiencias usando CO y  $CH_4$  como agente reductor.

Los experimentos se han realizado utilizando tres espectrómetros de masas distintos, aunque de características muy similares.

El primero de ellos consiste en un espectrómetro de masas de cuadrupolo VG, modelo Sensorlab 200D. Este espectrómetro se controla con un ordenador PC mediante el software Quasar 6.1, que permite el seguimiento simultáneo de hasta 15 señales masa/carga, además de la temperatura del reactor. El equipo está provisto de fuente de ionización abierta, analizador de triple filtro y dos detectores: uno de ellos de copa de Faraday (el utilizado para el registro de los experimentos); el otro, un multiplicador de electrones secundarios. La entrada de los gases a analizar al espectrómetro se realiza mediante un capilar calefactado de cuarzo, de 0.5 mm de diámetro y 1.8 metros de longitud. Para el control de la temperatura se ha utilizado un programador de temperatura Minicor, modelo ND-41, de Desin Instruments S.A., acoplado a un termopar de chromel-alumel.

El segundo dispositivo es también un espectrómetro de masas de cuadrupolo, en este caso de Pfeiffer Vacuum Balzers, modelo QMS 200. Este espectrómetro se controla a través de un ordenador PC mediante el software Quadstar 422, que permite el seguimiento simultáneo de hasta 62 señales masa/carga, además de la temperatura del reactor. Al igual que el equipo anterior, el dispositivo consta de fuente de ionización abierta y analizador de triple filtro. Este espectrómetro está equipado con un único detector de copa de Faraday. Los gases se introducen en el espectrómetro mediante un capilar calefactado de acero, de 0.15 mm de diámetro y 1 metro de longitud. Para el control de la temperatura se ha utilizado un programador de temperatura Microcor, modelo M4, de Desin Instruments S.A., acoplado a un termopar de cromel-alumel. Este dispositivo experimental, ha sido montado y puesto a punto durante la realización de la presente Tesis.

El tercer dispositivo es un espectrómetro de masas de cuadrupolo de la marca FISIONS INSTRUMENTS, modelo GASLAB 300. Dicho equipo esta provisto de una fuente de ionización cerrada, analizador de triple filtro, y dos detectores, uno de ellos de copa de Faraday y el otro, un multiplicador de electrones secundarios. El sistema de entrada al espectrómetro se realiza mediante un capilar calefactado de cuarzo, de 0.5 milímetros de diámetro y 1.8 metros de longitud. El sistema electrónico está controlado por medio de ordenadores PC, utilizando el software Thermo ONIX, siendo capaz de monitorizar simultáneamente hasta 15 relaciones m/c, además de la temperatura del reactor. Esta última se controló mediante un programador de temperatura Minicor 42, de Desin Instruments S.A., acoplado a un termopar de tipo K.

Los estudios de DTP-EM y RTP-EM se realizaron empleando las siguientes condiciones experimentales:

- Flujo del gas de arrastre:  $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$



- Velocidad de calentamiento:  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Cantidad de muestra: 200 mg

Para la obtención de datos cuantitativos, los sistemas fueron periódicamente calibrados con muestras de comportamiento conocido.

### **b) Análisis Termogravimétrico**

En el caso de los experimentos de análisis termogravimétrico, las muestras también son sometidas a un programa de calentamiento bajo un flujo de gas. En este caso, lo que se registra es el cambio de peso que experimenta la muestra asociado a los procesos de desorción, descomposición, reducción u oxidación. Así, dependiendo de la naturaleza del gas tenemos las técnicas de DTP-ATG y RTP-ATG. También en este caso es posible hacer uso de la técnica de OTP-ATG (Oxidación térmica Programada) cuando se calienta el sólido en flujo de un gas oxidante, típicamente el  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ . La técnica de OTP utilizando espectrometría de masas no produce registros de suficiente calidad para ser usados en nuestros estudios ya que se están analizando pequeños consumos de  $\text{O}_2$  sobre la elevada señal de fondo que proporciona el flujo de  $\text{O}_2$  utilizado. Para este tipo de estudios de análisis térmico, el empleo de la termobalanza ha constituido una alternativa imprescindible, ya que usando una termobalanza podemos estudiar los cambios de peso asociados al consumo o a la salida de oxígeno de la muestra con suficiente precisión, en lugar de cambios de composición de la corriente gaseosa.

Los experimentos de análisis termogravimétrico se han realizado en una termobalanza modelo SDT Q600. La termobalanza está controlada por medio de un ordenador PC, utilizando el Software Q Series Explorer que permite el registro de las temperaturas y las pérdidas de peso. La muestra se introduce en pocillos de alúmina de  $90\mu\text{l}$  o bien en pocillos de platino de  $110\mu\text{l}$ . La temperatura, que se incrementó en la mayoría de los casos a

razón de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , se registró mediante un termopar de platino-13% de rodio. La temperatura máxima alcanzada puede ser de  $1500^{\circ}\text{C}$ , aunque en el caso de usar pocillos de platino no se deben superar los  $1300^{\circ}\text{C}$  para evitar su reacción en estado sólido con el termopar, ya que ambos están en contacto. Cuando sobre la muestra se desee hacer pasar un gas reactivo que pueda alterar las partes sensibles de la termobalanza, se puede hacer pasar un gas inerte de protección, que llamamos gas de arrastre, sobre dichas zonas de la termobalanza, mientras que sobre la muestra se hace circular el gas reactivo deseado.

El dispositivo experimental asociado a la termobalanza ha sido montado y puesto a punto durante la realización de la presente Tesis. Además, por motivos de seguridad a la termobalanza se le acopló un sistema de vacío constituido por una bomba de membrana con el objetivo de hacer vacío en la termobalanza previo a la entrada de  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ .

Esta termobalanza dispone de dos brazos, en uno de ellos se coloca la muestra y en el otro brazo se sitúa un material de referencia, que suele ser una alúmina estabilizada. Esto permite minimizar los efectos asociados a la diferente flotación de la muestra en función de los cambios de densidad del gas asociados al calentamiento.

Las condiciones experimentales empleadas en los estudios realizados utilizando la termobalanza han sido:

- Flujo del gas: gas de arrastre entre  $40\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  y  $200\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  y gas reactivo  $60\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Velocidad de calentamiento:  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Cantidad de muestra: aproximadamente 100 mg, dependiendo de la densidad aparente de la muestra

## **II.2.6 Técnicas de Adsorción Volumétrica**

### **a) Adsorción Volumétrica de Hidrógeno y Oxígeno**

Las medidas de adsorción volumétrica de hidrógeno se han realizado en dos sistemas diferentes: un sistema de alto vacío manual y un analizador automático comercial. Los mismos sistemas fueron utilizados para las medidas de adsorción volumétrica de oxígeno, mediante las cuales se determinó la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los óxidos de Ce/Zr.

El sistema de alto vacío metálico manual consta de una bomba rotativa E2M5 de Edwards ( $5.6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) como etapa previa a una bomba turbomolecular, modelo TURBOBAC 50 con un controlador TURBOTRONIK NT 10 de Leybold, que permite alcanzar un vacío en torno a  $10^{-7}$  Torr en el sistema. Para medir la calidad del vacío se utilizó un detector de cátodo frío controlado por una unidad Inficon CC3, mientras que para medir la presión en la precámara durante el registro de las isothermas, utilizamos un manómetro de capacitancia MKS Baratron, modelo 220 BHS. El sistema cuenta con una zona para el almacenamiento de los gases utilizados en las medidas, y la posibilidad de realizar tratamientos in situ en flujo de gas o bajo vacío en la misma cámara donde más tarde se realizarían las medidas de adsorción. De esta forma se evita el contacto de la muestra con el aire entre las etapas de tratamiento y la posterior experiencia de adsorción. Para los tratamientos térmicos se ha utilizado un horno eléctrico tubular y un programador de temperatura Minicor, modelo ND-42, de Desin Instruments.

El analizador automático, de la compañía Micromeritics modelo ASAP 2020, está controlado por un PC mediante el software 2020C suministrado por el fabricante. El equipo consta de dos sistemas de alto vacío independientes, constituidos por una bomba de membrana y una bomba turbomolecular, respectivamente, que permiten, de manera simultánea, preparar y analizar muestras sin ningún riesgo de contaminación. La presión

es medida mediante tres transductores en el intervalo de 0 - 950 Torr, siendo la precisión de:

Rango de 1000 Torr  $\pm$  0.15 %

Rango de 10 Torr  $\pm$  0.15 %

Rango de 1 Torr  $\pm$  0.12 %

El sistema permite la conexión de 12 líneas independientes de gases, las cuales son seleccionables de forma automática de acuerdo con las condiciones fijadas en las etapas de pretratamiento y análisis de la muestra. Adicionalmente, el dispositivo experimental esta dotado de un horno y un sistema de control de temperatura que permite realizar tratamientos térmicos a la muestra en flujo de gases o bajo alto vacío; en el intervalo de temperaturas de 50 a 1100°C, y a velocidades de calentamiento entre 1 y 20°C·min<sup>-1</sup> con una precisión de  $\pm$  5°C.

#### **b) Adsorción Volumétrica de Nitrógeno a -196°C**

La caracterización textural de las muestras se ha realizado utilizando la técnica de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). El análisis de las isotermas de adsorción permite determinar el área superficial específica aplicando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), la forma y distribución de tamaño de poros, y el volumen de microporos, entre otros parámetros.

Las medidas de adsorción de N<sub>2</sub> se han llevado a cabo utilizando los sistemas descritos en el apartado anterior, tanto el sistema de alto vacío manual como el analizador automático marca Micromeritis.

La metodología empleada en las experiencias de fisisorción de N<sub>2</sub> usando el sistema de vacío metálico manual ha sido la siguiente:

1. Pretratamiento de la muestra. En todos los casos, se realizó una evacuación a 150°C ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), temperatura que se mantuvo durante 30 minutos.
2. Medida del volumen de la cámara con He. Tras su pretratamiento, se sumergió el reactor con la muestra en un vaso Dewar lleno de nitrógeno líquido hasta un nivel que se mantuvo constante durante el resto del experimento. A continuación, se introdujeron presiones de He entre 70 y 150 Torr, para calibrar el volumen aparente de la cámara. Esta medida se realizó por triplicado alcanzándose alto vacío entre una medida y la siguiente.
3. Medida de la isoterma de fisisorción de N<sub>2</sub>. Tras la medida anterior y después de hacer vacío, se sometió la muestra a presiones aditivas de aproximadamente 30 Torr de N<sub>2</sub> en el intervalo comprendido entre 50 y 300 Torr, y se determina cada presión de equilibrio a los 5 minutos.

La cantidad de muestra utilizada en cada experiencia fue del orden de 0.2 g.

Cuando las medidas de adsorción de N<sub>2</sub> se llevaron a cabo utilizando el analizador automático Micromeritics ASAP 2020, también se usaron aproximadamente 0.2 g de muestra. Antes de iniciar el análisis, la muestra se evacua a vacío a 200°C durante dos horas. Se registraron aproximadamente 30 puntos de equilibrio en el intervalo de 10 a 760 Torr (Adsorción), y 25 en el intervalo 760-100 Torr (Desorción). El análisis de los datos se realizó con el software distribuido con el equipo.

### **II.2.7 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier**

Para la obtención de los Espectros Infrarrojos de Transformada de Fourier, se ha utilizado un espectrofotómetro Bruker, modelo VERTEX 70,

dotado de un detector de tipo DLaTGS. Dicho equipo es capaz de alcanzar una resolución máxima de  $2\text{ cm}^{-1}$  dentro del rango entre  $12000$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ . Tanto el control del aparato como el tratamiento de los datos se llevo a cabo por medio de un ordenador PC y el software OPUS. Se han registrado los espectros con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en el rango entre  $4000$  y  $400\text{cm}^{-1}$ , acumulándose 100 barridos con el fin de mejorar la relación señal/ruido.

Con este equipo se realizaron tanto los espectros de rutina de los óxidos mixtos y los catalizadores como los estudios de adsorción de hidrógeno y deuterio sobre óxidos mixtos de Ce/Zr. En el primer caso, las muestras se prepararon en forma de pastilla en matriz de KBr. En el segundo caso, se prepararon las pastillas autosoportadas de los óxidos y se utilizó un dispositivo donde se realizan los experimentos en atmósfera controlada dentro de una celda de cuarzo con ventanas de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), transparentes en el rango de  $4000$  a unos  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Esta celda permite calentar la muestra a vacío o bajo distintas atmósferas, tanto en condiciones estáticas como en flujo. El espectro se registra en la misma celda, después de enfriar la muestra, desplazando la pastilla a la zona dotada de ventanas de  $\text{CaF}_2$ . De esta forma, se evita el paso de las muestras por el aire después de cada tratamiento.

### **II.2.8 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X y Espectroscopía de Dispersión de Iones**

Se realizaron medidas de análisis de superficie utilizando las técnicas de Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) y de Espectroscopía de Dispersión de Iones (ISS, Ion Scattering Spectroscopy). Para la realización de los espectros se utilizó un espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD con capacidad multitécnica (XPS, ISS y AES, Auger Electron Spectroscopy), recientemente instalado en los laboratorios del Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT)

de la Universidad de Cádiz. El espectrómetro cuenta con un sistema de vacío equipado con una bomba turbomolecular (250 L/s) y una bomba iónica (220 L/s), lo que permite alcanzar un vacío de  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr. Dispone de una cámara de análisis de acero inoxidable con un recubrimiento apantallante doble de mu-metal, de un analizador semiesférico ( $180^\circ$ ) de 165 mm de radio medio, y de un detector de electrones (e iones) basado en un sistema multiplicador de electrones MCP (Multi Channel Plate) y un detector "delay-line" (DLD) recientemente desarrollado por Kratos. Dicho sistema DLD permite trabajar con hasta 128 canales de detección en modo espectroscopía. El sistema de neutralización de cargas se basa en una fuente coaxial de electrones de baja energía acoplado a un sistema de lentes magnéticas de transferencia.

Los espectros de XPS se realizaron utilizando una fuente monocromática de rayos X con un ánodo de Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV). El monocromador es de tipo círculo de Rowland de 500 mm, tiene una potencia de 450W, y proporciona un spot fijo de 1x2 mm. La resolución que proporciona es  $< 0.48$  eV (FWHM Ag 3d $_{5/2}$ ). Para la adquisición de los espectros XPS se trabajó con una potencia de los rayos X de 60W (muestras que contenían Pr) o de 225 W (óxidos de Ce/Zr). El analizador de electrones se operó en modo de energía constante (Constant Energy Analyser, CAE) con una energía de paso (PE, Pass Energy) de 20 eV para los espectros de alta resolución. Durante los experimentos, la presión de trabajo en la cámara de análisis era inferior a  $5 \cdot 10^{-9}$  Torr. Dado que todas las muestras eran aislantes, era obligado el uso del sistema de neutralización de cargas, lo que produce un desplazamiento en la escala de energía. Como patrón interno para corregir la posición de los picos de fotoemisión, se utilizó el pico de mayor energía de ligadura (BE, Binding Energy) del espectro del Ce 3d: pico u''' a 917.0 eV [68].

Los espectros ISS se registraron usando un haz de iones  $\text{Ar}^+$  de 1 keV de energía, generados mediante la fuente de iones Minibeam I de Kratos, la cual permite obtener haces de iones de energías entre 1 y 5 keV, y diámetros entre 125  $\mu\text{m}$  y varios milímetros. Durante los experimentos, la presión en la cámara de análisis fue del orden de  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr. El analizador se operó en modo CAE, con una energía de paso de 320 eV. El ángulo de dispersión del dispositivo experimental,  $\theta$ , está fijado en  $135^\circ$ , de manera que la relación entre la masa del átomo analizado y su energía quedaría como:

$$E = 1.6 \cdot 10^6 \cdot \left[ \frac{-\frac{\sqrt{2}}{2} \pm \left( \frac{M}{40} - \frac{1}{2} \right)^{1/2}}{40 + M} \right]^2 \quad \text{Ecuación II-1}$$



**III CARACTERIZACIÓN DE LOS  
ÓXIDOS Y DE LOS  
CATALIZADORES**



## **III.1.**

### **Introducción**

---

Según se señalaba en la introducción de esta Memoria, el empleo del óxido de cerio en catálisis está justificado por una serie de interesantes propiedades, tanto químicas como estructurales [69-74]. Entre ellas, su capacidad como sistema de almacenamiento de oxígeno [75,76] probablemente sea el aspecto clave para su empleo como material catalítico. Cuando actúa como sistema de intercambio de oxígeno, el dióxido de cerio cede e incorpora oxígeno según la reacción reversible  $\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{CeO}_{2-x} + \frac{x}{2} \text{O}_2$ . Esta propiedad se relaciona con el hecho de ser el  $\text{Ce}^{4+}$  un catión reducible y con su estructura cristalina, cúbica tipo fluorita, que cual permite una buena movilidad iónica [77-79], y es capaz de

soportar un alto número de vacantes aniónicas, sin alterar sustancialmente la estructura. Tanto la formación de iones  $Ce^{3+}$ , que implica un aumento en el parámetro de red [80], como el aumento de vacantes aniónicas [79], podrían contribuir a facilitar el transporte de oxígeno en el óxido de cerio, contribuyendo a su reducibilidad. El  $CeO_2$  sin embargo, plantea una serie de problemas como son los fenómenos de sinterización de la superficie, especialmente frente a tratamientos en atmósfera reductora [81], que hace que disminuya en gran medida la capacidad de intercambio de oxígeno que tiene el óxido a baja temperatura.

En la década de los 90 el óxido de cerio se sustituyó por óxidos mixtos de cerio y circonio [10], de estructura muy relacionada con la estructura tipo fluorita del cerio. La razón original para este cambio radicaba en el mejor comportamiento textural de los óxidos de cerio/circonio [11,12], aunque más tarde se comprobó que la mejor reducibilidad de estos materiales podría mejorar la efectividad del intercambio de oxígeno con el medio [13-16].

Otros óxidos mixtos estudiados en la bibliografía son los óxidos mixtos de cerio y praseodimio [82-93]. El estudio de las propiedades redox de estos sistemas presenta una especial complejidad debido a la coexistencia de dos iones que pueden presentar distinto estado de oxidación ( $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  y  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$ ). La presencia de Pr, a la vez que confiere a este sistema propiedades especiales [82,92], dificulta extraordinariamente los estudios de reducibilidad, en especial, el cálculo del porcentaje de reducción de cada uno de los componentes por separado, cerio o praseodimio. Se han constatado las buenas propiedades texturales de estos óxidos [94], que aunque no son tan buenas como la de los óxidos de cerio y circonio, sí mejoran sensiblemente al óxido de cerio puro. Las propiedades redox de estos óxidos son además mejores que las de otros óxidos mixtos estudiados [84,89], especialmente en atmósferas poco reductoras. A este respecto, se

observa en estos óxidos una escasa dependencia de la reducibilidad con la superficie de la muestra, además de una extrema rapidez de respuesta en el intercambio de oxígeno con el medio, incluso frente a pequeños cambios en las condiciones ambientales. Esto hace de los óxidos mixtos de Ce/Pr sistemas con muy buenas propiedades para cualquier tipo de reacción que implique intercambio de oxígeno con el medio.

Dado que, por una parte, los óxidos de Ce/Pr poseen mejores propiedades redox que el CeO<sub>2</sub>, fundamentalmente a baja temperatura, y por otra, los óxidos de Ce/Zr poseen un mejor comportamiento textural que el CeO<sub>2</sub>, parece lógica la ampliación de estos estudios a sistemas ternarios Ce/Pr/Zr. Cabría esperar que estos óxidos, más complejos y muy escasamente investigados hasta ahora, reunieran las virtudes características de los sistemas de referencia, Ce/Zr y Ce/Pr. El objetivo principal de este capítulo ha sido realizar un estudio comparativo de las propiedades redox de los óxidos de Ce/Pr, Ce/Zr y Ce/Pr/Zr.

Los resultados obtenidos se han estructurado en dos bloques. El primero de dichos apartados (III.2) recoge una caracterización básica de los óxidos mixtos, con estudios de composición química, estructura cristalográfica y determinación de la superficie, estudios de dispersión metálica mediante quimisorción de H<sub>2</sub>, así como estudios de quimisorción de H<sub>2</sub> sobre los óxidos en ausencia de rodio. Esta caracterización básica es importante de cara a justificar posteriormente el comportamiento de estos óxidos.

El segundo de los apartados de este capítulo (III.3) se dedica al estudio de las propiedades redox de los óxidos, mediante técnicas de análisis térmico como la reducción térmica programada (RTP), la desorción térmica programada (DTP) y la oxidación térmica programada (OTP). Además, se determina la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

bajo varias atmósferas y en un amplio rango de temperaturas. Por último, se investigan diversos aspectos cinéticos del intercambio de oxígeno.

## **III.2.**

### **Caracterización Básica**

---

#### **III.2.1 Composición química (ICP)**

La composición química de los óxidos y la carga de rodio de los catalizadores ha sido estudiada mediante espectroscopía ICP. De este modo hemos verificado la composición nominal de los óxidos suministrados por la empresa Grace y hemos confirmado la carga metálica de los catalizadores que hemos preparado a partir de los óxidos. Los resultados de los análisis realizados se recogen en las tablas III-1 y III-2.

**Tabla III-1:** Composición molar de los distintos óxidos mixtos

Muestra	Composición nominal	Composición dada por Grace (% molar)	Composición ICP (% molar)
CZ-AS	$Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$	62.3%Ce	63.3%Ce 36.7%Zr
CZ-BS		37.8%Zr	64.0%Ce 36.0%Zr
CP-AS	$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_x$	81.0%Ce	76.5%Ce 23.5%Pr
CP-BS		19.0%Pr	
CPZ-AS	$Ce_{0.5}Zr_{0.38}Pr_{0.12}O_x$	50.8%Ce	48.7%Ce 35.4%Zr
CPZ-BS		36.5%Zr 12.7%Pr	15.9%Pr

Como podemos ver en la tabla, hay una buena coincidencia entre la composición nominal de los óxidos mixtos y la determinada mediante ICP. Con respecto a los catalizadores, los resultados de los análisis por ICP también se ajustan bastante bien a las composiciones nominales.

**Tabla III-2:** Carga metálica determinada por ICP de los catalizadores preparados.

Catalizador	% Rh (P/P) (nominal)	% Rh (P/P) (ICP)
Rh/CP-AS	1.02	1.13
Rh/CP-BS	0.94	1.04
Rh/CPZ-AS	1.00	1.15
Rh/CPZ-BS	0.97	1.17

### III.2.2 Estructura cristalina

La estructura cristalina de los óxidos mixtos CZ-BS, CP-BS, CPZ-BS y de los catalizadores Rh/CP-BS y Rh/CPZ-BS se ha estudiado mediante difracción de rayos X. Este estudio persigue fundamentalmente dos objetivos: llevar a cabo una caracterización estructural básica de las

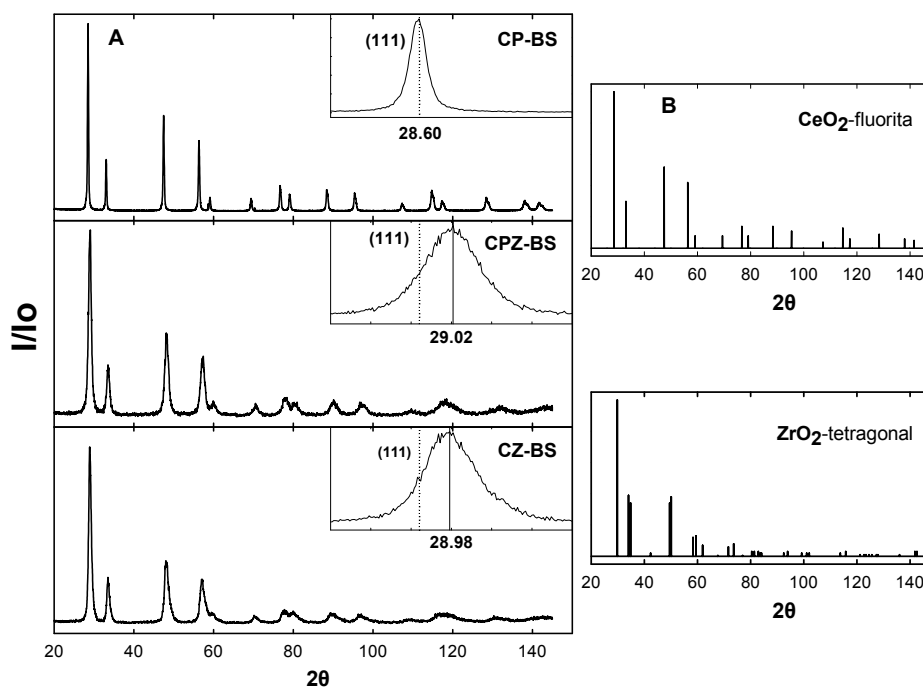


muestras, y detectar la existencia de posibles fenómenos de segregación de fases.

El óxido de cerio puro presenta una estructura cúbica tipo fluorita. Esta estructura podría describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de cationes donde los aniones óxido ocupan la totalidad de los huecos tetraédricos. El  $\text{Ce}^{4+}$  es un catión reducible, así que tanto la formación de  $\text{Ce}^{3+}$ , que implica una distorsión en la estructura por aumento del parámetro de red, como la creación de vacantes aniónicas, podrían facilitar el transporte de oxígeno en el óxido de cerio parcialmente reducido. Son las propiedades de conducción iónica las que hacen que nuestro interés se haya centrado en el uso de óxidos mixtos con estructura basada en la fluorita. Cabría esperar que el óxido mixto de cerio y praseodimio,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ , conservara una estructura análoga a la estructura fluorita del  $\text{CeO}_2$ , ya que por un lado el radio iónico del  $\text{Pr}^{4+}$  es parecido al del  $\text{Ce}^{4+}$  (tabla III-3), y por otro lado el óxido de praseodimio puro,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  presenta también una estructura cúbica tipo fluorita, con vacantes aniónicas en la red. Por otra parte, aunque a temperatura ambiente la fase más estable del óxido de circonio puro es monoclinica, la adición de pequeñas cantidades de cerio estabiliza la fase tetragonal, observándose la estructura cúbica tipo fluorita cuando la cantidad de cerio es suficientemente elevada [95]. Cabe esperar, por tanto, que los óxidos mixtos CZ y CPZ presenten o bien una estructura tipo fluorita, o bien una estructura de tipo tetragonal.

**Tabla III-3:** Radios iónicos de Shannon de los cationes de interés.

Catión	Radio (nm)
Ce <sup>4+</sup>	0.097
Ce <sup>3+</sup>	0.1143
Pr <sup>4+</sup>	0.096
Pr <sup>3+</sup>	0.1126
Zr <sup>4+</sup>	0.084



**Figura III-1:** (A) Diagramas de difracción de rayos X de los óxidos CP, CPZ y CZ. (B) Diagramas de DRX para las estructuras tipo fluorita del CeO<sub>2</sub> y tetragonal del ZrO<sub>2</sub>, obtenidos a partir de las correspondientes fichas JCPDS.

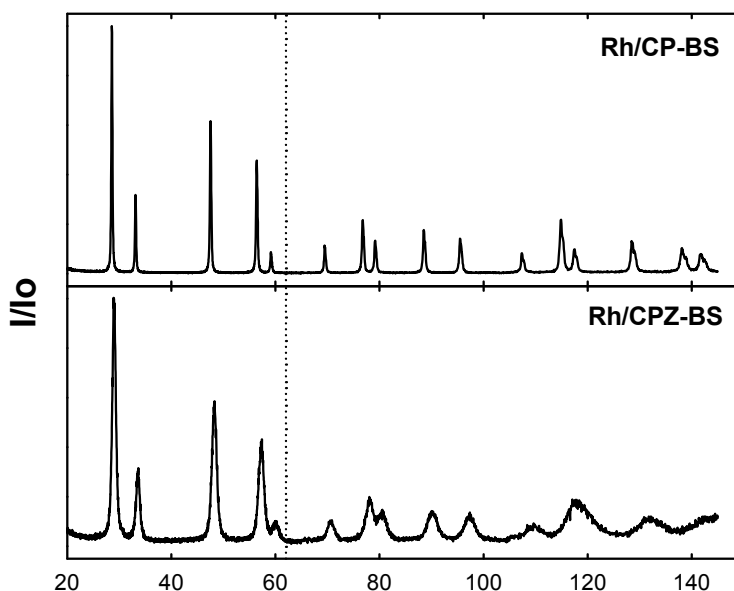
En la figura III-1 se representan los diagramas de DRX correspondientes a los óxidos mixtos CZ-BS, CPZ-BS y CP-BS. Se incluyen igualmente, a modo de referencia, los datos contenidos en la ficha JCPDS de la estructura tipo fluorita del dióxido de cerio, y del óxido de circonio tetragonal. Podemos observar en esta figura, por comparación con la ficha JCPDS del CeO<sub>2</sub>, que la estructura que presentan los tres óxidos mixtos estudiados, como cabría esperar, es de tipo fluorita. Puede además

observarse en los diagramas de los óxidos mixtos CZ-BS y CPZ-BS un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores con respecto al diagrama correspondiente al  $\text{CeO}_2$ , poniendo de manifiesto una contracción en el tamaño de la celda unidad. Esto es debido al menor tamaño del catión  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084 nm) respecto al  $\text{Ce}^{4+}$  (0.097 nm). En la tabla III-4 se recogen los valores del parámetro de red, calculados a partir del pico más intenso de cada uno de los diagramas de DRX, suponiendo que dicha señal corresponde al plano (111) de la estructura fluorita. Para el óxido CP la celda unidad es ligeramente mayor que la del  $\text{CeO}_2$ , ya que si bien el radio del catión  $\text{Ce}^{4+}$  es parecido al del  $\text{Pr}^{4+}$  (0.096 nm), en el óxido CP parte del praseodimio se encuentra como  $\text{Pr}^{3+}$  [91,92,96], siendo el tamaño del  $\text{Pr}^{3+}$  (0.1126 nm) mayor al del  $\text{Pr}^{4+}$ . La diferencia de tamaños con respecto al  $\text{CeO}_2$  no es muy acusada porque es probable que parte del praseodimio en forma de  $\text{Pr}^{3+}$  se encuentre localizado en la superficie del óxido. En el caso del óxido CZ, el análisis de la señal correspondiente al plano (111) indica que está realmente formada por dos señales, una correspondería a una fase mayoritaria, rica en Ce, con un parámetro de red de 5.346 nm. La segunda fase, minoritaria, sería a su vez rica en Zr, con un parámetro de red de 5.251 nm. El óxido CPZ, con un parámetro de red de 5.336 nm, estaría entre la fase mayoritaria y minoritaria del óxido CZ, más cerca de la mayoritaria debido a la presencia de  $\text{Pr}^{3+}$  [97,98].

**Tabla III-4:** Parámetros de red de los distintos óxidos mixtos estudiados. Se incluye el parámetro de red del  $\text{CeO}_2$ .

Muestra	Fórmula	$a_0$ (nm)
$\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2$	5.411
CP-BS	$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_x$	5.412
CPZ-BS	$\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.12}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_x$	5.336
CZ-BS	$\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$	5.346
		5.251

Los diagramas de DRX correspondientes a los catalizadores Rh/CP-BS y Rh/CPZ-BS, figura III-2, son muy similares a los obtenidos para los soportes a partir de los cuales se prepararon. Estos diagramas además, no presentan evidencias de fases conteniendo Rh, lo que es indicativo de una buena dispersión de la fase metálica.



**Figura III-2:** Diagramas de DRX de los catalizadores Rh/CP-BS y Rh/CPZ-BS. La línea de puntos marca la posición de la principal reflexión correspondiente al  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ortorrómbico.

La información contenida en los diagramas de DRX se ha utilizado igualmente para detectar posibles fenómenos de segregación de fases en estos materiales. Para el óxido mixto de cerio y praseodimio,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-y}$ , según la bibliografía [90,93,99] es posible tener una solución sólida para  $0 \leq x \leq 0.7$ . La posible segregación de fases podría detectarse, al igual que se hizo con CZ, por la asimetría del pico (111) de la estructura fluorita. En el caso del óxido mixto estudiado en esta Memoria, para el cual  $x$  tiene un valor de 0.2, el pico (111) de la fluorita es totalmente simétrico, por lo que podemos concluir que no presenta fenómenos apreciables de segregación de fases. Los óxidos mixtos que contienen circonio, CPZ y CZ, presentan picos

de difracción más anchos que los correspondientes al óxido CP. Este hecho puede deberse a que en CPZ y CZ los cristales presenten un menor tamaño que en CP, pero también es explicable por un posible desdoblamiento de los picos de difracción. Este posible desdoblamiento podría tener origen en dos causas principalmente. En primer lugar cabría pensar que se ha producido segregación en al menos dos fases con parámetros de red diferentes. Otra causa podría ser la tetragonalización de la estructura tipo fluorita, lo cual produciría desdoblamiento de los picos correspondientes a ciertos planos cristalinos de la estructura cúbica original. En el caso del óxido mixto de cerio y circonio, el pico de difracción correspondiente al plano (111) presenta una leve asimetría, lo que es indicativo del fenómeno de segregación de fases al que nos hemos referido anteriormente. Esto es coherente con la bibliografía, según la cual [100], los óxidos mixtos de composición  $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ , igual a los que aquí han sido objeto de estudio, pueden presentar fenómenos de segregación de fases. Por el contrario, en el óxido mixto de cerio, circonio y praseodimio,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.12}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_{2-x}$ , para el cual también se podrían esperar, según la bibliografía [100] fenómenos de segregación, el pico de difracción correspondiente al plano (111) no presenta asimetría apreciable. Según la bibliografía [101-104], la presencia de cationes trivalentes en la red de óxidos mixtos de cerio y circonio podría estabilizar la estructura cúbica, inhibiendo los fenómenos de segregación de fases. En este caso, este efecto podría estar producido por la presencia de cationes  $\text{Pr}^{3+}$  en la estructura.

En definitiva, los óxidos mixtos y los catalizadores de rodio soportado presentan una estructura cúbica tipo fluorita, habiéndose detectado segregación de fases tan sólo en el óxido de Ce/Zr.

### III.2.3 Caracterización textural y evolución de la superficie

La caracterización textural de las muestras se ha llevado a cabo mediante la realización de experimentos de fisisorción volumétrica de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ . Como paso previo a la medida de la superficie, las muestras se evacuan a  $200^\circ C$  durante 2 horas para eliminar las especies adsorbidas sobre su superficie. Para la determinación de las correspondientes superficies específicas se aplicó el método BET, mientras que el estudio de la porosidad se llevó a cabo mediante la aplicación del método t de *de Boer* y del método de Pierce. Los valores de superficie específica obtenidos para los óxidos de partida aparecen en la tabla III-5.

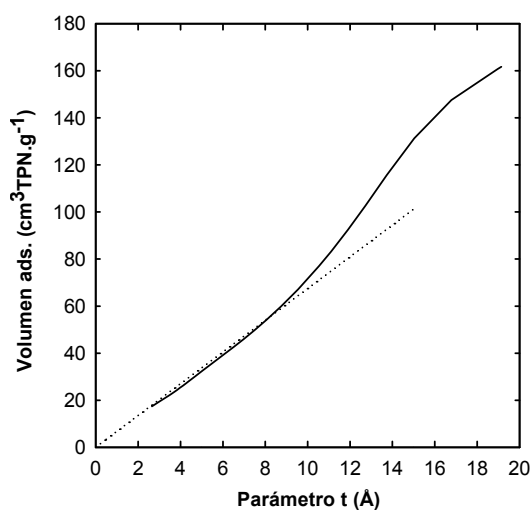
**Tabla III-5:** Superficies específicas de los óxidos mixtos de alta superficie (AS) y de baja superficie (BS).

Muestra	AS	BS
CZ	67	19
CP	72	11
CPZ	102	29

Después de calcinar al aire, según el procedimiento descrito en II.1.a para estabilizar la textura y obtener los óxidos de tipo BS, se produce una importante disminución de la superficie, donde el óxido CP pierde un 85% de la superficie inicial, mientras que CZ y CPZ pierden alrededor del 72% de la superficie inicial. Según esto, los óxidos mixtos que contienen circonio en su composición, CPZ y CZ, son los que pierden menos superficie después del tratamiento de calcinación al aire [42,105].

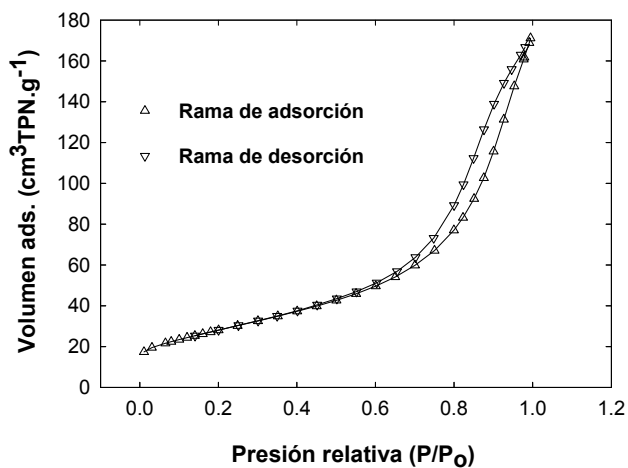
La aplicación del método t nos ha permitido descartar la presencia de microporos en las muestras, por lo que la superficie medida por fisisorción de  $N_2$  es una superficie útil para catálisis. Un ejemplo ilustrativo del aspecto que presenta para estos óxidos la representación del volumen de  $N_2$  fisisorbido frente al parámetro t puede verse en la figura III-3. El

corde con el origen, significa que no hay microporosidad, mientras que la desviación de la recta a valores de  $t$  intermedios indica que la muestra contiene mesoporos.



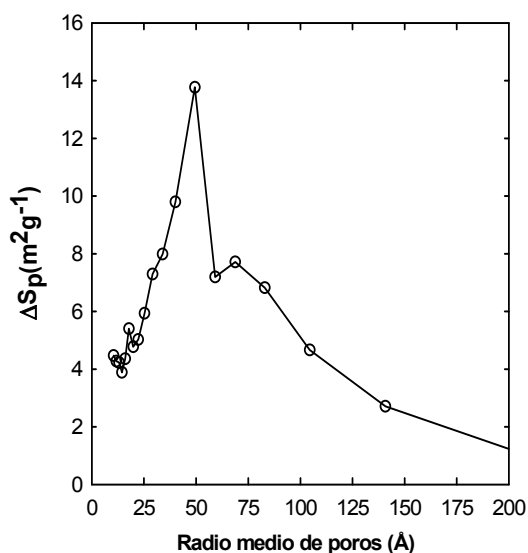
**Figura III-3:** Representación del volumen de N<sub>2</sub> fisisorbido a -196°C frente al parámetro  $t$  para el óxido mixto CPZ-AS.

La existencia de mesoporos en las muestras conlleva la aparición de ciclos de histéresis en las isothermas de fisisorción. Un ejemplo del aspecto de los ciclos de histéresis puede observarse en la figura III-4, donde se representa la isoterma de adsorción volumétrica de N<sub>2</sub> correspondiente al óxido CPZ-AS.



**Figura III-4:** Isotherma de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77K, correspondiente al óxido mixto CPZ-AS.

Además, la aplicación del método de Pierce para la obtención de las curvas de distribución de tamaño de poros confirma de nuevo la ausencia de microporosidad, obteniéndose para todos los óxidos objeto de estudio una distribución de tamaño de poros dentro del rango de los mesoporos. A modo de ejemplo, en la figura III-5 se representa la distribución de poros para el óxido mixto CPZ-AS según el método de Pierce, donde el máximo de la distribución de tamaño de poros se encuentra en el orden de 50 Å.



**Figura III-5:** Representación de la distribución de tamaño de poros del óxido mixto CPZ-AS, según el método de Pierce.

Los valores de los máximos de las curvas de distribución de tamaño de poros de cada uno de los óxidos estudiados se recogen en la tabla III-6.

**Tabla III-6:** Posiciones de los máximos de las curvas de distribución de tamaño de poros.

Óxido	Radio (Å)
CP-AS	45
CPZ-AS	50
CZ-AS	64
CP-BS	150
CPZ-BS	110
CZ-BS	145



Las superficies específicas de los catalizadores de rodio soportado, como puede verse en la tabla III-7, son muy parecidas a las de los óxidos de partida.

**Tabla III-7:** Superficie específica de los catalizadores de alta superficie (AS) y de baja superficie (BS).

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
	AS	BS
Rh/CP	74	16
Rh/CPZ	105	34

Los estudios de evolución térmica de la superficie de los óxidos y de los catalizadores se realizaron en atmósfera reductora, manteniendo las muestras en flujo de  $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2(5\%)/\text{He}$  mientras se calienta hasta cada una de las temperaturas seleccionadas. Después de reducir la muestra durante 1 hora a la temperatura seleccionada, se evacua 1 hora más en flujo de gas inerte a la misma temperatura a la que se le ha aplicado el tratamiento de reducción, excepto cuando la reducción se realiza a temperatura inferior a  $500^\circ\text{C}$ , en cuyo caso la evacuación en flujo de He se realiza a  $500^\circ\text{C}$ . El tratamiento de evacuación evita así la posible retención de  $\text{H}_2$  adsorbido en las muestras [106]. A continuación la muestra se enfría en corriente de gas inerte hasta la temperatura del  $\text{N}_2$  líquido y se realiza el correspondiente experimento de adsorción volumétrica de  $\text{N}_2$ . Se ha realizado un estudio paralelo de la evolución de la superficie de las muestras AS en atmósfera de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ , aunque cabe esperar que la sinterización sea menos significativa en atmósfera oxidante que reductora. Los resultados bajo atmósfera reductora para las muestras AS y BS se encuentran recogidos en las tablas III-8 y III-9, respectivamente, mientras que el estudio en atmósfera oxidante está recogido en la tabla III-10. Según se desprende de la observación de estas tablas, todas las muestras empleadas

tienen una buena estabilidad superficial frente a tratamientos químico-térmicos, siendo los óxidos que contienen circonio en su composición los que pierden menos superficie con los tratamientos aplicados. Se comprueba también, como se preveía, que el área superficial de las muestras AS son mucho menos sensibles a los tratamientos térmicos en atmósfera oxidante que en atmósfera reductora. También es digno de destacarse que las superficies de las muestras BS, que fueron preparadas mediante un tratamiento térmico en atmósfera oxidante durante un tiempo prolongado, son muy estables en atmósfera reductora.

**Tabla III-8:** Evolución de la superficie ( $m^2/g$ ) de los sistemas de alta superficie que se indican, con los distintos tratamientos de reducción en  $H_2(5\%)/Ar$  durante una hora de duración.

$T_{redn}$ ( $^{\circ}C$ )	CZ-AS	CP-AS	CPZ-AS	Rh/CP-AS	Rh/CPZ-AS
Sin tratar	67	72	102	74	105
500 $^{\circ}C$	64	58	94	64	95
700 $^{\circ}C$	52	24	67	28	61
900 $^{\circ}C$	33	8	32	11	36

**Tabla III-9:** Evolución de la superficie ( $m^2/g$ ) de los sistemas de baja superficie que se indican, con los distintos tratamientos de reducción en  $H_2(5\%)/Ar$  durante una hora de duración.

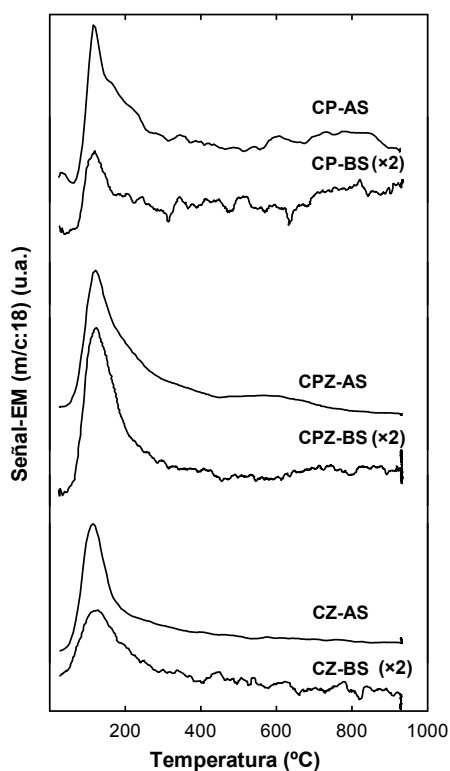
$T_{redn}$ ( $^{\circ}C$ )	CP-BS	CPZ-BS	Rh/CP-BS	Rh/CPZ-BS
Sin tratar	11	29	16	34
500	11	30	16	33
700	11	30	15	32
900	7	32	14	30

**Tabla III-10:** Evolución de la superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) de los sistemas de alta superficie que se indican, con los distintos tratamientos de oxidación en  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  durante una hora de duración.

$T_{\text{redn}} (\text{°C})$	CZ-AS	CP-AS	CPZ-AS	Rh/CPZ-AS
Sin tratar	67	72	102	105
500	67	73	93	104
700	67	47	87	91
900	39	22	46	45

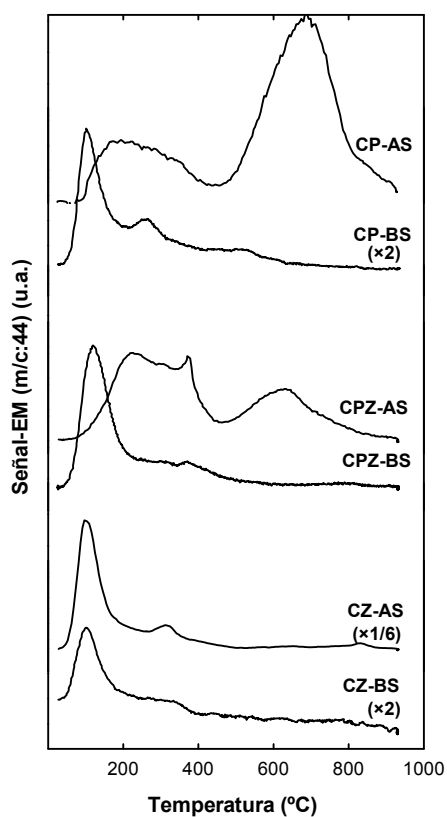
### III.2.4 Estudio mediante DTP-EM

Al objeto de determinar los niveles iniciales de hidratación y carbonatación de los materiales estudiados en la presente Memoria, éstos se sometieron a un estudio mediante DTP-EM en atmósfera de He. En la figura III-6 se representan las señales correspondientes a las relaciones m/c:18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) para los óxidos de alta y baja superficie, a los cuales no se les aplicó el pretratamiento de limpieza habitual. Como podemos ver en la figura, para



**Figura III-6:** Salida de  $\text{H}_2\text{O}$  durante los experimentos de DTP-EM en He de los óxidos mixtos que se indican, no sometidos al tratamiento de estandarización.

todos los óxidos tenemos un único pico de agua que aparece alrededor de los 120°C. En el caso de las muestras AS la cantidad de agua que se detecta es mucho mayor que en el caso de las muestras BS. Este hecho junto a la temperatura a la que se produce el pico parece indicar que esta señal corresponde a agua molecular adsorbida sobre la superficie de las muestras.

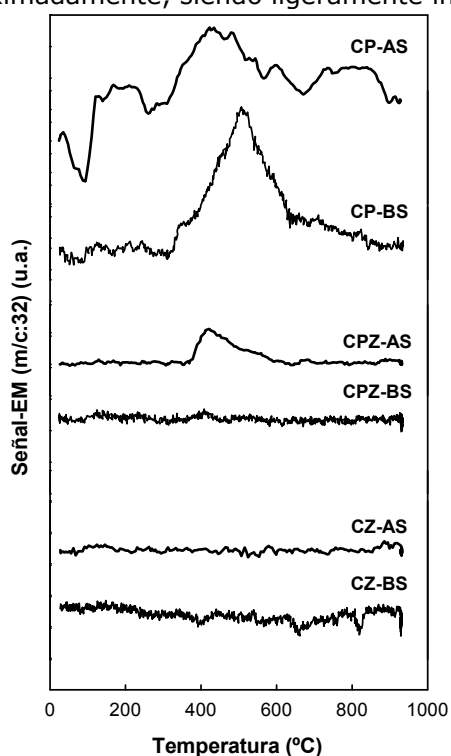


**Figura III-7:** Salida de CO<sub>2</sub> durante los experimentos de DTP-EM en He de los óxidos mixtos que se indican, no sometidos al tratamiento de estandarización.

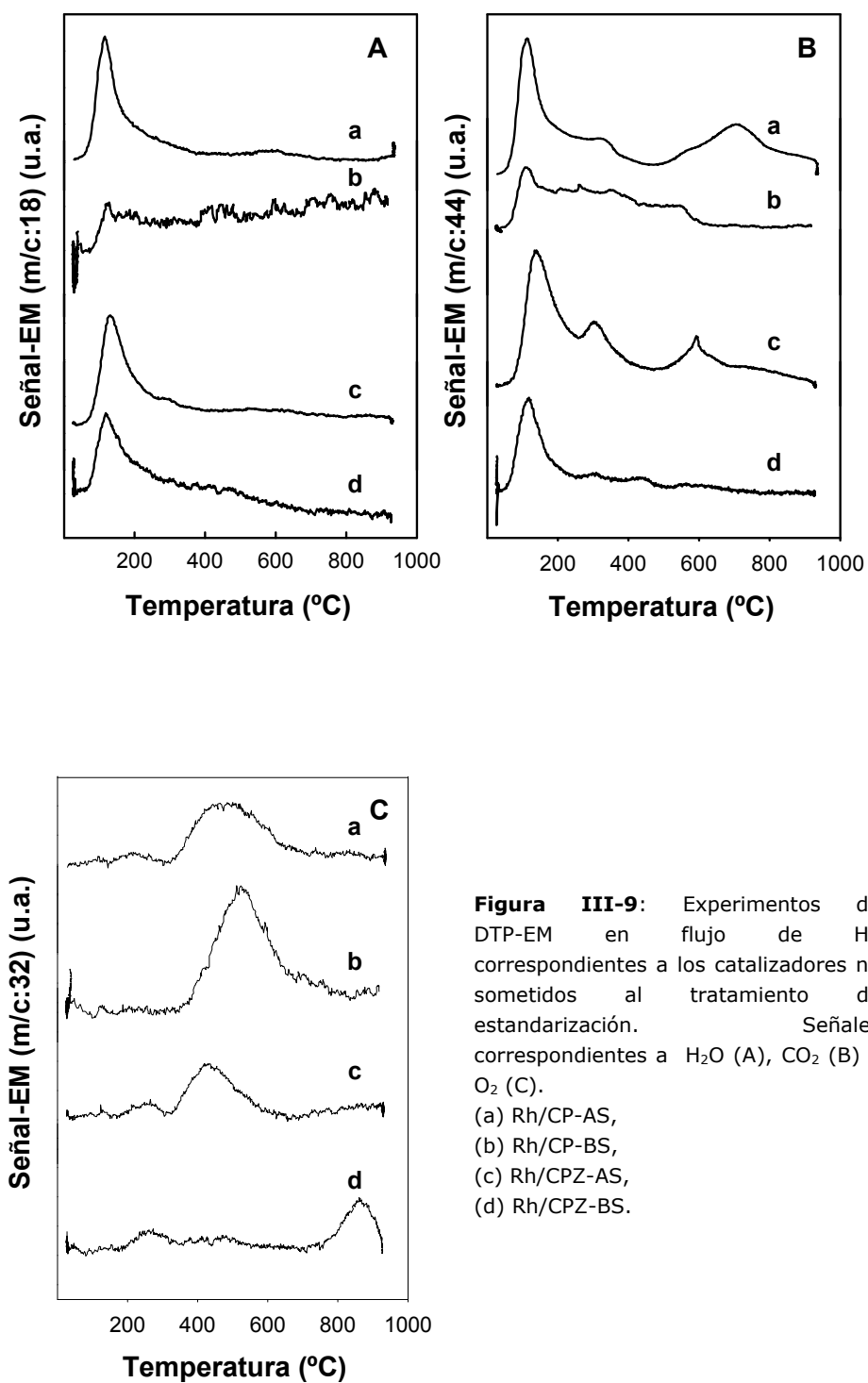
Las trazas correspondientes a la relación m/c:44 (CO<sub>2</sub>) recogidas en la figura III-7 presentan un notable parecido para las muestras CZ-AS y BS, con la única diferencia del área encerrada bajo la traza de la figura, poniendo de manifiesto el origen superficial del CO<sub>2</sub> desorbido. Por el contrario, las muestras de tipo AS que contienen praseodimio (CP-AS y CPZ-AS) presentan un amplio perfil de desorción de CO<sub>2</sub> que se extiende hasta alta temperatura, lo que es indicativo de la presencia de carbonatos muy estables, probablemente masivos. Por el contrario, las muestras de baja superficie, obtenidas mediante tratamiento térmico a 950°C a partir de las

anteriores, es decir CP-BS y CPZ-BS, muestran un perfil para la relación m/c:44 muy similar al observado en las muestras de óxidos mixtos de cerio/circonio estudiados. Esto parece indicar que el tratamiento térmico de preparación de las muestras BS que contienen praseodimio es capaz de eliminar los carbonatos masivos contenidos en los óxidos CP-AS y CPZ-AS usados como materiales de partida en su preparación, siendo observables sólo las formas débiles que se adsorben durante la exposición al aire de las muestras.

Además de  $H_2O$  y  $CO_2$ , como se observa en la figura III-8, en los experimentos de DTP de algunos de los óxidos también se observa la salida de  $O_2$  (relación m/c:32). Esto ocurre en todos los óxidos que contienen praseodimio, a excepción de CPZ-BS. Este hecho pone de manifiesto la reducción en cierta extensión de las muestras bajo atmósfera inerte. En la muestra CP-BS, el perfil de salida de  $O_2$  está centrado a  $510^\circ C$  aproximadamente, siendo ligeramente inferior en CP-AS y CPZ-AS.



**Figura III-8:** Salida de  $O_2$  durante los experimentos de DTP-EM en He de los óxidos mixtos que se indican, no sometidos al tratamiento de estandarización.



**Figura III-9:** Experimentos de DTP-EM en flujo de He correspondientes a los catalizadores no sometidos al tratamiento de estandarización. Señales correspondientes a H<sub>2</sub>O (A), CO<sub>2</sub> (B) y O<sub>2</sub> (C).  
(a) Rh/CP-AS,  
(b) Rh/CP-BS,  
(c) Rh/CPZ-AS,  
(d) Rh/CPZ-BS.

Los diagramas de DTP para los catalizadores de Rh soportado sobre los distintos óxidos mixtos se recogen en la figura III-9. El comportamiento de estos sistemas es análogo al de los óxidos mixtos que le sirven de soporte, con la diferencia de que la m/c:32 para Rh/CPZ-BS a alta temperatura presenta un pico adicional que probablemente corresponde a la descomposición de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  formado tras la calcinación al aire del precursor nitrato depositado.

En definitiva, tras el estudio mediante DTP de las muestras sin pretratar, se ha observado que por debajo de unos  $500^\circ\text{C}$  se elimina la mayoría del  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  retenidos sobre las muestras. Teniendo esto en cuenta, podemos decir que tras el pretratamiento estandar a  $500^\circ\text{C}$  que se aplicará a óxidos y catalizadores antes de cada medida, se habrán eliminado tanto el  $\text{H}_2\text{O}$  como el  $\text{CO}_2$  superficiales, quedando únicamente cantidades muy pequeñas de  $\text{CO}_2$  masivo en los óxidos de alta superficie.

#### **III.2.5 Medidas de dispersión metálica mediante adsorción volumétrica de hidrógeno**

La adsorción de hidrógeno es una técnica comúnmente utilizada en la caracterización de catalizadores de metales nobles dispersos [107]. No obstante, la aplicación de técnicas de quimisorción selectiva de hidrógeno en catalizadores metálicos soportados sobre óxidos basados en el de cerio presenta ciertas dificultades debido a que el  $\text{CeO}_2$  puede adsorber cantidades muy significativas de hidrógeno [108-110]. La naturaleza y cantidad del hidrógeno adsorbido sobre este tipo de soportes depende principalmente de la superficie BET y del grado de reducción del óxido [109]. Igualmente, la presencia de metales dispersos induce la transferencia al soporte de átomos de hidrógeno previamente adsorbidos sobre el metal. Este fenómeno, denominado spillover, ocasiona que las cantidades quimisorbidas por los catalizadores en las condiciones típicas en las que se

realiza la medida, excedan las que corresponderían a los valores de relación H/Rh resultantes de la dispersión del metal [111-113]. La velocidad a la que ocurre el proceso de spillover, dada su naturaleza activada, se ve afectada principalmente por la temperatura de adsorción [107,109]. Otros factores que afectan a la cantidad de hidrógeno transferido al soporte mediante el fenómeno de spillover son: el tiempo que se encuentra en contacto el hidrógeno con la superficie del catalizador, área superficial, dispersión metálica, naturaleza del soporte (reducibilidad, presencia de grupos hidroxilo), entre otros [107].

El extenso trabajo de investigación realizado por el Grupo de Química de Sólidos y Catálisis de la Universidad de Cádiz en estudios de caracterización química y estructural de catalizadores de metales nobles (Pt, Rh, Pd), soportados sobre óxidos basados en el de cerio, y el amplio conocimiento adquirido sobre interacción de estos catalizadores con el hidrógeno, ha permitido desarrollar una metodología que proporciona información sobre las propiedades químicas de la fase metálica de forma selectiva [114,115]. Esta metodología consiste en realizar la adsorción de hidrógeno a  $-90^{\circ}\text{C}$ , debido a que a esta temperatura, dada la naturaleza activada de los fenómenos de spillover de hidrógeno, disminuye considerablemente la velocidad a la que ocurre este proceso y por tanto, se pueden obtener datos atribuibles sólo a la fase metálica dispersa [114-116]. Los resultados de dispersión metálica obtenidos al aplicar esta metodología, son comparables a los proporcionados por otras técnicas, fundamentalmente microscopía electrónica de alta resolución (HREM), que permite la estimación directa de este parámetro, confirmando la validez del método [114,115].

No obstante, cuando el experimento se realiza a  $-90^{\circ}\text{C}$ , la adsorción volumétrica de hidrógeno involucra la combinación de especies adsorbidas de forma reversible e irreversible, estando la concentración de centros



activos relacionado sólo con las especies irreversiblemente adsorbidas. Esto hace necesario descontar la contribución de especies adsorbidas de forma reversible a la hora de estimar el dato de dispersión metálica. Para esto se suelen utilizar dos métodos [117]: uno de ellos consiste en restar de la isoterma que contiene la contribución reversible e irreversible, la isoterma que resulta tras evacuar la muestra a vacío por un tiempo determinado, bajo el supuesto de que durante la evacuación sólo el hidrógeno adsorbido reversiblemente es eliminado [117]. De acuerdo con este planteamiento, el hidrógeno adsorbido sobre las partículas de metal dispersas se puede determinar mediante la siguiente expresión:

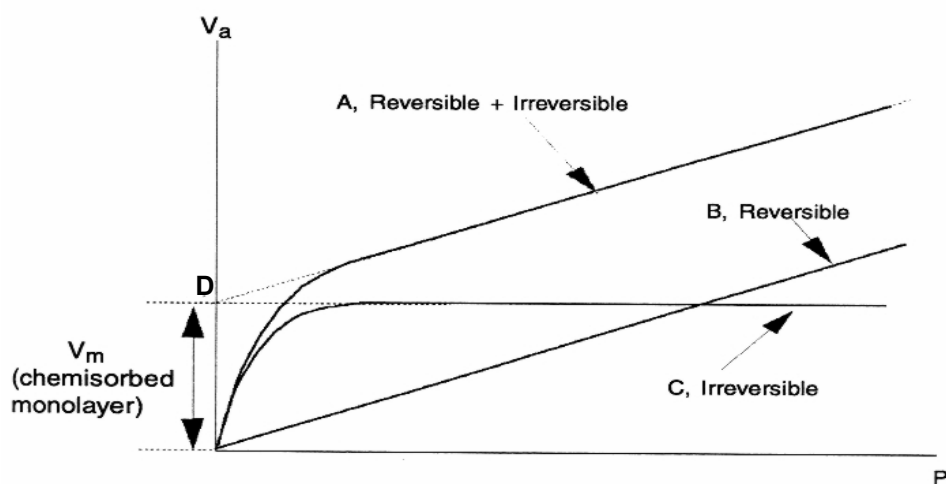
$$[H_{\text{irrev}} = H_{\text{Total}} - H_{\text{rev}}] \quad \text{Ecuación III-1}$$

El otro método, que ha sido el que hemos usado, consiste en extrapolar a presión cero la zona de la isoterma en la que la variación de cantidad adsorbida es lineal con la presión.

En la figura III-10 se esquematizan los dos métodos. El protocolo experimental utilizado se basó en la realización de una única isoterma, estimándose los consumos de H<sub>2</sub> mediante métodos matemáticos de extrapolación

El estudio de quimisorción de hidrógeno se ha realizado sobre los sistemas Rh/CP y Rh/CPZ. Previa a la etapa de análisis, la muestra se somete a un pretratamiento consistente en una reducción en flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar a 350°C durante 1h, empleando una velocidad de calentamiento de 10°C·min<sup>-1</sup>. Seguidamente se realiza una evacuación bajo alto vacío a 500°C durante 1 hora para posteriormente enfriar hasta la temperatura de adsorción. Con este pretratamiento nos aseguramos por un lado que el metal disperso esté totalmente reducido, y que la superficie del catalizador

esté limpia, libre de contaminantes que puedan reaccionar con el hidrógeno o bloquear la adsorción de éste.

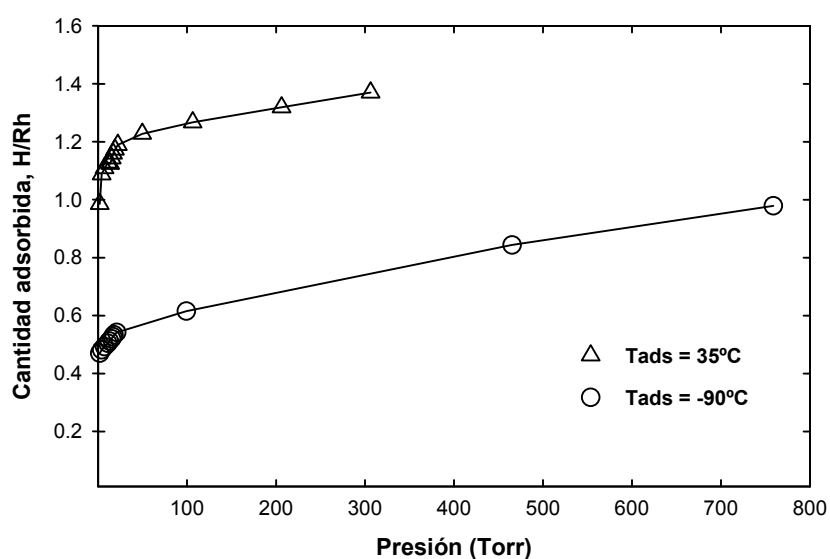


**Figura III-10:** Esquema de los modos de discriminar entre las formas reversibles e irreversibles en las isoterma de adsorción volumétrica. **A)** Isoterma de adsorción que incluye especies adsorbidas reversible e irreversiblemente. **B)** Isoterma correspondiente a la adsorción de las especies débilmente adsorbidas (adsorción reversible). **C)** Componente irreversible de la adsorción, obtenida por diferencia de las curvas A y B. **D)** Cantidad de adsorbato correspondiente a la extrapolación a presión cero de la zona lineal de la isoterma A.

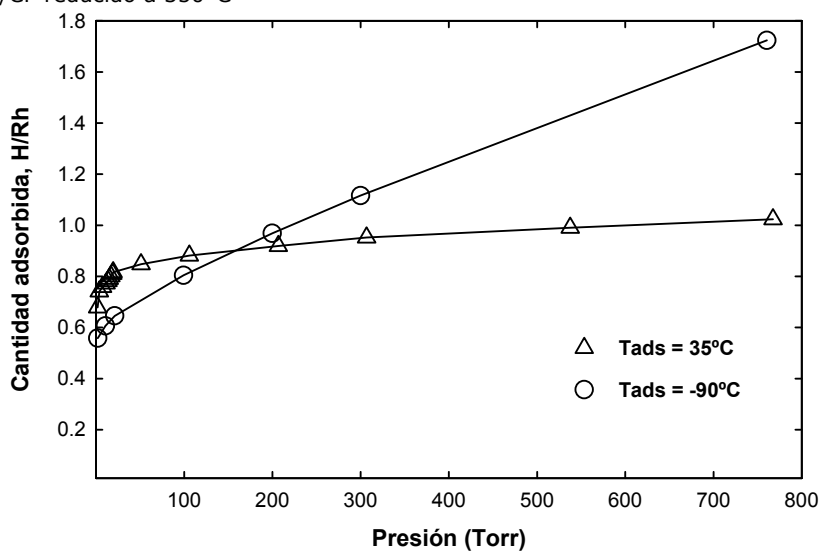
Figura tomada de "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Paul A. Webb y Clyde Orr, Micromeritis Instrument Corporation.

En las figuras III-11 y III-12 se muestran las isoterma de adsorción de hidrógeno realizadas a  $-90^{\circ}\text{C}$ . Además, se han incluido las isoterma de adsorción de hidrógeno realizadas a  $35^{\circ}\text{C}$ , donde se comprueba que a esta temperatura se produce el fenómeno del spillover de forma apreciable. Esto se deduce de la observación de las figuras III-11 y III-12 donde es visible que al aumentar la temperatura de adsorción aumenta considerablemente la cantidad de hidrógeno adsorbida (expresada como relación  $H/Rh$ ). Como es bien conocido que el rodio presenta adsorción disociativa de hidrógeno no activada [118], este aumento en la cantidad adsorbida es atribuible a fenómenos de spillover, que sí son activados. Por esta razón las medidas realizadas a  $-90^{\circ}\text{C}$  son las que se usan para el cálculo de la dispersión. Por

otra parte, la pendiente de la isoterma registrada a  $-90^{\circ}\text{C}$  que se observa en dichas figuras puede ser atribuible a especies débilmente adsorbidas sobre el soporte, mientras que en el caso de la isoterma registrada a  $35^{\circ}\text{C}$ , la pendiente puede ser atribuible al fenómeno del spillover.



**Figura III-11:** Isotermas de adsorción de hidrógeno registradas en el catalizador Rh/CP reducido a  $350^{\circ}\text{C}$



**Figura III-12:** Isotermas de adsorción de hidrógeno registradas en el catalizador Rh/CPZ reducido a  $350^{\circ}\text{C}$

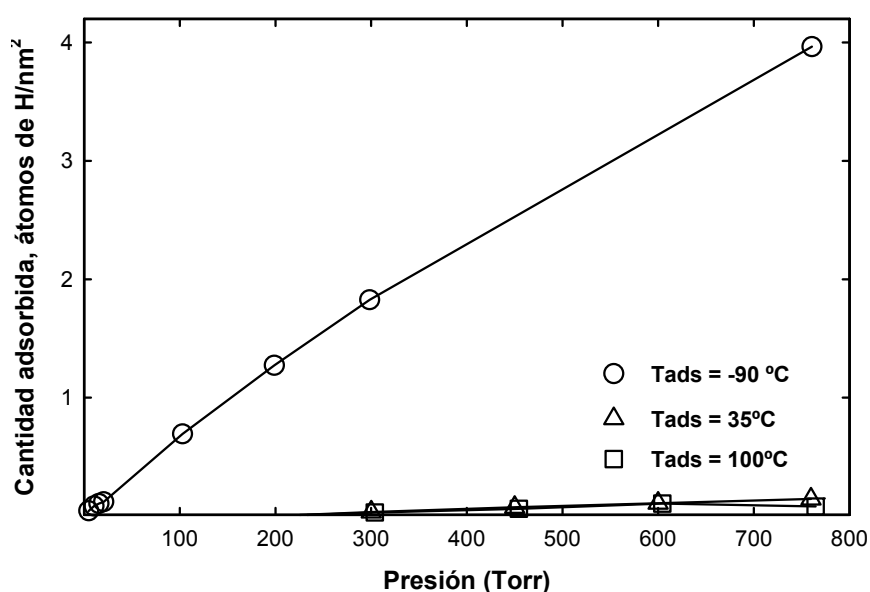
La tabla III-11 resume los resultados cuantitativos obtenidos mediante adsorción volumétrica de hidrógeno a  $-90^{\circ}\text{C}$  y a  $35^{\circ}\text{C}$  en los catalizadores Rh/CP y Rh/CPZ. Las cantidades de  $\text{H}_2$  adsorbidas, se expresan en forma de la relación H/Rh y, como hemos comentado anteriormente, han sido obtenidas por el método de extrapolación a presión cero de la zona lineal de la isoterma de adsorción de hidrógeno. La determinación de la dispersión metálica mediante quimisorción de  $\text{H}_2$  requiere conocer la estequiometría de la adsorción. Para el rodio la equivalencia es de un átomo de hidrógeno por átomo de rodio expuesto en la superficie de las partículas metálicas ( $\text{H}_{\text{ads}} : \text{Rh}_{\text{sup}} = 1.0$ ) de tal manera que la relación H/Rh a  $-90^{\circ}\text{C}$  recogida en la tabla III-11 es una medida directa de la dispersión. Según estos datos ambos catalizadores presentan una buena dispersión, aunque la del Rh/CPZ es algo mayor, siendo de un 67%, frente a un 53% para Rh/CP. La diferencia puede ser debida a que la superficie BET correspondiente al soporte de cerio y praseodimio es menor que la que posee el óxido de cerio, praseodimio y circonio.

**Tabla III-11:** Relaciones H/Rh obtenidas mediante adsorción volumétrica de  $\text{H}_2$  a las temperaturas indicadas

T <sub>ads</sub> (°C)	H/Rh	
	Rh/CP	Rh/CPZ
-90	0.53	0.67
35	1.06	0.81

Con el objetivo de indagar sobre el origen de la elevada pendiente que se observa en las isothermas realizadas a la temperatura de adsorción de  $-90^{\circ}\text{C}$ , y verificar que en el intervalo de temperaturas de adsorción estudiado no ocurre adsorción directa de hidrógeno sobre el soporte, se realizó un estudio sobre el óxido de Ce/Pr/Zr utilizado como soporte del catalizador de Rh/CPZ. De acuerdo con los resultados mostrados en la

figura III-13, el incremento lineal de la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbida por los catalizadores, observada en los experimentos realizados a -90°C, puede atribuirse a especies débilmente adsorbidas sobre el soporte. Además, cuando la isoterma se realiza a 35°C, o incluso a 100°C, no hay evidencias de adsorción directa de hidrógeno sobre el óxido.



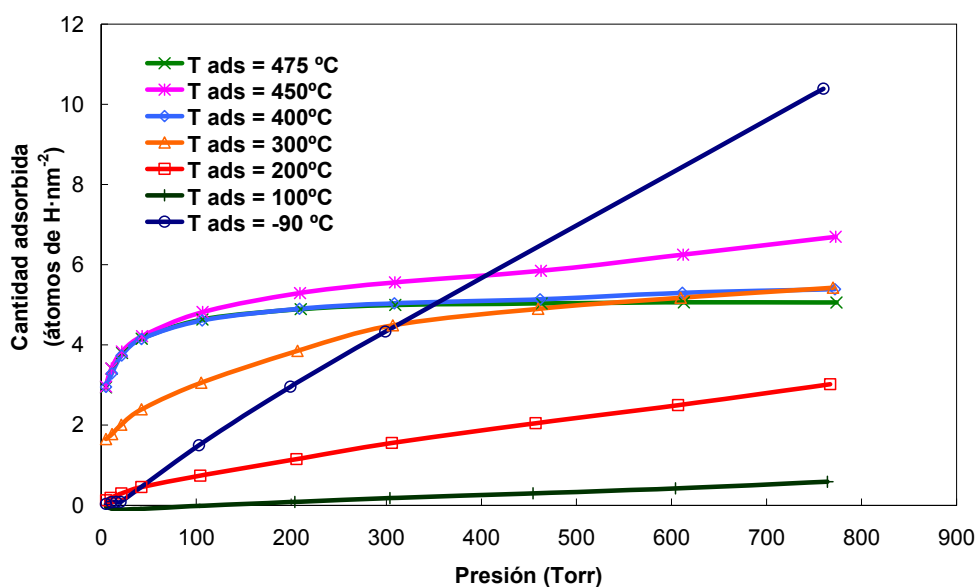
**Figura III-13:** Isotermas de adsorción de hidrógeno registradas sobre el óxido CPZ utilizado como soporte de uno de los catalizadores, reducido a 500°C.

En resumen, mediante la técnica de quimisorción de hidrógeno hemos calculado la dispersión metálica de los catalizadores de rodio soportado.

### III.2.6 Adsorción volumétrica de hidrógeno sobre los soportes

La adsorción de hidrógeno es una técnica comúnmente utilizada en la caracterización de catalizadores de metales dispersos y en esta vía ha sido utilizada en el apartado III.2.5. de la presente Memoria. En el presente apartado, por el contrario, se ha estudiado la quimisorción de H<sub>2</sub> en ausencia de metal soportado, es decir sobre los óxidos mixtos CP, CPZ y CZ.

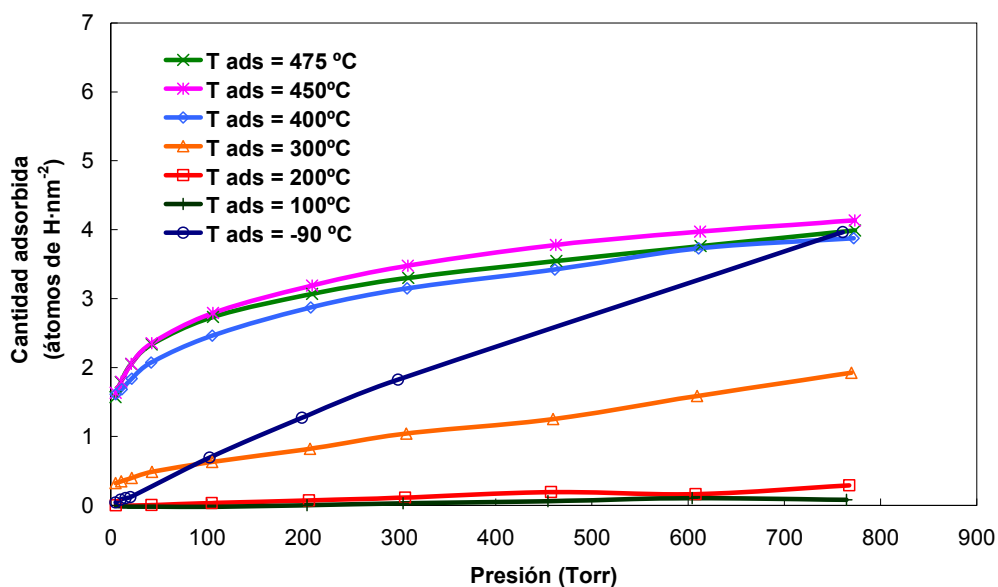
Es comúnmente aceptado en la bibliografía que la naturaleza y la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbido sobre este tipo de soportes está fuertemente influenciado por la superficie BET y por el grado de reducción del óxido [16]. De entre los óxidos estudiados en la presente Memoria hemos escogido los de tipo BS, todos los cuales tienen un área superficial comparable entre sí, y hemos realizado los estudios de adsorción de H<sub>2</sub> sobre muestras con grados de reducción comparables. Para ello, previamente al estudio de adsorción de hidrógeno propiamente dicho, las muestras se sometieron a un pretratamiento consistente en una reducción en flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar durante 1h a 500°C, para CPZ y CZ, y a 700°C para CP para que el incremento en el grado de reducción del óxido sea parecido. Seguidamente se realizó una evacuación bajo alto vacío a la misma temperatura a la que se realiza el tratamiento de reducción, también durante 1 hora, seguido de posterior enfriamiento hasta la temperatura de adsorción. Con este pretratamiento nos aseguramos que el grado de reducción de los óxidos esté en torno a un 30%. Esta estimación se ha realizado en base a los datos contenidos en la tabla III-20 del apartado III.3.2. de la presente memoria. No obstante, hay que tener en cuenta que los datos contenidos en dicha tabla se han estimado suponiendo que partimos de los óxidos completamente oxidados. Sin embargo, como ya se ha puesto de manifiesto en repetidas ocasiones a lo largo de la presente memoria, en el caso de CP y CPZ el óxido de partida presenta una cierta cantidad de Pr(III), así que en estos casos el grado de reducción será previsiblemente mayor del 30%. El tratamiento aplicado, por otra parte, consigue una superficie limpia, exenta de especies adsorbidas que puedan condicionar la adsorción de hidrógeno sobre la misma. Las temperaturas de adsorción estudiadas para cada muestra han sido de -90°C, 35°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 450°C y 475°C, y el intervalo de presión estudiado ha sido de 5 a 760 Torr para cada una de las temperaturas de adsorción seleccionadas. Las cantidades adsorbidas se representan normalizadas por el área superficial de los distintos óxidos.



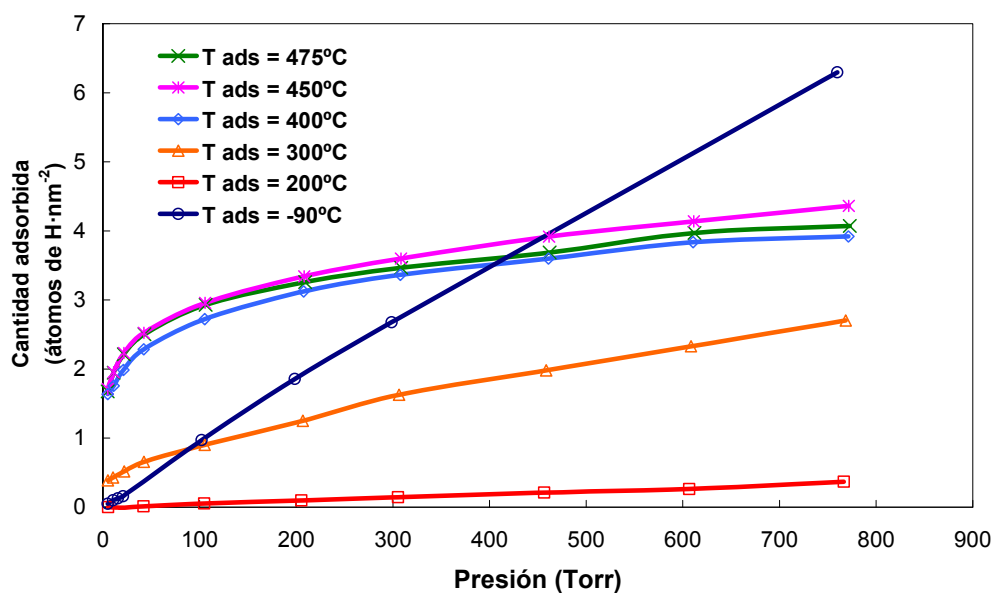
**Figura III-14:** Isotermas de adsorción de hidrógeno a las temperaturas que se indican correspondientes al óxido mixto CP reducido a 700°C

En las figuras III-14, III-15 y III-16 se muestran las isotermas de  $H_2$  realizadas desde  $-90^\circ C$  a  $475^\circ C$  para los distintos óxidos mixtos. Del análisis de las isotermas podemos destacar una serie de hechos, comunes a las tres muestras estudiadas. En primer lugar, tal como está recogido en el apartado III.2.5 de la presente Memoria, la pendiente de la isoterma registrada a  $-90^\circ C$  puede ser atribuida a especies débilmente adsorbidas sobre el óxido. A las temperaturas de adsorción de  $35^\circ C$  y  $100^\circ C$  la cantidad de hidrógeno adsorbida es prácticamente nula en todas las muestras estudiadas, excepto para el óxido CP, dónde a  $100^\circ C$  la cantidad de hidrógeno adsorbido es apreciable (Figura III-14). En el intervalo de temperaturas de adsorción de  $200^\circ C$  a  $400^\circ C$  se observa que al aumentar la temperatura de adsorción, aumenta considerablemente la cantidad de hidrógeno adsorbida por  $nm^2$ , como puede observarse en la tabla III-12. Esto es una señal inequívoca de la naturaleza activada del proceso de adsorción de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno adsorbida a  $475^\circ C$  es ligeramente inferior a la cantidad de hidrógeno adsorbida a  $450^\circ C$ , lo que

implica que a 475°C la adsorción disociativa de hidrógeno deja de ser un proceso activado.



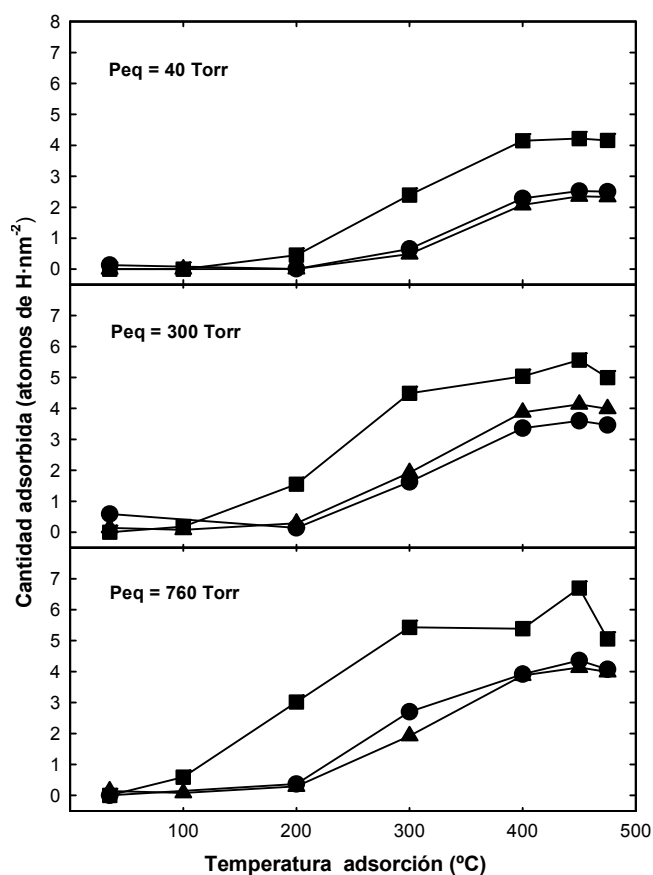
**Figura III-15:** Isotermas de adsorción de hidrógeno a las temperaturas que se indican correspondientes al óxido mixto CPZ reducido a 500°C



**Figura III-16:** Isotermas de adsorción de hidrógeno a las temperaturas que se indican correspondientes al óxido mixto CZ reducido a 500°C



Por otro lado, también resulta de interés comparar las cantidades adsorbidas por los distintos óxidos en función de la temperatura de adsorción. Esto se representa en la figura III-17 para tres presiones de equilibrio seleccionadas, 40, 300 y 760 Torr. Según la figura III-17, a cualquiera de las presiones de equilibrio estudiadas es el óxido mixto de cerio y praseodimio es el que es capaz de quimisorber una mayor cantidad de hidrógeno en todo el rango de temperaturas de adsorción estudiadas. En el caso de las muestras CPZ y CZ, las cantidades adsorbidas son claramente inferiores a las que adsorbe la muestra CP, pero prácticamente iguales entre ellas. No obstante, hay que tener en cuenta que se ha trabajado con muestras que serían isorreducidas en base a los datos contenidos en la tabla



**Figura III-17:** Cantidad de hidrógeno adsorbida (átomos de H·nm<sup>-2</sup>) en función de la temperatura de adsorción para los óxidos CP (■), CPZ (▲) y CZ (●) de baja superficie.

III-20, y que estos datos se han estimado en base a la cantidad de oxígeno intercambiado en el supuesto de partir de muestras totalmente oxidadas. Por ello teniendo en cuenta la presencia de una cierta cantidad inicial de  $\text{Pr}^{3+}$ , el grado de reducción real de CPZ en estos experimentos de adsorción debe ser superior al de la muestra CZ.

**Tabla III-12:** Cantidad de hidrógeno adsorbida (átomos de  $\text{H}\cdot\text{nm}^{-2}$ ) en función de la temperatura de adsorción para distintos valores de presión de equilibrio de  $\text{H}_2$ .

Temperatura (°C)	CANTIDAD ADSORBIDA (átomos $\text{H}\cdot\text{nm}^{-2}$ )								
	CP, Presión (Torr)			CPZ, Presión (Torr)			CZ, Presión (Torr)		
	45	300	760	45	300	760	45	300	760
<b>35</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.6	0.0
<b>100</b>	0.0	0.2	0.6	0.0	0.0	0.1	---	---	---
<b>200</b>	0.5	1.6	3.0	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	0.4
<b>300</b>	2.4	4.5	5.4	0.5	1.0	1.9	0.7	1.6	2.7
<b>400</b>	4.1	5.0	5.4	2.1	3.1	3.9	2.3	3.4	3.9
<b>450</b>	4.2	5.6	6.7	2.4	3.5	4.1	2.5	3.6	4.4
<b>475</b>	4.2	5.0	5.1	2.3	3.3	4.0	2.5	3.5	4.1

## **III.3.**

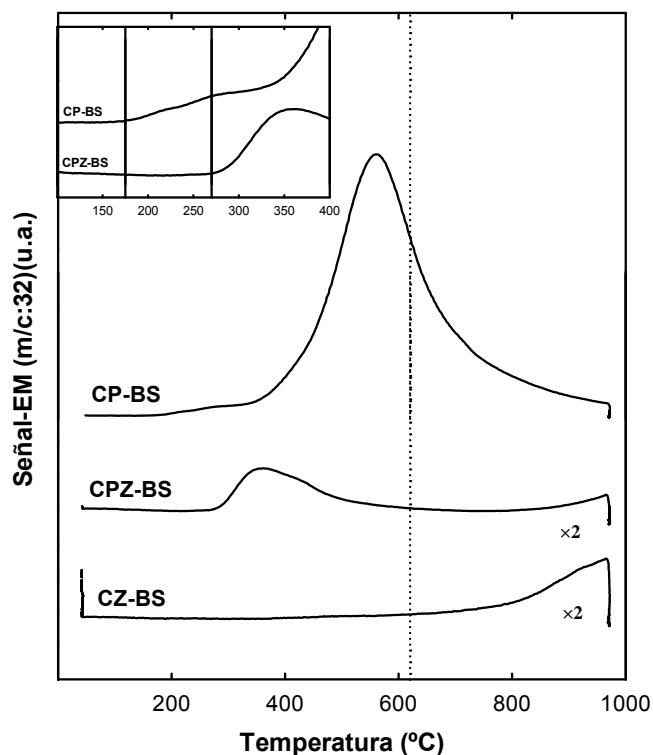
### **Estudio de las Propiedades Redox**

---

#### **III.3.1 Estudio de las propiedades redox mediante técnicas de análisis térmico.**

##### **a) Estudio de la reducción en atmósfera inerte**

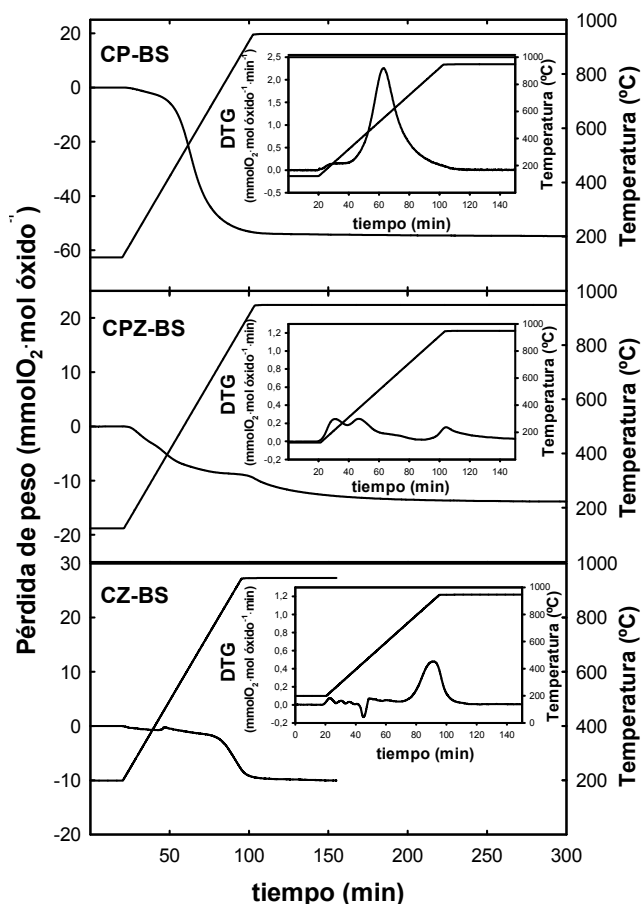
Se ha investigado la capacidad que tienen óxidos mixtos estudiados en la presente Memoria para reducirse en atmósfera inerte utilizando las técnicas de DTP-EM y ATG. En la figura III-18 se representa la evolución con la temperatura de la salida de O<sub>2</sub> (m/c:32) para los distintos óxidos, una vez sometidos al tratamiento previo de estandarización.



**Figura III-18:** Estudio mediante DTP-EM(He) de los óxidos mixtos sometidos al tratamiento de estandarización. Se incluye una ampliación de la zona entre 100°C y 400°C para los óxidos CP-BS y CPZ-BS

Para el óxido mixto de cerio y praseodimio se observa un perfil de salida de oxígeno de baja intensidad a partir de 175°C y un pico mucho más intenso centrado a unos 560°C, que se extiende desde unos 330°C hasta 950°C, que es la máxima temperatura alcanzada en este tipo de experimentos. En el caso del óxido mixto CPZ-BS, el experimento de DTP-EM muestra un pico de salida de oxígeno que comienza a unos 275°C y está centrado aproximadamente a unos 360°C. A alta temperatura, la señal de oxígeno aumenta gradualmente a medida que aumenta la temperatura. Finalmente, para el óxido mixto de cerio y circonio, hasta aproximadamente unos 600°C no comienza a ser apreciable el proceso de reducción, y en este caso la señal de oxígeno también aumenta de forma gradual a medida que aumenta la temperatura.

La técnica de ATG, también utilizada en el estudio de estas muestras, proporciona una información cuantitativa más precisa sobre la cantidad de oxígeno liberado, y por tanto, sobre el incremento en el grado de reducción alcanzado en atmósfera inerte. Los experimentos realizados utilizando dicha técnica se muestran en la figura III-19. En dicha figura se representan en función del tiempo las pérdidas de peso, expresadas en  $\text{mmol O}_2 \cdot \text{mol óxido}^{-1}$ , y el programa de temperatura seguido, para los sistemas CP-BS, CPZ-BS y CZ-BS. Adicionalmente, se representan las derivadas de la pérdida de peso frente al tiempo para su comparación con los resultados contenidos en la figura III-18. En la tabla III-13 se recogen las pérdidas de peso para cada uno de los óxidos mixtos junto con algunos valores de referencia, como la cantidad de oxígeno para reducción de todo el cerio presente y para la transformación de todo el praseodimio supuesto inicialmente como  $\text{Pr}^{4+}$ , hasta  $\text{Pr}^{3+}$ . Las pérdidas de peso para los distintos óxidos mixtos empleados son de 55.1, 13.9 y 10.6 expresadas en forma de milimoles de  $\text{O}_2$  por mol de óxido mixto para los óxidos de CP, CPZ y CZ respectivamente. Cuando estas cantidades se expresan por mol de reducible (cantidad de lantánidos, cerio y praseodimio) presentes en cada mol de óxido mixto, las cantidades son de 55.1, 22.5 y 17.0 milimoles de  $\text{O}_2$ .



**Figura III-19:** Diagramas de análisis termogravimétrico en He (ATG(He)). Se incluyen en cada caso la derivada de la pérdida de peso en función del tiempo (DTG).

Cuando estas cantidades se comparan con las cantidades de  $O_2$  necesarias para la reducción de todo el praseodimio presente en estos óxidos mixtos (ver tabla III-13), puede comprobarse que en el caso del óxido mixto de cerio y praseodimio, la cantidad experimental,  $55.1 \text{ mmol de } O_2 \cdot \text{mol de reducible}^{-1}$ , supera el necesario para la reducción de todo el praseodimio,  $50 \text{ mmol de } O_2 \cdot \text{mol de reducible}^{-1}$ , incluso si en la muestra todo el praseodimio estuviera como  $Pr^{4+}$ . No obstante, debe tenerse en cuenta que parte del praseodimio se encuentra en forma de  $Pr^{3+}$ . Según esto, a lo largo del experimento de DTP, una determinada cantidad de Ce se reduce hasta  $Ce^{3+}$ , si bien esta cantidad no puede ser determinada a partir

de experimentos de DTP si la cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  presente en la muestra inicial no ha sido determinada previamente.

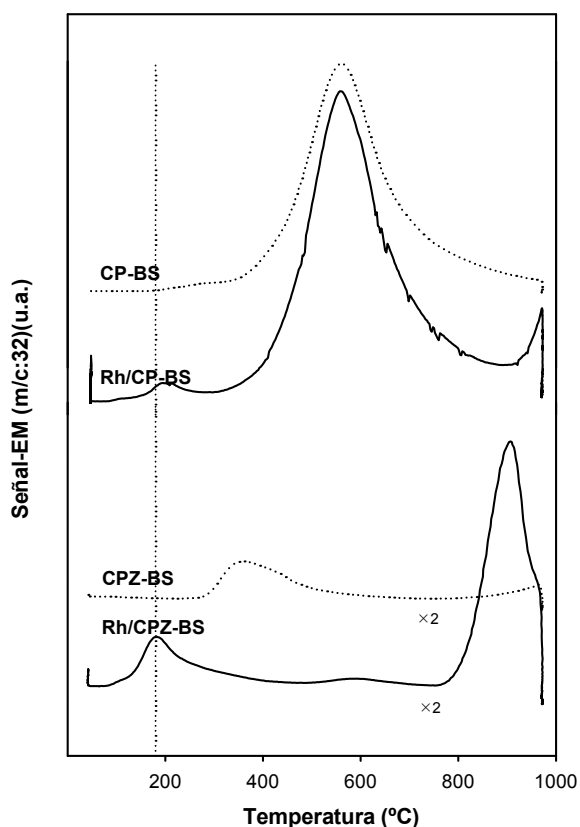
En el caso del óxido CPZ, la cantidad de oxígeno producida, 13.9 mmoles de  $\text{O}_2 \cdot \text{mol de óxido}^{-1}$ , es inferior a la cantidad teórica, 30 mmoles de  $\text{O}_2 \cdot \text{mol de óxido}^{-1}$ , para reducir todo el praseodimio presente en la muestra. No obstante, teniendo en cuenta las razones enunciadas en el párrafo anterior, si no está determinada la cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  presente en la muestra de partida, no se puede determinar si queda praseodimio sin reducir, o por el contrario, si la cantidad de oxígeno puesta en juego es suficiente para justificar la reducción de todo el  $\text{Pr}^{4+}$  inicialmente presente e incluso la de parte del Ce.

**Tabla III-13:** Pérdidas de peso totales medidas en las experiencias de ATG (He) para los distintos óxidos mixtos. Como referencia se incluyen las cantidades teóricas de oxígeno que corresponderían a la reducción de todo el Pr y todo el Ce, suponiendo que partimos de muestras totalmente oxidadas.

Muestra	Pérdida de peso		redn. $\text{Pr}^{4+}$	redn. $\text{Ce}^{4+}$
	mmol $\text{O}_2 \cdot \text{mol óxido}^{-1}$	mmol $\text{O}_2 \cdot \text{mol reducible}^{-1}$	mmol $\text{O}_2 \cdot \text{mol óxido}^{-1}$	
CP-BS	55.1	55.1	50.0	200.0
CPZ-BS	13.9	22.5	30.0	125.0
CZ-BS	10.6	17.0	---	155.0

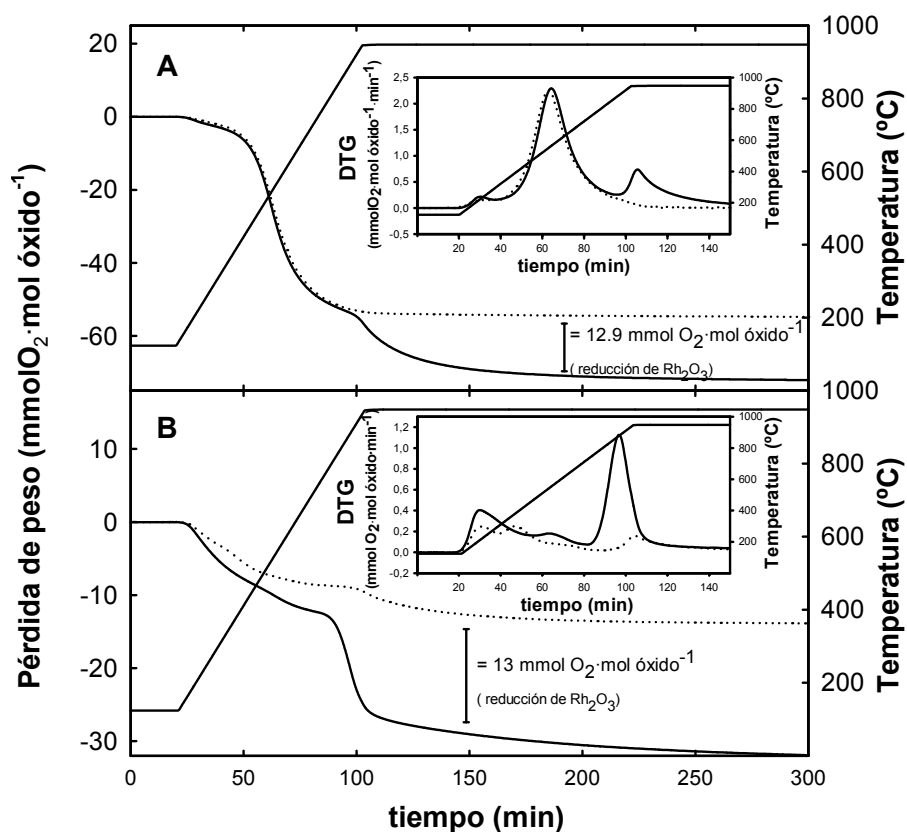
En el caso de los catalizadores de rodio soportado sobre los óxidos CP y CPZ, los diagramas de DTP-EM y ATG en He se encuentran recogidos en las figuras III-20 y III-21, respectivamente. En ambos casos, se han incluido los correspondientes diagramas de las muestras de óxido mixto sin rodio para su comparación. Los resultados cuantitativos de los experimentos de ATG se resumen en la tabla III-14. En el caso de los sistemas CP-BS y Rh/CP, los diagramas de DTP-EM y ATG son prácticamente superponibles hasta cerca de 900°C, temperatura a la cual presumiblemente comienza la

descomposición térmica del óxido de rodio, reduciéndose hasta Rh metálico. Descontando de la cantidad total de oxígeno producido en los experimentos de ATG el correspondiente a la reducción del óxido de rodio, los grados de reducción alcanzados por el óxido mixto CP con y sin metal soportado son similares (tabla III-14). En el caso de las muestras basadas en el óxido mixto de cerio, circonio y praseodimio, la presencia de metal perturba de forma importante el perfil de reducción del óxido soporte a lo largo de todo el rango de temperatura estudiado. Especialmente destacable es el perfil de reducción a baja temperatura, con un máximo a 180°C, que se observa en el diagrama de DTP-EM de Rh/CPZ.



**Figura III-20:** Experimentos de DTP-EM (He) de los óxidos y de los catalizadores estandarizados.





**Figura III-21:** Diagramas de análisis termogravimétrico en He (ATG(He)). Figura A: CP-BS (trazo continuo) y Rh/CP-BS (trazo discontinuo). Figura B: CPZ-BS (trazo continuo) y Rh/CPZ-BS (trazo discontinuo). En ambos casos se incluyen las correspondientes derivadas de la pérdida de peso en función del tiempo (DTG).

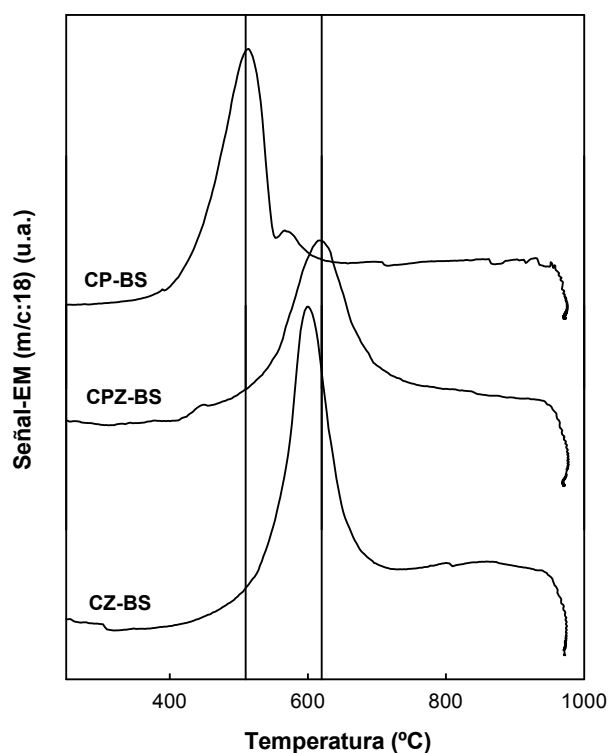
Descontando en este caso la cantidad total de oxígeno correspondiente a la reducción del óxido de rodio, los grados de reducción alcanzados por el óxido mixto con metal, Rh/CPZ, son ligeramente mayores a los alcanzados por el óxido mixto sin metal, CPZ (véase tabla III-14).

**Tabla III-14:** Pérdidas de peso totales medidas en las experiencias de ATG(He) para los distintos óxidos mixtos y catalizadores. Se incluye la cantidad teórica de oxígeno que correspondería a la reducción del  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  a Rh metálico, y la cantidad de oxígeno atribuible a la reducción del soporte. Datos expresados en  $\text{mmol O}_2 \cdot \text{mol óxido}^{-1}$

Muestra	Pérdida de peso total	Reducción $\text{Rh}_2\text{O}_3$	Pérdida de peso debida al soporte
CP-BS	55.1	---	55.1
Rh/CP-BS	72.5	12.9	59.6
CPZ-BS	13.9	---	13.9
Rh/CPZ-BS	32.7	13.0	19.7

### b) Estudio de la reducción en atmósfera reductora

Los estudios de reducción térmica programada (RTP) se han realizado utilizando un Espectrómetro de Masas como dispositivo analítico en las condiciones descritas en el apartado II.2.5.a. La figura III-22 recoge

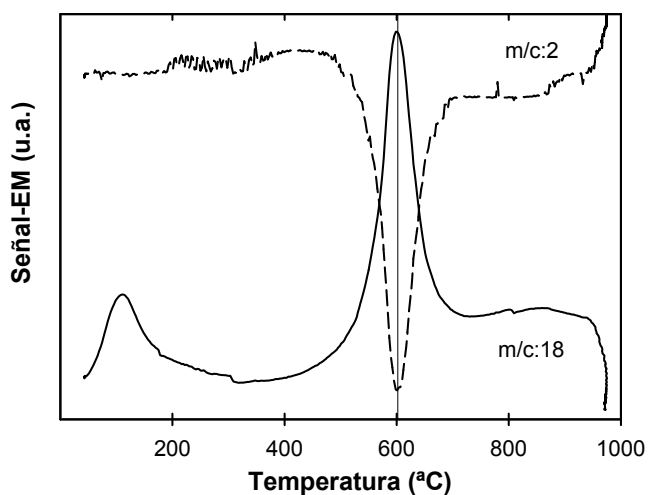


**Figura III-22:** Experimentos de RTP-EM en  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$  para los óxidos sometidos al tratamiento de estandarización.

la evolución de la señal m/c:18 a lo largo de los experimentos de RTP-EM, entre 200°C y 950°C, máxima temperatura que se ha alcanzado en este tipo de experimentos.

El perfil observado en el caso del óxido mixto CZ-BS está formado por un pico principal centrado a unos 600°C seguido de un perfil continuo que se mantiene hasta el final del experimento. En el caso del óxido mixto de cerio, circonio y praseodimio, el perfil obtenido, es similar al descrito para el óxido de cerio y circonio, aunque el pico principal se observa a una temperatura algo superior, aproximadamente 620°C. Previamente a la salida del pico, en el óxido CPZ también se observa un leve aumento de la señal de salida de agua a partir de unos 450°C, que en parte queda englobado por el arranque del pico principal del diagrama. En el caso del óxido mixto CP-BS, se observa que el pico principal está centrado a una temperatura sensiblemente más baja que en los otros óxidos estudiados, con un máximo a unos 510°C, seguido de un amplio perfil de reducción hasta alta temperatura, análogo a los observados en el resto de los óxidos representados en la figura. Por debajo de 200°C, zona de temperatura no representada en la figura III-22, se observaron en los experimentos perfiles de desorción de agua, cuya área no es reproducible cuando se repiten los experimentos. La comparación de los perfiles observados para la relación m/c:18 con los perfiles de consumo de hidrógeno (m/c:2) a lo largo del experimento de RTP, tal como puede observarse en el ejemplo recogido en la figura III-23 para CZ, indican que esta salida de agua no es el resultado de un proceso de reducción de los óxidos mixtos, sino de desorción de agua adsorbida a baja temperatura. Por el contrario, a lo largo del resto del rango de temperatura usado en el experimento de RTP puede observarse un absoluto paralelismo entre el perfil de consumo de H<sub>2</sub> y el de agua generada a lo largo del proceso de reducción. En el caso de los otros óxidos mixtos

estudiados, la comparación de m/c:2 y m/c:18 conducen a las mismas conclusiones que las obtenidas para CZ.



**Figura III-23:** Estudio mediante RTP-EM en  $H_2(5\%)/Ar$  para el óxido CZ, donde se representa consumo de hidrógeno (trazo discontinuo) y salida de agua (trazo continuo).

Para cuantificar el agua producida durante el experimento de RTP, y por tanto, el incremento de grado de reducción producido en las muestras durante los experimentos de RTP, se ha utilizado la técnica de Análisis Termogravimétrico (RTP-ATG). Previamente al comienzo de los experimentos de RTP-ATG, el peso de las muestras estandarizadas se ha equilibrado a 125°C en corriente del gas en que se realiza el experimento,  $H_2(5\%)/Ar$ . De esta forma se evita la interferencia de agua adsorbida, no procedente de procesos de reducción, y que como hemos visto en los experimentos de RTP-EM, se desorben por debajo de esa temperatura.

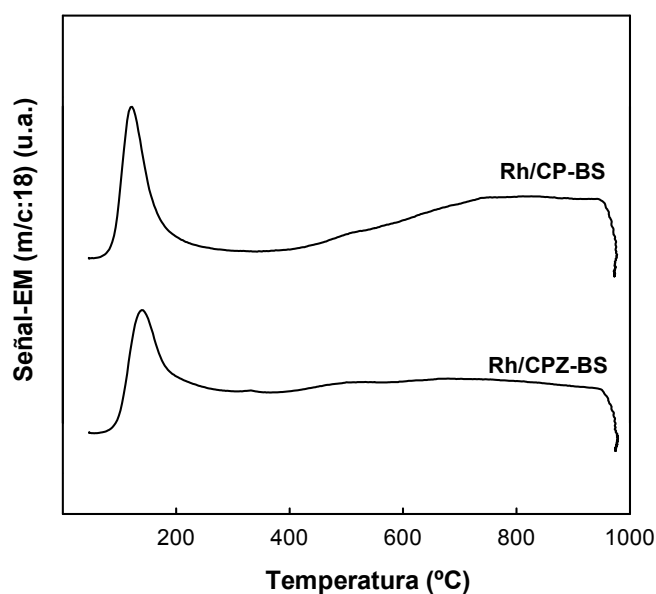
**Tabla III-15:** Pérdidas de peso e incremento del grado de reducción totales, determinados en las experiencias de ATG ( $H_2(5\%)/Ar$ ) para los distintos óxidos mixtos.

<b>Muestra</b>	<b>Pérdida de peso</b> (mmol $H_2O \cdot mol \text{ óxido}^{-1}$ )	<b>Incremento</b> <b>porcentaje redox(%)</b>
CP-BS	240.8	48.2
CPZ-BS	206.3	66.6
CZ-BS	217.5	70.2

En la tabla III-15 aparecen las pérdidas de peso expresadas en mmol  $H_2O \cdot mol \text{ óxido}^{-1}$  para cada uno de los óxidos estudiados. Como puede observarse en dicha tabla, los óxidos mixtos CP, CPZ y CZ sufren pérdidas de peso de 241, 206 y 217 mmol  $H_2O \cdot mol \text{ óxido}^{-1}$ , lo que significa aumentar su grado de reducción respectivamente en un 48.2, 66.6 y 70.2 por ciento. No obstante, debe tenerse en cuenta que los óxidos CP y CPZ de partida contienen una cierta cantidad de  $Pr^{3+}$  en su composición, por lo que el grado de reducción inicial en estas muestras es mayor de cero y por ello, el grado de reducción final alcanzado en las muestras que contienen praseodimio es superior al medido en los experimentos de RTP.

Se han estudiado también los catalizadores de rodio soportado sobre los óxidos mixtos CP y CPZ. En cuanto a las experiencias de RTP-EM, como puede observarse en la figura III-24, las señales correspondientes a la m/c:18 presentan un perfil de reducción por debajo de  $200^\circ C$  que posiblemente incluyan, además de la reducción del metal noble, parte de la reducción del soporte. La baja temperatura a la que se observa esta salida de agua hizo que para la realización de estos experimentos se tomaran precauciones especiales mediante la utilización de trampas previas a la entrada de gases en el sistema que eliminaran la interferencia del agua adsorbida, y asegurando, por lo tanto, que el agua observada en los diagramas recogidos en la figura III-24 realmente corresponde a procesos de reducción. Además del pico intenso a muy baja temperatura antes

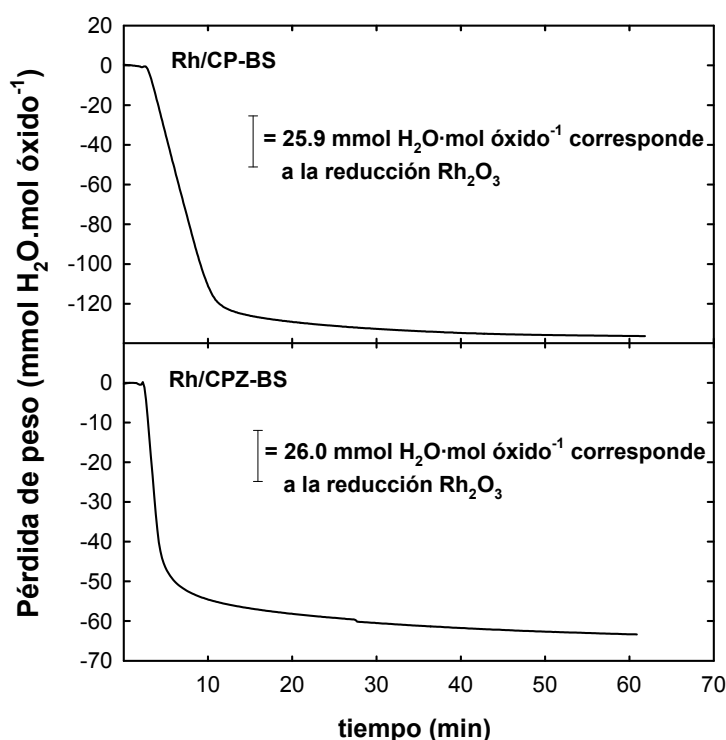
citado, los experimentos de RTP de la figura III-24 muestran un perfil muy ancho que se extiende desde baja temperatura hasta el final del experimento.



**Figura III-24:** Estudio mediante RTP-EM en H<sub>2</sub>(5%)/Ar de los catalizadores estandarizados

Los datos cuantitativos referentes a la reducción de los catalizadores se obtuvieron mediante la realización de experimentos de RTP-ATG. Al igual que se hizo en el caso de los óxidos usados como soportes, se comenzaron los experimentos a partir de 125°C. Sin embargo, en este caso, como se observa en los diagramas de RTP-EM de la figura III-24, a dicha temperatura y en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar, se produce la reducción parcial de los catalizadores. La figura III-25 da cuenta de dicho proceso de reducción en condiciones isotermas. Como puede verse, una elevada fracción del H<sub>2</sub>O que se produce como consecuencia del proceso de reducción se genera durante este periodo isoterma. Las barras de referencia incluidas en la figura III-25 representan, para cada catalizador, las pérdidas de peso correspondientes a la reducción de todo el Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como puede

verse en la figura III-25, a baja temperatura no se produce únicamente la reducción del  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  hasta Rh metálico, sino que la mayoría de la pérdida de peso registrada sería atribuible a la reducción del soporte.



**Figura III-25:** Pérdida de peso que experimentan los catalizadores de Rh soportado durante el periodo inicial de equilibrado a  $125^\circ\text{C}$ , previo a los experimentos de RTP-ATG en atmósfera de  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ .

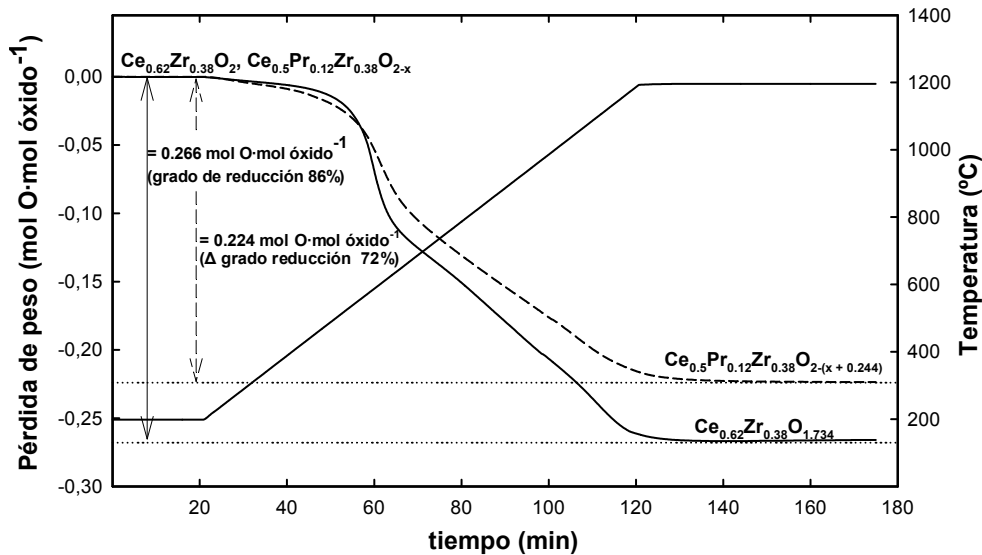
Una vez equilibrado el peso de las muestras a  $125^\circ\text{C}$ , se continuaron los experimentos de RTP-ATG hasta  $950^\circ\text{C}$ , de forma que las pérdidas de peso totales que se recogen en la tabla III-16 corresponden a la suma de las cantidades producidas en los dos periodos, una vez restada la contribución del óxido de rodio. En la tabla, con fines comparativos, se incluyen también los datos correspondientes a la reducción de los óxidos usados como soporte. En definitiva, puede observarse en la tabla que la presencia de Rh aumenta de forma apreciable la reducibilidad de los dos óxidos usados como soporte, CP y CPZ.

**Tabla III-16:** Pérdidas de peso totales medidas en las experiencias de ATG(H<sub>2</sub>(5%)/Ar) para los distintos óxidos mixtos y catalizadores. Se incluye la cantidad teórica de oxígeno que correspondería a la reducción del Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Rh metálico, la cantidad de oxígeno atribuible a la reducción del soporte, y la variación del porcentaje de reducción en relación al total de cationes reducibles de cada óxido mixto.

Muestra	Pérdida de peso total	Reducción Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pérdida peso soporte	Incremento porcentaje redox
	(mmol H <sub>2</sub> O · mol óxido <sup>-1</sup> )			
CP-BS	240.8	--	240.8	48.2
Rh/CP-BS	279.7	25.5	254.1	50.8
CPZ-BS	206.3	--	206.3	66.6

A la vista de los diagramas, tanto de DTP-EM como de ATG presentados en el presente apartado, se observa que cuando se llega a la máxima temperatura alcanzada en el experimento, las muestras continúan perdiendo peso durante un largo periodo de tiempo, en régimen isoterma. En un intento de tener una mejor información sobre el grado de reducción que se llegaría a alcanzar al final del proceso que se está dando en esas condiciones, se han realizado experimentos de RTP-ATG hasta 1200°C (figura III-26) sobre los dos óxidos que contienen Zr, CZ y CPZ. Los resultados de estos experimentos indican que en CZ, el grado de reducción que se alcanza en el tratamiento es del 86%, llegando por tanto a una estequiometría Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>1.734</sub>, mientras que en el caso del óxido mixto CPZ se produce un incremento en el grado de reducción del 72%, si bien de este valor no se deduce directamente la estequiometría final de la muestra, ya que como se ha indicado en repetidas ocasiones con anterioridad, la muestra de partida contiene una cantidad indeterminada de Pr<sup>3+</sup> en su composición.





**Figura III-26:** Experimentos de RTP-ATG en H<sub>2</sub>(5%)/Ar hasta 1200°C, para los óxidos CZ (trazo continuo) y CPZ (trazo discontinuo).

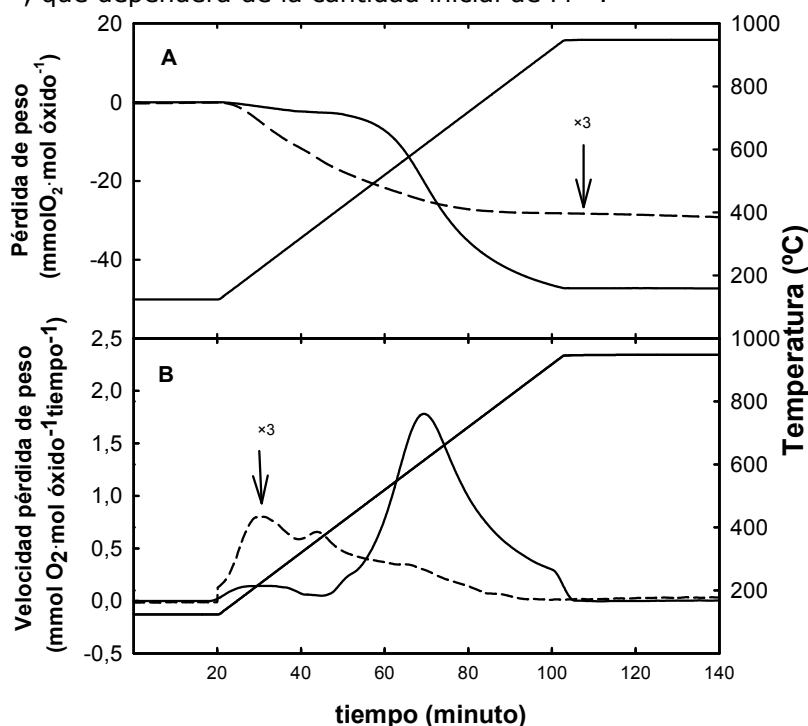
### c) Estudio de la reducción en atmósfera oxidante

Los experimentos de calentamiento programado de las muestras en flujo de un gas netamente oxidante (5% de O<sub>2</sub> en He) se han realizado mediante el empleo de la termobalanza, ya que durante los experimentos se ponen en juego pequeñas cantidades de oxígeno que representarían una pequeña señal sobre un fondo de oxígeno del 5%. Esto hace que para este tipo de estudios la espectrometría de masas no sea un método analítico adecuado.

En los experimentos realizados se ha puesto de manifiesto que los óxidos mixtos de cerio/circonio no se reducen bajo la atmósfera oxidante empleada. Por el contrario, los óxidos que contienen praseodimio en su composición sufren, en mayor o menor grado, un apreciable aumento en su grado de reducción durante el calentamiento en atmósfera oxidante.

La figura III-27 recoge la pérdida de peso (gráfica A) y la derivada de la pérdida de peso (gráfica B), correspondientes a los experimentos de

OTP realizados sobre los óxidos CP-BS y CPZ-BS. Las pérdidas de peso medidas en estos experimentos (tabla III-17) equivalen a 47.8 y 11.6 mmoles  $O_2 \cdot mol$  de CP y CPZ, respectivamente. En el caso de CP, esta cantidad, 47.8 mmoles  $O_2 \cdot mol$  óxido-1, representa un incremento en el grado de reducción del 19.1%. El contenido en praseodimio de esta muestra es del 20 % del total de cationes, por lo que teóricamente la reducción de todo el praseodimio produciría 50 mmoles de  $O_2$  por cada mol de óxido. No obstante, como ya se ha indicado anteriormente, parte del praseodimio se encuentra en forma de  $Pr^{3+}$  en el material de partida. Por ello, la cantidad de oxígeno producido por la muestra podría ser indicativa de que se ha alcanzado la reducción de todo el praseodimio inicialmente presente en forma de  $Pr^{4+}$ , e incluso es muy probable que se haya reducido una fracción del  $Ce^{4+}$ , que dependerá de la cantidad inicial de  $Pr^{3+}$ .



**Figura III-27:** Evolución de la pérdida de peso (A) y de la derivada frente al tiempo de la pérdida de peso (B) de los óxidos CP-BS (trazo continuo) y CPZ-BS (trazo discontinuo) durante los experimentos de OTP-ATG.

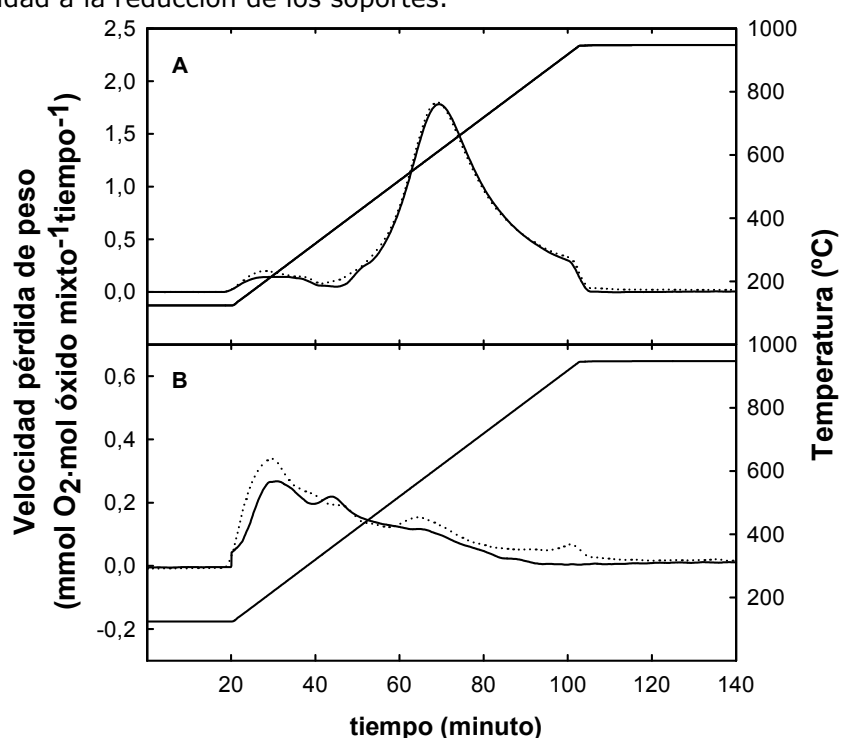
En el caso de CPZ, si bien la cantidad de oxígeno producida (11.6 mmoles de  $O_2 \cdot mol \text{ de óxido}^{-1}$ ) está por debajo no sólo de la cantidad producida por la muestra CP, sino también de la teóricamente necesaria para la reducción de todo el praseodimio (30 mmoles), hay que hacer dos matizaciones. Por una parte, no conocemos en esta muestra tampoco el contenido inicial de  $Pr^{3+}$ , lo que nos impide conocer el porcentaje real de  $Pr^{3+}$  que existen al final del tratamiento térmico. Por otra parte, aunque las cantidades de oxígeno puestas en juego por el óxido CPZ son menores que en el caso de CP, la temperatura a la que comienza la reducción es muy inferior (figura III-27).

**Tabla III-17:** Pérdidas de peso totales medidas en las experiencias de ATG ( $O_2(5\%)/He$ ) para los óxidos mixtos y catalizadores que se indican. Como referencia se incluyen las cantidades teóricas de oxígeno que corresponderían a la reducción de todo el Pr y todo el Ce, suponiendo que partimos de muestras totalmente oxidadas.

Muestra	Pérdida de peso		redn. $Pr^{4+}$	redn. $Ce^{4+}$
	mmol $O_2 \cdot mol \text{ óxido}^{-1}$	Incremento % redox	mmol $O_2 \cdot mol \text{ óxido}^{-1}$	
CP-BS	47.8	19.1	50.0	200.0
CPZ-BS	11.6	7.5	30.0	125.0
Rh/CP-BS	51.4	20.6		
Rh/CPZ-BS	14.7	9.5		

En el caso de las muestras que contienen rodio soportado, la figura III-28 recoge los resultados obtenidos para Rh/CP y Rh/CPZ, junto con los diagramas de CP y CPZ que se presentan como referencia. La figura presenta la derivada de la señal de ATG, mientras que las pérdidas de peso y grados de reducción asociados están recogidas en la tabla III-17. Hay que tener en cuenta que tras los pretratamientos aplicados previamente a los experimentos, el rodio presente debe encontrarse en forma de  $Rh_2O_3$ . A diferencia de lo que ocurría bajo atmósfera de He, en el caso de los

experimentos realizados bajo presión de  $O_2$ , es poco probable que el óxido de rodio se reduzca apreciablemente hasta Rh metálico en el rango de temperatura empleado, por lo que las cantidades de oxígeno producidas durante el tratamiento térmico pueden ser asignadas prácticamente en su totalidad a la reducción de los soportes.



**Figura III-28:** Diagramas de ATG en  $O_2(5\%)/He$  para los óxidos (trazo continuo) y los catalizadores de rodio soportado (trazo discontinuo). (A) CP-BS y Rh/CP-BS; (B) CPZ-BS y Rh/CPZ-BS.

En la figura III-28(A), puede observarse al igual que ocurría en atmósfera de He, que la presencia de óxido de rodio, no afecta apreciablemente al perfil de reducción del CP, así como tampoco hay una variación importante en la cantidad de oxígeno producido. En el caso de CPZ, si bien tampoco hay un cambio drástico ni en los perfiles de reducción que se presentan en la figura III-28(B), ni en la cantidad de oxígeno producido, sí se observan ciertas diferencias, mayores que en el caso de las muestras CP.

### **III.3.2. Medidas de la capacidad de almacenamiento de oxígeno bajo distintas atmósferas**

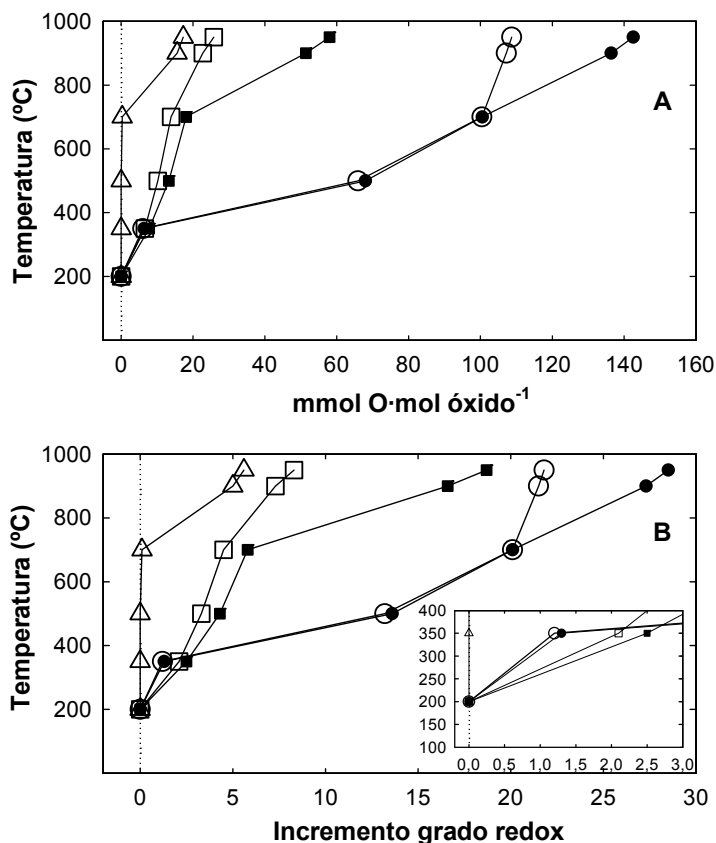
A lo largo del apartado III.3.1 se ha estudiado la reducción de los óxidos bajo distintas atmósferas: reductora, inerte e incluso oxidante. Los procesos de reducción se han estudiado atendiendo por un lado, a los perfiles de salida de agua u oxígeno, pero también se ha obtenido información sobre la extensión de los procesos de reducción. Esto último se ha hecho mediante técnicas de análisis termogravimétrico, ATG, después de que las muestras se mantuvieran a la máxima temperatura alcanzada en el experimento, 950°C, durante una hora. Es frecuente encontrar en la bibliografía [13,75,119-122] que se utiliza como medida de la capacidad de almacenamiento de oxígeno, OSC (Oxygen Storage Capacity), la cantidad total de oxígeno perdido, ya sea en forma de O<sub>2</sub> o en forma de H<sub>2</sub>O, medido en la forma en que lo hemos hecho en el apartado III.3.1.. El valor de OSC así calculada nos da una idea de la capacidad que tienen estas muestras para intercambiar oxígeno desde temperatura ambiente hasta que se completa el proceso de reducción a 950°C, tras un tiempo más o menos prolongado. No obstante, los perfiles de reducción obtenidos en los experimentos de RTP y DTP claramente indican que estos procesos no se producen de forma uniforme a todo lo largo del programa de temperatura. Por ello la simple medida de OSC así obtenida no nos proporciona suficiente información sobre el comportamiento de la muestra en rangos de temperatura más restringidos. A lo largo de este apartado se hará un análisis más detallado de la cantidad de oxígeno intercambiable por el sistema bajo una amplia gama de condiciones.

Para ello, los experimentos se realizaron sustituyendo el programa de calentamiento lineal por un programa escalonado. Esto implica que las muestras se mantienen durante una hora a temperatura constante de 200,

350, 500, 700, 900 y 950°C. La velocidad de calentamiento entre dos escalones se mantuvo en  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , al igual que en los experimentos de ATG, DTP y RTP anteriores. Estos experimentos en escalones nos permiten obtener medidas de OSC a diferentes temperaturas y evaluar la capacidad de intercambio de oxígeno de las muestras cuando la temperatura varía entre dos escalones, no necesariamente consecutivos.

En el caso de los experimentos de ATG en escalones realizados en atmósfera de He, los resultados obtenidos se presentan en la figura III-29 y en la tabla III-18. En la figura puede observarse que el óxido mixto de Cerio/Circonio estudiado no pierde peso por debajo de 700°C. Por el contrario, los óxidos mixtos que contienen praseodimio presentan una clara pérdida de peso a 350°C. A esta temperatura la cantidad de oxígeno perdido por mol de óxido mixto es aproximadamente la misma (figura III-29(A)) en ambos óxidos mixtos (CP y CPZ). No obstante, en ambas muestras, el contenido en cationes reducibles (Ce+Pr) es diferente, por lo tanto, el porcentaje de cationes reducibles que efectivamente se han reducido es mayor en el caso del óxido CPZ, figura III-29(B). Por encima de 350°C, las trazas correspondientes a ambos óxidos divergen de forma muy acusada, siendo notablemente mayor la cantidad de oxígeno perdido en el caso del óxido mixto CP que en el de CPZ, tanto si se expresa el resultado de forma absoluta (figura III-29(A)) como en relación a la cantidad de reducibles presente en su composición (figura III-29(B)).

### III Caracterización de los óxidos y de los catalizadores



**Figura III-29:** Medidas de OSC en atmósfera de He para los sistemas CP-BS (○), Rh/CP-BS (●), CPZ-BS (□), Rh/CPZ-BS (■), CZ-BS (Δ). (A) Resultados expresados en función de la cantidad de oxígeno puesta en juego. (B) Resultados expresados en función del incremento del porcentaje de reducción. En el recuadro se ha ampliado la zona de baja temperatura de la gráfica B.

En el caso del óxido mixto CP, cuya composición es  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-x}$ , la reducción de todo el praseodimio presente equivale a 100 mmoles de O·mol de óxido<sup>-1</sup>. Como puede observarse en la tabla III-18, esta cantidad ya se ha alcanzado a 700°C (100.4 mmoles O·mol de óxido<sup>-1</sup>) y se supera claramente a 950°C (108.7 mmoles O·mol de óxido<sup>-1</sup>). Teniendo en cuenta que una cantidad indeterminada de praseodimio está ya en forma de Pr<sup>3+</sup> desde temperatura ambiente, podemos afirmar que a 700°C todo el praseodimio presente estará en forma de Pr<sup>3+</sup>, y que a partir de esa temperatura se está produciendo la reducción de cierta cantidad del cerio presente. No podemos tener la misma certeza en el caso del óxido mixto

CPZ, donde según su composición,  $Ce_{0.5}Pr_{0.12}Zr_{0.38}O_{2-x}$ , la reducción completa del praseodimio implicaría una pérdida de 60 mmoles de oxígeno por mol de óxido, mientras que a 950°C sólo se han perdido 25.8 mmoles. No obstante, la indeterminación en la cantidad de  $Pr^{3+}$  presente al principio del experimento no permite tampoco concluir que a esta temperatura siga existiendo un determinado porcentaje de  $Pr^{4+}$  sin reducir, ni excluir totalmente la reducción de algo del cerio presente.

En el caso de los estudios realizados sobre los óxidos que contienen Rh soportado, llama la atención el diferente comportamiento entre Rh/CP y Rh/CPZ. En el primer caso, Rh/CP, los valores de OSC medidos hasta 700°C son casi idénticos a los de CP, tal como puede verse en la figura III-29, no observándose influencia apreciable de la presencia de la fase de Rh soportada sobre la reducibilidad del soporte. Solo a temperatura superior a 700°C, cuando es posible la reducción del  $Rh_2O_3$  en atmósfera inerte, comienzan a diverger las curvas de CP y Rh/CP contenidas en la figura III-29. A 950°C, la diferencia es de 33.8 mmoles por mol de óxido, siendo la reducción del  $Rh_2O_3$  presente el equivalente a 25.5 mmoles de O·mol de óxido<sup>-1</sup>, por lo que el aumento en la cantidad de oxígeno que se produce a lo largo del experimento, en su mayor parte, es atribuible a la reducción de la fase oxidada de rodio soportada. En el caso de Rh/CPZ, desde bajas temperaturas la cantidad de oxígeno que pierde la muestra es mayor que en el caso del óxido CPZ, lo cual indica que la presencia de Rh, a baja temperatura, probablemente en forma de  $Rh_2O_3$ , mejora la reducibilidad del soporte. Estos resultados son coherentes con los diagramas de DTP-EM que se presentaron para estas muestras en el apartado III.3.1.a, según los cuales, hasta 700°C, los diagramas de CP y Rh/CP son prácticamente indistinguibles, mientras que en el caso de CPZ, la presencia de rodio soportado altera el perfil de reducibilidad observado desde baja temperatura.

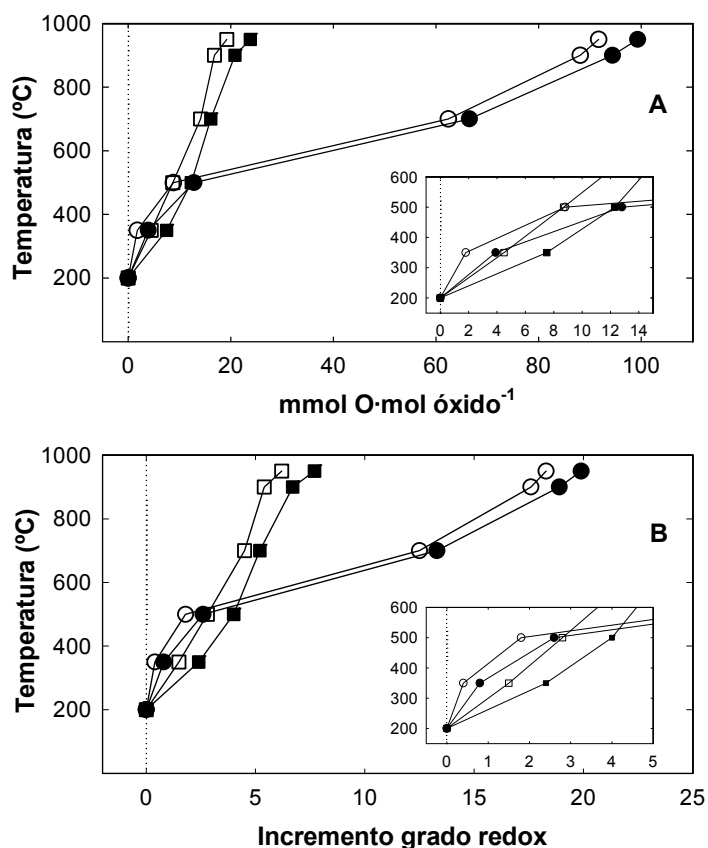


**Tabla III-18:** Medidas de OSC en atmósfera de He, determinadas mediante experimentos de ATG en escalones. Los datos correspondientes a los catalizadores de metal soportado incluyen a cantidad de oxígeno debida a la reducción del óxido de rodio.

Muestra T <sup>a</sup> (°C)	CP-BS		Rh/CP-BS		CPZ-BS		Rh/CPZ-BS		CZ-BS	
	mmol O· mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmol O· mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmol O· mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmol O· mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmol O· mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox
<b>200</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>350</b>	6.0	1.2	6.4	1.3	6.6	2.1	7.8	2.5	0.0	0.0
<b>500</b>	65.9	13.2	68.0	13.6	10.2	3.3	13.3	4.3	0.0	0.0
<b>700</b>	100.4	20.1	100.5	20.1	13.9	4.5	18.1	5.8	0.3	0.1
<b>900</b>	107.2	21.5	136.4	27.3	22.7	7.3	51.4	16.6	15.6	5.0
<b>950</b>	108.7	21.8	142.5	28.5	25.8	8.3	58.0	18.7	17.3	5.6

Cuando los tratamientos térmicos en escalones se realizan en atmósfera de O<sub>2</sub>(5%)/He, las cantidades de O<sub>2</sub> que se producen a partir de las distintas muestras son claramente menores que bajo flujo de He, hasta el punto de ser prácticamente cero en el caso del óxido mixto de cerio/circonio. No ocurre así con el resto de las muestras estudiadas, en las cuales, aunque la cantidad de oxígeno que pierden es netamente inferior que en atmósfera de He, las cantidades son apreciables. En el caso del óxido mixto de cerio/praseodimio, podemos observar (figura III-30) que la cantidad de oxígeno producido y, por tanto, el grado de reducción alcanzado sufre un aumento progresivo y relativamente uniforme en función de la temperatura de los escalones. No ocurre lo mismo para el óxido mixto de Ce/Pr/Zr, para el cual hasta 500°C las cantidades de oxígeno medidas son ligeramente superiores que en CP, mientras que a partir de dicha temperatura, el grado de reducción alcanzado está por debajo que el que alcanza el óxido de Ce/Pr. A 950°C, la cantidad de oxígeno producido por el óxido mixto de cerio y praseodimio alcanza los 91.7 mmoles de O por mol de óxido mixto (tabla III-19), próximo a la cantidad estequiométricamente necesaria para la reducción de todo el praseodimio presente en la muestra, 100 mmoles, si inicialmente hubiera estado el praseodimio totalmente en forma de Pr<sup>4+</sup>. Al igual que se hizo para los estudios de reducción en He, si tenemos en cuenta la presencia inicial de una cierta cantidad de Pr<sup>3+</sup> en el óxido CP, la reducción alcanzada por la muestra probablemente pueda justificar la reducción de todo el praseodimio presente hasta Pr<sup>3+</sup>, sin poder descartar la posibilidad de una determinada cantidad de Ce<sup>3+</sup>. Sin embargo, en el caso de la muestra CPZ, la cantidad de oxígeno producido, 19.2 mmoles de O por mol de óxido (tabla III-19), está bastante alejada de la necesaria para la reducción de todo el praseodimio presente, 60 mmoles. Aunque en este caso se pueden hacer las mismas consideraciones respecto a la existencia de Pr<sup>3+</sup> en la muestra de partida, sería más dudoso pensar que dos terceras partes del praseodimio presente estuviera previamente en

forma de  $\text{Pr}^{3+}$ , por lo que en este caso es menos probable que se haya alcanzado un estado en que todo el  $\text{Pr}^{3+}$  esté reducido al final del experimento.



**Figura III-30:** Medidas de OSC en atmósfera de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  para los sistemas CP-BS ( $\circ$ ), Rh/CP-BS ( $\bullet$ ), CPZ-BS ( $\square$ ), Rh/CPZ-BS ( $\blacksquare$ ). (A) Resultados expresados en función de la cantidad de oxígeno puesta en juego. (B) Resultados expresados en función del incremento del porcentaje de reducción. En los recuadros se ha ampliado la zona de baja temperatura de las gráficas.

En el caso de los catalizadores de Rh soportado, a diferencia de lo que ocurría bajo atmósfera de He, no es previsible que el óxido de rodio se reduzca de forma apreciable cuando se calientan bajo atmósfera de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ . La presencia de rodio en forma de óxido promueve ligeramente la reducibilidad de los soportes en todo el rango de

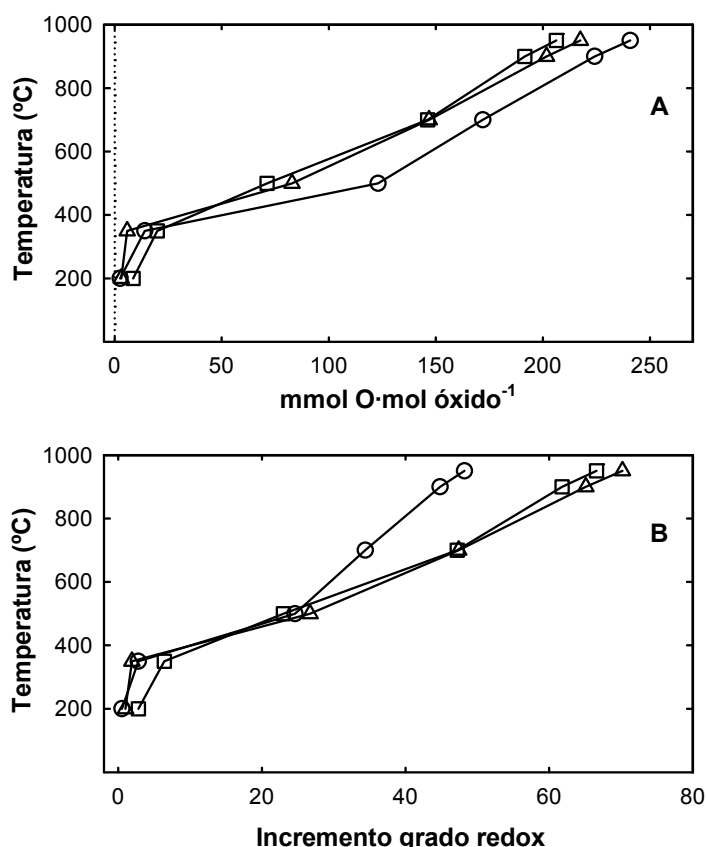
temperatura, tanto el caso de CP como de CPZ. Como puede observarse en la tabla III-19, la cantidad de oxígeno perdida por la muestra, 99.3 mmoles de  $\text{O} \cdot \text{mol}$  de  $\text{óxido}^{-1}$ , es tan próxima a la cantidad estequiométrica para la reducción de todo el Pr presente que salvo que se reduzca parte del óxido de rodio, habría que asumir que se produce reducción de alguna cantidad del cerio presente.

**Tabla III-19:** Medidas de OSC en atmósfera de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ , determinadas mediante experimentos de ATG en escalones.

Muestra T <sup>a</sup> (°C)	CP-BS		Rh/CP-BS		CPZ-BS		Rh/CPZ-BS	
	mmolO· mol óxido <sup>-1</sup>	% redox	mmolO· mol óxido <sup>-1</sup>	% redox	mmolO· mol óxido <sup>-1</sup>	% redox	mmolO· mol óxido <sup>-1</sup>	% redox
200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
350	1.8	0.4	3.9	0.8	4.5	1.5	7.5	2.4
500	8.8	1.8	12.8	2.6	8.7	2.8	12.3	4.0
700	62.4	12.5	66.5	13.3	14.1	4.5	16.1	5.2
900	88.1	17.6	94.4	18.9	16.8	5.4	20.8	6.7
950	91.7	18.3	99.3	19.9	19.2	6.2	23.8	7.7

Por último, los experimentos de medida de OSC en escalones de temperatura se completaron con el estudio de la reducibilidad en atmósfera reductora de  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ . Los resultados se resumen en la figura III-31 y la tabla III-20. Según se observa en los datos recogidos en dicha tabla, por debajo de 500°C la cantidad de oxígeno que las muestras pierden durante el proceso de reducción está en el mismo orden para todas ellas, siendo inferior en el caso de CZ, aunque si los datos se refieren a porcentaje de reducción referidos al contenido en cationes reducibles, es el óxido CPZ el que alcanza un mayor porcentaje de reducción. En cualquier caso, los grados de reducción alcanzados son moderados respecto a lo que ocurre a temperaturas mayores. A partir de 500°C y hasta 950°C, se produce un aumento considerable en el grado de reducción de los óxidos. En este rango

de temperaturas, si bien el óxido CP pierde cantidades de oxígeno sensiblemente superiores a las otras dos muestras, el porcentaje de reducción alcanzado es sensiblemente menor, debido su mayor contenido en cationes reducibles por mol de óxido. Puede observarse que en atmósfera reductora de H<sub>2</sub>(5%)/Ar y a temperaturas por encima de 500°C, la reducibilidad de los óxidos CPZ y CZ es similar, perdiendo cantidades similares de oxígeno en los distintos escalones de temperatura. Teniendo en cuenta que el contenido total en cationes reducibles es igual en ambos óxidos, esto implica que ambos alcanzan grados de reducción similares, tal como se recoge en la tabla III-20.



**Figura III-31:** Medidas de OSC en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar para los óxidos CP-BS (○), CPZ-BS (□) y CZ-BS (Δ). (A) Resultados expresados en función de la cantidad de oxígeno puesta en juego. (B) Resultados expresados en función del incremento del porcentaje de reducción.

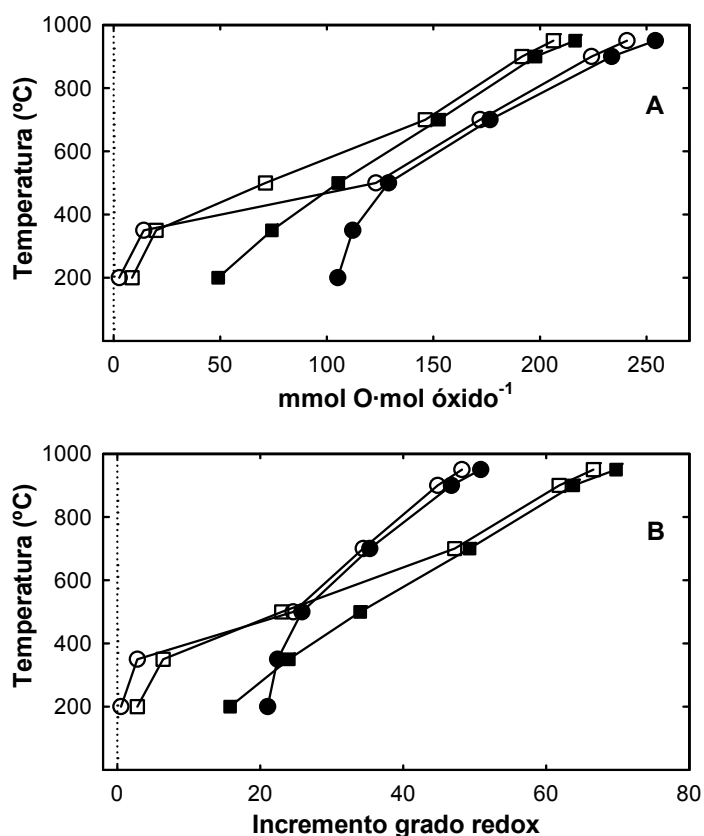
**Tabla III-20:** Medidas de OSC en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar, determinadas mediante experimentos de ATG en escalones. Los datos correspondientes a los catalizadores de metal soportado incluyen a cantidad de oxígeno debida a la reducción del óxido de rodio.

Muestra	CP-BS		Rh/CP-BS		CPZ-BS		Rh/CPZ-BS		CZ-BS	
	mmolO <sub>2</sub> mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmolO <sub>2</sub> mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmolO <sub>2</sub> mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmolO <sub>2</sub> mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox	mmolO <sub>2</sub> mol óxido <sup>-1</sup>	Incr. % redox
<b>200</b>	2.6	0.5	105.1	21.0	8.6	2.8	49.1	15.8	3.1	1.0
<b>350</b>	14.1	2.8	112.1	22.4	19.9	6.4	74.3	24.0	5.9	1.9
<b>500</b>	123.0	24.6	128.9	25.8	71.2	23.0	105.3	34.0	82.9	26.7
<b>700</b>	171.9	34.4	176.5	35.3	146.2	47.2	152.7	49.3	146.9	47.4
<b>900</b>	224.2	44.8	233.6	46.7	191.5	61.8	197.9	63.8	201.7	65.1
<b>950</b>	240.8	48.2	254.1	50.8	206.3	66.6	216.5	69.8	217.5	70.2

En la figura III-32 se representan los datos de OSC de los catalizadores Rh/CP y Rh/CPZ, valores que están igualmente recogidos en la tabla III-20. En estos casos, el óxido de rodio presente en la muestra después del pretratamiento oxidante previo se reduce completamente a bajas temperaturas, por debajo de 200°C en la atmósfera reductora empleada. Esto ha permitido tener en cuenta en el cálculo de los grados de reducción de los soportes la cantidad de oxígeno que proviene de la reducción del óxido de rodio. Para ambos catalizadores se observa que la influencia del metal sobre la reducción de los correspondientes soportes se produce a las temperaturas más bajas de reducción, por debajo de 500°C en Rh/CP y por debajo de 750°C en Rh/CPZ. Por encima de esas temperaturas, la presencia del metal ya no tiene influencia apreciable en el grado de reducción alcanzado por los soportes a cada una de las temperaturas medidas, siendo prácticamente igual al grado de reducción alcanzado por cada uno de estos soportes independientemente de que exista o no sobre ellos metal soportado.

En paralelo al conjunto de experiencias descritas anteriormente, en las cuales se ha medido la OSC utilizando métodos gravimétricos, se han empleado también métodos volumétricos para la medida de la OSC. En estos experimentos cada muestra se somete a un tratamiento de reducción de 1 hora a cada una de las temperaturas seleccionadas y a continuación se determina la cantidad de oxígeno consumido durante el proceso de reoxidación mediante una isoterma de adsorción volumétrica de O<sub>2</sub> a 200°C. Esta temperatura se ha escogido porque es lo bastante alta como para asegurar la completa reoxidación del metal presente y, según los experimentos realizados anteriormente en atmósfera de O<sub>2</sub>/He, lo bastante baja como para que no se produzcan fenómenos de reducción térmica del soporte en esta atmósfera. Los resultados obtenidos mediante esta metodología concuerdan bastante bien con los obtenidos por métodos

gravimétricos, como puede observarse en los datos del sistema CPZ recogidos a modo de ejemplo en la tabla III-21.



**Figura III-32:** Medidas de OSC en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar para los sistemas CP-BS (○), Rh/CP-BS (●), CPZ-BS (□) y Rh/CPZ-BS (■). (A) Resultados expresados en función de la cantidad de oxígeno puesta en juego. (B) Resultados expresados en función del incremento del porcentaje de reducción.



**Tabla III-21:** Comparación entre las medidas de OSC en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar para el óxido CPZ-BS, determinadas mediante experimentos termogravimétricos y mediante adsorción volumétrica de oxígeno a 200°C de muestras pre-reducidas. Datos expresados en forma de incremento de porcentaje de reducción.

Temperatura (°C)	OSC	
	Experimentos termogravimétricos en escalones	Quimisorción volumétrica de O <sub>2</sub> a 200°C
<b>200</b>	2.8	2.1
<b>350</b>	6.4	3.9
<b>500</b>	23.0	26.2
<b>700</b>	47.2	46.0
<b>900</b>	61.8	63.5

### III.3.3- Estudio de la cinética de intercambio de oxígeno

En el apartado anterior (III.3.2) se ha evaluado la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los materiales objeto de estudio. Esta propiedad se ha determinado mediante medidas de OSC durante una hora de tratamiento para una serie de atmósferas cubriendo un amplio rango de temperaturas desde los 200°C hasta los 950°C. No sólo es importante conocer cuánto oxígeno es capaz de intercambiar el material con el medio para unas condiciones determinadas de temperatura, atmósfera y tiempo de tratamiento sino que también es importante evaluar con qué rapidez se intercambia dicho oxígeno. Para estudiar la velocidad con la que los materiales investigados en esta Memoria de Tesis son capaces de intercambiar oxígeno con el medio, se ha hecho un estudio más detallado de las experiencias de ATG en escalones de temperatura. En este caso, además de la cuantificación de la pérdida de peso producida a cada una de las temperaturas seleccionadas (véase el apartado III.3.2), se ha tenido en cuenta el perfil de la pérdida de peso en función de la temperatura. Es decir, en función del diagrama de ATG se ha estimado si la pérdida de oxígeno por

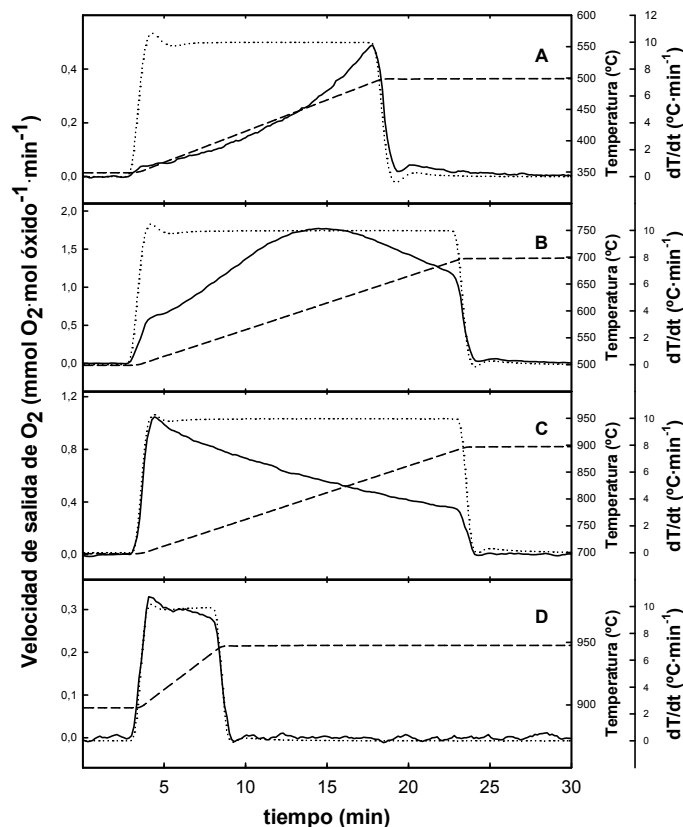
parte del óxido es o no un proceso rápido. A continuación pasaremos a exponer los resultados obtenidos para cada una de las atmósferas estudiadas: O<sub>2</sub>(5%)/He, He, e H<sub>2</sub>(5%)/Ar.

#### **a) Estudios de los perfiles de los procesos de reducción**

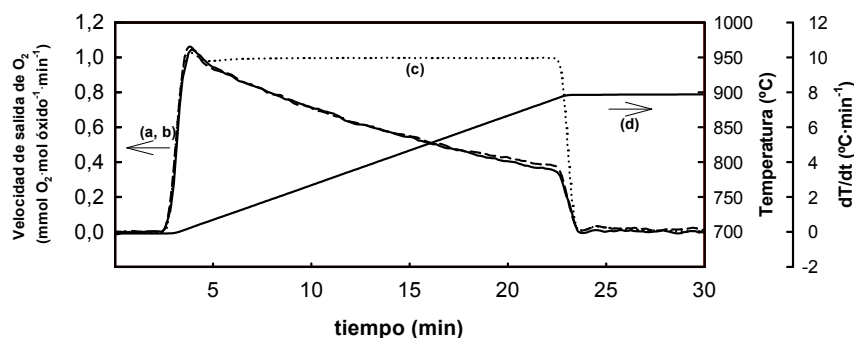
La medida de OSC que se ha realizado en el apartado anterior (III.3.2) implica tratamientos en régimen isoterma hasta que cesa el proceso de reducción, normalmente tras un tiempo prolongado. No obstante, en el comportamiento de estos materiales puede tener interés no solo la cantidad de oxígeno que son capaces de intercambiar en determinadas condiciones, sino también la rapidez con que sean capaces de hacerlo. En este apartado se pretende, a partir de los experimentos de ATG utilizados para cuantificar la OSC en el apartado III.3.2, realizar un estudio más detallado que tenga en cuenta el perfil de la pérdida de peso tanto en los periodos de régimen isoterma a las distintas temperaturas ensayadas como de las etapas de calentamiento entre cada uno de dichos periodos.

En la figura III-33 se representa la variación temporal de la pérdida de peso, es decir, la velocidad de salida de oxígeno en cada instante para la reducción del óxido CP en atmósfera de oxígeno (O<sub>2</sub>(5%)/He). Se observa que en todos los rangos de temperaturas estudiados, se produce salida de oxígeno mientras la temperatura va aumentando, si bien, la velocidad con que la muestra pierde oxígeno varía notablemente con la temperatura. Es de destacar en esta figura el hecho de que cuando el calentamiento cesa y se establece un régimen isoterma, tanto a 500, 700, 900 o 950°C, la salida de oxígeno cesa simultáneamente de forma muy rápida. En esta gráfica, al igual que en las que se presentarán a continuación, se incluyen para una mejor observación de este hecho las derivadas de la temperatura con respecto al tiempo. Tomando como referencia la representación de la derivada de la temperatura respecto al tiempo puede observarse muy claramente que en el instante en que la velocidad de calentamiento cae a

ceros, la velocidad de salida de oxígeno se hace cero de forma simultánea. Cuando un proceso de reducción es lento, cabe esperar que la composición de la muestra en un determinado instante no coincida con la composición de equilibrio a dicha temperatura, y por tanto, al establecerse el régimen isoterma, la muestra continuaría perdiendo oxígeno hasta alcanzar la composición de equilibrio. En la figura III-33, por el contrario, se observa que para la velocidad de calentamiento empleada, la muestra debe encontrarse en cada instante muy cerca de la composición de equilibrio termodinámico, y por tanto, el establecimiento del régimen isoterma (velocidad de calentamiento cero), es prácticamente simultáneo al cese del proceso de reducción.

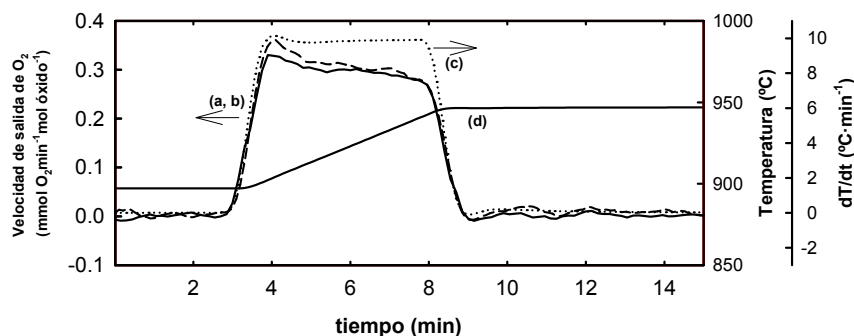


**Figura III-33:** Experiencias de ATG en escalones en flujo de  $O_2(5\%)/He$  para el óxido CP-BS. Se representan la velocidad de salida de  $O_2$ (—), la señal de temperatura (---) y la derivada de la temperatura con respecto al tiempo (.....) para los escalones de temperatura entre 350 y 500°C (A), 500 y 700°C (B), 700 y 900°C (C) y entre 900 y 950°C (D).



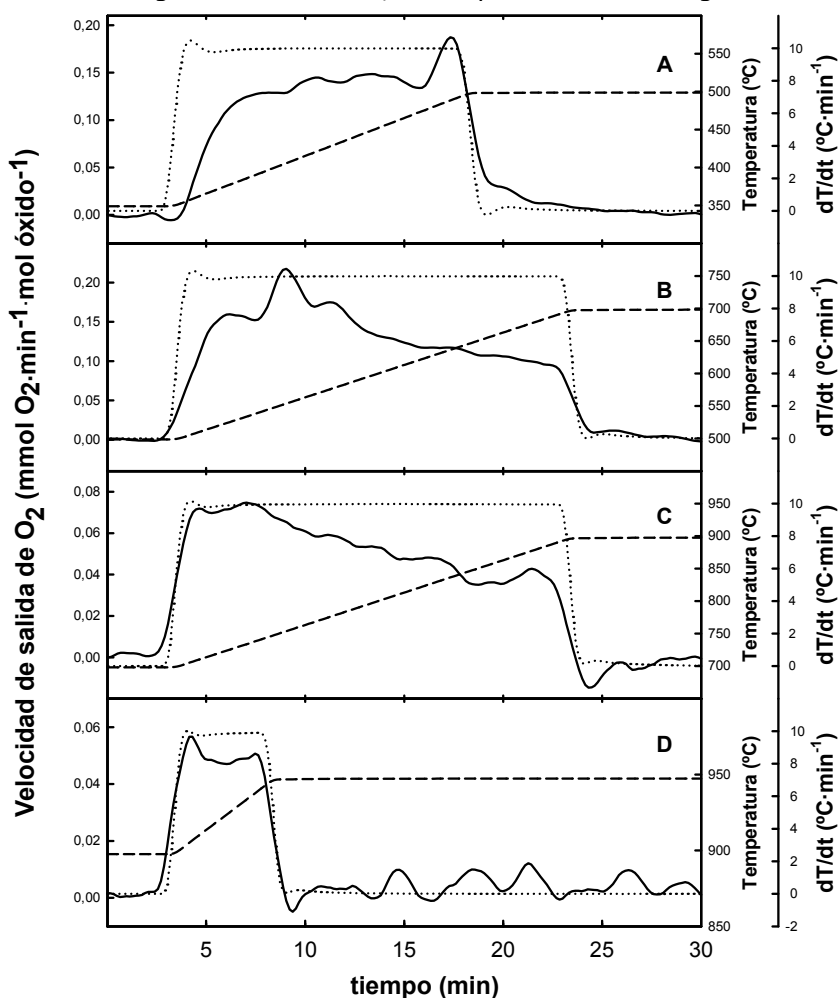
**Figura III-34:** Salida de  $O_2$  durante un experimento de ATG en escalones en flujo de  $O_2(5\%)/He$  correspondiente al escalón de temperatura de  $700^\circ C$  a  $900^\circ C$ . (a,b) velocidad de salida de  $O_2$  correspondiente a CP-BS (trazo continuo) y a Rh/CP-BS (trazo discontinuo); (c) derivada de la temperatura con respecto al tiempo; (d) señal de la temperatura.

En el caso del catalizador Rh/CP no se observa, salvo a muy alta temperatura, una modificación en el comportamiento con respecto al óxido CP. A modo de ejemplo, se presenta la figura III-34, donde se observa superpuesto el perfil de pérdida de oxígeno para la muestra CP y Rh/CP durante el calentamiento entre  $700$  y  $900^\circ C$ . Como puede verse en la figura, las trazas de ambas muestras son prácticamente indistinguibles. Solo a muy alta temperatura, por encima de  $900^\circ C$  (figura III-35) se observa alguna diferencia, atribuible a una incipiente reducción del Rh presente en forma de  $Rh_2O_3$ .



**Figura III-35:** Salida de  $O_2$  durante un experimento de ATG en escalones en flujo de  $O_2(5\%)/He$  correspondiente al escalón de temperatura de  $900^\circ C$  a  $950^\circ C$ . (a,b) velocidad de salida de  $O_2$  correspondiente a CP-BS (trazo continuo), y a Rh/CP-BS (trazo discontinuo); (c) derivada de la temperatura con respecto al tiempo; (d) señal de la temperatura.

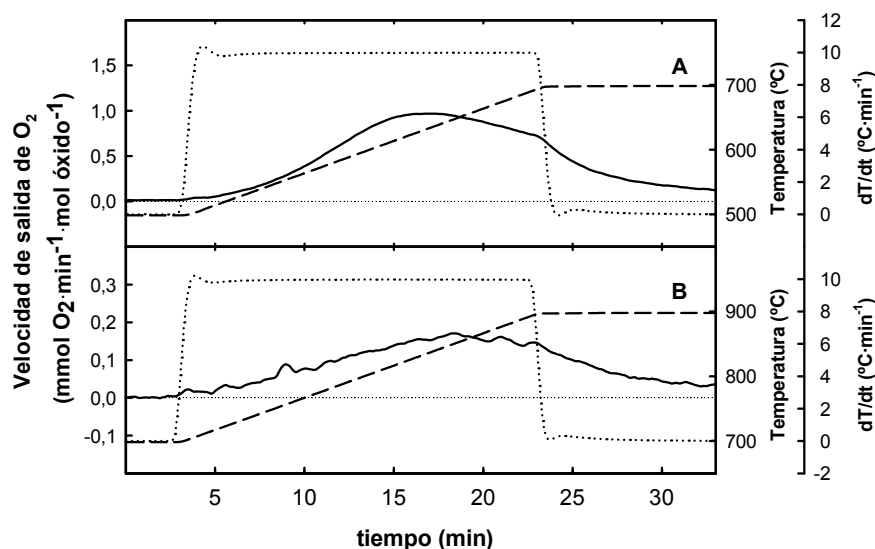
En el caso de la muestra CPZ, la pauta parece ser similar a la observada en el caso de CP bajo O<sub>2</sub>/He, si bien la cantidad de oxígeno intercambiado por esta muestra es mucho menor, lo que justifica la peor calidad de los diagramas obtenidos, como puede verse en figura III-36.



**Figura III-36:** Experiencias de ATG en escalones en flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He para el óxido CPZ-BS. Se representan la velocidad de salida de O<sub>2</sub>(—), la señal de temperatura (----) y la derivada de la temperatura con respecto al tiempo (.....) para los escalones de temperatura entre 350 y 500°C (A), 500 y 700°C (B), 700 y 900°C (C) y entre 900 y 950°C (D).

En el caso de experimentos realizados bajo atmósfera de He, cuando se alcanza el régimen isotermo se sigue detectando una pérdida de oxígeno durante un largo periodo de tiempo, que puede alcanzar hasta los 20

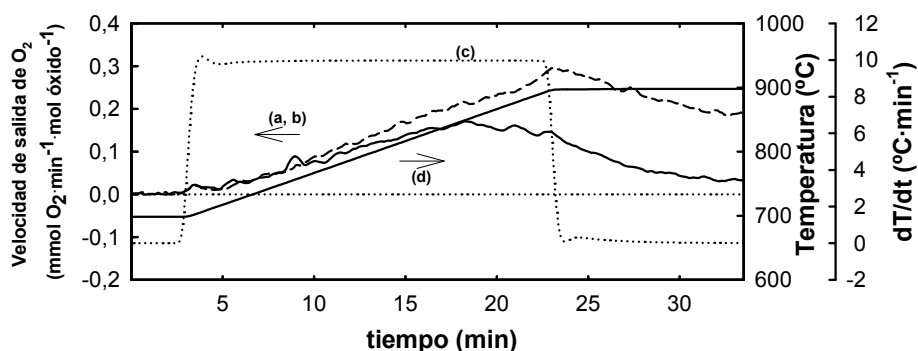
minutos. Como ejemplo se incluyen en la figura III-37 los escalones de temperatura entre 500 y 700°C y entre 700°C y 900°C para el óxido CP, donde puede apreciarse que la velocidad de salida de oxígeno se mantiene en valores muy por encima de cero mucho después de que el régimen isoterma se haya alcanzado, es decir, de que la derivada de la temperatura con respecto al tiempo sea cero. Un comportamiento similar lo hemos observado en el caso de CPZ.



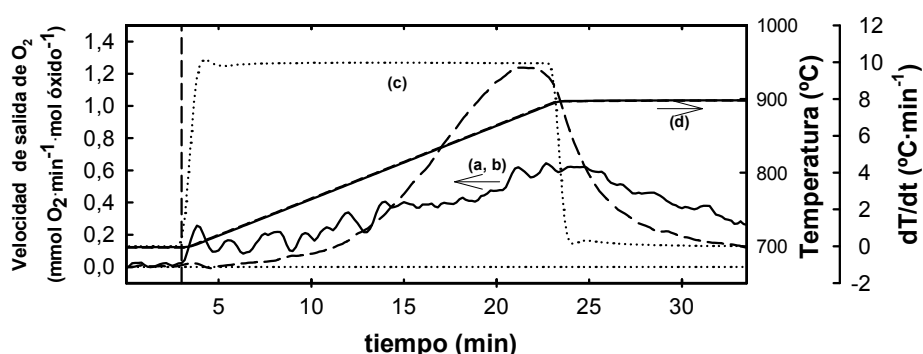
**Figura III-37:** Experiencias de ATG en escalones en flujo de He para el óxido CP-BS. Se representan la velocidad de salida de O<sub>2</sub>(—), la señal de temperatura (----) y la derivada de la temperatura con respecto al tiempo (.....) para los escalones de temperatura entre 500 y 700°C (A), y entre 700 y 900°C (B).

En el caso de los catalizadores Rh/CP y Rh/CPZ (figuras III-38 y III-39, respectivamente), a las temperaturas más elevadas, se observa una diferencia en la salida de oxígeno entre ellas y las muestras sin metal. En el caso estudiado anteriormente, bajo atmósfera de O<sub>2</sub>(5%)/He esto sólo era observable por encima de 900°C, e incluso en ese caso, las diferencias era pequeñas. Bajo atmósfera inerte, sin embargo, donde las condiciones son menos oxidantes, las diferencias ya se observan en el escalón de temperatura de 700 a 900°C, y en ese caso, claramente se atribuyen a la

reducción del óxido de rodio presente. Además, como puede observarse en las figuras III-38 y III-39, no solo la velocidad de salida de oxígeno del catalizador es mayor respecto a la observada para los óxidos, sino que alcanzado el régimen isoterma se mantiene durante un periodo muy largo. Posiblemente, de mantenerse durante el tiempo suficiente el régimen isoterma, podría completarse la reducción del óxido de rodio.



**Figura III-38:** Salida de  $O_2$  durante un experimento de ATG en escalones en flujo de He correspondiente al escalón de temperatura de  $700^\circ C$  a  $900^\circ C$ . (a,b) velocidad de salida de  $O_2$  correspondiente a CP-BS (trazo continuo) y a Rh/CP-BS (trazo discontinuo); (c) derivada de la temperatura con respecto al tiempo; (d) señal de la temperatura.



**Figura III-39:** Salida de  $O_2$  durante un experimento de ATG en escalones en flujo de He correspondiente al escalón de temperatura de  $700^\circ C$  a  $900^\circ C$ . (a,b) velocidad de salida de  $O_2$  correspondiente a CPZ-BS (trazo continuo) y a Rh/CPZ-BS (trazo discontinuo); (c) derivada de la temperatura con respecto al tiempo; (d) señal de la temperatura.

### **b) Cálculo de la energía de activación en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante**

En este apartado, con el objeto de añadir más información de interés relacionada con la reducción de estos materiales, se ha determinado la energía de activación aparente del proceso de reducción bajo atmósfera oxidante y bajo atmósfera inerte.

El cálculo de la energía de activación se ha realizado a partir del análisis de curvas termogravimétricas usando el método de Ozawa [123]. Este método se basa en el estudio de una serie de diagramas obtenidos en experimentos realizados a diferentes velocidades de calentamiento. Según el procedimiento de Ozawa, para un mismo valor de conversión de una serie de curvas termogravimétricas a distintas velocidades de calentamiento se cumple la siguiente expresión:

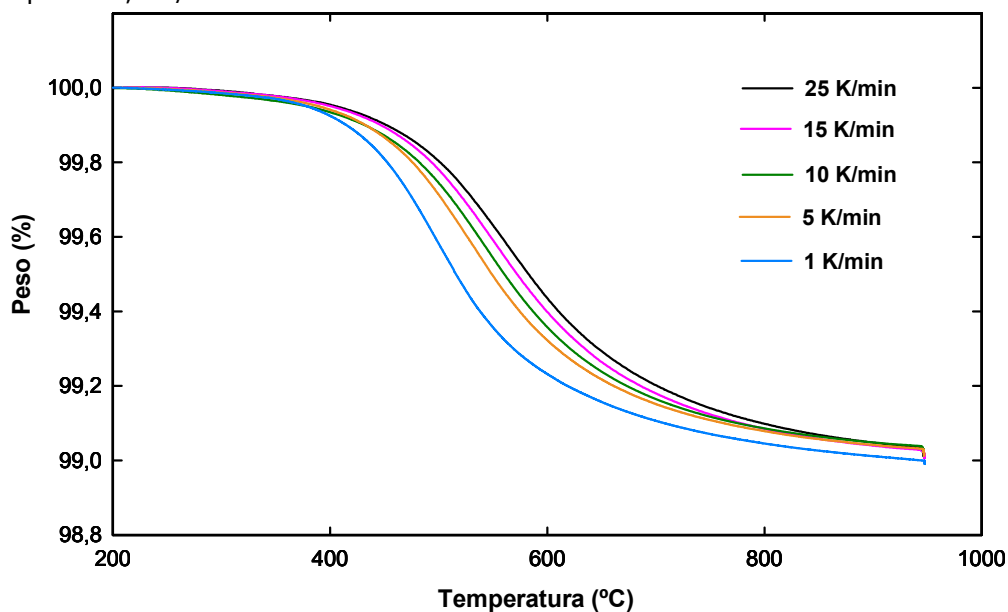
$$\left[ \log \beta - 0.4557 \frac{E_a}{RT} \equiv \text{constante} \right] \quad \text{Ecuación III-2}$$

Donde  $\beta$  corresponde a la velocidad de calentamiento, expresada en K/min;  $E_a$  representa la energía de activación expresada en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  la constante de los gases ideales, expresada en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $T$  la temperatura en K para un determinado valor de conversión, igual en todos los casos. En consecuencia, si se representa  $-\log \beta$  frente a  $1/T$  para un valor de conversión determinado se obtendría una línea recta independiente del mecanismo de reacción, de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación.

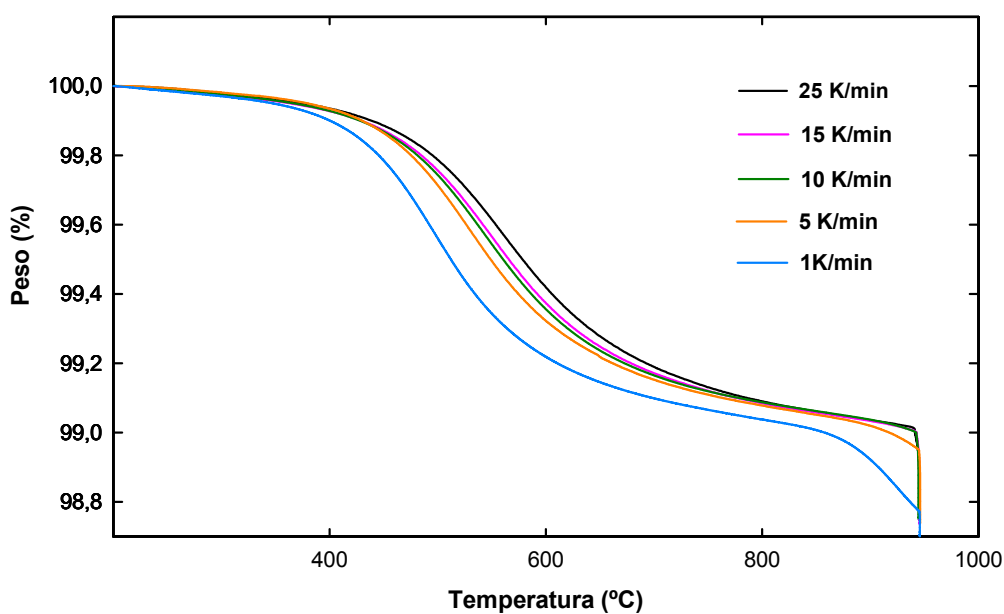
El conjunto de curvas termogravimétricas se ha obtenido usando velocidades de calentamiento de 1, 5, 10, 15 y 25 K/min, bajo atmósfera de He y  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ . Este estudio se ha llevado a cabo sobre el óxido de



cerio y praseodimio, CP, y sobre el correspondiente catalizador de rodio soportado, Rh/CP.



**Figura III-40:** Diagramas de ATG en atmósfera de He, correspondientes al óxido CP, realizados a distintas velocidades de calentamiento desde 1 K/min a 25 K/min

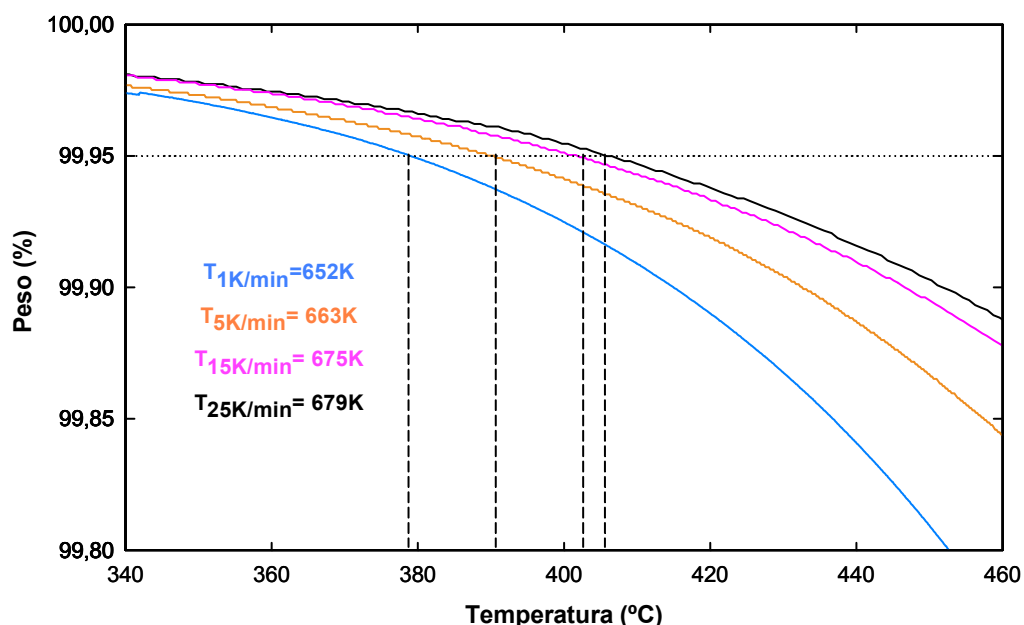


**Figura III-41:** Diagramas de ATG en atmósfera de He, correspondientes al sistema Rh/CP, realizados a distintas velocidades de calentamiento desde 1 K/min a 25 K/min

En atmósfera inerte, He, las figuras III-40 y III-41 muestran, respectivamente, los diagramas de ATG en He obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento para CP y Rh/CP.

Como se muestra en las figuras, tanto para CP como para Rh/CP, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento de 1 K/min a 25 K/min, las curvas de ATG se desplazan hacia la derecha, es decir, al aumentar la velocidad de calentamiento, la temperatura necesaria para obtener un mismo porcentaje de pérdida de peso es mayor.

Para aplicar el método de Ozawa, en primer lugar debemos seleccionar el porcentaje de pérdida de peso para el cual queremos calcular la energía de activación aparente. En la figura III-42 se muestran las temperaturas a las que se obtiene una pérdida de peso del 0.05% en el caso de CP para cada una de las velocidades de calentamiento empleadas.



**Figura III-42:** Diagramas de ATG para el óxido mixto CP en atmósfera de He, donde se muestra para cada una de las velocidades de calentamiento, las temperaturas necesarias para alcanzar una pérdida de peso del 0.05%.

En la tabla III-22 se muestran los valores obtenidos para los distintos parámetros de la ecuación III-2.

**Tabla III-22:** Valores de los distintos parámetros de la ecuación 1, aplicando el método de Ozawa [123] para la reducción del óxido mixto CP en atmósfera de He.

Temperatura (K)	$x = 1/T$	$y = -\log \beta$	$\beta$ (K/min)
652	<b>1.53·10<sup>-3</sup></b>	<b>0</b>	1
663	<b>1.51·10<sup>-3</sup></b>	<b>-0.70</b>	5
675	<b>1.48·10<sup>-3</sup></b>	<b>-1.18</b>	15
679	<b>1.47·10<sup>-3</sup></b>	<b>-1.40</b>	25

Representando  $-\log\beta$  frente a  $1/T$  obtenemos una serie de puntos que se ajustan a la siguiente recta:

$$[y \equiv 22.699x - 34,841] \quad \text{Ecuación III-3}$$

Con un coeficiente de correlación,  $R^2 = 0.99$ , según la ecuación III-2, la pendiente de la recta es igual a  $(-0.4557 E_a)/R$ , e igualándolo a la línea de tendencia a la que se ajustan nuestros datos, obtenemos una energía de activación  $E_a = 414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

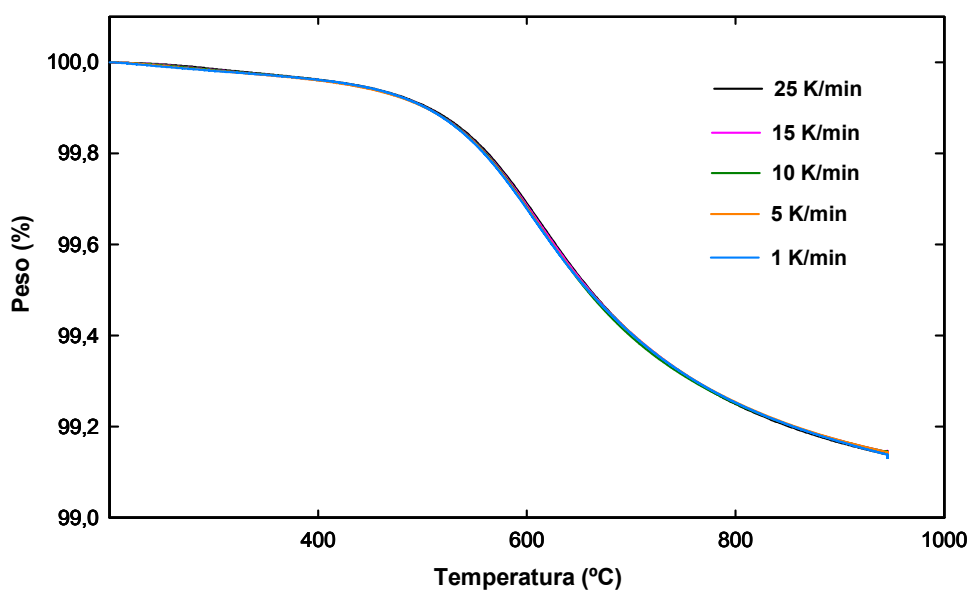
De una forma análoga hemos calculado la energía de activación correspondiente al proceso de reducción en He para Rh/CP. En la tabla III-23 se recogen ambos valores.

**Tabla III-23:** Valores de  $E_a$  correspondientes al proceso de reducción en He para CP-BS y Rh/CP-BS, estimados mediante el procedimiento de Ozawa [123]

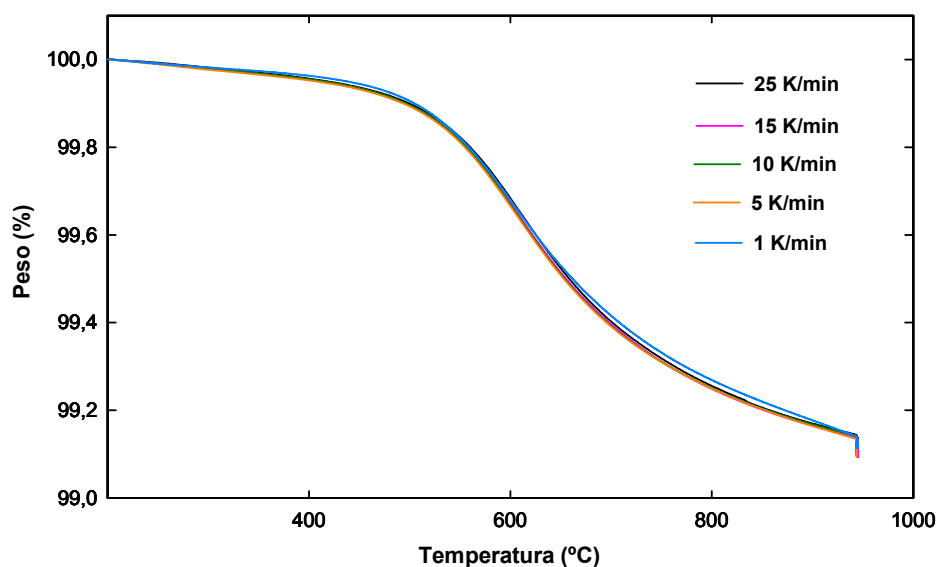
Muestra	Pérdida de peso (%)	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
CP-BS	0.05	<b>414</b>
Rh/CP-BS	0.05	<b>391</b>

Los valores obtenidos de  $E_a$  para CP y Rh/CP en He están de acuerdo con los resultados expuestos en el apartado III.3.3.a de la presente memoria, según los cuales la reducción en He es un proceso activado. Además, como también se puso de manifiesto en el citado apartado, el óxido de rodio no modifica apreciablemente la cinética del proceso, lo que hace que las energías de activación para CP y Rh/CP sean muy similares.

En el caso de los estudios de reducción realizados en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$ , los diagramas de ATG obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento para CP y Rh/CP se muestran en las figuras III-43 y III-44, respectivamente.



**Figura III-43:** Diagramas de ATG en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$ , correspondientes al óxido CP, realizados a distintas velocidades de calentamiento desde 1 K/min a 25 K/min



**Figura III-44:** Diagramas de ATG en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$ , correspondientes al sistema Rh/CP, realizados a distintas velocidades de calentamiento desde 1 K/min a 25 K/min

En atmósfera oxidante, las curvas de ATG correspondientes a cada una de las velocidades de calentamiento son prácticamente coincidentes, tanto para CP-BS como para Rh/CP-BS. En atmósfera oxidante, por tanto, la temperatura necesaria para alcanzar un determinado porcentaje de pérdida de peso es independiente de  $\beta$ . Esto implica que al representar  $-\log\beta$  frente a  $1/T$  obtenemos una línea horizontal donde la pendiente es igual a cero. Así, la energía de activación,  $E_a$ , en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$  es prácticamente cero tanto para CP-BS como para Rh/CP-BS, siendo este resultado también coincidente con lo ya visto en el apartado III.3.3.a de la presente memoria.

### c) Comparación entre OSC máxima y OSC instantánea

En el apartado III.3.3.a hemos visto cómo el análisis de los perfiles de los diagramas de ATG en régimen isoterma obtenidos en los experimentos realizados mediante un programa de calentamiento escalonado nos proporciona información sobre la rapidez de intercambio de oxígeno en los procesos de reducción de estos materiales. En dicho apartado

se realizó un estudio, utilizando un programa de calentamiento escalonado, en el que se compara la velocidad con la que la muestra pierde peso con la velocidad de calentamiento en cada instante. En este tipo de experimentos, la duración de las etapas isotermas se ha elegido de manera que al final de ellas, el grado de reducción alcanzado por las muestras corresponda a una situación de equilibrio, o muy próxima a él, como puede deducirse del hecho de que la pendiente de la curva termogravimétrica prácticamente se haga cero. Un dato que puede ser interesante para la descripción del comportamiento redox de estos materiales es la comparación entre el grado de reducción alcanzado en el momento en que se alcanza una determinada temperatura, cuando se sigue un programa lineal de calentamiento, con el grado de reducción alcanzado a esa misma temperatura después de un tiempo prolongado en régimen isoterma.

La OSC medida después de un tiempo en régimen isoterma, como se ha hecho en el apartado III.3.2, será llamada a partir de ahora "OSC Máxima", para diferenciarla de la que llamaremos "OSC Instantánea", medida en el instante de alcanzar una temperatura dada, siguiendo un determinado programa de calentamiento.

Las medidas de OSC máxima, por tanto, ya fueron realizadas en el apartado III.3.2. Para la determinación de la OSC instantánea se realizó una nueva serie de experimentos de ATG. En ellos se ha evaluado la OSC instantánea registrando los experimentos de ATG con una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , entre 125 y  $950^{\circ}\text{C}$ . El valor de OSC instantánea se tomó a las temperaturas a las cuales se realizó el estudio de calentamiento escalonado, para ello, se tomó el valor de la pérdida de peso en el instante en que la muestra alcanza cada una de las temperaturas de interés. En las tablas III-24, III-25 y III-26 se comparan los resultados de las medidas de OSC máxima e instantánea en las diferentes atmósferas estudiadas:  $\text{O}_2/\text{He}$ , He e  $\text{H}_2/\text{Ar}$ .

**Tabla III-24:** Comparación entre la OSC máxima y la instantánea en atmósfera de O<sub>2</sub>(5%)/He. Datos expresados en mmol O<sub>2</sub>·mol óxido<sup>-1</sup>.

Muestra T <sup>a</sup> (°C)	CP-BS		Rh/CP-BS		CPZ-BS		Rh/CPZ-BS	
	OSC máxima	OSC instantánea	OSC máxima	OSC instantánea	OSC máxima	OSC instantánea	OSC máxima	OSC instantánea
<b>200</b>	0.6	0.9	1.1	1.1	2.4	1.0	1.6	1.8
<b>350</b>	1.5	2.6	3.1	3.2	4.7	4.5	5.3	5.7
<b>500</b>	5.0	5.9	7.5	7.2	6.8	7.0	7.7	8.0
<b>700</b>	31.8	33.3	34.4	34.9	9.5	8.9	9.7	10.5
<b>900</b>	44.6	45.9	48.3	47.5	10.9	9.4	12.0	11.6
<b>950</b>	46.4	47.3	50.8	49.0	12.0	9.4	13.5	11.9
<b>950 (1h)</b>	46.4	47.8	50.8	51.4	12.0	11.5	13.5	14.8

**Tabla III-25:** Comparación entre la OSC máxima y la instantánea en atmósfera de He. En el caso de los óxidos con un metal soportado, se ha descontado la cantidad de oxígeno debida a la reducción del óxido de rodio. Datos expresados en mmol O<sub>2</sub>:mol óxido<sup>-1</sup>.

Muestra T <sub>a</sub> (°C)	CP-BS		Rh/CP-BS		CPZ-BS		Rh/CPZ-BS		CZ-BS	
	OSC máxima	OSC instantánea	OSC máxima	OSC instantánea	OSC máxima	OSC instantánea	OSC máxima	OSC instantánea	OSC máxima	OSC instantánea
200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0
350	3.0	2.4	3.2	2.8	3.3	3.2	3.9	5.0	1.7	0.6
500	33.0	13.2	34.0	14.5	5.1	6.1	6.7	7.7	1.7	1.1
700	50.2	45.1	50.2	45.9	6.9	7.6	9.1	10.6	1.8	2.0
900	53.6	52.2	68.2	53.1	11.4	8.2	25.7	20.3	9.5	6.3
950	54.3	52.9	71.2	57.4	12.9	9.1	29.0	24.2	10.4	10.2
950 (1h)	54.3	54.5	71.2	71.8	12.9	13.0	29.0	31.3	10.4	10.6

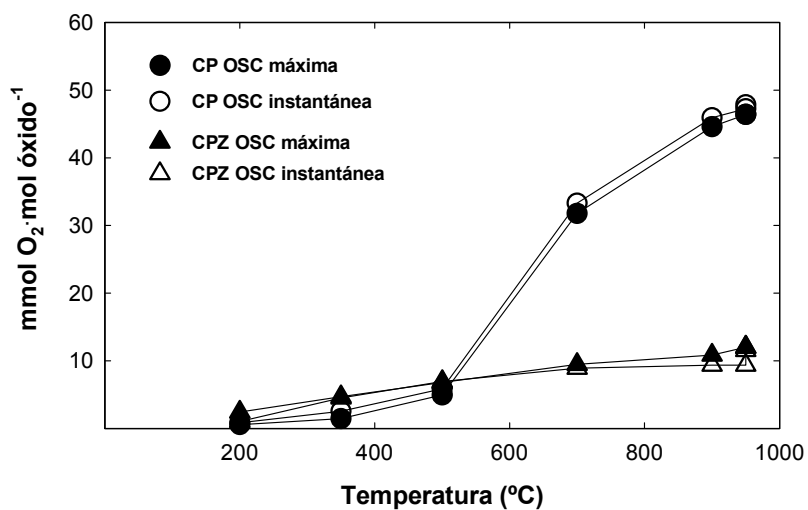


### III Caracterización de los óxidos y de los catalizadores

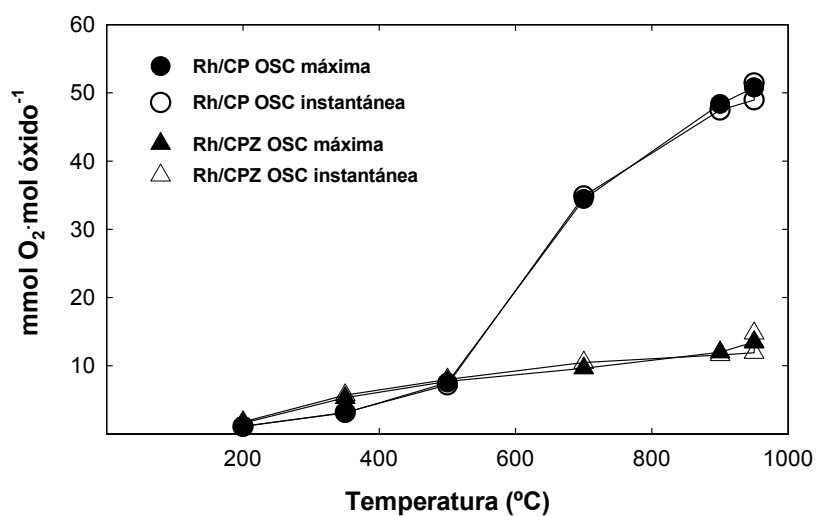
**Tabla III-26:** Comparación entre la OSC máxima y la instantánea en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar. En el caso de los óxidos con un metal soportado, se ha descontado la cantidad de oxígeno debida a la reducción del óxido de rodio. Datos expresados en mmol O<sub>2</sub>·mol óxido<sup>-1</sup>.

Muestra T <sup>a</sup> (°C)	CP-BS		CPZ-BS		CZ-BS	
	OSC máx	OSC instant	OSC máx	OSC instant	OSC máx	OSC instant
<b>200</b>	2.6	0.0	8.6	0.0	3.1	0.0
<b>350</b>	14.1	4.2	19.9	4.6	5.9	4.5
<b>500</b>	123.0	58.3	71.2	21.8	82.9	16.0
<b>700</b>	171.9	143.9	146.2	109.0	146.9	127.6
<b>900</b>	224.2	191.2	191.5	157.0	201.7	182.8
<b>950</b>	240.8	203.5	206.3	168.2	217.5	196.4
<b>950 (1h)</b>	240.8	240.8	206.3	206.3	217.5	217.5

En la figura III-45 se comparan las OSC máxima e instantánea en O<sub>2</sub>(5%)/He para CP y CPZ, y en la figura III-46, para Rh/CP y Rh/CPZ. Como era de esperar, teniendo en cuenta los resultados recogidos en apartados anteriores, en todos los casos la OSC máxima es prácticamente coincidente con la OSC instantánea, es decir, en el instante en el que se alcanza la temperatura considerada, la muestra ha alcanzado prácticamente una composición química de equilibrio.



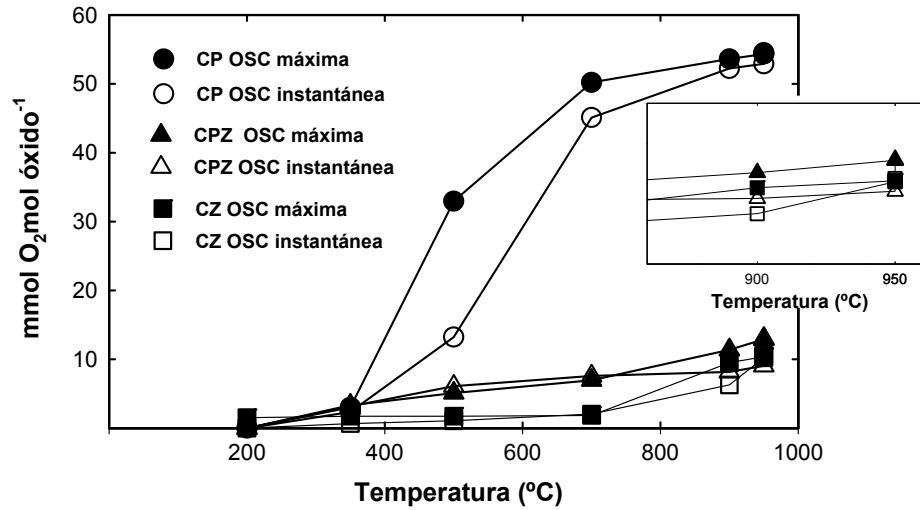
**Figura III-45:** Comparación entre OSC máxima e instantánea en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$  para los sistemas CP y CPZ.



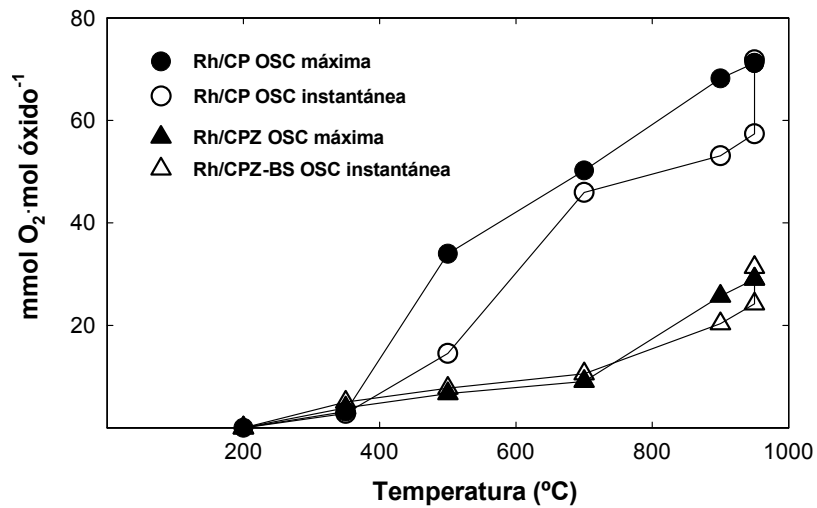
**Figura III-46:** Comparación entre OSC máxima e instantánea en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$  para los sistemas Rh/CP y Rh/CPZ.

Sin embargo, en atmósfera inerte la OSC máxima a cada una de las temperaturas seleccionadas no coincide con la OSC instantánea, como puede verse en las figuras III-47 y III-48. Tal y como se ha visto en los apartados anteriores de la presente memoria, el intercambio de oxígeno en atmósfera inerte presenta una clara limitación cinética. Esto hace que al

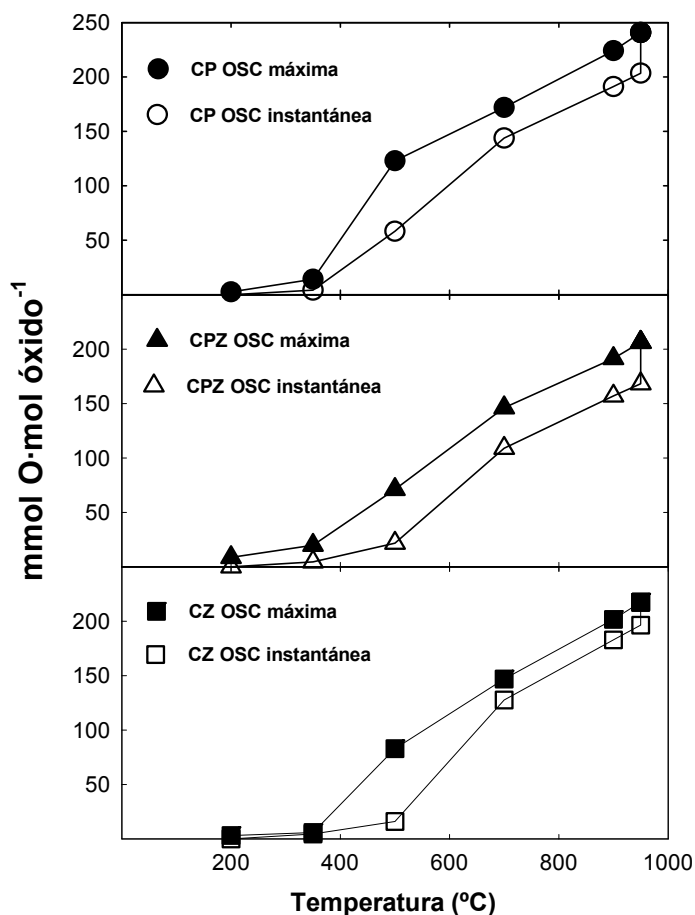
llegar a la temperatura seleccionada se necesite un cierto tiempo hasta conseguir alcanzar el equilibrio termodinámico. Por ello, los puntos que constituyen la curva de ATG obtenida usando un programa de calentamiento lineal no son puntos de equilibrio termodinámico, a diferencia de lo que ocurre en atmósfera oxidante, donde puede considerarse que cada punto de la curva representa una situación de equilibrio o muy próxima al equilibrio. Aun así, para los óxidos mixtos que contienen circonio en su composición, CPZ y CZ, la diferencia entre OSC instantánea y OSC máxima, se observa únicamente por encima de 700°C, como puede verse en la ampliación de la figura III-47. Por el contrario, por debajo de 700°C, en el caso de CPZ, cada uno de los puntos que constituyen el diagrama de ATG están cerca del equilibrio termodinámico. Por otro lado, cuando tenemos óxido de rodio soportado sobre CP y CPZ, a alta temperatura las diferencias entre la OSC máxima y la OSC instantánea se hacen mayores porque además de la reducción del óxido, se está produciendo la descomposición térmica del óxido de rodio, que es un proceso activado. En el caso de los experimentos realizados en atmósfera reductora de H<sub>2</sub>(5%)/Ar, también se observan diferencias entre la OSC máxima e instantánea en todos los casos (figura III-49).



**Figura III-47:** Comparación entre OSC máxima e instantánea en atmósfera de He para los sistemas CP, CPZ y CZ. En el recuadro se amplía la zona de alta temperatura de los óxidos CPZ y CZ.



**Figura III-48:** Comparación entre OSC máxima e instantánea en atmósfera de He para los sistemas Rh/CP y Rh/CPZ.



**Figura III-49:** Comparación entre OSC máxima e instantánea en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar para los óxidos CP, CPZ y CZ.

En conclusión, la comparación entre la OSC máxima e instantánea proporciona información, de forma sencilla, sobre la rapidez con que una muestra es capaz de equilibrar su composición frente a cambios de las condiciones externas, y por tanto, da información sobre la efectividad de estos materiales para intercambiar oxígeno con el exterior en un amplio rango de temperaturas, especialmente en condiciones rápidamente cambiantes.

**d) Influencia de la difusión sobre los procesos de reducción**

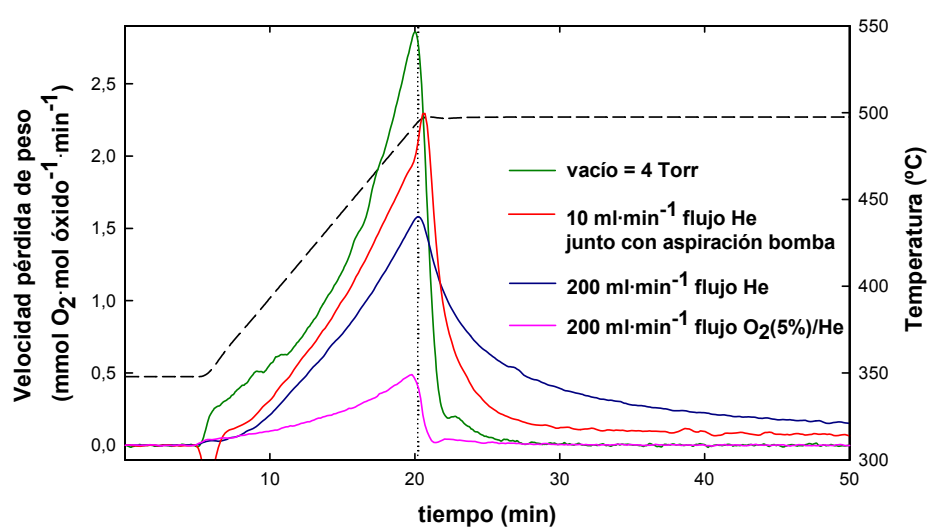
En apartados anteriores se ha estudiado el intercambio de oxígeno de las muestras con la atmósfera bajo flujo de gas de distinta composición. Los estudios se han realizado con composición del gas circulante tanto

netamente oxidante ( $O_2/He$ ) como netamente reductora ( $H_2/Ar$ ), así como en flujo de gas inerte ( $He$ ).

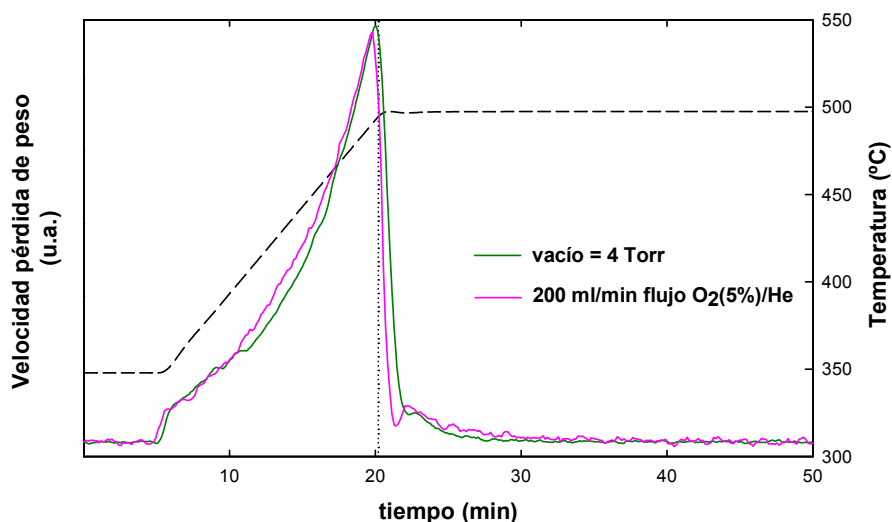
Un aspecto al que se ha dedicado especial atención es a la velocidad con la que se realiza el intercambio de oxígeno. Se han realizado varios tipos de estudios para obtener información sobre este aspecto. Por una parte, se ha realizado un análisis de los perfiles de los diagramas de ATG obtenidos usando un programa de calentamiento escalonado, por otra parte, se ha estudiado la diferencia entre lo que hemos llamado OSC máxima a una determinada temperatura y OSC instantánea, obtenida en el instante en que se alcanza la misma temperatura en un programa de calentamiento. Estos estudios se han completado además con un cálculo de la energía de activación para los procesos de reducción en  $He$  y en  $O_2/He$  para los sistemas CP y Rh/CP. En los distintos estudios realizados se observa que el intercambio de oxígeno bajo atmósfera de  $O_2/He$  es más rápido que cuando se realiza bajo atmósfera de gas inerte o bajo atmósfera reductora. Los cálculos realizados ponen de manifiesto que mientras en  $He$  el proceso tiene un valor apreciable de energía de activación aparente, en torno a  $414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el óxido CP, en el caso de  $O_2/He$  este valor aparentemente es próximo a cero.

Para intentar poner de manifiesto el origen de las diferencias que las distintas composiciones atmosféricas inducen en la cinética del proceso de reducción, se han realizado experimentos de ATG con programas escalonados de temperatura en atmósfera inerte bajo distintas condiciones de presión y flujo. En la figura III-50, se representa el escalón de temperatura entre  $350$  y  $500^\circ\text{C}$ , bajo flujo de  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $O_2(5\%)/He$ , bajo el mismo flujo de gas inerte a presión atmosférica, forzando la evacuación del gas inerte con una bomba convencional de membrana y bajo vacío con una presión inferior a  $4 \text{ Torr}$ . Puede observarse que conforme mejora el vacío, el tiempo que tarda la muestra en estabilizar su

composición a la temperatura seleccionada disminuye. En el último de los casos, el tiempo que tarda es similar, como puede observarse en la figura III-51, al empleado para que la composición se equilibra bajo flujo de  $O_2(5\%)/He$ .



**Figura III-50:** Velocidad de la pérdida de peso para la reducción del óxido CP correspondiente al escalón de temperatura de 350°C a 500°C. La experiencia se ha realizado bajo las atmósferas que se indican.



**Figura III-51:** Comparación entre la velocidad de pérdida de peso para el óxido CP correspondiente al escalón de temperatura entre 350°C y 500°C. La experiencia se ha realizado bajo vacío y bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He. Se ha hecho coincidir el tamaño de ambas gráficas multiplicándolas por el factor adecuado.

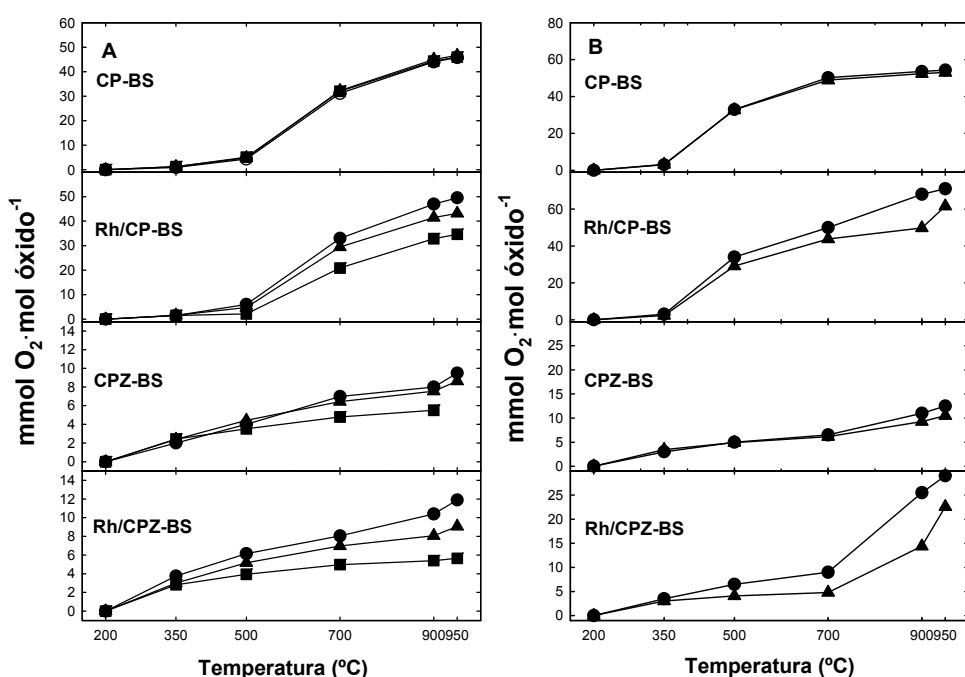
### III.3.4- Estabilidad de la OSC frente a tratamientos de envejecimiento térmico

En el apartado III.3.2 de la presente memoria se ha evaluado la máxima cantidad de oxígeno intercambiable mediante medidas de OSC. En el apartado III.3.3 se realizaron una serie de experimentos para obtener información sobre la rapidez de intercambio y determinar la existencia, en su caso, de limitaciones cinéticas. Estos estudios se realizaron bajo distintas atmósferas y en un amplio rango de temperaturas. También es de interés, y es el objeto del presente apartado, el estudio de la estabilidad de los distintos sistemas frente al intercambio de oxígeno con el medio cuando son previamente sometidos a tratamientos de envejecimiento químico-térmicos.

Estos estudios se han realizado sobre los óxidos mixtos CP y CPZ, así como sobre los correspondientes catalizadores de rodio soportado, Rh/CP y Rh/CPZ. Los tratamientos químico-térmicos de envejecimiento se aplicaron bajo atmósferas de He o de O<sub>2</sub>(5%)/He, a una temperatura de 950°C durante 4 horas. Después del tratamiento en He, las muestras se han



reoxidado siguiendo el tratamiento estandar descrito en el apartado II.2. La OSC se ha evaluado bajo atmósfera de O<sub>2</sub>/He para las muestras envejecidas en He, mientras que para las muestras envejecidas en O<sub>2</sub>/He, la OSC se ha evaluado tanto para atmósfera de O<sub>2</sub>/He como de He.



**Figura III-52:** Valores de OSC máxima en atmósfera de O<sub>2</sub>(5%)/He (A) y en atmósfera de He (B) para cada uno de los óxidos que se indican, antes de someterlos a un tratamiento de envejecimiento (●), y sometidos a un tratamiento en O<sub>2</sub>(5%)/He a 950°C durante 4h (▲) y a un tratamiento en He a 950°C durante 4h (■).

Las medidas de OSC en O<sub>2</sub>/He se recogen en la tabla III-27 y figura III-52(A). En el caso del óxido CP, el valor de la OSC no cambia apreciablemente después de haber sido envejecido, ni bajo atmósfera de He ni bajo atmósfera de O<sub>2</sub>/He. En el caso del óxido CPZ, después del tratamiento de envejecimiento en He, la OSC es menor que cuando se aplica un tratamiento en O<sub>2</sub>(5%)/He, y esta a su vez es ligeramente menor que la OSC de la muestra fresca. Este mismo comportamiento es el que presentan los sistemas Rh/CP y Rh/CPZ, es decir, cuando el tratamiento de

envejecimiento se hace en atmósfera oxidante, el valor de OSC disminuye menos que tras ser envejecidas bajo atmósfera inerte.

En cuanto a la influencia que tiene un tratamiento previo oxidante sobre el intercambio de oxígeno en atmósfera de He, en la tabla III-28 y en la figura III-52 se muestran los valores de OSC medidos en atmósfera de He. Para el óxido CP el valor de OSC no se ve modificado, sin embargo, en el caso de CPZ, la OSC disminuye ligeramente en la zona de alta temperatura. Por lo que respecta a Rh/CP y Rh/CPZ, el valor de la OSC en He también disminuye cuando previamente se le ha aplicado al óxido un tratamiento oxidante a 950°C.

**Tabla III-27:** Datos de OSC máxima en O<sub>2</sub>(5%)/He para los distintos óxidos y catalizadores sometidos a los tratamientos de envejecimiento que se indican.

MUESTRA / TRATAMIENTO	OSC máxima (O <sub>2</sub> (5%)/He) (mmol O <sub>2</sub> ·mol óxido <sup>-1</sup> )					
	200	350	500	700	900	950
CP-BS	0	1	4	31	44	46
CP-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	1	5	32	45	47
CP-BS / He 950°C 4h	0	1	5	32	44	46
Rh/CP-BS	0	2	6	33	47	50
Rh/CP-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	2	5	29	41	43
Rh/CP-BS / He 950°C 4h	0	2	2	21	33	35
CPZ-BS	0	2	4	7	8	10
CPZ-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	2	4	6	8	9
CPZ-BS / He 950°C 4h	0	2	4	5	6	-
Rh/CPZ-BS	0	4	6	8	10	12
Rh/CPZ-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	3	5	7	8	9
Rh/CPZ-BS / He 950°C 4h	0	3	4	5	5	6

**Tabla III-28:** Datos de OSC máxima en He para los distintos óxidos y catalizadores sometidos a los tratamientos de envejecimiento que se indican.

### III Caracterización de los óxidos y de los catalizadores

MUESTRA / TRATAMIENTO	OSC máxima (He) (mmol O <sub>2</sub> ·mol óxido <sup>-1</sup> )					
	200	350	500	700	900	950
CP-BS	0	3	33	50	54	54
CP-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	3	33	49	52	53
Rh/CP-BS	0	3	34	50	68	71
Rh/CP-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	2	29	44	50	62
CPZ-BS	0	3	5	7	11	13
CPZ-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	3	5	6	9	10
Rh/CPZ-BS	0	4	7	9	26	29
Rh/CPZ-BS / O <sub>2</sub> (5%)/He 950°C 4h	0	3	4	5	14	23

Tras haber observado diferencias en el comportamiento de las muestras después de aplicarles los tratamientos de envejecimiento químico-térmico descritos, especialmente en los sistemas con rodio soportado en superficie, las muestras envejecidas se han estudiado mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Esta técnica podría detectar diferencias en la composición de las superficies de las muestras que pudieran justificar las diferencias observadas en la capacidad de almacenamiento de oxígeno. En general, en los espectros de XPS, un 95% de la señal corresponde a un grosor menor a 5 nm. De esta forma, se obtiene información química acerca de los elementos que se encuentran en las capas más externas de material, particularmente sus concentraciones relativas y sus estados de oxidación. Otro aspecto a tener en cuenta a la hora de aplicar la técnica de XPS es que la profundidad analizada en un determinado experimento depende de la energía cinética ( $E_c$ ) de los electrones fotoemitidos, la cual depende a su vez de la energía de ligadura ( $BE$ ) del nivel electrónico del que proviene dicho fotoelectrón ( $E_c = h\nu - BE$ , siendo  $h\nu$  la energía de la radiación utilizada para excitar la fotoemisión). Electrones con mayor energía cinética son capaces de escapar de profundidades mayores sin pérdidas de energía, analizándose por tanto un

mayor espesor del material. Si para un mismo elemento químico estudiamos dos niveles electrónicos con energías de ligadura muy distintas, podremos detectar posibles gradientes de composición. Por ejemplo, en el caso del cerio, podemos estudiar Ce 3d (BE=885 eV, Ec=600 eV) y Ce 4d (BE=100 eV, Ec=1380 eV). Una relación Ce 3d/Ce4d=1 será característica de una muestra homogénea, mientras que  $Ce3d/Ce4d > 1$  indicaría un enriquecimiento en cerio de las capas más superficiales del material.

Se ha aplicado la técnica de XPS a las muestras CP, CPZ, Rh/CP y Rh/CPZ, antes y después de aplicarles el tratamiento de envejecimiento en He a 950°C durante 4h, seguido de un tratamiento de oxidación estándar. Éste es uno de los tratamientos aplicados antes de evaluar la OSC al principio de este apartado. En las tablas III-29 y III-30 se recogen los resultados cuantitativos obtenidos por la técnica de XPS para los sistemas basados en CP y CPZ, respectivamente.

**Tabla III-29:** Composición química superficial y porcentajes de  $Ce^{3+}$  y  $Pr^{3+}$  determinados mediante XPS para los sistemas CP y Rh/CP. Se recoge además la energía de ligadura del nivel Rh 3d.

	CP	CP (He 950°C 4h)	Rh/CP	Rh/CP (He 950°C 4h)
<b>% Pr 3d</b>	36.2	34.7	33.7	36.8
<b>%Pr<sup>3+</sup></b>	67	57	69	59
<b>%Ce<sup>3+</sup></b>	<10	<10	<10	<10
<b>%Rh 3d</b>	-	-	12.7	3.1
<b>BE Rh 3d<sub>5/2</sub></b>	-	-	310.0	309.8

En la tabla III-29 se recogen en primer lugar los porcentajes de Pr con relación al cerio presente en superficie, para los sistemas basados en el óxido de cerio/praseodimio. Dicho porcentaje se ha determinado utilizando los niveles electrónicos Pr 3d y Ce 3d. Los resultados, obtenidos con un error experimental de alrededor del 5%, están en todos los casos en torno al 35%. Esto pone de manifiesto un enriquecimiento en praseodimio de las

superficies de todos los sistemas CP analizados, ya que el contenido total en masa, según se vio mediante ICP (apartado III.2.1) se sitúa en el 20%. La comparación de los porcentajes superficiales de praseodimio en las muestras CP (36.2%) y Rh/CP (33.7%) pone de manifiesto ciertas modificaciones en la superficie del óxido cuando se deposita el metal [124]. Al preparar el sistema Rh/CP a partir del óxido CP mediante el proceso de impregnación a humedad incipiente, se produce la extracción de parte del  $\text{Pr}^{3+}$  hacia la disolución, y su posterior deposición sobre la superficie del óxido, justificando las modificaciones en la superficie del óxido mediante la técnica de XPS.

Cuando las muestras CP y Rh/CP se someten al tratamiento de envejecimiento térmico, no se observan en CP cambios importantes en la cantidad de praseodimio en superficie, aunque en el caso de la muestra Rh/CP hay un ligero aumento hasta valores cercanos a la composición del óxido CP. Esto podría deberse a la reintegración del praseodimio que se segregó del óxido mixto durante la etapa de impregnación.

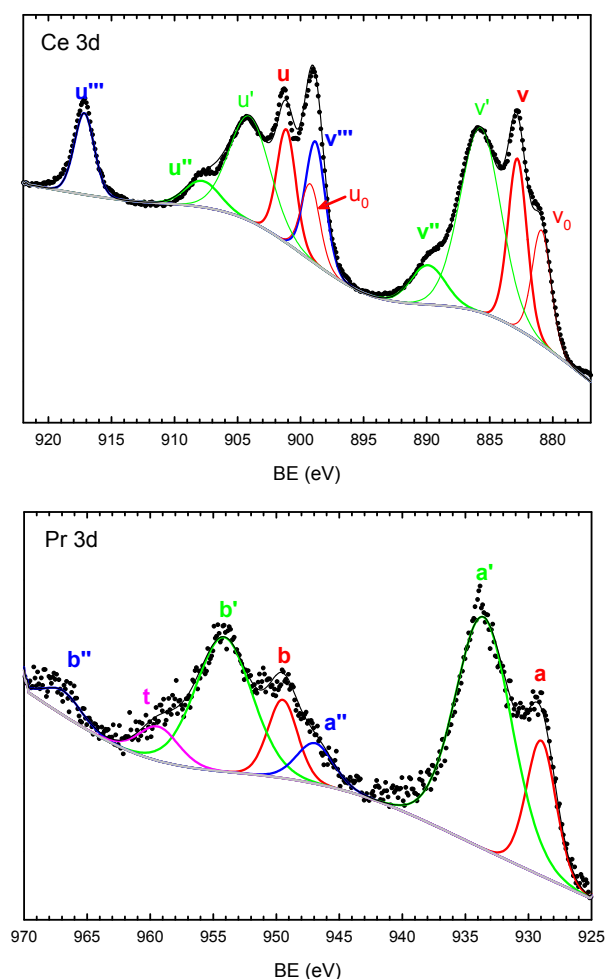
En la tabla III-29 se recogen también los grados de reducción superficiales de cerio y praseodimio, expresados como  $\% \text{Ce}^{3+}$  y  $\% \text{Pr}^{3+}$ . Para la estimación de dichos grados de reducción se han deconvolucionado los correspondientes espectros de Ce 3d y Pr 3d. En ambos casos, se trata de espectros complicados, debido a la ocupación parcial de los orbitales 4f de valencia y su hibridación con los orbitales de los ligandos. De esta forma, como se observa en la figura III-53, el espectro de Ce 3d consta de un total de 10 picos organizados en 5 dobletes (componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ ), de los cuales tres corresponden a  $\text{Ce}^{4+}$  ( $v-u$ ,  $v''-u''$  y  $v'''-u'''$ ), mientras que los dos restantes se atribuyen a  $\text{Ce}^{3+}$  ( $v_0-u_0$  y  $v'-u'$ ) [125]. La determinación del porcentaje de  $\text{Ce}^{3+}$  se hace en base a las áreas relativas de dichos picos:

$$\left[ \%Ce^{3+} = \frac{area(v_0, v', u_0, u')}{area\ total} \times 100 \right] \quad \text{Ecuación III-4}$$

En cuanto al espectro de Pr 3d (figura III-53), consta de 7 picos [83,126], de los cuales las componentes a' y b'' son exclusivas de Pr<sup>4+</sup>, mientras que el resto de los picos aparecen tanto para Pr<sup>3+</sup> como para Pr<sup>4+</sup>, aunque en distinta proporción. Se ha cuantificado el porcentaje de Pr<sup>3+</sup> aplicando la fórmula propuesta por Borchert et al [91]:

$$\left[ \%Pr^{3+} = \left( 1 - \frac{1}{0.28} \times \frac{area(a'')}{area(a')} \right) \times 100 \right] \quad \text{Ecuación III-5}$$

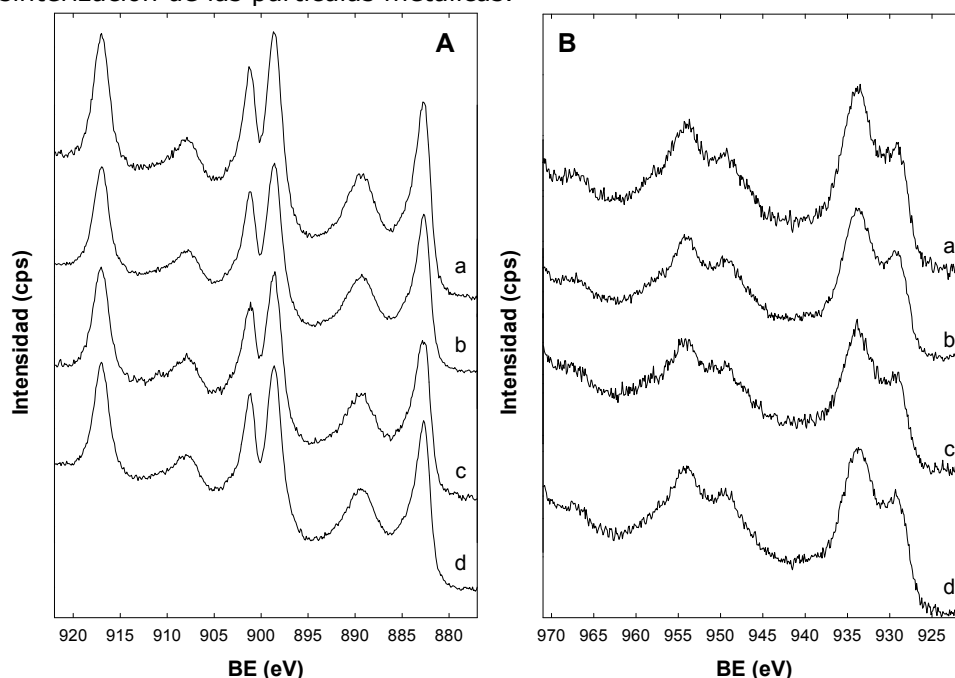
La figura III-54 muestra los espectros correspondientes a los niveles Ce 3d (A) y Pr 3d (B) de las distintas muestras CP estudiadas. Como se observa en la figura, así como en las filas 2ª y 3ª de la tabla III-29, el cerio se encuentra básicamente oxidado en su totalidad, mientras que para praseodimio coexisten los estados de oxidación +3 y +4. El porcentaje de Pr<sup>3+</sup>, determinado por deconvolución de los espectros, es muy similar en las muestras CP y Rh/CP iniciales, en torno al 70%. Tras someter las muestras al proceso de envejecimiento térmico, hay una disminución apreciable del porcentaje de Pr<sup>3+</sup>, hasta un valor cercano al 60%. En cualquier caso, cabe destacar que, como se ha observado en óxidos de Ce/Pr y Ce/Tb [127], la presencia de Pr<sup>4+</sup> en los óxidos está ligada a valores de porcentajes de Ce<sup>4+</sup> muy cercanos al 100%.



**Figura III-53:** Componentes de los espectros de Ce 3d y Pr 3d utilizados en la determinación de los porcentajes de Ce<sup>3+</sup> y Pr<sup>3+</sup>.

Las dos últimas filas de la tabla III-29 corresponden al estudio de la evolución del rodio soportado sobre el óxido CP antes y después de aplicar el tratamiento de envejecimiento térmico. Los correspondientes espectros XPS se recogen en la figura III-55. De esta forma, se representa por un lado la evolución del porcentaje de rodio y por otra parte, el valor de la energía de ligadura a que aparece la señal principal para dicho elemento, Rh 3d<sub>5/2</sub>. El porcentaje de Rh recogido en la tabla está medido en relación al total de cationes presentes en las muestras. Para ello se han usado los niveles Rh 3d, Pr 3d y Ce 3d. Una disminución en el valor del %Rh 3d implica

sinterización de las partículas de rodio, puesto que al aumentar el tamaño de partícula, aumenta la fracción de rodio que no es accesible a la técnica de XPS. Como puede observarse en la tabla III-29, el porcentaje de Rh 3d disminuye fuertemente tras el tratamiento de envejecimiento, quedando en torno al 25% de la señal medida inicialmente, lo que implica una fuerte sinterización de las partículas metálicas.

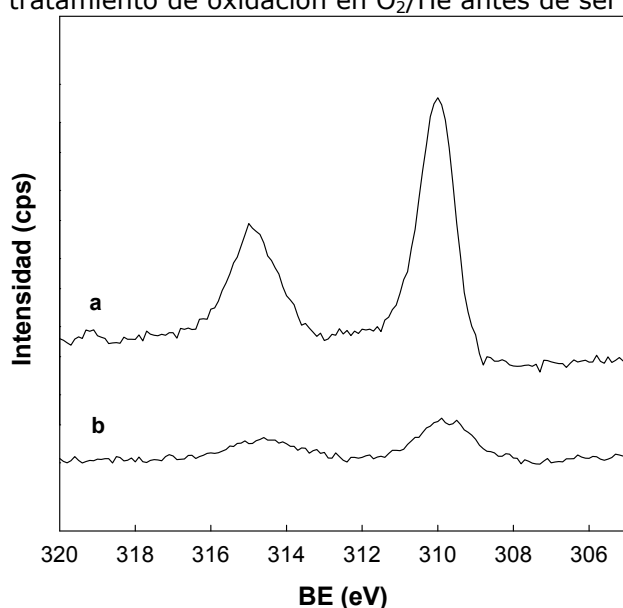


**Figura III-54:** Espectros XPS de los niveles Ce 3d (A) y Pr 3d (B) de las muestras CP (a), CP envejecida (b), Rh/CP (c) y Rh/CP envejecida (d).

El análisis de la energía de ligadura a la que aparece la señal de Rh (componente Rh  $3d_{5/2}$ ) nos da una idea del estado químico del rodio en las muestras. Como vemos en la tabla III-29 y en la figura III-55, el tratamiento de envejecimiento térmico sólo afecta de forma apreciable al tamaño de las partículas, de manera que la posición de los picos no se modifica significativamente (disminuye en 0.2 eV, aunque hay que tener en cuenta que la imprecisión en la determinación de la energía en el caso de la muestra envejecida es también mayor, dada la baja intensidad de la señal, figura III-55. Según la bibliografía [128], el valor de BE para Rh  $3d_{5/2}$  es de



307.3 eV en el caso del Rh metálico, mientras que para Rh(III) estaría entre 309.2 y 310.5 eV. El valor medido de 310.0 eV, muestra que el Rh debe estar en forma de Rh(III) en ambas muestras, probablemente formando partículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , puesto que las muestras se sometieron a un tratamiento de oxidación en  $\text{O}_2/\text{He}$  antes de ser analizadas.



**Figura III-55:** Espectro de XPS correspondiente a Rh 3d para Rh/CP fresco (a) y sometido al tratamiento de envejecimiento térmico (b).

**Tabla III-30:** Composición química superficial y porcentajes de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$  determinados mediante XPS para los sistemas CPZ y Rh/CPZ. Se recoge además la energía de ligadura del nivel Rh 3d.

	CPZ	CPZ (He 950°C 4h)	Rh/CPZ	Rh/CPZ (He 950°C 4h)
% Pr 3d	37.0	38.2	36.9	36.9
% Zr 3d	33.7	34.8	32.1	34.7
Ln3d/Ln4d	0.89	0.88	0.78	0.84
%Pr <sup>3+</sup>	100	100	100	100
%Ce <sup>3+</sup>	15	23	12	21
%Rh 3d	-	-	7.6	0.73
BE Rh 3d <sub>5/2</sub>	-	-	310.0	308.7

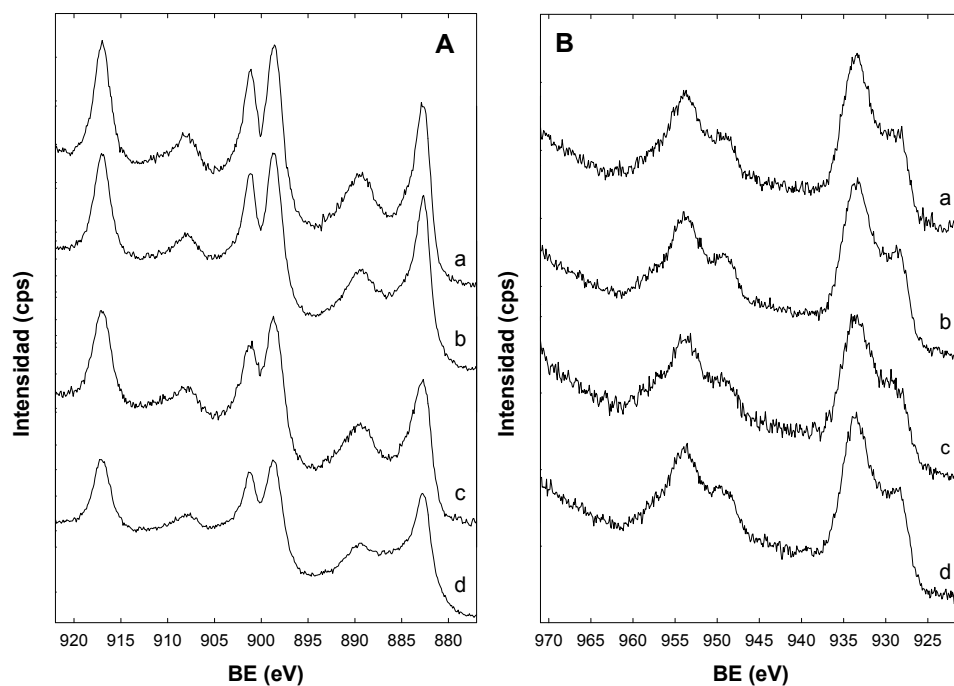
Los resultados correspondientes a las muestras basadas en los óxidos CPZ están resumidos en la tabla III-30. En primer lugar, se recogen los valores de porcentaje de praseodimio, estimados, como en el caso de los sistemas CP, en relación al cerio presente en superficie, usando las señales Pr 3d y Ce 3d. Los valores determinados, tanto para las muestras frescas o envejecidas, como para las muestras con o sin metal soportado, son muy similares dentro del error experimental. Por otra parte, el valor de %Pr, en torno al 37%, está muy por encima del valor nominal del 20% que se determinó mediante ICP (apartado III.2.1), lo que de nuevo vuelve a implicar un enriquecimiento de la superficie en praseodimio.

En estos sistemas se ha determinado también el porcentaje de Zr, estimado a su vez usando la señal de Zr 3d (a unos 182 eV), y las señales Ce 4d (111 eV) y Pr 4d (114 eV). Según se comentó anteriormente, para que se analicen por XPS espesores similares de material, deben compararse niveles electrónicos de energías similares. Por ello, es más conveniente el uso de los niveles 4d de Ce y Pr cuando se comparan con Zr 3d, que los correspondientes niveles Ce 3d y Pr 3d, cuyas energías de ligadura son mucho mayores (entre 870 y 970 eV). Hay que tener en cuenta que no es posible determinar separadamente las señales de Ce 4d y Pr 4d, pues se produce un solapamiento entre ambas regiones. Sin embargo, afortunadamente sus secciones eficaces son muy similares (2.463 para Ce 4d y 2.46 para Pr 4d, en el caso del espectrofotómetro Kratos utilizado), lo que permite al menos la estimación conjunta de la señal correspondiente a ambos elementos, a fin de compararla con la de Zr.

Los valores de porcentaje de Zr estimados de esta manera se recogen en la segunda fila de la tabla III-30. En todos los casos se obtienen valores similares, todos ellos inferiores al valor masivo del 38% determinado por ICP (apartado III.2.1.), lo que indica un ligero empobrecimiento en Zr de la superficie. Los valores aumentan ligeramente

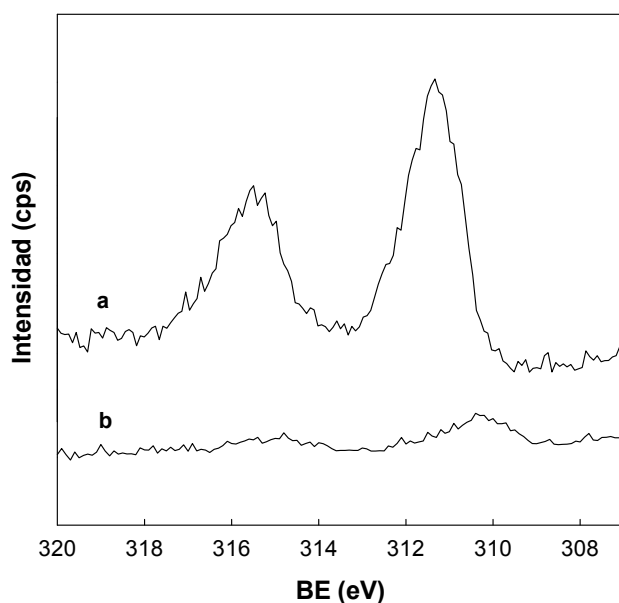
al someter las muestras al tratamiento de envejecimiento, disminuyendo muy ligeramente al soportar el rodio.

Se comentó anteriormente que utilizando distintos niveles electrónicos de un mismo elemento, cuyas energías de ligadura sean muy diferentes, pueden detectarse gradientes en profundidad de la composición de ese elemento. Por ello, en la tercera fila de la tabla III-30 se recoge la relación de áreas  $L_n 3d/L_n 4d$ . Dicha relación permitirá comparar la composición en Ce y Pr a dos profundidades distintas. Para ello se usan por una parte las áreas correspondientes a Ce 3d y Pr 3d, con una energía de ligadura del orden de 900 eV, y por tanto, electrones fotoemitidos con una energía cinética de unos 550 eV. Esto implica un espesor analizado de unos 4 nm [129]. Por otro lado, las señales Ce 4d y Pr 4d aparecen a unos 100-125 eV ( $E_c \sim 1350$  eV), de manera que se estarían analizando unos 7 nm de espesor. Si la distribución en profundidad de Ce+Pr fuera homogénea, la relación  $L_n 3d/L_n 4d$  sería igual a 1. Como se ve en la tabla, los valores están en torno a 0.9 en el caso de los sistemas sin metal, y en torno a 0.8 en los catalizadores de rodio soportado. Esto podría indicar que la deposición de Rh puede haber afectado a la composición superficial, aunque mucho más ligeramente que en los sistemas Rh/CP. Por otra parte, el tratamiento de envejecimiento térmico no parece afectar a la distribución en profundidad de Ce+Pr.



**Figura III-56:** Espectros XPS de los niveles Ce 3d (A) y Pr 3d (B) de las muestras CPZ (a), CPZ envejecida (b), Rh/CPZ (c) y Rh/CPZ envejecida (d).

Los grados de reducción superficiales atribuibles a Ce y Pr se han determinado de la forma previamente descrita para los óxidos CP. En la tabla III-30 se recogen los porcentajes de  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ , mientras que en la figura III-56 se representan los correspondientes espectros. Como puede verse en la tabla, los grados de reducción son superiores en general a los observados en los sistemas CP (tabla III-29). En primer lugar, en ninguna de las cuatro muestras hay evidencias de  $\text{Pr}^{4+}$  (no se observa el pico b''), de manera que para todos ellos, el porcentaje de  $\text{Pr}^{3+}$  es invariablemente del 100%. En cuanto al porcentaje de  $\text{Ce}^{3+}$ , se han estimado cantidades variables, dependiendo de la presencia o no de rodio, y del tratamiento de envejecimiento. En general, las muestras con rodio tienen mayor  $\%\text{Ce}^{3+}$  que los óxidos sin metal soportado, mientras que el tratamiento de envejecimiento también produce un aumento de dicho porcentaje.



**Figura III-57:** Espectro de XPS correspondiente a Rh 3d para Rh/CPZ fresco (a) y sometido al tratamiento de envejecimiento térmico (b).

Por último, en cuanto al estudio del Rh en las muestras Rh/CPZ antes y después de someterlas al tratamiento de envejecimiento térmico, se resume en las dos últimas filas de la tabla III-30 y en la figura III-57. En el caso del Rh/CPZ, los valores de %Rh 3d se han estimado utilizando las señales Rh 3d, Zr 3d y (Ce+Pr) 4d, de manera que el porcentaje de rodio se expresa en relación al resto de cationes de la muestra. Al igual que ocurría en el caso del Rh/CP, el tratamiento de envejecimiento térmico produce una fuerte sinterización del rodio, siendo en este caso el porcentaje final de tan solo el 10% del valor inicial. A su vez, la posición de la señal de Rh 3d<sub>5/2</sub> sufre cambios tras el tratamiento de envejecimiento. Inicialmente se encuentra a un valor igual al observado para los sistemas Rh/CP, por lo que puede atribuirse a Rh(III) en forma de partículas de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la muestra envejecida, sin embargo, se produce un desplazamiento de 1.3 eV hacia valores de energía inferiores. Este hecho se analizará con más detalle en el siguiente apartado.



### **III.4.**

## **Discusión**

---

Uno de los objetivos del presente trabajo de Tesis ha sido la realización de un estudio comparativo de distintos óxidos basados en el de cerio, especialmente en cuanto a su reducibilidad. Existen datos en la bibliografía de acuerdo con los cuales el dopado del óxido de cerio con cationes praseodimio, más reducibles que el catión cerio, produce una mejora en la respuesta redox a baja temperatura del  $\text{CeO}_2$  [88,92,98,130]. Por otra parte, los óxidos mixtos de cerio-circonio también presentan una mejor reducibilidad que el óxido de cerio [13-16] además de presentar una mejor estabilidad textural [11,12], propiedad ésta de gran importancia en aplicaciones catalíticas de estos óxidos. Parece por tanto justificada la ampliación de estos estudios a sistemas Ce/Pr/Zr, resultantes de la

modificación de óxidos mixtos de cerio-circonio con cationes praseodimio. Cabría esperar que estos óxidos más complejos, muy escasamente investigados hasta ahora, reunieran las virtudes características de ambos sistemas de referencia, Ce/Zr y Ce/Pr, mostrando tanto la buena estabilidad textural que se asocia a la presencia del cation  $Zr^{4+}$ , como la mejora de comportamiento redox asociada a la incorporación de cationes  $Pr^{4+}$  y  $Zr^{4+}$  al  $CeO_2$ . A lo largo del capítulo III de la presente memoria se han presentado los resultados del estudio realizado sobre distintos óxidos mixtos de cerio que contienen en su composición cationes praseodimio, circonio o ambos simultáneamente y de catalizadores preparados soportando rodio sobre tales óxidos mixtos.

Los óxidos seleccionados para este estudio, los de alta superficie (AS) suministrados por Grace, o preparados en nuestro laboratorio a partir de ellos en el caso de los de baja superficie (BS) (a excepción del cerio y circonio que también fue suministrado por Grace), tenían una composición nominal  $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ ,  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_x$  y  $Ce_{0.5}Pr_{0.12}Zr_{0.38}O_x$ . La composición de dichos óxidos, que fueron llamados CZ, CP y CPZ respectivamente, fue verificada en nuestros laboratorios mediante la técnica de ICP. Estas composiciones permiten la comparación entre materiales que tienen la misma proporción en circonio frente a cationes reducibles (38/62) en el caso de CZ y CPZ, distinguiéndose ambos materiales, por tanto, en la sustitución parcial de cerio por praseodimio. Por otra parte, en el caso de CP y CPZ se puede realizar la comparación de óxidos con la misma proporción de praseodimio frente a cerio, con un 20% de praseodimio respecto al total de cationes reducibles en ambos casos, distinguiéndose en este caso uno de otro por la incorporación de cationes circonio no reducibles.

Del conjunto de materiales seleccionados para su estudio, este trabajo se ha centrado en los de baja superficie, BS, ya que como muestran



los datos presentados en el apartado III.2.3, apenas sufren variación en la medida del área superficial en el rango de temperaturas de tratamiento a las que los hemos sometido, incluso en atmósfera reductora. La aplicación del método *t* de *de Boer*, por otra parte, nos ha permitido descartar la presencia de microporosidad en todos ellos. Otro motivo interesante para trabajar con los óxidos de tipo BS, aparte de su estabilidad textural, es la ausencia de carbonatos masivos. Tal como se ha comprobado en el apartado III.2.4 mediante estudios de DTP-EM, el tratamiento de calcinación utilizado para obtener los óxidos BS a partir de los iniciales de alta superficie elimina en su práctica totalidad los carbonatos masivos inicialmente existentes. Se ha comprobado que estructuralmente todos los óxidos, tanto los AS de partida como los BS preparados, tienen estructura cúbica tipo fluorita.

A partir de los óxidos BS se han preparado los correspondientes catalizadores de rodio soportado. Estos catalizadores se han preparado mediante el método de impregnación a humedad incipiente con una carga nominal del 1%. El contenido en rodio obtenido se ha confirmado mediante la técnica de ICP. Los diagramas de DRX no presentan indicios de fases que contengan rodio en las muestras frescas, lo cual es un primer indicio de que el metal se encuentra bien disperso. La medida de la dispersión se ha realizado mediante la técnica de quimisorción volumétrica de hidrógeno. Las medidas obtenidas indican una dispersión algo mejor en Rh/CPZ que en Rh/CP, originado posiblemente por la diferencia de superficie que presentan ambos soportes, y que es también algo mayor en CPZ (29 m<sup>2</sup>/g para CPZ frente a 11 m<sup>2</sup>/g para CP). Los catalizadores obtenidos presentan características estructurales, determinadas mediante DRX, y textuales, determinadas mediante fisisorción volumétrica de N<sub>2</sub>, que en principio son similares a las de los soportes utilizados para su preparación. Esto en principio posibilita la realización de un estudio comparativo de las propiedades redox de los óxidos y de los correspondientes catalizadores.

Aún así, mediante técnicas de SEM, SEM-XEDS, TEM-XEDS y STEM-EELS se ha visto en nuestro laboratorio [124], que en el óxido de Ce/Pr se producen modificaciones en la superficie del óxido durante el proceso de impregnación, tanto en la textura como en la composición. A este respecto hay que hacer notar que el metal se deposita mediante el método de humedad incipiente, en el que se usa una disolución acuosa de una sal del metal. En nuestro caso la sal disuelta era nitrato de rodio, siendo la disolución fuertemente ácida. El proceso continúa con una etapa de secado y calcinación al aire, alcanzándose una temperatura de 500°C para lograr la descomposición de la sal precursora. Por tanto, durante la etapa de impregnación, los soportes están en contacto con una disolución ácida, a temperatura ambiente, prolongándose el contacto a más alta temperatura durante la etapa de secado. Es bien conocido [84,131,132] que cuando el óxido de praseodimio,  $\text{PrO}_{2-x}$ , es tratado con disoluciones ácidas, se produce la extracción selectiva de  $\text{Pr}^{3+}$  de la red. Este fenómeno, denominado "leaching", se ha comprobado en nuestro laboratorio que se produce también sobre los óxidos mixtos de Ce/Pr utilizados[124]. Esta extracción del  $\text{Pr}^{3+}$  hacia la disolución, y su posterior deposición sobre la superficie durante la etapa de secado está relacionada con la modificación que se observa en la superficie del soporte CP cuando se prepara el catalizador de Rh soportado. En los óxidos CPZ, por el contrario, cuando se ha puesto en contacto con una disolución acuosa de ácido nítrico durante varios días, no se ha observado el color verde característico de las disoluciones de Pr(III). Además, mediante la técnica de Ultravioleta-Visible (UV-vis) usando un espectrofotómetro no se ha detectado de forma apreciable la presencia de  $\text{Pr}^{3+}$  en disolución. Además, tal y como se vio en el apartado III.3.4 de la presente memoria, medidas de XPS han mostrado en el caso de los óxidos CP modificaciones en la superficie del óxido cuando se deposita metal. El porcentaje de Pr en superficie para el óxido CP es del 36.2%, sin embargo para Rh/CP es del 33.7%. Durante la etapa de impregnación con la

disolución ácida de  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  puede haberse producido la disolución parcial de una fracción del  $\text{Pr}^{3+}$ , y su posterior redeposición formando cristales de mayor tamaño. La energía cinética de los fotoelectrones correspondientes a los niveles Ce 3d y Pr 3d está en torno a los 550-600 eV. Esto significa que el recorrido libre medio de los fotoelectrones es del orden de 1.2 nm [129]. Si tenemos en cuenta que la profundidad analizada es de unas tres veces el recorrido libre medio de los electrones, eso implica que se estará analizando en torno a los 4 nm de espesor. La disminución de la proporción de praseodimio detectada tras la impregnación podría entonces indicar que los nuevos cristales ricos en praseodimio deben tener al menos 4 nm de radio. Sin embargo, en el caso de CPZ, la concentración superficial de Pr para las muestras con y sin metal soportado es muy similar, dentro del error experimental. Este hecho permite descartar en el caso del catalizador Rh/CPZ, la existencia de fenómenos de redisolución del Pr durante la etapa de impregnación con la disolución ácida de  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ , como ocurría en el caso de Rh/CP.

Una de las características de interés de estos óxidos mixtos es el hecho de presentar una estructura tipo fluorita, la cual posibilita los fenómenos de movilidad aniónica y la presencia de vacantes, facilitando por tanto los procesos redox. En general, es deseable que los materiales a utilizar presenten buena estabilidad textural y no ocurran fenómenos de segregación de fases. Desde un punto de vista académico, esto facilita los estudios a realizar. En el caso del óxido mixto de cerio y praseodimio, no se han obtenido evidencias de segregación de fases en los estudios realizados en este trabajo, lo cual es coincidente con la bibliografía existente para la composición del óxido estudiada [90,93]. Por el contrario, y en buen acuerdo con la bibliografía [100], sí hemos detectado segregación de fases en los estudios realizados mediante DRX sobre la muestra de CZ de composición 62/38. En el caso del óxido mixto de cerio, praseodimio y

circonio, de composición 50/12/38, los fenómenos de segregación también serían esperables, ya que la composición molar de cerio y praseodimio frente a circonio es la misma, 68/32, que en el caso anterior. Sin embargo, los estudios realizados mediante DRX no presentan evidencias de segregación. En la bibliografía [103,104] se constata que la presencia de cationes trivalentes en la red de un óxido mixto de cerio y circonio hace que se establezca la estructura, evitando los fenómenos de segregación de fases. Una posible explicación de este hecho que se recoge en la bibliografía [133-136] podría ser que la introducción de iones trivalentes implica la consiguiente creación de vacantes de oxígeno en la red de la fluorita, las cuales tienden a situarse en las proximidades del catión circonio, disminuyendo el número de coordinación promedio del  $Zr^{4+}$  y estabilizando la red cúbica. En el caso del óxido Ce/Pr/Zr, podría estar ocurriendo un mecanismo de estabilización similar debido a la presencia de praseodimio trivalente que siempre acompaña, en mayor o menor porcentaje, a la presencia de  $Pr^{4+}$ .

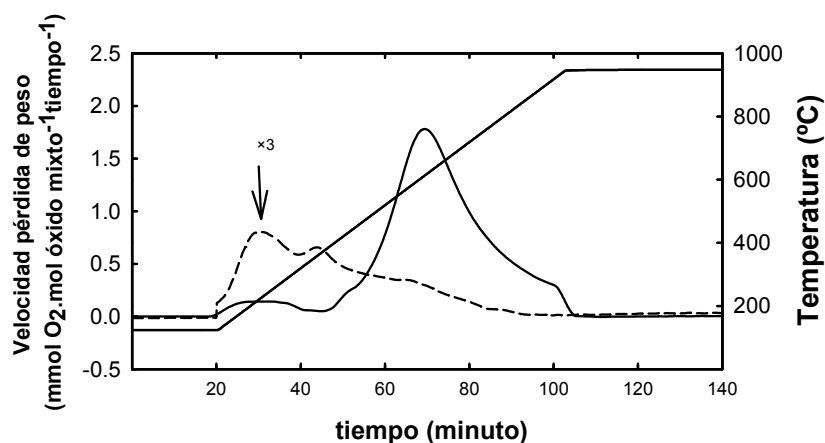
En relación a la textura, también se han puesto de manifiesto diferencias entre los óxidos mixtos objeto de estudio. Según la bibliografía, si bien la adición de Pr al  $CeO_2$  para formar el óxido mixto de cerio y praseodimio mejora la estabilidad textural del  $CeO_2$  [94], el efecto no es tan notable como el de la adición de Zr [99]. Los estudios de evolución térmica realizados en el apartado III.2.3 de esta Tesis, tanto en atmósfera de  $O_2(5\%)/He$  como en  $H_2(5\%)/Ar$ , en buen acuerdo con esto, indican que el óxido mixto de Ce/Pr pierde más superficie específica que el óxido de Ce/Zr. En relación al óxido de Ce/Zr/Pr, si bien presenta una mayor superficie específica, su resistencia a la sinterización frente a los tratamientos químico-térmicos es análoga a la del óxido de Ce/Zr.

Con respecto a las propiedades redox, cuando se compara CPZ con CP, es preciso tener en cuenta que la cantidad de cationes reducibles en

CPZ disminuye de forma importante, ya que se ha incorporado un catión no reducible, como es el  $Zr^{4+}$  en una proporción apreciable. Sin embargo, y a pesar de esto, CPZ puede presentar bajo determinadas condiciones propiedades similares o incluso mejores que CP. Ya se ha comentado anteriormente que CPZ tiene mejores propiedades en relación con la estabilidad textural. En relación con las propiedades redox es a baja temperatura cuando la comparación entre CP y CPZ ofrece resultados similares e incluso mejores en el caso de CPZ. Por ejemplo, en He a  $350^{\circ}C$ , CP y CPZ ponen en juego los mismos moles de O por cada mol de óxido, si bien el porcentaje de cationes reducibles que efectivamente se reducen es mayor para CPZ. Más destacable aún puede resultar la rapidez con que a baja temperatura CPZ cede oxígeno en relación a CP, de lo cual hemos obtenido información comparando las experiencias en escalones con las experiencias realizadas utilizando un programa de calentamiento continuado. Cuando se calientan a  $350^{\circ}C$  y se mantienen a esta temperatura durante el tiempo suficiente en atmósfera de He, ambos óxidos, CP y CPZ producen una cantidad de oxígeno similar, 3.0 y 3.3 mmoles de  $O_2 \cdot mol \text{ óxido}^{-1}$ . A la medida de OSC realizada de esta manera la hemos denominado OSC máxima. Si medimos la cantidad de oxígeno producido por las muestras en el instante de alcanzar la misma temperatura durante un programa de calentamiento continuado a  $10^{\circ}C/min$  que llega hasta la temperatura de  $950^{\circ}C$ , podemos observar que en el instante de alcanzar  $350^{\circ}C$  las cantidades de oxígeno son 2.4 y 3.2 mmoles de  $O_2 \cdot mol \text{ de óxido}^{-1}$ . A esta forma de medir la OSC la hemos denominado OSC instantánea. De tal manera que al alcanzar  $350^{\circ}C$  en atmósfera de He, CPZ desprende rápidamente el oxígeno necesario para equilibrar su estequiometría, mientras que CP necesita un tiempo sensiblemente más largo para perder una cantidad de oxígeno similar.

Además de la observación concreta realizada al comparar CP y CPZ, el método de comparar la OSC instantánea y la OSC máxima que se ha diseñado durante la realización de este trabajo de Tesis constituye una herramienta muy simple a la vez que muy útil para obtener información sobre la rapidez con que estas muestras son capaces de intercambiar oxígeno con el entorno [137]. Como se deduce de lo anteriormente expuesto, el método consiste en realizar dos experimentos bajo las mismas condiciones de flujo de gas. El primero de ellos es un experimento de ATG (o DTP/RTP) convencional, midiendo la pérdida de peso en el instante de alcanzar cada una de una serie de temperaturas. Cada una de estas medidas constituye una medida de OSC "instantánea" a la temperatura seleccionada. En el caso de la OSC máxima, ésta se obtiene mediante medidas en las mismas condiciones que la anterior, pero manteniendo constantes las temperaturas prefijadas hasta que la muestra deja de perder peso, mediante un programa de calentamiento escalonado. La diferencia entre ambas medidas nos da una indicación de la rapidez con que una muestra puede responder a los cambios en el entorno químico-térmico, equilibrando su composición mediante procesos redox que implican intercambio de oxígeno con el medio.

A diferencia de lo que ocurre con las muestras CZ, aquellas que contienen praseodimio pueden reducirse mediante tratamientos térmicos incluso bajo atmósfera oxidante. En este caso, si observamos el estudio realizado mediante ATG contenido en la figura III-58, podemos comprobar que a baja temperatura la muestra CPZ es capaz de ceder mayor cantidad de oxígeno que CP. Por ejemplo, a 350°C CPZ ha perdido 2.25 mmoles de  $O_2 \cdot mol$  de óxido<sup>-1</sup> mientras que CP solo ha perdido 0.9 mmoles. No obstante, el proceso de reducción se extiende hasta temperaturas muy altas, a las que el oxígeno producido llega a ser mucho mayor en el caso de CP que CPZ.



**Figura III-58:** Derivada de la pérdida de peso en función del tiempo (velocidad pérdida de peso) en  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ . El trazo continuo corresponde al óxido CP-BS y el trazo discontinuo al óxido CPZ-BS.

En el caso de CPZ, si bien la cantidad total de oxígeno producida ( $11.6 \text{ mmoles de O}_2 \cdot \text{mol de óxido}^{-1}$ ) es sensiblemente menor no solo a la producida por la muestra CP, sino también a la teóricamente necesaria para la reducción de todo el praseodimio ( $30 \text{ mmoles}$ ), hay que hacer dos matizaciones. Por una parte, no conocemos el contenido inicial de  $\text{Pr}^{3+}$  de esta muestra, lo que nos impide conocer el porcentaje real de  $\text{Pr}^{3+}$  que existe al final del tratamiento térmico. Podría suceder que la muestra CPZ tenga un mayor contenido de  $\text{Pr}^{3+}$  de partida, lo cual explicaría la menor cantidad de  $\text{O}_2$  puesta en juego durante el experimento. Como se verá a continuación, tan sólo para el óxido CPZ se ha hecho una estimación del contenido inicial de  $\text{Pr}^{3+}$ . No obstante, según los resultados de XPS obtenidos en nuestro laboratorio y que se muestran en el apartado III.3.4, para el óxido de Ce/Pr de partida se detecta  $\text{Pr}^{4+}$  en superficie, sin embargo no se detecta para el óxido de Ce/Pr/Zr, es decir, todo el praseodimio en superficie se encuentra como  $\text{Pr}^{3+}$ , presentando este óxido una mayor concentración de vacantes aniónicas en superficie. Por otra parte, aunque las cantidades de oxígeno puestas en juego son menores en el caso de CPZ

que en el caso de CP, las temperaturas a las que se producen son muy inferiores (figura III-58) en el caso del óxido CPZ.

Bajo atmósfera reductora,  $H_2/Ar$ , la capacidad de ceder oxígeno para ambos óxidos, CP y CPZ, son similares a baja temperatura, siendo claramente mayor a alta temperatura en CP que en CPZ. A  $350^\circ C$ , la OSC para CPZ es de 19.9 mmol de O por cada mol de óxido, frente a 14.1 mmol O·mol óxido<sup>-1</sup> para CP. Sin embargo, a alta temperatura,  $950^\circ C$ , la OSC para CPZ es de 206.3 mmol O por cada mol de óxido, frente a 240.8 mmol O por cada mol de óxido para CP.

Si en relación con el estudio de las propiedades redox de la muestra CPZ tomamos como referencia el óxido mixto de cerio y circonio, la incorporación de praseodimio produce los siguientes efectos, dependiendo de la atmósfera en la que se realice el tratamiento térmico de la muestra estudiada. Bajo atmósfera de  $O_2(5\%)/He$ , el óxido mixto CPZ se reduce apreciablemente desde baja temperatura, de manera que a  $350^\circ C$  la muestra ha perdido 4.5 mmoles de O por cada mol de óxido mixto. Esto presenta una diferencia apreciable respecto al óxido mixto de cerio-circonio, que no se reduce apreciablemente bajo atmósfera de oxígeno en todo el rango de temperaturas ensayado, el cual alcanza hasta  $950^\circ C$ . En atmósfera de He, por el contrario, se observa reducción del óxido CZ, pero la salida de oxígeno comienza a temperaturas muy superiores que en el caso de CPZ. La cantidad final de oxígeno puesta en juego bajo atmósfera de He es también mucho menor en el caso de CZ si se compara con CPZ. Por último, bajo atmósfera reductora de  $H_2(5\%)/Ar$ , el oxígeno puesto en juego a lo largo de todo el rango de temperatura es prácticamente igual en el caso de los óxidos mixtos CZ y CPZ. No obstante, y a pesar de que la cantidad de oxígeno aportada por ambos óxidos durante el proceso de reducción sea similar, su distribución a lo largo de la rampa de calentamiento es diferente, de manera que en el caso de CPZ, a  $350^\circ C$  se

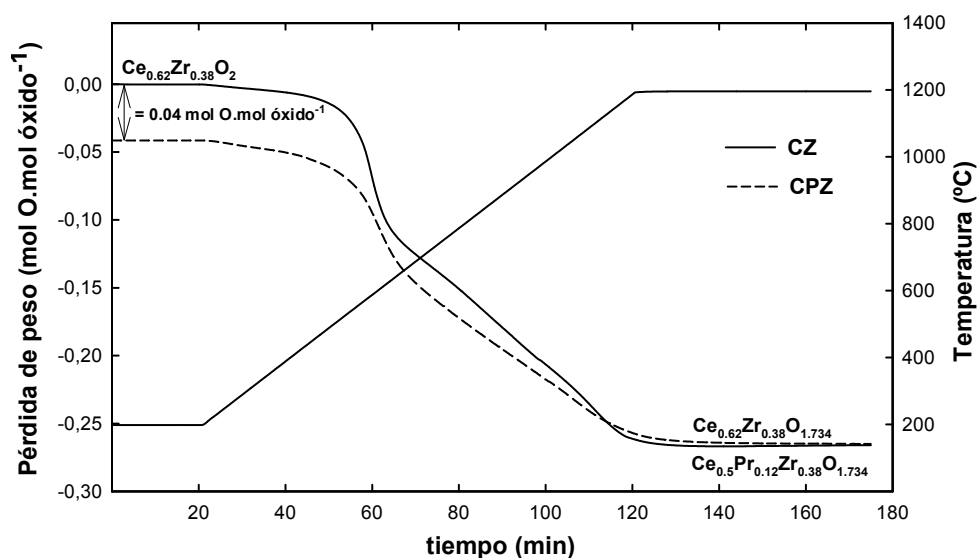


han producido 19.9 milimoles de O mientras que en el caso de CZ han sido 5.9 milimoles de O, poniendo de manifiesto una mejor reducibilidad a baja temperatura en el caso de la muestra CPZ. Por otra parte, hay que tener en cuenta que en el caso de CPZ, una determinada fracción de Pr se encuentra inicialmente en forma de  $\text{Pr}^{3+}$  [89,97,99,103,104], de manera que aunque la cantidad de oxígeno que pierden ambos óxidos sea similar, el grado de reducción alcanzado por CPZ al final del experimento es mayor que el de CZ. Una estimación de la cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  inicial se puede realizar en base a los datos presentados en el apartado III.3.1.

La proporción en que se presentan  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{4+}$  en el óxido CPZ es variable y depende de la forma de preparación y/o almacenamiento de las muestras, no siendo posible, en las condiciones habituales de preparación y almacenamiento obtenerlos totalmente oxidados. Por ello, mientras las muestras oxidadas de los óxidos mixtos de cerio y circonio presentan una estequiometría bien definida con una proporción de dos iones óxido por cada catión presente,  $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ , en los óxidos que contienen praseodimio el contenido en oxígeno en general es  $2-x$  ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  y  $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.12}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_{2-x}$ ) donde  $x$  representa la mitad de la cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  presente en la muestra, cantidad que como queda dicho, depende de la forma de preparación y almacenamiento de la muestra.

Como se comentó anteriormente, en el caso del óxido de Ce/Pr/Zr, se ha hecho una estimación de la cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  inicialmente presente en el óxido de partida. Para ello se ha supuesto que cuando a los óxidos de Ce/Pr/Zr y de Ce/Zr se les aplica un tratamiento de reducción severo, alcanzan el mismo grado de reducción. Ésta parece una hipótesis razonable ya que ambos óxidos presentan la misma proporción de lantánidos frente a circonio, siendo la única diferencia entre ellos la presencia o ausencia de Pr, catión muy parecido al Ce, siendo el tamaño del catión  $\text{Pr}^{4+}$  de 0.096 nm frente a 0.097 nm para el  $\text{Ce}^{4+}$ . Esta estimación la haremos basándonos en

las experiencias de ATG presentadas en el apartado III.3.1. En dichos experimentos, a las muestras de óxidos de Ce/Zr y de Ce/Pr/Zr se les aplicaron unos tratamientos de reducción severos en H<sub>2</sub>(5%)/Ar a 1200°C hasta que las muestras dejaron de perder peso. Para el óxido de Ce/Zr, a partir de la pérdida de peso, se ha calculado la estequiometría de la especie resultante tras el tratamiento de reducción, sabiendo en este caso que se partía de la especie totalmente oxidada. Si suponemos que el estado final de ambos óxidos es análogo, podemos estimar la estequiometría inicial del óxido de Ce/Pr/Zr.



**Figura III-59:** Experimentos de RTP-ATG en H<sub>2</sub>(5%)/Ar hasta 1200°C, para los óxidos CZ (trazo continuo) y CPZ (trazo discontinuo).

En la figura III-59 se representa de forma esquemática el procedimiento seguido para hacer la estimación del Pr<sup>3+</sup> inicialmente presente. Como aparece en la figura, después del tratamiento de reducción severo, la estequiometría alcanzada por el óxido de Ce/Zr es de Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>1.734</sub>. Si suponemos que el óxido de Ce/Pr/Zr después del tratamiento aplicado alcanza la misma estequiometría, Ce<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.12</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>1.734</sub>, según la pérdida de peso experimentada por CPZ a lo largo del experimento,

la estequiometría del óxido de partida debe ser  $Ce_{0.5}Pr_{0.12}Zr_{0.38}O_{1.96}$ . Suponiendo que la deficiencia estequiométrica de oxígeno se debe únicamente a la presencia de especies Pr(III), podemos afirmar que a 200°C el 67% del praseodimio presente en el óxido de Ce/Pr/Zr está en forma de Pr(III). No obstante, los datos de XPS que se mostraron en el apartado III.3.4 de la presente memoria indican que todo el praseodimio que se encuentra en superficie del óxido Ce/Pr/Zr se encuentra como Pr(III), lo que indica una distribución irregular del  $Pr^{3+}$  y  $Pr^{4+}$ , estando el  $Pr^{3+}$  más concentrado en la superficie.

Para tratar de estimar el porcentaje de  $Pr^{3+}$  en CP, en principio parecería lógico seguir un procedimiento similar al descrito para CPZ, pero en este caso en lugar de CZ, la referencia lógica sería un óxido de cerio de baja superficie. En efecto, si se alcanza un grado de reducción lo bastante elevado como para que todo el praseodimio se pueda presuponer ya reducido, las diferencias con un óxido de cerio isorreducido deberían ser muy pequeñas, ya que las características de los cationes  $Ce^{3+}$  y  $Pr^{3+}$  son extraordinariamente parecidas, y en ambos materiales lo que quedaría es el resto de  $Ce^{4+}$  por reducir. Sin embargo, cuando se ha tratado de seguir el método descrito para comparar CP con un óxido de cerio de 31 m<sup>2</sup>/g de superficie específica, se observa que el óxido CP se reduce en mayor extensión que el  $CeO_2$ , lo que unido a la presencia previa de cationes  $Pr^{3+}$ , implica que con el mismo tratamiento aplicado CP alcanza un grado de reducción sensiblemente mayor que  $CeO_2$ , y por tanto la aplicación del método descrito pierde todo sentido, ya que éste se basaba en la igualación del estado final alcanzado por ambas muestras.

Aunque hasta el momento hay muy poca bibliografía de sistemas ternarios que contengan los cationes Ce, Zr y un tercer catión como puede ser el Pr [84,89,103,104,138,139], atendiendo a la bibliografía existente, la mejora de la reducibilidad de CPZ con respecto a CZ que hemos puesto de

manifiesto a lo largo de este apartado podría ser justificada en base a una serie de consideraciones. Por una parte, la mejora podría justificarse por un incremento en la movilidad del oxígeno de la red en el óxido de Ce/Pr/Zr con respecto al óxido de Ce/Zr. Esta mejora en la movilidad podría ser atribuible a la presencia de  $\text{Pr}^{3+}$  creando vacantes aniónicas en la estructura. Además, el hecho de que el praseodimio pueda cambiar de estado de oxidación, además de facilitar la movilidad iónica facilita la movilidad electrónica favoreciendo de esta forma la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .

La cantidad de hidrógeno que este tipo de óxidos mixtos es capaz de quimisorber depende entre otros factores del grado de reducción de la muestra objeto de estudio [16], disminuyendo la capacidad de quimisorción de hidrógeno al aumentar el grado de reducción de las muestras. En el apartado III.2.6 se ha estudiado la adsorción de hidrógeno sobre muestras que se reducen en una misma proporción, para ello, se sometieron, tanto la muestra CPZ como la muestra CZ a tratamientos de reducción a  $700^\circ\text{C}$ , lo cual produce una reducción en torno al 45% para ambos óxidos. La adsorción de hidrógeno se ha realizado a diferentes temperaturas y presión de  $\text{H}_2$  y los resultados de estos experimentos están recogidos en la tabla III-12 y en la figura III-17. Como puede verse, tanto en la figura como en los datos contenidos en la tabla, la cantidad de hidrógeno adsorbida es similar en todas las condiciones de adsorción para ambos óxidos sometidos al mismo tratamiento de reducción. Sin embargo, aunque las condiciones del tratamiento reductor escogido producen la misma reducción en ambas muestras (47.4 y 47.2 respectivamente), el grado de reducción final alcanzado en ambas muestras tras el tratamiento es diferente, ya que la de CPZ parte de un grado de reducción inicial distinto de cero debido a la existencia de  $\text{Pr}^{3+}$  en la muestra inicial. Si atendemos a la estimación realizada antes, la cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  inicial sería del 67%, lo cual significa que el grado de reducción de partida sería del 12.9% y por tanto CPZ

presentaría un grado de reducción final del 60.1%, claramente mayor que CZ. Según esto, en condiciones reales de isorreducción, las muestras CPZ tienen una mayor capacidad de adsorción de hidrógeno que las de CZ.

Es interesante también el efecto que produce la incorporación de la fase metálica soportada, en este caso Rh, sobre la reducción de los óxidos mixtos CP y CPZ. En el caso de tratamientos térmicos en atmósfera de O<sub>2</sub>/He, como puede observarse en la figura III-28, el perfil del diagrama de pérdida de peso no se ve afectado apreciablemente en el caso del óxido mixto de cerio/praseodimio por la presencia de Rh. La cantidad de oxígeno producida, según los datos contenidos en la tabla III-17, tampoco cambia apreciablemente, alcanzándose prácticamente el mismo grado de reducción del soporte en ambos casos. En el caso del óxido CPZ, si bien los cambios producidos por la presencia de rodio soportado no son drásticos, se observa una cierta diferencia en los perfiles de los diagramas de pérdida de peso bajo flujo de O<sub>2</sub>/He que se recogen en la misma figura, y la cantidad de oxígeno producida entre CPZ y Rh/CPZ difieren ligeramente, según puede observarse en la tabla III-17. En la figura III-21 se observa un comportamiento similar para tratamientos térmicos bajo atmósfera de He, si bien en este caso hay que hacer notar la aparición de un pico adicional a alta temperatura en el caso de las muestras con metal soportado, que corresponde a la reducción del rodio. Aparte de esta diferencia que aparece en el caso de ambos soportes, en el resto del rango de temperatura, los perfiles de pérdida de peso para CP y Rh/CP son notablemente similares, apreciándose ciertas diferencias entre CPZ y Rh/CPZ.

En el caso de reducción en atmósfera de H<sub>2</sub>/Ar, los diagramas de reducción sí sufren un cambio muy importante en presencia de metal soportado (figura III-24), apreciándose un pico a muy baja temperatura, cuya intensidad es muy superior a la que corresponde a la reducción de la totalidad del Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente (figura III-25) y que por lo tanto implica una

importante reducción del soporte a baja temperatura, muy superior a la que corresponde a los soportes en ausencia de metal. A alta temperatura, la cantidad total de oxígeno producido (tabla III-16), una vez descontado el que corresponde a la reducción del  $Rh_2O_3$ , implica una reducción del soporte sólo ligeramente mayor que la de los correspondientes soportes en ausencia de metal soportado. La presencia de Rh altamente disperso, en este caso, puede tener un efecto importante sobre la cinética de la reducción. En efecto, la presencia de un metal noble altamente disperso puede actuar activando el hidrógeno desde baja temperatura, y mediante un proceso de spillover, este hidrógeno podría llegar a la superficie del soporte [114,140,141]. En ausencia de metal, la presencia de hidrógeno activado sobre la superficie del soporte ocurriría a una velocidad apreciable solo a más alta temperatura, esto puede justificar el desplazamiento de buena parte del proceso de reducción a baja temperatura, mientras que a alta, el grado de reducción alcanzado sea similar [82].

Para las posibles aplicaciones de los materiales objeto de estudio, no sólo es importante conocer cuánto oxígeno es capaz de intercambiar el material con el medio sino que también es importante evaluar con qué rapidez se intercambia dicho oxígeno. A este respecto, la comparación de las propias trazas de los perfiles de reducción de las experiencias realizadas en escalones de temperatura (fig III-33 y siguientes) dan una idea sobre la rapidez del proceso. Efectivamente, un proceso rápido implica que mediante el proceso de reducción, la composición de la muestra se equilibra rápidamente a cada temperatura, de manera que mientras la temperatura va cambiando, la muestra se va reduciendo progresivamente, pero una vez que la temperatura deja de aumentar, si la composición en ese instante es muy cercana a la de equilibrio, la muestra deja de reducirse. Por el contrario, si el proceso es lento, la velocidad de reducción no es suficiente para que la composición esté equilibrada en cada momento con la

temperatura, mientras esta va aumentando. Por ello, una vez alcanzado el régimen isoterma, si la muestra está lejos de su composición de equilibrio, el proceso de reducción continuará durante un tiempo más o menos largo.

Otra forma de evaluar la velocidad de intercambio de oxígeno con el medio ha sido la comparación de la OSC máxima con la OSC instantánea a dicha temperatura, como se ha descrito antes. Frecuentemente, en la bibliografía [142,143], se evalúa la OSC instantánea mediante pulsos alternos de un reductor, CO o H<sub>2</sub>, y de O<sub>2</sub>. En este trabajo, la OSC instantánea se ha determinado de una forma simple a partir de las experiencias de RTP-EM o de ATG con un régimen de calentamiento de 10°C·min<sup>-1</sup>. En dichas experiencias de RTP-EM se ha evaluado mediante integración de la relación m/c:18 desde temperatura ambiente hasta una serie de temperaturas predefinidas, y en las experiencias de ATG se ha evaluado a partir de la pérdida de peso en el instante de alcanzar la temperatura objeto de consideración mientras la temperatura continua aumentando a una velocidad de 10°C·min<sup>-1</sup>.

Tanto con las experiencias de ATG en escalones (apartado III.3.3a) como con los resultados obtenidos de la comparación de OSC máxima e instantánea, los cuales se presentan en el apartado III.3.3c, indican que la velocidad de intercambio de oxígeno depende fuertemente de la atmósfera bajo la cual se realiza el experimento. Los resultados apuntan a que de forma general la reducción bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He no presenta problemas cinéticos, sin embargo, en las otras dos atmósferas estudiadas, He e H<sub>2</sub>(5%)/Ar, la reducción de los sistemas si presentan claramente limitaciones cinéticas. El conjunto de observaciones, y especialmente la diferencia observable entre flujo de gas inerte y evacuación a vacío (III.3.3.d) podría explicarse suponiendo que los efectos observados pudieran estar relacionados con los fenómenos de difusión del O<sub>2</sub> desde la superficie del óxido hasta el seno del gas que fluye. Durante el proceso de

reducción, la concentración de oxígeno en el entorno próximo a la superficie aumenta, de manera que aunque el proceso de reducción sea rápido, en cada instante la composición de la muestra se equilibra con esa concentración local de oxígeno. Conforme disminuye la concentración debido a los fenómenos de transporte de oxígeno hacia el seno del gas que fluye, la muestra continuará reduciéndose para reajustar su composición a la concentración en su entorno. Según esto, la velocidad podría estar controlada por la difusión de oxígeno. No obstante, en los estudios realizados para hacer una estimación de la energía de activación, se ha encontrado un valor aparente de unos  $414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esto podría parecer contradictorio, ya que un proceso controlado por una etapa de control difusional debería presentar un valor de energía de activación muy bajo, de manera que la velocidad debería modificarse escasamente con la variación de temperatura. No obstante, hay que tener en cuenta que al aumentar la temperatura, la composición de la muestra a la que se obtiene un equilibrio termodinámico con la composición de oxígeno en su entorno es distinta, lo cual origina que efectivamente el valor obtenido sea un valor de energía de activación aparente, originado por la diferencia de situación de equilibrio termodinámico a cada temperatura. Conforme la difusión se hace más efectiva mejorando el bombeo, este efecto disminuye. En el caso de los procesos de reducción que se realizan bajo una elevada presión de  $\text{O}_2$ , la cantidad de oxígeno producida por la muestra no hace variar sensiblemente la composición en el entorno de la superficie, por lo que el equilibrio se alcanza rápidamente sin que los fenómenos de difusión tengan una significación apreciable. En cuanto a la reducción en  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ , aunque también cabe la posibilidad de que existan problemas difusionales, es en el siguiente capítulo cuando se tratarán más a fondo los problemas cinéticos que hacen que la reducción en  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$  sea un proceso activado.



Por último, también es importante conocer la estabilidad que presentan nuestros sistemas frente al intercambio de oxígeno con el medio cuando son sometidos previamente a tratamientos de envejecimiento químico-térmicos (véase apartado III.3.4). Aunque los tratamientos químico-térmicos aplicados han sido suaves (atmósfera de He o de O<sub>2</sub>(5%)/He), la capacidad de OSC ha disminuido para CPZ, Rh/CP y Rh/CPZ. Únicamente en el caso del óxido de Ce/Pr, la capacidad de almacenamiento de oxígeno no se ve modificada.

Para el óxido CP, donde la capacidad de almacenamiento de oxígeno no se ha visto modificada después de los tratamientos de envejecimiento, mediante XPS (apartado III.3.4) no se han visto cambios ni en la composición de la superficie ni en el estado de oxidación de los elementos de la superficie. Para CPZ, sin embargo, según la técnica de XPS, el tratamiento de envejecimiento produce un aumento en el porcentaje de Ce<sup>3+</sup> de la superficie, lo cual puede explicar que la capacidad de almacenamiento de oxígeno haya disminuido.

Para el sistema Rh/CPZ, una posible explicación de la pérdida de la capacidad de OSC puede ser la sinterización de las partículas metálicas. Según los datos de XPS mostrados en la tabla III-30, el tratamiento de envejecimiento térmico produce una fuerte sinterización del rodio, siendo en este caso el porcentaje final de tan solo el 10% del valor inicial. A su vez, la posición de Rh 3d<sub>5/2</sub> sufre cambios tras el tratamiento de envejecimiento, desplazándose 1.3 eV hacia valores de energía inferiores. Son distintas las razones que podrían justificar ese desplazamiento. Por una parte, podrían haberse formado fases mixtas entre Rh y los cationes lantánidos, de tipo LnRhO<sub>3</sub> (Ln=Ce, Pr). En la bibliografía [144] se recoge un valor de energía de ligadura para LaRhO<sub>3</sub> de 308.8 eV, muy cercano al valor observado (308.7 eV). El desplazamiento observado también puede atribuirse a cambios en el tamaño de las partículas. Se sabe que el tamaño de las

partículas de metal soportado afecta a las posiciones de los picos de fotoemisión [145,146], de manera que un aumento del tamaño de partícula produce una disminución de la energía del pico de Rh  $3d_{5/2}$ , pudiéndose llegar al valor de 308.7 eV, correspondiente al  $Rh_2O_3$  masivo [147]. Ambos fenómenos, formación de fases mixtas y sinterización del rodio, podrían justificar los cambios de OSC observados tras el tratamiento de envejecimiento térmico. Por otro lado, para Rh/CPZ, al igual que sucedía con Rh/CP, con los tratamientos aplicados se produce también un aumento en el porcentaje de  $Ce^{3+}$  de la superficie.

**IV INVESTIGACIÓN DEL ORIGEN  
DE LAS MODIFICACIONES  
REDOX EN CZ INDUCIDAS POR  
TRATAMIENTOS DE  
ENVEJECIMIENTO**



## **IV.1.**

### **Introducción**

---

El inusual comportamiento de los óxidos mixtos de cerio-circonio, que los diferenciaba claramente de los óxidos de cerio, fue puesto de manifiesto inicialmente por Otsuka Yao et al [14,15,32,33] y Kaspar et al [13,34,35]. En el óxido de cerio se acepta comúnmente que la reducción se produce en dos fases, la primera de ellas, a más baja temperatura, afectando fundamentalmente a zonas cercanas a la superficie. A mayor temperatura se produce la reducción masiva del óxido de cerio. La primera de las etapas de reducción puede alcanzar magnitudes importantes dependiendo de la superficie específica del óxido de cerio estudiado. Tratamientos térmicos capaces de disminuir la superficie del óxido de cerio hacen disminuir en paralelo la contribución de la superficie a la reducción

del óxido, llegándose a hacer casi indetectable cuando las muestras tienen superficies muy bajas [80,148,149]. La otra componente, correspondiente a reducción masiva del óxido de cerio se mantiene inalterable tras los diversos tratamientos térmicos aplicados, independientemente de la disminución en la superficie que estos tratamientos produzcan. En particular, los tratamientos de reducción, una vez reoxidadas las muestras, no provocan modificaciones en la componente masiva de la reducibilidad. Solo cuando los tratamientos son lo suficientemente drásticos como para producir el correspondiente sesquióxido de cerio hexagonal [150] las propiedades cambian apreciablemente, siendo más difícil su reoxidación hasta dióxido de cerio con estructura cúbica tipo fluorita.

Las observaciones de Otsuka-Yao et al y Kašpar et al pusieron de manifiesto un comportamiento muy diferente para el óxido mixto de cerio/circonio, ya que éste, tras un tratamiento de reducción a elevada temperatura y posterior reoxidación a una temperatura moderada, genera una muestra más fácilmente reducible que la de partida. Posteriormente, en [36] se puso de manifiesto la reversibilidad, al menos parcial, de este proceso cuando los tratamientos de reoxidación se realizaban a mayor temperatura. Diversos trabajos posteriores [60-62] igualmente, pusieron de manifiesto la sensibilidad del comportamiento redox de estos materiales frente a la historia químico/térmica a que previamente hubiera sido sometida la muestra. Este peculiar comportamiento tiene interés desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales, ya que como ha quedado recogido en la introducción de la presente memoria, el intercambio redox con el medio juega un papel muy importante en los procesos catalíticos de eliminación de contaminantes en los gases de escape de los automóviles. Igualmente, estas propiedades también lo hacen de interés para otras aplicaciones, como es la gestión de recursos energéticos. Por ejemplo, la obtención de H<sub>2</sub> a partir de combustibles convencionales para su

uso en las llamadas celdas de combustible (fuel cells), las cuales constituyen un esperanzador futuro como sistemas más limpios y eficientes de transformación de la energía, presenta una serie de exigencias difícilmente alcanzables con otros sistemas de obtención de hidrógeno actualmente en uso. Estos materiales están siendo actualmente estudiados para su posible empleo como catalizadores de obtención de hidrógeno a partir de gas natural en sistemas bajo requerimientos especialmente exigentes [151-154]. Por todo ello se han dedicado intensos esfuerzos intensos orientados a aclarar el origen de este hecho experimental.

El comportamiento peculiar de los óxidos mixtos de cerio/circonio se ha estudiado por un gran número de grupos de investigación de todo el mundo, tanto pertenecientes al ámbito académico como dependientes del mundo industrial, usando un elevado número de técnicas experimentales [31-33,61,151-162]. El objetivo central de una buena parte de estas investigaciones ha sido el de establecer una correlación de las propiedades redox macroscópicas con la estructura de la masa de dichos óxidos. Sin embargo, aunque se han estudiado con gran detalle las modificaciones estructurales que los tratamientos químico/térmicos producen sobre estas muestras, hasta el momento no se ha llegado a una explicación satisfactoria que relacione estos cambios con el origen de los cambios en el comportamiento redox de estos materiales.

Con todo lo expuesto podríamos concretar como objetivo central de este apartado el encontrar una correlación clara entre cambios estructurales y alteraciones del comportamiento en lo que a la química redox de estos materiales se refiere. Para llevar a cabo este objetivo, a partir del óxido de Ce/Zr ( $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ ) estudiado en el apartado anterior de esta memoria, se han preparado dos nuevos óxidos. Uno de ellos se obtiene tras aplicarle al óxido CZ un tratamiento de reducción a alta temperatura seguido de un tratamiento suave de oxidación. El otro de los óxidos se ha preparado

después de un tratamiento de reducción a alta temperatura igual al anterior, pero seguido de un tratamiento de oxidación también a alta temperatura. Un inconveniente para llevar a cabo el estudio sobre estos óxidos es que el comportamiento de estas muestras es difícilmente reproducible, dependiendo del conjunto de tratamientos previos aplicados, y no sólo de aquellos aplicados inmediatamente antes de realizar un experimento de reducibilidad. Por ello, se han preparado cantidades suficientes de cada uno de los óxidos de forma que los estudios realizados a lo largo de la presente Tesis se han llevado a cabo sobre idénticas muestras. Sobre cada uno de los óxidos se ha llevado a cabo un estudio detallado de las propiedades estructurales y de las propiedades químicas con el fin de poder relacionar las propiedades de estos óxidos con la estructura. Con respecto a la caracterización estructural de los óxidos, se han empleado tanto técnicas que proporcionan exclusivamente información macroscópica promedio, como técnicas que proporcionan información estructural a nivel microscópico. En cuanto a la caracterización química realizada, no sólo se ha hecho un estudio de las propiedades redox de la masa de los óxidos sino que también se ha estudiado las propiedades químicas de la superficie de los mismos. Además, el estudio se ha extendido a otros óxidos mixtos. Por un lado, se han preparado dos óxidos también a partir del óxido CZ-BS, pero en este caso empleando tratamientos intermedios a los mencionados anteriormente de forma que dispongamos de una variedad de óxidos con propiedades redox y estructurales diferentes. Finalmente, se ha extendido el estudio a otros óxidos mixtos, como son los óxidos binarios de Ce/Tb y Ce/Pr, y los óxidos ternarios de Ce/Zr/Tb y de Ce/Zr/Pr.



## **IV.2.**

# **Preparación de los Óxidos y de los Catalizadores**

---

### **III.2.1 Preparación de óxidos CZ con propiedades redox modificadas**

Los óxidos objeto de estudio se han preparado aplicando una serie de tratamientos químico-térmicos al óxido mixto de cerio y circonio de baja superficie, CZ-BS, con composición  $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ . Para sistematizar los tratamientos aplicados, a cada uno de ellos se le ha designado mediante unas siglas:

**SR** del inglés Severe Reduction para tratamientos de reducción en corriente de hidrógeno a 950°C

**MO** del inglés Mild Oxidation para tratamientos de oxidación en corrientes de oxígeno a temperaturas de 500-600°C

**SO** del inglés Severe Oxidation para tratamientos de reducción en corrientes de oxígeno para temperaturas de 950°C

La aplicación consecutiva de los tratamientos SR y MO originan el óxido mixto que en adelante será denominado **CZ-MO**. De forma análoga, la aplicación sucesiva de los tratamientos SR y SO originaron el óxido que denominaremos **CZ-SO**. Los detalles de cada uno de los tratamientos térmicos se resumen a continuación.

Para la obtención de la muestra **CZ-MO** se utilizaron 25g de la muestra CZ-BS, y se sometieron a un tratamiento de reducción, SR, en un flujo de hidrógeno puro de  $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , a  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , hasta  $950^\circ\text{C}$ , seguida por 5h de un tratamiento en régimen isotermo a  $950^\circ\text{C}$ . Se cambia el flujo de gas a He ( $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), durante 1h a la misma temperatura, y se enfría hasta  $25^\circ\text{C}$  bajo flujo de gas inerte. El tratamiento de oxidación conlleva una primera parte con pulsos de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  a  $25^\circ\text{C}$  seguido de calentamiento en flujo de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  ( $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), a  $500^\circ\text{C}$  durante 1h (MO) tras lo cual se enfría en la misma atmósfera hasta temperatura ambiente.

La muestra **CZ-SO**, se obtuvo de forma análoga, con la diferencia de que el de oxidación de la muestra reducida, tras los pulsos  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  a  $25^\circ\text{C}$ , se realiza en un flujo de  $\text{O}_2$  puro ( $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), a  $950^\circ\text{C}$  durante 5h (SO).

Los valores de superficie específica para cada uno de los óxidos aparecen en la tabla IV-1.

**Tabla IV-1:** Superficie específica del óxido CZ y de los óxidos obtenidos tras un tratamiento SR-MO y SR-SO.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
CZ-BS	19
CZ-MO	16
CZ-SO	12

Al objeto de analizar más profundamente la posible relación existente entre el comportamiento redox y las características estructurales de estos materiales, se prepararon tres muestras sometidas a distintos tratamientos cuyos resultados serían intermedios entre los SR-MO y SR-SO. Las dos primeras se prepararon a partir de un óxido mixto  $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$  tras tratamiento SR y calentándola durante 30 min, en flujo de  $O_2(5\%)/He$  a 800°C, para la primera muestra y a 850°C en el caso de la segunda. En definitiva, se ensayó el efecto de la temperatura de reoxidación. A estas dos muestras las denominaremos **CZ-MO-0800** y **CZ-MO-0850** y junto a las CZ-SO, CZ-MO previamente descritas nos proporcionan un conjunto de óxidos que tras el tratamiento SR se han reoxidado a altas temperaturas entre 600 y 950°C.

La tercera muestra se preparó aplicando sobre el óxido CZ-SO un segundo tratamiento de reducción en flujo de  $H_2(5\%)/Ar$  ( $60\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ) a razón de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  hasta 950°C, temperatura a la cual se mantiene durante 1 hora bajo la corriente de  $H_2(5\%)/Ar$ . Luego se evacua durante 1 hora en flujo de He ( $60\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ) a esa misma temperatura. Tras este segundo tratamiento de reducción, la muestra se somete a una nueva reoxidación en un flujo de  $O_2(5\%)/He$  ( $60\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ), a 500°C durante 1h. A esta muestra le vamos a llamar **CZ-SO-R-MO**.

#### **IV.2.2. Preparación de los catalizadores de rodio soportados sobre CZ-MO y CZ-SO**

La preparación de los catalizadores de Rh sobre óxidos mixtos CZ-MO y CZ-SO, a los que vamos a denominar Rh/CZ-MO y Rh/CZ-SO, se ha llevado a cabo mediante el método de "impregnación a humedad incipiente", de forma análoga a la descrita en el punto II.1.2 de la presente memoria. Para ello se usó una disolución acuosa del precursor metálico,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ , que contenía 6.42 gramos de Rh(III) por litro. Tanto para la preparación de Rh/CZ-MO como para la preparación de Rh/CZ-SO se realizó un sólo ciclo de impregnación, lo que condujo en ambos casos a una carga de metal de 0.3 gramos de rodio por cada 100 gramos de soporte. Tras la etapa de impregnación, se dejó secar en estufa, a  $105^\circ\text{C}$ , durante 24h. Finalmente, el precursor metálico se descompuso mediante tratamiento de calcinación al aire con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $500^\circ\text{C}$ , temperatura a la que se mantuvo durante 1 hora.

## **IV.3.**

### **Caracterización Estructural**

---

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la caracterización estructural de los diferentes óxidos mixtos de Ce/Zr preparados. Para llevar a cabo este propósito hemos partido de un estudio preliminar de los óxidos CZ-MO y CZ-SO empleando la técnica de difracción de rayos-X, la cual proporciona información macroscópica promedio. Mediante esta técnica podemos obtener un primer indicio acerca del ordenamiento catiónico. También hemos llevado a cabo un estudio sobre los óxidos CZ-MO y CZ-SO empleando la espectroscopia RAMAN. Esta técnica, que también proporciona información macroscópica, proporciona información acerca de la subred aniónica, proporcionando información estructural complementaria a la que ofrece la técnica de DRX. Finalmente,

para realizar una caracterización estructural a nivel microscópico se ha empleado una técnica con mayor resolución como es la microscopía electrónica. Las técnicas de microscopía electrónica las hemos aplicado al estudio de CZ-MO y CZ-SO y de CZ-MO-O800, CZ-MO-O850 y CZ-SO-R-MO.

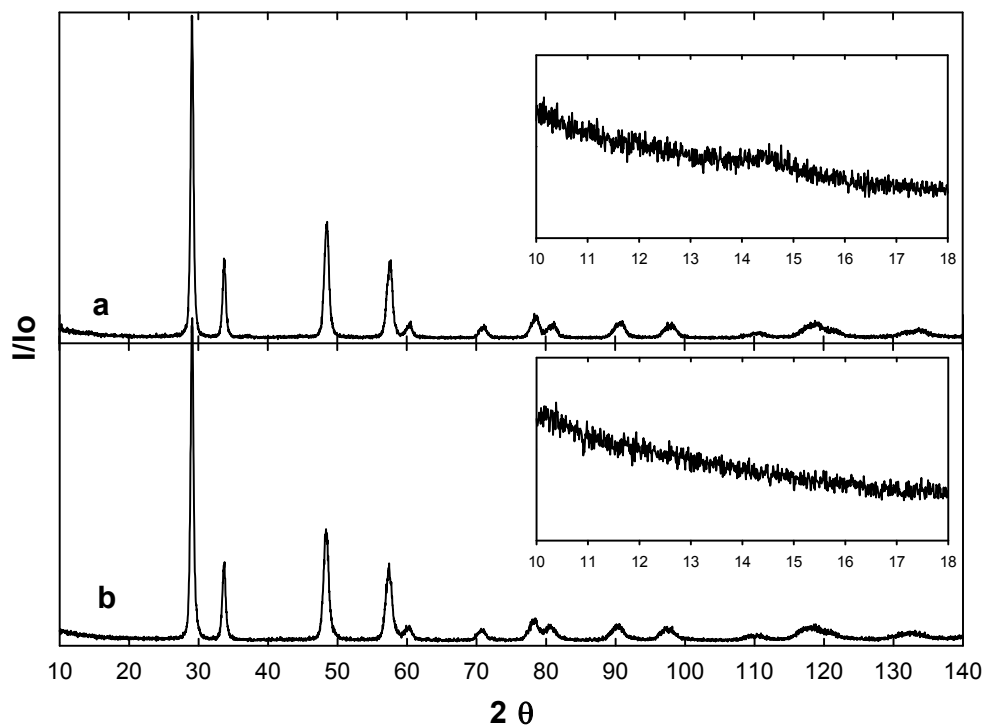
#### **IV.3.1. Difracción de Rayos X**

El primer paso para la caracterización estructural de las muestras ha consistido en realizar un estudio mediante difracción de rayos-X. Con esta técnica, que proporciona información macroscópica promedio, se persigue encontrar evidencias de la formación de la fase pirocloro en muestras de óxidos mixtos sometidas a tratamientos de reducción a alta temperatura [163].

Un diagrama de difracción de rayos-X de muestra en polvo para una estructura tipo pirocloro está compuesto por las señales originadas por una estructura tipo fluorita junto a otras reflexiones extras [15,37]. Estas últimas son señales anchas y de mucho menor intensidad comparadas con las señales que proporciona la estructura cúbica tipo fluorita. La formación de la estructura pirocloro puede detectarse por la presencia de algunas de dichas reflexiones como son las (111), (311), (331) ó la (511) entre otras, que se originan por la formación de la estructura catiónica ordenada propia del pirocloro.

La reoxidación de la fase pirocloro a 500°C en principio no cabe esperar que altere la ordenación catiónica, como ocurriría a elevadas temperaturas. Esta reoxidación a temperatura moderada originaría, por tanto, una nueva fase llamada  $\kappa$  en la que se mantendría la ordenación catiónica de la estructura pirocloro, por lo que el diagrama de DRX debería ser similar al de la estructura pirocloro de la que procede [14,15,32,37,164].

La caracterización estructural mediante DRX se ha llevado a cabo sobre los óxidos CZ-MO y CZ-SO. Esta caracterización no se ha llevado a cabo sobre los óxidos con un tratamiento intermedio al de SR MO y SR SO ya que, como se ha mencionado anteriormente, los picos de difracción correspondientes a la estructura pirocloro son anchos y muy poco intensos. De este modo, para óxidos con una menor ordenación que la de la estructura pirocloro, sería difícil reconocer los picos de difracción correspondientes a dicha estructura.



**Figura IV-1:** Diagramas de DRX correspondientes a los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b). Se incluye una ampliación donde se observa un pico de superestructura.

En la figura IV-1 se representan los DRX correspondientes a los óxidos CZ-MO y CZ-SO. Para identificar la formación de la superestructura hemos elegido la reflexión (111), que aparece para un valor de  $2\theta = 14^\circ$ . Teniendo en cuenta que los picos de difracción correspondientes a la estructura catiónica ordenada son poco intensos, en el rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a

18° se ha registrado el diagrama de rayos X aumentando el tiempo de contaje y disminuyendo el tamaño de paso.

Los picos de difracción para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b) se ajustan a una estructura cúbica tipo fluorita, tal como sucedía con el óxido CZ-BS cuyo estudio mediante DRX se vio en el apartado II.2.2 de la presente memoria. Además, en el caso del óxido CZ-MO aparece la reflexión (111) poco intensa atribuible a la formación de la estructura ordenada que no se observa en el caso del óxido CZ-SO. No obstante, la intensidad de la señal (111) en el DRX es baja, lo cual podría ser debido a una heterogeneidad estructural en la muestra, originada por los tratamientos SR MO, y que se traduciría en la presencia de cristales con diferente naturaleza estructural, unos con estructura tipo pirocloro y otros con desorden catiónico. Otra posible explicación es considerar la posible existencia de un desorden parcial dentro de los cristales de la muestra del óxido mixto.

#### **IV.3.2. Espectroscopía RAMAN**

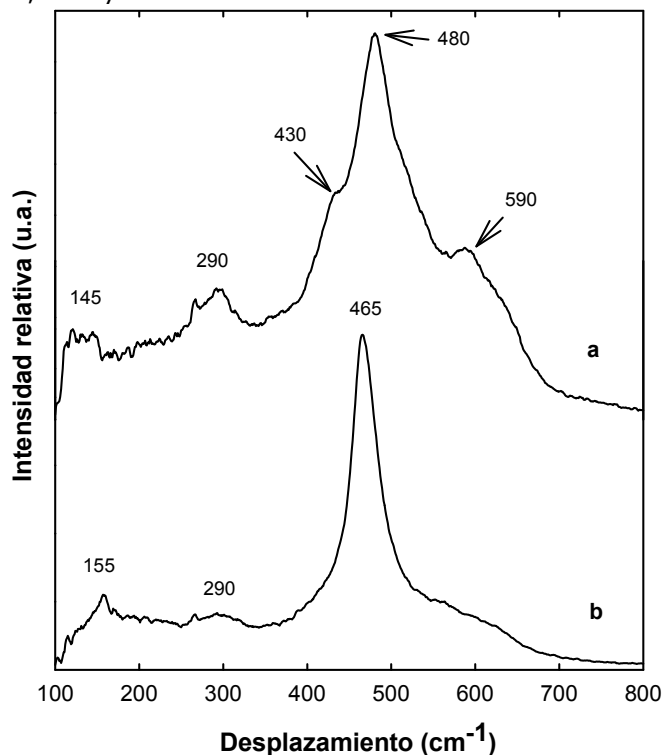
Otra técnica empleada para la caracterización estructural de los óxidos mixtos de Ce/Zr ha sido la espectroscopia RAMAN. Esta técnica, al igual que la técnica de DRX, proporciona información macroscópica promedio. No obstante, la espectroscopia RAMAN proporciona información acerca de la subred aniónica, para la cual la técnica de DRX es poco sensible. De esta forma, la espectroscopia RAMAN proporciona información estructural complementaria a la que ofrece la técnica de DRX.

En la figura IV-2 se representan los espectros RAMAN correspondientes a los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b). Comenzando con la muestra CZ-SO, en buen acuerdo con la bibliografía [41,59,61,62] hemos visto en el diagrama de DRX que los picos de difracción se ajustan a una estructura cúbica tipo fluorita. Para esta estructura, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , tan sólo es activo en RAMAN el modo de simetría  $F_{2g}$ . Para  $CeO_2$ , la banda



correspondiente a dicho modo de simetría  $F_{2g}$  aparece a una frecuencia de  $465\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, en el espectro Raman de CZ-SO que se recoge en la figura IV-2 (b) dos pequeñas bandas, a  $155\text{ cm}^{-1}$  y  $290\text{ cm}^{-1}$  acompañan a la banda intensa centrada a  $465\text{ cm}^{-1}$ . Según la bibliografía [41,59,61,62] la presencia de estas bandas es indicativa de una pérdida parcial de la simetría  $Fm3m$  debido a un desplazamiento de los átomos de oxígeno dentro de sus posiciones tetraédricas manteniendo la subred catiónica su estructura cúbica, o producida por la tetragonalización de la subred catiónica.

En el caso de la muestra CZ-MO, figura IV-2 (a), el espectro RAMAN se resuelve mucho peor, siendo bastante parecido al obtenido por Omata et al [38] para la fase  $\kappa$ . Las bandas del espectro aparecen a frecuencias de  $145$ ,  $290$ ,  $430$ ,  $480$  y  $590\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura IV-2:** Espectros RAMAN correspondientes a los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b).

### **IV.3.3. Microscopía Electrónica**

La caracterización estructural de los óxidos mixtos de Ce/Zr se completó, a nivel microscópico, con un estudio mediante microscopía electrónica de alta resolución (HREM). En la figura IV-3 se muestran imágenes representativas de los óxidos CZ (A), CZ-SO (B) y CZ-MO (C). Acompañando a las micrografías se incluye, en cada caso, el diagrama de difracción digital (DDP: Digital Diffraction Pattern) obtenido mediante el procesamiento digital y análisis de Fourier de una porción representativa de cada imagen. Los *spots* observados en dichos DDP se han indexado en base a una estructura de tipo fluorita.

Para los óxidos CZ y CZ-SO (figuras IV-3,A y IV-3,B) se observan en los DDP reflexiones características de su estructura tipo fluorita, a  $3.1 \text{ \AA}$  para los planos de tipo  $\{111\}$ . En el caso del óxido CZ-MO (figura IV-3,C), además de las reflexiones a  $3.1 \text{ \AA}$ , los DDP muestran reflexiones adicionales correspondientes a un espaciado de  $6.2 \text{ \AA}$ , doble de los anteriores y paralelo a los mismos. Estos espaciados pueden relacionarse con la formación de una superestructura basada en la fluorita, característica de una fase tipo pirocloro,  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , donde se habría producido la ordenación de los cationes Ce y Zr durante el proceso de reducción a alta temperatura. La reoxidación suave a la que se sometió la muestra CZ-MO, no afectaría a la ordenación de cationes, produciéndose una simple reoxidación con ocupación de las vacantes aniónicas por el oxígeno, generándose entonces la denominada fase  $\kappa$ , con estructura fuertemente relacionada con el pirocloro. En definitiva, en la figura IV-3 puede observarse la aparición de la fase  $\kappa$  en la muestra CZ-MO, característica del ordenamiento de la subred Ce-Zr, mientras que en el óxido CZ no se observa en ningún cristal, y sólo muy ocasionalmente ha podido detectarse en el óxido CZ-SO.

Un segundo aspecto a considerar a la vista de la figura IV-3 es la diferente morfología que presentan los microcristales de los distintos óxidos.

En el caso de los óxidos mixtos CZ y CZ-SO, se observan partículas con superficies generalmente mal definidas, con un aspecto redondeado. Sin embargo, en el caso del óxido CZ-MO, los microcristales presentan un aspecto fuertemente facetado, con predominio de las caras de tipo  $\{111\}$  y en muchos casos, cristales casi perfectamente octaédricos que presentan exclusivamente este tipo de caras cristalinas.

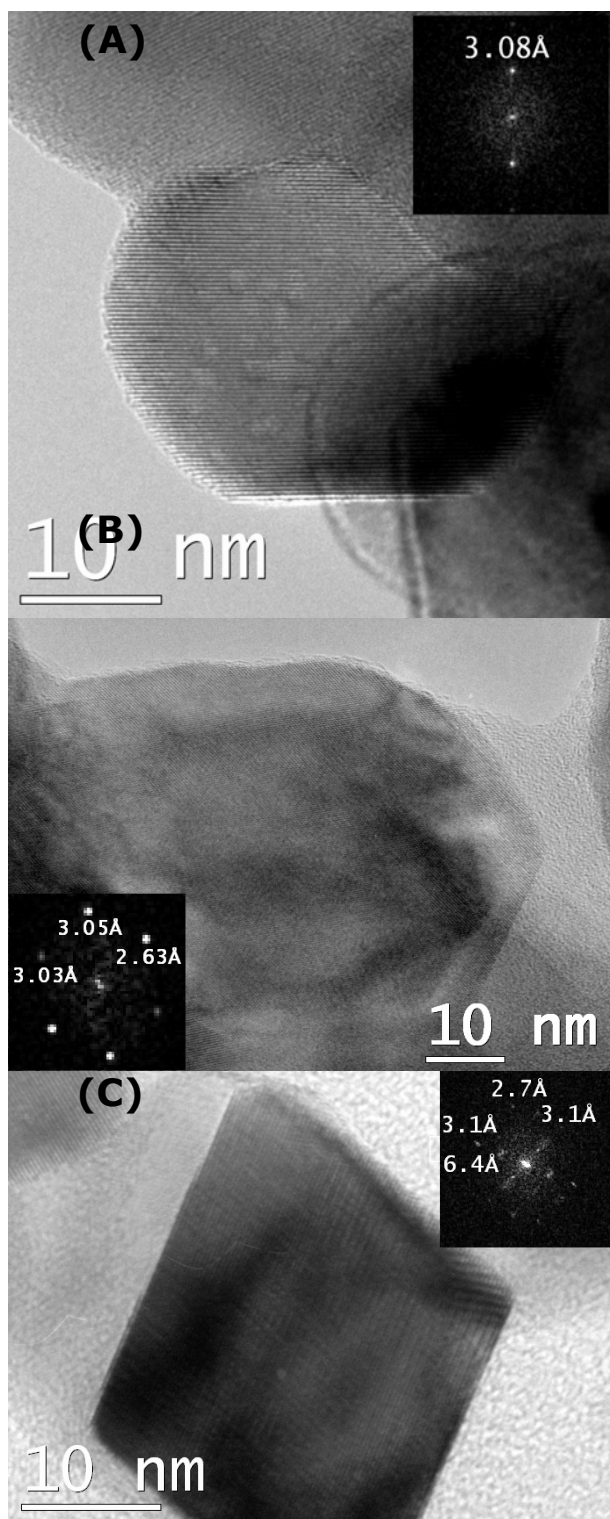
El estudio complementario realizado por Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión en modo Alto ángulo-Campo Oscuro (HAADF-STEM), confirma estas últimas observaciones. Dado que en una estructura de tipo pirocloro, como la de la fase  $\kappa$ , existe un ordenamiento de las posiciones de Ce y Zr muy concreta, es posible generar dos tipos de planos  $\{111\}$  con diferente composición química. Para un óxido mixto de composición Ce/Zr=62/38, como los que se estudian en la presente Tesis, las composiciones de los dos tipos de plano serían Ce/Zr=4/1 y 2/3. El análisis detallado de los contrastes HAADF-STEM ha revelado que el plano que aparece con mayor frecuencia en la muestra CZ-MO es el de composición rica en Zr, 2/3.

En definitiva, el tratamiento de reducción a alta temperatura y reoxidación a temperatura moderada, usado para generar el óxido CZ-MO, produce la ordenación de la subred catiónica y la aparición de la denominada fase  $\kappa$ , con estructura de tipo pirocloro oxidado. Además, esto conlleva la formación de cristales que exponen preferentemente caras de tipo  $\{111\}$  bien facetadas, con una composición rica en Zr. Por otro lado, el tratamiento de reoxidación a alta temperatura usado para generar la muestra CZ-SO, produce la destrucción de la mayor parte de los contrastes de la fase  $\kappa$ , junto con un cambio apreciable de la morfología de los microcristales, que aparecen fundamentalmente redondeados.

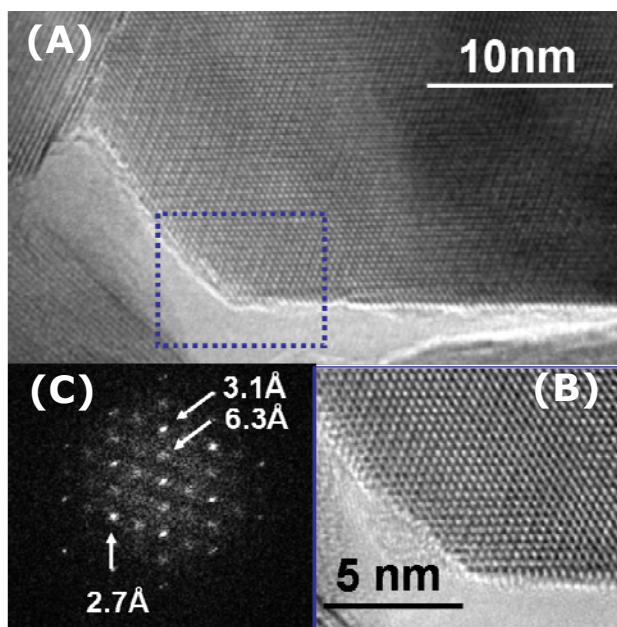
Tal como se vio en el apartado IV.2, con el objeto de profundizar en la relación existente entre el comportamiento redox y las características

estructurales de estos materiales, se prepararon tres nuevas muestras. Las dos primeras se obtuvieron por oxidación a alta temperatura del óxido mixto CZ-MO (las denominadas CZ-MO-O800 y CZ-MO-O850), mientras que la tercera se preparó por reducción a alta temperatura del óxido CZ-SO y su posterior reoxidación suave (denominada por tanto, CZ-SO-R-MO). Cabría esperar que las nuevas muestras tuvieran características intermedias entre los dos casos extremos de la CZ-MO y CZ-SO. Las figuras IV-4, IV-5 y IV-6 resumen el estudio realizado mediante HREM de los óxidos CZ-MO-O800, CZ-MO-O850 y CZ-SO-R-MO, respectivamente.

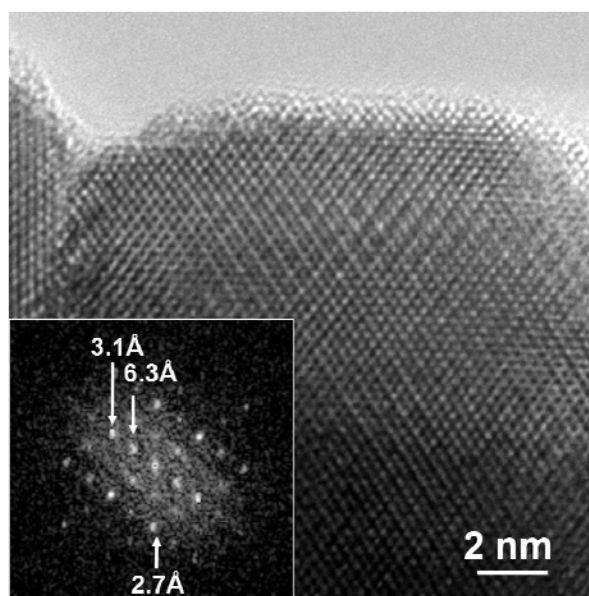
En el caso de los óxidos sometidos a tratamientos de reoxidación a alta temperatura, figuras IV-4 y IV-5, puede observarse a partir de los DDP de zonas seleccionadas de las imágenes, que la masa del material conserva básicamente la superestructura correspondiente a la fase pirocloro oxidado (fase  $\kappa$ ), con las reflexiones características a 6.2 Å. Sin embargo, también son evidentes las modificaciones de la morfología de los microcristales de los dos óxidos, con aumento de la rugosidad superficial, y afectando a varias capas superficiales. En el caso del óxido CZ-SO-R-MO, obtenido tras someter al óxido CZ-SO a una reducción a alta temperatura y posterior reoxidación a temperatura moderada, figura IV-6, también son evidentes las modificaciones sufridas durante el tratamiento adicional. En este caso, se observan los primeros indicios de transición desde la fase desordenada a la ordenada, de manera que la morfología de esta muestra comienza a asimilarse a la del óxido CZ-MO, produciéndose simultáneamente una disminución de la rugosidad superficial. Además, como puede observarse en los DDP incluidos en la figura, en zonas cercanas a la superficie comienza a producirse la formación de regiones con la superestructura característica de la fase  $\kappa$ .



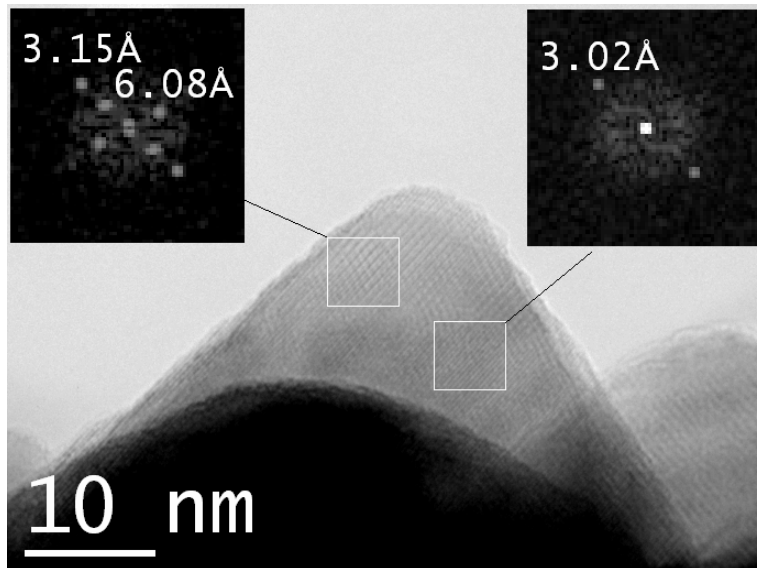
**Figura IV-3:** Imágenes HREM correspondientes a los óxidos CZ (A), CZ-SO (B) y CZ-MO (C). Se han insertado los DDP para las correspondientes imágenes.



**Figura IV-4:** Imagen HREM del óxido CZ-MO-O800. (A) Imagen de un nanocrystal, (B) detalle de la superficie deteriorada del nanocrystal en la región seleccionada y (C) DDP de la muestra con características típicas de superestructura tipo pirocloro



**Figura IV-5:** Imagen HREM del óxido CZ-MO-O850, donde se identifica en los DDP la formación de fase tipo pirocloro, con una superficie rugosa



**Figura IV-6:** Imagen HREM del óxido CZ-SO-R-MO. Los DDP corresponden a dos zonas diferentes del nanocrystal, donde se identifican claramente reflexiones  $\frac{1}{2}\{111\}$  a 6.08 Å en las zonas cercanas a la superficie.





## **IV.4.**

### **Caracterización Química**

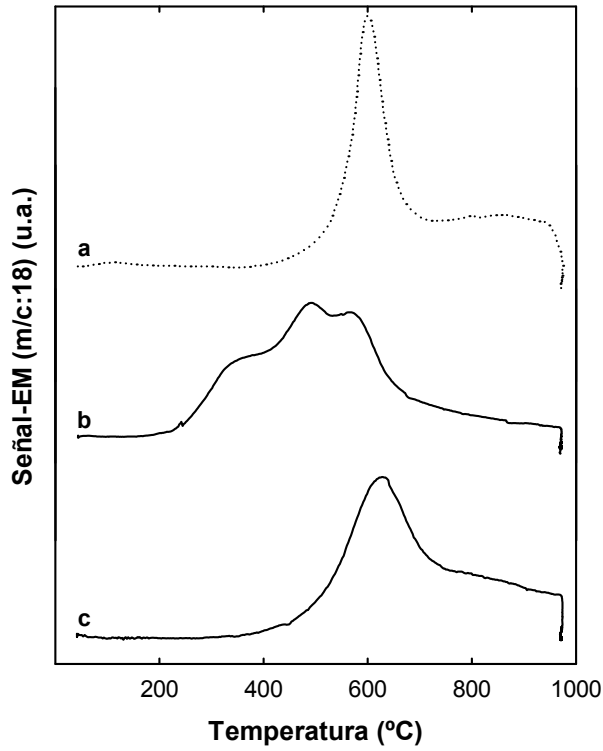
---

#### **IV.4.1. Estudio de la reducción en atmósfera de H<sub>2</sub> de los óxidos CZ**

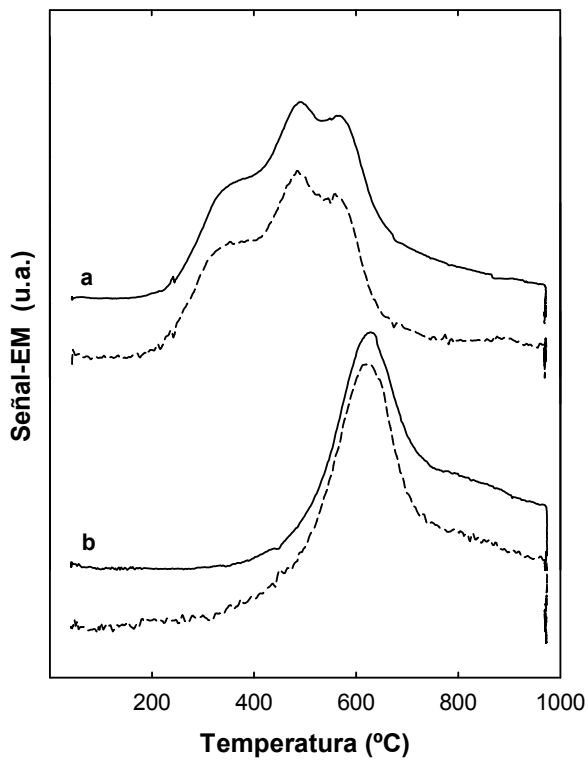
Los estudios de reducción térmica programada, utilizando como dispositivo analítico un espectrómetro de masas, se han realizado típicamente en flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar, si bien en este apartado también se incluyen estudios de RTP realizados en flujo de H<sub>2</sub> puro. También se han realizado estudios termogravimétricos similares a éstos.

La figura IV-7 recoge los diagramas de RTP de los óxidos de cerio-circonio estudiados, incluyendo el diagrama correspondiente a una muestra del óxido CZ original (CZ-BS), y a los materiales obtenidos mediante tratamientos de envejecimiento térmico de dicha muestras. Estos

materiales, CZ-MO y CZ-SO, fueron obtenidos tras una reducción del óxido CZ-BS a alta temperatura y la posterior reoxidación de la muestra a 500°C en el caso de la muestra MO y a 950°C en el caso de la SO, tal como se describe en el apartado IV.2.1. Estos diagramas ponen claramente de manifiesto, en buen acuerdo con los estudios previos realizados sobre óxidos mixtos de cerio-circonio [14,15,36,45,46,48-50], que los tratamientos químico-térmicos de envejecimiento modifican de forma importante las propiedades redox de estos materiales (figura IV-7). En el caso del tratamiento de envejecimiento que implica una reoxidación a temperatura moderada, puede constatarse una clara mejora en la reducibilidad del óxido a baja temperatura, de tal manera que en el caso de la muestra CZ-MO (figura IV-7, b), el proceso de reducción comienza a una temperatura tan baja como 150°C. Por el contrario, tras el tratamiento que incluye reoxidación a 950°C, la reducibilidad es sensiblemente peor, de manera que el proceso comienza en torno a 320°C y el máximo del pico de reducción se desplaza hasta 630°C, superior incluso a la temperatura de la muestra BS inicial. En definitiva, la aplicación de un tratamiento severo de reducción a alta temperatura seguido de un tratamiento de reoxidación produce materiales con diferente reducibilidad dependiendo de la temperatura del tratamiento de reoxidación, siendo el material obtenido tras el tratamiento de oxidación suave, CZ-MO, claramente más reducible a baja temperatura que el CZ-SO obtenido mediante reoxidación a alta temperatura. La figura IV-8 recoge una comparación de las trazas correspondientes a la señal m/c:2 y m/c:18 obtenidas en los experimentos de RTP para las muestras envejecidas CZ-MO y CZ-SO. En ambos casos puede observarse una coincidencia notable entre la señal correspondiente al consumo de H<sub>2</sub> (m/c:2) y a la obtención de H<sub>2</sub>O (m/c:18) durante el proceso de reducción.

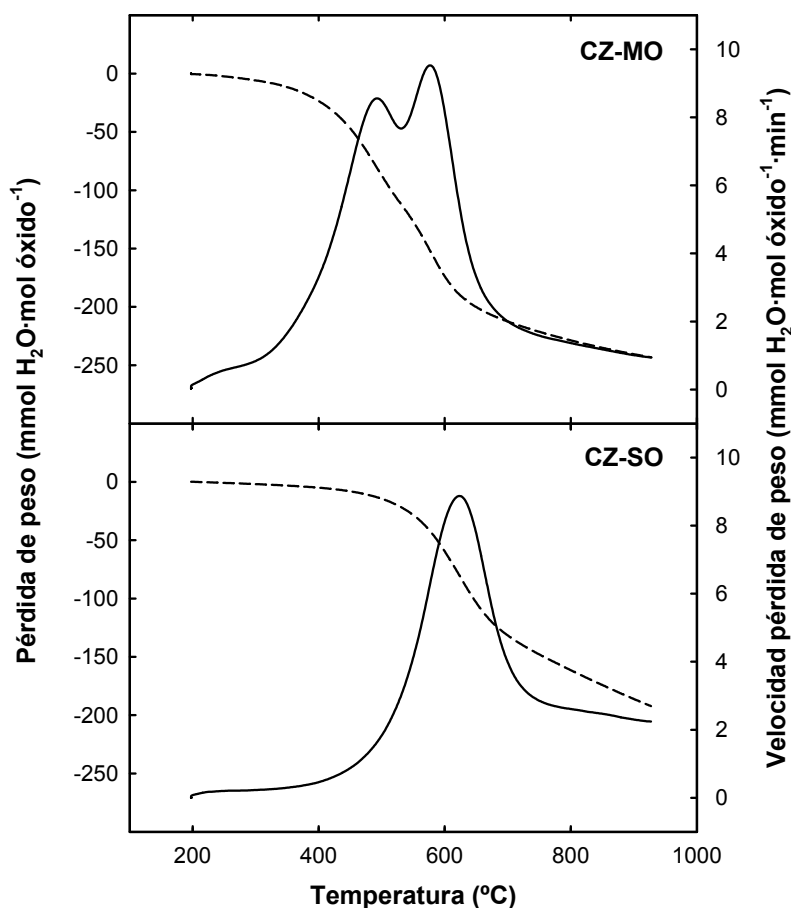


**Figura IV-7:** Experimentos de RTP-EM en  $H_2(5\%)/Ar$  para los óxidos CZ (a), CZ-MO (b) y CZ-SO (c).



**Figura IV-8:** Experimentos de RTP-EM en  $H_2(5\%)/Ar$  para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b). El trazo continuo corresponde a la señal m/c:18 (salida de agua) y el trazo discontinuo a la señal m/c:2 (consumo de hidrógeno).

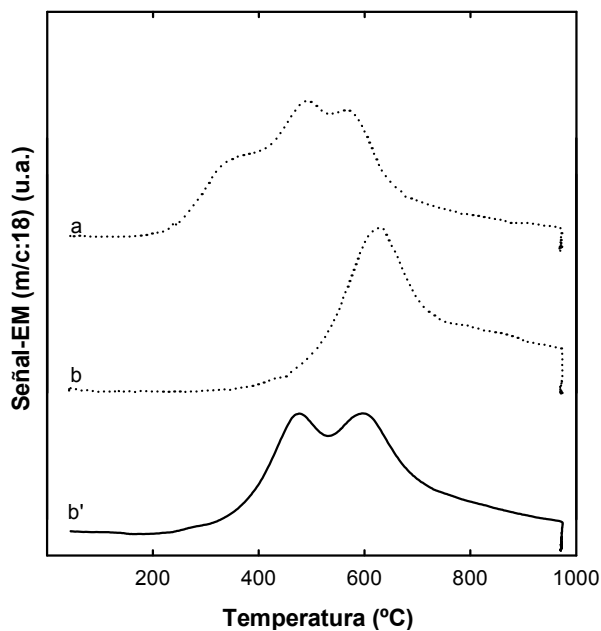
Experimentos análogos se han realizado utilizando la técnica de ATG, figura IV-9, dónde aparecen representadas las pérdidas de peso expresadas en  $\text{mmol H}_2\text{O}\cdot\text{mol óxido}^{-1}$  en función de la temperatura para los óxidos CZ-MO y CZ-SO junto a las derivadas de la pérdida de peso frente al tiempo.



**Figura IV-9:** Diagramas de análisis termogravimétrico en  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ : ATG (trazo discontinuo) y derivada del diagrama de ATG (trazo continuo)

Un posterior tratamiento aplicado a la muestra CZ-SO, descrito en IV.2.1, que consiste en un posterior tratamiento en  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$  a  $950^\circ\text{C}$  seguido de una reoxidación a  $500^\circ\text{C}$ , produce la muestra denominada CZ-

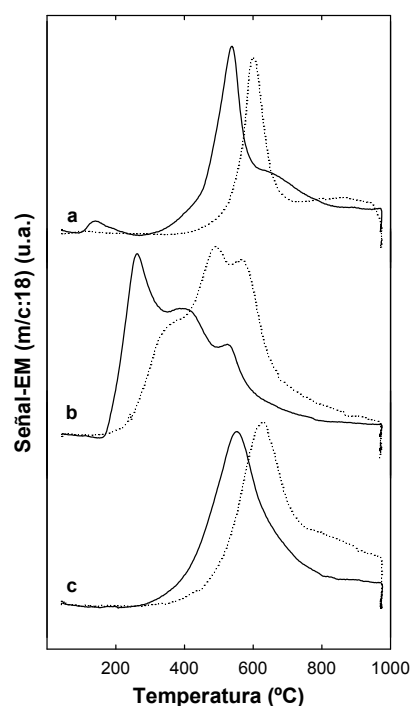
SO-R-MO. Como puede observarse en la figura IV-10, este tratamiento produce una mejora en la reducibilidad respecto a la de la muestra CZ-SO, en buen acuerdo con [15,36,40,48]. De hecho, como puede observarse en la figura, la muestra obtenida mediante el citado tratamiento, CZ-SO-R-MO presenta una reducibilidad intermedia a las otras dos muestras, CZ-SO y CZ-MO, también recogidas en la figura. En efecto, la reducción de dicha muestra comienza a unos 215°C, intermedia entre 150°C a que comienza la reducción de CZ-MO y 320°C para el CZ-SO. Igualmente, en relación a los picos que presenta el diagrama, la última muestra preparada presenta un pico en torno a 475°C, muy inferior al de CZ-SO, pero no presenta el amplio hombro en torno a 340°C que presenta CZ-MO.



**Figura IV-10:** Experimentos de RTP-EM en H<sub>2</sub>(5%)/Ar para los óxidos CZ MO (a), CZ-SO (b) y CZ-SO-R-MO (c).

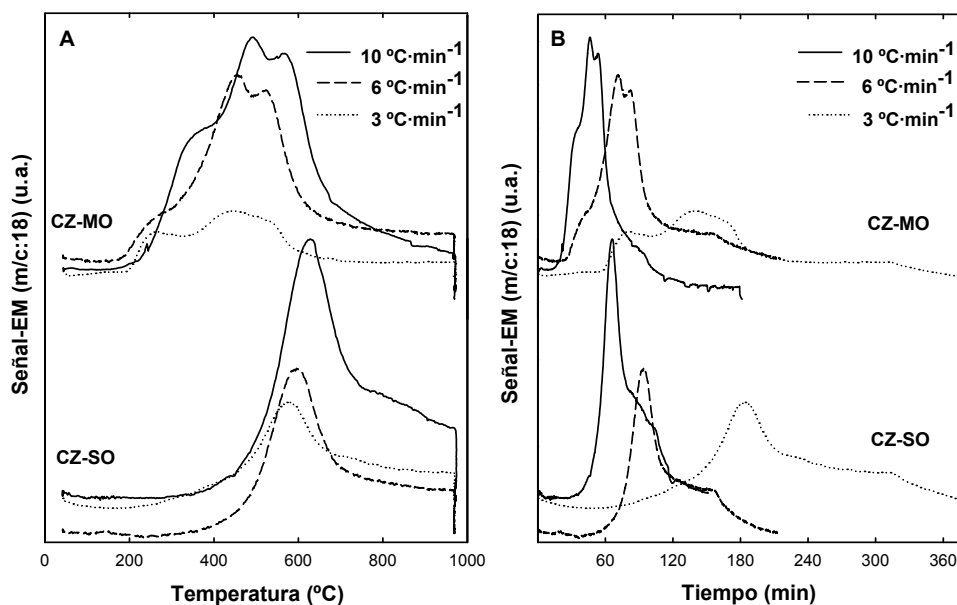
Los experimentos de Reducción Térmica Programada recogidos en el presente trabajo de Tesis, se han realizado típicamente usando una velocidad de calentamiento de 10°C·min<sup>-1</sup> bajo flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar, tal como se describen en el apartado experimental del presente trabajo. No obstante,

en este caso, los estudios de reducibilidad se han completado mediante la realización de una serie de experimentos de Reducción Térmica Programada en H<sub>2</sub> puro [49,50] y otra serie realizada manteniendo la corriente de H<sub>2</sub> al 5% pero con diferentes velocidades de calentamiento: 6°C·min<sup>-1</sup> y 3°C·min<sup>-1</sup>.



**Figura IV-11:** Experimentos de RTP-EM en H<sub>2</sub> puro (trazo continuo) y en 5%H<sub>2</sub>/Ar (trazo discontinuo) para los óxidos CZ (a), CZ-MO (b) y CZ-SO (c).

En la figura IV-11 se recoge la comparación entre el estudio de reducibilidad realizado mediante la técnica de RTP en flujo de H<sub>2</sub> puro y el realizado en H<sub>2</sub>(5%)/Ar. Los estudios realizados mediante RTP en H<sub>2</sub> puro ponen de manifiesto la misma dependencia de la reducibilidad con los tratamientos de envejecimiento al observado en los estudios realizados bajo flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar. No obstante, bajo flujo de H<sub>2</sub> puro se observa un apreciable desplazamiento del proceso de reducción hacia temperaturas más bajas que bajo H<sub>2</sub>(5%)Ar, si bien el desplazamiento de los distintos picos que componen cada uno de los diagramas de RTP no parecen ser igualmente sensible al cambio de concentración de hidrógeno usado en el experimento de RTP.



**Figura IV-12:** Experimentos de RTP-EM en  $H_2(5\%)/Ar$  a distintas velocidades de calentamiento, representados frente a la temperatura (A) y en función del tiempo (B).

En la figura IV-12, se recogen los experimentos de RTP realizados a distintas velocidades de calentamiento. En esta figura, los diagramas de RTP se representan tanto frente a la temperatura como frente al tiempo. En el primer caso se representa de esta manera, al objeto de la comparación de la temperatura de los distintos picos del diagrama, y en el segundo, frente al tiempo, al objeto de comparar las áreas encerradas bajo los distintos diagramas, incluyendo el periodo de régimen isoterma después de alcanzar la máxima temperatura del experimento. Como cabe esperar en este tipo de experimentos, al disminuir la temperatura de calentamiento, disminuye la temperatura a la que aparecen los distintos picos que componen cada diagrama, si bien hay que hacer notar que la sensibilidad de cada uno de ellos frente a este cambio en la velocidad de calentamiento no es la misma. Por el contrario, la medida de áreas recogidas en la figura IV-12, B, indican que estas no varían al cambiar la velocidad de calentamiento, resultando, por tanto, el mismo grado de reducción para cada una de las muestras en todas las velocidades de calentamiento ensayadas.

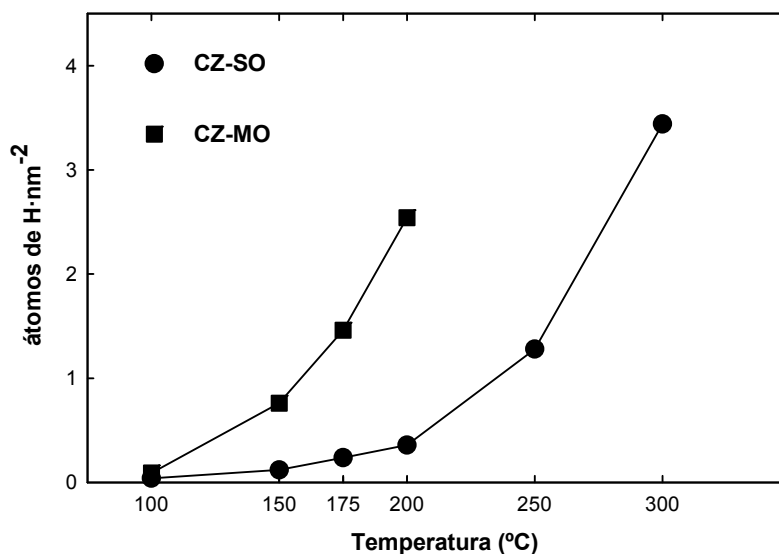
#### **IV.4.2. Adsorción volumétrica de hidrógeno sobre óxidos CZ**

Una de las etapas del proceso de reducción de estos óxidos es la activación de la molécula de  $H_2$  sobre la superficie, que se produce mediante la adsorción disociativa de la molécula. Por ello, para aportar información que ayude a entender el origen de las diferencias observadas en los experimentos de RTP-EM sobre los óxidos de cerio y circonio sometidos a distintos tratamientos de envejecimiento químico-térmicos, hemos estudiado la quimisorción de hidrógeno sobre los óxidos CZ-MO y CZ-SO. En este tipo de estudio, previamente a la realización de los experimentos las muestras se someten a un tratamiento de limpieza que consiste en un calentamiento a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos a vacío. A continuación, bajo una presión de 38 Torr de  $H_2$ , la misma presión parcial usada en los experimentos de RTP, se realizan calentamientos de las muestras hasta una serie de temperaturas previamente elegidas, manteniéndose a cada una de ellas durante 30 minutos. Después de cada uno de estos tratamientos, la muestra se enfría bajo presión de  $H_2$  hasta  $25^\circ\text{C}$ . Las temperaturas de tratamiento se escogieron, de acuerdo con el estudio previo de RTP-EM presentado en el apartado IV.4.1, de forma que fueran inferiores a la temperatura a la que comienza a desorberse  $H_2O$  como producto del proceso de reducción con  $H_2$ , evitando de esta manera que el agua producida en el proceso de reducción interfiera la medida de la presión. En el caso de la muestra CZ-MO la adsorción de hidrógeno se estudió a 100, 150, 175 y  $200^\circ\text{C}$ , mientras que en el caso de la muestra CZ-SO, cuya reducción comienza a más alta temperatura, se midió además la cantidad de hidrógeno adsorbida a 250 y  $300^\circ\text{C}$ . La cantidad de hidrógeno quimisorbido después de cada temperatura de tratamiento se determinó volumétricamente mediante la disminución de la presión de  $H_2$  en la cámara de adsorción, medida a  $25^\circ\text{C}$ . Los resultados de cantidad de  $H_2$  obtenidos se presentan en la figura IV-13 en forma de átomos de H por  $\text{nm}^2$  de



superficie, de acuerdo con las características del tipo de adsorción que se produce, adsorción disociativa [140].

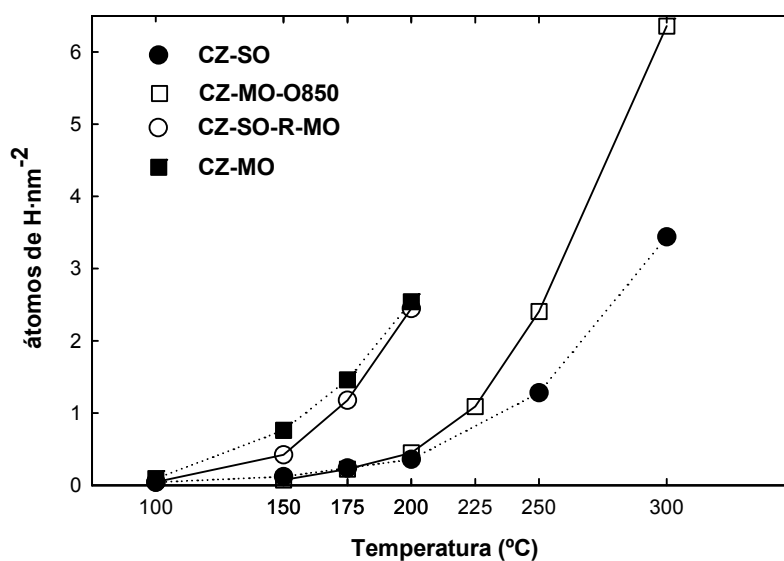
Según la figura IV-13, en el rango de temperatura entre 100 y 200°C, la cantidad de hidrógeno adsorbido es del orden de seis veces mayor en CZ-MO que en CZ-SO. Cuando los experimentos de adsorción se extienden en la muestra CZ-SO hasta 300°C de temperatura, que en esta muestra todavía es inferior a la temperatura a la que comienza a desorberse H<sub>2</sub>O, la cantidad adsorbida continua creciendo, siendo incluso superior a la adsorbida por la muestra CZ-MO a 200°C.



**Figura IV-13:** Estudio volumétrico de quimisorción de hidrógeno.

Un estudio similar se ha realizado sobre las muestras CZ-SO-R-MO y CZ-MO-O850 el cual se recoge en la figura IV-14. En el caso de la muestra CZ-SO-R-MO (círculos vacíos en la figura), su capacidad para activar la molécula de hidrógeno es mayor que la de CZ-SO (círculos llenos en la figura) de la cual proviene, si bien a las temperaturas inferiores su capacidad para absorber H<sub>2</sub> no es tan alta como la de CZ-MO. Sin embargo, llega a igualarse a esta muestra al ir aumentando la temperatura a la que se

hace el experimento de adsorción de hidrógeno hasta 200°C. Este hecho es consistente con lo observado en los experimentos de RTP-EM presentados en el apartado IV.4.1 de la presente memoria, donde se observaba que para la muestra CZ-SO-R-MO, el proceso de reducción comenzaba a una temperatura intermedia a las de los óxidos CZ-MO y CZ-SO. En definitiva, mientras que en los experimentos de RTP se observaba que el tratamiento aplicado para obtener la muestra CZ-SO-R-MO es capaz de mejorar la reducibilidad de la muestra, si bien no llega a igualarla a la CZ-MO, en estos experimentos de adsorción de H<sub>2</sub> se observa que mejora su capacidad para adsorberlo, aunque no llega a igualarse a baja temperatura con la CZ-MO.



**Figura IV-14:** Estudio volumétrico de la quimisorción de hidrógeno. La presión inicial de hidrógeno ha sido de 38 Torr. Las muestras fueron sometidas a sucesivos ciclos consistentes en calentamientos a las temperaturas indicadas durante 30 minutos seguidos de enfriamientos hasta 25°C bajo presión de H<sub>2</sub>.

Con respecto a CZ-MO-O850 (cuadrados vacíos en la figura) su capacidad para activar la molécula de hidrógeno es muy inferior a CZ-MO (cuadrados llenos en la figura) de la que procede, siendo análoga a la del CZ-SO hasta 200°C, aunque a temperaturas superiores se hace muy superior a la de CZ-SO, adsorbiendo cantidades de oxígeno notablemente

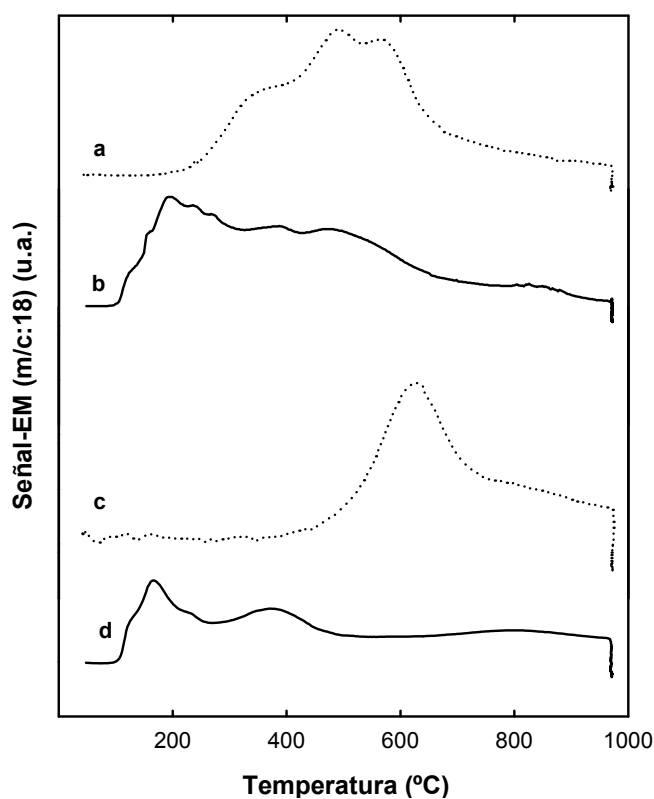
mayores. Es decir, el tratamiento de oxidación a 850°C aplicado sobre la muestra CZ-MO aumenta sensiblemente sus limitaciones para adsorber hidrógeno, hasta el punto de igualarla, a baja temperatura de adsorción, a la de CZ-SO, en paralelo al empeoramiento en la reducibilidad observada en los experimentos de RTP.

#### **IV.4.3. Estudio de la influencia del metal soportado en la reducción de los óxidos CZ**

Como se recoge en la bibliografía [36,59-63] y hemos puesto de manifiesto con anterioridad, la historia químico-térmica del óxido de cerio/circonio condiciona de forma muy importante su reducibilidad. En el apartado anterior también se ha demostrado que la historia químico-térmica de la muestra afecta de forma muy acusada a su capacidad para quimisorber hidrógeno. Teniendo en cuenta que la quimisorción disociativa de hidrógeno es una etapa fundamental en este tipo de procesos de reducción, nos hemos planteado el introducir un agente externo capaz de activar la molécula de hidrógeno, para determinar si esta etapa es la que condiciona la distinta reducibilidad de los óxidos estudiados. Como agente externo hemos introducido un metal noble, el rodio, capaz de activar disociativamente de forma eficiente la molécula de hidrógeno desde baja temperatura [118]. En el caso de metales nobles soportados sobre distintos soportes, como el óxido de cerio, es además bien conocido el llamado efecto "spillover" [111-114], mediante el cual, el hidrógeno disociado sobre el metal noble puede transferirse a la superficie del soporte a temperatura muy inferior a la que el soporte podría disociar la molécula de hidrógeno con una velocidad apreciable.

Un primer estudio tentativo se realizó mezclando físicamente óxido de rodio,  $Rh_2O_3$ , con los diferentes óxidos de Ce/Zr estudiados, CZ-MO y CZ-SO. El óxido de rodio en polvo se preparó a partir de nitrato de rodio sólido

mediante descomposición al aire a 300°C durante 1 h. A continuación se mezclaron físicamente óxido de rodio en polvo con el óxido de Ce/Zr correspondiente usando para ello un mortero de ágata. Se realizó una simple mezcla física con el fin de no modificar la superficie del óxido y el porcentaje de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  utilizado fue el 1% del peso del óxido mixto empleado. En la figura IV-15 se representan los TPR de los óxidos de cerio y circonio junto a los TPR de los mismos óxidos mezclados físicamente con óxido de rodio en la forma descrita.



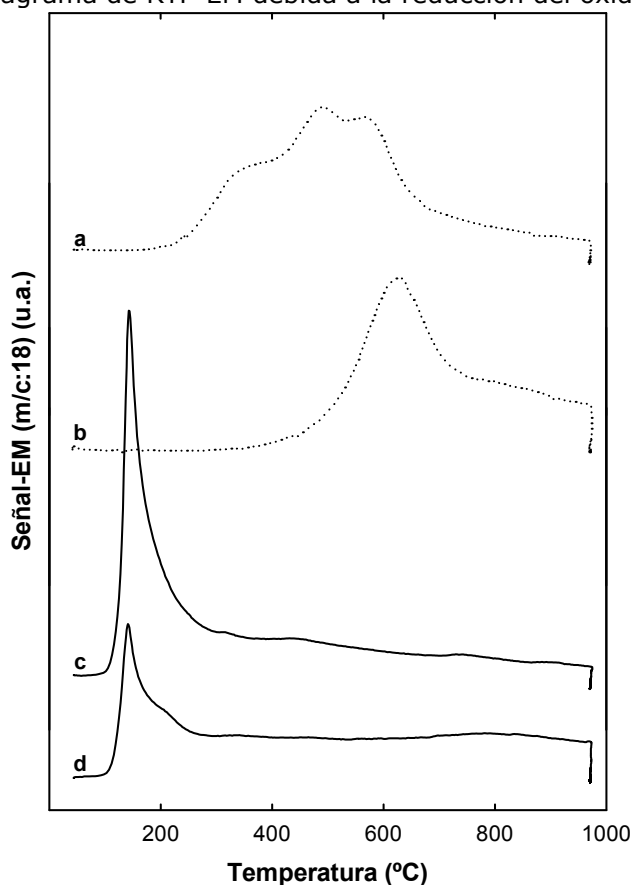
**Figura IV-15:** Experiencias de RTP-EM en flujo de  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ , para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (c) y sobre los mismos óxidos mezclados con  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (b y d respectivamente)

En dicha figura puede observarse que si bien el perfil de la  $m/c:18$  en la experiencia de RTP para los óxidos CZ-MO y CZ-SO resulta muy

diferente, al añadir óxido de rodio a ambos óxidos, los perfiles de reducción se hacen notablemente similares. La reducción para ambas mezclas físicas,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  con CZ-MO y con CZ-SO comienza sobre unos  $100^\circ\text{C}$ . Hay que hacer notar que estos diagramas incluyen el proceso de reducción del óxido de rodio, la cual se produce a unos  $100^\circ\text{C}$ , junto con la reducción de parte del óxido mixto SR-SO ó SR-MO. En definitiva, la similitud entre los diagramas de reducción de las muestras en que el rodio está presente contrasta de forma muy llamativa con la diferencia observada en la reducibilidad de las muestras en ausencia de rodio. Esto representa una clara indicación de que la activación de la molécula de  $\text{H}_2$  juega un importante papel en la diferencia de reducibilidad de estas muestras. En definitiva, cuando hay presente Rh, en forma de óxido de rodio a temperatura ambiente y muy probablemente en forma de rodio metálico a temperaturas no muy superiores a  $100^\circ\text{C}$ , la disociación del hidrógeno producida por la presencia de Rh facilita el proceso de reducción de los óxidos mixtos de Cerio-circonio, disminuyendo notablemente la temperatura de reducción del óxido mixto y disminuyendo las diferencias de reducibilidad entre óxidos con distinta historia quimico-térmica.

Se prepararon también muestras de óxido de rodio soportado sobre los óxidos CZ-MO y CZ-SO mediante el método de impregnación a humedad incipiente, tal como aparece descrito en el punto IV.2.2. de la presente memoria. El óxido de rodio soportado sobre el óxido mixto de cerio y circonio en la forma descrita, aumenta la superficie expuesta de la fase de rodio, y mejora el contacto de dicha fase soportada con el soporte respecto a la simple mera mezcla física como la descrita anteriormente. De esta manera, la eficiencia de un posible fenómeno de spillover de hidrógeno desde la fase del rodio hasta la superficie del soporte debe ser mucho mejor que en la simple mezcla física con el óxido de rodio. Se depositó una carga baja de rodio, del 0.3%, con el fin de que el agua debida a la reducción del

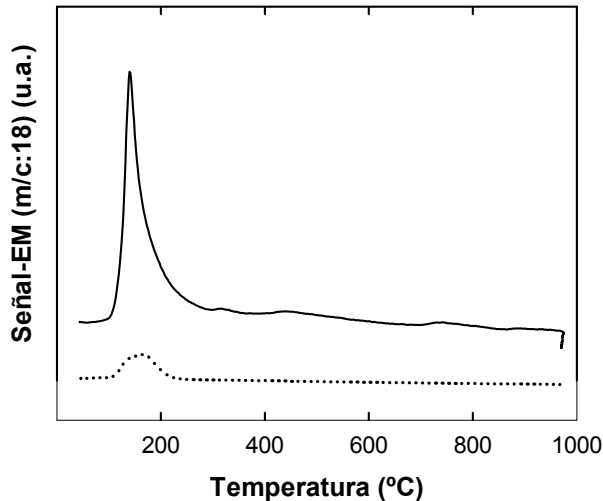
Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para dar lugar a Rh metálico no perturbe excesivamente el perfil de la m/c:18 del diagrama de RTP-EM debido a la reducción del óxido mixto.



**Figura IV-16:** Experiencias de RTP-EM en flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar, para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b) y los catalizadores Rh/CZ-MO (c) y Rh/CZ-SO (d).

En los experimentos presentados en la figura IV-16, la contribución de la reducción del Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al total de la reducción representa aproximadamente un 2.4% y un 2.6% del área total bajo la curva correspondiente al perfil de la m/c:18 para los óxidos CZ-MO y CZ-SO respectivamente. En la figura IV-17 se representan los perfiles de la relación m/c:18 para el catalizador Rh/CZ-MO junto con el correspondiente a la reducción de una cantidad de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalente a la que se encuentra soportado en el catalizador citado. Puede observarse en dicha figura la

pequeña contribución que supone la reducción del óxido de rodio en el perfil del RTP frente a la reducción total.



**Figura IV-17:** Experiencias de RTP-EM en flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar para el catalizador Rh/CZ-MO (trazo continuo) y para Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (trazo discontinuo).

En la figura IV-16 se representa el perfil de la m/c:18 para los sistemas Rh/CZ-MO (c) y Rh/CZ-SO (d) junto con el perfil de reducción de los correspondientes óxidos (a y b respectivamente) para poder facilitar la comparación. La comparación de dichos perfiles claramente muestra que el rodio aumenta la reducibilidad a baja temperatura tanto de CZ-MO como de CZ-SO. Como está bien establecido en la bibliografía [111-114], la presencia de rodio altamente disperso, aumenta la velocidad de generación de hidrógeno atómico sobre la superficie del soporte mediante el llamado proceso de spillover. Como consecuencia, las posibles limitaciones cinéticas asociadas a la quimisorción de hidrógeno sobre los óxidos se eliminan de esta forma, produciéndose un aumento significativo en la velocidad de reducción. Esto explicaría el desplazamiento a muy baja temperatura que sufren los picos principales de los diagramas de RTP-EM cuando tenemos rodio soportado sobre óxido de cerio y circonio. Como se ha reseñado anteriormente, aunque a baja temperatura debe estar produciéndose simultáneamente la reducción del óxido de rodio, la cantidad de agua producida por su reducción apenas representa el 2.5% del área bajo el perfil de la curva de RTP. Esto claramente indica que un importante porcentaje del

pico que se produce a poco más de 100°C corresponde a reducción del soporte, es decir, del correspondiente óxido mixto de cerio-circonio, en ambos casos, cuando el soporte es CZ-MO y cuando se trata de CZ-SO.

En la zona de alta temperatura, figura IV-16, también se observan diferencias en el perfil de salida de agua para los óxidos CZ-MO y CZ-SO, diferencias que se siguen poniendo de manifiesto en presencia de metal soportado sobre los correspondientes óxidos.

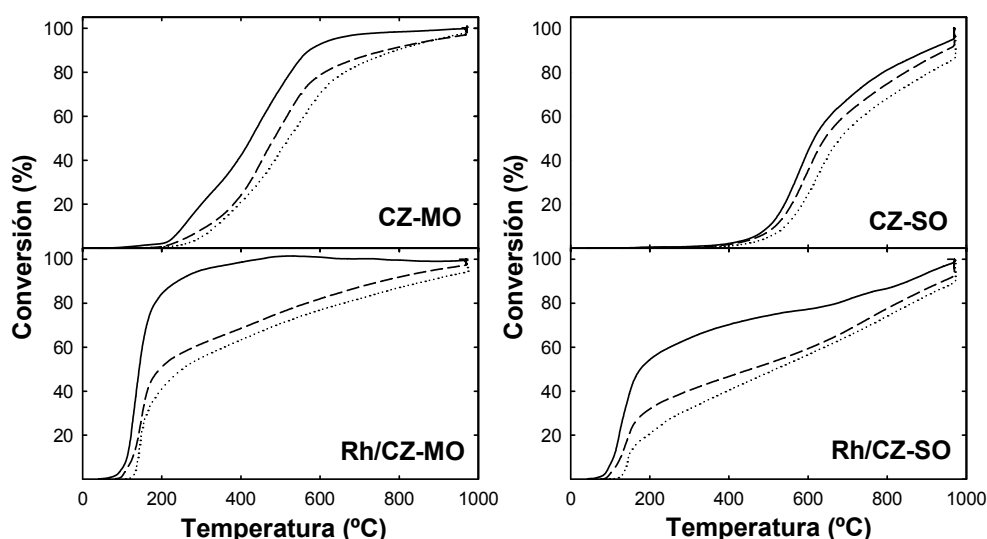
#### **IV.4.4. Cálculo de la energía de activación en atmósfera reductora**

Con el objeto de añadir información acerca del diferente comportamiento redox que experimentan los óxidos CZ-MO y CZ-SO bajo atmósfera reductora, en este apartado se ha hecho una estimación de la energía de activación aparente en el proceso de reducción. A modo de comparación, se ha calculado también la energía de activación correspondiente a la reducción de los óxidos que soportan rodio, Rh/CZ-MO y Rh/CZ-SO.

El cálculo de la energía de activación se ha llevado a cabo aplicando el método de Ozawa [123]. Este método, tal como se vio en el apartado III.2.b.2.b. de la presente memoria, se basa en el estudio de una serie de diagramas obtenidos en experimentos realizados a diferentes velocidades de calentamiento. Las experiencias de RTP que han servido para determinar la energía de activación aparente se han realizado en H<sub>2</sub>(5%)/Ar, con velocidades de calentamiento de 10, 6 y 3°C.min<sup>-1</sup>. Los diagramas de RTP para los óxidos CZ-MO y CZ-SO a dichas velocidades de calentamiento se presentaron en la figura IV-12 del apartado IV.4.1. de la presente memoria. A partir de los diagramas de RTP se ha calculado el porcentaje de conversión frente a la temperatura, asignando arbitrariamente al área total encerrada bajo la curva de la m/c:18 frente al tiempo en la experiencia de RTP un 100% de conversión.



En la figura IV-18 se muestran las gráficas correspondientes a los porcentajes de conversión frente a la temperatura, obtenidos a partir de los diagramas de RTP, para CZ-MO, CZ-SO, Rh/CZ-MO y Rh/CZ-SO. En dichas curvas se ha asignado un 100% de conversión al área total encerrada bajo la curva de la m/c:18 frente al tiempo en el experimento de RTP correspondiente.



**Figura IV-18:** Porcentaje de conversión en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar obtenidos a partir de diagramas de RTP realizados a 10°C.min<sup>-1</sup> (—), 6°C.min<sup>-1</sup>(---) y 3°C.min<sup>-1</sup>(···).

Como se muestra en las figuras, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, las curvas de ATG se desplazan hacia la derecha, es decir, al aumentar la velocidad de calentamiento, la temperatura necesaria para obtener un mismo porcentaje de conversión es mayor. Para aplicar el método de Ozawa, debemos seleccionar un porcentaje de conversión para el cual queremos calcular la energía de activación aparente. Para un porcentaje de conversión del 6%, elegido arbitrariamente, y aplicando la ecuación III.2.1, se obtienen los valores de energía de activación aparente que se recogen en la tabla IV-2. Tal como puede observarse en dicha tabla, la reducción de CZ-SO presenta una energía de activación algo más de tres

veces mayor que en el caso de CZ-MO. Sin embargo, cuando se soporta Rh sobre CZ-SO, la energía de activación aparente del proceso de reducción disminuye haciéndose parecida a la del óxido CZ-MO. Hay que tener en cuenta, no obstante, que se ha calculado una energía de activación aparente, promedio de los distintos procesos que pueden darse simultáneamente o sucesivamente entre 0 y 6% de conversión. Especialmente, en el caso de muestras con metal soportado, en esta primera parte del proceso está incluida la reducción del óxido de metal soportado, para producir rodio metálico. En cualquier caso, es notable el parecido de la energía de activación calculada para CZ-MO con la misma muestra soportando rodio. Especialmente llamativo es el hecho de que la muestra SO, que inicialmente presenta un valor de  $E_a$  mucho más alta, en presencia de fase metálica soportada disminuye su  $E_a$  aparente hasta igualarse a las muestras MO con o sin metal soportado.

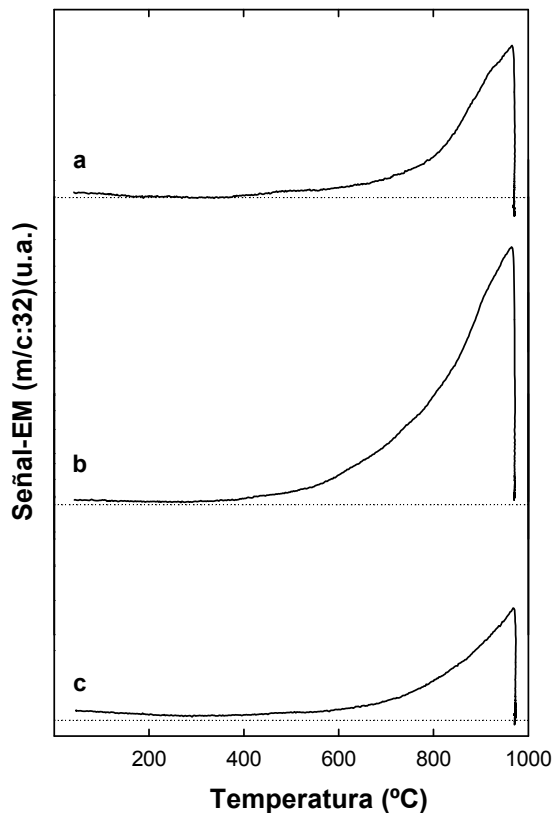
**Tabla IV-2:** Valores de  $E_a$  correspondientes al proceso de reducción en  $H_2(5\%)/Ar$  estimados mediante el procedimiento de Ozawa [123].

<b>Muestra</b>	<b>Pérdida de peso (%)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ·mol<sup>-1</sup>)</b>
CZ-MO	6	<b>39</b>
CZ-SO	6	<b>129</b>
Rh/CZ-MO	6	<b>43</b>
Rh/CZ-SO	6	<b>34</b>

#### **IV.4.5. Estudio de la reducción en atmósfera inerte**

Al objeto de determinar la capacidad que tienen los materiales estudiados para liberar oxígeno en atmósfera inerte, se realizaron los correspondientes estudios de DTP-EM. En la figura IV-19, se representa la

evolución con la temperatura de la señal m/c:32, correspondiente a  $O_2$ , para los distintos óxidos, una vez sometidos al tratamiento de estandarización.



**Figura IV-19:** Experimentos de DTP-EM en flujo de He para los óxidos CZ (a), CZ-MO (b), CZ-SO (c).

En estos diagramas es difícil fijar de forma precisa la temperatura a la que comienza el proceso de reducción, debido a que la señal de  $O_2$  aumenta en intensidad de manera muy gradual, aumentando la velocidad de salida de oxígeno progresivamente con la temperatura, hasta la máxima temperatura que nuestro sistema es capaz de alcanzar. Una vez que se alcanza la máxima temperatura del experimento y se mantiene en régimen isoterma, la velocidad de salida de oxígeno va disminuyendo hasta que cesa totalmente el proceso de reducción. Según la figura IV-19, el área encerrada bajo la curva de la señal m/c:32 frente a la temperatura es mayor para el

óxido CZ-MO, mientras que las cantidades de oxígeno liberado por los óxido CZ y CZ-SO son muy parecidas.

También se ha evaluado la OSC máxima en atmósfera de He, determinada mediante las experiencias de ATG(He) usando un programa de calentamiento escalonado donde las muestras se mantuvieron en esta serie de experimentos durante una hora a temperatura constante de 200, 350, 500, 700, 900 y 950°C mientras circulaba He a través de la muestra. La velocidad de calentamiento entre escalones sucesivos se mantuvo en  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Como era de esperar de acuerdo con lo observado en las experiencias de DTP-EM, la capacidad de almacenamiento de oxígeno en He para el óxido CZ-MO es mayor que para los óxidos CZ y CZ-SO, véase la tabla IV-3.

**Tabla IV-3:** Datos de OSC máxima en He expresados como el porcentaje del total de  $\text{Ce}^{4+}$  reducido a  $\text{Ce}^{3+}$ .

Temperatura (°C)	OSC máxima (Datos expresado como porcentaje de $\text{Ce}^{4+}$ reducido a $\text{Ce}^{3+}$ )		
	CZ	CZ-MO	CZ-SO
200	1.0	1.1	0.5
350	1.1	1.7	0.5
500	1.1	1.9	0.5
700	1.2	3.0	1.2
900	6.1	8.1	2.7
950	6.6	8.9	3.4

#### IV.4.6. Estudios comparativos de la influencia de diferentes factores sobre las medidas de OSC en atmósfera reductora

En el presente apartado se presenta el estudio realizado sobre la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de las distintas muestras

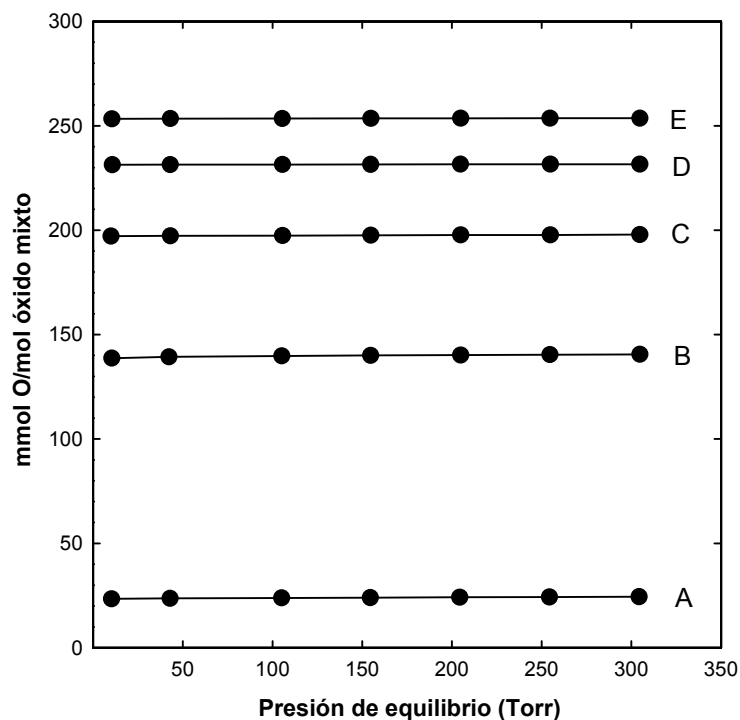
de óxidos mixtos de cerio-circonio que han sido objeto de estudio en la presente Tesis, incluyendo aquellas que contienen metal noble soportado. El objeto de este apartado, aparte de medir el valor de OSC de cada una de estas muestras en distintas condiciones, es determinar el efecto sobre la OSC de los distintos tratamientos de envejecimiento químico-térmicos aplicados sobre las muestras.

La OSC se ha evaluado en cada caso después de someter a las muestras a condiciones reductoras, en flujo de  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$  y en flujo de  $\text{H}_2$  puro. Para tener en cuenta las posibles diferencias no solo de tipo termodinámico, sino también cinético, se ha evaluado en cada caso tanto la OSC máxima como la OSC instantánea. La OSC máxima se ha evaluado en cada caso después de calentar la muestra a  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en el flujo de gas correspondiente hasta alcanzar la temperatura seleccionada, a la cual se mantiene durante un periodo de 1 hora. Las temperaturas de tratamiento elegidas fueron  $200^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  y  $950^\circ\text{C}$ . Después de la reducción, la muestra se mantiene durante 1 hora en flujo de gas inerte a la temperatura de reducción, o a  $500^\circ\text{C}$  en el caso de que la temperatura de reducción sea inferior a este valor. El objeto de este tratamiento es eliminar la posibilidad de existencia de hidrógeno adsorbido sobre la muestra y su posible interferencia al medir el valor de OSC. Después de esto, la muestra se enfría hasta  $200^\circ\text{C}$ . La OSC máxima se evalúa mediante el consumo de  $\text{O}_2$  a  $200^\circ\text{C}$ , medido por métodos volumétricos. Aunque la carga de metal de los óxidos es tan solo de un 0.3%, y por tanto, la corrección debida a la reoxidación del rodio representa aproximadamente un 2% de la reducción teórica total del óxido mixto, en el caso de los sistemas Rh/CZ-MO y Rh/CZ-SO, al valor de la OSC se le ha descontado el consumo de oxígeno correspondiente a la reoxidación del rodio metálico, teniendo en cuenta que a todas las temperaturas de tratamiento empleadas, tanto en  $\text{H}_2$  como en

H<sub>2</sub>(5%)/Ar el Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente inicialmente en las muestras se reduce totalmente.

En el caso de las OSC instantáneas, estas han sido evaluadas a partir de las experiencias de RTP-EM. A cada una de las temperaturas seleccionadas, el correspondiente valor de OSC se obtiene mediante la integración de la relación m/c:18 entre temperatura ambiente y cada una de las temperaturas predefinidas, las cuales han sido las mismas elegidas para medir los valores de OSC máximas. Por otra parte, el valor del área obtenida integrando el diagrama completo de RTP-EM, incluyendo el periodo isoterma a que se mantiene durante 1 h después de llegar a 950°C debe corresponder con el valor de a OSC máxima medida a 950°C, siendo por tanto este un método alternativo al volumétrico para la medida de dicho valor.

La figura IV-20 muestra, a modo de ejemplo, la serie de isotermas



**Figura IV-20:** Series de isotermas volumétricas de oxígeno a 200°C para el óxido CZ-MO reducido a 200°C (A), 350°C (B), 500°C (C), 700°C (D) y 950°C (E).

de oxígeno registradas a 200°C para el óxido CZ-MO previamente reducido a distintas temperaturas en el rango entre 200°C y 950°C. Como se deduce de la forma de las isothermas, con independencia de la temperatura de reducción, la quimisorción de oxígeno a 200°C se produce de forma muy rápida, de tal forma que la reoxidación completa de las muestras se produce en el primer punto, es decir, bajo la presión de oxígeno más baja. Aun así, se ha comprobado que no se produce posterior consumo de oxígeno cuando se aumenta la temperatura de reoxidación hasta 300°C e incluso a 400°C bajo 300 Torr de oxígeno. En el caso de las muestras CZ-SO, Rh/CZ-MO y Rh/CZ-SO la forma de las isothermas es la misma que las presentadas en la figura.

En la tabla IV-4 se recogen tanto los valores de OSC máxima como los valores de OSC instantánea para cada uno de los sistemas objeto de estudio en cada una de las atmósferas estudiadas.

**Tabla IV-4:** Comparación entre la OSC máxima y la instantánea en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar. En el caso de los óxidos con un metal soportado, se ha descontado la cantidad de oxígeno debida a la reducción del óxido de rodio. Datos expresados en porcentaje de Ce<sup>4+</sup> reducido a Ce<sup>3+</sup>.

Muestra / atmósfera del tratamiento	OSC máxima (quimisorción volumétrica de O <sub>2</sub> )										OSC instantánea (integración del TPR)									
	200	350	500	700	900	950	200	350	500	700	900	950	200	350	500	700	900	950	950 (1h)	
CZ / 5%H <sub>2</sub> /Ar	---	4	30	44	61	70	0	0	2	37	55	61	70	0	0	2	37	55	61	70
CZ / 100%H <sub>2</sub>	2	7	46	69	83	87	1	2	16	63	79	82	87	1	2	16	63	79	82	87
CZ-MO / 5%H <sub>2</sub> /Ar	8	45	63	74	81	82	1	10	37	68	78	79	82	1	10	37	68	78	79	82
CZ-MO / 100%H <sub>2</sub>	6	54	75	84	90	91	1	36	64	81	87	89	91	1	36	64	81	87	89	91
Rh/CZ-MO / 5%H <sub>2</sub> /Ar	45	54	65	75	81	82	32	49	58	68	75	77	82	32	49	58	68	75	77	82
CZ-SO / 5%H <sub>2</sub> /Ar	0	3	17	50	62	69	0	1	4	38	56	59	69	0	1	4	38	56	59	69
CZ-SO / 100%H <sub>2</sub>	1	11	52	71	82	85	0	2	17	63	77	80	85	0	2	17	63	77	80	85
Rh/CZ-SO / 5%H <sub>2</sub> /Ar	23	31	39	---	67	71	13	25	34	46	59	65	71	13	25	34	46	59	65	71

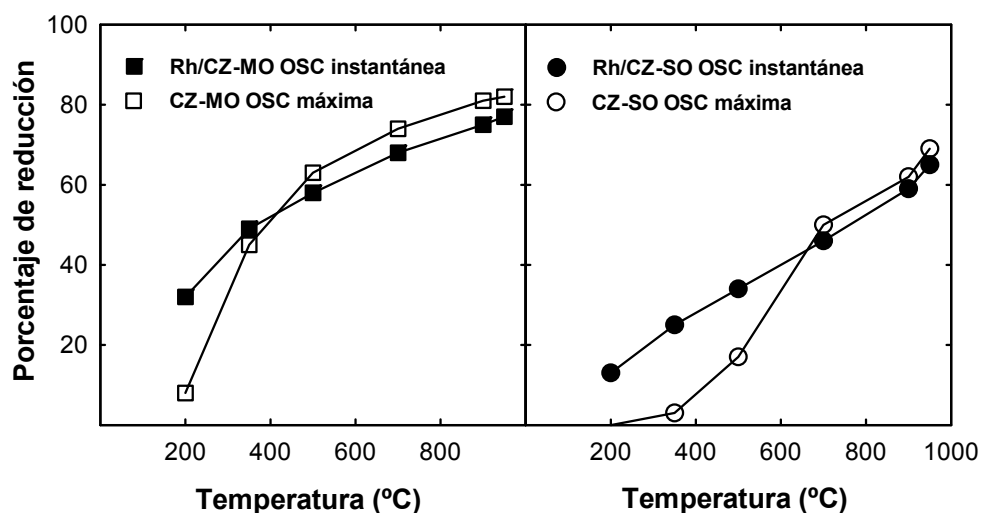


En la tabla IV-5 se recogen los porcentajes de la OSC instantánea respecto a la OSC total en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar a cada valor de temperatura. En función de estos valores cabría diferenciar dos rangos de temperatura, uno por debajo de 500°C y otro en la zona de alta temperatura, por encima de 500°C. En la zona de baja temperatura, en general se observa una diferencia importante entre los valores de OSC instantánea y OSC máxima, que tienden a disminuir al aumentar la temperatura de tratamiento de reducción de las muestras. El porcentaje de OSC instantánea/máxima, en general, es menor en la muestra tipo SO que en la MO a lo largo de todo el intervalo de temperaturas estudiado. Los valores de ambas medidas máxima e instantánea se hacen comparables a temperatura más baja en el caso de la muestra MO que en la SO. Las diferencias entre OSC máxima e instantánea son mucho menores en el caso de muestra con Rh soportado. Así, y por citar un ejemplo, mientras que en CZ-MO la OSC instantánea a 300°C representa sólo el 22% de la OSC máxima medida para dicha muestra reducida a la misma temperatura, en la misma muestra con rodio soportado el valor de OSC instantánea es el 91% de la máxima para la misma temperatura de reducción. Si bien, la diferencia entre ambos valores de OSC, máxima e instantánea pone de manifiesto que el proceso de reducción presenta limitaciones cinéticas, los datos contenidos en esta tabla indican que en presencia de metal soportado estas limitaciones de tipo cinético son mucho menores, alcanzándose relaciones instantánea/máxima próximas a la unidad desde temperaturas muy bajas.

**Tabla IV-5:** Porcentaje de OSC instantánea con respecto a OSC máxima en 5%H<sub>2</sub>/Ar.

Muestra	% de la OSC instantánea respecto a la OSC total					
	200	350	500	700	900	950
<b>CZ-MO</b>	12	22	59	92	96	96
<b>Rh/CZ-MO</b>	71	91	89	91	93	94
<b>CZ-SO</b>	---	33	23	76	90	85
<b>Rh/CZ-SO</b>	56	81	87	---	88	92

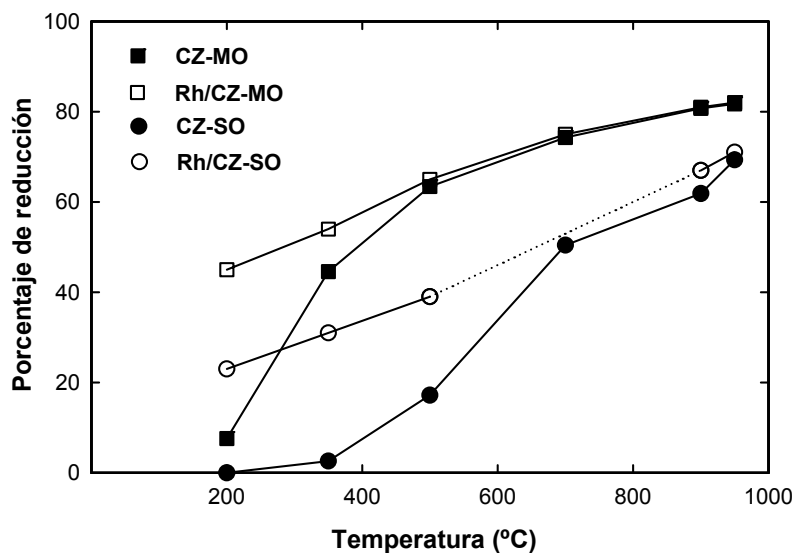
A baja temperatura, la OSC máxima de los óxidos mixtos estudiados es menor incluso que la OSC de los mismos sistemas con Rh soportado (figura IV-21), indicando que en las muestras con metal, las limitaciones cinéticas desde bajas temperaturas son mucho menores, y que a dichas temperaturas bajas, el tratamiento de 1 hora no es suficiente para que el óxido alcance su máxima reducción posible a dicha temperatura.



**Figura IV-21:** Medidas de OSC máxima (CZ-MO, CZ-SO) y de OSC instantánea (Rh/CZ-MO y Rh/CZ-SO) en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar (medidas expresadas como porcentaje del Ce<sup>4+</sup> reducido a Ce<sup>3+</sup>).

En la figura IV-22 se recogen los valores de OSC máxima tanto para los dos óxidos preparados como para dichos óxidos con rodio soportado.

Como puede observarse en la figura, la presencia de rodio mejora la reducibilidad tanto de CZ-MO como de CZ-SO, especialmente, a temperaturas por debajo de 500°C. Esto es particularmente notable en CZ-SO, para el cual, incluso a 500°C, la diferencia entre los valores de OSC máxima con respecto a Rh/CZ-SO es muy significativa, siendo el valor de OSC el equivalente al 17% del Cerio presente reducido a  $Ce^{3+}$ , para el óxido y del 39% para el óxido con rodio soportado. Para el óxido CZ-MO con y sin rodio soportado, las OSC se igualan a menor temperatura que en el caso del óxido CZ-SO, a pesar de que en este último los grados de reducción alcanzados son más bajos. Según la tabla IV-4, la OSC evaluada para los óxidos usando 100% de  $H_2$  sigue siendo menor a la OSC máxima en 5%  $H_2/Ar$ , para los correspondientes óxidos con metal soportado. Para el óxido CZ-MO se observan diferencias a 200°C, mientras que para CZ-SO, incluso a 350°C se siguen observando diferencias.



**Figura IV-22:** Medidas de OSC máxima en atmósfera de  $H_2(5\%)/Ar$  (medidas expresadas como porcentaje de  $Ce^{4+}$  reducido a  $Ce^{3+}$ )

En lo que respecta a la zona de alta temperatura, las medidas de OSC máxima y de OSC instantánea en atmósfera de  $H_2(5\%)/Ar$  están muy próximas tanto para los óxidos como para los óxidos con metal soportado (véase tabla % de la OSC instantánea respecto a la OSC total), lo que indica que en este rango de temperaturas las limitaciones cinéticas son mucho menores y por tanto, la influencia del rodio es mucho menos significativa. Efectivamente, como puede verse en la figura IV-22, por encima de  $500^\circ C$ , la OSC de los óxidos está muy próxima a la OSC de los correspondientes óxidos con metal soportado, sugiriendo esto que la OSC máxima para las muestras sin metal está ya próxima a los valores de equilibrio. En la misma dirección apuntan los datos mostrados en la tabla IV-4, donde se observa que la OSC para los óxidos evaluada en 100% de  $H_2$  es mayor a la OSC de los correspondientes óxidos con metal soportado en 5%  $H_2/Ar$ .

Para profundizar más en el tema, se han realizado medidas de OSC de óxidos con un comportamiento intermedio al CZ-MO y CZ-SO. En la tabla IV-6 aparecen las OSC máximas medidas en atmósfera de 5%  $H_2/Ar$  para los óxidos CZ-SO-R-MO, CZ-MO-O800 y CZ-MO-O850. Además, a modo de comparación también se han incluido las OSC para CZ-MO y CZ-SO. La determinación de las OSC para los óxidos CZ-SO, CZ-SO-R-MO y CZ-MO-O850 se realizó de forma gravimétrica utilizando una termobalanza, usando un programa de calentamiento escalonado, al igual que se vio en el apartado III.2.2. En la figura IV-23, aparecen representados los datos de la tabla para una mejor visualización de los mismos.

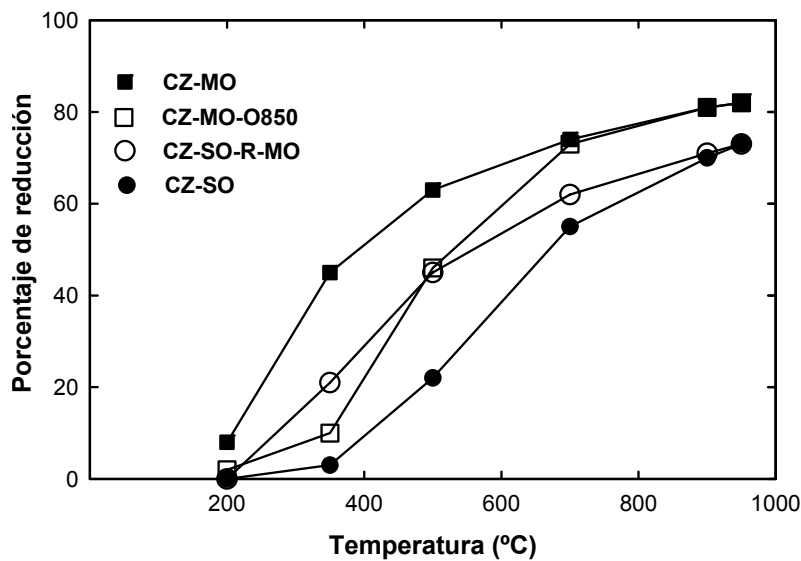
IV Origen de las Modificaciones Redox en CZ

**Tabla IV-6:** Datos de OSC máxima en H<sub>2</sub>(5%)/Ar expresados como porcentaje de Ce<sup>4+</sup> reducido a Ce<sup>3+</sup>.

T <sup>a</sup> de reducción (°C)	OSC máxima				
	CZ-MO (a)	CZ-MO-O800 (a)	CZ-MO-O850 (b)	CZ-SO (b)	CZ-SO-R-MO (b)
200	8 %	2%	2 %	0 %	0%
350	45 %	22 %	10 %	3 %	21%
500	63 %	61 %	46 %	22 %	45%
700	74 %	73 %	73 %	55 %	62%
900	81 %	81 %	81 %	70 %	71%
950	82 %	82 %	82 %	73 %	73%

(a) datos de OSC determinados de forma volumétrica

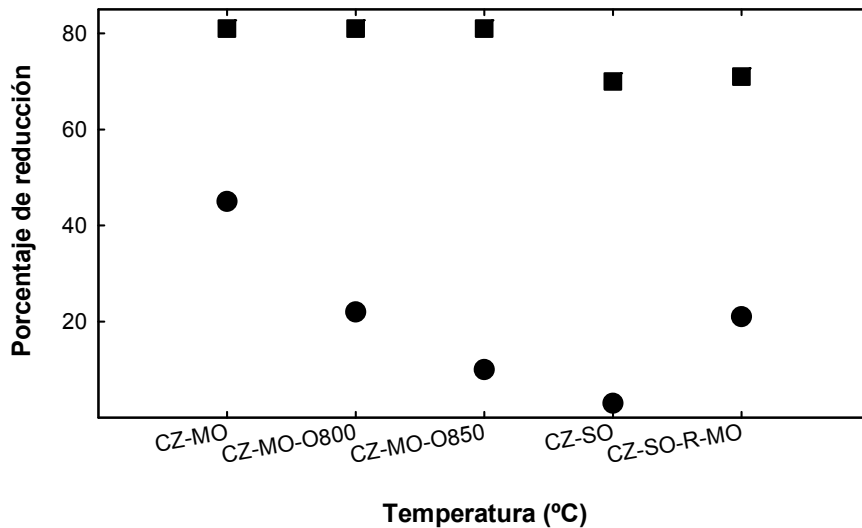
(b) datos de OSC determinados de forma gravimétrica



**Figura IV-23:** Medidas de OSC máxima en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar (datos recogidos en la tabla IV-6)

Según los datos de la tabla, después de aplicarle al óxido CZ-MO un tratamiento de oxidación en O<sub>2</sub>(5%)/He a 850°C durante 30 minutos, la capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura disminuye notablemente. De este modo, para una temperatura de 350°C, la OSC para CZ-MO es de un 45%, frente a un 10% para CZ-MO-O850. A partir de

500°C, la capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido CZ-MO-O850 es análoga a la del óxido de partida CZ-MO. Si disminuimos la temperatura de oxidación a 800°C, el efecto que se produce es el mismo pero menos acusado. Es decir, la OSC a baja temperatura es mayor que la de CZ-MO-O850, y los valores de OSC a alta temperatura no sufren modificación alguna. Es decir, con el tratamiento de oxidación a 800°C u o bien a 850°C aplicado sobre la muestra CZ-MO, se empeora las propiedades redox a baja temperatura, sin embargo, a alta temperatura, la capacidad de almacenamiento de oxígeno no se modifica. Por otro lado, si al óxido CZ-SO se le aplica un tratamiento R-MO, la OSC a baja temperatura aumenta de manera considerable. Así, la OSC para una temperatura de reducción de 350°C pasa de un 3% para CZ-SO a un 21% para CZ-SO-R-MO. A alta temperatura ocurre lo mismo que sucedía en el caso anterior, la capacidad de almacenamiento de oxígeno para CZ-SO y CZ-SO-R-MO son análogas. En la figura IV-24 se representa las medidas de OSC máxima para cada uno de los óxidos a 350°C y a 900°C, donde se ve que si bien a 350°C la medida de OSC se ve modificada por cada uno de los tratamientos aplicados a los óxidos CZ-MO, la medida de OSC a alta temperatura (900°C) no se ve apreciablemente afectada.



**Figura IV-24:** Medidas de OSC máxima en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar para 350°C (●) y 900°C (■). (medidas de OSC expresadas como porcentaje de Ce<sup>4+</sup> reducido a Ce<sup>3+</sup>)

#### IV.4.7. Ensayos de oxidación de CO

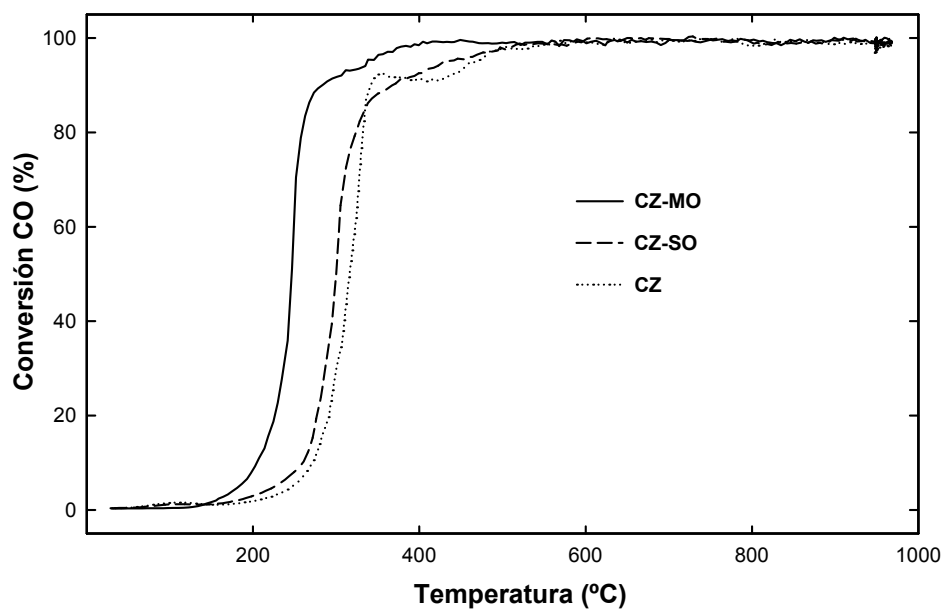
El óxido de cerio y otros relacionados con él tienen la posibilidad, como ha quedado recogido en repetidas ocasiones a lo largo de la presente Memoria de Tesis Doctoral, de intercambiar oxígeno con el medio. Esta propiedad hace posible el mecanismo propuesto en la bibliografía para la oxidación de CO en presencia de unos de estos óxidos [142,165,166]. Los mecanismos propuestos en la bibliografía suponen que es el oxígeno de red el que oxida al CO, mientras que el oxígeno en fase gaseosa se incorpora al óxido reoxidándolo y reponiendo el oxígeno consumido en el proceso de oxidación del CO. Esta reacción, por tanto, puede ser sensible a los cambios de propiedades redox que se pueden producir sobre los óxidos mixtos de Cerio/Circonio y que puedan afectar a la disponibilidad del material para ceder/captar oxígeno.

Los estudios de oxidación de CO se han estudiado utilizando una mezcla de reacción con exceso en O<sub>2</sub>. Se han utilizado 200 mg de la

correspondiente muestra previamente tratada en atmósfera oxidante según el protocolo que se ha detallado en el punto II.2.5, para obtener muestras limpias y comparables en cuanto al grado de oxidación de partida. A través de la muestra se hacen circular  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{CO}(5\%)/\text{He}$  y  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  que se mezclan previamente a la entrada al reactor. Así se obtiene un flujo total de  $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y una proporción  $\text{CO}/\text{O}_2$  de 1:2. La velocidad espacial en estas condiciones es del orden de  $16000 \text{ h}^{-1}$ . Un espectrómetro de masas, colocado como sistema de detección a la salida del reactor registra las señales correspondientes a las especies contenidas en la corriente gaseosa, tanto reactivos sin transformar como productos gaseosos generados en la reacción. Mientras se realiza el experimento, la muestra se calienta a razón de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  y se registra la correspondiente curva de light-off para la relación m/c 44, característica de la formación de  $\text{CO}_2$ .

La figura IV-25 recoge dichas curvas de light-off para muestras de los distintos óxidos estudiados: CZ-MO, CZ-SO y CZ. La temperatura de light-off a la que se alcanza el 50% de conversión en la reacción se puede utilizar en este caso como medida comparativa de la actividad catalítica de estos óxidos frente a la oxidación de CO. Estos valores se recogen en la tabla IV-7. En la figura indicada se observa claramente un desplazamiento de la curva de light-off correspondiente al óxido CZ-MO, la cual según los estudios previos es la que presenta mejor reducibilidad, respecto a las otras muestras ensayadas: CZ-SO y CZ. Según puede observarse en los datos contenidos en la tabla, esta diferencia en la temperatura de Light-off es algo mayor de  $50^\circ\text{C}$ .





**Figura IV-25::** Curvas de light-off correspondientes a la oxidación de CO.

**Tabla IV-7::** Temperaturas de light-off para la oxidación de CO sobre los óxidos que se indican.

Muestra	T <sub>light-off</sub> (°C)
CZ-MO	247
CZ-SO	300
CZ	317



## **IV.5.**

# **Estudio Comparativo de la Reducibilidad en H<sub>2</sub> y en CO**

---

### **IV.5.1. Introducción**

En anteriores apartados se ha estudiado la reducibilidad de los óxidos mixtos de cerio-circonio sometidos a diversos tratamientos químico-térmicos de reducción/reoxidación. El agente reductor utilizado en los estudios presentados hasta ahora ha sido H<sub>2</sub>, poniéndose de manifiesto diferencias muy significativas en la reducibilidad dependiendo de la secuencia previa de los tratamientos redox que han llevado a la preparación de cada uno de los óxidos estudiados. La adsorción de hidrógeno, una de las etapas del proceso de reducción, es un proceso activado que produce

hidrógeno disociado adsorbido sobre el soporte, según se describe en la bibliografía. El estudio con un agente reductor diferente y que no presente las mismas características, adsorción disociativa activada, que presenta el hidrógeno podría ser de interés, de cara a investigar las diferencias de comportamiento redox de los distintos materiales. Por ello, se ha escogido el CO como agente reductor alternativo, el cual, además, es una molécula sonda habitualmente utilizado en los estudios de adsorción sobre estos materiales y una de las especies que forman parte de las reacciones clásicas de obtención catalizada de hidrógeno.

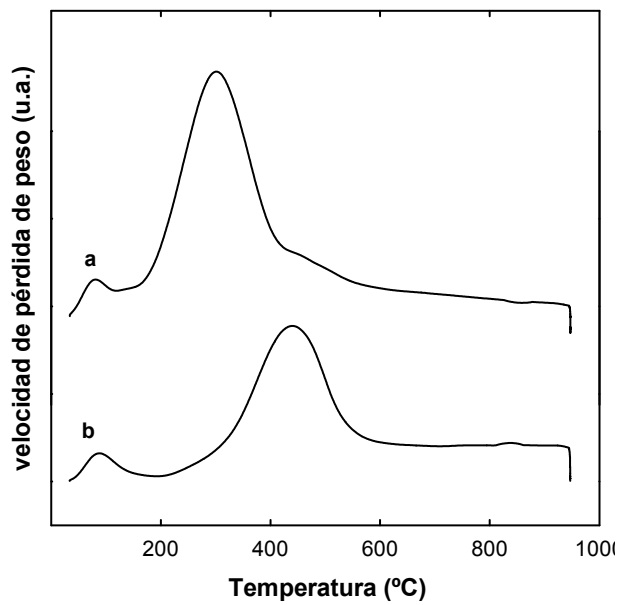
Este apartado, por tanto, pretende presentar un estudio comparativo de la reducibilidad bajo CO y bajo H<sub>2</sub> de los óxidos mixtos de cerio-circonio estudiados en la presente tesis.

#### **IV.5.2. Estudios de reducción mediante técnicas de análisis térmico**

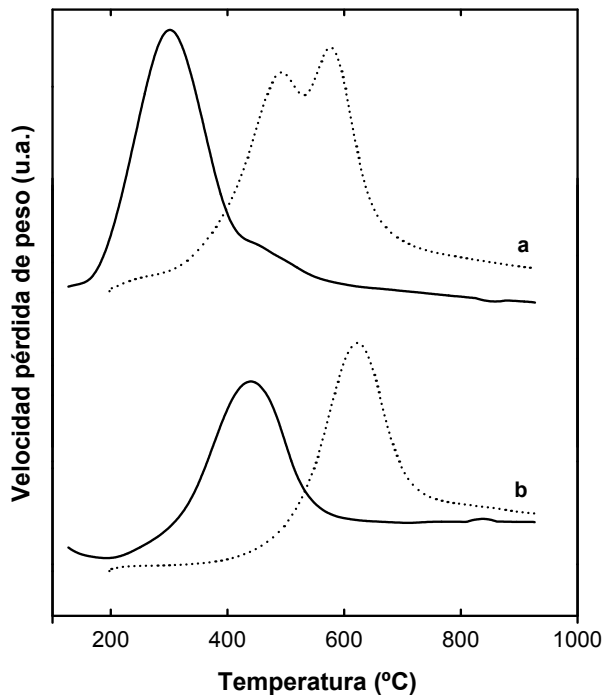
Como se vio en el apartado IV.4.1, los óxidos CZ-MO y CZ-SO presentan distinta reducibilidad bajo corriente de H<sub>2</sub>(5%)/Ar. La figura IV-9, donde se representaba la velocidad de salida de H<sub>2</sub>O frente a la temperatura a partir de los resultados de experimentos realizados usando la técnica de RTP-ATG, es representativa de este comportamiento. En la figura IV-26 se muestra la velocidad de salida de CO<sub>2</sub> frente a la temperatura obtenidos a partir de experimentos de RTP-ATG realizados bajo flujo de CO(5%)/He.

Para el óxido CZ-MO, figura IV-26(a), el perfil de salida de CO<sub>2</sub> está formado por un pico centrado a una temperatura de unos 300°C seguido de un perfil continuo que se mantiene hasta finalizar el experimento. En el caso del óxido mixto CZ-SO, el perfil obtenido, es similar al descrito para el óxido CZ-MO, aunque el máximo del pico principal se observa a una temperatura bastante superior, aproximadamente a 440°C. Por tanto, bajo atmósfera de CO, la reducibilidad a baja temperatura para el óxido CZ-MO, de forma

análoga a lo que ocurría utilizando hidrógeno, es mayor que para el óxido CZ-SO.



**Figura IV-26:** Estudio mediante RTP-ATG en CO(5%)/He de los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b) (se representa la derivada de la pérdida de peso respecto al tiempo)

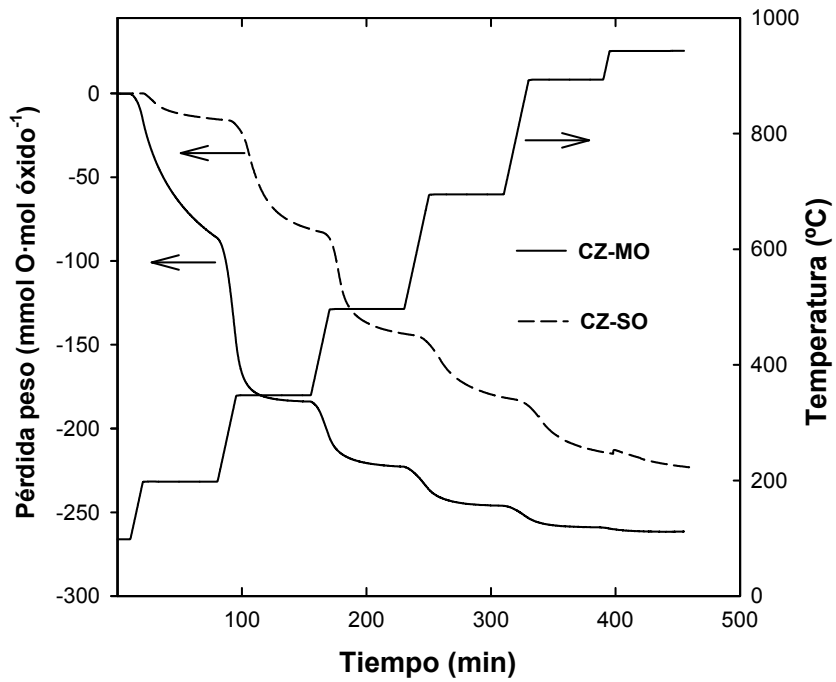


**Figura IV-27:** Estudio mediante RTP-ATG en atmósfera de CO(5%)/He (trazo continuo) y H<sub>2</sub>(5%)/Ar (trazo discontinuo) para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b), (se representa la derivada de la pérdida de peso respecto al tiempo)

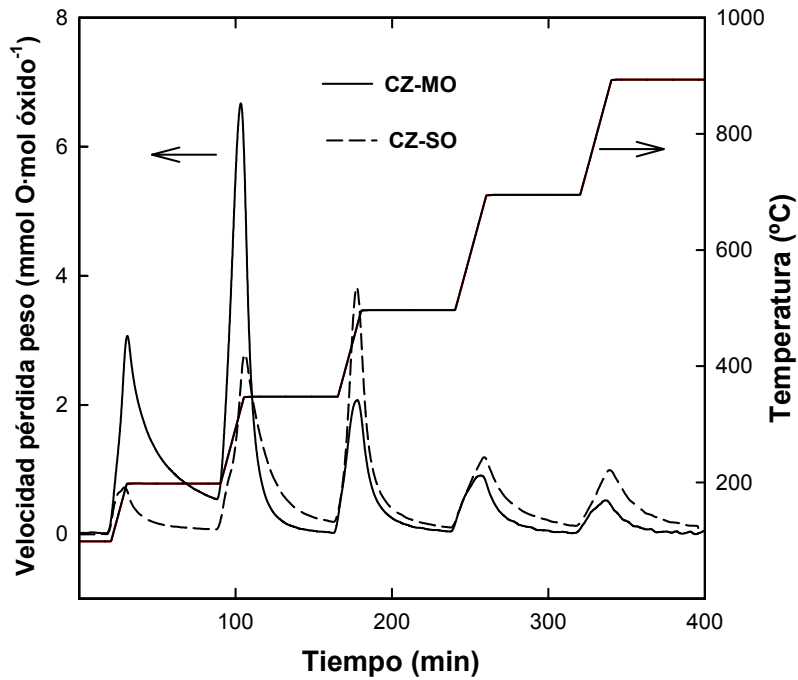
En la figura IV-27 se muestran de forma conjunta para su comparación las experiencias de RTP-ATG en atmósfera de CO(5%)/He y en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar. En el caso de las experiencias en CO, el pico principal de reducción se produce a menor temperatura que en el caso de las experiencias realizadas en H<sub>2</sub> tanto para el óxido CZ-MO como para el óxido CZ-SO. Para estos óxidos, por tanto, a baja temperatura el CO(5%)/He se comporta como un reductor más eficiente que H<sub>2</sub>(5%)/Ar.

#### **IV.5.3. Medidas de OSC máxima**

En los estudios de OSC que se recogen en la bibliografía, además del uso del H<sub>2</sub> como reductor, se utiliza CO con mucha frecuencia. No obstante, a pesar del uso generalizado de la evaluación de la OSC usando H<sub>2</sub> y CO, no abundan en la bibliografía los estudios comparativos de la medida de OSC bajo ambas atmósferas reductoras. En este apartado se ha hecho un estudio comparativo de la OSC máxima medida reduciendo las muestras en CO y en H<sub>2</sub>. La OSC máxima se ha obtenido de forma gravimétrica, mediante la medida de la pérdida de peso que experimenta el óxido en experimentos en los que se utiliza un programa de calentamiento escalonado, mientras la muestra está en contacto con el agente reductor, ya sea CO o bien H<sub>2</sub>. La figura IV-28 muestra los diagramas de pérdida de peso bajo flujo de CO de muestras de CZ-MO y CZ-SO, mientras que la figura IV-29 muestra la integración de dichos diagramas. Puede observarse en estas figuras que desde baja temperatura la muestra MO se reduce en mayor extensión que la SO.

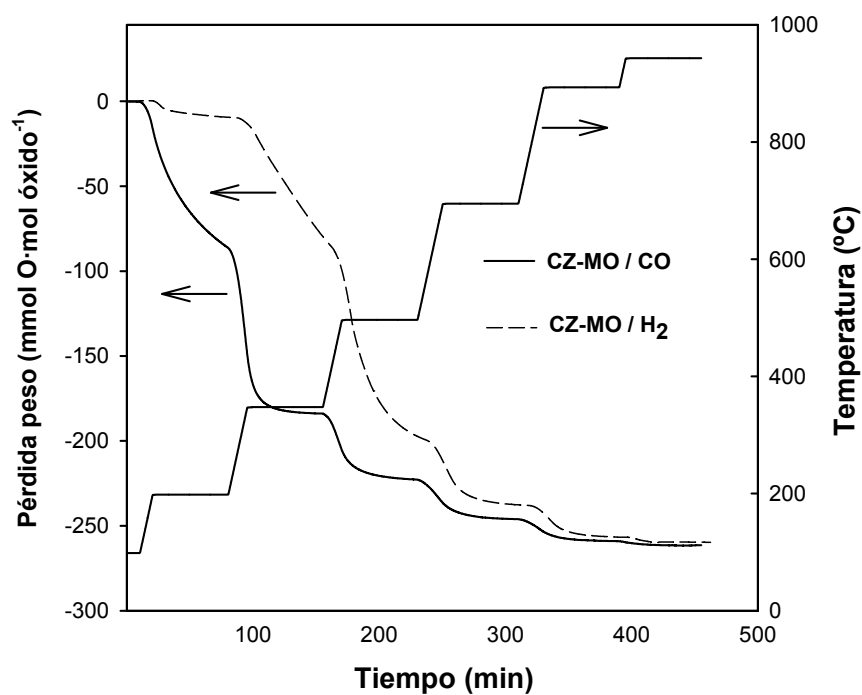


**Figura IV-28:** Diagramas de análisis termogravimétrico en CO(5%)/He para un programa de calentamiento escalonado.



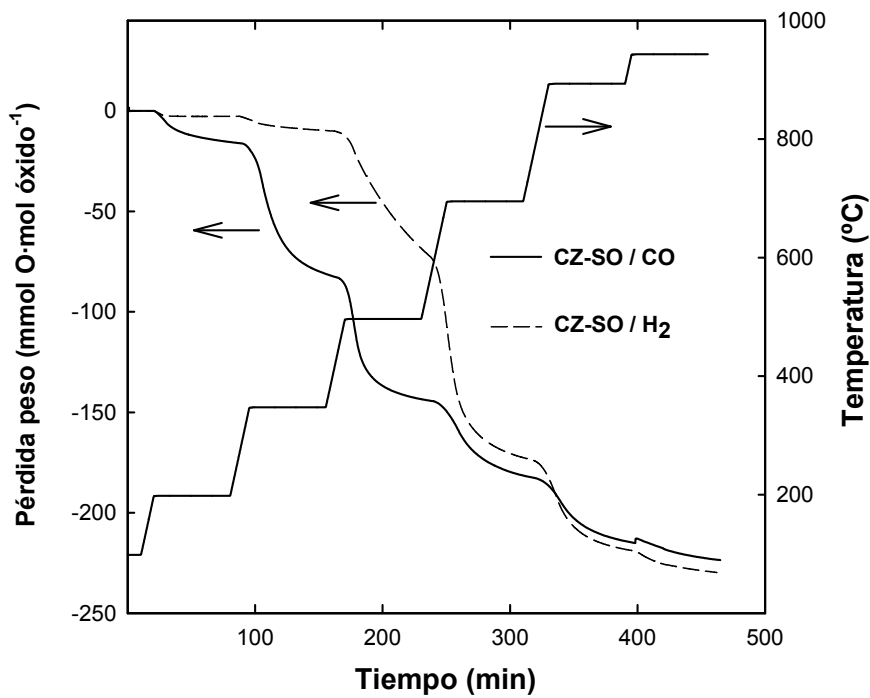
**Figura IV-29:** Diagramas de análisis termogravimétrico en CO(5%)/He para un programa de calentamiento escalonado donde se representa la velocidad de la pérdida de peso en función del tiempo.

Cuando se compara el comportamiento de cada una de estas muestras en CO y en H<sub>2</sub> (figuras IV-30 y IV-31) puede observarse que a baja temperatura, ambas muestras, tanto SO como MO se reducen en mucha mayor extensión en CO que cuando son tratadas con H<sub>2</sub>. Sin embargo, a elevadas temperaturas la diferencia entre ambos reductores disminuye hasta llegar incluso a invertirse esta relación.



**Figura IV-30:** Diagramas de análisis termogravimétricos para un programa de calentamiento escalonado.

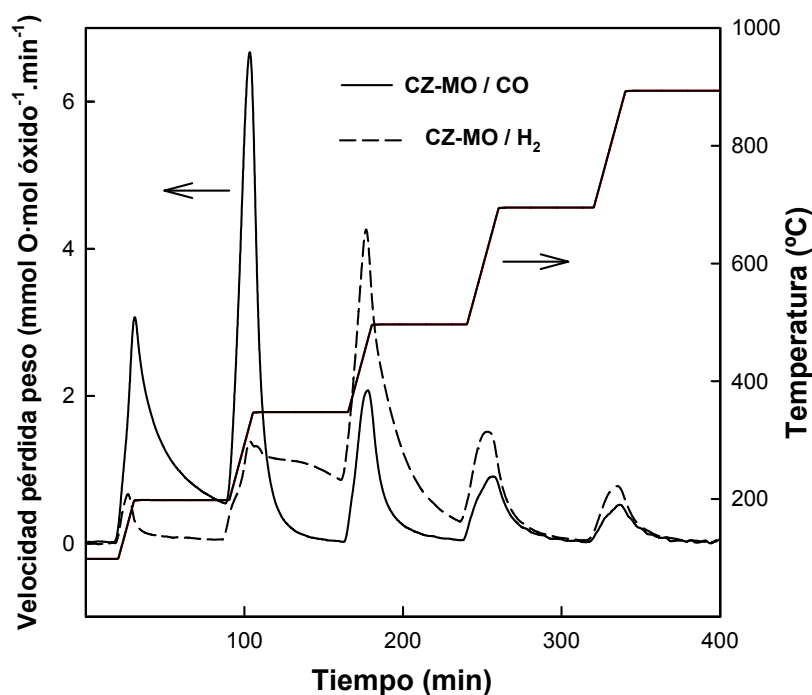




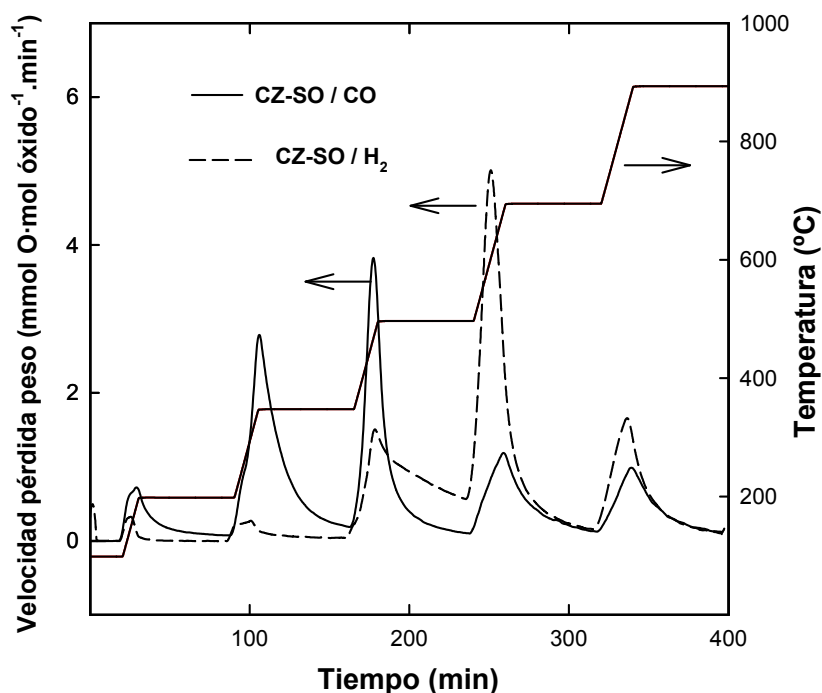
**Figura IV-31:** Diagramas de análisis termogravimétricos para un programa de calentamiento escalonado.

Las figuras IV-32 y IV-33 contienen las derivadas de los diagramas contenidos en las figuras IV-30 y IV-31. A partir de las derivadas de los diagramas podemos obtener ciertos indicios sobre la cinética de estos procesos y sobre como de cerca está la medida de la OSC máxima obtenida en la forma en que aquí se ha hecho del verdadero valor termodinámico. En la figura IV-32, en que se recogen las derivadas de los diagramas de ATG realizados en CO y en H<sub>2</sub> de la muestra MO, puede observarse que salvo el primer escalón de temperatura del experimento realizado en CO, a 200°C, el resto de los escalones alcanza la situación de equilibrio en el tiempo en que el experimento se mantiene a temperatura constante en cada uno de los escalones. Por el contrario, en el caso del experimento realizado en H<sub>2</sub>, no se alcanza dicha situación de equilibrio hasta los escalones realizados por encima de 450°C. Si bien en dicha figura aparentemente se alcanza

situación de equilibrio en el primer escalón en hidrógeno, no se puede decir que en este caso la cinética sea rápida ya que hay que tener en cuenta que el grado de reducción alcanzado en hidrógeno por esta muestra es tan pequeño que no permite apreciar una separación apreciable de la línea base. Una situación análoga se observa en la figura IV-33 para la muestra SO, de tal manera que en general, en CO puede decirse que tenemos una cinética más rápida que en H<sub>2</sub>, especialmente a baja temperatura, alcanzándose situaciones de equilibrio a temperaturas bajas a las que no se alcanza con H<sub>2</sub> durante el tiempo de régimen isoterma de cada uno de los escalones.

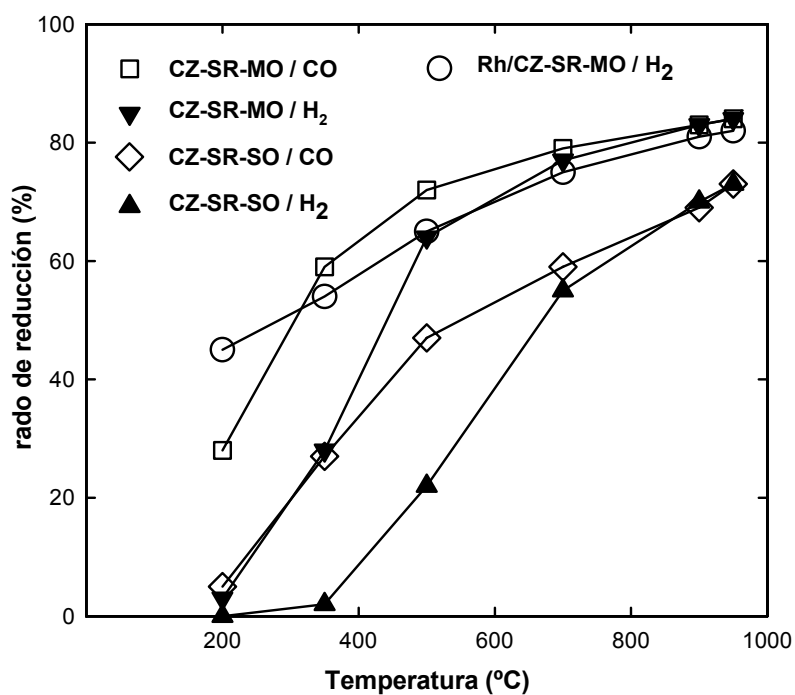


**Figura IV-32:** Diagramas de análisis termogravimétrico para un programa de calentamiento escalonado (se representa la derivada de la pérdida de peso respecto al tiempo).



**Figura IV-33:** Diagramas de análisis termogravimétrico para un programa de calentamiento escalonado (se representa la derivada de la pérdida de peso respecto al tiempo).

La figura IV-34 y la tabla IV-8 recogen el conjunto de OSC máximas medidas a diferentes temperaturas en atmósfera de CO y de H<sub>2</sub>. En este conjunto de datos se ha incluido también el estudio realizado (ver capítulo IV.4.6) de la reducción bajo H<sub>2</sub>/Ar utilizando Rh soportado sobre ambas muestras. A baja temperatura, en que las figuras IV-32 y IV-33 ponían de manifiesto problemas cinéticos en el proceso de reducción bajo H<sub>2</sub> para los óxidos utilizados, se observa un incremento muy importante en el valor de la OSC medida de las muestras conteniendo Rh en comparación con la muestra sin Rh soportado, mientras que a temperatura elevada, los valores obtenidos para las muestras con Rh y sin Rh son muy similares.



**Figura IV-34:** Medidas de OSC expresadas como porcentaje de Ce<sup>4+</sup> reducido a Ce<sup>3+</sup>.

**Tabla IV-8:** Datos de OSC máxima determinados de forma gravimétrica (a) y de forma volumétrica (b).

Muestra / reductor	OSC máxima (% de Ce <sup>4+</sup> reducido a Ce <sup>3+</sup> )					
	200°C	350°C	500°C	700°C	900°C	950°C
CZ-SR-MO / 5%CO/He (a)	28	59	72	79	83	84
CZ-SR-MO / 5%H <sub>2</sub> /Ar (a)	3	28	64	77	83	84
Rh/CZ-SR-MO / 5%H <sub>2</sub> /Ar (b)	45	54	64	75	81	82
CZ-SR-SO / 5%CO/He (a)	5	27	47	59	69	73
CZ-SR-SO / 5%H <sub>2</sub> /Ar (a)	0	2	22	55	70	73
Rh/CZ-SR-SO / 5%H <sub>2</sub> /Ar (b)	23	31	39	---	67	71

## **IV.6.**

# **Estudios de Caracterización de la Superficie**

---

El proceso de reducción de los óxidos del tipo de los estudiados en el presente trabajo de Tesis Doctoral implica una serie de etapas, entre las que puede citarse la adsorción sobre la superficie del agente reductor, adsorción disociativa en el caso de  $H_2$ . Ello implica que aunque las características estructurales del óxido estudiado, tanto en su forma oxidada como de la fase resultante del proceso de reducción pueden tener una gran importancia en estos procesos no debe descartarse la influencia que en determinados casos pueda tener la superficie, no solo en cuanto a su extensión, superficie específica, sino también en cuanto a sus características químicas y

estructurales. Por ello, en este apartado, incluiremos una serie de estudios relacionados con la caracterización de las superficies de estos óxidos.

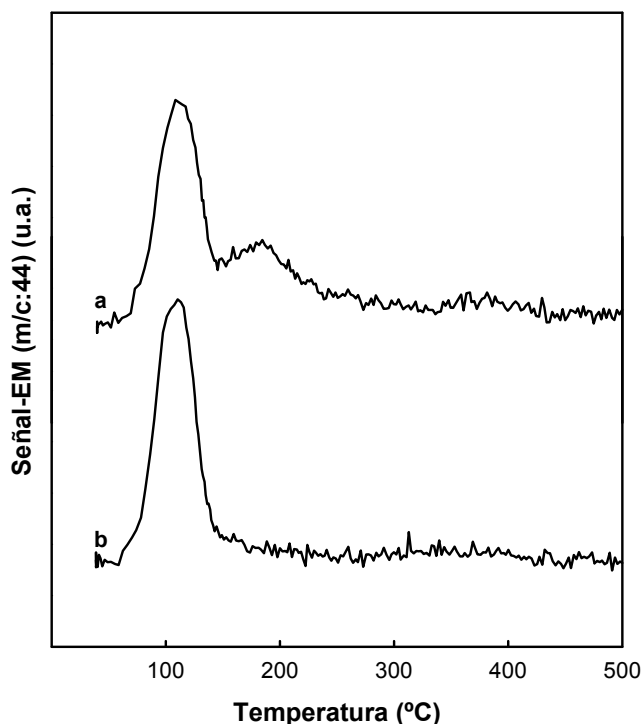
Para llevar a cabo el estudio de la superficie se han usado un conjunto de técnicas muy distintas. El uso de moléculas sondas esta muy generalizado en el estudio de las propiedades de la superficie. En concreto, el uso de  $\text{CO}_2$ , un ácido de Lewis, como molécula sonda se usa para caracterizar los centros básicos de la superficie de los óxidos. La técnica que hemos usado, DTP- $\text{CO}_2$ , nos aporta información sobre la cantidad de  $\text{CO}_2$  retenido por la muestra y su estabilidad, es decir, sobre la fuerza y cantidad de los centros básicos que constituyen la superficie de los óxidos.

Por otro lado se han realizado experiencias de espectroscopia infrarroja de transformada de fourier (IRTF), donde se aborda el estudio de la adsorción de deuterio, metanol y monóxido de carbono.

Finalmente se han usado dos técnicas espectroscópicas como son la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y la Espectroscopía de Dispersión de Iones (ISS).

#### **IV.6.1. Estudios mediante DTP de la desorción de $\text{CO}_2$**

La naturaleza y concentración de los sitios básicos se ha estudiado mediante la técnica de DTP- $\text{CO}_2$ . Los diagramas muestran la desorción del  $\text{CO}_2$  previamente adsorbido sobre la muestra. En estos estudios, la muestra, tras aplicarle el tratamiento de limpieza estándar, es tratada a  $25^\circ\text{C}$  durante 1 hora bajo  $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  puro ( $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ ). A continuación, también a  $25^\circ\text{C}$ , se hace pasar flujo de He sobre la muestra durante 2 horas. Finalmente se realiza la experiencia de DTP en flujo de He calentando a  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $950^\circ\text{C}$ , temperatura a la que se mantiene la muestra durante 1 hora.



**Figura IV-35:** Experiencias de DTP-CO<sub>2</sub> para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b).

En la figura IV-35 se representa la experiencia de DTP- CO<sub>2</sub> para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b). Para ambos óxidos, aparece un pico de desorción de CO<sub>2</sub> centrado a una temperatura de unos 110°C. Además, en el caso del óxido CZ-MO, aparece un pico de menor intensidad centrado a una temperatura de unos 185°C. Podemos concluir diciendo que en ambos óxidos la mayoría de los centros básicos presentan la misma fuerza, aunque en el caso del óxido CZ-MO hay una cierta población de centros básicos más fuertes. Por otra parte, el área encerrada bajo la curva correspondiente a la desorción de CO<sub>2</sub> es ligeramente mayor para el óxido CZ-MO, siendo la mayor cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido del óxido CZ-MO indicativo de una población de centros básicos superficiales algo mayor en CZ-MO que en CZ-SO. Teniendo en cuenta la diferencia en el área específica para ambos óxidos (16 m<sup>2</sup>/g frente a 12 m<sup>2</sup>/g), la diferencia en la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida sigue siendo significativa.

En definitiva, los resultados obtenidos mediante Desorción Térmica Programada usando como molécula sonda el CO<sub>2</sub> apuntan a que tanto la cantidad total de los centros básicos como la fuerza de los mismos es diferente para cada uno de los óxidos estudiados, presentando los óxidos CZ-MO y CZ-SO, por tanto, una química de superficie diferente.

#### **IV.6.2. Estudios mediante IRTF de la adsorción de moléculas sonda**

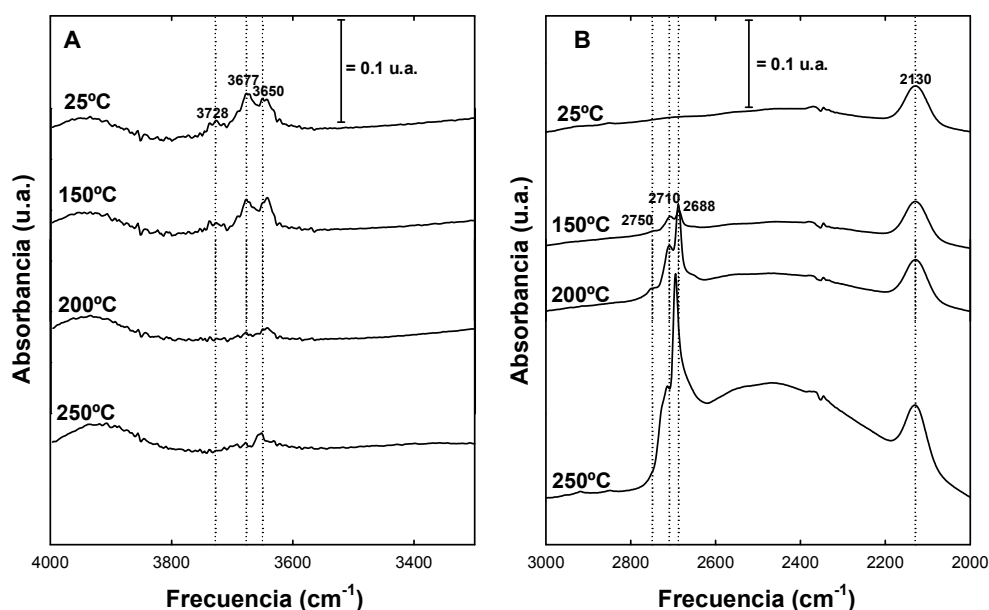
##### **a) Adsorción de H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>**

En el apartado IV.4. de la presente memoria se ha estudiado la interacción de los óxidos mixtos con H<sub>2</sub> mediante técnicas de adsorción volumétrica de hidrógeno. Mediante esta técnica se ha determinado la cantidad de hidrógeno quimisorbido en función de la temperatura para los óxidos CZ-MO y CZ-SO. Además, se ha visto que la quimisorción de hidrógeno está controlada por factores cinéticos, de forma que para el óxido CZ-MO se produce de forma más rápida que para el óxido CZ-SO. En este apartado, la interacción de los óxidos con H<sub>2</sub> se ha estudiado haciendo uso de la espectroscopia IRTF, estudiándose la incorporación del hidrógeno a muestras previamente reducidas. Los espectros IRTF aportarán información sobre la forma de adsorción del hidrógeno en este tipo de óxidos, así como la mayor o menor estabilidad de dichas especies.

Para realizar este estudio, a las pastillas autoportadas se les ha realizado en primer lugar un tratamiento de reducción. El óxido CZ-MO se redujo en flujo de 5%H<sub>2</sub>/Ar a la temperatura de 350°C durante una hora, y a continuación se evacua a vacío a 500°C también durante una hora con el fin de eliminar el hidrógeno retenido sobre el óxido. En el caso del óxido CZ-SO, el tratamiento de reducción aplicado ha sido a 500°C durante una hora seguido de una evacuación a vacío también a 500°C durante una hora. A continuación se enfría la celda hasta temperatura ambiente y se introduce en la celda 40 Torr de D<sub>2</sub>. La muestra se calienta entonces durante una hora



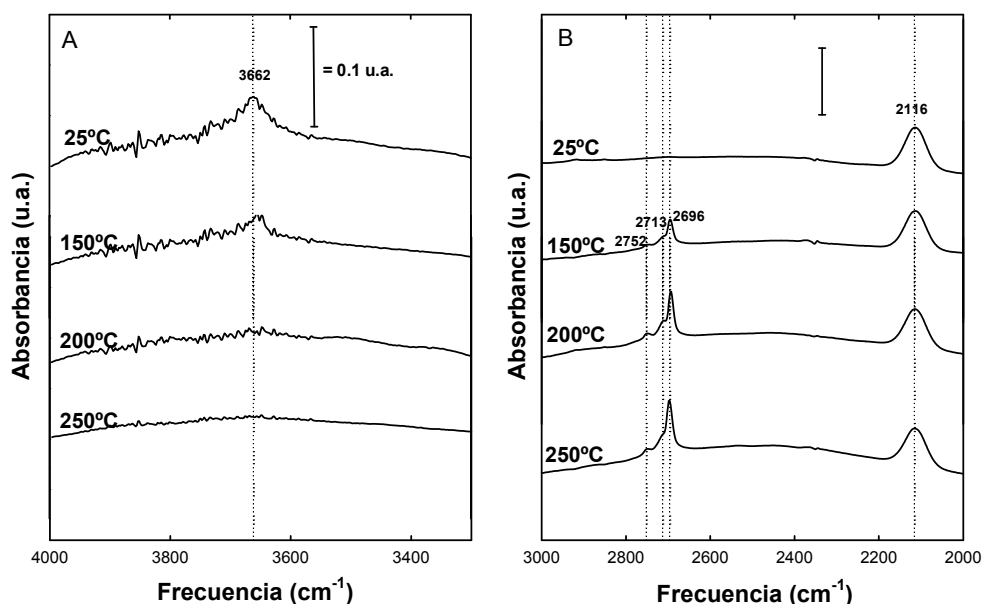
a temperaturas progresivamente mayores bajo presión de  $D_2$  estudiando la incorporación del mismo en función del aumento de la temperatura de tratamiento.



**Figura IV-36:** Espectros IRTF del óxido mixto CZ-MO reducido en  $H_2(5\%)/Ar$  a  $350^\circ C$ , evacuado a  $500^\circ C$  y posteriormente tratado con  $D_2$  a las temperaturas indicadas. (A) Zona de tensión de OH; (B) zona de tensión de OD

En las figuras IV-36 y IV-37 se muestran las experiencias de IRTF para los óxidos CZ-MO y CZ-SO respectivamente, donde aparecen representadas la zona de tensión OH, entre  $4000$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  (A) y la zona de tensión OD, entre  $3000$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  (B). A la celda que contiene la muestra se le ha introducido deuterio a temperatura ambiente (a) y a continuación se ha calentado a temperaturas crecientes, concretamente a  $150^\circ C$  (b),  $200^\circ C$  (c) y  $250^\circ C$  (d). Vamos a centrarnos en el seguimiento de las bandas de tensión OD en lugar de las correspondientes a OH, ya que, como podemos ver en la figura, las bandas de tensión OD son bandas mejor resueltas que las OH. Para ambos óxidos, no es hasta una temperatura de  $150^\circ C$  cuando comienzan a aparecer bandas asignables a OD. En principio estas bandas podrían ser explicadas por intercambio isotópico H/D, de

hidrógeno que habría quedado retenido sobre la superficie del óxido. No obstante, no se puede descartar además la incorporación desde la fase gas de  $D_2$  al óxido reducido. Atendiendo a la clasificación de las bandas de OD que se hace en la bibliografía [167-172], sobre  $2750\text{ cm}^{-1}$  y  $2752\text{ cm}^{-1}$  para los óxidos CZ-MO y CZ-SO respectivamente, aparece una banda muy débil correspondiente a OD de tipo (I) y que se asigna a grupos hidroxilo monodentados coordinados a un átomo de cerio. Además, se observan otras dos bandas a  $2710$  y  $2688\text{ cm}^{-1}$  para CZ-SR-MO y a  $2713$  y  $2696\text{ cm}^{-1}$  para CZ-SO asignables a las llamadas especies OD tipo II, correspondiendo la que aparece a mayor frecuencia a especies OD tipo II unidas a dos átomos, indistintamente de cerio o circonio. La que aparece a menor frecuencia son asignables a especies OD también tipo II pero unidos a un ión cerio próximo a una vacante.



**Figura IV-37:** Espectros IRTF del óxido mixto CZ-SO reducido en  $H_2(5\%)/Ar$  a  $350^\circ C$ , evacuado a  $500^\circ C$  y posteriormente tratado con  $D_2$  a las temperaturas indicadas. (A) Zona de tensión de OH; (B) zona de tensión de OD

Al aumentar la temperatura de tratamiento bajo presión de deuterio, se produce un aumento en la intensidad de las bandas, sobre todo en las

que son asignables a OD tipo (II), adquiriendo la forma de una banda aguda bastante intensa acompañada por un hombro. Sin embargo, la intensidad de la banda asignable a OD de tipo I apenas varía. El aumento en la intensidad de la banda puede asignarse a intercambio isotópico H/D, ya que las bandas debidas a grupos hidroxilo OH disminuyen su intensidad conforme aumenta la temperatura de tratamiento con D<sub>2</sub>. Paralelamente, y de forma inversa, se produce el crecimiento de las bandas correspondientes a grupos hidroxilo OD. Además, también se produce incorporación disociativa de deuterio ya que llega un momento en el que la superficie está prácticamente limpia de grupos hidroxilo OH, sin embargo las bandas debidas a grupos OD continúan aumentando.

Otro hecho a resaltar es que al aumentar la temperatura, para el óxido CZ-MO, el máximo de las bandas se desplaza a frecuencias mayores. Sin embargo, para el óxido CZ-SO, las bandas no sufren desplazamientos en la frecuencia con las distintas temperaturas de reducción aplicadas.

Otra diferencia entre los óxidos CZ-MO y CZ-SO es que la cinética de intercambio H/D y/o la incorporación disociativa de deuterio se produce de forma más rápida en el óxido CZ-MO que en el óxido CZ-SO como puede observarse por el mayor aumento en la intensidad de las bandas en CZ-MO, llegando a aparecer una banda ancha sobre 2500 cm<sup>-1</sup> que corresponde a puentes de deuterio.

Además de las bandas características de los grupos hidroxilo, en los espectros se observa una banda centrada a 2130 cm<sup>-1</sup> para CZ-MO y a 2116 cm<sup>-1</sup> para CZ-SO. Esta banda ha sido atribuida [170] a tránsitos electrónicos propios del ion Ce<sup>3+</sup>. También en la posición a la que aparece esta banda se observa diferencia entre los óxidos objeto de estudio.

En definitiva, en este apartado se ha estudiado la interacción de los óxidos mixtos CZ-MO y CZ-SO con H<sub>2</sub>, aplicando para ello la técnica de

espectroscopía IRTF. Esta técnica ha servido para determinar el tipo de especies adsorbidas sobre los óxidos CZ-MO y CZ-SO, encontrándose básicamente las mismas formas de adsorción. No obstante, se han encontrado diferencias en la posición en la que aparecen las bandas y en la intensidad de las mismas, indicando esto que la superficie de los óxidos CZ-MO y CZ-SO se comportan de manera diferente en cuanto a la interacción con hidrógeno.

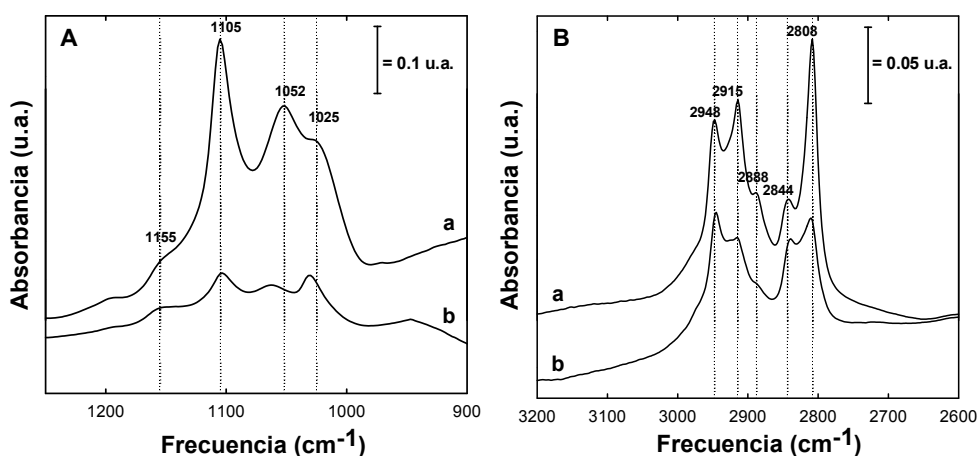
#### **b) Adsorción de CH<sub>3</sub>OH**

Otra molécula sonda usada en las experiencias de IRTF ha sido el metanol. Este método está basado en el seguimiento de los grupos metoxi formados tras la adsorción de metanol, los cuales proporcionan información acerca de las características de la superficie de estos materiales [40,167,171,173-175].

Para realizar el estudio, en primer lugar a las pastillas autosoportadas se les ha realizado un tratamiento de limpieza consistente en una oxidación en flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He a 500°C durante una hora y a continuación una evacuación a vacío a 150°C durante 30 minutos con el objetivo de eliminar el oxígeno adsorbido. A continuación se enfría la celda hasta temperatura ambiente y se introduce en la celda 90 Torr de metanol. Seguidamente se realiza una evacuación a temperatura ambiente durante 30 minutos, y se evacua también durante 30 minutos a temperaturas crecientes, estudiando la evolución de las correspondientes bandas de infrarrojo. Las temperaturas estudiadas han sido 100°C, 200°C y 350°C.

En la figura IV-38 se muestran las experiencias de IRTF correspondientes a la adsorción de metanol a temperatura ambiente seguido de una evacuación también a temperatura ambiente durante 30 minutos, para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b), donde aparecen representadas la

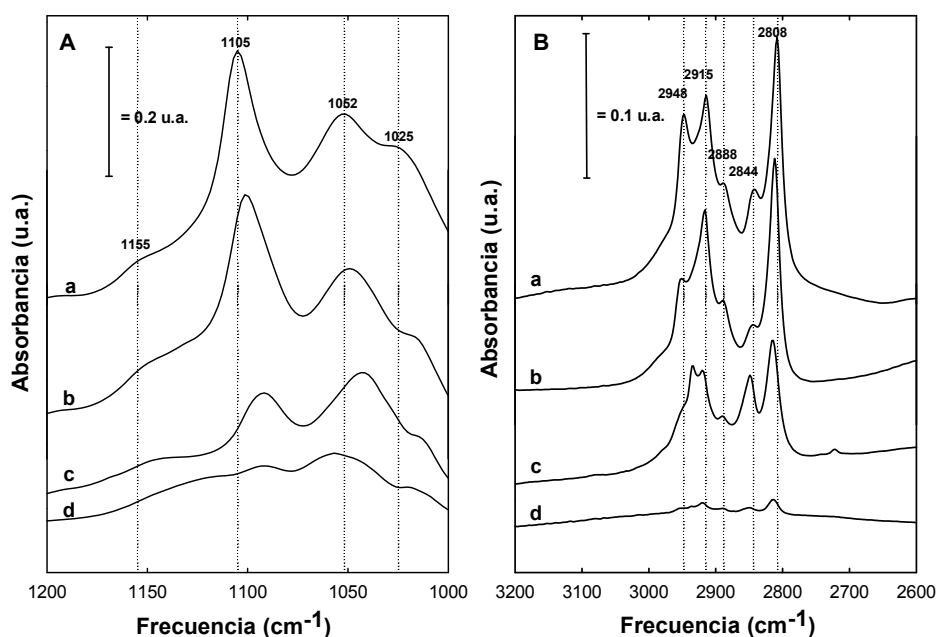
zona correspondiente a la tensión CO, entre 1300 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , (A), y la zona correspondiente a la tensión CH, entre 3200 y 2600  $\text{cm}^{-1}$ , (B).



**Figura IV-38:** Espectros IRTF correspondientes a la adsorción de metanol y posterior evacuación a 25°C sobre CZ-MO (a) y CZ-SO (b). En la figura se muestran la zona correspondiente a la tensión C-O (A) y la zona correspondiente a la tensión C-H (B).

Teniendo en cuenta la asignación de bandas que aparece en la bibliografía [173], en la zona de tensión C-O, figura IV-38(A), para el óxido CZ-MO aparece una banda muy intensa centrada a 1105  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a grupos metoxi monodentados coordinados a un único catión de  $\text{Ce}^{4+}$ . Esta banda intensa está acompañada por un hombro centrado a 1155  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente también a grupos metoxi monodentados pero coordinados a un catión de  $\text{Zr}^{4+}$ . Además, la banda centrada a 1052  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a grupos metoxi bidentados unidos a dos cationes, indistintamente de cerio o circonio. Finalmente, la banda centrada a 1025  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a grupos metoxi tridentados unidos a cationes  $\text{Ce}^{4+}$ . Con respecto al óxido CZ-SO, las frecuencias a la que aparecen las bandas son prácticamente las mismas que para CZ-MO, salvo las bandas correspondientes a los grupos metoxi bidentados y tridentados, que para CZ-SO estarían desplazadas a frecuencias ligeramente mayores. La mayor diferencia entre ambos óxidos es la intensidad relativa entre las bandas.

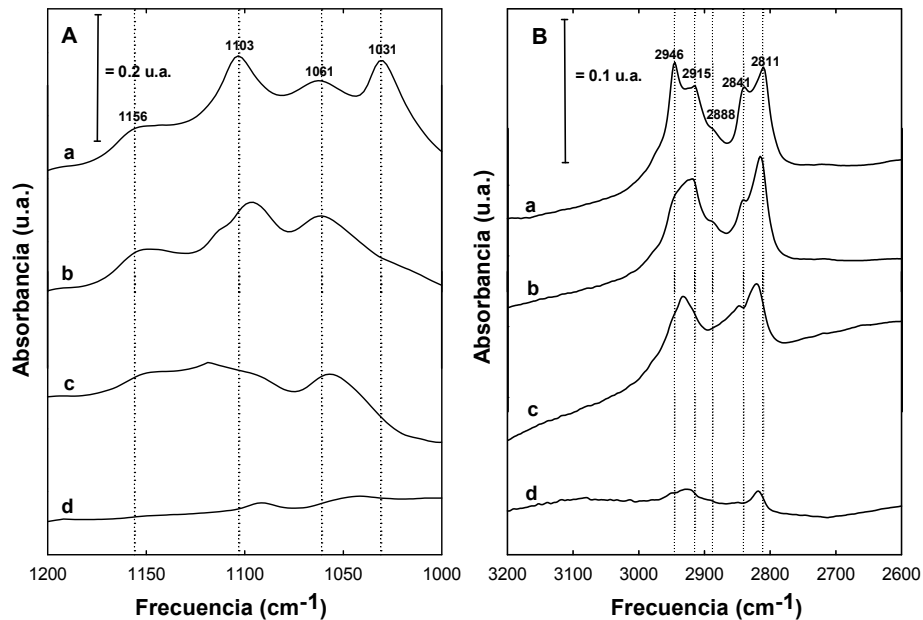
Sobre todo, es de resaltar que la relación de intensidades entre la banda correspondiente al grupo metoxi monodentado coordinado a  $\text{Ce}^{4+}$  con respecto al grupo metoxi monodentado coordinado a  $\text{Zr}^{4+}$  es mayor para el óxido CZ-MO con respecto al óxido CZ-SO.



**Figura IV-39:** Espectros IRTF para el óxido CZ-MO correspondientes a la adsorción de metanol a 25°C y posterior evacuación a 25°C (a), 100°C (b), 200°C (c) y 350°C (d).

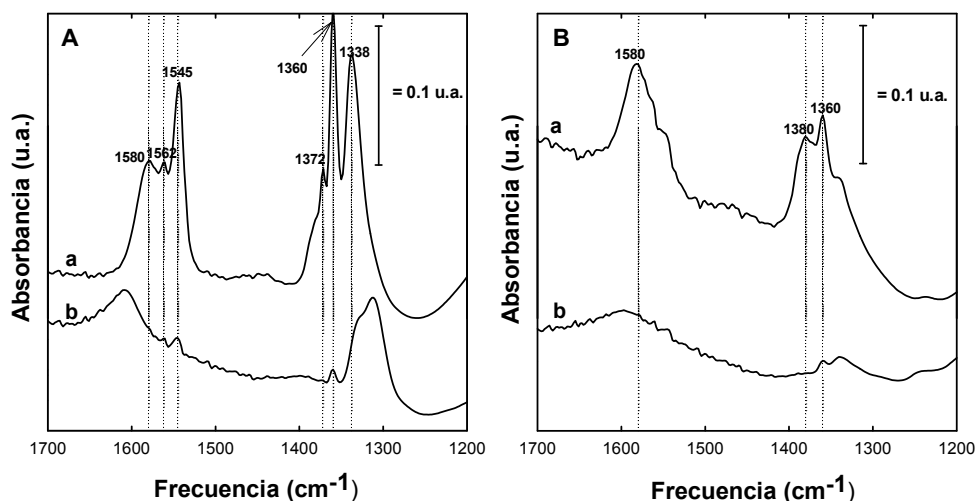
Respecto a la zona de tensión C-H, figura IV-38(B), para el óxido CZ-MO aparecen unas bandas centradas a 2915  $\text{cm}^{-1}$  y 2808  $\text{cm}^{-1}$  asignables a bandas de tensión C-H. Otras bandas observables, centradas a 2948, 2888 y 2844  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a metanol no disociado. Para el óxido CZ-SO, las frecuencias a la que aparecen las bandas son las mismas, cambiando la intensidad relativa entre las distintas bandas.

También se ha estudiado la evolución de las distintas bandas de infrarrojo después de tratar la muestra a temperaturas de evacuación crecientes. En las figuras figura IV-39 y figura IV-40 se muestra dicha evolución en función de la temperatura de evacuación para los óxidos CZ-MO y CZ-SO.



**Figura IV-40:** Espectros IRTF para el óxido CZ-SO correspondientes a la adsorción de metanol a 25°C y posterior evacuación a 25°C (a), 100°C (b), 200°C (c) y 350°C (d).

Tanto para el óxido CZ-MO como para el óxido CZ-SO la evolución que experimenta las bandas de infrarrojo con la temperatura de evacuación es parecida. Según la asignación de bandas que aparece en la bibliografía [173], comenzando con la zona de tensión C-O, figura IV-39(A) y figura IV-40(A), al aumentar la temperatura de evacuación, la banda correspondiente a los grupos metoxi monodentados coordinados a un único catión de  $\text{Ce}^{4+}$  que aparece en torno a  $1105 \text{ cm}^{-1}$ , es la que sufre una mayor disminución, hasta casi desaparecer a una temperatura de 350°C. Según la bibliografía, los grupos metoxi son oxidados a formiatos a la vez que el  $\text{Ce}^{4+}$  se reduce a  $\text{Ce}^{3+}$ . Con respecto a la zona correspondiente a la tensión C-H, aunque también se produce una disminución en la intensidad de todas las bandas, son las bandas correspondientes a metanol no disociado las que experimentan una mayor disminución. La aparición de los grupos formiatos puede observarse en el rango comprendido entre  $1700 \text{ cm}^{-1}$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , figura IV-41.



**Figura IV-41:** Espectros IRTF correspondientes a la adsorción de metanol a 25°C y posterior evacuación a 200°C (a) y 350°C (b). La figura A corresponde al óxido CZ-MO y la figura B al óxido CZ-SO.

Para ambos óxidos, no hay evidencias notables de formación de grupos formiatos hasta que no se realiza el tratamiento de evacuación a 200°C. En la figura IV-41 podemos ver que a 200°C, si bien para el óxido CZ--MO el espectro está formado por bandas bien resueltas, en el caso del óxido CZ-SO el espectro lo constituyen bandas más anchas y peor resueltas.

Para el óxido CZ-MO, a 200°C aparecen una banda a 1562  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a grupos formiatos sobre  $\text{Ce}^{3+}$ . Esta banda aparece como consecuencia de que los grupos metoxi son oxidados a grupos formiatos con la reducción simultánea de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ . No obstante, también aparecen grupos formiatos sobre  $\text{Ce}^{4+}$  (banda a 1544  $\text{cm}^{-1}$ ) y sobre  $\text{Zr}^{4+}$  (banda a 1579  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas bandas se deben a la migración de los grupos formiatos a los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ .

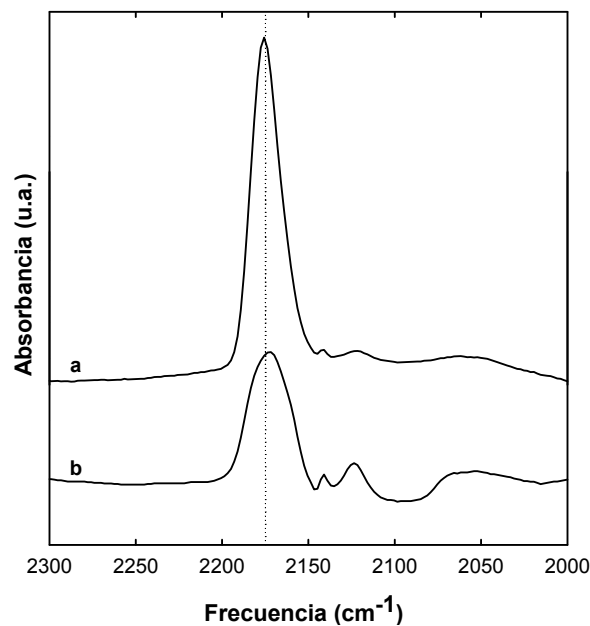
Para el óxido CZ-SO, tanto la posición a la que aparecen las bandas como la intensidad relativa de las distintas bandas es diferente. A 1582 y 1359  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas correspondientes a grupos formiatos sobre  $\text{Ce}^{3+}$ . También en este caso tenemos grupos formiatos sobre  $\text{Ce}^{4+}$  (1548  $\text{cm}^{-1}$ ) y sobre  $\text{Zr}^{4+}$  (1380  $\text{cm}^{-1}$ ). Cuando se realiza la evacuación a



350°C, se produce la descomposición de gran parte de los grupos formiatos tanto para CZ-MO como para CZ-SO.

### c) Adsorción de CO

Para continuar el estudio de la superficie de los óxidos mixtos CZ-MO y CZ-SO, hemos usado CO como molécula sonda para realizar un estudio mediante IRTF. El monóxido de carbono es usado comúnmente como una molécula sonda básica para estudiar los centros ácidos de la superficie. Para realizar el estudio, tras el tratamiento de limpieza, se ha introducido en la celda 380 Torr de CO a temperatura ambiente. La interacción específica del CO con los centros ácidos de Lewis de la superficie del metal es débil, de este modo, para favorecer la interacción, se ha introducido en la celda una mayor presión que en los casos anteriores. En la figura IV-42 se muestra las experiencias de IRTF bajo presión de CO a temperatura ambiente para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b).



**Figura IV-42:** Espectros IRTF correspondientes a la adsorción de CO a 25°C para los óxidos CZ-MO (a) y CZ-SO (b).

La frecuencia de la banda correspondiente a la interacción de CO con los centros ácidos de la superficie aumenta a medida que aumenta la fuerza de la interacción [176,177]. Entonces, tomando como referencia la posición de la banda correspondiente al CO en fase gas, que aparece a  $2143\text{ cm}^{-1}$ , cuanto mayor sea la frecuencia a la que aparece la banda en el diagrama de IRTF con respecto a la banda situada a  $2143\text{ cm}^{-1}$ , mayor es la acidez del centro en cuestión. Según la bibliografía [176,177], la acidez de los iones  $\text{Zr}^{4+}$  en el óxido de circonio es mayor que la acidez de los iones  $\text{Ce}^{4+}$  en el óxido de cerio. De esta forma es posible diferenciar los iones  $\text{Zr}^{4+}$  de los iones  $\text{Ce}^{4+}$  mediante la adsorción de CO. No obstante, cuando tenemos un óxido mixto, como es el caso estudiado, según la bibliografía, la acidez de Lewis de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  disminuye mientras que la de los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  aumenta respecto a la de los óxidos puros.

Según la figura IV-42, a, para el óxido CZ-MO, la adsorción de CO a temperatura ambiente, esta formada por una única banda centrada a  $2175\text{ cm}^{-1}$ . En el caso del óxido CZ-SO, la banda esta desplazada ligeramente hacia menor frecuencia, siendo también menos intensa que en el caso de CZ-MO.

#### **IV.6.3. Estudios mediante XPS y Espectroscopia de Dispersión de Iones (ISS)**

Las características superficiales de los óxidos CZ-MO Y CZ-SO se han investigado también mediante la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS). La aplicación de esta técnica podría permitir la detección de diferencias en la composición superficial de ambos óxidos que pudieran justificar las diferencias observadas en su reducibilidad a baja temperatura. Las muestras fueron estudiadas sin tratamiento previo y tras ser evacuadas a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 30 min en condiciones de ultra alto vacío ( $P < 10^{-8}$  Torr) en la cámara de análisis del espectrofotómetro, a fin de

eliminar especies que pudieran estar adsorbidas sobre las superficies de los óxidos. Los resultados obtenidos se resumen en las tablas IV-9 y IV-10.

**Tabla IV-9:** Composición química superficial y grado de reducción determinados mediante XPS para los óxidos CZ-MO y CZ-SO.

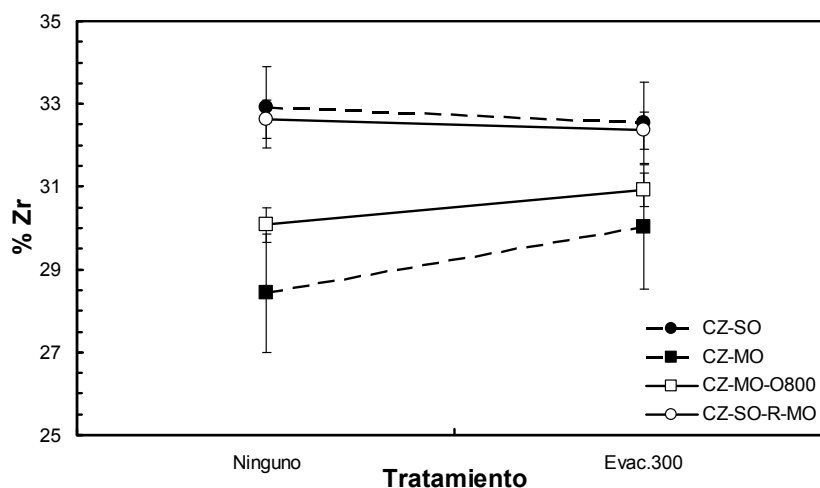
Relación de áreas	Teórica	CZ-MO	CZ-SO
%Zr 3d	38	28.43 ± 1.95	32.91 ± 1.58
O 1s/(Ce 4d + Zr 3d)	2	2.19	2.60
%Ce <sup>3+</sup>	--	14	18

En primer lugar, en las tablas se recoge el porcentaje de Zr calculado en relación al Ce, utilizando las señales correspondientes a Zr 3d (BE~180 eV) y Ce 4d (BE~100 eV). De esta forma, al ser señales con energías de ligadura similares, como se comentó en el apartado III.3.4 para el caso de los óxidos CP y CPZ, la profundidad de análisis es similar para ambos elementos. En las tablas se recoge igualmente el porcentaje teórico de Zr que contienen en masa las muestras, tal y como se vio en el apartado III.2.1 para la muestra CZ-BS, a partir de la cual se prepararon los óxidos CZ-MO y CZ-SO. Como puede observarse en todos los casos, los valores de porcentaje de Zr cercano a la superficie son sensiblemente inferiores al valor masivo.

**Tabla IV-10:** Composición química superficial y grado de reducción determinados mediante XPS para los óxidos CZ-MO y CZ-SO sometidos a evacuación a 300°C durante 30 minutos.

Relación de áreas	Teórica	CZ-MO	CZ-SO
%Zr 3d	38	30.04 ± 1.01	32.54 ± 0.51
O 1s/(Ce 4d + Zr 3d)	2	1.74	1.84
%Ce <sup>3+</sup>	--	33	37

En la tabla IV-9 puede observarse que la cantidad de circonio cercano a la superficie en los óxidos mixtos CZ-MO y CZ-SO es ligeramente diferente, siendo en CZ-MO en torno a un 10% inferior al valor masivo, mientras que en CZ-SO tan sólo ha disminuido un 5%. El tratamiento de evacuación a 300°C no cambia de forma importante los porcentajes de la tabla IV-10, estando las variaciones observadas dentro de los márgenes de error experimental de las medidas. Sin embargo, de la comparación entre los óxidos CZ-MO y CZ-SO parece deducirse que un tratamiento de oxidación a alta temperatura aumenta el contenido en Zr próximo a la superficie. Para tratar de corroborar esta hipótesis, se analizaron las muestras de comportamiento intermedio CZ-MO-0800 y CZ-SO-R-MO, descritas en IV.2.1. La figura IV-43 muestra la variación del porcentaje de Zr en las cuatro muestras estudiadas, sin ser sometidas a ningún tratamiento, y tras ser evacuadas a 300°C.

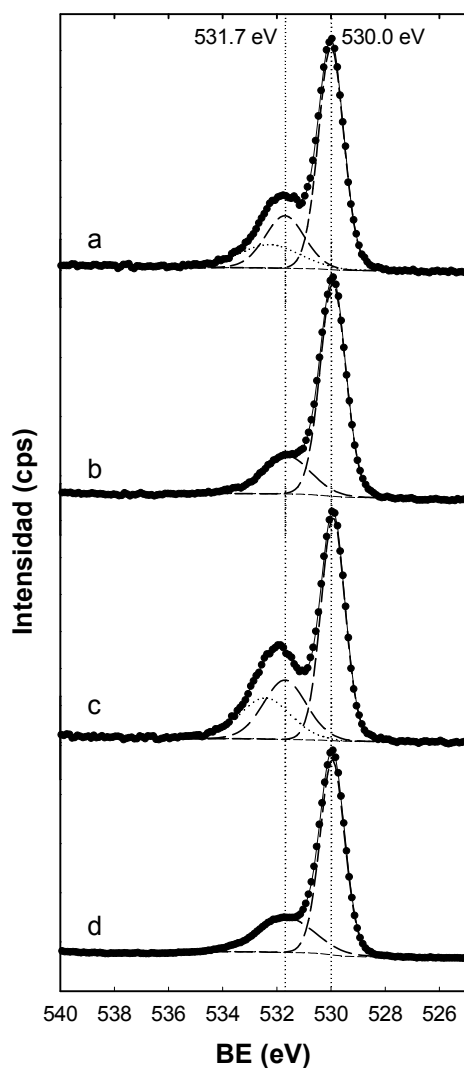


**Figura IV-43:** Porcentajes de Zr determinados por XPS para las muestras que se indican, sin tratamiento y tras ser evacuadas a 300°C durante 30 min.

Como puede observarse en la figura, la oxidación a 800°C de la muestra CZ-MO produce un aumento del porcentaje de Zr detectado por XPS, acercándose a los valores presentes en el óxido CZ-SO. Por el

contrario, la reducción a 950°C del óxido CZ-SO produce una ligera disminución del porcentaje de Zr. En definitiva, un tratamiento de oxidación a alta temperatura produce un enriquecimiento en Zr de la superficie, mientras que los tratamientos reductores provocan el efecto opuesto.

En las dos últimas filas de las tablas se recogen los valores de la relación  $O\ 1s/(Ce\ 4d+Zr\ 3d)$  y el porcentaje de  $Ce^{3+}$ , ambos parámetros relacionados con el grado de reducción de las muestras. El primero de los valores da cuenta del oxígeno presente en la superficie de los óxidos, utilizándose para ello información sobre espesores similares de los tres elementos involucrados. En el caso de un óxido totalmente oxidado y cuya superficie se encuentre completamente limpia de  $H_2O$  y  $CO_2$  adsorbidos, la relación  $O1s/(Ce4d+Zr3d)$  debe valer 2. En las muestras sin tratamiento, tabla IV-9, las cantidades determinadas son superiores al valor teórico de 2. Eso se debe a que las muestras se encuentran hidratadas y/o carbonatadas por su exposición a la atmósfera, por lo que hay cantidades importantes de oxígeno que no pertenece a la red del óxido mixto. En muestras evacuadas a 300°C, tabla IV-10, la relación es inferior a 2, debido por un lado a la limpieza de la superficie de las muestras, y por otro, a la reducción parcial del Ce(IV) de la superficie. Además, como puede observarse en ambas tablas, el contenido en oxígeno del óxido CZ-SO es mayor que el de CZ-MO, tanto en el caso de las muestras frescas, como en las muestras evacuadas, a pesar de que el porcentaje de  $Ce^{3+}$  detectado en superficie es superior en los óxidos CZ-SO. Ambos hechos pueden explicarse por el mayor contenido superficial en circonio del óxido CZ-SO, ya que al estar siempre dicho catión en estado de oxidación +4, lleva asociado un mayor contenido de oxígeno.



**Figura IV-44:** Espectros XPS correspondientes al nivel O 1s para los siguientes óxidos: CZ-MO (a), CZ-MO evacuado a 300°C (b), CZ-SO (c) y CZ-SO evacuado a 300°C (d).

La figura IV-44 muestra los espectros XPS correspondientes al nivel 1s del oxígeno, para los dos óxidos mixtos frescos y sometidos al tratamiento de evacuación in situ. Como puede verse en la figura, los espectros constan de un pico principal, sobre unos 530 eV, y un hombro a mayor energía, que tiene distinto aspecto e intensidad dependiendo de la muestra y del tratamiento aplicado. Para poder estudiar por separado las distintas contribuciones a la señal de O 1s, los espectros se han deconvolucionado en diversas componentes, como se ve en la figura. En el caso de las muestras frescas se han usado tres componentes: el pico

principal (componente 1), a 530.0 eV, que se puede razonablemente asignar a iones óxido de la red, un segundo pico centrado a 531.7 eV (componente 2), y una última contribución a mayores energías, sobre 532.3-532.4 eV (componente 3). Para las muestras evacuadas, sólo fue necesario utilizar las dos primeras componentes. Dado que el pico a mayor energía desaparece al evacuar, se podría asignar a especies adsorbidas de distinta naturaleza, tales como H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>, las cuales se encuentran sobre muestras expuestas a la atmósfera, y que se eliminan fácilmente con la evacuación a 300°C.

La componente 2, sin embargo, no se elimina durante el proceso de evacuación, por lo que podría pensarse que se trata de especies OH<sup>-</sup> residuales, ligadas en cierta forma a la propia red del óxido mixto. Para apoyar la asignación hecha, se evaluó la relación O 1s/(Ce 4d+Zr 3d) teniendo en cuenta sólo la componente 1, o bien la suma de las componentes 1 y 2. Los resultados se recogen en la tabla IV-11.

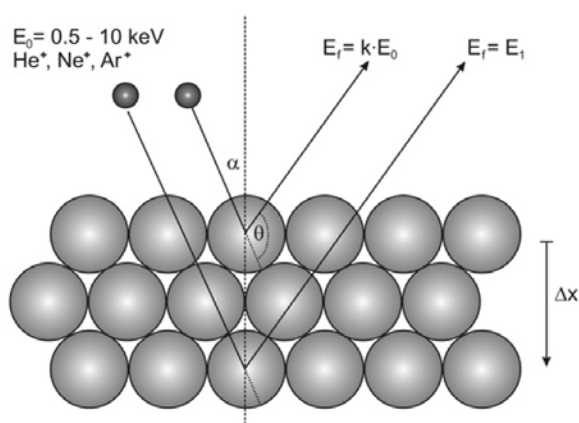
**Tabla IV-11:** Valores de relación O 1s/(Ce 4d+Zr 3d) teniendo en cuenta los distintos tipos de oxígeno identificados por XPS.

<b>Componentes utilizadas</b>	<b>CZ-MO</b>	<b>CZ-MO evac.300°C</b>	<b>CZ-SO</b>	<b>CZ-SO evac.300°C</b>
Componente 1	1.35	1.35	1.40	1.44
Componentes 1 y 2	1.74	1.69	1.94	1.84

Como se observa en la tabla, la relación O1s/(Ce4d+Zr 3d) cuando sólo se utiliza la componente 1 (iones óxido de red), queda por debajo de 1.5, valor que correspondería a una muestra donde todos los cationes en el área de análisis estuvieran en un estado de oxidación +3. Esto, evidentemente, no es posible, de manera las posiciones de red no sólo la ocupan los iones óxido cuya señal aparece a 531.0 eV. Si se incluye la componente 2 en la estimación de la relación O1s/(Ce4d+Zr3d), los valores

obtenidos son consistentes con la existencia de esos grupos  $\text{OH}^-$  que ocuparían posiciones estructurales del óxido, con la mayor cantidad de oxígeno que cabe esperar en el óxido CZ-SO debido a su mayor contenido en  $\text{Zr}^{4+}$ , y con el aumento del grado de reducción producido durante el proceso de evacuación.

El estudio superficial de los óxidos CZ se completó mediante la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Iones (Ion Scattering Spectroscopy, ISS). En la técnica de ISS se bombardea la muestra con un haz de iones de baja energía, típicamente en el rango de 0.5 a 10 keV, por lo que frecuentemente la técnica se conoce también como Espectroscopía de Dispersión de Iones de Baja energía, LEIS (Low Energy Ion Scattering). Frecuentemente se usan iones de gases nobles como proyectiles, fundamentalmente  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  y  $\text{Ar}^+$ . El haz de iones se dirige a la muestra formando un ángulo  $\alpha$  con respecto a la normal a la superficie, según el esquema de la figura IV-45.



**Figura IV-45:** Esquema de las condiciones experimentales en ISS [178].

En el caso del dispositivo utilizado en la presente Tesis,  $\alpha = 45^\circ$ . Sólo se podrán analizar aquellos iones que se dispersan tras su colisión con la



superficie formando un ángulo  $\theta$ , suplementario a  $\alpha$ , y que en nuestro caso, tal como se indica en el apartado II.2.8, es de  $135^\circ$ , de manera que no podrán ser analizados ni los iones que se dispersan a otros ángulos, ni los que son neutralizados tras la colisión con la superficie. La energía de los iones dispersados dependerá, para un mismo dispositivo experimental, de la masa de los átomos contra los que colisionan, según la expresión general:

$$E = E_0 \cdot \left[ \frac{\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right]^2 \quad \text{Ecuación IV-1}$$

donde:

$E_0$ = energía del haz de iones incidente

$m_1, m_2$ = masas del ión incidente y del átomo diana respectivamente

Como puede deducirse de la expresión anterior, si la masa del ion usado como sonda es superior a la masa del átomo diana ( $m_2/m_1 < 1$ ), no es posible la dispersión. En la práctica, es conveniente además que la masa del átomo diana sea al menos el doble que la masa del ion incidente, ya que para valores inferiores, la energía final del ion dispersado es tan baja que es muy probable que sea neutralizado antes de abandonar la superficie, y por lo tanto, no se detecte. Por otra parte, cuando la masa del ion incidente,  $m_1$ , es muy baja, la diferencia de energía de dispersión tras la colisión con dos átomos con masas atómicas elevadas es también pequeña. En nuestro caso, se pretende detectar y distinguir entre circonio y cerio en las superficies, por lo que se consideró que el  $\text{Ar}^+$  podría ser un proyectil adecuado. Esto sin embargo, implica que no es posible detectar átomos más ligeros, como oxígeno o carbono que también estarían presentes en las superficies.

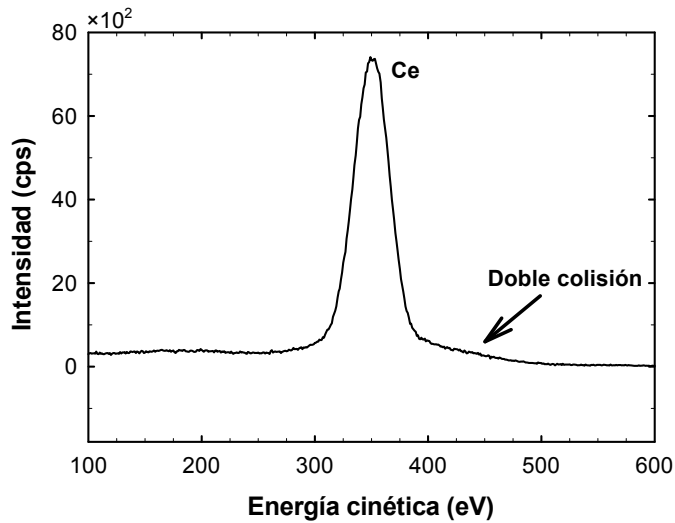
En definitiva, teniendo en cuenta la geometría del equipo y la energía y naturaleza del ion usado como proyectil ( $\text{Ar}^+$  a 1 keV), las

energías de dispersión cuando se produce una colisión con circonio o con cerio serían, respectivamente, de 197 y 366 eV. Para corroborar esto se analizaron dos muestras de referencia, los óxidos puros  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

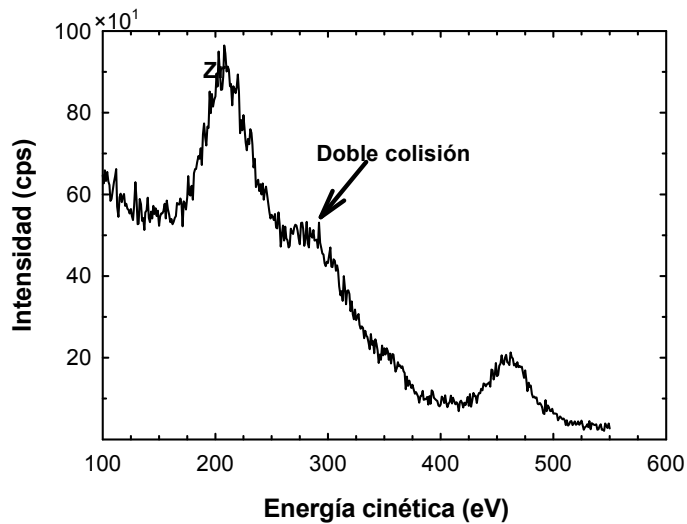
Hay que tener en cuenta también, que debido fundamentalmente a los procesos de neutralización antes señalados, un ion incidente que colisione contra un átomo que no se encuentre en la última capa atómica de material, tiene una probabilidad muy elevada de ser neutralizado. Esto se traduce en que la información que proporciona la técnica de ISS es puramente superficial, quedando restringida a la monocapa más externa del material. Debido a la extrema sensibilidad superficial de la técnica, es muy importante que las superficies a estudiar se encuentren libres de especies adsorbidas, que podrían interferir en la medida. Por ello, sólo se realizó el estudio mediante ISS sobre las muestras que fueron evacuadas bajo UHV durante media hora a  $300^\circ\text{C}$ .

En las figuras IV-46 y IV-47 se muestran los espectros de las dos muestras de referencia. El espectro ISS del  $\text{CeO}_2$  lo forma un pico intenso centrado a unos 360 eV, que en la zona de alta energía presenta una suave pendiente, posiblemente debida a procesos de colisión múltiple (doble colisión) de los iones  $\text{Ar}^+$  [179]. Para el  $\text{ZrO}_2$  el espectro ISS lo forma un pico centrado a unos 200 eV, acompañado de un hombro, que como en el caso del  $\text{CeO}_2$ , puede atribuirse a un proceso de colisión múltiple. Además, en el espectro aparece un pico a bastante mayor energía, sobre unos 460 eV. Teniendo en cuenta los parámetros experimentales, dicho pico lo daría un elemento de masa atómica en torno a 179 u.m.a. Dicha masa es muy cercana a la del hafnio (178.2), que podría estar contaminando la superficie del  $\text{ZrO}_2$  analizado, al ser un elemento que suele aparecer asociado al circonio. Es de destacar también la baja intensidad de la señal correspondiente al circonio, como cabría esperar según lo comentado anteriormente, al ser la relación  $m_{\text{Zr}}/m_{\text{Ar}}=2.28$ , y por tanto, muy baja la

energía de los iones dispersados, por lo que la probabilidad de neutralización de los iones  $\text{Ar}^+$  es bastante elevada en este caso.



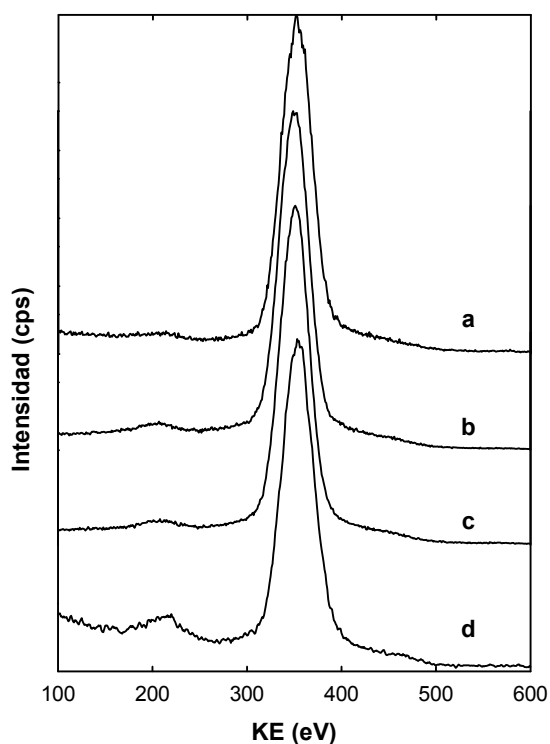
**Figura IV-46:** Espectro ISS correspondiente al  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ar}^+$ , 1 keV).



**Figura IV-47:** Espectro ISS correspondiente al  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Ar}^+$ , 1 keV).

Una vez identificadas las contribuciones al espectro de los dos elementos de interés, cerio y circonio, se realizaron las correspondientes

medidas sobre los óxidos CZ-MO y CZ-SO. Los espectros obtenidos se recogen en la figura IV-48.



**Figura IV-48:** Espectros ISS correspondientes a los óxidos CZ-SO (b) y CZ-MO (c). A modo de referencia, se incluyen los espectros de dos óxidos de composición  $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$  (a) y  $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$  (d).

Como puede verse en las curvas b y c de la figura, correspondientes a CZ-SO y CZ-MO, respectivamente, los espectros constan fundamentalmente de dos picos: el pico atribuible a circonio, de muy baja intensidad, y el pico intenso correspondiente al cerio. El área bajo cada pico es proporcional al número de átomos en superficie que lo produce. Lamentablemente, la cuantificación mediante la técnica ISS no es sencilla, ya que el área bajo los picos, aparte de depender de la concentración atómica superficial, depende tanto de una serie de factores instrumentales, como de otros ligados a la física del proceso y que suelen ser difíciles de

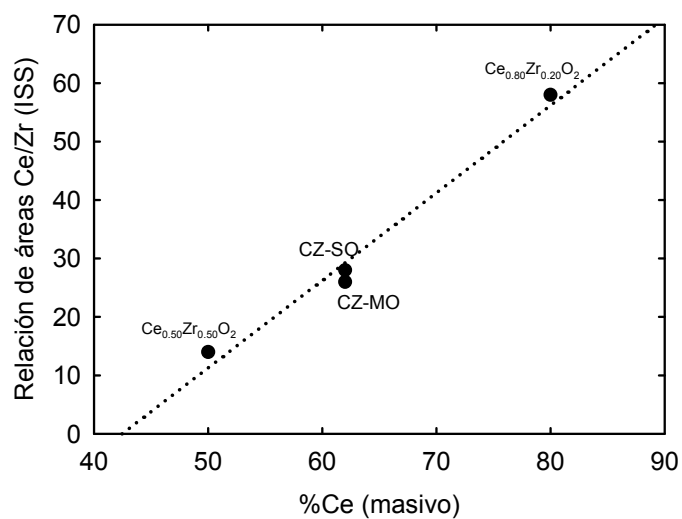
determinar. Tales factores se engloban en lo que podríamos llamar un factor de sensibilidad elemental, que tan sólo se conoce para unas pocas combinaciones de elementos, iones incidentes, y ángulos de dispersión [180,181]. En cualquier caso, aunque en este momento no estemos en disposición de obtener un valor real de la relación Ce/Zr en superficie para nuestras muestras sí es posible al menos realizar una comparación entre las áreas absolutas bajo los picos de cerio y circonio en ambas. Diferencias en la relación de áreas entre ambas muestras indicarían diferencias en la composición química promedio de la monocapa más externa de los óxidos. Se llevó a cabo la integración de los dos picos del espectro para CZ-MO y CZ-SO, obteniéndose los siguientes resultados:

$$\text{CZ-SR-MO, relación áreas Ce/Zr} = 290020 / 11173 = 26$$

$$\text{CZ-SR-SO, relación áreas Ce/Zr} = 271015 / 9734 = 28$$

Como puede verse, no parecen haber grandes diferencias entre ambas muestras, estando en el rango de las observadas por XPS. Sin embargo, dado que como hemos visto anteriormente, la sensibilidad del circonio es muy baja, podría pensarse que esas ligeras diferencias observadas pudieran estar ocultando importantes cambios de composición, y que simplemente la técnica no sería en este caso lo bastante sensible. Para comprobar esto se analizaron dos óxidos mixtos más, de composición  $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$  y  $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ , y cuyos espectros ISS se representan en las curvas a y d de la figura IV-48, respectivamente

Puede comprobarse cómo en este caso las diferencias entre los espectros son significativas. La integración de las áreas de los picos para estas muestras, como se hizo en el caso de los óxidos CZ-MO y CZ-SO, proporciona una relación Ce/Zr de 58 para  $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$  y de 14 para  $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ . En la figura figura IV-49 se representan dichas relaciones Ce/Zr frente al porcentaje masivo de cerio en las distintas muestras.



**Figura IV-49:** Correlación entre la relación de áreas de los picos ISS correspondientes a Ce y Zr frente al porcentaje en masa de cerio de los distintos óxidos.

Como puede verse, hay una clara tendencia lineal, donde ambos óxidos CZ-SO y CZ-MO quedan en la línea de la tendencia observada. Todo este estudio nos lleva a la conclusión de que efectivamente, las diferencias encontradas son pequeñas, y están en el mismo orden de las observadas mediante la técnica de XPS.

## **IV.7.**

### **Extensión del Fenómeno a otros Óxidos Mixtos**

---

En apartados anteriores hemos visto cómo los tratamientos de oxidación/reducción aplicados a los óxidos de cerio-circonio afectan a su comportamiento químico. Se ha observado de forma general que tras una reducción a alta temperatura y posterior reoxidación la reducibilidad de las muestras mejora cuando la temperatura de reoxidación es baja. Por el contrario, cuando la temperatura de reoxidación es alta, la reducibilidad de las muestras empeora. En la bibliografía, este peculiar comportamiento ha sido descrito solamente para los óxidos de Ce/Zr [32,33,37,40,43,45,46,48-50,63,137,182]. En este apartado se recoge el estudio que se ha realizado sobre otros óxidos mixtos para determinar si presentan un patrón de

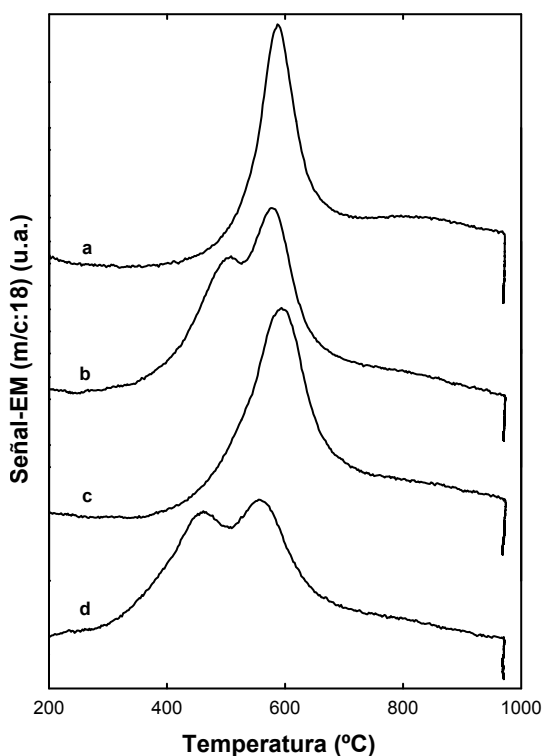
comportamiento similar al que presentan los óxidos de Ce/Zr. Se ha llevado a cabo un estudio de la reducibilidad que presentan otros óxidos mixtos basados en el de Ce/Zr que incorporan además un catión más reducible que el  $\text{Ce}^{4+}$  como es el  $\text{Pr}^{4+}$  y el  $\text{Tb}^{4+}$ , concretamente se han estudiado óxidos con las composiciones molares  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.38}\text{Pr}_{0.12}\text{O}_{2-x}$  y  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.38}\text{Tb}_{0.12}\text{O}_{2-x}$ . El óxido de Ce/Zr/Pr es el mismo que previamente se estudió en el capítulo III de la presente memoria. El óxido de Ce/Zr/Tb, también de baja superficie ( $S_{\text{BET}} = 24 \text{ m}^2/\text{g}$ ). En la bibliografía hasta ahora existente, el comportamiento peculiar que presentan los óxidos mixtos de Ce/Zr se ha atribuido frecuentemente a las especiales características del catión  $\text{Zr}^{4+}$ , un ión con elevada carga y tamaño muy inferior al del catión cerio. En este trabajo, sin embargo, hemos extendido el estudio a óxidos mixtos que no contienen circonio en su composición, para comprobar si en ausencia de circonio pudiera observarse también un comportamiento similar. El estudio se ha realizado sobre óxidos de Ce/Pr y de Ce/Tb con las composiciones molares  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  y  $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ . Los dos óxidos son de baja superficie, el de Ce/Pr estudiado en el capítulo III, y el de Ce/Tb con una superficie BET de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A cada uno de los óxidos objeto de estudio se les ha aplicado ciclos alternos de reducción y oxidación a alta temperatura y de reducción a alta temperatura seguidos de oxidación a temperatura moderada. El tratamiento de reducción se ha realizado en  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  durante una hora a  $950^\circ\text{C}$  y el tratamiento de oxidación se ha realizado en  $\text{O}_2$  puro también durante una hora a  $950^\circ\text{C}$  u o bien a  $500^\circ\text{C}$ . El tratamiento oxidante se ha realizado en atmósfera de oxígeno puro en lugar de oxígeno mezcla tal y como se ha aplicado al óxido de Ce/Zr a lo largo de la presente memoria. El motivo de este cambio en el protocolo de los tratamientos está basado en que los óxidos de Ce/Zr/Pr, Ce/Zr/Tb, Ce/Pr y Ce/Tb son bastante reducibles, y como se ha puesto de manifiesto a lo largo del capítulo III, pueden alcanzar



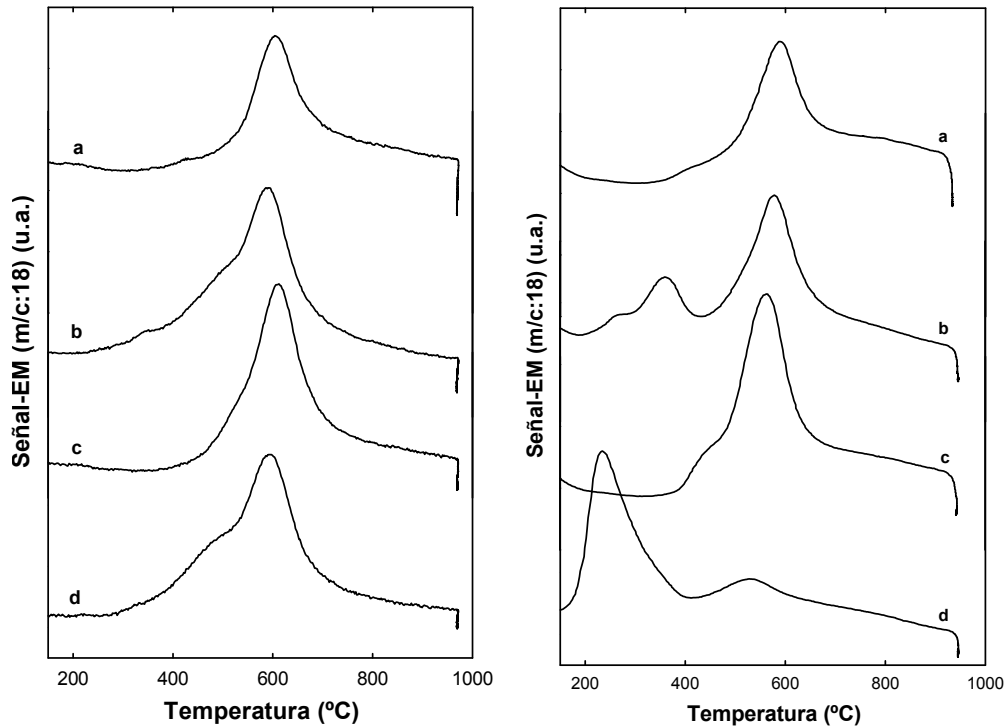
grados de reducción bastante elevados incluso en atmósfera de 5%O<sub>2</sub>/He. En definitiva, el tratamiento de oxidación en O<sub>2</sub>(5%)/He a alta temperatura podría representar en la práctica un tratamiento en que la muestra se reduce a alta temperatura, lo que podría provocar que no se observara la pauta de comportamiento correspondiente al protocolo seguido de ciclos de reducción/reoxidación.

En la figura IV-50 se muestran los diagramas de RTP-EM correspondientes a la muestra CZ-BS (curva a), después de esta reducción reoxidada a temperatura moderada (curva b), ciclo de reducción y oxidación a alta temperatura (curva c) y un último ciclo de reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (curva d). El comportamiento es el esperado, es decir, tras un tratamiento de reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (curva b) la reducibilidad a baja temperatura del óxido de Ce/Zr mejora. En la curva a observamos un pico intenso, que presenta un máximo a unos 590°C. En la curva b se observa la aparición de un nuevo pico que solapa con el pico intenso y el cual está centrado a una temperatura aproximada de unos 500°C. Después de un tratamiento de reducción y oxidación a alta temperatura, curva c, el hombro asociado al pico intenso desaparece y el perfil de reducción vuelve a ser análogo al de la curva a. Finalmente, tras un nuevo tratamiento de reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada volvemos a tener el pico a baja temperatura, curva d, poniéndose de manifiesto una reversibilidad, al menos parcial, en el comportamiento de estas muestras.



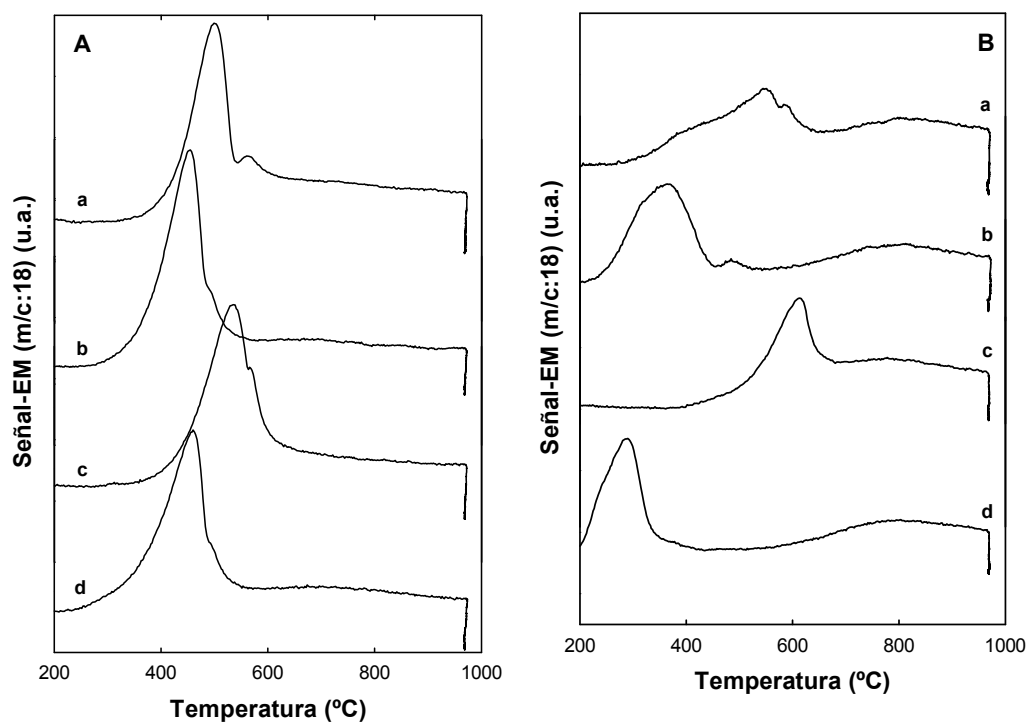
**Figura IV-50:** Experiencias de RTP-EM en 5% $H_2$ /Ar correspondientes al óxido  $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$  (a), sometido a un ciclo redox de reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (b), y a un posterior ciclo de reducción y oxidación a alta temperatura (c) y finalmente sometido a una reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (d).

En la figura IV-51 A y B se muestran los diagramas de RTP-EM correspondiente a la reducción de los óxidos de Ce/Zr/Pr y Ce/Zr/Tb respectivamente. Tanto el óxido de Ce/Zr/Pr como el óxido de Ce/Zr/Tb presentan la misma pauta de comportamiento que los óxidos mixtos de Ce/Zr anteriormente estudiados, es decir, la reducibilidad mejora o empeora dependiendo del tratamiento químico-térmico aplicado. Sin embargo, en el óxido mixto que contiene Tb en su composición, véase figura IV-51, B, los desplazamientos son mucho mayores que en el óxido con Pr en su composición. Además, para el óxido de Ce/Zr/Pr, las modificaciones en el comportamiento redox después de los ciclos aplicados son algo menores que en el óxido de Ce/Zr (véase figura IV-50).



**Figura IV-51:** Experiencias de RTP-EM en 5% $H_2$ /Ar para los óxidos  $Ce_{0.5}Zr_{0.38}Pr_{0.12}O_{2-x}$  (A) y  $Ce_{0.5}Zr_{0.38}Tb_{0.12}O_{2-x}$  (B). Muestras de partida (a), sometidas a un ciclo redox de reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (b), y a un posterior ciclo de reducción y oxidación a alta temperatura (c) y finalmente sometido a una reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (d).

En el caso de los óxidos de Ce/Pr y Ce/Tb, en la figura IV-52, se muestran los diagramas de RTP-EM en 5% $H_2$ /Ar. Estos óxidos también presentan el mismo patrón de comportamiento que los óxidos mixtos de Ce/Zr, es decir, en ausencia de circonio el comportamiento redox de los óxidos se ve modificado dependiendo del tratamiento aplicado. Además, también en este caso, cuando el óxido contiene terbio, los desplazamientos son mucho más grandes comparados con los observados cuando los óxidos mixtos de Ce/Pr son sometidos al mismo tratamiento.



**Figura IV-52:** Experiencias de RTP-EM en 5% $\text{H}_2$ /Ar para los óxidos  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (A) y  $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (B). Muestras de partida (a), sometidas a un ciclo redox de reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (b), y a un posterior ciclo de reducción y oxidación a alta temperatura (c) y finalmente sometido a una reducción a alta temperatura y oxidación a temperatura moderada (d).

El grado de reducción alcanzado por los distintos óxidos después de cada uno de los tratamientos no es el mismo, sino que depende de la naturaleza y composición química de estos. Además de tener, por tanto, distinta concentración de vacantes de oxígeno y de iones trivalentes después de un mismo tratamiento, la relación de radios entre los distintos iones que constituye cada óxido mixto es distinta, lo cual debe producir diferencias estructurales importantes entre los diagramas de fases de estos óxidos mixtos.

El conjunto de los estudios realizados en este apartado pone de manifiesto que los óxidos mixtos aquí estudiados siguen el mismo patrón de comportamiento redox que el de Ce/Zr, si bien la intensidad del fenómeno puede depender de la composición particular de cada óxido.

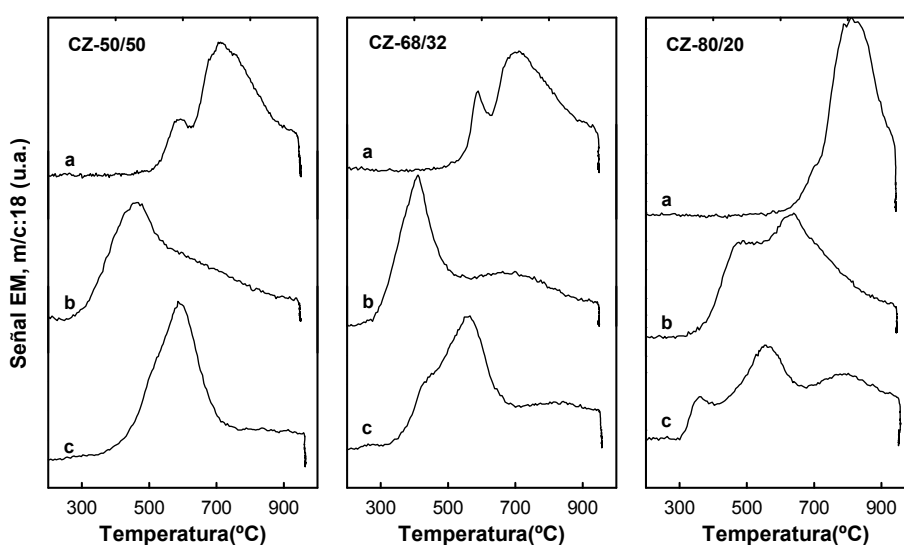
## **IV.8.**

### **Discusión**

---

El óxido de cerio presenta una estructura cúbica tipo fluorita, a la que se atribuye en la bibliografía una alta movilidad de vacantes en masa, justificando de esta manera las propiedades del óxido de cerio como intercambiador de oxígeno [34,35,41,42,59]. Por extensión, se ha atribuido el mismo origen a las propiedades de otros materiales basados en el de cerio que presentan la misma estructura cristalina, como es el caso de los óxidos mixtos de cerio/circonio. Sin embargo, los óxidos mixtos de cerio/circonio presentan ciertas características redox peculiares, que fueron puestas de manifiesto en [13-15,31-36], relacionadas con el cambio de reducibilidad que estos materiales sufren dependiendo de su historia químico-térmica. La relación establecida entre reducibilidad de estos

materiales y facilidad para el transporte de vacantes/iones óxidos en la red, probablemente ha llevado a buscar el origen en los cambios en las propiedades redox de estos materiales en modificaciones estructurales que pudieran limitar o facilitar la movilidad de iones  $O^{2-}$ , y por tanto de vacantes aniónica, en la masa del material.

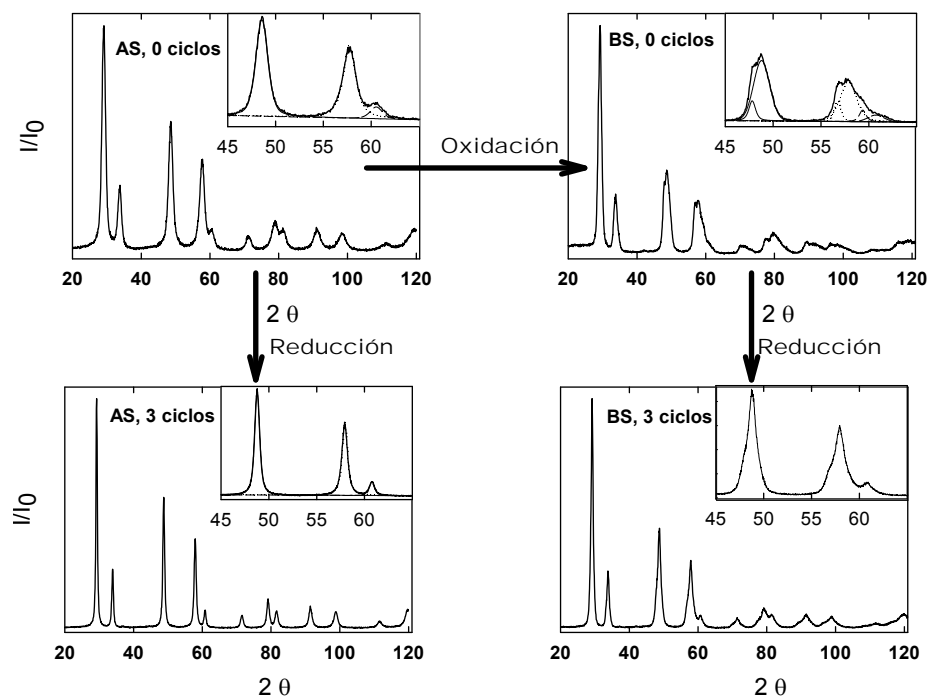


**Figura IV-53** Diagramas de RTP-EM en  $H_2$  (5%)/Ar sobre óxidos de composición CZ-50/50 (A), CZ-68/32 (B) y CZ-80/20 (C); de tipo AS (a), y posteriormente ciclados tres veces (b). También se muestran para estas composiciones los correspondientes diagramas de los óxidos de tipo BS (c), y sometidos posteriormente a 3 ciclos (d).

El presente trabajo de Tesis Doctoral ha sido continuación de los estudios previos realizados en nuestro laboratorio sobre la reducibilidad de óxidos mixtos de cerio/circonio. En estos estudios previos se analizó la influencia de dos factores fundamentales. Uno de los factores que se tuvieron en cuenta fue la composición química, estudiándose óxidos mixtos con proporciones molares de Ce/Zr de 80/20, 68/32 y 50/50 [60-62,100,183]. El segundo de los factores estudiados fue la influencia de los llamados ciclos de reducción/reoxidación sobre la reducibilidad de las muestras [36,59-63]. La figura IV-53 puede servir para ilustrar algunos de los resultados que en este sentido se obtuvieron en nuestro laboratorio. Puede observarse en ella que, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía,

la reducibilidad de las muestras mejora con los sucesivos ciclos redox. Nuestros estudios pusieron de manifiesto además, que a igualdad de composición, esta mejora es mucho más acusada en las muestras de tipo BS que en las de tipo AS (figura IV-54)

Los estudios estructurales, realizados fundamentalmente mediante DRX, para las muestras Ce/Zr 50/50 y Ce/Zr 68/32 pusieron de manifiesto que los tratamientos de oxidación son capaces de producir segregación de fases y/o aumento de la tetragonalidad de la estructura del óxido, mientras que la reducción parece revertir este proceso. Este efecto es claramente apreciable sobre muestras de composición 50/50 (figura IV-54) y en menor extensión, sobre muestras 68/32 [61,62]. Es importante subrayar que, sin embargo, en los casos de los óxidos con un 20% de Zr, no se observa un comportamiento similar a los anteriores, no observándose de forma apreciable fenómenos de segregación de fases ni efectos de tetragonalización de la estructura fluorita del material estudiado [62]. Si bien diversos autores han sugerido que los cambios estructurales observados pueden ser el origen de cambios en la movilidad de vacantes en la masa del sólido, y por tanto, serían responsables de las alteraciones en la química redox de estos materiales [34,35,41,42], la correlación entre ambos efectos, cambios estructurales y comportamiento redox, no es evidente. Como se observa en la figura IV-53, los cambios estructurales son mucho más importantes en las muestras de composición 50/50 que en la 80/20, en la que los diagramas de DRX no muestran cambios estructurales apreciables. Sin embargo, son las muestras de composición 50/50 las que sufren cambios menos importantes en su comportamiento químico (figura IV-53), siendo el de composición 80/20 el que sufre los cambios más importantes en su reducibilidad después de los tratamientos aplicados. Esto plantea dudas sobre la existencia de una relación simple entre los cambios químicos y las modificaciones de la estructura masiva.



**Figura IV-54:** Diagramas de Difracción de rayos X correspondientes a los óxidos Z50C de alta y baja superficie, sometidos a los tratamientos que se indican.

La información recogida en la bibliografía [14,15,34,35,41,184] incluyendo los estudios realizados en nuestro laboratorio [36,59-63] indican que si a un óxido de Ce/Zr se le aplica un tratamiento severo de reducción a alta temperatura seguido de un tratamiento de reoxidación, se producen materiales con diferente reducibilidad dependiendo de la temperatura del tratamiento de reoxidación. En general, cuando tras la reducción se aplica un tratamiento de reoxidación suave, el material obtenido es más fácilmente reducible. Por el contrario, como se puso de manifiesto en los estudios de nuestro laboratorio y publicados en [36], las reoxidaciones a alta temperatura hacen revertir esta mejora, produciendo de nuevo materiales más difíciles de reducir. Esta información previa nos ha permitido preparar, aplicando los distintos tratamientos químico-térmicos descritos en el apartado IV.2 de este Trabajo, dos óxidos con la misma composición química (62/38) y con reducibilidad muy diferente, CZ-MO y CZ-SO. El



estudio de caracterización realizado sobre ambos materiales y en particular los experimentos de RTP-EM en H<sub>2</sub>(5%)/Ar (IV.4.1) nos ha permitido comprobar que en efecto, la reducibilidad de ambos óxidos es muy diferente, presentando el CZ-MO (que se ha obtenido mediante un tratamiento de oxidación suave), mejor reducibilidad que el CZ-SO (obtenido aplicando un tratamiento de oxidación severa). A la hora de realizar un estudio como el que se aborda en el presente trabajo de Tesis Doctoral, en el cual se han utilizado una amplia variedad de técnicas experimentales sobre cada uno de los materiales, es importante asegurar que los distintos estudios se están realizando sobre muestras idénticas. Sin embargo todos los estudios anteriormente realizados en nuestro laboratorio mostraron que este tipo de óxidos presentan un comportamiento redox que es extremadamente sensible al historial químico/térmico previo de la muestra. Por ello, se prepararon cantidades suficientes de cada uno de los óxidos (véase el apartado IV.4.1) de forma que todos los estudios realizados a lo largo del presente Trabajo de Tesis se han llevado a cabo partiendo de muestras de material obtenidas en una misma preparación y por tanto, con idénticas propiedades químicas y estructurales, tanto en el caso del óxido mixto MO como del SO.

Un parámetro importante en el comportamiento redox de estos materiales es la medida de la llamada OSC (Oxygen Storage Capacity) que mide la capacidad de este tipo de muestras para almacenar oxígeno y de intercambiarlo con el medio. Son muchas las formas en que se ha medido esta propiedad en la bibliografía [48,62,137,142,165,185-187], a veces de forma tan sencilla como determinando la cantidad de oxígeno perdido a partir del grado de reducción alcanzado por la muestra a lo largo de un experimento de RTP. No obstante, para cada atmósfera reductora, la cantidad de oxígeno que una muestra pone en juego depende de forma muy importante de la temperatura, y por otra parte, para muchas de las

aplicaciones, no es trivial la velocidad con que la muestra cede el oxígeno disponible. En general, ninguno de los tipos de medida simple de OSC que se han venido utilizando en la bibliografía dan suficiente información sobre el conjunto de aspectos de interés implicados en este fenómeno, como son la propia cantidad de oxígeno puesto en juego, la distribución a lo largo del rango de temperatura en que ocurre el fenómeno y la velocidad del proceso a cada temperatura. En nuestro caso hemos seguido una aproximación al problema por dos vías, que a pesar de su simplicidad, combinadas pueden dibujar una idea bastante aproximada del comportamiento de estas muestras en cuanto al intercambio de oxígeno (véase el apartado IV.4.6). Por una parte, a partir de los experimentos de RTP-EM, integrando el área hasta una serie de temperaturas prefijadas, se obtiene lo que en este trabajo hemos denominado "OSC Instantánea". De esta manera, a partir de un único experimento de RTP obtenemos una serie de valores de OSC, uno para cada una de las temperaturas de integración del área. Por otra parte, a partir de experimentos de reducción térmica programada utilizando una termobalanza se ha trabajado también utilizando hidrógeno como reductor, pero a diferencia de los experimentos convencionales de RTP-ATG, en este caso se ha seguido un programa de calentamiento escalonado, manteniendo la muestra a temperatura constante durante un periodo prolongado de tiempo a cada una de las temperaturas que se han utilizado en la integración del diagrama de RTP-EM. El mantener la muestra durante un tiempo prolongado a una temperatura constante hace que el grado de reducción que al final de cada escalón de temperatura alcanza la muestra se aproxime al valor termodinámico por lo que a la OSC medida de esta manera le hemos denominado "OSC máxima". La "OSC máxima" también se ha evaluado de forma volumétrica mediante el consumo de O<sub>2</sub> a 200°C después de reducir la muestra en flujo de hidrógeno durante una hora a cada una de las temperaturas seleccionadas. Se ha elegido esta temperatura de reoxidación, lo más alta posible dentro del rango en el cual

los diagramas de DTP no presentan todavía pérdida de  $O_2$  de la muestra, para que la velocidad de reoxidación sea lo más rápida posible, produciendo una reoxidación completa de la muestra. Del conjunto de ambos experimentos obtenemos en función de la temperatura dos conjuntos de valores, OSC instantánea y OSC máxima. La diferencia entre ambos valores para cada una de las temperaturas nos da una idea de las limitaciones cinéticas de la muestra a dicha temperatura. Por otra parte, el propio perfil de pérdida de peso en cada uno de los escalones de temperatura proporciona información sobre la cinética del proceso en cada una de esas temperaturas. Utilizando esta metodología se consigue que a partir solamente de dos experimentos simples se puede acumular una gran cantidad de información sobre el comportamiento redox del tipo de óxidos mixtos estudiados en este Trabajo.

En estos experimentos se pone de manifiesto, como puede observarse en la tabla IV-3, que los valores de OSC alcanzados por la muestra tipo MO son mayores que los medidos para las muestras de tipo SO, para ambos tipos de formas de medir la OSC, tanto máxima como instantánea.

Otra información que se obtiene de estos experimentos es la diferencia en el grado de reducción alcanzado cuando la muestra, en un programa de calentamiento alcanza una determinada temperatura y después de una hora en régimen isoterma a dicha temperatura, es decir, la diferencia entre la medida de OSC máxima e instantánea. Como puede verse en la tabla IV-4, la diferencia es importante, especialmente a baja temperatura. Incluso a  $500^\circ\text{C}$  la OSC instantánea en el caso de la muestra SO representa solamente el 23% de la reducción que se alcanza en la medida de OSC máxima. Al aumentar la temperatura de medida, los valores de la OSC instantánea y máxima se van aproximando, de manera que a  $900^\circ\text{C}$  la OSC instantánea representa más del 90% de la máxima en

cualquiera de las dos muestras. Esto pone claramente de manifiesto que existe un impedimento cinético que disminuye con la temperatura.

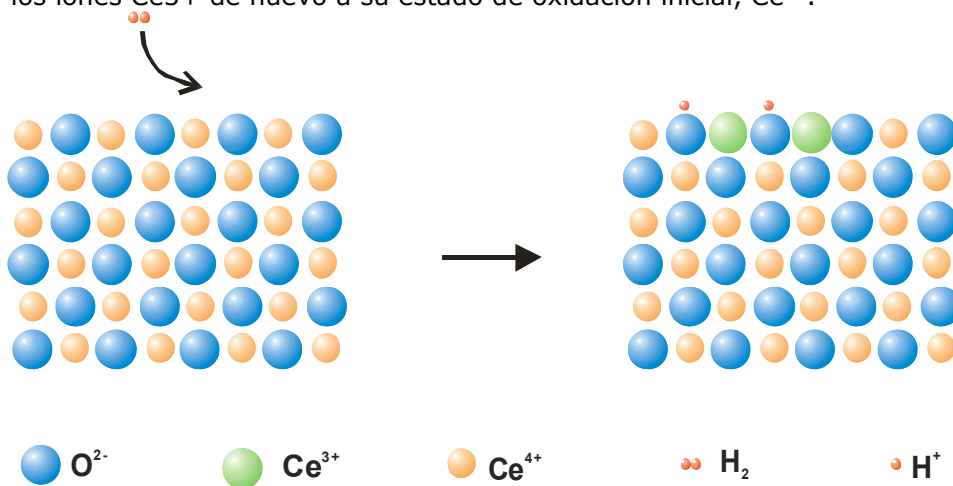
El porcentaje de OSC instantánea/máxima es menor en la muestra tipo SO que en la MO en general a lo largo de todo el intervalo de temperaturas estudiado. Los valores de ambas medidas máxima e instantánea se igualan a temperatura más baja en el caso de la muestra MO. Las restricciones cinéticas a baja temperatura son mayores para el óxido CZ-SO que en CZ-MO.

Además de la información concreta obtenida para los materiales objeto de estudio, resulta interesante la aproximación metodológica que se ha seguido en el presente Trabajo de Tesis Doctoral para el estudio de la OSC. Como se ha expuesto, a partir de solamente dos experimentos simples, y de la comparación de los resultados a lo largo del rango de temperatura a la que ambos experimentos se llevan a cabo puede obtenerse una amplia cantidad de información y obtener un perfil del comportamiento de este tipo de muestras a lo largo del rango de temperatura estudiado.

Uno de los objetivos de este trabajo de Tesis Doctoral ha sido investigar el origen de los cambios redox que se producen en los óxidos de Ce/Zr, evitando restringir el estudio solo a la relación de la estructura masiva del óxido y las modificaciones en el comportamiento redox como ha sido bastante habitual en la bibliografía, sino tratando de ampliar los objetivos de este estudio. Ello nos ha movido a investigar algunos otros aspectos relacionados con los procesos redox a los que hasta ahora, en nuestra opinión, no se le había dedicado bastante atención en la bibliografía.

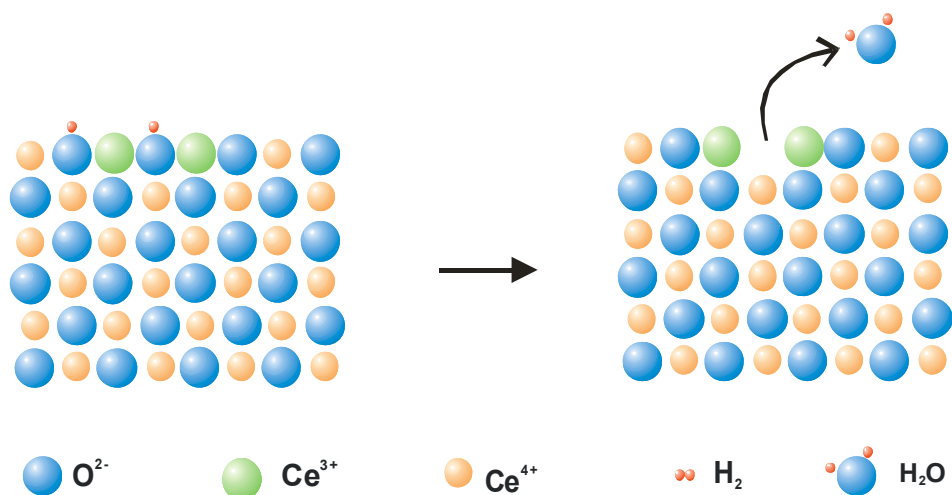
El proceso de reducción de estos materiales implica una serie de etapas. Un modelo simple para describir este proceso, prescindiendo de etapas no químicas relacionadas con el transporte de materia, podría ser el constituido por las siguientes:

**Etapa 1:** adsorción disociativa de hidrógeno, implicando la oxidación de  $\text{H}_2$  molecular a  $\text{H}^+$ , mientras iones  $\text{Ce}^{4+}$  se reducen a  $\text{Ce}^{3+}$ . El hecho de que uno de estos iones sea diamagnético y el otro paramagnético permite, mediante el uso de la balanza magnética, medir el grado de reducción de los iones cerio cuando adsorben hidrógeno. A baja temperatura, esta etapa puede ser la única del proceso y en ese caso se ha denominado en la bibliografía reducción reversible [112] ya que una simple evacuación puede hacer revertir la reducción de los iones cerio, produciendo  $\text{H}_2$  y revertiendo los iones  $\text{Ce}^{3+}$  de nuevo a su estado de oxidación inicial,  $\text{Ce}^{4+}$ .



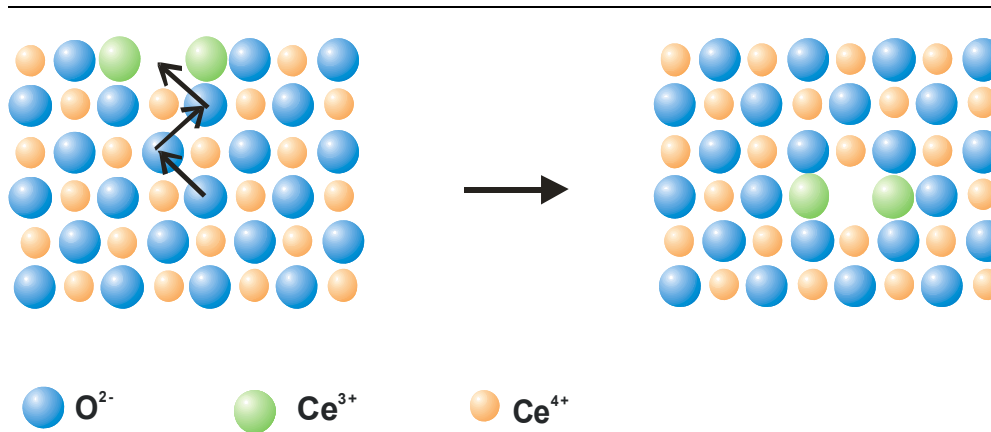
**Figura IV-55:** Etapa 1 en el proceso de reducción del  $\text{CeO}_2$

**Etapa 2:** Una posterior etapa sería la recombinación con formación de agua, lo que implica la formación de vacantes aniónicas en la superficie de la muestra. Cuando el proceso de reducción implica esta etapa de formación de vacantes es denominado en la bibliografía como reducción irreversible [112], ya que no revierte con la simple evacuación de la muestra, siendo preciso la acción de un agente oxidante, capaz de oxidar los iones  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$  llenando simultáneamente las vacantes aniónicas con iones  $\text{O}^-$ .



**Figura IV-56:** Etapa 2 en el proceso de reducción del  $CeO_2$ .

**Etapa 3:** En el proceso anterior, la formación de agua y creación de una vacante aniónica se haría más desfavorable conforme aumenta la concentración de vacantes en la proximidad de la superficie, hasta llegar a un agotamiento del proceso. Por tanto, para el progreso de la reducción es necesaria la movilización de iones oxígeno desde la masa del sólido hasta las posiciones de las vacantes superficiales, y por tanto, la difusión acoplada de vacantes hacia el interior de la masa. De esta manera se realimenta la superficie con iones  $O^{2-}$  permitiendo que continúen produciéndose las etapas 1 y 2. Acoplado a este proceso parece lógico esperar un desplazamiento de los iones  $Ce^{3+}$  hacia el interior de la masa, colocándose en posiciones cercanas a las vacantes y siendo sustituidos en superficie por iones  $Ce^{4+}$  que puedan ser reducidos. Para ello, no es necesario que físicamente se desplacen los iones cerio de sus posiciones en la red, basta un intercambio electrónico entre los iones cerio de la masa y de la superficie para intercambian las posiciones de iones  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ .



**Figura IV-57:** Etapa 3 en el proceso de reducción del  $\text{CeO}_2$

Las dos primeras etapas están fuertemente influidas por la superficie del sólido, mientras que la tercera etapa, claramente debe depender de la estructura masiva del sólido. A la vista del conjunto de etapas que intervienen en el proceso de reducción parece lógico tratar también de acumular información de aquellas que no están directamente relacionadas con la movilidad de vacantes en la masa del sólido.

Teniendo en cuenta que en el proceso de reducción que hemos esquematizado con anterioridad una de las etapas implica la activación de la molécula de hidrógeno, nos pareció adecuado introducir un agente externo, como es el rodio, capaz de activar a la molécula de hidrógeno. En una etapa preliminar, los óxidos CZ-MO y CZ-SO simplemente se mezclaron físicamente con óxido de rodio, como se describió en el apartado IV.4.3. Esta forma, si bien no garantiza un buen contacto del rodio con la superficie del óxido, por el contrario asegura que el óxido no se modifica por la forma en la que se adiciona el metal, al tratarse de una mera mezcla física con óxido de rodio en polvo. Los experimentos de RTP-EM realizados sobre estas mezclas físicas presentaban unos perfiles de reducción muy similares para ambos óxidos mixtos, MO y SO (figura IV-15) y de mucha mejor reducibilidad que la de los óxidos sin mezclar. La similitud entre los

diagramas de reducción de las muestras mezcladas con rodio contrasta de forma muy llamativa con la diferencia observada en la reducibilidad de las muestras cuando no hay rodio presente. Este tipo de experimentos apunta claramente a que la activación de la molécula de hidrógeno juega un papel importante en los cambios de reducibilidad observados en estas muestras. Según estos resultados, una hipótesis aceptable sería que el hidrógeno se disocia sobre la superficie del rodio, y posteriormente, mediante el proceso llamado "spillover", este hidrógeno disociado llega a situarse sobre la superficie del óxido, siendo un vía alternativa a la adsorción disociativa directa sobre la superficie del óxido mixto.

A raíz de estos experimentos se preparó óxido de rodio soportado sobre los óxidos CZ-MO y CZ-SO mediante el método de impregnación a humedad incipiente (IV.2.), ya que en este caso, al estar el óxido de rodio soportado altamente disperso, la eficiencia del "spillover" debería ser mucho mayor. En los experimentos de RTP-EM se observó el mismo efecto descrito en el caso anterior pero mucho más acusado. En la figura IV-16 se comprobó que en presencia de rodio soportado el pico principal de reducción se desplaza a temperatura muy baja tanto en el caso del óxido CZ-MO como del óxido CZ-SO, lo cual estaría en buen acuerdo con la importancia de la etapa de la activación de la molécula de hidrógeno en la reducibilidad de estos óxidos. Según estos experimentos, la presencia de rodio permite superar las limitaciones cinéticas debidas a la activación de la molécula de hidrógeno, distintas en cada uno de ambos óxidos, desplazando por tanto el pico de reducción a temperatura mucho más baja en cualquiera de los dos óxidos mixtos estudiados. Según esto, la activación de la molécula de hidrógeno parece ser la etapa limitante a baja temperatura en la reducción de los óxidos CZ-MO y CZ-SO

También en las experiencias realizadas para la medida de la OSC (véase el apartado IV.4.6), se ha estudiado el efecto de la presencia de

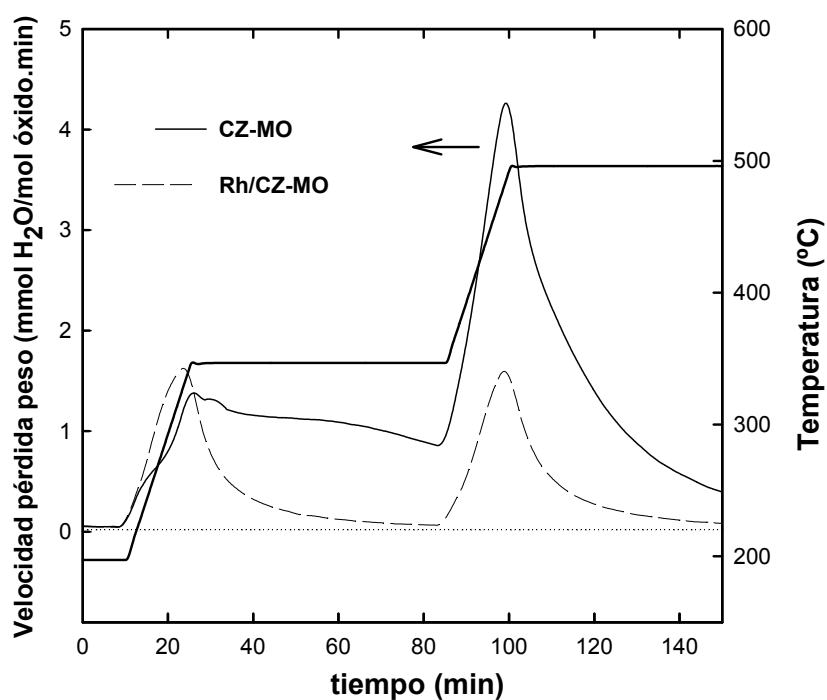


rodio soportado. En tal caso, en presencia de Rh soportado, después de 1 hora de reducción en régimen isoterma, incluso a baja temperatura, se llega a una situación de equilibrio o próximo a él, como lo demuestra el hecho de que al cabo de ese tiempo la velocidad de reducción se ha hecho prácticamente cero. Este hecho tiene especial importancia porque en el caso de los óxidos en ausencia de metal soportado, por debajo de 500°C la situación alcanzada no se acerca a situación de equilibrio, como indican en la figura IV-58 la forma de los escalones de reducción a temperaturas de 200 °C a 350°C y de 350°C a 500°C. Este hecho indica que los valores de OSC máxima obtenidos están lejos del valor termodinámico de equilibrio incluso después de 1 hora en régimen isoterma, y sugieren que para obtener valores de OSC máxima a baja temperatura que realmente se acerquen a los valores de equilibrio sería mucho más fiable utilizar el valor obtenido en muestras con metal soportado.

Aunque tanto en el óxido MO como SO las limitaciones cinéticas, al menos a baja temperatura, pueden ser atribuidas a la activación de la molécula de hidrógeno sobre la superficie del correspondiente óxidos mixto, esta limitación no es idéntica en el caso de los óxidos SO y MO. En efecto, el cociente entre OSC instantánea y OSC máxima es menor en las muestras tipo SO que en MO (Tabla IV-5). Además, para una  $T \leq 500^\circ\text{C}$ , la diferencia entre la OSC máxima para los óxidos con respecto a la de los correspondientes óxidos con metal soportado, es mayor para CZ-SO que para CZ-MO. Para CZ-SO, la OSC máxima a 500°C es de un 39%, frente a un 17% para Rh/CZ-SO (tabla IV-4). Por el contrario, en el caso de CZ-MO, a 500°C, el valor de OSC máxima es muy similar al que presenta Rh/CZ-MO.

En el caso de muestras con metal soportado los grados de reducción alcanzados son mucho mayores a baja temperatura, y de hecho se alcanzan grados de reducción importantes del soporte incluso a temperaturas muy

bajas, 45% de OSC máxima en la Rh/CZ-MO y 23% en la Rh/CZ-SO a 200°C (tabla IV-4), grados de reducción que como discutiremos más adelante, son muy superiores a lo que implicaría una mera reducción superficial. Esto parece indicar que, desde muy baja temperatura, no sería la movilidad de las vacantes en la masa del soporte la limitación cinética para la reducción. Desde muy baja temperatura, como puede observarse en la tabla IV-4, los valores de OSC máxima e instantánea se hacen notablemente parecidos.



**Figura IV-58:** Derivada de la pérdida de peso frente al tiempo correspondiente a la experiencia de ATG en escalones en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar para el rango de temperatura de 200°C a 500°C.

Otro punto a destacar al que nos hemos referido anteriormente es que usando como referencia el plano (111) de la estructura fluorita y teniendo en cuenta la superficie específica de estos materiales, se ha estimado que la reducción de la superficie del óxido supone menos del 5% del total de la reducción para CZ-MO y CZ-SO. Según esto, y atendiendo a

los grados de reducción obtenidos, que por ejemplo en el caso de la muestra Rh/CZ.SO es de un 23% a tan solo 200°C, podemos afirmar que en presencia de rodio soportado la medida de OSC máxima representa grados de reducción que están muy por encima de la mera reducción superficial. Esto también es indicativo de que la difusión de vacantes desde la superficie del óxido hasta la masa del mismo debe ser un proceso lo suficientemente rápido a baja temperatura como para que pueda ser descartado como etapa controlante en el proceso global de reducción. Por otro lado, los experimentos de RTP-EM para los óxidos CZ-MO y CZ-SO que se presentan en la figura IV-8 (apartado IV.4.1), apuntan en la misma dirección, ya que en ellas existe una coincidencia notable entre el consumo de hidrógeno y la salida de agua, no observándose retraso en la salida de agua con respecto al consumo de hidrógeno producido durante la reducción. Estos hechos también son indicios importantes que parecen indicar que, al menos a baja temperatura, no es la movilidad de vacantes en el seno del óxido mixto la etapa limitante en el proceso de reducción, sino la activación de la molécula de hidrógeno.

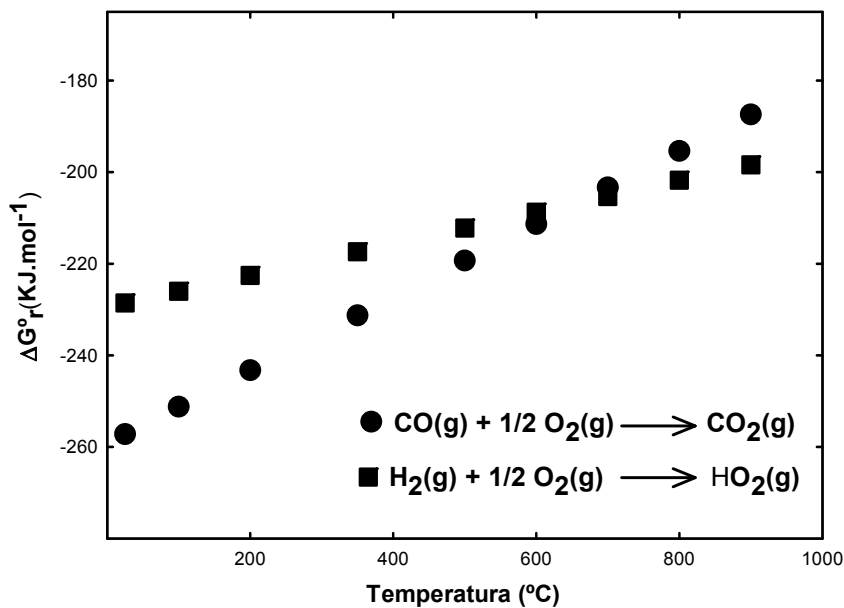
Para acumular mayor cantidad de información sobre los procesos de reducción, en el apartado IV.4.4 se ha calculado la  $E_a$  aparente para el proceso de reducción a partir de experimentos realizados a diferentes velocidades de calentamiento según el método de Ozawa [123]. El cálculo de la  $E_a$  se ha realizado para un valor de conversión o grado de reducción del 6%, elegido arbitrariamente. La energía de activación calculada en el caso de la muestra SO,  $129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , supera el triple del valor de la muestra MO,  $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cuando se soporta Rh sobre las distintas muestras, los valores de energía de activación se igualan disminuyendo de forma muy notable en el caso de la muestra SO con rodio soportado, desde los  $129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  del óxido mixto hasta valores similares al de la muestra MO con o sin metal soportado. Si bien hay que tener en cuenta que los valores

así calculados pueden no corresponder con verdaderas  $E_a$ , ya que el proceso de reducción podría alterarse progresivamente en función del grado de reducción alcanzado por la muestra y por lo tanto debemos referirnos a ellas como energías de activación aparentes, el valor de la diferencia entre los óxidos CZ-MO y CZ-SO y el hecho de que ambas se igualen al valor más bajo al soportar Rh sobre ellas son hechos lo bastante significativos como para considerarlos un argumento importante en apoyo de la tesis que proponemos y que relaciona la diferencia de reducibilidad de los distintos óxidos mixtos con las limitaciones cinéticas para la activación de la molécula de hidrógeno sobre la superficie del óxido mixto.

Para corroborar la hipótesis de la importancia de la activación de la molécula de hidrógeno en la reducibilidad de los óxidos CZ-MO y CZ-SO a baja temperatura, en el apartado IV.4.2 se realizaron experiencias de quimisorción volumétrica de hidrógeno sobre ambos óxidos. Según estas experiencias, la activación de la molécula de hidrógeno se produce de forma mucho más eficiente para el óxido CZ-MO con respecto al óxido CZ-SO. Efectivamente, en el rango de temperatura entre 100°C y 200°C, la cantidad de hidrógeno adsorbido que se ha medido es del orden de seis veces mayor en CZ-MO que en CZ-SO, lo cual podría estar relacionado con la mejor reducibilidad de CZ-MO a baja temperatura.

También se ha estudiado la reducción de estos óxidos en atmósfera de CO (véase el apartado IV.5). Como ha quedado puesto de manifiesto en la tabla IV-8, para una temperatura menor o igual a 500°C, la OSC máxima en CO es mayor que la OSC máxima en H<sub>2</sub>, sin embargo, para una temperatura mayor o igual a 700°C, ambas medidas son prácticamente coincidentes. Esta observación está en buen acuerdo con la tendencia en la  $\Delta G_r^\circ$  para la oxidación de CO e H<sub>2</sub> en función de la temperatura. Como se muestra en la figura IV-59, para una temperatura baja, inferior a unos 600°C, la capacidad reductora de CO es mayor que la de H<sub>2</sub>. Al disminuir la

temperatura, esta diferencia se va haciendo progresivamente mayor. Sin embargo, por encima de unos 700°C, el H<sub>2</sub> es ligeramente más efectivo. Si este hecho es combinado con la evolución de los parámetros termodinámicos para la reducción de los óxidos en función de su grado de reducción [188,189], se entiende la evolución, estudiada en el apartado IV.5, de la relación de la OSC máxima en CO y en H<sub>2</sub> a medida que la temperatura aumenta.



**Figura IV-59:**  $\Delta G^{\circ}$  frente a la temperatura para las reacciones de oxidación de CO y de H<sub>2</sub>.

De forma análoga a la discusión que se ha hecho con respecto a la reducción bajo H<sub>2</sub>, el valor de OSC medido en atmósfera de CO a una determinada temperatura puede estar controlado por factores cinéticos o termodinámicos. En el caso de H<sub>2</sub>, para temperatura inferior a 500°C todos los estudios que hemos llevado a cabo indican claramente que la reducción bajo atmósfera de H<sub>2</sub> esta controlada por factores cinéticos asociados a la quimisorción disociativa de hidrógeno. Los valores medidos para OSC en el

caso de CO, al menos a las temperaturas más bajas, también están controlados por factores cinéticos. Esta conclusión puede obtenerse de la observación de los diagramas obtenidos en los experimentos de análisis termogravimétrico de CO en escalones (figura IV-29), y más concretamente de la evolución de estos diagramas en la zona de régimen isoterma de cada escalón de temperatura. Por razones análogas a las expuestas anteriormente en esta discusión, en este caso tampoco parece probable que el control cinético sea debido a la movilidad de vacantes en la masa del óxido. Teniendo en cuenta que en este caso la adsorción no es disociativa como en el hidrógeno, el control cinético probablemente esté asociado a la adsorción de CO con formación de carbonatos superficiales o a la descomposición de dichos carbonatos formados.

Algunos estudios recientes acerca del mecanismo de oxidación de CO sobre los óxidos de cerio y circonio bajo condiciones dinámicas [142,185,190] han permitido a sus autores sugerir que la descomposición de los carbonatos superficiales juegan un papel importante en la cinética de reducción de los óxidos de Ce/Zr bajo atmósfera de CO. Concretamente, Trovarelli et al. han realizado experiencias de oxidación de CO alternando pulsos de CO y de O<sub>2</sub>, sugiriendo que la formación de CO<sub>2</sub> pasa a través de dos tipos de carbonatos: unos carbonatos débiles que se descomponen instantáneamente y unos carbonatos más estables. Además, según Trovarelli et.al., la intensidad de los carbonatos más estables depende de la composición del óxido y del área superficial. De este modo, si las propiedades de superficie de los óxidos CZ-MO y CZ-SO son diferentes, cabría pensar que los carbonatos formados a lo largo del proceso de reducción en CO también fueran diferentes, es decir, que la estabilidad de los carbonatos formados, si aceptamos esta premisa, sea diferente. Los carbonatos deben ser más estables para CZ-SO que para CZ-MO, ya que el pico principal de reducción en la experiencia de RTP-EM está desplazado a

mayor temperatura con respecto al óxido CZ-MO. Aun así, según las experiencias realizadas en atmósfera de CO, no se puede descartar que la etapa de adsorción de CO sea la que condicione la velocidad de la reducción.

Todos los datos hasta ahora mostrados sugieren la importancia de la quimisorción disociativa de hidrógeno en el control de la reducibilidad a baja temperatura de los óxidos mixtos objeto de estudio. La presencia de rodio soportado permite la generación de hidrógeno atómico de forma mucho más rápida desde baja temperatura, y mediante el proceso de spillover este hidrógeno puede migrar hasta quedar situado sobre el soporte, haciendo por tanto que las limitaciones de tipo cinético sean mucho menores. Según este conjunto de experiencias, para temperatura bajas, por debajo de 500°C, la quimisorción de H<sub>2</sub> es posiblemente la etapa limitante en el proceso global de reducción de este tipo de óxidos mixtos. La mejora de la reducibilidad a baja temperatura para el óxido CZ-MO con respecto al óxido CZ-SO estaría por tanto relacionada con la capacidad del óxido resultante tras los tratamientos de envejecimiento químico-térmico de activar la molécula de hidrógeno por disociación, al ser adsorbida sobre la superficie. Estos hechos ponen de manifiesto la importancia de realizar una caracterización detallada de las características de la superficie de estos materiales.

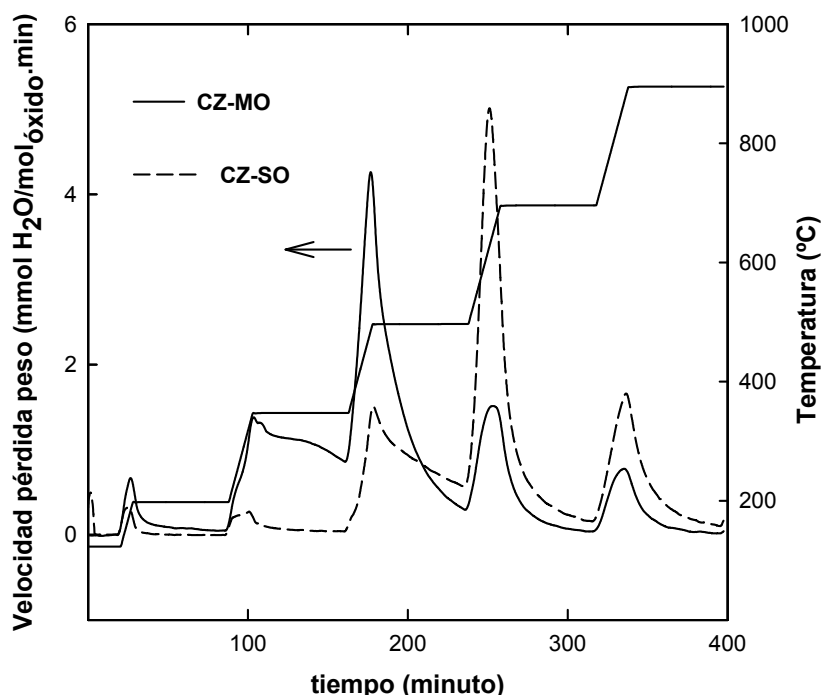
El estudio de la superficie de estos materiales se ha abordado de varias formas. Por un lado se ha realizado la quimisorción de moléculas sonda. Las moléculas sonda usadas en este trabajo han sido CO<sub>2</sub>, CO, deuterio y metanol. La quimisorción de CO<sub>2</sub> está relacionada con la cantidad total de centros básicos y en los estudios de DTP mostrados en la figura IV-35 se ha determinado que este número es ligeramente mayor en el óxido CZ-MO que en CZ-SO. Además, el óxido CZ-MO presenta también un grupo de centros básicos más fuertes. En las experiencias de IRTF de D<sub>2</sub> (apartado IV.6.2) se ha visto que la intensidad de las bandas asignables a OD es mayor para el óxido CZ-MO que para el óxido CZ-SO. Este hecho esta en

buen acuerdo con las experiencias de adsorción volumétrica de hidrógeno (apartado IV.4.2). Además, también hay diferencia en la posición en la que aparecen las bandas para ambos óxidos, indicando esto que la superficie de los óxidos CZ-MO y CZ-SO se comportan de manera diferente en cuanto a la interacción con hidrógeno. Los centros ácidos de la superficie se han estudiado mediante IRTF de CO adsorbido (apartado IV.6.2), dónde también se han visto diferencias en el comportamiento de ambos óxidos, ya que la frecuencia de la banda correspondiente a la interacción de CO con los centros ácidos esta desplazada ligeramente a mayores frecuencias para el óxido CZ-MO con respecto al CZ-SO. Finalmente, con las experiencias de IRTF de metanol (apartado IV.4.2), se ven diferencias en la intensidad relativa de las bandas correspondientes a la adsorción de los grupos metoxi para CZ-MO y CZ-SO.

Los estudios de microscopía HREM recogidos en el apartado IV.3 ponen de manifiesto que las partículas de óxido CZ-SR.MO presentan cristales de óxido con estructura catiónica ordenada y una forma externa bien definida con abundante presencia de caras  $\{111\}$ , mientras que por el contrario, CZ-SR-SO presenta un alto porcentaje de cristales con una morfología mal definida, y en las que además se ha comprobado un descenso en la extensión de las caras  $\{111\}$ .

Para ver si hay diferencias en la composición superficial de los óxidos que pudieran justificar diferencias observadas en la reducibilidad a baja temperatura se ha usado la técnica de XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X). Los resultados obtenidos mediante esta técnica parecen indicar que un tratamiento de reducción a alta temperatura produce una disminución del contenido en circonio cercano a la superficie, mientras que un tratamiento de oxidación a alta temperatura produce el efecto contrario. De esta forma, el óxido CZ-SO tiene mayor porcentaje de Zr en superficie que el óxido CZ-MO.





**Figura IV-60:** Derivada de la pérdida de peso en función del tiempo correspondiente a la experiencia de ATG en escalones, en atmósfera de  $H_2(5\%)/Ar$ , para el rango de temperatura de  $200^\circ C$  a  $950^\circ C$ .

El estudio del proceso de reducción a alta temperatura, por encima de  $500^\circ C$  sigue poniendo de manifiesto diferencias en la reducibilidad de ambos óxidos -MO y -SO. Sin embargo, no es esperable que a alta temperatura la activación de la molécula de hidrógeno sea la etapa determinante del proceso de reducción. Esta afirmación se ha corroborado mediante la comparación de la medida de OSC en este tipo de óxidos con la que presenta cada uno cuando sobre ellos hay presente rodio soportado (véase la tabla IV-3). La presencia de rodio altamente disperso no cambia la medida de OSC a alta temperatura de cada uno de estos óxidos. Por otra parte, las medidas de OSC máxima por encima de  $500^\circ C$  para los óxidos mixtos sin metal es próxima a los valores de equilibrio, tal como puede verse en la figura IV-60. Esto podría indicar que las diferencias de OSC máxima medidas para las muestras -MO y -SO a temperaturas mayores o iguales a  $700^\circ C$  (por ejemplo, a  $900^\circ C$  la OSC para CZ-MO es de un 81%, y

para CZ-SO de un 62%), podrían estar relacionada con diferencias de tipo termodinámico.

La caracterización estructural realizada sobre estos óxidos, que se presentó en el apartado IV.3 de la presente Memoria, indica que ambos óxidos, -SO y -MO, presentan ciertas diferencias estructurales. El óxido más reducible, CZ-MO, presenta una estructura correspondiente a la fase pirocloro oxidado, denominada fase  $\kappa$ , con la subred catiónica ordenada. Por el contrario, el óxido CZ-SO, no presenta esta ordenación, no mostrando evidencias de la fase pirocloro en los distintos estudios estructurales que hemos llevado a cabo. El óxido CZ-SO guarda un buen grado de semejanza con el óxido CZ, el cual no ha sufrido tratamientos térmicos a alta temperatura. A alta temperatura, los valores de OSC para CZ y CZ-SO son muy parecidos (véase la tabla IV-3. Ambos óxidos presentan, como se ha comentado, una subred catiónica desordenada y por tanto parece existir una relación entre la ordenación de la subred catiónica y los factores termodinámicos relacionados con la reducibilidad a alta temperatura de los distintos óxidos. De esta forma, se daría una transición desorden  $\rightarrow$  orden en la subred catiónica hasta llegar a la fase pirocloro bajo condiciones fuertemente reductoras. Los tratamientos de reoxidación, cuando se realizan a temperatura suficientemente alta, producirían el fenómeno opuesto, es decir una transición orden  $\rightarrow$  desorden. Esta transición en sentido inverso justificaría un empeoramiento del comportamiento redox a alta temperatura de los óxidos mixtos de cerio-circonio estudiados. Esto justificaría que a alta temperatura sigan observándose diferencias en el perfil de salida de agua para ambos óxidos, tanto en presencia como en ausencia de metal soportado, como puede constatarse en la figura IV-16.

A temperaturas suficientemente altas, por encima de 700°C, ya se ha mencionado que la OSC máxima presenta valores próximos al equilibrio. Esto indica que el proceso es lo suficientemente rápido como para que

durante el tiempo que dura el periodo isoterma de los experimentos de reducción en escalones, se llegue a un grado de reducción próximo al equilibrio termodinámico. No obstante, cuando se compara la OSC instantánea con OSC máxima, incluso a estas elevadas temperaturas de reducción se siguen encontrando diferencia en los valores (tabla IV-4). En efecto, si observamos los diagramas de ATG de dichos experimentos, figura IV-60, se observa que cuando se alcanza cada una de las temperaturas de régimen isoterma, el proceso de pérdida de peso no se detiene inmediatamente, sino que por el contrario, la muestra sigue perdiendo peso durante cierto tiempo en régimen isoterma. Es decir, por encima de 500°C, donde la disociación de la molécula de hidrógeno no es la etapa limitante, el proceso de reducción no es instantáneo y hay que mantener el óxido durante un tiempo a temperatura constante para poder alcanzar condiciones de equilibrio termodinámico.

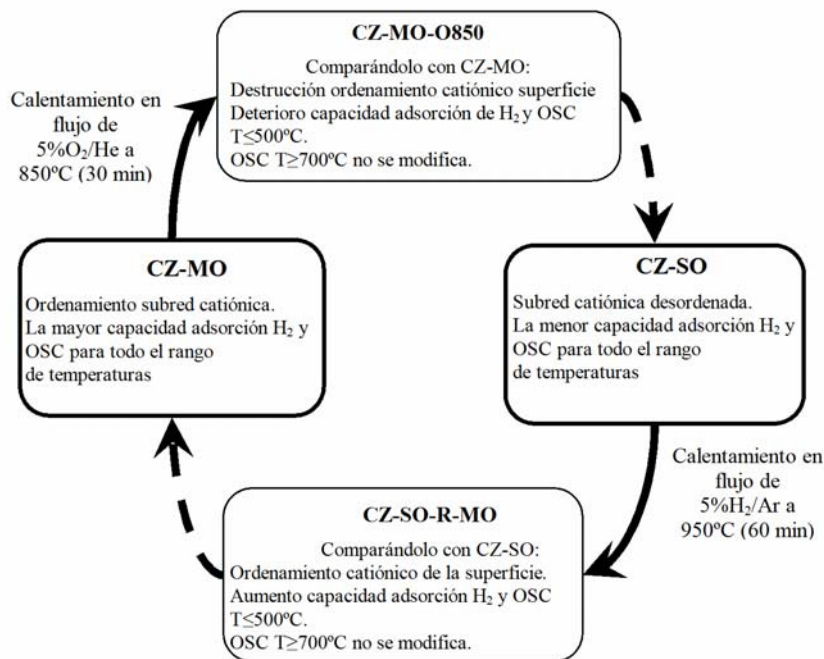
Con objeto de analizar más profundamente la relación existente entre el comportamiento redox y las características estructurales de estos materiales en esta transición orden-desorden de la subred catiónica, se prepararon tres muestras sometidas a tratamientos que serían intermedios entre los SR-MO y SR-SO. Estos tratamientos generaron las muestras que hemos denominado CZ-MO-O800, CZ-MO-O850 y CZ-SO-R-MO, las dos primeras obtenidas a partir de la -MO, la de mejor reducibilidad estudiada, y la última a partir de la -SO, la más difícilmente reducible. En el caso de las muestras que se prepararon volviendo a oxidar a temperaturas más elevadas la muestra -MO, es decir, CZ-MO-O800 y CZ-MO-O850, se observa un deterioro de la reducibilidad a baja temperatura, mientras que la reducibilidad a alta temperatura no se ve afectada, según los datos de OSC mostrados en el apartado IV.4(6). Esta observación sugiere que los tratamientos de oxidación aplicados han disminuido la capacidad de activar la molécula de hidrógeno del óxido CZ-MO, lo cual se ve corroborado con las

experiencias de adsorción volumétrica de hidrógeno que se presentan en el apartado IV.4(2). Según las imágenes HREM de las figuras IV-4 y IV-5, los óxidos CZ-MO-O800 y CZ-MO-O850 poseen cristales cuya estructura masiva corresponde a fase tipo pirocloro oxidado en ambos casos. Sin embargo, estos óxidos presentan diferencias en cuanto a las características de la superficie con respecto al óxido CZ-MO. En estos óxidos se observa un deterioro de la superficie, mostrándose una rugosidad importante en la cara externa de los nanocristales. El deterioro de la superficie se produce de forma progresiva, de manera que es mayor en la muestra oxidada a 850°C, y en paralelo, la OSC a baja temperatura (tabla IV-5) es menor que en la oxidada a 800°C. En el caso del óxido CZ-SO-R-MO, que recordemos se ha preparado a partir de la muestra más difícilmente reducible, sucede lo contrario que con los óxidos anteriores, es decir, según las experiencias de OSC, se ha producido un aumento de la reducibilidad a baja temperatura con respecto a la del óxido CZ-SO, mientras que la reducibilidad a alta temperatura se mantiene inalterada, implicando esto que la capacidad del óxido CZ-SO-R-MO de activar la molécula de hidrógeno es mayor a la del óxido CZ-SR-SO. En este caso, los experimentos de quimisorción volumétrica de hidrógeno (apartado IV.4.2) también ponen de manifiesto una mejor capacidad para quimisorber H<sub>2</sub>, lo cual está en buen acuerdo con las hipótesis que se presentan en esta Memoria de Tesis Doctoral. Los estudios realizados mediante microscopía HREM también evidencian la existencia de modificaciones superficiales, observándose en este caso una transición desde la fase desordenada a la fase ordenada, con formación de núcleos de pirocloro que se desarrollan fundamentalmente en la superficie.

Según esto, la formación o destrucción de la subred catiónica ordenada comenzaría en la superficie del óxido, lo cual justificaría que determinados tratamientos que no llegan a afectar la estructura masiva como para que sean evidentes sus efectos mediante diversas técnicas de

análisis masivo, como DRX, sin embargo puedan producir efectos muy importantes en la reducibilidad de las muestras en tanto que afecten a la estructura de la superficie, y por tanto, a la capacidad para quimisorber hidrógeno de forma disociativa.

A modo de resumen, en la figura IV-61 aparece una relación entre las propiedades nanoestructurales, la química de superficie y el comportamiento redox de los óxidos mixtos de Ce/Zr sometidos a distintos tratamientos de envejecimiento.



**Figura IV-61:** esquema del modelo propuesto para relacionar las condiciones de envejecimiento térmico, las propiedades nanoestructurales, la química de superficie y el comportamiento redox de los óxidos mixtos de Ce/Zr.

El conjunto de resultados presentados a lo largo de la presente Memoria de Tesis Doctoral nos permite plantear un modelo para explicar los cambios en la reducibilidad de los óxidos mixtos de cerio/circonio estudiados tras ser sometidos a los distintos tratamientos de envejecimiento químico-

térmico. Los efectos que produce la temperatura de reoxidación aplicada a los óxidos mixtos de Ce/Zr reducidos severamente afectan tanto a los factores cinéticos como termodinámicos que regulan el comportamiento redox de estas muestras. Al comparar las muestras obtenidas después de reoxidar a baja y alta temperatura se puede hacer una serie de interesantes consideraciones. Cuando el tratamiento de reoxidación se realiza a alta temperatura, como es el caso de la preparación del óxido -SO, la muestra obtenida presenta una peor reducibilidad. A alta temperatura, el proceso de reducción de la muestra obtenida estaría menos favorecida termodinámicamente. Por el contrario, a baja temperatura, independientemente de las diferencias termodinámicas que puedan existir entre una y otra muestra, la respuesta redox estaría gobernada fundamentalmente por factores cinéticos relacionados con una química de superficie diferente. En concreto, es la activación de la molécula de hidrógeno, la adsorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie, la que representa la etapa limitante en el proceso de reducción.

Las diferencias termodinámicas entre CZ-MO y CZ-SO se deben a que la fase resultante tras un tratamiento de reducción severo y oxidación a temperatura moderada, la fase  $\kappa$  (óxido CZ-MO), es una fase metaestable termodinámicamente. La reducción del óxido CZ-MO implica la transformación de la fase metaestable  $\kappa$  a la fase más estable en el estado reducido, la fase pirocloro. Para el óxido CZ-SO, por el contrario, el estado inicial corresponde a una muestra oxidada con una distribución ordenada de cationes cerio y circonio, siendo esta la fase más estable. Sin embargo, el estado final corresponde a un óxido reducido con una subred catiónica desordenada, siendo una situación metaestable con respecto a la fase tipo pirocloro.

Con respecto a las diferencias cinéticas observadas en la reducibilidad a baja temperatura, la fase  $\kappa$  implica la creación de una

estructura de superficie muy activa frente a la disociación del hidrógeno, lo cual constituye la etapa controlante en la reducción a baja temperatura de los óxidos mixtos de cerio/circonio.





---

## **V CONCLUSIONES**



## V

### Conclusiones

---

- 1)** En el presente Trabajo de Tesis Doctoral se ha realizado un estudio comparativo de las propiedades redox de los óxidos de Ce/Pr, Ce/Zr y Ce/Pr/Zr. Los estudios texturales muestran en todos ellos ausencia de microporosidad, mientras que los estudios estructurales indican que todos los casos presentan estructura de tipo fluorita. Solo en el caso del óxido CZ se observa una cierta segregación en dos fases fluorita con diferente composición. En el resto de los casos, no se han observado fenómenos de segregación de fases. Los estudios de estabilidad textural realizados sobre los óxidos de alta superficie específica indican que los tratamientos químico-térmicos a que se

han sometido las muestras inducen una mayor pérdida de superficie específica en Ce/Pr que en los óxidos de Ce/Zr y Ce/Pr/Zr.

- 2)** Las muestras de baja superficie apenas sufren variación en la medida de la superficie específica en el rango de los tratamientos químico-térmicos aplicados. La resistencia a la sinterización, junto con la ausencia de microporosidad y la prácticamente total ausencia de carbonatos hace a este tipo de muestras idóneas para los estudios de evolución de propiedades redox y su eventual relación con las propiedades estructurales, sin interferencia de otros factores distintos.
  
- 3)** En los óxidos que incluyen praseodimio en su composición, como es bien sabido, parte del praseodimio se encuentra en forma trivalente, en una proporción frente al tetravalente que depende de diversos factores, entre ellos, la forma de preparación y de almacenamiento. En los óxidos de cerio y otros óxidos mixtos relacionados con él, la medida del grado de reducción, y por tanto la cantidad de iones trivalentes presentes, se basa en la medida del oxígeno que pierden durante los procesos de reducción o del oxígeno que consumen hasta su total reoxidación. En los casos que nos ocupan, estos métodos, debido a la presencia de  $\text{Pr}^{3+}$  en la muestra de partida y a la imposibilidad de reoxidar totalmente las muestras, solo permiten evaluar el incremento de reducción, y no el grado de reducción total ni el porcentaje de trivalentes. No obstante, a partir de las trazas de diagramas de ATG y su comparación entre distintos óxidos, se ha realizado en el presente trabajo de Tesis una estimación del contenido inicial aproximado de  $\text{Pr}^{3+}$  en el óxido de Ce/Pr/Zr, lo que nos permite una mejor información sobre el contenido en iones  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  presentes en las muestras para cada tratamiento químico-

térmico aplicado. Por otra parte, el empleo de XPS nos ha permitido identificar  $\text{Pr}^{4+}$  junto con  $\text{Pr}^{3+}$  en la superficie de CP, mientras que en CPZ, todo el praseodimio superficial, según los resultados obtenidos mediante esta técnica, se encuentra reducido, no habiéndose observado en ningún caso presencia de  $\text{Pr}^{4+}$  en la superficie del óxido.

- 4)** Entre otras, en este trabajo se ha medido el intercambio de oxígeno con el medio en distintas condiciones de tratamientos químico-térmico mediante lo que hemos llamado OSC instantánea y también mediante la OSC máxima. Además de la información obtenida para los materiales objeto de estudio, resulta interesante la aproximación metodológica seguida para el estudio de la OSC, ya que a partir de solamente dos experimentos simples, y de la comparación de los resultados a lo largo del rango de temperatura a la que ambos experimentos se llevan a cabo, puede obtenerse una amplia cantidad de información y obtener un perfil del comportamiento de este tipo de muestras en el rango de temperatura estudiado. La información que se obtiene de esta manera no solo se refiere a la cantidad de oxígeno puesto en juego a cada temperatura, sino que además, la diferencia entre OSC máxima e instantánea proporciona también información sobre la velocidad con que el proceso de reducción se produce a cada temperatura.
- 5)** El Zr es un catión no reducible, por ello la presencia de Zr en CPZ disminuye la cantidad de cationes reducibles (62%) respecto a CP con un 100% de cationes reducibles. No obstante, bajo determinadas condiciones, especialmente a baja temperatura, el óxido mixto de Ce/Pr/Zr puede presentar propiedades redox similares e incluso mejores que el de Ce/Pr, siendo capaz, para una

temperatura menor o igual a 350°C, de poner una mayor cantidad de oxígeno en juego en atmósfera de O<sub>2</sub>(5%)/He y de H<sub>2</sub>(5%)/Ar. Especialmente destacable es la velocidad con la que se intercambia el oxígeno en el óxido mixto de Ce/Pr/Zr con respecto a Ce/Pr para una temperatura menor o igual a 700°C.

- 6)** En el rango de temperaturas habitualmente utilizado en el presente Trabajo de Tesis Doctoral, hasta 950°C, el óxido mixto de CZ no se reduce apreciablemente bajo la atmósfera oxidante usada (5% de O<sub>2</sub>/He). Un comportamiento similar presenta el óxido de cerio. Por el contrario, la incorporación de praseodimio produce óxidos más fácilmente reducibles, permitiendo que los óxidos mixtos de Ce/Pr y Ce/Pr/Zr puedan reducirse incluso en atmósfera oxidante mediante tratamientos térmicos. La comparación de CPZ con respecto a CZ indica una mejor reducibilidad del primero en cualquiera de las atmósferas estudiadas, especialmente a baja temperatura.
- 7)** El método de impregnación a humedad incipiente para la preparación de catalizadores de Rh soportado, el cual implica el empleo de disoluciones fuertemente ácidas, produce modificaciones importantes en la superficie del óxido mixto de Ce/Pr, tanto en su composición como en su textura. En los óxidos de Ce/Pr/Zr no se han observado este tipo de alteraciones.
- 8)** En el rango de temperaturas estudiado, el óxido mixto de Ce/Pr se comporta frente a la reducción en atmósfera inerte o de O<sub>2</sub>(5%)/He de forma similar con o sin Rh soportado. Por el contrario, en el caso de Rh/CPZ, el soporte es más reducible que en el óxido en ausencia del metal soportado.

- 9)** La velocidad de intercambio de oxígeno de los materiales objeto de estudio depende fuertemente de la atmósfera bajo la cual se realiza el experimento. Bajo flujo de  $O_2(5\%)/He$ , si bien se alcanzan grados de reducción pequeños, los intercambios de oxígeno con el exterior son rápidos. Por el contrario, bajo flujo de He los procesos de reducción claramente presentan limitaciones de tipo cinético. El proceso de reducción en este último caso parece estar controlado por una etapa de control difusional del  $O_2$  desde la superficie del óxido al seno del gas que fluye.
- 10)** Los tratamientos térmicos a elevada temperatura, tanto en  $O_2/He$  como en He, disminuyen la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los catalizadores Rh/CPZ y Rh/CP. En ausencia de metal soportado, el soporte CPZ también disminuye su OSC, sin embargo, estos tratamientos térmicos no parecen afectar a la capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido mixto CP.
- 11)** Para el estudio particular de las propiedades redox del óxido mixto de Ce/Zr se han preparados dos nuevos óxidos tomando como partida el óxido mixto CZ-BS. El primero de ellos, CZ-MO se ha obtenido mediante un tratamiento de oxidación severa seguido de un tratamiento de reoxidación a temperatura moderada. El segundo, CZ-SO se obtuvo mediante tratamiento de reoxidación severa seguido de una reoxidación a alta temperatura. El óxido obtenido tras reoxidación a temperatura suave resultó ser más fácilmente reducible que el óxido de partida, CZ-BS. Por el contrario, el preparado reoxidando a alta temperatura presentó una peor reducibilidad.

- 12)** Los dos óxidos preparados, CZ-MO y CZ-SO presentan diferente estructura, con la subred catiónica ordenada en el caso de CZ-MO, con estructura tipo pirocloro oxidado, también llamada fase k. Por el contrario, CZ-SO no presenta una subred catiónica ordenada y no se observa en ella, por tanto, evidencias de la fase pirocloro.
- 13)** La diferencia en la temperatura de reoxidación aplicada para obtener los óxidos CZ-SO y CZ-MO afectan tanto a los factores cinéticos como termodinámicos que regulan el comportamiento redox del óxido de cerio-circonio. CZ-MO se reduce en mayor extensión y de forma más rápida que CZ-SO, sobre todo para temperaturas de reducción  $\leq 500^{\circ}\text{C}$ .
- 14)** Para temperatura de hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , la activación de la molécula de hidrógeno parece ser la etapa limitante del proceso de reducción. El proceso, fuertemente limitado cinéticamente a baja temperatura hace que incluso las medidas de OSC máximas que se han realizado sobre los óxidos mixtos de CZ, disten mucho del valor termodinámico de equilibrio para una temperatura dada. Cuando la reducción se realiza en presencia de CO, las limitaciones cinéticas son menores que en  $\text{H}_2$
- 15)** La fase  $\kappa$  implica la creación de una estructura de superficie más activa respecto a la disociación del hidrógeno, mejorando la cinética de la reducción de la muestra -MO respecto a la -SO.
- 16)** Por debajo de  $500^{\circ}\text{C}$ , la principal limitación en el proceso de reducción es de tipo cinético y está relacionado con la etapa del proceso que implica la adsorción disociativa de hidrógeno sobre la superficie del óxido y no con la movilidad de vacantes en el seno del



óxido. La diferente reducibilidad en óxidos con diferentes historias químico-térmicas depende de la distinta facilidad para activar la molécula de hidrógeno sobre su superficie. La presencia de rodio soportado implica una mejora en la cinética de la reducción de estos óxidos mixtos, ya que la disociación de la molécula de  $H_2$  deja de ser un proceso activado, eliminando la etapa limitante del proceso. Por esta misma causa, la reducibilidad a temperaturas por debajo de  $500^\circ C$  de óxidos con distinto historial químico-térmico se igualan en presencia de rodio soportado. Mediante la adición de rodio se ha conseguido medidas de OSC de los óxidos de cerio-circonio próximas al equilibrio termodinámico para temperaturas por debajo de  $500^\circ C$  que de otra forma no son fáciles de obtener.

- 17)** Tras el tratamiento de reducción a alta temperatura, se obtiene la fase reducida más estable, que es la fase pirocloro. La reoxidación a baja temperatura produce la fase oxidada  $k$ , fase metaestable que conserva la ordenación catiónica de la fase pirocloro reducida. La reoxidación a elevada temperatura, por el contrario, implica que los cationes se desordenen. La reducción de los óxidos reducidos, desde el punto de vista termodinámico, por tanto, también tendrá diferencias, según la estabilidad relativa de la fase oxidada formada.
- 18)** Se han estudiado también una serie adicional de óxidos que fueron preparados mediante tratamientos que pudieran producir situaciones intermedias entre las de los óxidos  $-SO$  y  $-MO$ . El estudio de estos óxidos nos ha permitido llegar a la conclusión de que la formación o destrucción de la subred catiónica ordenada comienza en la superficie del óxido. Esto implica que bajo determinados tratamientos puedan producirse importantes modificaciones en la superficie, difíciles de detectar mediante técnicas de determinación

estructural que estudian la masa del sólido. Sin embargo, estas modificaciones podrían ser capaces de afectar de forma muy apreciable a los procesos de reducción, modificando la adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno, y por tanto la etapa limitante en la cinética del proceso. Este hecho da soporte a la tesis que hemos mantenido desde el principio de este trabajo en relación a la importancia de los estudios de la superficie de estos materiales y de la influencia que las modificaciones producidas en la estructura de la superficie ejercen sobre los procesos redox.

- 19)** La fuerte dependencia de los procesos de reducción con la estructura de la superficie, especialmente a baja temperatura, y las modificaciones que sobre ella inducen los tratamientos de reducción/reoxidación dependiendo de la temperatura del tratamiento aplicado, son elementos claves en la interpretación del comportamiento de estos materiales. Esta tesis, al poner de manifiesto estos fenómenos y la conexión entre ellos, supone un avance importante en la interpretación del comportamiento de los óxidos mixtos de cerio-circonio y contribuye notablemente a una mejor comprensión de la información contenida en la extensa bibliografía existente sobre las propiedades redox de este interesante tipo de materiales.

---

## **VI BIBLIOGRAFÍA**



## VI

### Bibliografía

---

- 1.- Shelef, M. y McCabe, R.W., *Catal.Today* **62** (2000) 35.
- 2.- Morss, L.R. en *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*  
*Elsevier Science*; Elsevier Science: New York, 1994; pp 239-291.
- 3.- Trovarelli, A., *Catalysis Review* **38** (1996) 439.
- 4.- Kim, G., *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.* **21** (1982) 267.
- 5.- Shelef, M., *Catalysis Reviews* **11** (1975) 1.
- 6.- Gross, G.P., Patente nº US3370914A (1968) USA.
- 7.- Gandhi, H.S., Piken, A.G., Shelef, M., y Delosh, R.G., *SAE Technical Paper Series 760201* (1976) 55.

- 8.- Trovarelli, A., *Catalysis Reviews* **38** (1996) 439.
- 9.- Usmen, R.K., McCabe, R.W., Graham, G.W., Weber, W.H., Peters, C.R., y Gandhi, H.S., SAE Technical Paper Series **922336** (1992) .
- 10.- Gonzalez-Velasco, J.R., Gutierrez-Ortiz, M.A., Marc, J.L., Botas, J.A., Gonzalez-Marcos, M.P., y Blanchard, G., *Appl.Catal.B:Environmental* **25** (2000) 19.
- 11.- Matsumoto, S., Miyoshi, N., Kanazawa, T., Kimura, M., y Ozawa, M., *Catalytic Science and Technology* **1** (1991) 335.
- 12.- Pijolat, M., Prin, M., Soustelle, M., Touret, O., y Nortier, P., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* **91** (1995) 3941.
- 13.- Fornasiero, P., Dimonte, R., Rao, G.R., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., y Graziani, M., *J.Catal.* **151** (1995) 168.
- 14.- Izu, N., Omata, T., y Otsuka-Yao-Matsuo, S., *J.Alloys Compds.* **270** (1998) 107.
- 15.- Otsuka-Yao-Matsuo, S., Omata, T., Izu, N., y Kishimoto, H., *J.Solid State Chem.* **138** (1998) 47.
- 16.- Ozawa, M., Kimura, M., y Isogai, A., *J.Alloys Compds.* **193** (1993) 73.
- 17.- Imamura, S., en *Catalysis by ceria and related materials*; Trovarelli, A., ed. Imperial College Press: London, pp 431-452 (2002).
- 18.- Sørensen, O.T., *J.Solid State Chem.* **18** (1976) 217.
- 19.- Adachi, G.y. y Imanaka, N., *Chemical Reviews* **98** (1998) 1479.
- 20.- Greenwood, N. y Earnshaw, A. *The Lanthanide Elements (Z= 58-71)*; en *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press; pp 1423-1449 (1994).
- 21.- Pattrick, G., Lingen, E.v.d., Corti, C.W., Holliday, R.J., y Thompson, D.T., *Topics in Catalysis* **30-31** (2004) 273.

- 
- 22.- Hoffman, P. *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*; MIT Press: 2001.
- 23.- Gennard, S., Cora, F., y Catlow, C.R.A., *J.Phys.Chem.B* **103** (1999) 10158.
- 24.- Pol, V.G., Palchik, O., Gedanken, A., y Felner, I., *J.Phys.Chem.B* **106** (2002) 9737.
- 25.- Faur Ghenciu, A., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6** (2002) 389.
- 26.- Utaka, T., Takeguchi, T., Kikuchi, R., y Eguchi, K., *Appl.Catal.A:General* **246** (2003) 117.
- 27.- Swartz, S.L., Seabaugh, M.M., Holt, C.T., y Dawson, W.J., *Fuel Cells Bulletin* **30** (2001) 7.
- 28.- Fu, Q., Weber, A., y Flytzani-Stephanopoulos, M., *Catal.Lett.* **77** (2001) 87.
- 29.- Wheeler, C., Jhalani, A., Klein, E.J., Tummala, S., y Schmidt, L.D., *J.Catal.* **223** (2004) 191.
- 30.- Johnson, M.F.L. y Mooi, J., *J.Catal.* **103** (1987) 502.
- 31.- Otsuka-Yao-Matsuo, S., Morikawa, H., Izu, N., y Okuda, K., *J.Japan.Inst.Metals* **59** (1995) 1237.
- 32.- Izu, N., Kishimoto, H., Omata, T., Ono, K., y Otsuka-Yao-Matsuo, S., *Science and Technology of Advanced Materials* **2** (2001) 397.
- 33.- Otsuka-Yao-Matsuo, S., Izu, N., Omata, T., y Ikeda, K., *J.Electrochem.Soc.* **145** (1998) 1406.
- 34.- Balducci, G., Fornasiero, P., Monte, R., Kaspar, J., Meriani, S., y Graziani, M., *Catal.Lett.* **33** (1995) 193.

- 35.- Fornasiero, P., Kaspar, J., y Graziani, M., *J.Catal.* **167** (1997) 576.
- 36.- Baker, R.T., Bernal, S., Blanco, G., Cordon, A.M., Pintado, J.M., Rodriguez-Izquierdo, J.M., Fally, F., y Perrichon, V., *Chem.Commun.* (1999) 149.
- 37.- Kishimoto, H., Omata, T., Otsuka-Yao-Matsuo, S., Ueda, K., Hosono, H., y Kawazoe, H., *J.Alloys Compds.* **312** (2000) 94.
- 38.- Omata, T., Kishimoto, H., Otsuka-Yao-Matsuo, S., Ohtori, N., y Umesaki, N., *J.Solid State Chem.* **147** (1999) 573.
- 39.- Fornasiero, P., Kaspar, J., y Graziani, M., *Appl.Catal.B:Environmental* **22** (1999) L11.
- 40.- Fornasiero, P., Montini, T., Graziani, M., Kaspar, J., Hungría, A.B., Martínez-Arias, A., y Conesa, J.C., *Phys.Chem.Chem.Phys.* **4** (2002) 149.
- 41.- Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergo, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., y Graziani, M., *J.Catal.* **164** (1996) 173.
- 42.- Kaspar, J., Fornasiero, P., y Graziani, M., *Catal.Today* **50** (1999) 285.
- 43.- Di Monte, R. y Kaspar, J., *Topics in Catalysis* **28** (2004) 47.
- 44.- Di Monte, R. y Kaspar, J., *Catal.Today* **100** (2005) 27.
- 45.- Sasaki, T., Ukyo, Y., Kuroda, K., Arai, S., y Saka, H., *J.Electron Microsc.* **52** (2003) 309.
- 46.- Sasaki, T., Ukyo, Y., Suda, A., Sugiura, M., Kuroda, K., Arai, S., y Saka, H., *J.Ceram.Soc.Japan* **111** (2003) 382.
- 47.- Sasaki, T., Ukyo, Y., Kuroda, K., Arai, S., Muto, S., y Saka, H., *J.Ceram.Soc.Japan* **112** (2004) 440.



- 
- 48.- Suda, A., Ukyo, Y., Yamamura, K., Sobukawa, H., Sasaki, T., Nagai, Y. ,  
Tanabe, T., y Sugiura, M., *J.Ceram.Soc.Japan* **112** (2004) 586.
- 49.- Montini, T., Bañares, M.A., Hickey, N., Di Monte, R., Fornasiero, P.,  
Kaspar, J., y Graziani, M., *Phys.Chem.Chem.Phys.* **6** (2004) 1.
- 50.- Montini, T., Hickey, N., Fornasiero, P., Graziani, M., Bañares, M.A.,  
Martínez-Huerta, M.V., Alessandri, I., y Depero, L.E., *Chem.Mater.* **17**  
(2005) 1157.
- 51.- Alessandri, I., Bañares, M.A., Depero, L.E., Ferroni, M., Fornasiero, P.,  
Gennari, F.C., Hickey, N., Martínez-Huerta, M.V., y Montini, T., *Topics in  
Catalysis* **41** (2006) 35.
- 52.- Masui, T., Ozaki, T., Machida, K.i., y Adachi, G.y., *J.Alloys Compds.* **292**  
(1999) L8.
- 53.- Ozaki, T., Masui, T., Machida, K.i., Adachi, G., Sakata, T., y Mori, H.,  
*Chem.Mater.* **12** (2000) 643.
- 54.- Mamontov, E., Egami, T., Brezny, R., Koranne, M., y Tyagi, S.,  
*J.Phys.Chem.B* **104** (2000) 11110.
- 55.- Mamontov, E., Brezny, R., Koranne, M., y Egami, T., *J.Phys.Chem.B* **107**  
(2003) 13007.
- 56.- Wang, R., Crozier, P.A., Sharma, R., y Adams, J.B., *J.Phys.Chem.B* **110**  
(2006) 18278.
- 57.- Nagai, Y., Yamamoto, T., Tanaka, T., Yoshida, S., Nonaka, T., Okamoto,  
T., Suda, A., y Sugiura, M., *Catal.Today* **74** (2002) 225.
- 58.- Nagai, Y., Yamamoto, T., Tanaka, T., Yoshida, S., Nonaka, T., Okamoto,  
T., Suda, A., y Sugiura, M., *Topics in Catalysis* **47** (2008) 137.

- 59.- Vidal, H., Bernal, S., Kaspar, J., Pijolat, M., Perrichon, V., Blanco, G., Pintado, J.M., Baker, R.T., Colon, G., y Fally, F., *Catal.Today* **54** (1999) 93.
- 60.- Fally, F., Perrichon, V., Vidal, H., Kaspar, J., Blanco, G., Pintado, J.M., Bernal, S., Colon, G., Daturi, M., y Lavalley, J.C., *Catal.Today* **59** (2000) 373.
- 61.- Vidal, H., Kaspar, J., Pijolat, M., Colon, G., Bernal, S., Cordon, A., Perrichon, V., y Fally, F., *Appl.Catal.B:Environmental* **27** (2000) 49.
- 62.- Vidal, H., Kaspar, J., Pijolat, M., Colon, G., Bernal, S., Cordon, A., Perrichon, V., y Fally, F., *Appl.Catal.B:Environmental* **30** (2001) 75.
- 63.- Bernal, S., Blanco, G., Calvino, J.J., Gatica, J.M., Pérez-Omil, J.A., y Pintado, J.M., *Topics in Catalysis* **28** (2004) 32.
- 64.- Overbury, S.H. y Mullins, D.R.; en *Catalysis by ceria and related materials*; Trovarelli, A., ed. Imperial College Press: London; pp 311-341 (2002).
- 65.- Henrich, V.E. y Cox, P.A. *The Surface Science of Metal Oxides*; New York, 1994.
- 66.- Campbell, C.T., *Surf.Sci.Reports* **27** (1997) 1.
- 67.- Henry, C.R., *Surf.Sci.Reports* **31** (1998) 231.
- 68.- Holgado, J.P., Alvarez, R., y Munuera, G., *Appl.Surf.Sci.* **161** (2000) 301.
- 69.- Lööf, P., Kasemo, B., Andersson, S., y Frestad, A., *J.Catal.* **130** (1991) 181.
- 70.- Harrison, B., Diwell, A.F., y Hallet, C., *Platinum Metals Rev.* **32** (1988) 73.

- 
- 71.- Shido, T. y Iwasawa, Y., J.Catal. **136** (1992) 493.
- 72.- Shido, T. y Iwasawa, Y., J.Catal. **141** (1993) 71.
- 73.- Oh, S.H. y Eickel, C.C., J.Catal. **112** (1988) 543.
- 74.- Oh, S.H., J.Catal. **124** (1990) 477.
- 75.- Yao, H.C. y Yao, Y.F.Y., J.Catal. **86** (1984) 254.
- 76.- Su, E.C., Montreuil, C.N., y Rothschild, W.G., Appl.Catal. **17** (1985) 75.
- 77.- Cocco, A., Powder Metal Int. **22** (1990) 25.
- 78.- Hong Kim, K., Ho Jun, J., y Shi Choi, J., Journal of Physics and Chemistry of Solids **46** (1985) 1173.
- 79.- Giordano, N., Antonucci, V., Bart, J.C.J., y Maggiore, R., Z.Anorg.Allg.Chem. **484** (1982) 195.
- 80.- Perrichon, V., Laachir, A., Bergeret, G., Frety, R., Tournayan, L., y Touret, O., J.Chem.Soc., Faraday Trans. **90** (1994) 773.
- 81.- Cifredo, G.A., Tesis Doctoral. *Universidad de Cádiz* (1992) .
- 82.- Logan, A.D. y Shelef, M., J.Mater.Res. **9** (1994) 468.
- 83.- Sinev, M.Y., Graham, G.W., Haack, L.P., y Shelef, M., J.Mater.Res. **11** (1996) 1960.
- 84.- Kang, Z.C. y Eyring, L., J.Solid State Chem. **155** (2000) 129.
- 85.- Sadykov, V.A., Frolova, Y.V., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., Muzykantov, V.S., Rogov, V.A., Moroz, E.M., Zyuzin, D.A., Ivanov, V.P., Borchert, H., Paukshtis, E.A., Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Neophytides, S., Kemnitz, E., y Scheurell, K., React.Kinet.Catal.Lett. **86** (2005) 21.

- 86.- Sadykov, V.A., Frolova, Y.V., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., y Neophytides, S., *React.Kinet.Catal.Lett.* **86** (2005) 29.
- 87.- Malecka, M.A., Kepinski, L., y Mista, W., *Appl.Catal.B:Environmental* **74** (2007) 290.
- 88.- Chun, W., Graham, G.W., Lupescu, J.A., McCabe, R.W., Koranne, M.M., y Brezny, R., *Catal.Lett.* **106** (2006) 95.
- 89.- Narula, C.K., Haack, L.P., Chun, W., Jen, H.-W., y Graham, G.W., *J.Phys.Chem.B* **103** (1999) 3634.
- 90.- Luo, M.F., Yan, Z.L., y Jin, L.Y., *J.Molec.Catal.A: Chemical* **260** (2006) 157.
- 91.- Borchert, H., Frolova, Y.V., Kaichev, V.V., Prosvirin, I.P., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., Zaikovskii, V.I., Moroz, E.M., Trukhan, S.N., Ivanov, V.P., Paukshtis, E.A., Bukhtiyarov, V.I., y Sadykov, V.A., *J.Phys.Chem.B* **109** (2005) 5728.
- 92.- Bernal, S., Blanco, G., Cauqui, M.A., Martin, A., Pintado, J.M., Galtayries, A., y Sporcken, R., *Surf.Interf.Anal.* **30** (2000) 85.
- 93.- Rajendran, M., Mallick, K.K., y Bhattacharya, A.K., *J.Mater.Sci.* **33** (1998) 5001.
- 94.- Imamura, S., Tadani, J.i., Saito, Y., Okamoto, Y., Jindai, H., y Kaito, C., *Appl.Catal.A:General* **201** (2000) 121.
- 95.- Kang, Z.C., *J.Alloys Compds.* **408-412** (2006) 1103.
- 96.- Bondioli, F., Ferrari, A.M., Lusvarghi, L., Manfredini, T., Nannarone, S., Pasquali, L., y Selvaggi, G., *J.Mater.Chem.* **15** (2005) 1061.
- 97.- Mikulova, J., Rossignol, S., Gerard, F., Mesnard, D., Kappenstein, C., y Duprez, D., *J.Solid State Chem.* **179** (2006) 2511.

- 
- 98.- Wang, W., Lin, P., Fu, Y., y Cao, G., *Catal.Lett.* **82** (2002) 19.
- 99.- *J.Mater.Chem.* **11** (2001) 2587.
- 100.- Colón, G., Pijolat, M., Valdivieso, F., Vidal, H., Kaspar, J., Finocchio, E., Daturi, M., Binet, C., Lavalley, J.-C., Baker, R.T., y Bernal, S., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* **94** (1998) 3717.
- 101.- Vidmar, P., Fornasiero, P., Kaspar, J., Gubitosa, G., y Graziani, M., *J.Catal.* **171** (1997) 160.
- 102.- Markaryan, G.L., Ikryannikova, L.N., Muravieva, G.P., Turakulova, A.O., Kostyuk, B.G., Lunina, E.V., Lunin, V.V., Zhilinskaya, E., y Aboukais, A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151** (1999) 435.
- 103.- Si, R., Zhang, Y.-W., Wang, L.-M., Li, S.-J., Lin, B.-X., Chu, W.-S., Wu, Z.-Y., y Yan, C.-H., *J.Phys.Chem.C* **111** (2007) 787.
- 104.- Wu, X., Wu, X., Liang, Q., Fan, J., Weng, D., Xie, Z., y Wei, S., *Solid State Sciences* **9** (2007) 636.
- 105.- Imamura, S., Hamada, R., Saito, Y., Hashimoto, K., y Jindai, H., *J.Molec.Catal.A: Chemical* **139** (1999) 55.
- 106.- Bernal, S., Calvino, J.J., Cifredo, G.A., Gatica, J.M., Pérez-Omil, J.A., y Pintado, J.M., *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **89** (1993) 3499.
- 107.- Paal,Z.; Menon,P.G. eds. *Hydrogen Effects in Catalysis. Fundamental and Practice Applications*; Marcel Dekker: New York, 1988.
- 108.- Perrichon, V., Retailleau, L., Bazin, P., Daturi, M., y Lavalley, J.-C., *Appl.Catal.A:General* **260** (2004) 1.
- 109.- Bernal, S., Calvino, J.J., Cifredo, G.A., Gatica, J.M., Pérez-Omil, J.A., y Pintado, J.M., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* **89** (1993) 3499.

- 110.- Fierro, J.L.G., Soria, J., Sanz, J., y Rojo, J.M., *J.Solid State Chem.* **66** (1987) 154.
- 111.- Bernal, S., Calvino, J.J., Cifredo, G.A., Rodriguez-Izquierdo, J.M., Perrichon, V., y Laachir, A., *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1992) 460.
- 112.- Bernal, S., Calving, J.J., Cifredo, G.A., Rodriguez-Izquierdo, J.M., Perrichon, V., y Laachir, A., *J.Catal.* **137** (1992) 1.
- 113.- Bernal, S., Botana, J., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Cifredo, G.A., Jobacho, A., Pintado, J.M., y Rodriguez-Izquierdo, J.M., *J.Phys.Chem.* **97** (1993) 4118.
- 114.- Gatica, J.M., Baker, R.T., Fornasiero, P., Bernal, S., Blanco, G., y Kaspar, J., *J.Phys.Chem.B* **104** (2000) 4667.
- 115.- Gatica, J.M., Baker, R.T., Fornasiero, P., Bernal, S., y Kaspar, J., *J.Phys.Chem.B* **105** (2001) 1191.
- 116.- Fornasiero, P., Kaspar, J., Montini, T., Graziani, M., Dal Santo, V., Psaro, R., y Recchia, S., *J.Molec.Catal.A: Chemical* **204-205** (2003) 683.
- 117.- Webb, P.A. y Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instrument Corporation: Norcross, USA, 1997.
- 118.- Crucq, A., Degols, L., Frennet, A., y Lienard, G., *Catal.Today* **5** (1989) 223.
- 119.- Miki, T., Ogawa, T., Haneda, M., Kakuta, N., Ueno, A., Tateishi, S., Matsuura, S., y Sato, M., *J.Phys.Chem.* **94** (1990) 6464.
- 120.- Cho, B.K., *J.Catal.* **131** (1991) 74.
- 121.- Engler, B., Koberstein, E., y Schubert, P., *Appl.Catal.* **48** (1989) 71.
- 122.- Trovarelli, A., Zamar, F., Llorca, J., Leitenburg, C., Dolcetti, G., y Kiss, J.T., *J.Catal.* **169** (1997) 490.

- 
- 123.- Ozawa, T., Bull.Chem.Soc.Jpn. **38** (1965) 1881.
- 124.- Rodríguez-Luque, M.P., Hernandez, J.C., Yeste, M.P., Bernal, S., Cauqui, M.A., Pintado, J.M., Perez-Omil, J.A., Stephan, O., Calvino, J.J., y Trasobares, S., J.Phys.Chem.C **112** (2008) 5900.
- 125.- Romeo, M., Bak, K., El Fallah, J., Le Normand, F., y Hilaire, L., Surf.Interf.Anal. **20** (1993) 508.
- 126.- Bianconi, A., Kotani, A., Okada, K., Giorgi, R., Gargano, A., Marcelli, A., y Miyahara, T., Phys.Rev.B **38** (2008) 3433.
- 127.- López-Cartes, C., Bernal, S., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Blanco, G., Pérez-Omil, J.A., Pintado, J.M., Helveg, S., y Hansen, P.L., Chem.Comm. (2003) 644.
- 128.- Soria, J., Martínez-Arias, A., Fierro, J.L.G., y Conesa, J.C., Vacuum **46** (1995) 1201.
- 129.- Cumpson, P.J. y Seach, M.P., Surf.Interf.Anal. **25** (1997) 430.
- 130.- Rossignol, S., Descorme, C., Kappenstein, C., y Duprez, D., J.Mater.Chem. **11** (2001) 2587.
- 131.- Gasgnier, M., Albert, L., Derouet, J., Beaury, L., Maestro, P., Chopin, T., y Caro, P., J.Solid State Chem. **112** (1994) 367.
- 132.- Gasgnier, M., Derouet, J., Albert, L., Beaury, L., Caro, P., y Deschamps, M., J.Solid State Chem. **107** (1993) 179.
- 133.- Markaryan, G.L., Ikryannikova, L.N., Muravieva, G.P., Turakulova, A.O., Kostyuk, B.G., Lunina, E.V., Lunin, V.V., Zhilinskaya, E., y Aboukais, A., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **151** (1999) 435.
- 134.- Yashima, M., Sasaki, T., y Kakihana, M., Acta Crystall. **B50** (1994) 663.

- 135.- Yashima, M., Ishizawa, N., y Yoshimura, M., *J.Am.Ceram.Soc.* **76** (1993) 649.
- 136.- Yashima, M., Ishizawa, N., y Yoshimura, M., *J.Am.Ceram.Soc.* **76** (1993) 641.
- 137.- Yeste, M.P., Hernández, J.C., Bernal, S., Blanco, G., Calvino, J.J., Pérez-Omil, J.A., y Pintado, J.M., *Chem.Mater.* **18** (2006) 2750.
- 138.- He, H., Dai, H.X., y Au, C.T., *Catal.Today* **90** (2004) 245.
- 139.- Rossignol, S., Gérard, F., Mesnard, D., Kappenstein, C., y Duprez, D., *J.Mater.Chem.* **13** (2003) 3017.
- 140.- Norman, A., Perrichon, V., Bensaddik, A., Lemaux, S., Bitter, H., y Koningsberger, D., *Topics in Catalysis* **16-17** (2001) 363.
- 141.- Hickey, N., Fornasiero, P., Kaspar, J., Gatica, J.M., y Bernal, S., *J.Catal.* **200** (2001) 181.
- 142.- Boaro, M., Giordano, F., Recchia, S., Santo, V.D., Giona, M., y Trovarelli, A., *Appl.Catal.B:Environmental* **52** (2004) 225.
- 143.- Aneggi, E., Boaro, M., Leitenburg, C.d., Dolcetti, G., y Trovarelli, A., *Catal.Today* **112** (2006) 94.
- 144.- Gysling, H.J., Monnier, J.R., y Apai, G., *J.Catal.* **103** (1987) 407.
- 145.- Berko, A., Ulrych, I., y Prince, K.C., *J.Phys.Chem.B* **102** (1998) 3379.
- 146.- Minati, L., Speranza, G., Calliari, L., Micheli, V., Baranov, A., y Fanchenko, S., *J.Phys.Chem.A* **112** (2008) 7856.
- 147.- Nefedov, V.I., Firsov, M.N., y Shaplygin, I.S., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **26** (1982) 65.
- 148.- Johnson, M.F.L. y Mooi, J., *J.Catal.* **103** (1987) 502.
- 149.- Yao, H.C., Sieg, M., y Plummer, J., *J.Catal.* **59** (1979) 365.



- 
- 150.- Bernal, S., Blanco, G., Gatica, J.M., Perez-Omil, J.A., y Pintado, J.M., Bol.Soc.Esp.Cerám.Vidrio **36** (1997) 353.
- 151.- Belyaev, V.D., Politova, T.I., Mar'ina, O.A., y Sobyenin, V.A., Appl.Catal.A:General **133** (1995) 47.
- 152.- Small, T., Gómez, J.P., y Fierro, J.L.G., Appl.Catal.A:General **144** (1996) 7.
- 153.- Bodke, A.S., Bharadwaj, S.S., y Schmidt, L.D., J.Catal. **179** (1998) 138.
- 154.- Takeguchi, T., Furukawa, S.N., y Inoue, M., J.Catal. **202** (2001) 14.
- 155.- González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, M.A., Marc, J.L., Botas, J.A., González-Marcos, M.P., y Blanchard, G., Appl.Catal.B:Environmental **25** (2000) 19.
- 156.- Chiou, B.-S., J.Am.Ceram.Soc. **73** (1990) 866.
- 157.- Kim, D.-J. y Jung, H.-J., J.Am.Ceram.Soc. **76** (1993) 2106.
- 158.- Vlaic, G., Fornasiero, P., Geremia, S., Kaspar, J., y Graziani, M., J.Catal. **168** (1997) 386.
- 159.- Yao, M.H., Baird, R.J., Kunz, F.W., y Hoost, T.E., J.Catal. **166** (1997) 67.
- 160.- Balducci, G., Kaspar, J., Fornasiero, P., Graziani, M., Islam, M.S., y Gale, J.D., J.Phys.Chem.B **101** (1997) 1750.
- 161.- Hori, C.E., Permana, H., Ng, K.Y.S., Brenner, A., More, K., Rahmoeller, K.M., y Belton, D., Appl.Catal.B:Environmental **16** (1998) 105.
- 162.- Vlaic, G., Di Monte, R., Fornasiero, P., Fonda, E., Kaspar, J., y Graziani, M., J.Catal. **182** (1999) 378.
- 163.- Thomson, J.B., Armstrong, A.R., y Bruce, P.G., J.Am.Chem.Soc. **118** (1996) 11129.

- 164.- Izu, N., Kishimoto, H., Omata, T., Yao, T., y Otsuka-Yao-Matsuo, S.,  
Science and Technology of Advanced Materials **2** (2001) 443.
- 165.- Aneggi, E., Boaro, M., Leitenburg, C.d., Dolcetti, G., y Trovarelli, A.,  
J.Alloys Compds. **408-412** (2006) 1096.
- 166.- Mondelli, C., Santo, V.D., Trovarelli, A., Boaro, M., Fusi, A., Psaro, R., y  
Recchia, S., Catal.Today **113** (2006) 81.
- 167.- Binet, C., Daturi, M., y Lavalley, J.C., Catal.Today **50** (1999) 207.
- 168.- Daturi, M., Finocchio, E., Binet, C., Lavalley, J.C., Fally, F., y Perrichon,  
V., J.Phys.Chem.B **103** (1999) 4884.
- 169.- Gatica, J.M., Fornasiero, P., Kaspar, J., Lesage, T., Aiello, S., y Daturi,  
M., Phys.Chem.Chem.Phys. **4** (2002) 381.
- 170.- Binet, C., Badri, A., y Lavalley, J.C., J.Phys.Chem. **98** (1994) 6392.
- 171.- Gennari, F.C., Montini, T., Hickey, N., Fornasiero, P., y Graziani, M.,  
Appl.Surf.Sci. **252** (2006) 8456.
- 172.- Laachir, A., Perrichon, V., Badri, A., Lamotte, J., Catherine, E., Lavalley,  
J.-C., El Fallah, J., Hilaire, L., Le Normand, F., Quéméré, E., Noël  
Sauvion, G., y Touret, O., J.Chem.Soc., Faraday Trans. **87** (1991) 1601.
- 173.- Finocchio, E., Daturi, M., Binet, C., Lavalley, J.C., y Blanchard, G.,  
Catal.Today **52** (1999) 53.
- 174.- Binet, C. y Daturi, M., Catal.Today **70** (2001) 155.
- 175.- Daturi, M., Finocchio, E., Binet, C., Lavalley, J.C., Fally, F., Perrichon, V.,  
Vidal, H., Hickey, N. , y Kaspar, J., J.Phys.Chem.B **104** (2000) 9186.
- 176.- Daturi, M., Binet, C., Lavalley, J.-C., Galtayries, A., y Sporken, R.,  
Phys.Chem.Chem.Phys. **1** (1999) 5717.

- 177.- Daturi, M., Binet, C., Lavalley, J.C., y Blanchard, G., *Surf.Interf.Anal.* **30** (2000) 273.
- 178.- Brongersma, H.H., Draxler, M., de Ridder, M., y Bauer, P., *Surf.Sci.Reports* **62** (2007) 63.
- 179.- Niehus, H., Heiland, W., y Taglauer, E., *Surf.Sci.Reports* **17** (1993) 213.
- 180.- Mikhailov, S.N., Elfrink, R.J.M., Jacobs, J.-P., van den Oetelaar, L.C.A., Scanlon, P.J., y Brongersma, H.H., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **93** (1994) 149.
- 181.- Brongersma, H.H., Carrere-Fontaine, M., Cortenraad, R., Denier van der Gon, A.W., Scanlon, P.J., Spolveri, I., Cortigiani, B., Bardi, U., Taglauer, E., Reiter, S., Labich, S., Bertrand, P., Houssiau, L., Speller, S., Parascandola, S., <sup>nl3</sup>-Lachnitt, H., y Heiland, W., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **142** (1998) 377.
- 182.- Perez Omil, J.A., Bernal, S., Calvino, J.J., Hernández, J.C., Mira, C., Rodríguez-Luque, M.P., Erni, R., y Browning, N.D., *Chem.Mater.* **17** (2005) 4282.
- 183.- Colon, G., Valdivieso, F., Pijolat, M., Baker, R.T., Calvino, J.J., y Bernal, S., *Catal.Today* **50** (1999) 271.
- 184.- Fornasiero, P., Balducci, G., Kaspar, J., Meriani, S., Di Monte, R., y Graziani, M., *Catal.Today* **29** (1996) 47.
- 185.- Boaro, M., Vicario, M., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., y Trovarelli, A., *Catal.Today* **77** (2003) 407.
- 186.- Trovarelli, A. ed. *Catalysis by ceria and related materials*; Imperial College Press: London, 2002.

- 187.- Hickey, N., Fornasiero, P., Kaspar, J., Graziani, M., Blanco, G., y Bernal, S., Chem.Comm. (2000) 357.
- 188.- Shah, P.R., Kim, T., Zhou, G., Fornasiero, P., y Gorte, R.J., Chem.Mater. **18** (2006) 5363.
- 189.- Zhou, G., Shah, P.R., Kim, T., Fornasiero, P., y Gorte, R.J., Catal.Today **123** (2007) 86.
- 190.- Boaro, M., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., y Trovarelli, A., J.Catal. **193** (2000) 338.