

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada



**Estudio de las interacciones superficiales
de H₂, O₂ y CO con catalizadores de Au
soportado, aplicado a la oxidación de CO
(PROX)**

Memoria presentada por Beatriz Martínez Corbella
para optar al título de Doctora

Director: Dr. José María Guil Pinto

Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC

2010

El presente trabajo se ha desarrollado en el Departamento de Química Física de Interfases y Electroquímica (IFE), perteneciente al Instituto de Química Física “Rocasolano” (CSIC). También se incluyen los resultados obtenidos en las dos estancias breves realizadas en el Departamento de Ingeniería Química, grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TSA) de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU) y los obtenidos en el Departamento de Química Inorgánica, grupo de Química de Sólidos y Catálisis de la Universidad de Cádiz (UCA). Ha sido financiado a través de los proyectos del Ministerio de Educación y Ciencia ENE2004-06861 y ENE2007-57975.

El Dr. José María Guil Pinto, como **Director de la Tesis Doctoral** "*Estudio de las interacciones superficiales de H₂, O₂ y CO con catalizadores de Au soportado aplicado a la oxidación de CO (PROX)*" realizada en el Departamento de Química Física de Interfases y Electroquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano", CSIC, por la Doctoranda Beatriz Martínez Corbella, autoriza la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que, a su juicio, reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Madrid, 17 de diciembre de 2009

El Director de la Tesis



Fdo. José María Guil Pinto

El Dr. José Antonio Casas de Pedro, como **Tutor de la mencionada Tesis Doctoral**, ratifica esta decisión dado que, a su juicio, la tesis reúne los requisitos de originalidad, calidad y rigor científico necesarios para ser presentada a trámite en el Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid.

Madrid, 18 de diciembre de 2009

El Tutor de la Tesis



Fdo. José Antonio Casas De Pedro

A mis padres

Agradecimientos

Durante el tiempo en el que se ha desarrollado este trabajo, han sido muchas las personas que me han ofrecido su tiempo, su dedicación y su apoyo de manera incondicional. Estas líneas van dedicadas a ellos, ya que sin ellos, hubiera sido imposible.

Inicialmente dar las gracias al Dr. José María Guil Pinto por la dirección de la tesis, por su dedicación y esfuerzo durante el desarrollo de la misma.

Al resto de los miembros del grupo: a la Dra. Josefa Herrero, por echarme un cable en determinados momentos y compartir conmigo el material de laboratorio; al doctor José Antonio Perdigón Melón por compartir su espacio, su tiempo y sus experiencias, y a la Dra. Sheima Jatib Khatib, que aunque ya nos conocíamos de antes, ha sido todo un privilegio tenerla conmigo en el último periodo de la tesis. También a todos los que pasaron por el laboratorio: M^a Vega, Olga, Ana y Juan Carlos.

Toda la parte experimental realizada en el instituto no hubiera sido posible sin la colaboración de Nicomedes San Román, soplador de vidrio del Instituto. Gracias por tu grado de disponibilidad y por estar ahí en horas “intempestivas”, sobre todo en el último periodo experimental. Agradecer, también, a la Dra. Margarita Menéndez Fernández y a todo su grupo, el uso de la balanza analítica y el apoyo recibido.

Al director del Instituto, Enrique Lomba, por permitirme el uso de las instalaciones del Instituto donde se han llevado a cabo una gran parte de las medidas experimentales y donde he permanecido mucho tiempo.

Al Dr. Miguel Ángel Gutiérrez-Ortiz y a la Dra. M. Pilar González-Marcos, por permitirme hacer una estancia breve en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco (Leioa), y en especial, al Dr. José Luis Ayastuy, y Anita Gurbani, por enseñarme la Ingeniería Química desde otro punto de vista, por su tiempo y por su ayuda. Al resto de las personas del grupo: Unai, Noemí, Manu, Beñat, José Ignacio, Rubén, Bea y a todos los proyectistas con los que coincidí durante el transcurso de mi estancia. Gracias por hacerme sentir, una más, entre vosotros. Mila esker.

De la misma manera, expresar mi gratitud al Dr. Serafín Bernal, responsable del grupo de Sólidos y Catálisis del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz, por su interés y por sus enseñanzas durante mi estancia allí. Gracias por permitirme el uso de todos los equipos y materiales del laboratorio. A los “tres magníficos”: Eloy, José Mari y Zhouair por tratarme con tanto cariño, por ser tan divertidos y por prestarme sus equipos. Al Dr. José Juan Calvino por permitirme el uso del Microscopio de Transmisión de la Universidad de Cádiz y a Juan José Delgado por ser “mis manos”. De igual forma agradecer a todo el grupo de Microscopía Electrónica, en especial a Ana Belén, Japo, Juan José, Susana, Juan Carlos, Juan de Dios, Esther, Miguel, César, gracias por estar ahí, por su sonrisa y por todo el apoyo recibido. A Mari, a Esther y a otras personas del departamento, además, por tratarme tan bien.

A Don José Antonio Casas de Pedro, mi enlace con la Universidad Autónoma, por sus piropos, sus ánimos y en muchas ocasiones, por sus sabios consejos. Muchas gracias.

A las chicas de la planta, Noemí, Laura, Cristina, Silvia, Lara, Rosa, y a las que se fueron, Gema, Maru, Amaia y Marta, por todos los momentos vividos en el instituto, por vuestra compañía y apoyo día a día.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por mis principios en la comunidad científica. Fueron muchas personas las que me dieron su apoyo durante ese periodo de tiempo. Para todos ellos, mi agradecimiento. En especial a Ana Iglesias, Ana Belén, Ana Bahamonde, Lola, Juan, Cris, Peter, Miren, Arantza, Sheima, Paco Eras, Gofuen y muchos otros que pasaron por allí. A partir de ahí se creó un gran vínculo que espero que jamás se pierda. Mil gracias a todos.

A mis maris: Cris, Helen, Mjo, Tere, Eva, Esther y Viki. Por todas nuestras vivencias juntas, que afortunadamente han sido muchas; por considerarme vuestra Paqui particular, y sobre todo, porque siempre habéis estado conmigo. Os quiero un montón. Gracias por ser como sois.

A Ana, Isa, Susana, Ruth, Gracia, Tito, Hugo, Ángel, Elena, José, Silvia y Espe. Entre muchas cosas, gracias por esos paisajes cabogateros (gracias Minu por enseñarnos delfines en los paseos en barquito), por Lucky Lucke y los hermanos Dalton, por el antihalloween....por muchas cosas que hemos compartido y que me han enriquecido aún más. Os quiero.

A Miren, Patas, la cuadrilla maravilla, Iker, Belen, Manolo, Otxoa, Mayte, Groli, Chisto, Txurri, Gato, Rulo y la familia de Miren, sus aitas, Karmen y Bixente y su hermana Mayte. Mil gracias por hacerme sentir tan bien en Vitoria. Siempre volveré. Eskertuta izango nauzula hitz ematen dizut !.

A Ana y a Miguel, mis heavies favoritos. Que sean muchas más veces. Queda pendiente una cita en el Excalibur, que no se os olvide.

A Gemita, por estar siempre conmigo, en los mejores y peores momentos. Nos vemos en Argentina ¿no?.

A mis compañeros de Navales, porque aunque han pasado muchos años, aún siguen ahí, especialmente a Boli, por prestarme su casa durante 4 años, y a Alejandro, por su “veneno del teatro”. No me puedo olvidar de Juan, David, Carlitos, Maribel, Lourdes, Javi, Pollo, Juanjo, y José Luis.

A Macarena, Jorge, Candela y Angelito, por enseñarme su mundo en una isla maravillosa y estupenda como es Formentera.

A mis compis de danza oriental, Macu, Bea, Elena, la otra Bea y Mimi. Por enseñarme a tener algo de “ritmo” y coordinación. Gracias guapas!!

A “Espacio Acción” y a toda la gente de allí, por enseñarme que el equilibrio siempre empieza por los pies.

A todos los peregrinos que conocí durante mis cinco caminos de Santiago y en especial, a Carla, Manolo, Julián por cuidarme tan bien por tierras Asturianas, y a Sergio, Charo, Raúl y Picki, por hacer un camino muy diferente. ¿Nos vemos en el sexto?

Finalmente, a la parte más importante de mi vida, mi familia. En especial a los que desgraciadamente ya no están conmigo. Al bisabuelo Juan Reyes, por ser un gran inventor y pasar

desapercibido; al yayo Alfonso por su gran vitalidad; a mi madre, por ser ella, por su risa contagiosa y su hiperactividad; y a mi padre, por la paciencia, la tolerancia y su gran capacidad de poder crear las cosas más inverosímiles a partir de cualquier cosa. A todos ellos dedico este trabajo. Espero que allá dónde estéis, os sintáis tan orgullosos como yo me siento sabiendo de donde procedo. Sois parte de mí.

A mis hermanas, Moni y Marta, por todo lo que nos ha tocado pasar juntas y sobre todo a Moni, que es un pilar muy importante en mi vida. Os quiero. Gracias por traer al mundo a Galilea y a Irene, que son la alegría de la casa. A mi cuñado Berny, por ser como es, sobre todo por su mundo interior tan rico, que en la mayoría de los casos, resulta ser genial. No cambies. A mi otro cuñado, Pocholi, y al resto de la familia, mis tíos y las primas de moda, Paqui, Raquelita y Paqui². Gracias por estar siempre ahí.

*Si piensas que estás vencido, lo estás.
Si piensas que no te atreves, no lo harás.
Si piensas que te gustaría sanar, pero no puedes, lo lograrás.
Si piensas que perderás, ya has perdido.
Y es que muchas carreras se han perdido antes de haberse corrido y muchos cobardes han fracasado antes de haber su trabajo empezado.
Piensa en grande y tus hechos crecerán.
Piensa en pequeño y te quedarás atrás.
Piensa que puedes y podrás, todo está en el estado mental.
Porque la batalla de la vida no siempre la gana el hombre más fuerte o más ligero.
Tarde o temprano el hombre que gana es aquel que cree poder hacerlo.*

Rudyard Kipling “el éxito comienza con la voluntad”

Índice

1. Introducción	1
1.1. Utilización de la energía y emisiones de CO ₂	4
1.2. Uso del hidrógeno como combustible: Pilas de combustible	5
1.3. Catalizadores de Au aplicados a procesos PROX	12
1.4. Adsorción de H ₂ , O ₂ y CO en nanopartículas de Au: Antecedentes	15
1.5. Mecanismos de reacción	19
1.6. Objetivos generales y desarrollo de la Memoria	20
1.7. Bibliografía	23
2. Procedimiento experimental	33
2.1. Materiales empleados	35
2.2. Preparación de catalizadores	37
2.2.1. Impregnación a humedad incipiente (IMP)	37
2.2.2. Deposición-Precipitación (DP)	38
2.3. Técnicas experimentales	41
2.3.1. Volumetría y microcalorimetría de adsorción	41
2.3.2. Espectroscopía infrarroja (IR) FTIR-DRIFTS	60
2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)	67
2.3.4. Otras técnicas de caracterización	70
2.3.4.1. Difracción de Rayos X (XRD)	70
2.3.4.2. Análisis químico elemental por absorción atómica (ICP-AES)	71
2.3.4.3. Análisis térmicos	71
2.3.4.4. Isotermas de Nitrógeno	72
2.3.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	73
2.4. Ensayos de actividad catalítica.	74
2.4.1. Descripción del sistema de reacción	74
2.4.2. Ensayos NOPROX y PROX	76
2.4.3. Cálculo de la conversión de CO, selectividad y rendimiento	77
2.5. Bibliografía.	79
3. Resultados preliminares	83
3.1. Catalizadores de Au soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Zr	86
3.1.1. Adsorción de Hidrógeno	86
3.1.2. Adsorción de Oxígeno	88

3.1.3. Adsorción de Monóxido de carbono	91
3.2. Catalizadores de Au soportados sobre óxido de zirconio	94
3.2.1. Adsorción de Hidrógeno	94
3.2.2. Adsorción de Oxígeno	95
3.3. Bibliografía	99
4. Caracterización textural, estructural y morfológica	103
4.1. Análisis elemental por absorción atómica (ICP-AES)	105
4.2. Adsorción de Nitrógeno	105
4.3. Ensayos en Termobalanza (TG)	107
4.3.1. Catalizadores de Au/ γ -Al ₂ O ₃ (DP)	107
4.3.2. Catalizadores de Au/ZrO ₂ (DP)	109
4.4. Difracción de Rayos X (XRD)	110
4.4.1. Catalizadores de Au/ γ -Al ₂ O ₃	110
4.4.2. Catalizadores de Au/ZrO ₂	113
4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	114
4.6. Microscopía electrónica de transmisión(TEM) y de barrido (STEM-HAADF)	118
4.6.1. Aspecto micrográfico de los catalizadores	118
4.6.2. Distribución de tamaño de partículas de Au y dispersión	122
4.7. Bibliografía.	129
5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/γ-Al₂O₃	131
5.1. Resultados iniciales	133
5.1.1. Interacción con Hidrógeno: pretratamiento inicial	133
5.1.2. Interacción con Oxígeno	135
5.1.3. Interacción con Monóxido de carbono	137
5.2. Catalizador AA5DPN y soporte γ -Al ₂ O ₃	139
5.2.1. Adsorción de Hidrógeno	139
5.2.1.1. Adsorción a 200 °C	139
5.2.1.2. Adsorción a 200 °C en función del tiempo de desgasificación	141
5.2.1.3. Adsorción en función de la temperatura	142
5.2.1.4. Espectroscopía IR de transmisión (FTIR)	144
a) Pretratamiento inicial en diferentes condiciones	144
b) Intercambio H/D	146
5.2.2. Adsorción de Oxígeno	149
5.2.2.1. Adsorción en función de la temperatura	149

5.2.2.2. Valoración del oxígeno preadsorbido con hidrógeno	152
5.2.2.3. Adsorción de oxígeno con hidrógeno preadsorbido	154
5.2.3. Adsorción de Monóxido de carbono	158
5.2.3.1. Adsorción a 25 °C en función del pretratamiento	158
5.2.3.2. Adsorción a 25 °C con hidrógeno preadsorbido	167
5.2.3.3. Adsorción a 25 °C con oxígeno preadsorbido	171
5.2.3.4. Valoración de CO preadsorbido con oxígeno	176
5.2.3.5. Interacción H ^{ads} -CO ^{ads} y oxígeno a 25 °C	178
5.2.3.6. Interacción de O ₂ (g)+CO tras tratamientos a 25 °C	181
5.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	184
5.2.4.1. Estudio del estado de oxidación del Au en AA5DPN fresca.	184
5.2.4.2. Influencia del pretratamiento reductor y oxidante	185
5.3. Catalizador AA3I	187
5.3.4. Adsorción de Hidrógeno	187
5.3.5. Adsorción de Oxígeno	188
5.4. Bibliografía.	191
6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizador Au (5%)/ZrO₂	197
6.1. Adsorción de Hidrógeno	199
6.1.1. Adsorción en función de la temperatura	199
6.1.2. Adsorción en función del tiempo y de la temperatura de desgasificación	201
6.1.3. Espectroscopía IR de transmisión	202
a) Pretratamiento inicial en diferentes condiciones	202
b) Estudio del intercambio H/D	204
6.2. Adsorción de Oxígeno	206
6.2.1. Adsorción en función de la temperatura	206
6.2.2. Valoración de oxígeno preadsorbido con hidrógeno	209
6.2.3. Adsorción de oxígeno en presencia de hidrógeno preadsorbido	211
6.3. Adsorción de Monóxido de carbono	214
6.3.1. Adsorción a 25 °C en función del pretratamiento inicial	214
6.3.2. Adsorción a 25 °C en presencia de hidrógeno preadsorbido	223
6.3.3. Adsorción a 25 °C en presencia de oxígeno preadsorbido	230
6.3.4. Valoración de CO preadsorbido con oxígeno en función de la temperatura.	232
6.3.5. Interacción H ^{ads} -CO ^{ads} y O ₂ (g) a 25 °C	237
6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	238
6.4.1. Estudio del estado de oxidación del Au en AZ5DPN fresca	238
6.4.2. Influencia del pretratamiento reductor y oxidante	239

6.5. Bibliografía.	243
7. Medidas de actividad catalítica	247
7.1. Reacción NOPROX	249
7.1.1. Catalizadores de Au/ γ -Al ₂ O ₃	249
a) Ensayos de actividad	249
b) Espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFTS)	253
7.1.2. Catalizadores de Au/ZrO ₂	257
a) Ensayos de actividad	257
b) Espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFTS)	259
7.2. Reacción PROX	261
7.2.1. Catalizadores de Au/ γ -Al ₂ O ₃	262
7.2.1.1. Ensayos de actividad	262
a) PROX	262
b) Efecto del exceso de O ₂ (λ)	266
c) Efecto del CO ₂ y H ₂ O en la reacción PROX “real”	267
7.2.1.2. Espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFTS)	270
a) PROX a temperatura ambiente	270
b) PROX a 50, 100, 150 y 200 °C	274
7.2.2. Catalizadores de Au/ZrO ₂	276
7.2.2.1. Ensayos de actividad	276
a) PROX	276
b) Efecto del exceso de O ₂ (λ)	279
7.2.2.2. Espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFTS)	280
a) PROX a temperatura ambiente	280
b) PROX a 50, 100, 150 y 200 °C	283
7.3. Bibliografía	285
8. Discusión global de resultados	289
8.1. Adsorción de moléculas sonda	291
8.1.1. Catalizadores AA5DPN y AZ5DPN	291
8.1.2. Catalizador AA3I	302
8.2. Actividad catalítica-Adsorción de moléculas sonda	303
8.3. Bibliografía	317

9. Conclusiones

321

10. Apéndice: Acrónimos y símbolos de las magnitudes empleadas en la Memoria

1. Introducción

- 1.1. Utilización de la energía y emisiones de CO₂
- 1.2. Uso del Hidrógeno como combustible: Pilas de Combustible
- 1.3. Catalizadores de Au aplicados al proceso PROX
- 1.4. Adsorción de H₂, O₂ y CO en nanopartículas de Au: Antecedentes
- 1.5. Mecanismos de reacción
- 1.6. Objetivos generales y desarrollo de la memoria
- 1.7. Bibliografía

Se entiende por **contaminación atmosférica** la presencia en el aire de sustancias y/o determinadas formas de energía que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza.¹

Durante las últimas décadas del siglo XX se desarrollaron grandes innovaciones tecnológicas, tanto a nivel industrial como doméstico en los países desarrollados, parte de ellas derivadas de la gran demanda de energía. Como consecuencia del progresivo deterioro de la calidad del aire y sus posibles efectos en el clima, se han desarrollado técnicas dirigidas a la evaluación del impacto ambiental. El denominado **cambio climático global** es un tema muy estudiado en la actualidad, tanto por sus efectos como por las sustancias responsables de ello.²

El primer acuerdo internacional sobre las emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, N₂O, CFC, H₂O, etc.) fue alcanzado durante la cumbre ambiental de Río de Janeiro, celebrada en el año 1992. Cada país firmante se comprometió a que los ritmos de emisión de estos gases en el año 2000, no serían mayores que los correspondientes a 1990. En Diciembre de 1997 se celebró la conferencia sobre el cambio climático de las Naciones Unidas, denominada **cumbre de Kyoto**,³ en la que se acordaron una serie de medidas. Los países firmantes se comprometieron a llevar a cabo una reducción de un 5% de las emisiones de gases de efecto invernadero durante el periodo del año 2008 al 2012. Desafortunadamente, los objetivos propuestos, sólo han sido conseguidos por algunos países; la mayor parte, sin embargo, están emitiendo niveles significativamente superiores a los fijados.

La contribución del CO₂ al calentamiento global de la Tierra es de un 55% del total (15% deforestación, 11% producción de energía eléctrica, 29% automóviles y otras fuentes), mientras que el 45% restante, proviene del N₂O (5%), CH₄, otros hidrocarburos (20%) y los denominados CFCs (20%).

El aumento de la concentración del dióxido de carbono en la atmósfera ha sido producido por el uso abusivo de procesos de combustión y la necesidad de incrementar exponencialmente la producción de energía. Si no se dan los pasos necesarios para reducir las emisiones de este gas y otros de efecto invernadero, la temperatura global del aire para el año 2035 podría ser 1 °C superior a la correspondiente al año 1990 y para el año 2100 el aumento podría ser de otros 2 °C. Las emisiones del principal gas de efecto invernadero, CO₂, promediadas sobre la población mundial en el año 2006, alcanzan la cifra de 4,5 Tm. por persona y año, lo que equivale a una Tonelada de carbono per cápita.⁴

En diciembre de 2008, la Unión Europea (U.E) adoptó una política integrada de cambio climático y energía con unos objetivos para el año 2020.⁵

- ✓ Reducir el 20% de las emisiones de gases de efecto invernadero (30% si se alcanza el acuerdo internacional en diciembre de 2009)
- ✓ Reducir un 20% del consumo de energía mejorando el rendimiento energético
- ✓ Atender el 20% de las necesidades energéticas con energías renovables

1. Introducción

La sustitución de la gasolina por otros combustibles, diesel, gas natural, combustibles sintéticos procedentes de biomasa, hidrógeno o electricidad de fuentes de energía renovables, supondría una mejora del clima de un 80% (según las estimaciones realizadas por IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)).

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático ha convocado la “XV Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático”, en Diciembre del 2009, con sede en Copenhague. Se pretende establecer nuevos objetivos futuros que reemplacen a los de Kyoto, cuyo plazo finaliza en el año 2012.

1.1. Utilización de la energía y emisiones de CO₂

El aumento de las necesidades energéticas existente en la actualidad hace al hombre cada vez más dependiente del uso de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), responsables de la emisión de CO₂ a la atmósfera. “The IEA Greenhouse Gas R&D programme (IEA GHC)” es el programa encargado de promover nuevas tecnologías para reducir la emisión de los gases de efecto invernadero.⁶

La producción mundial de petróleo está casi en el punto máximo de las estimaciones realizadas. Desde 1980, se emplea más petróleo del encontrado y el desfase que se está haciendo cada vez es mayor. El gas natural es la tercera energía primaria más utilizada en el mundo y representa más de la quinta parte del consumo energético, tanto a nivel mundial como europeo.⁷ Se conoce la existencia de reservas similares a las existentes para el petróleo, y teniendo en cuenta que el ritmo en su consumo es menor, se estima que sus reservas durarán 70 años, alcanzando su máximo de producción en el año 2020. Por último, el uso de carbón, desplazado hace décadas por el empleo de los otros dos combustibles, no sólo genera mayor cantidad de CO₂ (346-414 g CO₂ (kWh)⁻¹ comparado con los 203 y 264 g CO₂ (kWh)⁻¹ correspondientes al gas natural y gasolina-gasoil, respectivamente), que supone pérdidas más elevadas de energía final utilizable, sino que además es un recurso agotable (cobertura de 160 años).

La energía eléctrica procedente de las centrales nucleares supone un 17% de la electricidad mundial. Dentro de la Unión Europea, hay países como Francia, donde el 76 % de la energía eléctrica producida procede de centrales nucleares.⁸ Aunque es una energía limpia que garantiza el abastecimiento eléctrico, frena las emisiones contaminantes, reduce la dependencia energética exterior y produce electricidad de forma constante con precios estables y predecibles, lleva implícita algunos aspectos que limitan su crecimiento. Si se considera que el tiempo de uso promedio de un reactor nuclear es de 40 años, se estima que para el año 2030 el 75% de los reactores instalados deberían desconectarse de la red eléctrica, requiriendo de la construcción de otros nuevos que los sustituyan.

Otro aspecto a considerar es que el aumento de la contribución de la energía nuclear supondría la reducción de las reservas de Uranio, que no son inagotables. A esto se le suma el problema de los residuos nucleares; la gestión de éstos se encuentra resuelta a corto plazo. El elevado tiempo de desactivación de los residuos de alta actividad hace que no se pueda estimar a largo plazo lo que ocurrirá.

Existen varias posibles soluciones para eliminar el CO₂ producido en la generación de energía, tales como las separaciones químicas reversibles del CO₂ utilizando adsorbentes líquidos o sólidos, membranas de separación o mediante condensación del aire. Pero, desafortunadamente, estos procesos conllevan grandes costes y disminución de la eficiencia global de la planta. En la actualidad, se están desarrollando técnicas que tienen en cuenta:

- a) Incrementar la eficiencia en la conversión y uso de la energía.
- b) Uso de fuentes de energía renovables (solar, eólica, biocombustibles, hidrógeno, etc).
- c) Separación y secuestro de CO₂ procedente de la combustión.

La reducción del CO₂ procedente de fuentes móviles (fundamentalmente, sector transportes) requiere de una educación ambiental, a cargo de los gobiernos, incentivando el uso de vehículos públicos y evitando en parte el vehículo privado. Sin embargo esto no es suficiente para mitigar de forma suficiente la emisión de CO₂, planteándose la necesidad de un cambio de combustible y aumentar el rendimiento energético de los vehículos: el H₂ parece ser un buen candidato.

La ventaja principal de usar hidrógeno como combustible reside en que los productos de la combustión de éste son vapor de agua y residuos insignificantes, donde la máxima temperatura es limitada. Su uso implica la reducción de CO₂ emitido, así como la producción de cantidades muy pequeñas de óxidos de nitrógeno y otros contaminantes debido a las bajas temperaturas requeridas en el proceso⁹ (la temperatura de autoignición del H₂ es de 585 °C).¹⁰

Desde la Asociación Española del Hidrógeno (AeH₂)¹¹ se cree que en España, la producción de hidrógeno procederá inicialmente de la industria química y del reformado con vapor del gas natural para aplicaciones portátiles, transporte público o privado en entornos urbanos y algunas aplicaciones estacionarias de alto rendimiento. Posteriormente, se prevé su producción masiva mediante gasificación de carbón nacional (con captura de CO₂) y electrólisis a partir de energía eólica y solar de alta temperatura.

1.2. Uso del hidrógeno como combustible: Pilas de combustible

La producción de H₂ mundial asciende a 550 Billones Nm³ por año. Toda la producción está dedicada a aplicaciones químicas (hidrogenaciones, refinerías y síntesis de amoníaco).¹² Como se ha

1. Introducción

comentado antes, una de las soluciones planteadas para reducir los niveles de CO₂ emitidos a la atmósfera es sustituir el combustible empleado por hidrógeno. La mayor parte de los estudios realizados hasta el momento se centran, fundamentalmente, en el uso de hidrógeno para su empleo en las denominadas Pilas de combustible.

1.2.1. Definición, componentes y tipos de pilas de combustible

Una pila de combustible es un dispositivo que convierte directamente la energía libre de una reacción química, en general la oxidación del combustible, en energía eléctrica. El cambio de la energía libre de Gibbs en la reacción química está relacionado con el voltaje de la pila según la ecuación 1.1:

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \quad [1.1]$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday y ΔU_0 es el voltaje de la pila para el equilibrio termodinámico en ausencia de un flujo de corriente.¹³

La primera pila de hidrógeno que se conoce, fue desarrollada en 1843 por William Grove¹⁴ (de acuerdo con el trabajo inicial del científico Christian Friedrich Schönbein en 1839). Debido a los altos costes de los materiales y la necesidad de purificar los combustibles empleados, su uso a lo largo de la historia ha estado limitado a aplicaciones espaciales (NASA). En la actualidad se está estudiando la aplicación a otros campos, como generadores domésticos, automoción, teléfonos móviles, etc.

Los componentes básicos de una pila de combustible son tres: un ánodo, un electrolito y un cátodo. En el ánodo se produce la oxidación del combustible (H₂, CH₃OH, CH₄ y otros hidrocarburos), con la generación de electrones que circulan a través del circuito externo hacia el cátodo, para reducir al oxígeno. En la Figura 1.1 se presenta el esquema del proceso, en función de si el electrolito empleado es alcalino o ácido.

Para que el proceso sea eficiente, las reacciones electroquímicas han de ser catalizadas. De forma general, se emplea un catalizador de Pt, tanto para la disociación del hidrógeno como para la de oxígeno; en el caso de pilas de membrana (PEM), se trata de partículas de Pt de tamaños entre 2-5 nm soportadas sobre partículas finas de carbón impregnado sobre un material conductor de protones. De esta manera se asegura el transporte de los protones hacia el cátodo, donde se va a producir la reducción del oxígeno para dar lugar a H₂O.

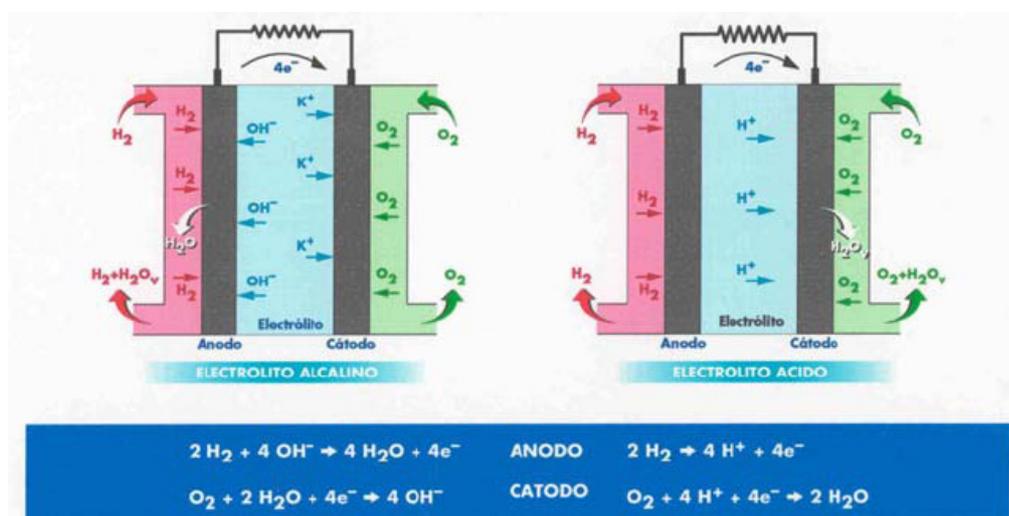


Figura 1.1. Esquema del funcionamiento de una pila de combustible con electrolito alcalino y ácido

Existen varios tipos de pilas de combustible^{14,15} en función del tipo de electrolito que llevan en su composición (Tabla 1.1). De todas los tipos, las que han suscitado mayor interés en los tiempos actuales, son las denominadas PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane/Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Este tipo de pilas son idóneas para sistemas móviles (vehículos) y unidades de energía pequeñas. Son de bajo peso, volumen y compactas; su temperatura de operación es baja, por lo que los materiales son de bajo coste, tanto por las bajas temperaturas, como por la corrosión a la que pueden estar sometidos en esas condiciones; son adecuadas para operaciones discontinuas; poseen un amplio intervalo de potencia; presentan un rápido “start up” y una duración elevada.

La ventaja principal por la que se está impulsando el desarrollo de las pilas de combustible frente a los sistemas tradicionales de generación de energía, es que aumenta la eficiencia del proceso al convertir la energía química directamente en energía eléctrica.^{14,16,17} Este aumento se debe a que la pila no está sujeta a las limitaciones del ciclo de Carnot, lo que si condiciona el rendimiento de las máquinas térmicas (Figura 1.2). La eficiencia obtenida en los sistemas tradicionales de combustión interna no supera el 40%¹⁴; además producen elevadas cantidades de CO_2 , NO_x y partículas en comparación con los contaminantes producidos por la pila, que debido a la mejora en la eficiencia energética, son disminuidos en términos del balance global.¹⁸

1. Introducción

Tabla 1.1: Tipos de pilas de combustible

Tipo	T _{operación} / °C	Combustible	Rendimiento / %	Potencia
Alcalina (AFC)	80-100	H ₂	60	5-150 kW
Polímeros (PEM)	70-80	H ₂ puro o de reformado de hidrocarburos	40-50	5-250 kW
Metanol directo (DMFC)	50-100	Metanol diluido	30-40	5 kW
Ácido fosfórico (PAFC)	200-220	H ₂ de reformado de Gas Natural o metanol	40-45	50 kW-10 MW
Carbonatos (MCFC)	600-650	H ₂ y CO del reformado interno de gas natural o gasificación de carbón	45-60	100 kW-2 MW
Óxidos sólidos (SOFC)	800-1000	H ₂ y CO del reformado interno de gas natural o gasificación de carbón	50-65	100-250 kW

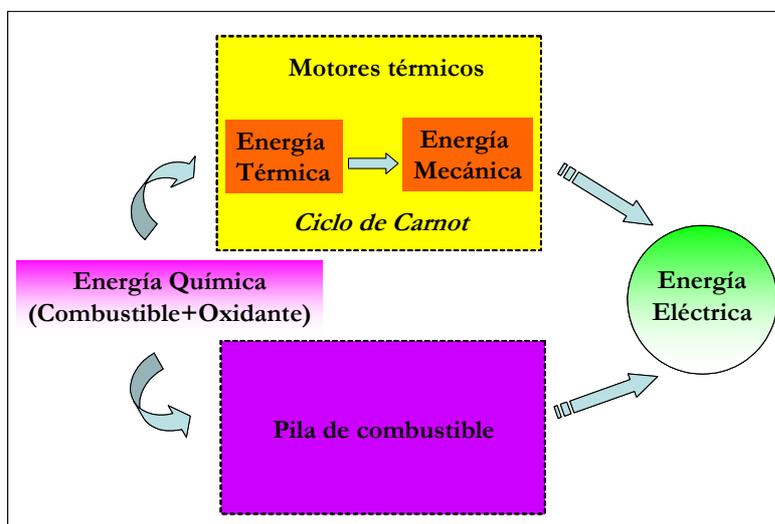


Figura 1.2. Diferencia en la producción de energía eléctrica: Pilas de combustible vs Motores térmicos

La mayoría de las pilas funcionan mejor con O₂ e H₂ puro. En el primer caso, también se puede emplear como oxidante una corriente de aire, lo que no supone pérdidas grandes de eficiencia. El hidrógeno puro se puede almacenar en forma de gas comprimido o como líquido criogénico. Sin

embargo, teniendo en cuenta que en forma de gas se necesita mucho volumen para obtener un rendimiento energético equiparable, por ejemplo, a las gasolinas, y que en forma de líquido este rendimiento no supera un tercio del rendimiento energético ofrecido por éstas (junto con los elevados costes empleados para mantenerlo en esas condiciones), se plantea su generación in situ, de forma económica y medioambientalmente aceptable.¹⁰

La generación de hidrógeno in situ se puede realizar a partir del reformado de gas natural, gasolina, propano, metanol. Existen tres tipos de reformados:¹⁵ reformado húmedo (steam reforming), oxidación catalítica parcial (CPO) y reformado autotermal (ATR). Dependiendo del tipo de reformado empleado y las condiciones de operación del combustible, el gas final del reformado incluye en su composición entre un 3 y 10% de CO.

El CO es un veneno potencial del catalizador de Pt de la pila^{19,20}; se ha de reducir su cantidad antes de que el combustible llegue a la pila ($[CO] < 10$ ppm).¹² Para ello se pasa la corriente por un sistema donde se da la reacción de desplazamiento del gas de agua o “Water Gas Shift”. Esta reacción produce CO₂ mediante la oxidación catalítica de CO con H₂O e incrementa el rendimiento a H₂. En la bibliografía se encuentran descritos diferentes tipos de catalizadores capaces de producir esta reacción en un intervalo de temperatura de 200-280 °C.²¹ La limitación termodinámica de esta reacción hace que no se pueda bajar de unas 1000 ppm, por lo que aún se hace imprescindible otro tipo de proceso para reducir la concentración de CO al límite de la temperatura de operación de la pila.

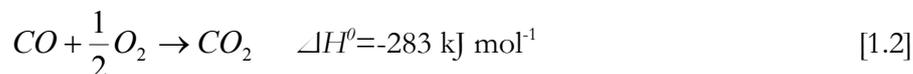
Cuatro son las opciones propuestas para realizar esta última reducción:²² i) procesos de separación mediante adsorción a presión (PSA) empleando adsorbentes (zeolitas, carbón activo, gel de sílice y alúmina) que separen el CO, b) reacción de metanación del CO residual, c) separación con membranas y d) oxidación selectiva de CO. De todas ellas, la oxidación selectiva de CO es el proceso más adecuado para obtener la pureza del hidrógeno que se requiere en la pila de combustible PEM, en el caso de sistemas móviles, debido al reducido tamaño y su rápida respuesta.

1.2.2. Oxidación preferencial de CO (PROX)

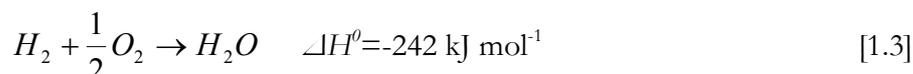
La oxidación selectiva de CO^{10,15,22,23} tiene la finalidad de disminuir la concentración de CO por debajo de 10 ppm, en ánodos de Pt y por debajo de 50 ppm en ánodos tolerantes al CO. Es el último proceso antes de que el hidrógeno llegue a la pila. Se trata de uno de los métodos propuestos más baratos, aplicable a pequeña escala, sin consumo excesivo del hidrógeno de la corriente. En la bibliografía se conoce como oxidación preferencial (Preferential Oxidation, PROX).

1. Introducción

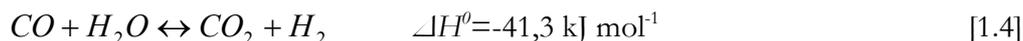
En un proceso PROX la reacción buscada es [1.2]



y la reacción no deseada de oxidación del H_2 [1.3], puesto que éste es el combustible de la pila



Otras reacciones secundarias que pueden ocurrir son: WGS, WGS inversa [1.4] y reacciones de metanación [1.5] y [1.6]



Los catalizadores empleados en el proceso deben poseer varios requisitos. Los dos principales son que han de ser activos y selectivos, es decir, deben oxidar al CO [1.2], sin oxidar grandes cantidades de H_2 , que es el combustible a purificar. Deben de ser capaces de hacerlo a una temperatura intermedia entre la de la reacción WGS y la temperatura de operación de la pila de combustible. En la Figura 1.3 se presenta un esquema de la disposición de los procesos implicados en la purificación del combustible en una pila de combustible PEM. En este caso, la temperatura de operación del catalizador PROX debe de estar situada entre 180 y 80 °C.

Además de los dos requisitos mencionados, el catalizador ha de poseer una amplia ventana de aplicación, es decir, ser activo en un intervalo de temperatura grande para contrarrestar la variación de temperatura, poseer resistencia a condiciones elevadas de flujo (elevadas velocidades espaciales) y ser resistente a la desactivación por CO_2 y H_2O .²⁴

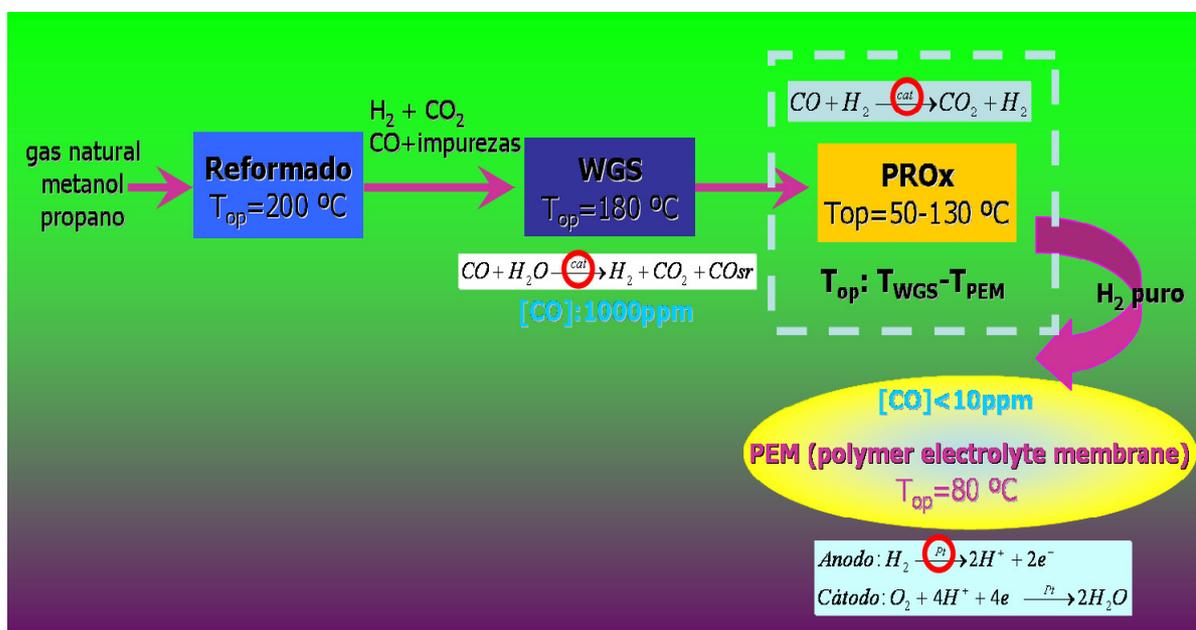


Figura 1.3. Diagrama de flujo para la producción de hidrógeno libre de CO en una pila PEM

1.2.2.1. Catalizadores PROX

Las formulaciones típicas de los catalizadores PROX incluyen metales nobles, Pd, Ru, Rh y principalmente Pt. En todos ellos el mecanismo de la reacción se ajusta a ecuaciones del tipo de Langmuir-Hinshelwood, con un mecanismo en el que sólo hay un centro activo donde se produce la adsorción competitiva de CO y O_2 .

Para mejorar la actividad de estos catalizadores se introducen centros diferentes de adsorción de CO y O_2 ; desde soportes activos como Fe_2O_3 ^{25,26} o CeO_2 ^{24,27} que proporcionan los centros para la adsorción disociativa de O_2 , a la adición de otro metal para dar lugar a catalizadores bimetalicos Pt-Me (Pt-Sn, Pt-Ru). Se ha visto que catalizadores de Pt/ CeO_2 y Pt/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ son capaces de oxidar al CO más selectivamente a temperaturas mucho menores que los de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las mismas condiciones experimentales (de 175 a 60-75 $^{\circ}\text{C}$).^{24,27}

Los catalizadores de Pt disminuyen el CO a niveles aceptables y presentan buena resistencia a CO_2 y H_2O , pero tienen una baja selectividad, debido a que las temperaturas a las que son activos son elevadas, temperaturas en las que, además, poseen actividad a la reacción de oxidación de hidrógeno.^{10,28} A esto se suma el precio elevado del Pt,²⁹ ya que se considera que los sistemas más eficientes han de poseer del orden de un 5% de Pt en su composición.³⁰

Los catalizadores basados en Pd no proporcionan la selectividad requerida para el proceso ya que el Pd tiene también afinidad elevada por adsorber hidrógeno; además, convierten CO a

1. Introducción

temperaturas más elevadas que los de Pt y el grado de conversión es bajo debido a la modificación de estado de oxidación que sufre el Pd en esas condiciones.²⁸

Las formulaciones que contienen Ru han de incluir en su diseño promotores de metales alcalinos que disminuyan la temperatura de la reacción PROX, para evitar la elevada actividad que este metal noble posee en la metanación de CO y CO₂²⁸ ([1.5] y [1.6]). La metanación es una reacción exotérmica, que junto a la reacción de oxidación puede producir modificaciones en la temperatura, que sean difíciles de controlar. Además las temperaturas a las que se produce la máxima conversión son superiores a las de catalizadores de Pt, lo que les hace poco aplicables al proceso.

Existen varios tipos de catalizadores de Rh, soportados en γ -Al₂O₃²⁸, en zeolita 3A³¹, en MgO³², etc. Son catalizadores con una elevada selectividad a la oxidación de CO a temperaturas entre 80 y 100 °C.

En general, la comparación de estos catalizadores entre sí es complicada, debido a que en la mayoría de los casos los “tests” se han realizado en condiciones poco “realistas”, simulando reformados “ideales” que no contienen en su composición CO₂ y H₂O, o en relaciones O₂/CO muy diferentes.

Desde hace pocos años se ha mostrado un especial interés en el estudio de otros catalizadores que incluyen Cu³³⁻³⁶ o Au^{29,37-45} como elementos activos. De estos se considera a los catalizadores de Cu soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Zr como los más adecuados, ya que son más selectivos, más rentables y presentan mayor resistencia a CO₂ y H₂O.

Sin embargo, el Au sigue suscitando mucho interés en la comunidad científica, debido a las propiedades inusuales que tiene cuando se encuentra como nanopartículas, que le permite ser activo en reacciones de oxidación, incluso, en condiciones subambiente.⁴⁶ El hecho de que el Au adquiera propiedades diferentes cuando se encuentra en muy pequeño tamaño, comparado con la nobleza que presenta en su estado másico, ha abierto muchas líneas de investigación sobre muchos aspectos aún no demasiado aclarados. No existe un único mecanismo de reacción por el cual el Au catalice la reacción de oxidación de CO en presencia de H₂. Esto depende fundamentalmente del tipo de soporte sobre el que se ha soportado el Au, pero también de cómo se comporta el Au frente a los reactantes. Se conoce que el Au es capaz de adsorber CO a muy bajas temperaturas, pero hay pocos trabajos concluyentes acerca de cómo se produce la adsorción de los otros dos reactantes (si se produce) sobre dicha partícula. La presente Tesis Doctoral pretende contribuir a estos aspectos.

1.3. Catalizadores de Au aplicados a procesos PROX

El interés por las propiedades catalíticas del Au comienza a partir del año 1989, cuando Masatake Haruta y colaboradores⁴⁷ descubrieron que el Au soportado en partículas de tamaño menor de 5 nm era capaz de ser activo en la oxidación del CO a temperaturas tan bajas como la ambiente. Desde entonces, el número de trabajos y estudios desarrollados en torno al Au, son innumerables.

Además de la aplicación de los catalizadores de Au en pilas de combustible (objeto de nuestro estudio) y economía del hidrógeno, se citan otras muchas aplicaciones en la bibliografía:⁴⁸

- tecnologías para limpieza del aire (mascaras de gas, y productos desodorantes)
- oxidación de compuestos orgánicos (CWAO)
- eliminación de Hg en centrales térmicas de carbón
- procesado químico (síntesis de polímeros, metil glicolato, oxidación selectiva de azúcares, síntesis de peróxido de hidrógeno, hidrodesulfuración en refinerías, hidrogenación selectiva de alquenos y alquinos)
- sensores de CO, NO_x, glucosa
- oxidación selectiva de alcoholes

1.3.1. Aspectos en la actividad catalítica del Au en la oxidación de CO en presencia de H₂

El Au metálico, comparado con los metales del grupo VIII, siempre se consideró un metal inerte en catálisis, debido a que no posee orbitales *d* libres (Au:[Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹), responsables de la actuación de los metales en la mayoría de las reacciones catalíticas.⁴⁹ La forma más estable de Au es en estado metálico; la inestabilidad del óxido Au₂O₃ ($\Delta H^0 = +19,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) hace suponer que el Au es incapaz de quimisorber oxígeno.⁴⁶

De forma general, en la preparación de los catalizadores de Au, se ha empleado dos tipos de soportes, activos e inertes. En el primer caso se trata de óxidos metálicos reducibles (Fe₂O₃,⁵⁰⁻⁵² CeO₂,⁵³⁻⁵⁵, TiO₂⁵⁶); en el segundo, óxidos inertes, del tipo γ -Al₂O₃,⁵⁷⁻⁶⁰ SiO₂,⁶¹ ZrO₂⁶²⁻⁶⁶. Se ha demostrado que la actividad a la oxidación de CO es mayor cuando el Au se encuentra soportado sobre un óxido reducible, debido a que éste es el responsable de aportar el oxígeno necesario para que se produzca la oxidación de CO. Los catalizadores sobre óxidos inertes, aunque son activos, convierten el CO a temperaturas más elevadas. Se piensa que su actividad es menor debido a que el Au no es capaz de disociar al oxígeno.

Tres son los aspectos importantes a considerar para explicar la actividad de los catalizadores de Au soportado en reacciones de oxidación de CO: a) tamaño y forma de las partículas de Au, b) interacción Au-soporte y c) papel promotor del H₂

1. Introducción

a) Tamaño y forma de las partículas de Au

Cálculos teóricos⁶⁷ y estudios dentro del campo de las superficies⁶⁸⁻⁷⁰ demuestran que superficies lisas de Au no disocian ni H₂, ni O₂ a temperaturas por debajo de 100 °C, con lo que se concluye que el Au es inactivo en reacciones de oxidación e hidrogenación. Sin embargo, hay evidencias experimentales que demuestran que el Au como nanopartículas (d<5 nm) es capaz de intervenir en reacciones de oxidación,^{44,71,72} incluso a muy bajas temperaturas. Eso implica que el Au en forma de pequeñas partículas presenta propiedades muy diferentes a las que tiene en su estado másico. Una posible explicación se deduce a partir de cálculos de energías de adsorción, donde se determina que los calores de adsorción dependen del número de coordinación de los átomos de Au. Cuando disminuye el tamaño hay un mayor número de átomos de Au insaturados, que actúan de centros capaces de disociar al O₂.⁷³⁻⁷⁶ Esto, junto a la mejora de la actividad catalítica observada en catalizadores pretratados en oxígeno, sugiere la existencia de especies Au^{δ+}, que algunos autores han considerado fundamentales para que se dé la reacción.^{77,78}

De forma general, cuando se disminuye el tamaño de la partícula, se producen varios fenómenos: a) aumenta el número de átomos superficiales, lo que disminuye su punto de fusión, aumentando su movilidad; b) esos átomos superficiales se comportan como “entes individuales” debido a que hay menos enlaces entre los átomos y c) cuando el Au se encuentra soportado sobre un óxido metálico, hay mayor número de átomos en contacto íntimo con el soporte, lo que aumenta la cantidad de metal que existe en la periferia.

Además del pequeño tamaño hay que considerar la forma de las partículas. Ésta va a depender del tipo de soporte. Se ha observado que catalizadores de Au soportados sobre diferentes soportes, con distribución de tamaño de partículas similar (del orden de 3 nm), presentan diferentes velocidades de oxidación de CO, lo que es achacado a la diferente geometría y espesor en la que se dispone la partícula de Au sobre el soporte.⁷⁹

b) Interacción Au-soporte

El tamaño pequeño del Au, es uno de los requisitos que determina la actividad del oro, pero no es el único. La interacción Au-soporte ha sido señalada como un aspecto importante, debido a que en la interfase Au-soporte, el Au sufre perturbaciones electrónicas en los átomos situados en bordes y esquinas que le hacen ser más activo (transferencia de carga (metal↔soporte)). Además, el soporte puede aportar sitios de adsorción para los reactantes que pueden emigrar al Au. Por ello, el tipo de soporte empleado va a influir en la actividad de los catalizadores de Au.

Muchos estudios apuntan que la presencia de defectos en los soportes (por ejemplo, vacantes de oxígeno) da lugar a partículas de Au cargadas negativamente que aumentan la actividad para la oxidación de CO.⁸⁰⁻⁸³ Se produce una retrodonación de carga desde las partículas de Au hasta el orbital

antienlazante $2\pi^*$ del CO adsorbido en la partícula de Au, lo que promueve la activación de moléculas de reactante adsorbidas.

Otros estudios sostienen que la actividad se encuentra limitada en la interfase Au-soporte, donde se disocia el oxígeno molecular que será empleado para oxidar el CO.^{51,75,84-86}

b) Papel promotor del H₂

Cuando el hidrógeno se encuentra presente, se ha observado en todos los casos, una gran mejora en la oxidación de CO. Se sugiere que la presencia de hidrógeno o el agua formada por la oxidación de éste, producen un cambio de mecanismo por el que transcurre la oxidación de CO.⁵⁰⁻⁵² En algunos casos se piensa que el agua formada durante la reacción, adsorbida en el soporte, puede ser una fuente de oxígeno activado, lo que produce un aumento de la oxidación de CO.⁸⁷; en otros, que la presencia de hidrógeno inhibe la formación del ión carbonato que bloquea la interfase Au-soporte, responsable de la disociación de oxígeno.^{50-52,60,88-90}

Los mecanismos de reacción propuestos no son definitivos, y requieren de más información que aclare algunos aspectos, como conocer más profundamente cuales son las interacciones establecidas entre las nanopartículas de Au y las moléculas de H₂, O₂ y CO.

1.4. Adsorción de H₂, O₂ y CO en nanopartículas de Au: Antecedentes

La mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía se centran en el estudio de las propiedades quimisorbtivas de los metales de los grupos 8-10, que son los metales más activos en quimisorción. Los metales del grupo 11, y en especial, el Au, se consideran menos reactivos debido a que tienen los orbitales *d* completos, aunque se ha demostrado que tanto el Cu como la Ag son capaces de quimisorber reactantes para catalizar reacciones como síntesis de metanol, WGS y oxidación de eteno. Debido a la elevada actividad observada en los catalizadores de Au soportado en la reacción PROX, se plantea un estudio de estas interacciones que clarifique el mecanismo por el que transcurre la reacción. Este ha sido el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral.

1.4.1. Adsorción de Hidrógeno

La molécula de H₂ puede interactuar con el Au de varias maneras: mediante adsorción molecular (inestable por encima de temperatura ambiente)⁹¹, mediante adsorción atómica cuando se suministran átomos de hidrógeno al sistema^{92,93} y mediante adsorción disociativa, donde la molécula es disociada por el Au.⁹⁴

1. Introducción

La interacción de H_2 con Au en estado másico parece estar clara; interacción muy débil, vía adsorción molecular a temperaturas por debajo de la ambiente, siendo poco probable que estas especies sean responsables de catalizar. Por ejemplo, en láminas de Au, el hidrógeno se adsorbe de forma molecular a $-195\text{ }^\circ\text{C}$ y se desorbe $-148\text{ }^\circ\text{C}$.⁹¹ También se conoce que láminas de Au adsorben átomos de hidrógeno cuando son producidos in situ, aunque se desorben rápidamente al aumentar la temperatura.

La quimisorción disociativa de H_2 producida sobre pequeñas partículas de Au es un aspecto que no está demasiado claro. Cuando el Au se encuentra en forma de nanopartículas se ha observado que puede catalizar reacciones de hidrogenación,^{94,95} intercambiar grupos hidroxilo del soporte con átomos de deuterio, lo que implica la existencia de “spillover”^{94,96,97} y oxidación de hidrógeno.^{98,99} Todo ello sugiere que existe disociación de la molécula de hidrógeno aunque hay pocos trabajos que lo demuestren. La evidencia más clara de este hecho la presentaron Bus y colaboradores,¹⁰⁰ en el año 2005. Estos autores estudiaron la adsorción de hidrógeno en catalizadores de $Au/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con partículas de tamaños entre 1 y 5 nm, mediante XAFS/XANES y medidas volumétricas. Concluyen que sólo existe disociación de la molécula de hidrógeno en los átomos de Au de bajo número de coordinación (átomos en bordes y vértices). También observaron que esos átomos de hidrógeno se encontraban fuertemente unidos, al resistir una desgasificación llevada a cabo durante 2 h.

La escasez de trabajos sobre la adsorción de hidrógeno en Au hace necesaria la ampliación de los estudios; la obtención de mayor información probablemente pudiera aportar más datos sobre el efecto promotor del hidrógeno en la reacción PROX y su posible mecanismo de reacción.

1.4.2. Adsorción de Oxígeno

Los estudios de adsorción de oxígeno de la bibliografía se describen en función de cómo se encuentre el Au, como clusters de Au, superficies o como Au soportado. Todos ellos señalan que hay una relación entre la adsorción de oxígeno y tamaño del Au.

Se han considerado cuatro posibles opciones:

1. Adsorción de oxígeno en el soporte, como forma activada, en sitios adyacentes a una partícula de Au, en el que se van a adsorber otros reactantes.
2. Reacción directa entre el oxígeno adsorbido y el otro reactante (CO), mediante un mecanismo Eley-Rideal.
3. Adsorción en nanopartículas de Au por extracción de carga de átomos superficiales de baja coordinación, formando un enlace iónico $Au^+-O_2^-$.
4. Quimisorción disociativa en átomos de Au.

A continuación se detalla alguno de los trabajos de adsorción realizados en catalizadores de Au soportado.

En 1970, un estudio llevado a cabo en catalizadores de Au/MgO y Au/Al₂O₃¹⁰¹, preparados por impregnación y deposición-precipitación, pone de manifiesto que para las mismas condiciones de composición del gas, temperatura y soporte, la afinidad de la superficie de Au por oxígeno aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula.

Fukushima y colaboradores¹⁰² estudian catalizadores de Au/SiO₂, Au/Al₂O₃ y Au/MgO (preparados por impregnación), en los que observan adsorción de oxígeno molecular por encima de 170 °C. A partir de esa temperatura y hasta 350 °C aumenta el consumo, concluyendo que el proceso es activado. A partir de esa cantidad de oxígeno adsorbida, obtienen una relación Au:O=2 y 1, a 200 y 300 °C, respectivamente.

En 1985, un estudio en catalizadores de Ru-Au/SiO₂¹⁰³ (preparados por impregnación) pone de manifiesto que no hay adsorción de oxígeno a temperatura ambiente aunque si se observa a partir de 200 °C. Esta adsorción es muy fuerte y no puede ser eliminada por evacuación ni a 100 ni a 200 °C. Lin y colaboradores¹⁰⁴ obtienen estas mismas conclusiones en catalizadores de Au/TiO₂. También observan que el hidrógeno es capaz de valorar el oxígeno preadsorbido y establecen una relación Au:O=2.

En 2003, un estudio volumétrico de valoración de oxígeno preadsorbido con hidrógeno, en catalizadores de Au/Al₂O₃ preparados por deposición-precipitación¹⁰⁵, concluye que la adsorción de oxígeno es máxima a 200 °C e irreversible, incluso a 400 °C, coincidiendo con los autores anteriores. Aunque esa cantidad de oxígeno esta ligada muy fuerte, es capaz de ser valorada por el hidrógeno. La cantidad de oxígeno irreversible aumenta al aumentar el contenido de Au de los catalizadores, aunque este incremento no es estrictamente proporcional al aumento de Au, ya que a mayor cantidad de Au, empeora la dispersión. El desplazamiento del nivel Au 4f_{7/2} a mayores energías de enlace (observado por XPS) y el aumento de la cantidad adsorbida cuando aumenta la temperatura, sugiere que es un proceso activado. Obtienen la misma relación Au:O=2, calculando valores de dispersión de entre 32 y 60%. Sostienen la existencia de diferentes tipos de oxígeno y sugieren la posibilidad de una penetración de oxígeno en el interior del Au, similar a la que ocurre en Ag.

Medidas calorimétricas y cálculos teóricos realizados en la valoración de oxígeno preadsorbido con hidrógeno en catalizadores de Au/SiO₂⁹⁹ muestran bajos recubrimientos de oxígeno a 127 °C y formación de grupos hidroxilo.

De todos estos trabajos se obtiene como principal conclusión, que las partículas de pequeño tamaño de Au adsorben oxígeno y que la fortaleza de ese enlace es elevada, ya que resiste a la evacuación, aunque se valorado con hidrógeno, en función del tamaño de las partículas de Au. Aunque no dejan claro si la adsorción de oxígeno es disociativa o en forma molecular. Por lo tanto, resulta interesante estudiar estas interacciones midiendo los calores puestos en juego en la preadsorción de oxígeno y en su valoración con hidrógeno. En función de esos valores se podría tratar de discriminar si la adsorción transcurre vía adsorción molecular o disociativa.

1.4.3. Adsorción de Monóxido de carbono

El estudio de la adsorción de CO en catalizadores de Au soportado supone un gran número de variables, no sólo por los diferentes tipos de átomos de Au que existen en la superficie de las partículas (en bordes y esquinas), y los que se encuentran en contacto íntimo con el soporte, sino que se ha de tener en cuenta que el CO también interacciona con el soporte.

Medidas volumétricas realizadas en catalizadores modelo de Au/TiO₂ muestran que la adsorción de CO se produce mayoritariamente en el soporte (siguiendo la ecuación de Langmuir) y que prácticamente se elimina todo, cuando se somete el sistema a una evacuación.^{106,107}

El uso del método de la doble isoterma en Au/MgO pone de manifiesto que la adsorción en el metal es completa a presión de 1 atm, aunque el recubrimiento no llega a superar más del 18%, lo que coincide con otros autores que observan un recubrimiento menor del 10% en un catalizador modelo de Au/MgO(111).¹⁰⁸

La gran mayoría de los trabajos desarrollados sobre la adsorción de CO se realizan por espectroscopía IR, a temperaturas por debajo de la ambiente.⁴⁸ Su interpretación depende del tipo de soporte empleado y las condiciones experimentales de las medidas. Todos ellos coinciden en asignar la banda situada entre 2120-2080 cm⁻¹ como especies lineales Au⁰-CO. La posición de esta banda depende del tipo de soporte empleado. Además suele ser asimétrica, presentando un hombro a números de onda menores que se asigna a moléculas de CO en la periferia de las partículas, debido a la influencia del soporte, para distinguirlo de la banda intensa a 2100 cm⁻¹, correspondiente a CO situado en bordes y esquinas de la partícula de Au⁰. En algunos casos, bandas por debajo de 2100 cm⁻¹ han sido asignadas a CO quimisorbido sobre partículas de Au con cierta carga negativa.⁵¹ En cualquier caso, la interacción observada es débil y depende del tamaño de las partículas de Au.

Existe mucha controversia a la hora de interpretar las bandas que aparecen por encima de 2120 cm⁻¹. Esta zona es característica de CO enlazado con cationes del soporte o especies de Au oxidado (especies Au⁺, Au³⁺ o AuO(OH)). Su interpretación se hace en base al tipo de soporte¹⁰⁹; así, para sílica y alúmina se supone que la banda a 2175 cm⁻¹ es poco probable asignarla a CO en cationes del soporte; para soportes reducibles, las bandas a 2150-2165 cm⁻¹ se asignan a especies Auⁿ⁺, aunque se ha de tener en cuenta que el Au puede modificar las propiedades del soporte¹¹⁰, por lo que existen diferentes desplazamientos.

A pesar de toda esta información, de forma general, se acepta que la especie de Au reactiva en la oxidación es la de Au⁰, en forma de átomos de baja coordinación y donde el oxígeno se adsorbe en partículas muy pequeñas (1-2 nm).^{74,111,112} Partículas de Au mayores de 2 nm, aunque sí adsorben CO no son capaces de activar al oxígeno; la activación se produce a partir de la reducción del soporte.¹¹²

La adsorción de CO en el soporte se estudia a partir de la región 1800-1000 cm^{-1} , denominada región de carbonatos-carboxilatos. En ausencia de oxígeno, el CO puede reaccionar con los grupos OH del soporte dando lugar a bicarbonatos y a temperaturas elevadas, formiatos^{113,114}, identificados estos últimos por las vibraciones $\nu(\text{C-H})$ situadas entre 2800-2300 cm^{-1} . Si el soporte es reducible, el CO reacciona con iones óxido para dar lugar a iones carbonato,^{56,112,115} CO_3^{2-} , que en muchos casos se consideran responsables de la pérdida de actividad en la oxidación de CO, al suponer que ocupan vacantes aniónicas creadas por la reducción parcial del soporte y donde el O_2 está esperando a adsorberse.

1.5. Mecanismos de reacción

En la presente Memoria se ha estudiado el comportamiento de los catalizadores de Au soportados sobre alúmina y sobre zirconia, tanto en la oxidación de CO en presencia y ausencia de hidrógeno. Los mecanismos propuestos en la bibliografía son muy variados, y dependen del tipo de soporte empleado, ya que, si es activo, va a intervenir en la reacción. En nuestro caso, tanto la alúmina como la zirconia son soportes considerados inertes, por lo que en principio, éstos, pueden no intervenir en la reacción catalítica.

1.5.1. Oxidación de CO en ausencia de H_2

Uno de los problemas encontrados a la hora de establecer un mecanismo plausible de la reacción de oxidación de CO, es explicar cómo se activa el oxígeno en los catalizadores de Au, ya que existe la opinión extendida de que éste es incapaz de quimisorberlo. En la mayoría de los casos, se considera que la activación del oxígeno se produce a partir del soporte, que interviene en la reacción suministrando oxígeno procedente de su red. Esta participación del soporte en el mecanismo de reacción parece clara cuando se trata de óxidos reducibles; sin embargo es más difícil tomarla en consideración cuando se trata de soportes inertes.

La forma de activación del oxígeno por el soporte puede ocurrir a través de las vacantes de oxígeno creadas en la superficie del soporte reducible por desorción térmica o por reducción con CO que procede de la partícula de Au. El oxígeno molecular se adsorbe en esas vacantes como O_2^- , que va a reaccionar con CO adsorbido en el Au, en sitios próximos a este oxígeno activado. La desactivación de algunos catalizadores, observada por la acumulación de iones carbonato en la interfase^{86,109,116,117} corrobora la idea de reacción en la interface Au-soporte, ya que se piensa que esos iones carbonato actúan bloqueando los sitios para la adsorción de oxígeno.

1. Introducción

Otro aspecto importante a considerar en el establecimiento del mecanismo de reacción es el estado de oxidación de las partículas de Au. Algunos grupos consideran que la especie activa es el Au en estado metálico^{86,116,118,119}, mientras que otros piensan que también se necesitan especies de Au cationicas.^{57,59,120}

Como se ha comentado antes, los soportes empleados en la preparación de los catalizadores de este trabajo, alúmina y zirconia, se consideran inertes, por lo que no deben participar en la reacción. Los mecanismos basados únicamente en la participación de la partícula de Au sugieren la coadsorción no competitiva de CO y O₂ en el Au^{108,121}, para formar, por ejemplo, un intermedio Au₂CO₃⁻ que se descompone a CO₂. En la mayoría de los casos se piensa que el oxígeno se adsorbe en forma molecular^{111,122}; sólo en algunos de forma disociativa^{59,120,123}, y en otros, reacciona directamente desde la fase gaseosa con el CO adsorbido en Au.¹²⁴

1.5.2. Oxidación de CO en presencia de H₂

El efecto promotor del hidrógeno en la reacción de oxidación de CO se basa en la idea de que, cuando se encuentra presente en el flujo de reacción forma especies intermedias con el oxígeno, muy reactivas, que aportan oxígeno activado para oxidar al CO adsorbido en las partículas de Au.

La mayoría de los mecanismos de la bibliografía proponen que el intermedio reactivo es una especie hidroperóxido (*OOH),^{99,125} formada por la reacción entre átomos de hidrógeno adsorbidos en el Au y el oxígeno activado en forma molecular, que se encuentra adsorbido en la periferia de la partícula de Au. Dichas especies reaccionan selectivamente con el CO adsorbido en el Au, dando lugar a bicarbonatos que se descomponen para dar CO₂.⁸⁹

En algunos casos también se sugiere que la especie intermedia es agua formada por la oxidación de hidrógeno. La introducción de agua en la mezcla CO+O₂ en catalizadores de Au/Fe₂O₃ forma también compuestos intermedios que se descomponen a CO₂ y H₂O.¹²⁶

1.6. Objetivos generales y desarrollo de la Memoria

En los numerosos trabajos publicados acerca de las propiedades catalíticas del Au soportado en reacciones de oxidación de CO, se concluye que es necesario que el Au se encuentre como pequeñas partículas ($d < 5$ nm) para que exista actividad catalítica y que existe influencia y participación del soporte, pero no se especifica, de forma clara, cuáles son las propiedades quimisorptivas del Au con respecto a los reactantes de la reacción (O₂, CO e H₂). Los pocos trabajos encontrados en la bibliografía no ofrecen demasiados datos concluyentes, y en la mayoría de los casos aparecen relacionados con cálculos teóricos (DFT).^{74,99,124,127} La obtención de mayor información acerca de las

interacciones establecidas durante la adsorción de los reactantes de la reacción y las partículas de Au, serviría, para clarificar aspectos confusos que aún existen en los mecanismos de reacción propuestos para las reacciones de oxidación. Este ha sido el objetivo principal de esta Tesis Doctoral.

El estudio de la adsorción de las moléculas sonda, H₂, O₂ y CO, también reactantes del proceso de oxidación de CO, en los sistemas Au/ γ -Al₂O₃ y Au/ZrO₂, se llevó a cabo mediante la medida de isotermas volumétricas y calorimétricas con el fin de determinar la cantidad que las partículas de Au son capaces de adsorber y la energética involucrada en el proceso. Estas medidas se centraron, tanto en la adsorción de dichas moléculas por separado, como en el estudio de las diferentes interacciones que se establecen cuando dos o más de ellas se encuentran presentes en la superficie del catalizador: O^{ads}+H₂(g), H^{ads}+O₂(g), CO^{ads}+O₂(g), O^{ads}+CO y H^{ads}-CO^{ads}-O₂(g). De esta manera se determinó la cantidad adsorbida, así como los calores involucrados en los procesos, lo que definió la naturaleza energética de las interacciones establecidas. Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de transmisión-barrido (STEM), se determinó la distribución de tamaño de partícula de Au y la dispersión metálica de los catalizadores. Su relación con los datos de adsorción llevó a calcular estequiometrías “molécula sonda/Au”.

Por otro lado, la espectroscopía IR se empleó con el objetivo de conocer la naturaleza de las especies superficiales involucradas en los procesos de adsorción y su fortaleza/estabilidad. Los datos se correlacionaron con los datos calorimétricos, con el fin de interpretar los diferentes calores de adsorción obtenidos.

Se midió la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO en presencia y ausencia de hidrógeno. Las especies superficiales involucradas en el proceso fueron evaluadas mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS). La comparación de estos resultados con los de adsorción de las moléculas sonda sirvió para determinar un posible mecanismo por el que transcurra la reacción de oxidación de CO.

Después de este primer capítulo de introducción, esta Memoria continúa con el Capítulo 2, en el que se describen los materiales, procedimientos y técnicas experimentales usados a lo largo de todo el trabajo. Se ha dedicado especial interés a la descripción de la microcalorimetría de adsorción.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados iniciales, volumétricos y calorimétricos, obtenidos en catalizadores de Au soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Zr (Ce_xZr_{1-x}O₂, 0 ≤ x ≤ 1), preparados por deposición-precipitación. El objetivo era establecer las bases de un protocolo de pretratamiento adecuado para las medidas.

El Capítulo 4 describe la preparación de los catalizadores de Au soportados en γ -Al₂O₃ y ZrO₂ mediante la técnica de deposición-precipitación con NaOH (serie AADPN y AZDPN, respectivamente), un catalizador Au/ γ -Al₂O₃ mediante deposición precipitación con urea y dos catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente. El objetivo es establecer un

1. Introducción

método para la obtención de nanopartículas de Au. En este mismo capítulo se describe la caracterización química de los catalizadores mediante el uso de varias técnicas como ICP-AES, XRD, TG y adsorción de N₂. Se determinó el estado de oxidación de las especies de Au iniciales (TPR y XPS), y se calcula la distribución de tamaño de partícula y la dispersión metálica del Au mediante TEM-XEDS y STEM-HAADF.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados de adsorción de los catalizadores AA5DPN y AA3I, obtenidos a partir de las isothermas volumétricas, calorimétricas, espectroscopías IR (FTIR y DRIFTS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se ha dividido en adsorción de hidrógeno, oxígeno y monóxido de carbono. En cada uno de los apartados se describe tanto los procesos de adsorción de cada molécula sonda, como las diferentes interacciones que se establecen cuando se encuentran presentes más de una de ellas en la superficie.

De forma similar el Capítulo 6 expone los resultados obtenidos con el catalizador AZ5DPN.

En el Capítulo 7 se presentan los ensayos catalíticos de la reacción de oxidación de CO en ausencia (NOPROX) y presencia de hidrógeno (PROX) en todos los catalizadores preparados. Se pone de manifiesto las diferencias catalíticas observadas en las dos familias de catalizadores en ambas reacciones y se relacionan con las especies superficiales involucradas en la reacción (DRIFTS).

La discusión general de todos los datos expuestos en los capítulos anteriores se presenta en el Capítulo 8. La relación entre interacción molécula sonda-Au, especies superficiales implicadas en adsorción-reacción y actividad catalítica lleva a plantear un posible mecanismo de reacción de oxidación de CO. Finalmente, en el Capítulo 9, se resumen las conclusiones más importantes obtenidas en el trabajo; se incluye un Apéndice donde se indican los acrónimos que aparecen a lo largo de la Memoria y los símbolos de las magnitudes usados en la misma.

1.7. Bibliografía

1. Ley 38/1972 de protección del Ambiente atmosférico (BOE:26/12/1972).
2. **Hester, R.E.; Harrison, R.M.** “Environmental Impact of Power generation. Issues in Environmental Science and Technology”. *The Royal Society of Chemistry* (1999).
3. <http://www.eea.eu.int>
4. <http://www.eia.doe.gov/environment.html>
5. http://ec.europa.eu/index_es.htm
6. **IEA Greenhouse Gas R&D programme.** “Greenhouse gas mitigation technologies and overview of the CO₂ capture, storage and future activities of the Energy”. *Convers Manage* 37 (6-8); 665-670.1996
7. www.gasnatural.es
8. <http://www.mityc.es/energia/nuclear>
9. **Dinga, G.P.** “Hydrogen: The ultimate fuel and energy carrier”. *International Journal of Hydrogen Energy* **14**, 777-784 (1989).
10. **Lemons, R.A.** “Fuel cells for transportation”. *Journal of Power Sources* **29**, 251-264 (1990).
11. <http://aeh2.org/>
12. **Bion, N.; Epron, F.; Moreno, M.; Mariño, F.; Duprez, D.** “Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks”. *Topics in Catalysis* **51**, 76-88 (2008).
13. **Atkins, P.W.** Physical Chemistry. 5th ed. Oxford University Press: Oxford. (1994).
14. **Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U.** “Fuel Cells - Fundamentals and Applications”. *Fuel Cells* **1**, 5-39 (2001).
15. **Ghenciu, A.F.** “Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 389-399 (2002).
16. **McIntosh, S.; Gorte, R.J.** “Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells”. *Chemical Reviews* **104**, 4845-4866 (2004).
17. **Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R.J.; Irvine, J.T.S.; McEvoy, A.J.; Mogensén, M.; Singhal, S.C.; Vohs, J.** “Advanced anodes for high-temperature fuel cells”. *Nat Mater* **3**, 17-27 (2004).
18. **Bauen, A.; Hart, D.** “Assessment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells”. *Journal of Power Sources* **86**, 482-494 (2000).

1. Introducción

19. **Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.** “CO tolerance of Pt and Rh catalysts: effect of CO in the gas-phase oxidation of H₂ over Pt and Rh supported catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental* **56**, 77-86 (2005).
20. **Joensen, F.; Rostrup-Nielsen, J.R.** “Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells”. *Journal of Power Sources* **105**, 195-201 (2002).
21. **Ruettinger, W.; Ilinich, O.; Farrauto, R.J.** “A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications”. *Journal of Power Sources* **118**, 61-65 (2003).
22. **Trimm, D.L.** “Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application”. *Applied Catalysis A-General* **296**, 1-11 (2005).
23. **Golunski, S.** “HotSpot™ Fuel Processor. ADVANCING THE CASE FOR FUEL CELL POWERED CARS”. *Platinum Metals Review* **42**, 2 (1998).
24. **Ayastuy, J.L.; Gil-Rodríguez, A.; González-Marcos, M.P.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.** “Effect of process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX reaction”. *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 2231-2242 (2006).
25. **Liu, X.; Korotkikh, O.; Farrauto, R.** “Selective catalytic oxidation of CO in H₂: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst”. *Applied Catalysis A: General* **226**, 293-303 (2002).
26. **Watanabe, M.; Uchida, H.; Ohkubo, K.; Igarashi, H.** “Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt-Fe/zeolite catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental* **46**, 595-600 (2003).
27. **Ayastuy, J.L.; González-Marcos, M.P.; Gil-Rodríguez, A.; González-Velasco, J.R.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.** “Selective CO oxidation over CexZr1-xO2-supported Pt catalysts”. *Catalysis Today* **116**, 391-399 (2006).
28. **Oh, S.H.; Sinkevitch, R.M.** “Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation”. *Journal of Catalysis* **142**, 254-262 (1993).
29. **Cameron, D.; Holliday, R.; Thompson, D.** “Gold's future role in fuel cell systems”. *Journal of Power Sources* **118**, 298-303 (2003).
30. **Korotkikh, O.; Farrauto, R.** “Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications”. *Catalysis Today* **62**, 249-254 (2000).
31. **Galletti, C.; Fiorot, S.; Specchia, S.; Saracco, G.; Specchia, V.** “Activity of rhodium-based catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich gases”. *Topics in Catalysis* **45**, 15-19 (2007).
32. **Han, Y.-F.; Kahlich, M.J.; Kinne, M.; Behm, R.J.** “CO removal from realistic methanol reformat via preferential oxidation performance of a Rh/MgO catalyst and comparison to Ru/[gamma]-Al₂O₃, and Pt/[gamma]-Al₂O₃”. *Applied Catalysis B: Environmental* **50**, 209-218 (2004).
33. **Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.** “Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method”. *Applied Catalysis A: General* **244**, 155-167 (2003).

34. **Wang, J.B.; Lin, S.C.; Huang, T.J.** “Selective CO oxidation in rich hydrogen over CuO/samaria-doped ceria”. *Applied Catalysis A: General* **232**, 107-120 (2002).
35. **Sedmak, G.; Hocevar, S.; Levec, J.** “Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O₂ catalyst”. *Journal of Catalysis* **213**, 135-150 (2003).
36. **Ayastuy, J.L.; Gurbani, A.; González-Marcos, M.P.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.** “Kinetics of carbon monoxide oxidation over CuO supported on nanosized CeO₂”. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **48**, 5633-5641 (2009).
37. **Bond, G.C.** “Gold: A relatively new catalyst”. *Catalysis Today* **72**, 5-9 (2002).
38. **Choudhary, T.V.; Goodman, D.W.** “Catalytically active gold: The role of cluster morphology”. *Applied Catalysis A-General* **291**, 32-36 (2005).
39. **Haruta, M.; Yamada, Y.; Kobayashi, T.; Iijima, S.** “Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide”. *Journal of Catalysis* **115**, 301-309 (1993).
40. **Hutchings, G.J.** “Catalysis by gold”. *Catalysis Today* **100**, 55-61 (2005).
41. **Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J.** “Surface chemistry of catalysis by gold”. *Gold Bulletin* **37**, 72-124 (2004).
42. **Min, B.K.; Friend, C.M.** “Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: Low-temperature CO oxidation and propene oxidation”. *Chemical Reviews* **107**, 2709-2724 (2007).
43. **Okumura, M.; Tanaka, K.; Ueda, A.; Haruta, M.** “The reactivities of dimethylgold(III)-diketone on the surface of TiO₂. A novel preparation method for Au catalysts”. *Solid State Ionics* **95**, 143-149 (1997).
44. **Patrick, G.; Van Der Lingen, E.; Corti, C.W.; Holliday, R.J.; Thompson, D.T.** “The potential for use of gold in automotive pollution control technologies: A short review”. *Topics in Catalysis* **30-31**, 273-280 (2004).
45. **Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D.W.** “Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties”. *Science* **281**, 1647-1650 (1998).
46. **Bond, G.C.** “Gold: a relatively New Catalyst”. *Gold Bulletin* **34**, 117 (2001).
47. **Haruta, M.; Yamada, Y.; Kobayashi, T.; Iijima, S.** “Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide”. *Journal of Catalysis* **115**, 301-309 (1989).
48. **Bond, G.C.; Louis, C.; Thompson, D.** “Catalysis by gold”. Catalytic Science Series, V.6. Imperial College Press, (2006).
49. **Haruta, M.** “When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles”. *Chemical Record* **3**, 75-87 (2003).
50. **Kahlich, M.J.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J.** “Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H₂-rich gas over Au/ α -Fe₂O₃”. *Journal of Catalysis* **182**, 430-440 (1999).

1. Introducción

51. **Schubert, M.M.; Kahlich, M.J.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J.** “Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃: An in-situ DRIFTS study”. *Journal of Power Sources* **84**, 175-182 (1999).
52. **Schubert, M.M.; Venugopal, A.; Kahlich, M.J.; Plzak, V.; Behm, R.J.** “Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/ α -Fe₂O₃”. *Journal of Catalysis* **222**, 32-40 (2004).
53. **Centeno, M.A.; Hadjiivanov, K.; Venkov, T.; Klimev, H.; Odriozola, J.A.** “Comparative study of Au/Al₂O₃ and Au/CeO₂-Al₂O₃ catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **252**, 142-149 (2006).
54. **Panzer, G.; Modafferi, V.; Candamano, S.; Donato, A.; Frusteri, F.; Antonucci, P.L.** “CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application”. *Journal of Power Sources* **135**, 177-183 (2004).
55. **Romero-Sarria, F.; Martínez, L.M.T.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.** “Surface dynamics of Au/CeO₂ catalysts during CO oxidation”. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14469-14475 (2007).
56. **Schumacher, B.; Denkwitz, Y.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R.J.** “Kinetics, mechanism, and the influence of H₂ on the CO oxidation reaction on Au/TiO₂ catalyst”. *Journal of Catalysis* **224**, 449-462 (2004).
57. **Costello, C.K.; Yang, J.H.; Law, H.Y.; Kung, M.C.; Kung, H.H.; Wang, Y.; Marks, L.D.; Lin, J.N.** “On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/ γ -Al₂O₃”. *Applied Catalysis A: General* **243**, 15-24 (2003).
58. **Pansare, S.S.; Sirijaruphan, A.; Goodwin, J.G.** “Au-catalyzed selective oxidation of CO: a steady-state isotopic transient kinetic”. *Journal of Catalysis* **234**, 151-160 (2005).
59. **Costello, C.K.; Kung, M.C.; Oh, H.S.; Wang, Y.; Kung, H.H.** “Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃”. *Applied Catalysis A: General* **232**, 159-168 (2002).
60. **Rossignol, C.; Arrii, S.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Caps, V.; Rousset, J.L.** “Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂”. *Journal of Catalysis* **230**, 476-483 (2005).
61. **Kim, W.B.; Voiti, T.; Rodriguez-Rivera, G.J.; Dumesic, J.A.** “Powering Fuel Cells with CO via Aqueous Polyoxometalates and Gold Catalysts”. *Science* **305**, 1280 (2004).
62. **Grunwaldt, J.D.; Maciejewski, M.; Becker, O.S.; Fabrizioli, P.; Baiker, A.** “Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation”. *Journal of Catalysis* **186**, 458-469 (1999).
63. **Knell, A.; Barnickel, P.; Baiker, A.; Wokaun, A.** “CO oxidation over Au/ZrO₂ catalysts: Activity, deactivation behavior, and reaction mechanism”. *Journal of Catalysis* **137**, 306-321 (1992).
64. **Lomello-Tafin, M.; Chaou, A.A.; Morfin, F.; Caps, V.; Rousset, J.L.** “Preferential oxidation of CO in H₂ over highly loaded Au/ZrO₂ catalysts obtained by direct oxidation of bulk alloy”. *Chemical Communications* **11**, 388-390 (2005).

-
65. **Menegazzo, F.; Pinna, F.; Signoretto, M.; Trevisan, V.; Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.** “Quantitative determination of sites able to chemisorb CO on Au/ZrO₂ catalysts”. *Applied Catalysis A: General* **356**, 31-35 (2009).
 66. **Sanz, N.; Lomello-Tafin, M.; Valmalette, J.C.; Isa, M.; Galez, P.** “Preparation and characterization of Au/ZrO₂ nanoparticles obtained by oxidation of Zr_x Au_y alloy”. *Materials Science and Engineering C* **19**, 79-83 (2002).
 67. **Hammer, B.; Norskov, J.K.** “Why gold is the noblest of all the metals”. *Nature* **376**, 238-240 (1995).
 68. **Sault, A.G.; Madix, R.J.; Campbell, C.T.** “Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)-(1 X 2)”. *Surface Science* **169**, 347-356 (1986).
 69. **Saliba, N.; Parker, D.H.; Koel, B.E.** “Adsorption of oxygen on Au(111) by exposure to ozone”. *Surface Science* **410**, 270-282 (1998).
 70. **Wang, J.; Koel, B.E.** “IRAS Studies of NO₂, N₂O₃, and N₂O₄ Adsorbed on Au(111) Surfaces and Reactions with Coadsorbed H₂O”. *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 8573-8579 (1998).
 71. **Campbell, C.T.** “The active site in nanoparticle gold catalysis”. *Science* **306**, 234-235 (2004).
 72. **Corti, C.W.; Holliday, R.J.; Thompson, D.T.** “Commercial aspects of gold catalysis”. *Applied Catalysis A-General* **291**, 253-261 (2005).
 73. **Lemire, C.; Meyer, R.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J.** “CO adsorption on oxide supported gold: From small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles”. *Surface Science* **552**, 27-34 (2004).
 74. **Lopez, N.; Janssens, T.V.W.; Clausen, B.S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Norskov, J.K.** “On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation”. *Journal of Catalysis* **223**, 232-235 (2004).
 75. **Remediakis, I.N.; Norskov, J.K.; Lopez, N.** “CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies”. *Applied Catalysis A: General* **291**, 13-20 (2005).
 76. **Janssens, T.V.W.; Carlsson, A.; Puig-Molina, A.; Clausen, B.S.** “Relation between nanoscale Au particle structure and activity for CO oxidation on supported gold catalysts”. *Journal of Catalysis* **240**, 108-113 (2006).
 77. **Guzman, J.; Gates, B.C.** “Reactions of Au(CH₃)₂(acac) on γ -Al₂O₃: Characterization of the surface organic, organometallic, metal oxide, and metallic species”. *Langmuir* **19**, 3897-3903 (2003).
 78. **Park, E.D.; Lee, J.S.** “Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts”. *Journal of Catalysis* **186**, 1-11 (1999).
 79. **Comotti, M.; Li, W.C.; Spliethoff, B.; Schuth, F.** “Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation”. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 917-924 (2005).
 80. **Chen, M.S.; Goodman, D.W.** “The structure of catalytically active gold on titania”. *Science* **306**, 252-255 (2004).

1. Introducción

81. **Yoon, B.; Hakkinen, H.; Landman, U.; Worz, A.S.; Antonietti, J.M.; Abbet, S.; Judai, K.; Heiz, U.** "Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au₈ clusters on MgO". *Science* **307**, 403 (2005).
82. **Goodman, D.W.** "Catalytically active Au on Titania, Yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)?". *Catalysis Letters* **99**, 1 (2005).
83. **Chen, M.; Cai, Y.; Yan, Z.; Goodman, D.W.** "On the origin of the unique properties of supported Au nanoparticles. *Journal of American Chemical Society* **128**, 6341 (2006).
84. **Haruta, M.** "Size- and support-dependency in the catalysis of gold". *Catalysis Today* **36**, 153-166 (1997).
85. **Liu, Z.P.; Wang, C.M.; Fan, K.N.** "Single gold atoms in heterogeneous catalysis: Selective 1,3-butadiene hydrogenation over Au/ZrO₂". *Angewandte Chemie - International Edition* **45**, 6865-6868 (2006).
86. **Schubert, M.M.; Hackenberg, S.; Van Veen, A.C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, R.J.** "CO oxidation over supported gold catalysts "Inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction". *Journal of Catalysis* **197**, 113-122 (2001).
87. **Bongiorno, A.; Landman, U.** "Water-enhanced catalysis of CO oxidation on free and supported gold nanoclusters". *Physical Review Letters* **95**, (2005).
88. **Landon, P.; Ferguson, J.; Solsona, B.E.; Garcia, T.; Carley, A.F.; Herzing, A.A.; Kiely, C.J.; Golunski, S.E.; Hutchings, G. J.** "Selective oxidation of CO in the presence of H₂, H₂O and CO₂ via gold for use in fuel cells". *Chemical Communications* 3385-3387 (2005).
89. **Piccolo, L.; Daly, H.; Valcarcel, A.; Meunier, F.C.** "Promotional effect of H₂ on CO oxidation over Au/TiO₂ studied by operando infrared spectroscopy". *Applied Catalysis B: Environmental* **86**, 190-195 (2009).
90. **Quinet, E.; Morfin, F.; Diehl, F.; Avenier, P.; Caps, V.; Rousset, J.L.** "Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles". *Applied Catalysis B: Environmental* **80**, 195-201 (2008).
91. **Stobinski, L.; Dus, R.** "Model of atomic hydrogen adsorption on thin gold film surface". *Vacuum* **45**, 299-301 (2002).
92. **Stobinski, L.; Dus, R.** "Atomic hydrogen adsorption on thin gold films". *Surface Science* **269-270**, 383-388 (1992).
93. **Stobinski, L.; Dus, R.** "Atomic hydrogen solubility in thin gold films and its influence on hydrogen thermal desorption spectra from the surface". *Applied Surface Science* **62**, 77-82 (1992).
94. **Zanella, R.; Louis, C.; Giorgio, S.; Touroude, R.** "Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: structure sensitivity and mechanism". *Journal of Catalysis* **223**, 328-339 (2004).
95. **Sermon, P.A.; Bond, G.C.; Wells, P.B.** "Hydrogenation of alkenes over supported gold". *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I* **75**, 385 (1979).

-
96. **Collins, S.E.; Cies, J.M.; Del Río, E.; López-Haro, M.; Trasobares, S.; Calvino, J.J.; Pintado, J.M.; Bernal, S.** “Hydrogen interaction with a ceria-zirconia supported gold catalyst influence of CO Co-adsorption and pretreatment conditions”. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14371-14379 (2007).
 97. **Yates, D.J.C.** “Spectroscopic investigations of gold surfaces”. *Journal of Colloid and Interface Science* **29**, 194-204 (1969).
 98. **Gluhoi, A.C.; Vreeburg, H.S.; Bakker, J.W.; Nieuwenhuys, B.E.** “Activation of CO, O₂ and H₂ on gold-based catalysts”. *Applied Catalysis A: General* **291**, 145-150 (2005).
 99. **Barton, D.G.; Podkolzin, S.G.** “Kinetic study of a direct water synthesis over silica-supported gold nanoparticles”. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2262-2274 (2005).
 100. **Bus, E.; Miller, J.T.; Van Bokhoven, J.A.** “Hydrogen chemisorption on Al₂O₃-supported gold catalysts”. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14581-14587 (2005).
 101. **Cha, D.Y.; Parravano, G.** “Surface reactivity of supported gold. I. Oxygen transfer between CO and CO₂”. *Journal of Catalysis* **18**, 200-211 (1970).
 102. **Fukushima, T.; Galvagno, S.; Parravano, G.** “Oxygen chemisorption on supported gold”. *Journal of Catalysis* **57**, 177-182 (1979).
 103. **Shastri, A.G.; Schwank, J.** “Metal dispersion of bimetallic catalysts via stepwise chemisorption and surface titration. I. RuAu SiO₂”. *Journal of Catalysis* **95**, 271-283 (1985).
 104. **Lin, S.; Vannice, M.A.** “Gold dispersed on TiO₂ and SiO₂: adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions”. *Catalysis Letters* **10**, 47-61 (1991).
 105. **Berndt, H.; Pitsch, I.; Evert, S.; Struve, K.; Pohl, M.M.; Radnik, J.; Martin, A.** “Oxygen adsorption on Au/Al₂O₃ catalysts and relation to the catalytic oxidation of ethylene glycol to glycolic acid”. *Applied Catalysis A: General* **244**, 169-179 (2003).
 106. **Bond, G.C.; Thompson, D.** “Catalysis by gold”. *Catalysis Reviews Science Engineering* **41**, 319 (1999).
 107. **Lin, S.D.; Bollinger, M.; Vannice, M.A.** “Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts”. *Catalysis Letters* **17**, 245-262 (1993).
 108. **Socaciu, L.D.; Hagen, J.; Bernhardt, T.M.; Woste, L.; Heiz, U.; Hakkinen, H.; Landman, U.** “Catalytic CO Oxidation by Free Au₂: Experiment and Theory”. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 10437-10445 (2003).
 109. **Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Tsubota, S.; Haruta, M.** “FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over gold supported on ZnO and TiO₂”. *Journal of Physical Chemistry* **100**, 3625-3631 (1996).
 110. **Manzoli, M.; Avgouropoulos, G.; Tabakova, T.; Papavasiliou, J.; Ioannides, T.; Boccuzzi, F.** “Preferential CO oxidation in H₂-rich gas mixtures over Au/doped ceria catalysts”. *Catalysis Today* **138**, 239-243 (2008).

1. Introducción

111. **Lopez, N.; Norskov, J.K.** “Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study”. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 11262-11263 (2002).
112. **Tabakova, T.; Boccuzzi, F.B.; Manzoli, M.; Andreeva, D.** “FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst”. *Applied Catalysis A-General* **252**, 385-397 (2003).
113. **Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N.** “Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule”. *Advances in Catalysis* **47**, 307-511 (2002).
114. **Davydov, A.A.** “Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides”. John Wiley & Sons (1984). (1984).
115. **Debeila, M.A.; Coville, N.J.; Scurrall, M.S.; Hearne, G.R.** “DRIFTS studies of the interaction of nitric oxide and carbon monoxide on Au-TiO₂”. *Catalysis Today* **72**, 79-87 (2002).
116. **Haruta, M.; Daté, M.** “Advances in the catalysis of Au nanoparticles”. *Applied Catalysis A: General* **222**, 427-437 (2001).
117. **Tripathi, A.K.; Ramble, V.S.; Gupta, N.M.** “Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO+O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts”. *Journal of Catalysis* **187**, 332-342 (1999).
118. **Arrii, S.; Morfin, F.; Renouprez, A.J.; Rousset, J.L.** “Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution”. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1199-1205 (2004).
119. **Grisel, R.J.H.; Nieuwenhuys, B.E.** “Comparative study of the oxidation of CO and CH₄ over Au/MOx/Al₂O₃ catalysts”. *Catalysis Today* **64**, 69-81 (2001).
120. **Bond, G.C.; Thompson, D.T.** “Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide”. *Gold Bulletin* **33**, 41-50 (2000).
121. **Wallace, W.T.; Whetten, R.L.** “Carbon monoxide adsorption on selected gold clusters: Highly size-dependent activity and saturation compositions”. *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 10964-10968 (2000).
122. **Okumura, M.; Kitagawa, Y.; Haruta, M.; Yamaguchi, K.** “The interaction of neutral and charged Au clusters with O₂, CO and H₂”. *Applied Catalysis A: General* **291**, 37-44 (2005).
123. **Daniells, S.T.; Overweg, A.R.; Makkee, M.; Moulijn, J.A.** “The mechanism of low-temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts: a combined Mössbauer, FT-IR, and TAP reactor study”. *Journal of Catalysis* **230**, 52-65 (2005).
124. **Liu, Z.P.; Hu, P.; Alavi, A.** “Catalytic role of gold in gold-based catalysts: A density functional theory study on the CO oxidation on gold”. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 14770-14779 (2002).
125. **Barrio, L.; Liu, P.; Rodriguez, J.A.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G.** “Effects of Hydrogen on the Reactivity of O₂ toward Gold Nanoparticles and Surfaces”. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 19001-19008 (2007).

126. **Daniells, S.T.; Makkee, M.; Moulijn, J.A.** “The effect of high-temperature pre-treatment and water on the low temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts”. *Catalysis Letters* **100**, 39-47 (2005).
127. **Mavrikakis, M.; Stoltze, P.; Norskov, J.K.** “Making gold less noble”. *Catalysis Letters* **64**, 101-106 (2000).

2. Metodología experimental

- 2.1. Materiales
- 2.2. Preparación de catalizadores
- 2.3. Técnicas experimentales
- 2.4. Ensayos de actividad catalítica
- 2.5. Bibliografía

2.1. Materiales empleados

2.1.1. Adsorbentes

Soportes

- γ -Al₂O₃ (SPH.-521-C): Cilindros comerciales de dimensión 4 x 4 cm calcinados a 600 °C. Se molieron y se tamizaron, recogiendo la fracción situada entre 0,59 y 0,42 mm. Se guardaron en estufa a 130 °C hasta la preparación de los catalizadores.
- ZrO₂: Partículas con diámetro de 0,16-0,25 mm, suministrado por la casa Rhodia. Calcinado a 500 °C, durante 4 horas.

Catalizadores

Los catalizadores de Au soportado se prepararon mediante dos métodos diferentes: Impregnación a humedad incipiente (IMP) y Deposición-Precipitación (DP) con NaOH (DPN) o con urea (DPU). La metodología empleada en ambos métodos se expone en la siguiente sección.

Los materiales empleados en la preparación, se resumen a continuación:

- Precursor de Au: HAuCl₄, de pureza $\geq 49\%$ Au, (Fluka)
- Soportes: γ -Al₂O₃ y ZrO₂
- NaOH: Pureza $\geq 99\%$, (Merck)
- Urea Harnstoff: Pureza $\geq 99\%$, (Fluka)
- NH₄OH: Pureza $\geq 25\%$, (Probus)

2.1.2. Gases

A. Moléculas sonda: Adsorción (volumetría y microcalorimetría)

Los gases que se emplearon como moléculas sonda en los estudios de adsorción fueron los siguientes:

- H₂: pureza 99,999%, con impurezas de [H₂O]<3 ppm, [O₂]<2 ppm y [C_nH_m]<0,5 ppm (Air Liquid)
- O₂: pureza 99,995%, con impurezas de [H₂O]<3 ppm y [C_nH_m]<0,5 ppm (Air Liquid)

2. Procedimiento experimental

- CO: pureza 99,999%, con impurezas de $[H_2O] < 3$ ppm, $[O_2] < 2$ ppm y $[C_nH_m] < 0,5$ ppm (Air Liquid)

Para calibrar los diferentes volúmenes de los sistemas volumétricos se empleó He, de pureza 99,999%, con impurezas de $[H_2O] < 3$ ppm, $[O_2] < 2$ ppm y $[C_nH_m] < 0,5$ ppm (Air Liquid).

B. Medidas de actividad catalítica, TPR, isotermas de Nitrógeno y ensayos en termobalanza (UPV-EHU)

En la Tabla 2.1 se resumen las características de los gases empleados en cada una de las medidas. Todos ellos fueron suministrados por la casa comercial Praxair.

Tabla 2.1. Gases empleados en las medidas de actividad catalítica, TPR, isotermas de N₂ y ensayos en Termobalanza

<p><u>Actividad catalítica</u> He, H₂, O₂ : 99,999% CO: 85% CO/Ar CO₂: 99,999%</p>	<p><u>Reducción a temperatura programada (TPR)</u> H₂: 5% H₂/Ar O₂: 5% O₂/He He: 99,999%</p>
<p><u>Isotermas de Nitrógeno</u> N₂: 99,999%</p>	<p><u>Ensayos en Termobalanza</u> Aire sintético: 21% O₂/N₂</p>

C. Espectroscopías FTIR, DRIFTS y fotoelectrónica de rayos X (XPS)-(UCA)

Los gases empleados en las medidas realizadas con estas dos técnicas se detallan en la Tabla 2.2. Fueron suministrados por la casa comercial Air Liquid.

Tabla 2.2. Gases empleados en FTIR, DRIFTS y XPS

<p><u>Gases diluidos</u> H₂: 5% H₂/Ar O₂: 5% O₂/ He CO: 5%CO/He</p>	<p><u>Gases puros</u> O₂, CO, H₂, He, Ar: 99,999%</p>
---	---

2.2. Preparación de catalizadores

Existen muchos métodos de preparación de catalizadores de Au soportados en la bibliografía: Impregnación a humedad incipiente,^{1,2} Coprecipitación,^{3,4} Deposición-Precipitación,^{5,6} Adsorción aniónica,⁷ Deposición de complejos Au-fosfina,⁸ Deposición de complejos de Au orgánicos,⁹ Deposición química de vapor (CVD),¹⁰ Intercambio cationico y adsorción,¹¹ Deposición de coloides de Au en soportes,¹² Deposición de partículas de Au estabilizadas,^{13,14} Métodos Sol-gel,¹⁵ Deposición Fotoquímica,¹⁶ Deposición por sonicación,¹⁷ Técnicas Spray,¹⁸ etc. La clave de todos ellos se basa en la obtención de partículas de Au de tamaño < 5 nm, que son las que actúan en la oxidación de CO y otras reacciones catalíticas. De todos ellos, el más usado es el de deposición-precipitación, aunque existen otros que, en la actualidad, están resultando ser más efectivos.

Los catalizadores estudiados en esta Memoria fueron sintetizados mediante dos procedimientos: Impregnación a humedad incipiente (IMP) y Deposición-Precipitación (DP).

2.2.1. Impregnación a humedad incipiente (IMP)

Los primeros catalizadores de Au descritos en la bibliografía,¹ fueron preparados mediante esta técnica ya que es un método simple y puede ser usado para cualquier tipo de soporte. Sin embargo, los catalizadores preparados a partir de este método, dejan partículas de Au de tamaño muy elevado, del orden de 10-35 nm, incluso para bajos contenidos de Au (1-2% Au).^{19,20} Este hecho se asocia a que, debido a los bajos pHs a los que se lleva a cabo la impregnación, se favorece la presencia de iones cloruro, que son los responsables de la movilidad y aglomeración de las especies de Au durante los tratamientos térmicos.²¹

La presencia de mayor o menor contenido en iones cloruro, también depende de los procesos de lavado realizados antes de la activación de los catalizadores, o de los pretratamientos. El lavado del catalizador con agua, supone la eliminación de parte de esos iones cloruros,²⁰ y el lavado con NH₄OH, los elimina por completo, debido al intercambio de los iones Cl⁻ con los grupos OH⁻ de la disolución.²¹⁻²³ Pretratamientos con H₂, también suponen la eliminación de estos por formación de HCl.²³⁻²⁵

Teniendo en cuenta estos aspectos, se prepararon dos catalizadores de Au soportado sobre γ -Al₂O₃. Para ello, se empleó el volumen necesario de disolución de [HAuCl₄]=0,03 y 0,27M para obtener catalizadores con un contenido nominal de Au de 0,7 y 3%, respectivamente. El volumen de disolución “almacén” necesario para obtener esos contenidos se calculó partir del volumen mínimo de mojado de la alúmina (1,15 ml g⁻¹). La disolución impregnante se añadió a la alúmina en un rotavapor, a 60 °C y presión reducida de 20 kPa, evaporando hasta sequedad (2 h). Tras la impregnación se lavó 2 veces consecutivas con 30 ml de una disolución de NH₄OH, 1M, y una vez con agua miliQ a 25 °C. Finalmente, se secó la muestra en el rotavapor durante 4 horas.

2. Procedimiento experimental

La activación de estos catalizadores se llevó a cabo con un tratamiento en corriente de aire sintético ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), desde temperatura ambiente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, empleando una rampa de temperatura de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, fijada por un programador-regulador de fabricación propia. Alcanzados los $300 \text{ }^\circ\text{C}$, se mantuvo al catalizador en esas condiciones durante 4 horas. Por último, se enfrió hasta temperatura ambiente en presencia de aire.

Los catalizadores así preparados fueron denominados AA07I y AA3I. La primera letra corresponde al Au, la segunda al tipo de soporte (en este caso, alúmina) y después se indica el contenido metálico nominal y el método de preparación (I). Esta nomenclatura será la empleada en todos los catalizadores preparados.

2.2.2. Deposición-Precipitación (DP)

De forma estricta, el término deposición-precipitación implica que el hidróxido metálico u óxido hidratado se deposita en la superficie del soporte por precipitación, provocada por el incremento gradual del pH de la disolución en la que se encuentra el soporte suspendido.⁵ Sin embargo, en las preparaciones, el pH se mantiene fijo durante la preparación por adición de una base (NaOH, CaCO_3), por lo que el término, en realidad, resulta ser erróneo. Este método de preparación fue seleccionado como general para la preparación de los catalizadores, ya que funciona bien para soportes con punto isoeléctrico (PZC) mayor de 5,^{26,27} como es el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PZC=8-9) y de ZrO_2 (PZC=6-7).

Por otro lado, en función de la base empleada para ajustar el pH, el mecanismo de precipitación transcurre por caminos diferentes.^{28,29} Se seleccionó, como agente precipitante, una disolución de NaOH para preparar todos los catalizadores, a los que se denominó DPN, y un único catalizador preparado con urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), denominado DPU. En la bibliografía se describe que este último método resulta ser más eficaz en la obtención de nanopartículas, puesto que la hidrólisis de urea a temperaturas por encima de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ libera iones hidroxilo, que producen el aumento progresivo de pH, permitiendo la completa precipitación del Au sobre el soporte, no existiendo pérdidas de éste en la disolución, como sí ocurre cuando se emplea NaOH o CaCO_3 .^{28,29}

Deposición-Precipitación con NaOH (DPN)

En la Figura 2.1 se presenta el sistema experimental empleado en la preparación de estos catalizadores. Esta constituido por un tanque de vidrio Pyrex, de doble camisa, donde se lleva a cabo la suspensión del soporte en un determinado volumen de agua destilada (**A**), que se termostatiza a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ con un baño de temperatura constante (Techne TE-8D tempette) (**B**). La suspensión se consigue con un agitador acoplado a una de las bocas del tanque (**C**), consiguiendo en todo momento la homogeneización de la mezcla. El tanque posee tres bocas más, necesarias para el control del pH

(pHmetro Mettler Toledo) (D), control de temperatura (E) y adición a partir de dos buretas, de la disolución de HAuCl_4 (F) y de NaOH (G). Debido a que el precursor de Au es fotosensible, se mantuvo protegido de la luz solar mediante papel de aluminio, durante todo el procedimiento.

El protocolo a seguir durante este método de preparación fue el siguiente:

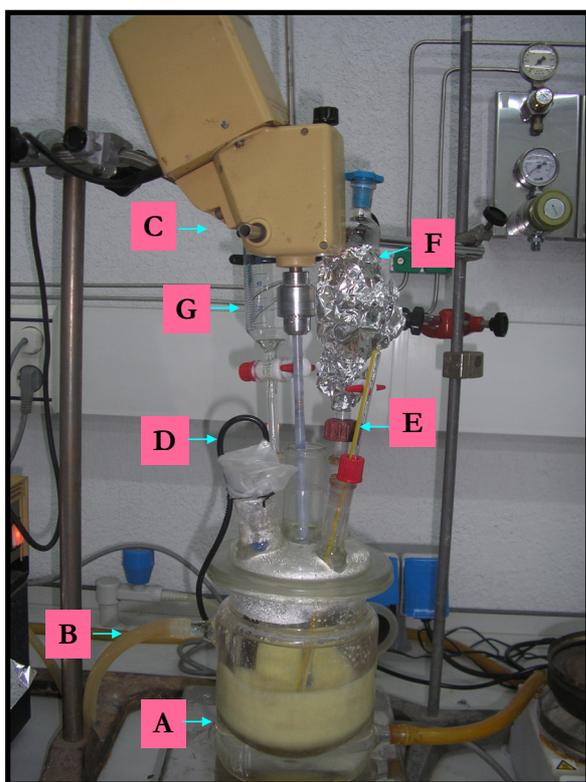


Figura 2.1. Sistema experimental empleado en la preparación DPN

1. Suspensión de ≈ 10 g de soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ZrO_2) en 400 ml de agua destilada mantenida a 70°C .
2. Adición gota a gota de la disolución de HAuCl_4 , 0,102M, ajustando simultáneamente el $\text{pH}=8$, con una disolución de NaOH , 0,5 M. El volumen de la disolución almacén de precursor a añadir se calcula en función del contenido metálico deseado y la masa de soporte empleada. Dado que el precursor es capaz de disolver a la alúmina, de ahí, se toma la decisión de añadirlo gota a gota.
3. Tras la adición de todo el precursor y el ajuste a $\text{pH}=8$, se lleva a cabo la digestión de la suspensión, en un periodo de 2 a 4 h, a $\text{pH}=8$ y a 70°C . El tiempo de digestión empleado depende del contenido metálico a depositar.
4. Filtrado a vacío de la suspensión a temperatura ambiente.
5. Lavados de la muestra: lavado inicial con agua destilada seguido de tres lavados consecutivos con una disolución de NH_4OH , 0,1 M y último lavado con agua destilada. Todo ello se llevó a cabo a temperatura ambiente.
6. Secado en estufa a 113°C , durante una noche.
7. Calcinación en mufla: empleándose una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 350°C , manteniéndola a esta temperatura durante 5 h.

2. Procedimiento experimental

De esta manera se prepararon los catalizadores que aparecen en la Tabla 2.3, junto al contenido de Au nominal.

Tabla 2.3. Relación de catalizadores de Au preparados por DPN

% Au nominal	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ZrO_2
1	AA1DPN	AZ1DPN
3	AA3DPN	AZ3DPN
5	AA5DPN	AZ5DPN

Deposición-Precipitación con urea (DPU)

El sistema empleado en este procedimiento es igual al presentado en la Figura 2.1, aunque con ligeras variaciones. El protocolo seguido fue el siguiente:

1. Disolución de urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 0,17 M, termostatzada a 22 °C con pH=5,4.
2. Adición de 2,51 ml de HAuCl_4 0,102 M a 22 °C.
3. Adición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con agitación, termostatzando la mezcla a 80 °C para asegurar la hidrólisis de la urea. Seguimiento del aumento del pH con el tiempo.
4. Digestión a 80 °C, a un pH=7-7,5 durante 8 h.
5. Enfriamiento a temperatura ambiente y filtrado a vacío.
6. Lavado con agua destilada a temperatura ambiente.
7. Secado en estufa a 113 °C, durante una noche.
8. Calcinación en mufla, con una $r = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 350 °C, manteniéndose en estas condiciones durante 5 h.

Con este procedimiento sólo se preparó una única muestra en alúmina, con un contenido metálico nominal de 1% Au, que se denominó AA1DPU.

Hay que señalar que, una vez calcinadas las muestras, preparadas por ambos métodos DP, DPN y DPU, se almacenaron en botes de PVC protegidos de la luz solar, con el fin de evitar, antes de su uso, la posible descomposición de las especies de Au.

2.3. Técnicas Experimentales

2.3.1. Volumetría y microcalorimetría de adsorción

2.3.1.1. Isotermas de adsorción: volumetría

La volumetría de adsorción es la técnica empleada para determinar la cantidad adsorbida de un adsorbato en un adsorbente de estudio, en función de la presión a una temperatura constante. Mediante la diferencia entre el adsorbible presente en la fase gaseosa antes y después del contacto con el adsorbente, se calcula la cantidad adsorbida.

La cantidad de gas se calcula mediante la ecuación del virial del correspondiente adsorbato:

$$n = \frac{pV}{RT + Bp} \quad [2.1]$$

donde p , V y T son la presión, volumen y temperatura y B , es el segundo coeficiente del virial, tomado de la bibliografía.³⁰

1) Descripción del sistema

Un esquema de los equipos volumétricos empleados en las medidas se presenta en la Figura 2.2. Se emplearon dos equipos volumétricos, uno para llevar a cabo los pretratamientos y medidas iniciales, y otro acoplado al microcalorímetro, para realizar las medidas de calores de adsorción. Ambos están fabricados en vidrio Pyrex, con llaves capilares de alto vacío con grasa, de 2 mm de diámetro interno, de la casa Jencons (Inglaterra), mostradas en la Figura 2.3. La grasa empleada es de la marca Apiezon (grado H), adecuada para vacíos menores de $1,7 \cdot 10^{-9}$ Torr y resistente a altas temperaturas.

El sistema experimental está constituido por tres partes:

- A.** Zona de producción de vacío
- B.** Zona de introducción de adsorbatos
- C.** Zona de medida

A. Zona de producción de vacío

Constituida por una bomba rotatoria Edwards, EDM 2, una difusora de aceite de silicona y una trampa en forma de U, sumergida en nitrógeno líquido. Con este equipamiento se consigue un vacío mejor que 1 mPa.

2. Procedimiento experimental

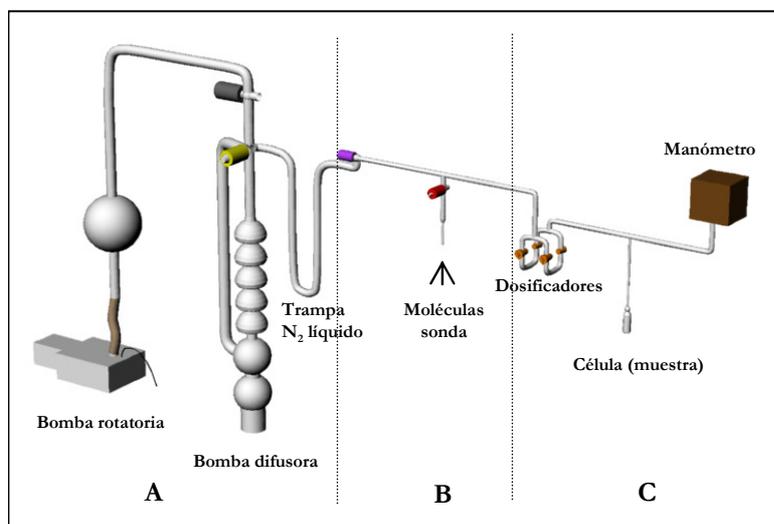


Figura 2.2. Esquema del aparato volumétrico empleado en las medidas de adsorción

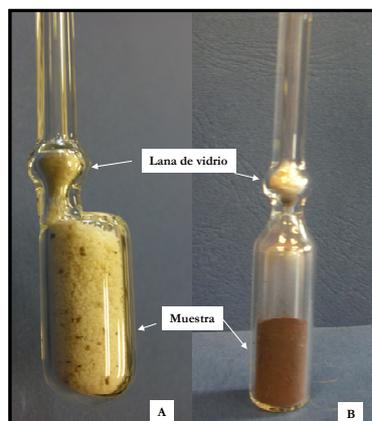
B. Zona de introducción de adsorbatos

La introducción de las moléculas sonda, empleadas en los estudios (H_2 , O_2 y CO), se realiza directamente de la botella de almacenamiento, a través de un latiguillo de acero inoxidable, conectado al aparato volumétrico con una válvula UltraTorr. Previa a las medidas, se lleva a cabo la desgasificación del volumen de la conexión.



Figura 2.3. Llaves de alto vacío Jencons

C. Zona de medida termostatzada



Consta de tres partes fundamentales, el manómetro de capacitancia, la zona de dosificadores y la célula de medida, donde se coloca la muestra (Figura 2.4).

El catalizador calcinado a estudiar, se pesa previamente (0,5-1 g) y se introduce en la célula de medida. A continuación, se introduce lana de vidrio en un ensanchamiento superior, y finalmente, se suelda al equipo volumétrico. Este proceso se realiza con cada muestra nueva.

Figura 2.4. Célula de medida: A) volumétrica y B) calorimétrica

Manómetro de capacitancia (M)

El manómetro de capacitancia contiene un diafragma metálico, que separa la zona de medida de una zona de referencia, en ultraalto vacío. El diafragma constituye una de las placas de un condensador, que a su vez, forma parte de un puente de capacitancias. La presión existente en la zona de medida deforma el diafragma, cambia la capacidad del condensador del que forma parte, produciendo una desestabilización del puente. La señal del desequilibrio del puente se transforma electrónicamente en un voltaje, proporcional al valor de la presión. El calibrado de las cabezas manométricas se realiza frente a dos manómetros de mercurio en forma de U, colocados en serie. La lectura de dichos manómetros, $p_{leída}$, se corrige p_{corr} , a gravedad normal y a 0 °C según la siguiente expresión:³¹

$$p_{corr} = \frac{0,999277}{(1 + 1,8185 \cdot 10^{-4})} p_{leída} \quad [2.2]$$

obtenida a partir de la aceleración de la gravedad en el laboratorio, medida por el Instituto Geográfico y Catastral, y del coeficiente de expansión cúbica del mercurio.³²

La diferencia entre la presión leída en el manómetro de capacitancia, p_{MKS} , y la obtenida con los manómetros de mercurio, p_{corr} , se ajusta a un polinomio

$$p_{corr} - p_{MKS} = a_0 + a_1 p_{MKS} + a_2 p_{MKS}^2 + \dots \quad [2.3]$$

obteniéndose finalmente una expresión del tipo $p_r = f(p_{MKS})$. A partir de la medida de p_{MKS} se obtiene la presión a utilizar en los cálculos volumétricos.

Los manómetros de capacitancia empleados en las medidas del aparato volumétrico y del calorímetro, son modelo Baratron 310 BHS y 390 HA, de la casa MKS, respectivamente. Las “cabezas” manométricas tienen termostatación propia a 48,9 °C, una precisión del 0,08% y un intervalo de medida entre 0 y 133 kPa. La “cabeza” se encuentra aislada de los alrededores, en una caja de corcho, para asegurar aún más la constancia de la temperatura. La lectura de la señal se lleva a cabo en un multímetro digital de cinco cifras y media y se registra gráficamente. El manómetro posee un volumen interno, V_m , que depende de la presión, y que es calibrado por expansiones de He.

Zonas de dosificación (D) y célula de medida (C)

Estas zonas están constituidas por diferentes volúmenes; cada uno de ellos se supone que está en condiciones isoterma (Figura 2.5). Se definen los siguientes volúmenes: V_D , V_d , V_a' , V_a'' y V_c .

2. Procedimiento experimental

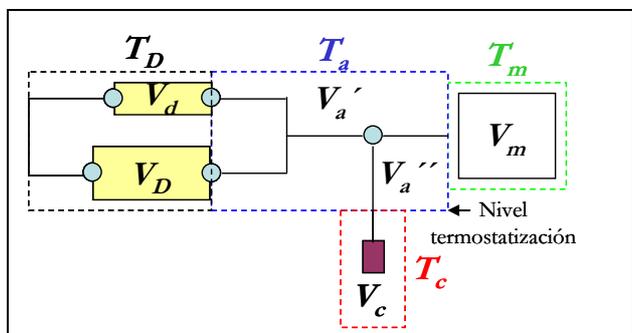


Figura 2.5. Zonas de medida del aparato volumétrico a las temperaturas T_D , T_a , T_m y T_c

Además, se encuentran introducidos en un baño de agua o rodeados de papel de aluminio, que los mantiene a una temperatura homogénea.

- V_a' : Constituido por un tubo capilar de 2 mm de diámetro interno, usado para poner en contacto los diferentes volúmenes que intervienen en la zona de medida (Figura 2.5). Se encuentra rodeado de papel de aluminio y lana de vidrio aislante, para asegurar una temperatura homogénea.

- V_a'' : Constituido por un tubo capilar de 2 mm que une la célula de medida con el resto del sistema volumétrico. El aislamiento de la célula de medida se consigue con el empleo de una llave capilar de alto vacío. Es el volumen comprendido entre la llave de la célula y el nivel superior de la termostatación de ésta.

- V_c : Volumen donde se aloja el catalizador de estudio, que se encuentra termostatación.

Para la aplicación del método volumétrico, es necesario dividir al aparato de medida en varias regiones (Figura 2.5), en las que se supone que la temperatura es constante. Se definen cuatro regiones, la de los dosificadores a T_D , la de V_a' y V_a'' a T_a , la del manómetro a T_m y la de la célula a T_c .

La región a T_D y a T_a se encuentra, aproximadamente, a temperatura ambiente. Las temperaturas se mantienen homogéneas, en el primer caso, mediante un baño de agua, y en el segundo, mediante lana de vidrio aislante.

- V_D y V_d : Son los volúmenes de los dos dosificadores, ambos diferentes, donde D y d, se emplean para designar el de mayor y el de menor volumen, respectivamente. Los dosificadores se encuentran colocados en paralelo (Figura 2.6), lo que permite ser usados de manera conjunta o individual, según se precise en las medidas. Cada uno se encuentra provisto de llaves capilares de alto vacío, que también se encuentran calibradas.



Figura 2.6. Juego de dosificadores con llaves Jencons

La cabeza manométrica está termostata a 48,9 °C por el fabricante y se mantiene aislada del exterior, mediante una caja de corcho.

La temperatura de la célula, T_c , es variable, en función del tipo de experimento a realizar. A temperatura ambiente, se emplea un baño de agua; a 0 °C, se introduce una mezcla fría constituida de hielo y agua; a altas temperaturas se emplea un horno, cuya temperatura se mantiene constante con un regulador proporcional electrónico, que usa termopares de chromel-alumel con el punto de referencia a 0 °C, midiéndose la f.e.m mediante un milivoltímetro digital.

A excepción de los tratamientos a alta temperatura, la temperatura en cada región ha sido medida con termómetros de resistencia de platino e indicadores digitales de temperatura Instrulab (USA).

2) Método de cálculo

Como ya se menciona al inicio de esta sección, la cantidad adsorbida se determina mediante un balance de cantidad de adsorbible en la fase gaseosa, antes y después de abrir la llave de la célula. El cálculo se lleva a cabo para cada una de las sucesivas dosis que se van añadiendo. De esta manera se determina la cantidad adsorbida en función de la presión de equilibrio, lo que constituye la isoterma de adsorción. La cantidad adsorbida se expresa en distintas unidades, por unidad de masa de adsorbente, como masa de adsorbato (g g^{-1}), cantidad adsorbida (mol g^{-1}) o como volumen de gas en condiciones estándar ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). En nuestro caso, la cantidad adsorbida se expresa en $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Cálculo de la cantidad adsorbida

La cantidad de adsorbible en fase gas que hay en un volumen determinado, se calcula mediante la ecuación [2.1]. Teniendo en cuenta los diferentes volúmenes descritos, la cantidad en la fase gaseosa, en la zona de dosificación, antes de abrir la llave de la célula será:

$$n_1^g = p_1 \cdot \left[\frac{V_{m0} + ap_1}{RT_m + B_m p_1} + \sum_x \frac{V_x}{RT_x + B_x p_1} \right] \quad [2.4]$$

donde el subíndice x, incluye a V_a' y los volúmenes de los dosificadores utilizados, y B, es el segundo coeficiente del virial del adsorbible a las temperatura del correspondiente volumen.

Cuando se pone en contacto el adsorbible con la muestra, la cantidad de gas se calcula teniendo en cuenta, además, el volumen de la llave de la célula, el volumen V_a'' a temperatura ambiente y el de la célula:

2. Procedimiento experimental

$$n_2^g = p_2 \cdot \left[\frac{V_{mo} + ap_2}{RT_m + B_m p_2} + \sum_x \frac{V_x}{RT_x + B_x p_2} + \frac{V_c}{RT_c + B_c p_c} + \frac{V_a''}{RT_a + B_a p_2} \right] \quad [2.5]$$

La diferencia entre [2.4] y [2.5] corresponde a la cantidad adsorbida, n^{ads}

$$n^{ads} = n_1^g - n_2^g \quad [2.6]$$

Puesto que la medida de una isoterma volumétrica supone la acumulación de cantidad adsorbida según se introducen dosis sucesivas, la cantidad adsorbida en una dosis i , n_i^{ads} , se expresa como

$$n_i^{ads} = (n_{1,i}^g + n_{i-1}^{ads}) - n_{2,i}^g = \left(n_{1,i}^g + \sum_{j=1}^{i-1} (n_{1,j}^g - n_{2,j}^g) \right) - n_{2,i}^g \quad [2.7]$$

Calibrado de los volúmenes muertos

Para determinar la cantidad de adsorbible en cada volumen, se necesita calibrar de forma precisa los diferentes volúmenes descritos en el apartado anterior.

- Volúmenes fijos: Los volúmenes que permanecen inalterados una vez soldados al sistema se calibran por pesada con mercurio. Estos volúmenes son los dosificadores usados, V_d y V_D , y el conducto cilíndrico de la parte móvil de cada una de las llaves empleadas en el sistema (X_d , X_D , X_c). El volumen V_a'' se estima de forma geométrica, conocidos los diámetros internos de los tubos empleados (2 mm).

El resto de los volúmenes se calibra a partir de los volúmenes determinados con mercurio, mediante expansiones de He:

$$\frac{p_i \cdot V_1}{RT} = \frac{p_f \cdot (V_1 + V_2)}{RT} \quad [2.8]$$

siendo p_i y p_f las presiones iniciales y finales, V_1 y V_2 los volúmenes iniciales y finales, R, la constante de los gases ideales y T, la temperatura. El He se considera un gas ideal, aplicándose la ecuación de los gases perfectos ([2.8]).

Calibrado de V_m . Puesto que la medida del manómetro de capacitancia se basa en la deformación del diafragma debido a la presión que soporta, su volumen no tiene un valor constante. Esta dependencia es lineal con la presión:

$$V_m = V_{m0} + ap \quad [2.9]$$

siendo V_m el volumen a la presión p , y V_{m0} , el valor a $p=0$. La introducción de diferentes presiones de He en el volumen $V_a' + V_m$ y su expansión, primero en un dosificador, y luego en el otro, permite calcular los valores de V_m a distintas presiones, y de ahí, V_{m0} y a . El valor de V_a' se estima de forma geométrica, cuando se suelda un nuevo manómetro en el sistema.

Calibrado de V_a' . Este volumen cambia cada vez que se suelda una célula en cada medida. Se calibra mediante expansiones de He, puesto que V_{m0} y a son conocidos.

Calibrado de V_a'' . Se estima geoméricamente, siendo necesario, que el nivel superior del volumen termostaticado de la célula no varíe.

Calibrado de V_c . Se determina con el catalizador introducido en la célula mediante expansiones de He, desde el volumen inicial empleado en la medida, a la célula en vacío.

2.3.1.2. *Microcalorimetría de adsorción*

La Microcalorimetría de adsorción es la técnica que mide el calor diferencial molar de adsorción, en función de la cantidad adsorbida. Para obtener este calor molar, se divide el calor experimental obtenido en la adsorción de cada dosis (Q_{exp}), por la cantidad adsorbida responsable de haber producido ese calor (Δn^{ads}). La medida del calor experimental se realiza con un calorímetro, y la cantidad adsorbida, en un sistema volumétrico acoplado al calorímetro, similar al descrito en el apartado anterior.

Para medir los calores de adsorción de los procesos estudiados en este trabajo, se ha empleado un calorímetro del tipo Tian-Calvet o de flujo térmico. Este tipo de calorímetro se caracteriza por poseer en su diseño un gran número de termopares unidos en serie (Figura 2.7), formando termopilas. Estos son los responsables de establecer muy buen contacto térmico entre la célula calorimétrica o recinto calorimétrico (donde se produce el fenómeno térmico a estudiar) y el entorno que la rodea (denominado bloque calorimétrico) que permanece a una temperatura constante seleccionada.

2. Procedimiento experimental

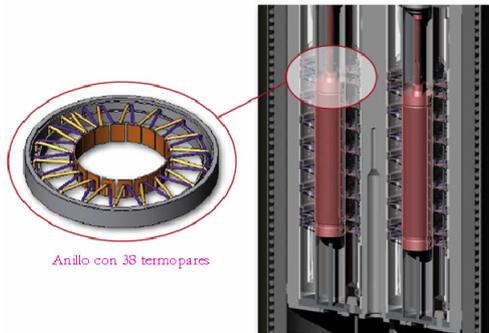


Figura 2.7. Planta y alzado de los termopares en un calorímetro de flujo térmico

efecto medido. Esa diferencia de potencial es proporcional al flujo de calor transmitido por los termopares.

El bloque calorimétrico es un bloque metálico de elevada conductividad térmica. Por lo que, el calor que le llega procedente de las termopilas, se dispersa rápidamente por él, asegurando una temperatura constante. Como la célula calorimétrica se encuentra en muy buen contacto térmico con el bloque, la diferencia de temperaturas establecida entre ambos es muy pequeña, pudiendo suponer, que el proceso se mide en condiciones quasi-isotermas.

Este tipo de calorímetros, además, se caracterizan, por poseer un montaje diferencial. Este montaje se basa en la disposición de dos “pozos” de medida con termopilas idénticas, dispuestas en oposición. En uno de ellos, denominado “pozo” de referencia, hay una célula similar a la de medida, en la que no ocurre ningún fenómeno térmico, y en el otro, el “pozo” de medida, es donde ocurre el proceso a estudiar. Toda diferencia de potencial que se genere por efectos ajenos al experimento, se producirá por igual en ambos elementos calorimétricos. La conexión, por oposición de las termopilas, anula esa diferencia de potencial, midiéndose exclusivamente la producida realmente por el fenómeno estudiado.

1) Medida del calor en un calorímetro de flujo térmico

El flujo de calor que se transmite por conducción térmica (Φ) a través de cada termopar i de las termopilas, es sólo una fracción del flujo total (Φ_i) que fluye por el área $S+S'$, asociada a cada termopar

$$\phi_i = f\Phi_i = c(\theta_{\text{int},i} - \theta_{\text{ext}}) \quad [2.10]$$

donde c es la conductividad térmica del termopar, θ_{int} es la temperatura del recinto interior del termopar i y θ_{ext} es la temperatura del bloque calorimétrico. El área $S+S'$ se refiere al área física ocupada por los termopares y al área media del espacio que les rodea que está sin recubrir por ningún

termopar. Este parámetro es lo suficientemente pequeño, como para considerar que se encuentra a una temperatura constante, θ_i , que puede ser distinta de la de otro termopar, θ_j .

A partir de [2.10] se obtiene la expresión del flujo total de calor a través del área S+S':

$$\Phi_i = \frac{c}{f} (\theta_{\text{int},i} - \theta_{\text{ext}}) \quad [2.11]$$

Como los n termopares que forman la termopila son iguales, el flujo total de calor será:

$$\phi = \sum_{i=1}^n \phi_i = \frac{c}{f} \sum_{i=1}^n (\theta_{\text{int},i} - \theta_{\text{ext}}) \quad [2.12]$$

Por otro lado, la diferencia de potencial generada en los extremos de un termopar, e_i , viene determinada por:

$$e_i = \varepsilon_o (\theta_{\text{int},i} - \theta_{\text{ext}}) \quad [2.13]$$

siendo ε_o el potencial termoeléctrico del termopar. Debido a que los termopares se encuentran conectados en serie y son iguales, la diferencia de potencial generada por todos será:

$$E = \sum_{i=1}^n e_i = \varepsilon_o \sum_{i=1}^n (\theta_{\text{int},i} - \theta_{\text{ext}}) \quad [2.14]$$

relacionando [2.12] y esta última expresión, se obtiene

$$E = \left(\frac{\varepsilon_o \cdot f}{c} \right) \cdot \Phi \quad [2.15]$$

que expresa la relación entre la diferencia de potencial generada y el flujo de calor total transmitido. La constante de proporcionalidad k

$$k = \left(\frac{\varepsilon_o \cdot f}{c} \right) \quad [2.16]$$

es la constante del calorímetro y es necesaria determinarla experimentalmente. Esta depende de la temperatura de la célula, de la temperatura de medida y del gas que rodea a las termopilas.

2. Procedimiento experimental

2) Descripción del sistema empleado en las medidas

El sistema experimental empleado para medir los calores de adsorción se encuentra constituido por dos partes: el microcalorímetro, usado para medir calores, y el aparato volumétrico, anexo a él, con el que se va a medir la cantidad adsorbida. Este último es similar al descrito en la sección 2.3.1.1, aunque las células de medida empleadas poseen unas dimensiones muy específicas, que se describen más adelante.

El microcalorímetro empleado en las medidas, ha sido el modelo BT2.15 (Basse Température) de la casa Setaram (Francia). El intervalo de temperatura de trabajo es desde la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) hasta 200 °C. El umbral de sensibilidad de este calorímetro es de 0,1 mJ y la reproducibilidad es del 0,2 %.

En la Figura 2.8 se muestra el esquema del calorímetro junto a su sección transversal. En ella se indica los diferentes componentes del equipo. Está constituido por un recinto estanco de 760 mm de altura y 360 mm de diámetro, apoyado en el suelo por medio de una pieza cónica que eleva su altura hasta 1 m.

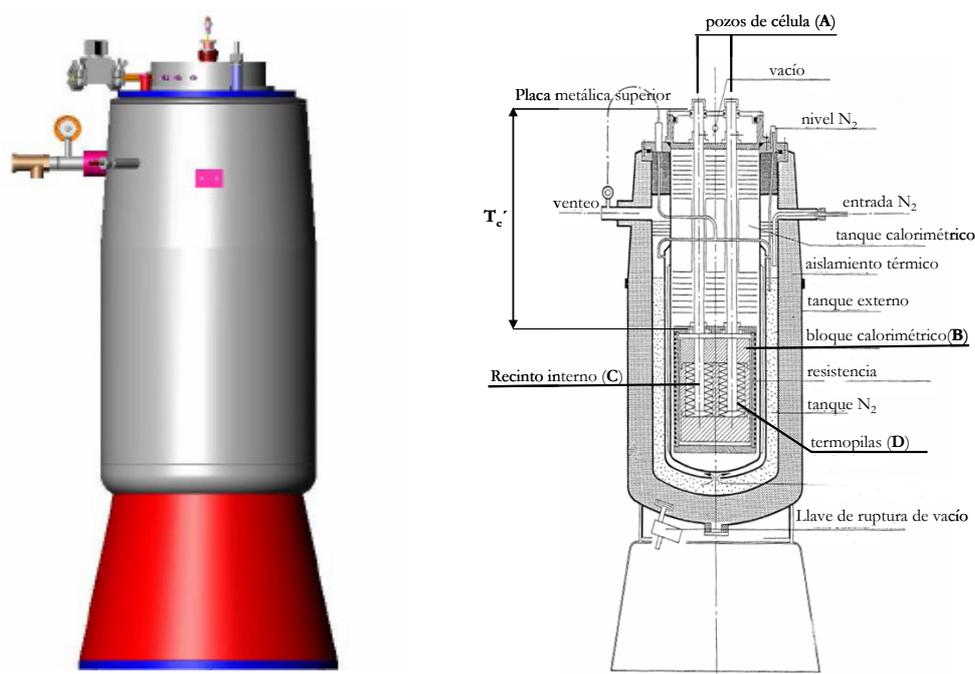


Figura 2.8. Imagen y sección del calorímetro Setaram BT 2.15

Las partes fundamentales en el sistema se definen a continuación:

- Pozos de las células (A): dos cilindros metálicos de 15 mm de diámetro interno, situados dentro del bloque calorimétrico. En su interior se alojan las células de medida y de referencia.

- Bloque calorimétrico (**B**): bloque que rodea a la zona de termopilas y al recinto interno. La temperatura de éste, y por tanto, de la medida, está controlada por un regulador-programador de temperatura, modelo PRT 3000 RA (Setaram) a través de una resistencia que rodea todo el bloque calorimétrico. Este modelo permite trabajar en condiciones isothermas o a temperatura variable, pudiéndose variar la temperatura a velocidades comprendidas entre $0,1 \text{ K h}^{-1}$ y $9,9 \text{ K min}^{-1}$. Cuando se trabaja en condiciones isothermas (modo empleado en el trabajo), la estabilidad de la temperatura que se consigue es superior a $0,001 \text{ K}$, debido a las acciones proporcional, integral y derivada que posee el programador. La temperatura se mide con un termómetro de platino y un indicador digital de la casa INSTRULAB.
- Recinto interno (**C**): zona donde se va a producir el proceso a medir.
- Termopilas (**D**): elementos de medida.
- T_c : es la temperatura que existe entre el nivel superior del bloque calorimétrico y la placa metálica superior del calorímetro. Para evitar que el adsorbato pueda condensarse, esta temperatura ha de ser mayor que la exterior (T_a). Se regula de manera independiente con un regulador auxiliar y una resistencia colocada en el interior.

Todos estos componentes se encuentran introducidos en un tanque cilíndrico, que una vez cerrado, en la parte superior por la placa metálica, es estanco, lo que permite regular la atmósfera interior con gases de diferente naturaleza. Con este fin, existen conexiones con el exterior, que permiten hacer vacío por medio de una bomba rotatoria e introducir cualquier gas. La medida de la presión de este gas se lleva a cabo con un manómetro auxiliar. En función de la célula empleada, de la naturaleza del gas y de la temperatura de medida, se va a tener una constante $k^{31,33}$ ([2.16]).

La señal obtenida del calorímetro es una diferencia de potencial (corriente continua), que se ha de amplificar antes de su registro e integración. El amplificador empleado amplifica la señal 10^3 veces. Una vez amplificada la señal, ésta pasa por un sistema de adquisición de datos, que además, es usado para integrar la señal. El sistema de adquisición de datos ADQ2C, de la casa Cromanec XP, está constituido por una tarjeta M301 (Lawson Labs, Inc) de dos canales (presión y señal) para USB que sirve de interfase con el microcalorímetro. El intervalo de entrada de la señal diferencial es de $\pm 5 \text{ V}$. La impedancia de entrada es de $10^{13} \Omega$, con un modo de rechazo DC de -100 dB . El modo de trabajo empleado fue el modo SCAN, donde la adquisición de los datos se realiza a una frecuencia determinada. En este caso, se trabajó a una frecuencia de 100 Hz , con $6,7 \text{ puntos s}^{-1}$ y con una resolución efectiva de $21,5 \text{ Bits}$. En la Figura 2.9 se muestra una señal típica del calorímetro obtenida en un proceso exotérmico, y de la presión. La evolución de la diferencia de potencial frente al tiempo se denomina Termograma.

En los termogramas, se parte de un valor inicial constante (línea base), que es el valor de la señal cuando no se produce ningún fenómeno térmico. Esta zona corresponde con la zona inicial de la

2. Procedimiento experimental

presión. Al introducir una dosis de un adsorbible determinado, se produce un aumento de la diferencia de potencial registrada, que es proporcional al paso de calor por unidad de tiempo en las termopilas.

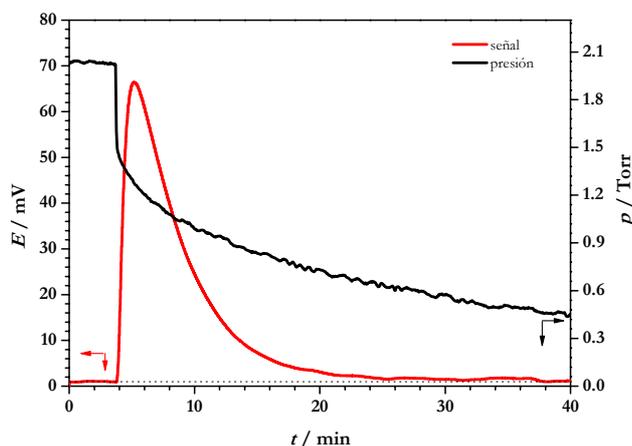


Figura 2.9. Señal del calorímetro y de la presión, obtenidas durante la introducción de una dosis de adsorbato

Esto va acompañado de la disminución de la presión, ya que se está produciendo la adsorción del adsorbible. Finalmente, cuando las temperaturas del recinto interior y del bloque calorimétrico son iguales, la diferencia de potencial recupera el valor inicial de la línea base, indicando el final del proceso.

Mediante interacción de la curva de flujo térmico desde que aumenta la señal hasta que vuelve a la línea base, se obtiene el calor producido en la célula.

Simultáneamente a la medida del calor, se efectúa la medida de la cantidad adsorbida, responsable de producir ese calor. El conjunto del sistema formado por el calorímetro y zona de medida del aparato volumétrico, se presenta en la Figura 2.10.a, donde C_R y C_M son las células de referencia y de medida; D los dosificadores; M el manómetro de capacitancia y C el calorímetro.

Como se ha comentado antes, las células de medida y de referencia son similares. Están formadas por dos tubos concéntricos, con un diámetro externo de 15 mm y un grosor de pared de 1 mm (Figura 2.10.b). El diámetro exterior de las células es crítico, ya que debe ser igual al interno del cilindro del elemento de medida para obtener un contacto máximo entre ambos. La disposición de tubos concéntricos obliga a que la mayoría de la muestra en estudio esté en contacto con la pared exterior, lo que facilita la termostatación de la muestra, y aumenta la proporción del calor generado que se transfiere por conducción a través de las termopilas.

La muestra es introducida en la célula, y a continuación, se coloca un relleno de lana de vidrio que, por un lado, evita que la muestra se disperse por el sistema durante las operaciones de vacío y, por otro lado, dificulta la pérdida por convección del calor generado, con lo que la mayor parte del mismo, se transmite por conducción a través de las termopilas. A continuación, se encuentra soldado un tubo capilar de 490 mm de longitud, que termina en una llave de alto vacío, que se denomina llave de la célula. Tras esta llave, y a 50 mm más, se suelda otra llave, que asegura la estanqueidad del sistema. A 110 y 430 mm de la base de la célula, se colocan dos cilindros de teflón (PTFE), de 17 y 4 mm de diámetro externo e interno, con una longitud de 20 mm. Estos cilindros actúan de escudos térmicos frente a corrientes de convección verticales a lo largo de la célula calorimétrica. Estas corrientes se

producen por efecto de la diferencia de temperatura existente entre los recintos superior e inferior del calorímetro.

En el extremo superior de cada pozo calorimétrico se coloca un cierre metálico, que por medio de juntas tóricas de vitón se ajusta en el tubo cilíndrico exterior y al capilar de vidrio. De esta manera se asegura la estanqueidad de esa zona del calorímetro.

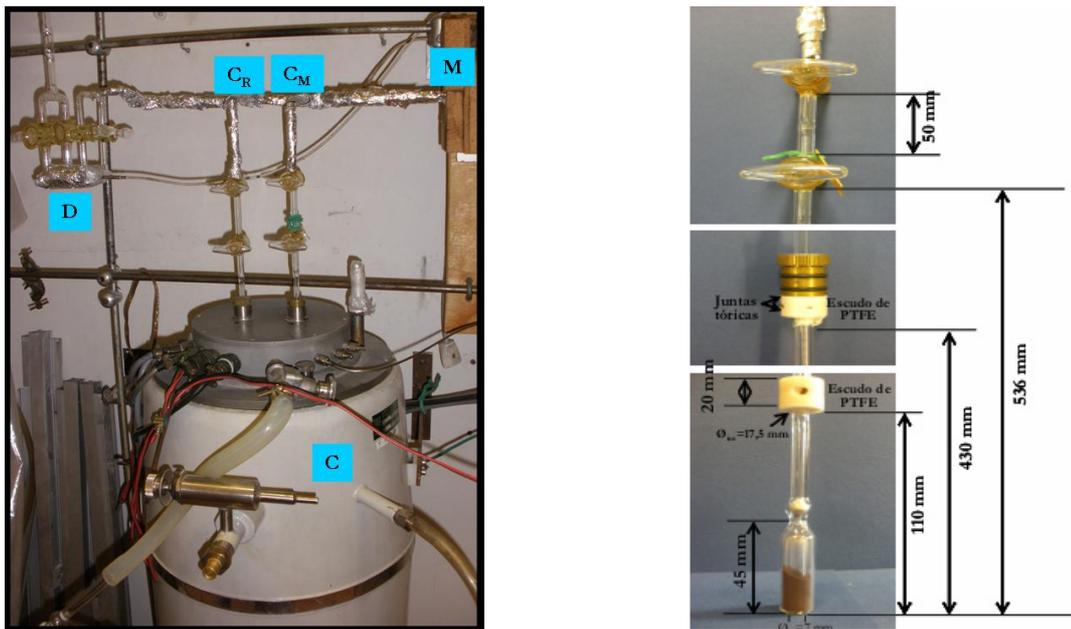


Figura 2.10. a) Imagen del sistema experimental formado por calorímetro y aparato volumétrico y b) célula calorimétrica

3) Definición de calor molar integral, diferencial, calor isoterma de adsorción e isoterma calorimétrica

Calor molar integral y diferencial

El calor total que se desprende a temperatura constante, durante la adsorción de una cantidad de adsorbato en un sólido, es el calor integral ($Q^{ads, int}$). Este calor integral es la diferencia entre la energía interna de la fase adsorbida y la fase gaseosa.

$$Q^{ads, int} = U^{ads} - U^g = n^{ads} \cdot (U_m^{ads} - U_m^g) \quad [2.17]$$

donde el subíndice m indica que son magnitudes molares y n^{ads} es la cantidad adsorbida. Si el calor integral se divide por el incremento de la cantidad adsorbida, se obtiene el valor del calor integral molar, $Q_m^{ads, int}$,

2. Procedimiento experimental

$$Q_m^{ads,int} = \frac{Q_{exp}}{\Delta n^{ads}} \quad [2.18]$$

donde Q_{exp} es el calor integral, medido experimentalmente. Este calor, no es el calor de adsorción desprendido por un mol que se adsorbe de una cantidad adsorbida n , sino la medida del calor desprendido por todas las moléculas adsorbidas.

El calor diferencial molar, se define como la derivada del calor integral respecto a la cantidad adsorbida

$$q^{ads,dif} = \left(\frac{\partial Q^{int}}{\partial n^{ads}} \right) \quad [2.19]$$

sustituyendo en esta última la ecuación [2.17], y derivando, se obtiene:^{34,35}

$$q^{ads,dif} = U_m^{ads} - U_m^g + n^{ads} \cdot \left(\frac{\partial U_m^{ads}}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} = \left(\frac{\partial U^{ads}}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} - U_m^g \quad [2.20]$$

El calor diferencial de adsorción se obtiene de forma aproximada dividiendo el calor producido en la adsorción de una serie de dosis sucesivas por la cantidad adsorbida de cada una de esas dosis. De esta manera, este calor diferencial da información de la evolución del calor de adsorción con la cantidad adsorbida. A diferencia del calor integral, el calor diferencial de adsorción si expresa el calor producido por un mol que se adsorbe cuando hay adsorbidas n moléculas. De esta forma se han medido los calores de adsorción durante todo el trabajo. Por otro lado, el calor diferencial proporciona información detallada de la energética de la superficie del sólido. Cuanto menor sea la cantidad adsorbida en cada una de estas dosis, se estará más próximo al calor diferencial definido en la ecuación [2.19].³⁵ La utilización de microcalorímetros permite la medida de calores muy pequeños, reduciendo la cantidad de adsorbible empleada en cada dosis, aproximándose más al calor diferencial.

Calor isoterma

El calor intercambiado en un proceso de adsorción, no es una magnitud de estado, por lo que depende del estado inicial, final y del camino seguido. Atendiendo al camino seguido, se definen diferentes calores de adsorción: diferencial, adiabático, isoterma, isostérico, relacionados entre sí. De ellos, el calor que se mide en un calorímetro isoterma, es el llamado calor isoterma de adsorción, q^{th} y otros que se derivan de él.

El valor del calor isotermo de adsorción se deduce de relaciones termodinámicas^{35,36}

$$q^{th} = \left(\frac{\partial U^{ads}}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} - U_m^g - V^g \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} - RT \quad [2.21]$$

donde los superíndices g y ads hacen referencia a las fases gaseosa y adsorbida, el subíndice m se refiere a cantidad molar, V^g es el volumen de la célula entre las termopilas y A es el área del adsorbente.

Si se considera el primer principio de la termodinámica ($q=dU-w$) en un calorímetro isotermo³⁴, los términos de la ecuación [2.21] son identificados como: i) calor diferencial de adsorción definido en [2.20], $q^{ads,dif}$,

$$q^{ads,dif} = \left(\frac{\partial U^{ads}}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} - U_m^g \quad [2.22]$$

e ii) el trabajo reversible intercambiado con los alrededores por mol de sustancia adsorbida, w

$$w = V^g \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} - RT \quad [2.23]$$

Este trabajo molar posee dos términos que corresponden a los dos procesos de compresión, que acompañan a la introducción de una nueva dosis de adsorbible en el interior de la célula. El primero es debido al trabajo de compresión del gas existente en la célula, mientras que el segundo, corresponde al trabajo de compresión adicional producido al adsorberse parte del gas.³⁴ Como el proceso medido es isotermo, la energía correspondiente a ambos trabajos sale de la célula en forma de calor y se suma al calor de adsorción [2.22]. Si se descuentan ambos términos de trabajo, se obtiene la energía interna de adsorción, que es una magnitud de estado. Sin embargo, lo que realmente se suele hacer es descontar únicamente el primer término, dependiente de V^g . Esto se hace para poder comparar resultados obtenidos con distintos calorímetros, o incluso medidas hechas con el mismo calorímetro, el mismo adsorbato y adsorbente pero en células distintas. Al hacer los cálculos de esta manera, los valores obtenidos coinciden con el calor que se define como calor isostérico de adsorción.

$$q^{st,ads} = \left(\frac{\partial U^{ads}}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} - U_m^g - RT = q^{th} + V^g \left(\frac{\partial P}{\partial n^{ads}} \right)_{T,A} \quad [2.24]$$

2. Procedimiento experimental

Es la misma magnitud que se calcula a partir de una familia de isothermas a distintas temperaturas, mediante la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$q^{st,ads} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_{n^{ads}} \quad [2.25]$$

Isoterma calorimétrica de adsorción

En la Figura 2.11 se presenta un ejemplo de una isoterma calorimétrica de adsorción: calor diferencial de adsorción en función de la cantidad adsorbida. Lo que se obtiene experimentalmente en cada dosis, es el calor medio producido en la adsorción de cada una de las dosis, por lo que a toda la cantidad adsorbida en esa dosis, se le debería de asignar un mismo calor constante, el calor medido. De forma general, y como aparece en la Figura 2.11, estas isothermas se representan como curvas, trazadas por los puntos medios de los intervalos experimentales. Se hace así porque hay que suponer que no todos los centros ocupados en cada dosis han de ser isoenergéticos. Es más lógico pensar que seguirán una distribución energética similar a la que muestra la representación con barras.

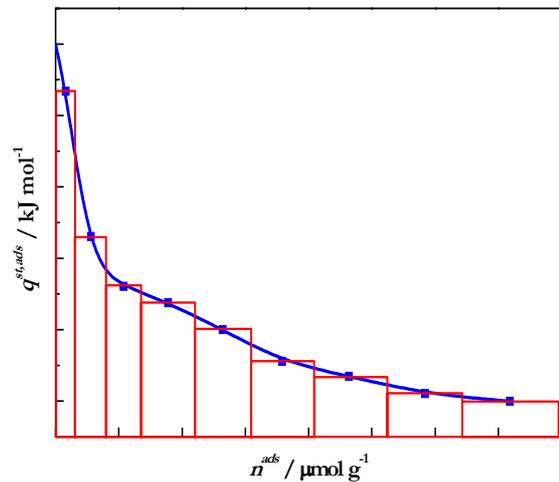


Figura 2.11. Isotherma calorimétrica de adsorción en forma de barras y en trazo continuo

4) Constante de calibrado (K) y trabajo de compresión de la fase gaseosa

Constante de calibrado

Definida en la ecuación [2.16], su determinación³⁷ se lleva a cabo produciendo una cantidad de calor conocido y midiendo el área delimitada por la señal en función del tiempo (Figura 2.9). Ese calor se produce por efecto Joule, haciendo pasar una corriente de intensidad constante, I, a través de una resistencia R durante un cierto tiempo ($Q=I^2 R t$). Dividiendo el calor producido por el área integrada (Figura 2.9), se obtiene la constante de calibrado del aparato.

En el montaje experimental empleado, se utiliza una célula similar a las descritas para la célula de medida y de referencia, en cuyo interior se encuentra arrollada una resistencia de hilo de manganina en la que en cada uno de los extremos se suelda un conductor de cobre. De cada extremo parten dos hilos que se conectan por un lado a un circuito eléctrico, que proporciona la corriente eléctrica y por otro lado se emplean para medir la diferencia de potencial entre los extremos de la resistencia.

Como ya se mencionó antes, la constante de calibrado es función del diseño de la célula de medida, de la temperatura del bloque calorimétrico y del gas que rodea la célula. Por la experiencia del grupo^{31,33} en las medida de esta constante, se eligió como gas inerte, N₂, por ser mayor la sensibilidad obtenida y mejor línea base.

Para células de medida similares, en atmósfera de N₂, la constante del calorímetro empleada depende de la temperatura:

- En el intervalo de temperatura de 25 a 90 °C, el valor que se emplea es 18,1 mJ (Vs)⁻¹
- Para temperaturas mayores de 90 °C, la constante se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$K = 19,271 - 3,218 \times 10^{-2} \times T + 2,529 \times 10^{-4} \times T^2 - 4,419 \times 10^{-7} \times T^3 \quad [2.26]$$

Corrección del trabajo de compresión de la fase gaseosa

La determinación del trabajo de compresión, necesaria para la aplicación de la ecuación [2.24], se realiza mediante expansiones de He en la célula en vacío para determinar el valor de V^g . Como el He no se adsorbe en las condiciones de trabajo empleadas, el calor producido en la expansión no incluye, ni el calor de adsorción, ni el trabajo de compresión de la fase adsorbida (RT), únicamente el calor de compresión de la fase gaseosa

$$Q = V^g \Delta P \quad [2.27]$$

Si se representa el calor producido en cada expansión frente a la presión final (ya que la presión inicial en el interior de la célula es cero, $p_{\text{final}} = \Delta P$), se obtiene una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y de cuya pendiente se obtiene el valor de V^g .

Aunque por claridad se ha utilizado el criterio de signos termodinámicos en el desarrollo de los distintos calores, el criterio de signos elegido en el trabajo es el utilizado en calorimetría, que es el contrario al termodinámico. El calor generado, calor exotérmico, se considera como positivo y el calor recibido, calor endotérmico, como negativo.

2. Procedimiento experimental

2.3.1.3. Realización de las medidas

Antes de llevar a cabo las medidas de adsorción, tanto volumétricas como calorimétricas, cada muestra nueva, se desgasifica a 130 °C durante 1 h, con el fin de eliminar la máxima cantidad de humedad. La cantidad de muestra empleada en todas las medidas oscila entre 0,5 y 1 g, expresando la cantidad adsorbida en $\mu\text{mol g}^{-1}$ y el calor de adsorción en kJ mol^{-1} .

Como una misma muestra será empleada para hacer series continuadas de experimentos, es necesario llevar a cabo un pretratamiento inicial previo que deje a las muestras en la misma situación inicial. En el caso del calorímetro, los pretratamientos son realizados en otro aparato volumétrico. Tras su finalización, la celda es aislada y cortada para ser soldada en el sistema volumétrico acoplado al microcalorímetro. Las dos llaves de alto vacío, colocadas en serie (Figura 2.10.b), aseguran que no entre aire durante esta operación.

El pretratamiento inicial, que se llevó a cabo en los soportes de Ce-Zr y catalizadores de Au soportados sobre estos, se basó en la introducción de dosis de hidrógeno ($p \approx 25$ kPa) a diferentes temperaturas, desde ambiente hasta 450 °C, con $r = 2$ °C min^{-1} , y manteniéndolo a 450 °C durante 5 horas. En cada temperatura, el sistema es desgasificado durante 10 min, y durante las 5 horas a 450 °C, se llevan a cabo periodos de 10 min de desgasificación cada 30-40 min después de la introducción de la dosis de hidrógeno. Tras las 5 horas a 450 °C, se disminuye la temperatura hasta 400 °C y se desgasifica durante toda una noche en estas condiciones.³¹ Para el caso de los catalizadores de Au soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 se decidió disminuir la temperatura final del pretratamiento. El protocolo seguido es el mismo que el descrito anteriormente, aunque, la temperatura máxima que se alcanza es de 200 °C. En estas muestras, y salvo que se indique lo contrario, este fue el pretratamiento denominado estándar que se siguió.

Las isothermas de adsorción de las moléculas sonda empleadas en el estudio de los soportes y catalizadores de Au, pueden ser consideradas del tipo I según la clasificación BDDT.³⁸ En los sistemas de metales soportados, de forma general, estas isothermas se caracterizan por tener una gran parte de la adsorción, a presión de equilibrio muy pequeña, donde se produce la quimisorción del adsorbato en las partículas del metal soportado, y otra parte, de menor cuantía, a presiones mayores, correspondiente a una adsorción más débil, que se adscribe al soporte.

1) Isothermas volumétricas y cinéticas medidas en el aparato volumétrico

Tras el pretratamiento estándar, las isothermas volumétricas fueron medidas a diferentes temperaturas, introduciendo dosis sucesivas de H_2 , O_2 o CO . Las dosis iniciales fueron de aproximadamente 0,1 kPa, hasta la observación de presión de equilibrio en el sistema, donde se aumenta la cantidad de éstas, de manera progresiva, hasta alcanzar una $p \approx 20$ kPa. El periodo entre

dosis y dosis fue de 10 a 20 minutos, seguido por un registro gráfico 7132A HP, que indicaba la estabilización del valor de la presión.

La medida de las cinéticas, tras el pretratamiento inicial, se realizó siguiendo la evolución de una determinada dosis de gas, con el tiempo y en función de la temperatura. Las condiciones de cada experimento se indicarán en la exposición de los resultados iniciales. La medida de la presión y de la temperatura se realiza en función del tiempo, con periodos iniciales de 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 5, 10, 20 y 30 min seguidos de medidas cada 10, 20 y 30 min, en función del tiempo empleado en medir la cinética.

Tanto en las medidas de isothermas como de cinéticas, el tiempo de desgasificación empleado para medir las isothermas de readsorción, en todos los casos, y mientras no se indique lo contrario, fue de 30 minutos, a la temperatura del experimento.

Las medidas fueron realizadas a diferentes temperaturas. A 0 y a 25 °C se miden con la célula introducida en un “dewar” que contiene un baño de hielo/agua y agua, respectivamente. La temperatura se mide con un termómetro de platino. Las medidas a mayores temperaturas se realizan con la célula introducida en un horno, equipado con un programador de temperatura y mediante termopares de chromel-alumel con el punto de referencia a 0 °C, midiéndose la f.e.m mediante un milivoltímetro digital. Para homogeneizar la temperatura del horno y evitar pérdidas por convección, se coloca lana calefactora en ambos extremos del horno.

2) Isothermas volumétricas y calorimétricas medidas en el calorímetro

El diseño y la configuración del sistema calorimétrico (Figura 2.10.a), permiten la medida simultánea de las isothermas volumétrica y calorimétrica.

Tras el pretratamiento inicial de la muestra en H₂, llevado a cabo en un sistema volumétrico anexo al equipo, la célula es aislada, soldada, e introducida en el “pozo” de medida del microcalorímetro. A partir de ahí, se define la temperatura de medida, se hace vacío en el volumen externo a la célula del calorímetro, a través de una bomba rotatoria acoplada al mismo, y se introduce 1 atm de N₂, que rodeará a la célula durante todo el tiempo que dure el experimento. El sistema se deja estabilizar durante un tiempo, de acuerdo con la estabilización de la línea base y de la temperatura. Este tiempo varía dependiendo de la temperatura seleccionada. Así a 25 °C, el tiempo de estabilización era más de 2 horas, pasándose a 4 cuando la temperatura era de 200 °C. Una vez estabilizadas, línea base y temperatura, se lleva a cabo la medida de la isoterma volumétrica, como se ha indicado en el apartado anterior. Cada dosis introducida supone un pico de calor o termograma, que será integrado posteriormente, y cuyo valor será corregido descontando el calor de compresión de la fase gaseosa, w , para calcular los calores isostéricos, y representar la isoterma calorimétrica $q^{\text{st,ads}}-n^{\text{ads}}$.

2. Procedimiento experimental

La medida de las isothermas volumétricas en el calorímetro se hace siguiendo casi el mismo protocolo del apartado anterior, ya que es un sistema volumétrico similar. La diferencia estriba en los tiempos necesarios para medir el calor de adsorción generado por cada dosis y en la presión final alcanzada. En cada dosis, el proceso se da por terminado cuando la señal del calorímetro recupera el valor inicial de la línea base. En las primeras dosis, el tiempo de espera fue del orden de 40 min. Sin embargo, a medida que se observaba presión de equilibrio en el sistema, los tiempos aumentaron, indicando procesos más lentos. En este caso se alcanzaron tiempos de espera de entre 60 y 180 minutos. Por otro lado, la presión final que se alcanza en los experimentos calorimétricos es mucho menor que la alcanzada en el sistema volumétrico. Esto es debido a que a medida que aumenta la cantidad adsorbida se produce una disminución de los calores, acompañada de un aumento del tiempo necesario para dar por finalizada la dosis. Debido a este tiempo y a los pequeños calores obtenidos en ese tramo de las isothermas, correspondientes a adsorción física, se decidió terminar las isothermas a presiones bajas (desde 0 hasta ≈ 2 kPa).

Como ya se mencionó en la descripción del sistema, la medida de los calores se hace de forma isoterma, con la temperatura de medida definida a voluntad con el programador de temperatura acoplado al calorímetro y con el resto del sistema bien termostatzado.

2.3.2. Espectroscopía Infrarroja (IR): FTIR y DRIFTS

La espectroscopía IR ha sido muy empleada en el estudio de superficies, ya que ofrece información directa de la naturaleza química de la superficie y de las especies adsorbidas, así como de la estructura y fortaleza de los enlaces, acidez, basicidad, etc.^{39,40} En el caso del trabajo desarrollado en esta memoria, se ha empleado esta técnica para complementar el estudio de las interacciones establecidas entre las moléculas sonda (H_2 , O_2 y CO) y las muestras de estudio, así como para caracterizar las especies formadas en condiciones de reacción de oxidación de CO , en ausencia y presencia de hidrógeno. Las medidas fueron realizadas en el departamento de Química Inorgánica perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz (UCA).

La forma de describir la radiación electromagnética en IR se hace mediante el número de ondas

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad [2.28]$$

donde λ , es la longitud de onda de la radiación electromagnética.

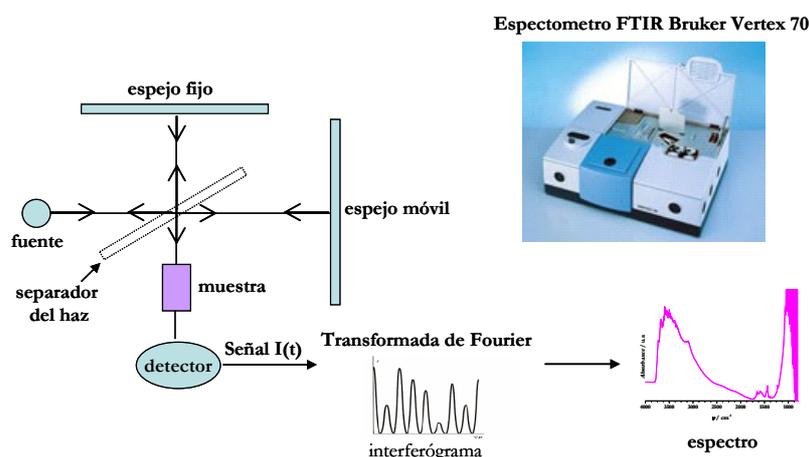
Los fotones que transporta la radiación IR no tienen energía suficiente para provocar una transición electrónica, pero sí para provocar una transición vibracional, que depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos. Sin embargo, no todas las vibraciones y/o

rotaciones producen una absorción de la radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento dipolar diferente de cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento dipolar diferente de cero en la molécula, son activos en el infrarrojo. Para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo se requiere que la molécula sea polar (momento dipolar neto no nulo), mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo basta que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento dipolar no nulo. Por esta razón, las moléculas diatómicas como N_2 , O_2 o H_2 , así como las moléculas de los gases nobles, no presentan espectros de absorción en el infrarrojo.⁴¹

Las bandas de absorción características de casi todos los grupos funcionales se encuentran entre 4000 y 800 cm^{-1} . Los espectros IR se representan como gráficas de absorbancia frente a número de ondas.

Como se ha señalado antes, las medidas realizadas en este estudio han tenido dos objetivos principales. Para cada uno de ellos se ha empleado un tipo de espectroscopía IR, de transmisión (que denominamos FTIR), y de reflectancia difusa (denominada DRIFTS), que se describirán más adelante. Para ambos tipos de espectros se ha empleado el mismo espectrómetro de transformada de Fourier, modelo Vertex 70, de la casa Bruker (Figura 2.12).

Este espectrómetro posee dos bancadas, cada una de ellas con un detector. Estas se emplean de manera independiente para las medidas, en modo transmisión o en modo reflectancia difusa. El espectrómetro es de Transformada de Fourier, basado en el principio del interferómetro de Michelson.



Consiste en dividir el haz de radiación en dos haces, mediante el uso de un separador. Estos dos haces de luz interfieren en el separador, después de ser reflejados por otros dos espejos, uno dispuesto frente a la trayectoria del haz original (espejo móvil) y otro perpendicular a este (fijo). En esta trayectoria se dispone la muestra y a continuación el detector IR.

Figura 2.12. Espectrómetro FTIR empleado en las medidas y esquema del interferómetro de Michelson

La intensidad resultante de la superposición de los dos haces es medida como función del desfase (s) del espejo móvil, en su desplazamiento respecto a la posición intermedia. El gráfico resultante (Intensidad vs Desfase) se denomina interferograma, que con la aplicación de una rápida transformada

2. Procedimiento experimental

de Fourier, dará lugar a espectros con una relación señal/ruido muy superior a la de un espectro obtenido por un método dispersivo.

1) Espectroscopia IR de transmisión (FTIR)

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda (Figura 2.13). A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, que muestra a que longitudes de onda absorbe la radiación IR. La limitación principal de esta técnica, es la necesidad de que las muestras sean transparentes al rayo incidente, por lo que deben de poseer un espesor pequeño.

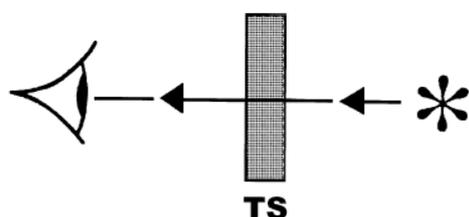


Figura 2.13. Principios de la espectroscopia IR de transmisión

Los espectros FTIR en modo transmisión fueron realizados en un espectrómetro Bruker Vertex 70, equipado con un detector DTGS (temperatura ambiente), con una resolución de 4 cm^{-1} , sobre pastillas autosoportadas que contenían 100 mg de muestra. Una vez preparada la pastilla, ésta es soportada sobre un soporte, y el conjunto es introducido en una celda de alta temperatura (25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esta celda tiene dos ventanas de CaF_2 , que posibilitan la medición directa de los espectros IR manteniendo diferentes atmósferas en el interior de la misma. La celda está diseñada para ser acoplada a una línea de vacío, pudiéndose introducir gases tanto de manera estática como en flujo. En la Figura 2.14 se muestra una imagen de la celda empleada en las medidas, así como de otros elementos que participan en los tratamientos térmicos.

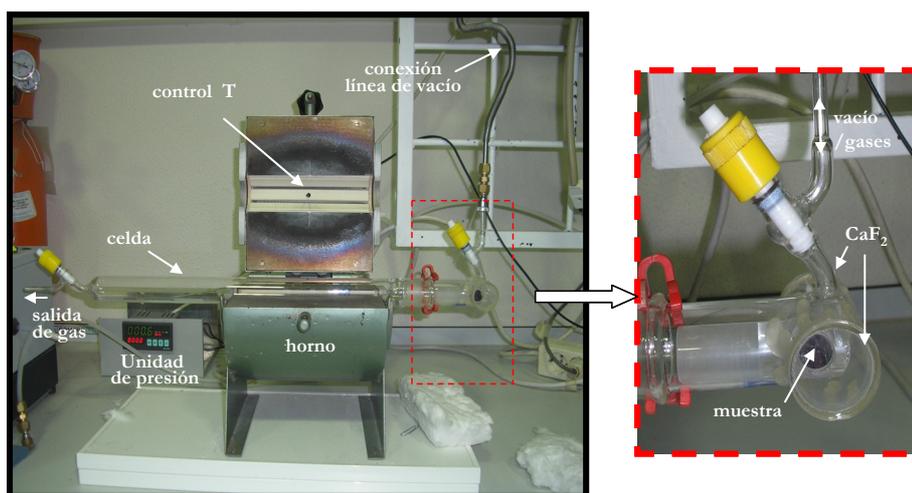


Figura 2.14. Celda de medida en las medidas de espectroscopia IR de transmisión (FTIR)

La celda se conecta a la línea de vacío, mediante un latiguillo de acero inoxidable provisto de una válvula ultraTorr. La línea de vacío (Figura 2.15) se encuentra constituida por un conjunto de

bomba rotatoria y ultramolecular Leybold Turbovac 50, que mediante medidores de presión tipo Penning asegura un vacío mejor de 10^{-6} Torr. Mediante un manómetro de capacitancia (0-1000 Torr), acoplado a un multímetro digital se mide la presión de cualquier gas que se introduzca en el sistema. El sistema posee llaves de alta presión, marca Leybold, encargadas de dosificar y evacuar al sistema cuando sea necesario.

Previo a cualquier tratamiento de la muestra, se desgasificó la misma a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora. A continuación, se llevó a cabo un pretratamiento estándar en un flujo de $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}\text{ H}_2$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h) y desgasificación a la misma temperatura (1 h). El flujo se ajusta mediante una válvula de aguja y un burbujímetro colocado a la salida de la celda. La medida de los espectros se realiza a temperatura ambiente, por lo que tras cualquiera de los tratamientos, es necesario el enfriamiento del sistema.

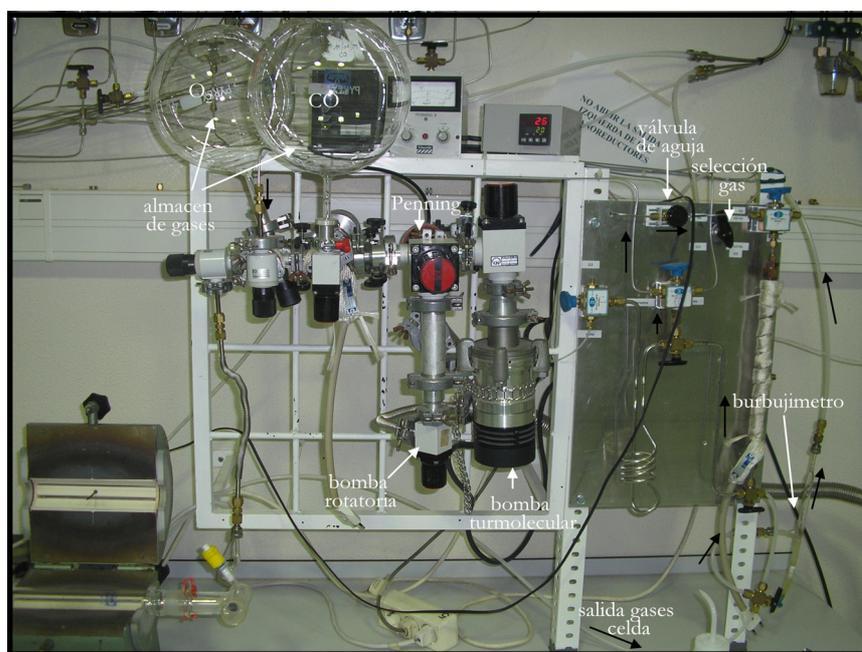


Figura 2.15. Línea de vacío y de flujo de gases empleada en los tratamientos

A continuación se citan otros tratamientos aplicados a las muestras:

- $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}\text{ H}_2$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h), enfriamiento a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y desgasificación a la misma temperatura (5 min).
- $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}\text{ H}_2$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h) y desgasificación a la misma temperatura (5 min).
- $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}\text{ O}_2$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h), enfriamiento a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y desgasificación a la misma temperatura (30 min).
- $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}\text{ O}_2$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h) y desgasificación a la misma temperatura (5 min).

2. Procedimiento experimental

Tras el tratamiento aplicado a la muestra, la celda se desconecta de la línea y se introduce en la bancada del espectrómetro para medir el espectro inicial. Antes de la medida de cualquier espectro, es necesaria la adquisición de un “background”. Para ello, se mide un espectro con la celda de medida, en la que la muestra a estudiar es retirada del haz. De esta forma se mide un “background”, correspondiente a la atmósfera de la célula. Durante la adquisición del espectro de interés, será restado el background correspondiente. Todos los espectros fueron adquiridos en intervalo de 4000 a 800 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , acumulando 100 scans en cada uno de ellos.

El objetivo principal de la realización de medidas por esta técnica, es la caracterización de las especies formadas durante la introducción de las moléculas sonda en los catalizadores de estudio, que sirva de información adicional a las medidas volumétricas y calorimétricas. Este estudio se dividió en las siguientes partes:

1. Influencia de los pretratamientos. Adquisición de espectros tras los diferentes pretratamientos.
2. Adsorción de CO a 25 °C. Introducción de dosis crecientes de CO en la celda de medida, estudiando las especies formadas en la muestra.
3. Influencia de los tiempos de evacuación en el sistema. Tanto después de la adsorción de CO, como en los tratamientos. Se estudió, fundamentalmente, la fortaleza de las especies formadas durante la introducción de CO, a diferentes tiempos de evacuación.
4. Intercambio H/D. Tras el pretratamiento estándar, la introducción de una presión de 5% D_2 en N_2 a 25 y a 200 °C, se siguió en función del tiempo.
5. Interacciones O_2 -CO. Este tipo de estudio se realizó introduciendo una dosis inicial de O_2 o de CO, midiendo el espectro inicial y después introduciendo una dosis de la otra molécula sonda. Se adquirieron los espectros durante cierto tiempo con el objetivo de caracterizar las especies formadas y su evolución con respecto al tiempo.

Las condiciones de cada experimento serán descritas en capítulos posteriores, cuando se expongan los resultados correspondientes.

2) Espectroscopia IR de reflectancia difusa (DRIFTS)

Este tipo de técnica IR fue empleada tanto en la caracterización superficial de los centros activos, como en la identificación y evolución de las especies adsorbidas durante la reacción de oxidación de CO, en ausencia de H_2 (NOPROX) y en presencia de H_2 (PROX). La gran ventaja que ofrece esta técnica, es la posibilidad de realizar estudios de los catalizadores *in situ*.

La reflectancia difusa se basa en la recogida de la radiación dispersada en todas las direcciones por las partículas orientadas al azar, y dirigirla hacia un detector. Para ello emplea un espejo elipsoidal.⁴⁰

El espectro infrarrojo así obtenido, viene descrito por una función de Kubelka-Munk

$$\frac{K}{M} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad [2.29]$$

donde K es el coeficiente de absorción (función de la frecuencia, ν), S es el coeficiente de dispersión y R_∞ es la reflectividad de la muestra de grosor infinito, medida en función de la frecuencia. Considerando que el coeficiente de dispersión no depende de la frecuencia, la función Kubelka-Munk transforma el espectro medido $R_\infty(\nu)$ en el espectro de absorción $K(\nu)$.

Los espectros DRIFTS fueron medidos en la otra bancada del espectrómetro Bruker Vertex 70. En este modo, el detector empleado es del tipo DGTS, refrigerado con N_2 líquido. La acumulación empleada en la adquisición de cada espectro es de 10 scans. Esto permite la obtención de muchos espectros en muy poco tiempo, pudiendo estudiar la evolución de las bandas en condiciones de reacción. Para simular las condiciones de reacción, el espectrómetro se encuentra unido a un sistema de gases centralizado. Se emplean controladores de flujo másico para seleccionar los caudales de gases a introducir en cada momento. La Figura 2.16 muestra un esquema de la celda DRIFTS empleada.

La celda DRIFTS (Spectra Tech. Inc), está formada por una cámara de forma cilíndrica, compuesta por unas ventanas de CaF_2 que son transparentes a la radiación IR. Está diseñada para trabajar en un intervalo de temperatura desde ambiente hasta 900 °C. El termopar, de tipo K, usado para medir la temperatura, va introducido en el pozo donde va a ir colocada la muestra. La refrigeración se efectúa mediante la introducción de agua ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a través de tubos de 1/16 de diámetro. El control de la temperatura se lleva a cabo mediante un regulador de tensión (0 a 12 V AC).

En estos experimentos las muestras son tratadas in situ, realizándose dos tipos de tratamientos:

- Reductor: $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ H_2 (5%) en Ar a 200 °C (1h) seguido de una purga con $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He a 200 °C (1h) y enfriamiento en He hasta temperatura ambiente.
- Oxidante: $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ O_2 (5%) en He a 200 °C (1h), enfriamiento en el mismo flujo hasta temperatura ambiente y cambio a $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He durante 30 min.

Tras estos tratamientos se mide el espectro DRIFTS inicial y se comienza a hacer los diferentes experimentos:

1. Adsorción de CO a temperatura ambiente. Se introduce un flujo de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de 5% CO/Ar durante un cierto tiempo y se miden los espectros en función del tiempo.

2. Procedimiento experimental

2. NOPROX (CO+O₂) a temperatura ambiente. Tras un tiempo de saturación de la muestra con 20 cm³ min⁻¹ de 5% CO/Ar se introduce un flujo de 12 cm³ min⁻¹ de O₂ (5%) en He. Se miden los espectros en función del tiempo.
3. PROX (CO+O₂+H₂) a temperatura ambiente. Tras la estabilización durante 15 min de un Q_T=100 cm³ min⁻¹, formado por 60% H₂, 1% CO/Ar, 1% O₂ /He, éste se introduce en la celda y se miden los espectros en función del tiempo.
4. PROX (CO+O₂+H₂) a 50, 100, 150 y 200 °C. Después de la reacción a temperatura ambiente, se sube la temperatura a 50 °C. Después de un periodo de estabilización de la temperatura (10 min) se miden los espectros. Este mismo procedimiento se emplea a todas las temperaturas. Hay que señalar, que estas medidas se hicieron de manera sucesiva, sin aplicar ningún pretratamiento entre ellas.

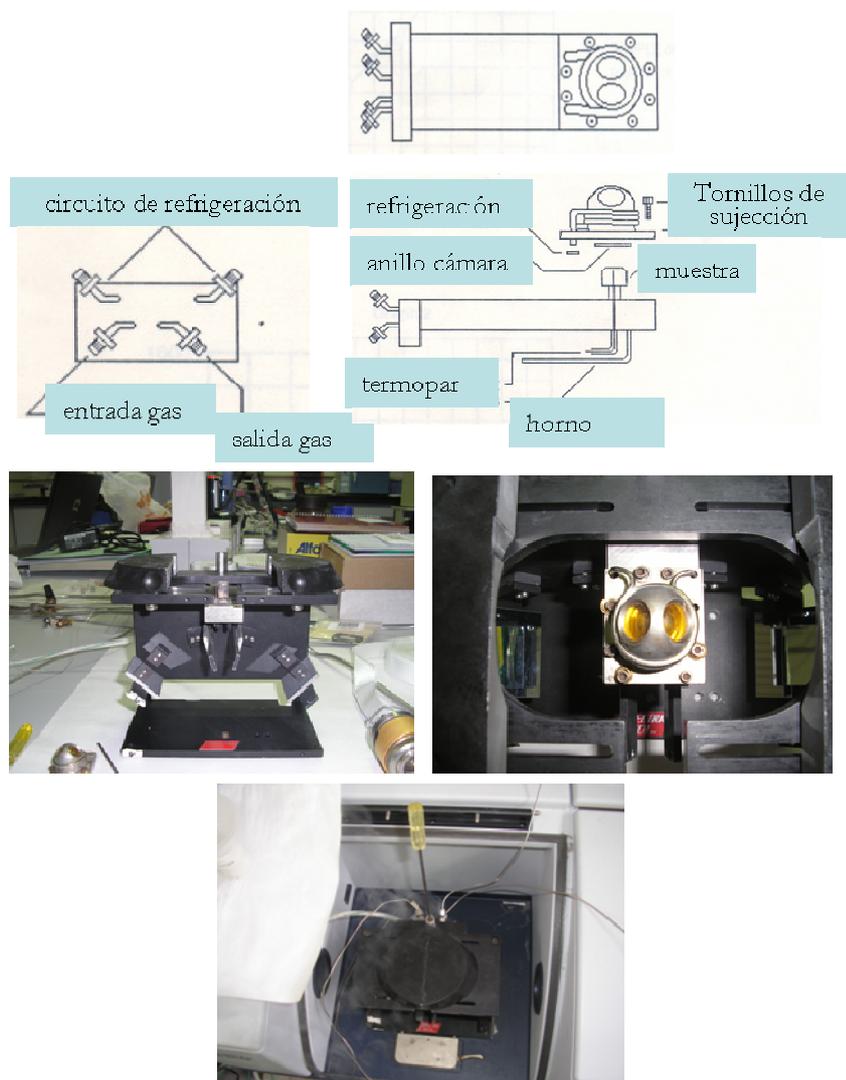


Figura 2.16. Esquema e imágenes de la celda DRIFTS empleada

2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión y barrido-transmisión: TEM y STEM

La microscopía electrónica es una técnica adecuada para obtener información de la materia a nivel nanométrico.⁴² Debido a la naturaleza dual de los electrones (onda-partícula), se puede obtener información sobre la estructura del material, imágenes a partir de lentes electromagnéticas como consecuencia de la interacción con la muestra e información sobre la composición química y la estructura electrónica de la muestra a analizar.

Debido a que las partículas de Au sólo se consideran activas cuando tienen tamaños menores de 5 nm, y dada la aplicación de esta técnica a la catálisis heterogénea,⁴³ se hizo necesario el estudio de los catalizadores, no sólo para conocer la morfología de las mismas, sino también para calcular la dispersión del Au y comparar los valores con el resto de los estudios, fundamentalmente con las medidas de adsorción.

1) Interacción electrón-materia

Cuando un haz de electrones de elevada energía, interacciona con un material, estos electrones pueden mantener su energía, produciendo fenómenos de dispersión elástica, o pueden sufrir una pérdida, dando lugar a fenómenos de dispersión inelástica. En la Figura 2.17 se presenta un esquema del tipo de interacciones que se pueden producir.

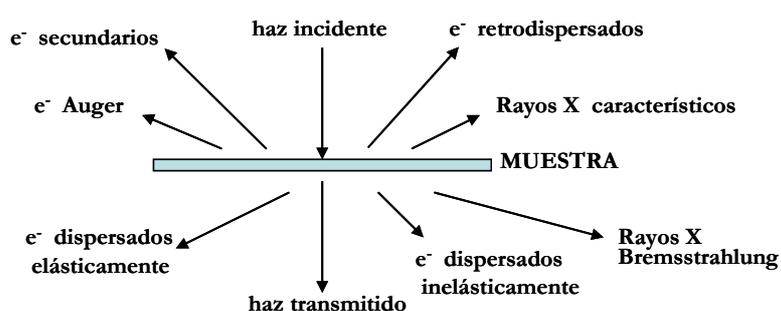


Figura 2.17. Tipo de fenómenos que se pueden producir en la interacción de un haz electrónico de elevada energía y un material

En un fenómeno de *dispersión elástica*, los electrones más cercanos al núcleo, interaccionan elásticamente con la carga nuclear de los átomos de la materia, originándose una dispersión de alto ángulo de naturaleza incoherente, que es proporcional a Z^2 (scattering de Rutherford). Esta dispersión puede emplearse

para formar imágenes con resolución atómica de muestras cristalinas, en las que las diferencias de contraste se deben, únicamente, a diferencias en el valor de Z . Cuando la interacción produce dispersión elástica de bajo ángulo y coherente, se obtienen fenómenos de difracción.

Cuando los electrones que interaccionan con el material pierden energía (*dispersión inelástica*) se generan, entre otros, fenómenos como los de ionización (electrones secundarios-EELS), emisión de rayos X característicos (XEDS), y electrones retrodispersados (SEM).

2. Procedimiento experimental

2) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La formación de imágenes de microscopía electrónica de transmisión convencional se produce por selección de determinados haces, mediante el uso de una apertura del objetivo, colocada en el plano focal trasero de la lente objetivo. Cuando se selecciona el haz transmitido, se tiene una imagen de campo claro, de buen contraste, ya que se han eliminado la mayoría de los haces difractados. Si se selecciona uno de los haces difractados, la imagen formada es de campo oscuro, en la que aparecen con máxima intensidad, las partes de la muestra que generan ese haz difractado.

3) Imágenes de contraste-Z

Este tipo de imágenes se adquieren con un microscopio de transmisión y barrido (STEM). El proceso de formación de la imagen⁴² es diferente al de un microscopio de transmisión. En el modo STEM, un haz focalizado barre la muestra mientras se mantiene aproximadamente paralelo al eje del microscopio. A partir de un detector anular, responsable de recoger los electrones dispersados a muy alto ángulo (dispersión elástica e incoherente), se obtienen las imágenes de contraste Z. Este detector se denomina detector anular de alto ángulo de campo oscuro (HAADF). En este proceso, cada átomo se considera como un centro independiente de dispersión. En estas condiciones, el factor de dispersión es proporcional a Z^2 , y de ahí la denominación de imágenes de contraste-Z. Estas imágenes son interpretadas directamente, los puntos con mayor intensidad corresponden a los átomos con mayor número atómico.

4) Espectroscopía de dispersión de energía de Rayos X (XEDS)

La interacción inelástica de un electrón con un material, puede arrancar un electrón de una de las capas internas del átomo, quedándose un hueco libre que puede ser ocupado por uno de los electrones de capas superiores, emitiendo el exceso de energía en forma de Rayos X. La energía de esta emisión es característica de la diferencia de energía entre los dos niveles implicados en el proceso, lo que permite identificar la presencia de un determinado elemento. Un detector puede recoger esos Rayos X, analizarlos en energía para obtener un espectro de dispersión de energía de Rayos X (XEDS). Esta técnica es una de las técnicas microanalíticas más fiables para la cuantificación elementos con $Z > 10$.

5) Equipos

Para llevar a cabo los estudios se emplearon dos equipos diferentes:

Microscopio electrónico de transmisión Philips CM200 (200 kV), de los servicios generales de investigación Sgiker, situado en la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (

UPV-EHU/Leioa), con una resolución puntual de 0,235 nm y línea 0,144 nm. El sistema está dotado de un detector de microanálisis EDX, de la casa EDAX.

Las muestras se trituran, y luego se suspenden en etanol, introducidas en un baño de ultrasonidos durante 30 min. Finalmente, con una pipeta Pasteur, se depositan varias gotas de esta suspensión sobre una rejilla circular de Cu ($\varnothing = 3$ mm) que está recubierta de una capa agujereada de carbón amorfo.

Las imágenes obtenidas con este equipo son imágenes TEM convencionales. Los catalizadores estudiados fueron: AA07I, AA3I, AA3DPN, AA1DPU y AZ1DPN. En todos ellos se hizo microanálisis empleando el detector XEDS acoplado al equipo.

Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010E, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, de resolución estructural 0,19 nm, equipado con un detector de campo oscuro de alto ángulo (HAADF), más una unidad de barrido STEM (EELS GIF 2000) y espectrómetro XEDS, (Oxford INCA Energy 2000).

En este equipo, las muestras trituradas se depositan directamente sobre la rejilla circular de Cu, sin suspensión ni sonicación, apoyados con la imagen de un microscopio óptico. De esta manera se evita cualquier tipo de modificación, teniendo en cuenta la inestabilidad que poseen las partículas de Au.

Debido al poco contraste obtenido en los catalizadores soportados sobre ZrO_2 en las imágenes TEM, se decidió hacer imágenes de contraste-Z. Las muestras medidas fueron AZ5DPN, AZ3DPN y AA5DPN.

6) Cálculo de la dispersión metálica

Para calcular la dispersión del Au en los catalizadores, se midió el tamaño de un número elevado de partículas N en las micrografías, y se calculó el tamaño medio de partícula. El diámetro de las partículas se mide como diámetro de Feret⁴⁴, considerando forma esférica.

Las partículas se miden directamente en las imágenes con el programa GAUSS v.2.7, realizado por César López, del grupo de Sólidos y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz.

Tras la medida de las partículas, se calcularon los diámetros definidos como diámetro medio de partícula (d_m), diámetro medio ponderado en superficie (d_{ps}) y el diámetro medio ponderado en volumen (d_{pv}), definidos por las siguientes expresiones

2. Procedimiento experimental

$$d_m = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad d_{ps} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad d_{pv} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad [2.30]$$

2.3.4. Otras técnicas de caracterización

2.3.4.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Cuando una radiación electromagnética de longitud de onda adecuada (rayos X) interacciona con un sólido cristalino, se produce un proceso de difracción definido por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}(2\theta) \quad [2.31]$$

donde d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinos, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ el ángulo de las señales de difracción.

El estudio de las muestras se ha realizado a partir de difractogramas de polvo policristalino. Los patrones de difracción fueron obtenidos en un difractómetro modelo Philips XPert, perteneciente al servicio de Difracción de Rayos X del Instituto de Ciencias Ambientales (CCMA-CSIC). Este equipo emplea la radiación Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), operando a 45 kV y 40 mA. El tamaño de paso seleccionado fue de 0,02 °, empleándose un tiempo de acumulación de 1 segundo.

Se obtuvieron los difractogramas de todas las muestras objeto del estudio en la Memoria. La interpretación de éstos se hizo comparando la posición e intensidad relativa de los máximos de difracción, con los patrones de difracción estándar, definidos por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).⁴⁵ De esta manera se identifican las fases cristalinas presentes en la muestra policristalina. En nuestro caso, y en la mayoría de las muestras sólo fueron identificados las fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 . Sólo en dos de ellas se identificó la presencia de Au.

La difracción de rayos X es útil también para medir el tamaño de partícula de una determinada fase, usando la fórmula de Scherrer⁴⁶

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [2.32]$$

donde d es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular al plano difractante, K es una constante de proporcionalidad, próxima a la unidad y β es un parámetro relacionado con la anchura a la mitad de

altura de los máximos de difracción, B , y con una corrección del equipo, b , ($\beta^2=B^2-b^2$). El parámetro β se obtuvo directamente del software del difractómetro. El tamaño d , sólo se calculó en las muestras donde se pudo identificar picos del Au. Hay que tener en cuenta, que el tamaño así calculado, suele ser mayor que el obtenido con otras técnicas como TEM, ya que se trata de un diámetro ponderado en volumen, y que los tamaños de partícula pequeños, no son detectados.

2.3.4.2. Análisis químico elemental por absorción atómica (ICP-AES)

La cantidad de Au presente en los catalizadores se determinó con un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) Horiba Yvon Activa, de los servicios generales de investigación Sgiker, de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU/Leioa). Previamente a la determinación fue necesario disgregar las muestras en una disolución de agua regia ($\text{HNO}_3/\text{HCl}= 1/3$) que contenía unas gotas de HF (1%). La mezcla se calienta en un baño de arena durante una noche.

2.3.4.3. Análisis térmicos

1) Análisis térmico a temperatura programada (TPR)

Con esta técnica se pueden determinar las especies que son reducibles, si las hubiera, y a que temperatura se producen los procesos de reducción. Se basa en la señal que se obtiene cuando existe consumo del gas reductor empleado, en función de la temperatura.

Las medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics AutoChem 2910 con un detector de conductividad térmica (TCD)(UPV-EHU). El reactor, donde se aloja la muestra a estudiar ($m=0,1-0,2$ g), es de cuarzo en forma de U. El sistema posee un horno con un programador de temperatura y un criostato, modelo Micromeritics Cryocooler II, que posibilita las medidas a temperaturas menores que la ambiente.

Los perfiles de TPR obtenidos en las muestras fueron medidos siguiendo el siguiente protocolo:

- i. **Pretratamiento:** Secado en $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de 5% O_2 / He a $135 \text{ }^\circ\text{C}$, $r = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 15min
- ii. **TPR:** Reducción en $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de 5% H_2 /Ar, desde -20 a 350°C , $r = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Durante las medidas se coloca una trampa fría de isopropanol, para retener el agua formada durante la reacción.

2. Procedimiento experimental

2) Ensayos en termobalanza

Las técnicas termogravimétricas (TG) estudian la evolución de la masa de un material en función de la temperatura. De esta manera, se puede determinar la estabilidad térmica de determinadas sustancias, así como realizar análisis cualitativos. Las medidas se basan en el registro de la masa de la muestra, en función de la temperatura, o del tiempo de calentamiento, mediante el uso de una termobalanza. Los resultados se presentan en Termogramas, donde se representa el valor de la masa frente a la temperatura. En algunos casos, los resultados se presentan en forma de curvas DTG (Differential Thermal Gravimetry), que representan la derivada de la variación del peso con respecto a la temperatura.

Las medidas fueron realizadas en un sistema TG-DSC, modelo SETSYS Evolution 16/18, de la casa Setaram, perteneciente a los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencia y Tecnología (UPV-EHU). El objetivo de las mismas fue estudiar la descomposición de los catalizadores en estado fresco, en presencia de aire, simulando condiciones similares a las de la calcinación en mufla.

Una cantidad de muestra de aproximadamente 10 mg se introduce en el pocillo de platino y se coloca en la microbalanza. En el otro lado de ésta, se sitúa otro pocillo idéntico, sin muestra, que es el de referencia. Se selecciona una temperatura de 30 °C y se pasan 20 cm³ min⁻¹ de aire sintético (79% N₂ y 21% O₂), que se mantiene durante 20 minutos. A continuación, se sube la temperatura hasta 500 °C con una rampa de 3°C/min en aire. Los resultados se presentan en forma de curvas DTG.

2.3.4.4. Isotermas de Nitrógeno

Las isotermas de nitrógeno a -196 °C permiten calcular el área superficial específica de un sólido, aplicando el método descrito por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como BET.⁴⁷

Todas las muestras incluidas en el estudio, presentaron isotermas del tipo IV (BDDT),⁴⁸ características de sólidos mesoporosos. El método BET sólo es aplicable a la parte lineal de la isoterma, en valores de $p/p_0=0,03-0,35$.

Las isotermas de nitrógeno fueron medidas en un equipo Micromeritics ASAP 2010 (UPV-EHU), equipado con dos puertos diferentes, uno para desgasificar y el otro para medir las isotermas tanto de nitrógeno como de otras moléculas como H₂, CO, O₂. La muestra se introduce en el reactor de cuarzo, se pesa cuidadosamente ($\approx 0,5$ g) y se sella con un tapón. Se coloca en el puerto de tratamiento, llevándose a cabo la desgasificación a 300 °C, durante una noche. Tras esto, se quita del puerto de desgasificación, se vuelve a pesar, y se introduce en el puerto de medida. De esta manera se obtiene el área superficial por unidad de masa.

2.3.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS fueron adquiridos con un espectrómetro Kratos Ultra DLD que emplea una fuente monocromática de rayos X, Al-K α ($h\nu=1,4866$), a 2 x 1 mm de tamaño de paso y energía de 20 eV. Este sistema pertenece a los laboratorios del Grupo de Sólidos y Catálisis de la Universidad de Cádiz (Figura 2.18).

Los pretratamientos aplicados a las muestras se realizan quasi-in situ. Se llevan a cabo en una cámara catalítica incorporada en el equipo, para evitar el contacto con el aire. La energía de ligadura ($B.E$) se calibra usando como referencia de la bibliografía las líneas Zr 3d o Al 2p. Los picos son ajustados a curvas Gaussianas-Lorentzianas. Las muestras a analizar se preparan en forma de pastilla delgada y se incorporan a un portamuestras de Au (Figura 2.18).

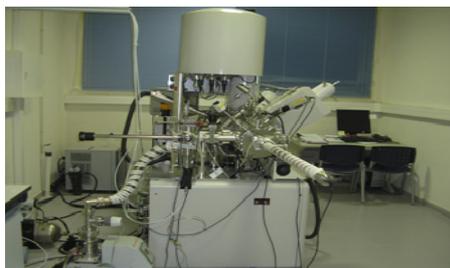


Figura 2.18. Espectrómetro XPS y portamuestras empleado en las medidas

El estudio de los catalizadores AA5DPN y AZ5DPN se realizó en varias etapas:

- Descomposición de las especies iniciales de Au existentes en los catalizadores frescos. Los catalizadores, sin pretratamiento inicial, son sometidos a 15 ciclos sucesivos de radiación.
- Estudio de las especies de Au presentes en el catalizador calcinado
- Influencia de los pretratamientos (reductor y oxidante) en el Au. Las medidas sucesivas llevadas a cabo fueron:

1. **Reducción:** 60 cm³ min⁻¹ de 5% H₂/Ar a 200 °C (1h) y desgasificación a la misma temperatura (1h). Medida del espectro.
2. **Oxidación:** 60 cm³ min⁻¹ de 5% O₂/He a 200 °C (1h), enfriamiento en presencia de O₂ a 25 °C y desgasificación a esta temperatura (30 min). Medida del espectro. En el caso del catalizador AZ5DPN se continuaron las medidas, adquiriéndose el espectro XPS tras la desgasificación a 200 °C.

2. Procedimiento experimental

2.4. Ensayos de actividad catalítica

Los ensayos de actividad catalítica fueron realizados en el departamento de Ingeniería Química de la UPV-EHU. Las medidas se basan en el estudio del comportamiento de los catalizadores en dos reacciones, la oxidación de CO (O_2+CO), denominada en la Memoria NOPROX, y la oxidación selectiva de CO (O_2+CO+H_2), llamada PROX.

1) Descripción del sistema experimental

El esquema del sistema de reacción empleado en las medidas se representa en la Figura 2.19. Se trata de un sistema casero, diseñado en el grupo de Tecnologías para la Sostenibilidad ambiental (UPV-EHU), constituido por un reactor de lecho fijo, de acero inoxidable ($L=11$ cm, $\varnothing_i=0,8$ cm), que se encuentra dentro de un horno convectivo. Desde la parte superior del reactor se colocan dos termopares, tipo K. Uno actúa de referencia y el otro se encarga de medir la temperatura a la mitad del lecho catalítico. La temperatura del horno se controla por un ordenador, que permite la selección de diferentes rampas de temperatura. El intervalo de temperaturas de trabajo es desde ambiente hasta 350 °C, midiéndose la temperatura a la entrada y a la mitad del reactor.

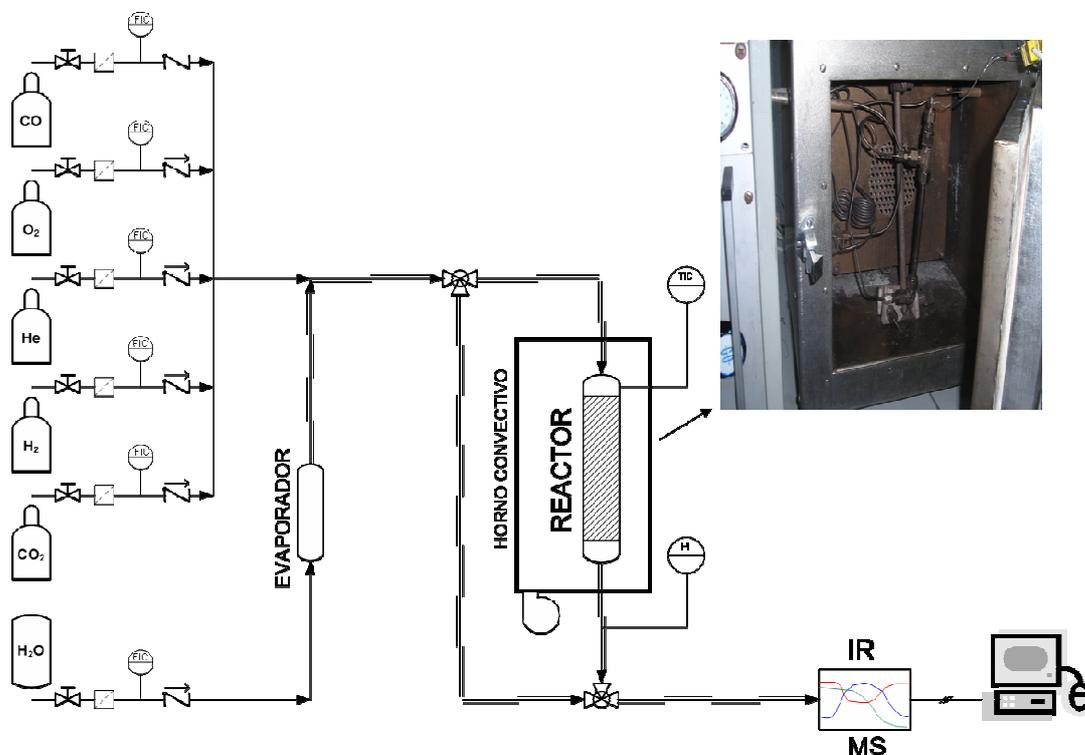


Figura 2.19. Esquema del sistema experimental empleado en las medidas de actividad catalítica

Como se ha señalado en la figura, el flujo que pasa por el reactor, tiene un sentido descendente. Todas las conducciones del sistema son de acero inoxidable 1/8. Los gases introducidos en el sistema son seleccionados mediante controladores de flujo másico marca Brooks y Bronkhorst, previamente calibrados. Todos ellos llevan acoplado a la entrada un filtro, que evita el paso de cualquier impureza al sistema, y a la salida, una válvula antirretorno. El sistema cuenta con un evaporador, empleado en las medidas que requieran saturación de la mezcla reactante.

A la salida del reactor se encuentran colocados en paralelo, un espectrómetro de masas, modelo CIRRUS LM99, de la casa MKS y un detector IR, específico de CO, modelo Ultramat 23, de la casa Siemens. El conjunto de ambos equipos se emplea en el seguimiento de las masas de interés, así como de la detección del CO presente en el flujo de salida.

El protocolo de las medidas catalíticas se divide en tres etapas (Figura 2.20):

- **BYPASS:** Estabilización de la mezcla de gases a temperatura constante fuera del lecho catalítico (20 min)
- **REGIMEN ESTACIONARIO:** Estabilización de la mezcla de gases sobre el lecho catalítico (30 min)
- **REACCIÓN:** Activación de la rampa de temperatura y comienzo de la reacción.

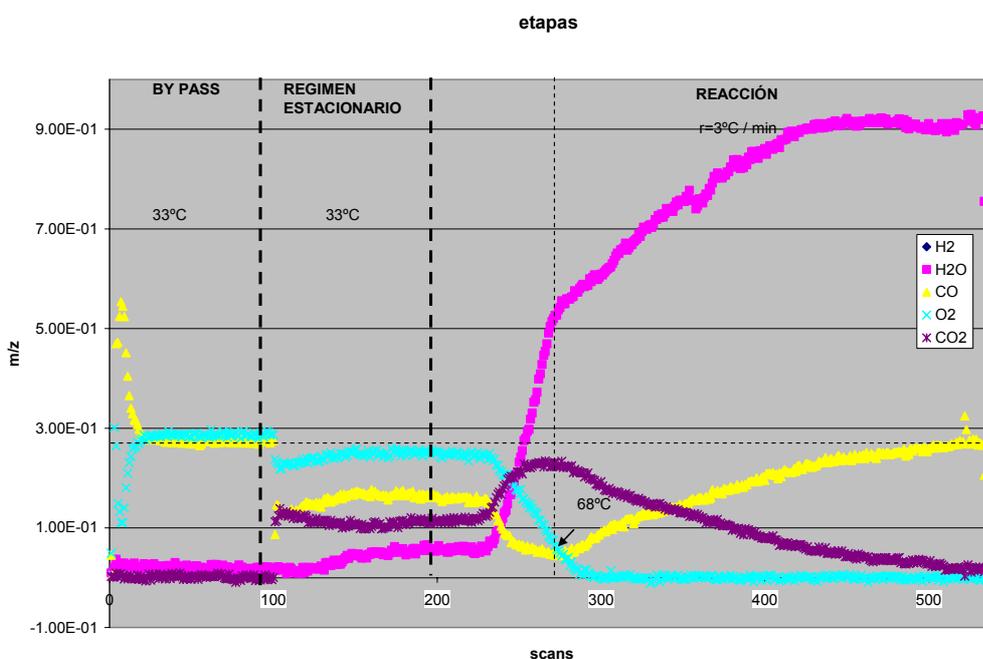


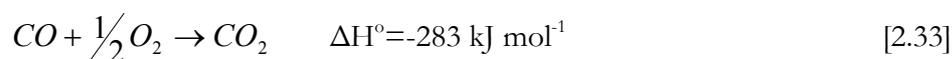
Figura 2.20. Etapas en el ensayo catalítico: BYPASS; REGIMEN ESTACIONARIO y REACCIÓN

2. Procedimiento experimental

2) Ensayos NOPROX y PROX

Todos los ensayos fueron realizados con 100 mg de catalizador calcinado, diluido con alúmina hasta obtener un volumen de lecho de 1 cm³, correspondiente a una longitud de 4 cm. La dilución se realiza para disipar el calor generado durante la reacción. Las condiciones de operación usadas en las reacciones estudiadas se mencionan a continuación.

La reacción de oxidación de CO, en presencia de O₂, sigue una estequiometría CO:O=1:0,5



El parámetro λ se define como la relación entre la presión parcial de O₂ y de CO en la mezcla, es conocido como parámetro de exceso de oxígeno

$$\lambda = 2 \times \frac{P_{O_2}}{P_{CO}} \quad [2.34]$$

siendo igual a 1 cuando se encuentra en la relación estequiométrica.

NOPROX

Previo a cada experimento, se lleva un cabo un pretratamiento in situ, de acuerdo con el siguiente protocolo:

- i.* Secado en 50 cm³ min⁻¹ de He a 120°C durante 1 hora y aumento de temperatura hasta 350 °C con una $r = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.
- ii.* Reducción en 50 cm³ min⁻¹ de H₂ y 50 cm³ min⁻¹ de He a 350 °C durante 1 hora.
- iii.* Enfriamiento en 50 cm³ min⁻¹ de He hasta temperatura ambiente.

Tras este pretratamiento, los ensayos catalíticos son medidos a presión atmosférica usando una rampa de 3 °C min⁻¹. El flujo empleado en todos los experimentos fue de 200 cm³ min⁻¹, con la siguiente composición molar: 1% CO, 1% O₂ y 98% He (% en volumen). Estas condiciones corresponden a un valor de $\lambda=2$ con una velocidad espacial constante GSHV=12000 h⁻¹. Puesto que el aumento de temperatura es lento con respecto al tiempo de residencia (0,2-0,6 s), se considera que el reactor se encuentra en condiciones isotermas en cada momento.

Las masas seguidas por el espectrómetro de masas fueron $m/z = 4, 28, 32, 40$ y 44 , correspondientes a He, CO, O₂, Ar y CO₂, respectivamente.

PROX

Los ensayos PROX se realizaron en cada muestra después de medir la reacción NOPROX. Esto significa que no se les aplicó ningún pretratamiento inicial reductor, ya que debido a la elevada concentración de H₂ introducido en la mezcla, se supuso que el catalizador estaba en condiciones reducidas. Todas las medidas catalíticas fueron medidas en condiciones de exceso de oxígeno, debido a la reacción simultánea de oxidación de H₂.

Las condiciones de operación fueron similares a las descritas en NOPROX, modificando la composición de la mezcla de reacción. Se empleó un flujo de 200 cm³ min⁻¹ constituido de 1% CO, 1% O₂, 60% H₂ y 38% He ($\lambda=2$). Además de las masas seguidas en NOPROX se siguieron las señales m/z= 2, 16, 18 correspondientes a H₂, CH₄ y H₂O, respectivamente.

Con la finalidad de evaluar el efecto del valor de λ , también se ensayó la reacción PROX en el catalizador AA1DPN en condiciones $\lambda=4$ (Q =200 cm³ min⁻¹, 1% CO, 2% O₂, 60% H₂ y 37% He) y se comparó con los resultados obtenidos en $\lambda=2$.

En realidad, las reacciones PROX, se miden en condiciones “ideales”, porque no se está en condiciones reales PROX, en las que existen cantidades de H₂O y CO₂. Con el objetivo de estudiar la estabilidad de los catalizadores a la presencia de estos dos reactantes, se llevó a cabo un ensayo catalítico en el catalizador AA5DPN, en condiciones de PROX “real”. La medida fue similar a las ya descritas, salvo que se hizo en modo isoterma (60 °C) durante 273 minutos con un flujo de 200 cm³ min⁻¹ compuesto de 1% CO, 1% O₂, 60% H₂, 10% H₂O, 10% CO₂ y 18% He.

3) Cálculo de la conversión de CO, selectividad, rendimiento de uso del oxígeno para dar CO₂**Conversión de CO y de O₂**

Debido a que el test se hizo en rampa de temperatura, y como se ha mencionado antes, se considera en condiciones isotermas en cada momento, se va a obtener un punto de conversión para cada una de ellas. Por lo que, en un tiempo dado, la conversión de CO y O₂ se calcula a partir de las siguientes expresiones:^{49,50}

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{entrada} - [CO]_{salida}}{[CO]_{entrada}} \times 100 \quad [2.35]$$

$$X_{O_2}(\%) = \frac{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{salida}}{[O_2]_{entrada}} \times 100 \quad [2.36]$$

2. Procedimiento experimental

donde $[CO]_{\text{entrada}}$, $[O_2]_{\text{entrada}}$, $[CO]_{\text{salida}}$ y $[O_2]_{\text{salida}}$ corresponden a los flujos molares de CO y O_2 que entran y que salen del reactor, respectivamente.

Los resultados se presentan en forma de curvas de conversión de CO y O_2 en función de la temperatura.

Selectividad a la formación de CO_2

El H_2 en presencia de O_2 produce agua. Este proceso ha de ser evitado en la reacción PROX, ya que el H_2 es el combustible que se empleará en la pila de combustible. Por tanto, la medida de la selectividad a formación de CO_2 es un parámetro muy importante en el estudio de los catalizadores PROX.

La selectividad de los catalizadores (S_{CO}) se define como la relación entre el oxígeno empleado para oxidar al CO y el oxígeno total consumido:

$$S_{CO}(\%) = \frac{100}{\lambda} \times \frac{X_{CO}}{X_{O_2}} \quad [2.37]$$

donde X_{CO} es la conversión de CO, X_{O_2} la de oxígeno total y λ el parámetro lambda. X_{CO} y X_{O_2} se calculan a partir de [2.35] y [2.36].

Rendimiento: uso de oxígeno para formar CO_2

Un parámetro útil para realizar una comparación de los catalizadores, es el denominado rendimiento, entendido como empleo eficiente de oxígeno para la formación de CO_2 . Se calcula como $S \cdot X_{CO}$. Se trata de un compromiso entre la selectividad a la formación de CO_2 y la conversión de CO.

2.5. Bibliografia

1. **Sermon, P.A.; Bond, G.C.; Wells, P.B.** "Hydrogenation of alkenes over supported gold". *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I* **75**, 385 (1979).
2. **Blick, K.** "Methane oxidation using Au/MgO catalysts". *Catalysis Letters* **50**, 385 (2009).
3. **Haruta, M.; Yamada, Y.; Kobayashi, T.; Iijima, S.** "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide". *Journal of Catalysis* **115**, 301-309 (1993).
4. **Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M; Delmon, B H.** "Low Temperature oxidation of CO over Gold supported on TiO₂, Fe₂O₃ on Co₃O₄". *Journal of Catalysis* **144**, 175-192 (1993).
5. **Haruta, M.** "Size- and support-dependency in the catalysis of gold". *Catalysis Today* **36**, 153-166 (1997).
6. **Tsubota, S.; Haruta, M.; Kobayashi, T.; Ueda, A.; Nakahara, Y.** "Preparation of highly dispersed gold on Titanium and Magnesium oxide". *Preparation of Catalysts V* 695-704 (1991).
7. **Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C.H.; Louis, C.** "Alternative methods for the preparation of Gold nanoparticles supported on TiO₂". *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 7634 (2002).
8. **Choudhary, T.V.; Sivadinarayana, C.; Chusuei, C.C.; Datye, A.K.; Fackler, Jr; Goodman, D.W..** "CO oxidation on supported nano-Au catalysts synthesized from a [Au₆(PPh₃)₆](BF₄)₂ complex". *Journal of Catalysis* **207**, 247-255 (2002).
9. **Okumura, M.; Tanaka, K.; Ueda, A.; Haruta, M.** "The reactivities of dimethylgold(III)-diketone on the surface of TiO₂. A novel preparation method for Au catalysts". *Solid State Ionics* **95**, 143-149 (1997).
10. **Okumura, M.; Tsubota, S.; Haruta, M.** "Preparation of supported gold catalysts by gas-phase grafting of gold acetylacetonate for low-temperature oxidation of CO and of H₂". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **199**, 73-84 (2003).
11. **Guillemot, D.; Borovskov, V.Y.; Kazansky, V.B.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J.** "Surface characterization of Au/HY by ¹²⁹XeNMR and diffuse reflectance IR spectroscopy of adsorbed CO. Formation of electron-deficient gold particles inside HY cavities". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 3587 (1997).
12. **Grunwaldt, J.D.; Maciejewski, M.; Becker, O.S.; Fabrizioli, P.; Baiker, A.** "Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation". *Journal of Catalysis* **186**, 458-469 (1999).
13. **Korkosz, R.J.; Gilbertson, J.D.; Prasitka, K.S.; Chandler, B.D.** "Dendrimer Templates for supported Au catalysts". *Catalysis Today* **122**, 370 (2007).
14. **Shi, W.; Sahoo, Y.; Swihart, M.T.** "Gold nanoparticles surface-terminated with bifunctional ligands". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **246**, 109-113 (2004).

2. Procedimiento experimental

15. **Pietron, J.J.; Stroud, R.M.; Rolison, D.R.** "Using Three Dimensions in Catalytic Mesoporous Nanoarchitectures". *Nano Letters* **2**, 545 (2002).
16. **Bamwenda, G.R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M.** "The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation". *Catalysis Today* **44**, 83 (1997).
17. **Chen, W.; Cai, W.; Zhang, L.; Wang, G.; Zhang, L.** "Sonochemical Processes and Formation of Gold Nanoparticles within Pores of Mesoporous Silica". *Journal of Colloid and Interface Science* **238**, 291 (2001).
18. **Uematsu, T.; Fan, L.; Maruyana, T.; Ichikuni, N.; Shimazu, S.** "New application of spray reaction technique to the preparation of supported gold catalysts for environmental catalysis". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **182-183**, 209 (2002).
19. **Kung, H.H.; Kung, M.C.; Oh, H.S.; Yang, J.H.; Costello, C.K.** "Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts". *Journal of Catalysis* **210** 375-386 (2002).
20. **Oh, H.-S.; Yang, J.H.; Costello, C.K.; Wang, Y.M.; Bare, S.R.; Kung, H.H.; Kung, M.C.** "Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts". *Journal of Catalysis* **210**, 375-386 (2002).
21. **Ivanova, S.; Petit, C.; Pitchon, V.** "A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support". *Applied Catalysis A: General* **267**, 191-201 (2004).
22. **Delannoy, L.; El Hassan, N.; Musi, A.; To, N.N.L.; Krafft, J.M.; Louis, C.** "Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method". *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 22471-22478 (2006).
23. **Xu, Q.; Kharas, K.C.C.; Datye, A.K.** "The preparation of highly dispersed Au/Al₂O₃ by aqueous impregnation". *Catalysis Letters* **85**, 229-235 (2003).
24. **Baatz, C.; Prüße, U.** "Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness". *Journal of Catalysis* **249**, 34-40 (2007).
25. **Zanella, R.; Giorgio, S.; Shin, C.-H.; Henry, C.H.; Louis, C.** "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea". *Journal of Catalysis* **222**, 357-367 (2004).
26. **Wolf, A.; Schüth, F.** "A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts". *Applied Catalysis A: General* **226**, 1-13 (2002).
27. **Zanella, R.; Louis, C.** "Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples". *Catalysis Today* **107-08**, 768-777 (2005).
28. **Baatz, C.; Thielecke, N.; Prüße, U.** "Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose". *Applied Catalysis B: Environmental* **70**, 653-660 (2007).
29. **Khoudiakov, M.; Gupta, M.C.; Deevi, S.** "Au/Fe₂O₃ nanocatalysts for CO oxidation by a deposition-precipitation technique". *Nanotechnology* **15**, 987-990 (2004).

-
30. **Dymond, J.H.; Smith, E.B.** "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. A critical compilation". *Oxford Science Research Publications* (1980).
 31. **Trejo Menayo, J.M.** "Estudios de adsorción de diversos gases en Ir soportado por Microcalorimetría de adsorción". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1990.
 32. *Handbook of Chemistry and Physics. CRC, 76 Ed* (1996).
 33. **Perdigón-Melón, J.A.** "Caracterización textural y química física superficial de zeolitas de interés catalítico". Tesis Doctoral. Universidad de Alcalá de Henares. 1999.
 34. **Guil, J.M.; Masiá, A.P.; Paniago, A.R.; Menayo, J.M.T.** "Enthalpies of adsorption of hydrocarbons on discandium trioxide determined calorimetrically and from adsorption isotherms". *The Journal of Chemical Thermodynamics* **26**, 5-14 (1994).
 35. **Létoquart, C.; Rouquerol, F.;** *J. Chim. Phys.* **70**, 559 (1973).
 36. **Ross, S.; Oliver, J.P.** "On Physical Adsorption". *Interscience Publishers* (1964).
 37. **Calvet, E.; Prat, H.** "Récents Progrés en Microcalorimétrie". *DUNOD, Paris* (1958).
 38. **Greeg, S.J.; Sing, K.S.** "Adsorption, Surface Area and Porosity". *Academic Press* (1982).
 39. **Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N.** "Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule". **47**, 307-511. 2002.
 40. **Ryczkowski, J.** "IR spectroscopy in catalysis". *Catalysis Today* **68**, (2001).
 41. **Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.** "Principios de análisis instrumental". *Brooks/Cole. 6ª Ed* (2007).
 42. **Williams, D.B.; Carter, C.B.** "Transmission Electron Microscopy". *Plenum Press. New York and London* (1996).
 43. **Gai, P.L.; Boyes, E.D.** "Electron Microscopy in Heterogenous Catalysis". *Institute of Physics Publishing* (2002).
 44. **Coulson, J.M.; Richardson, J.F.** "Ingeniería Química. Operaciones básicas. Tomo II". *Ed. Reverté* (1981).
 45. www.icsd.iqfr.csic.es. ICSD
 46. **Cullity, B.D.** "Elements of X-Ray Diffraction". *Addison-Wesley Publishing Company, Reading, USA* (1985).
 47. **Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.** "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319 (1938).
 48. **Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E.** On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* **62**, 1723-1732 (1940).

2. Procedimiento experimental

49. **Ayastuy, J.L.; Gil-Rodríguez, A.; González-Marcos, M.P.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.** “Effect of process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX reaction”. *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 2231-2242 (2006).
50. **Ayastuy, J.L.; González-Marcos, M.P.; Gil-Rodríguez, A.; González-Velasco, J.R.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.** “Selective CO oxidation over Ce_xZr_{1-x}O₂-supported Pt catalysts”. *Catalysis Today* **116**, 391-399 (2006).

3. Resultados preliminares

- 3.1. Catalizadores de Au soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Zr
- 3.2. Catalizadores de Au soportados sobre óxido de zirconio
- 3.3. Bibliografía

3.1. Catalizadores de Au soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Zr

Los primeros estudios de adsorción llevados a cabo en el laboratorio durante este trabajo, se hicieron a partir de unas muestras facilitadas por el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV-EHV) perteneciente a la Unidad Asociada “Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental”, CSIC-UPV/EHU. Como ya se explicó en el cap.2, dichas muestras, catalizadores de Au soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Zr, fueron preparadas por el método de deposición-precipitación (DPN) y calcinadas a 400°C durante 5 horas.

El estudio de las propiedades químico-físicas superficiales se basa fundamentalmente en el conocimiento de la naturaleza química de la superficie, obteniendo información sobre centros activos, grupos superficiales, estados de oxidación, acidez/basicidad superficial, energética respecto a moléculas sonda, reactantes y productos, entre otros. El empleo de moléculas sonda, del tipo, O₂, CO, H₂ y CO₂ para caracterizar catalizadores metálicos soportados de forma amplia, se ha estudiado en nuestro laboratorio desde hace tiempo, mediante técnicas espectroscópicas como IR, XPS-Auger, RMN, análisis térmico por adsorción-desorción a temperatura programada y principalmente, mediante volumetría y microcalorimetría de adsorción. A partir de la medida volumétrica de la cantidad adsorbida de una determinada molécula sonda y/o del calor diferencial que ésta produce cuando se adsorbe, se puede llegar a calcular la dispersión metálica, así como conocer la naturaleza de la energética superficial, con el fin de obtener más datos acerca de un determinado proceso.¹⁻⁴

Como ya se ha comentado en varias ocasiones a lo largo de la Memoria, el Au siempre se ha considerado como un metal inactivo, debido fundamentalmente a la configuración electrónica de orbitales *d* ocupados, que les hace incapaces de intervenir en reacciones químicas. Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado su actividad como catalizador cuando el tamaño de partícula es menor de 5 nm. En estas condiciones es capaz de adsorber determinadas moléculas debido a los defectos que posee en su superficie (bordes, esquinas, aristas, etc.).⁵ Muchos autores coinciden en la adsorción de CO en partículas de Au a baja temperatura, como por ejemplo se ha demostrado en muchos estudios llevados a cabo por espectroscopia infrarroja.⁶⁻¹¹ En contraposición a esto, sólo algunos, hablan acerca de la adsorción de H₂ y O₂, siendo además estos estudios poco comparables entre sí, debido a las diferentes condiciones en las que fueron realizados.¹²⁻¹⁹

Dadas estas discrepancias, nuestro estudio sobre estos catalizadores comenzó empleando como moléculas sonda H₂, O₂ y CO. Estas poseen el interés añadido de ser los reactantes implicados en la oxidación de CO en presencia y en ausencia de hidrógeno. De ahí que se planteara el estudio de la adsorción de esas moléculas en Au de forma amplia, como interacción molécula-Au. Con esta información, se trataría de aclarar algunos aspectos que, hoy por hoy, no están resueltos en la bibliografía, como, entre otros, el establecimiento de un mecanismo plausible para la oxidación de CO en presencia de hidrógeno, que explique la elevada selectividad hacia la formación de CO₂ y el bajo consumo de hidrógeno.

3.1. Catalizadores de Au soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Zr

Cuando se deposita el Au como nanopartículas sobre soportes de los denominados activos (Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , etc.) se obtiene mejor actividad y selectividad para oxidar al CO en presencia de hidrógeno, que cuando éste se encuentra soportado en óxidos inertes (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , etc). Este efecto se ha relacionado con las propiedades redox de aquellos soportes que posibilitan la movilización de parte del oxígeno de su estructura y su intervención en la formación de un intermedio de reacción, fundamental para el proceso.^{20,21} Esta capacidad de donar parte del oxígeno de la estructura hace a los soportes muy activos con respecto a la oxidación de CO. Pero este hecho, junto con otros que se comentarán más adelante, complica enormemente el empleo de las moléculas sonda habituales, por su interacción con el soporte de forma extensa. Esto fue determinante para tomar la decisión de eliminar la participación del soporte, sintetizando los catalizadores con soportes “inertes” que en los siguientes capítulos se irán exponiendo.

Los resultados que se muestran a continuación, son un ejemplo de los primeros tanteos que se llevaron a cabo con los catalizadores de Au soportados sobre soportes activos. Están centrados en el estudio de la adsorción de oxígeno e hidrógeno a diferentes temperaturas y de CO a 0 °C, tanto en el soporte como en el catalizador. De todos los catalizadores preparados sobre soportes de fórmula $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, sólo se expondrán los resultados de los catalizadores preparados sobre $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ que dieron algo de información, aunque inevitablemente, no demasiada. Ambos catalizadores poseían un contenido de Au de 1% en peso, medido por absorción atómica (ICP-AES). Previamente a cada medida de adsorción, las muestras fueron sometidas a un pretratamiento reductor inicial a 450 °C, durante 5 horas, seguido de desgasificación a 400 °C, durante 13 horas. Este tratamiento era el habitual en estudios anteriores de catalizadores Me/soporte desarrollados por el grupo de investigación.^{2,22}

3.1.1. Adsorción de hidrógeno

Con el objetivo de estudiar la actividad del pretratamiento reductor, se cuantificó el consumo de dosis de hidrógeno en función del tiempo a temperatura creciente. Los resultados se muestran en forma de cinéticas, representando la cantidad de átomos de hidrógeno adsorbidos en función del tiempo e indicando la temperatura alcanzada en la muestra.

La Figura 3.1 presenta estos resultados para los soportes y los catalizadores correspondientes. Se puede observar que la cantidad de hidrógeno consumida depende fuertemente de la formulación del óxido mixto. En la Tabla 3.1 se resumen estas cantidades consumidas hasta 450 °C, en cada uno de ellos.

3.1. Catalizadores de Au soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Zr

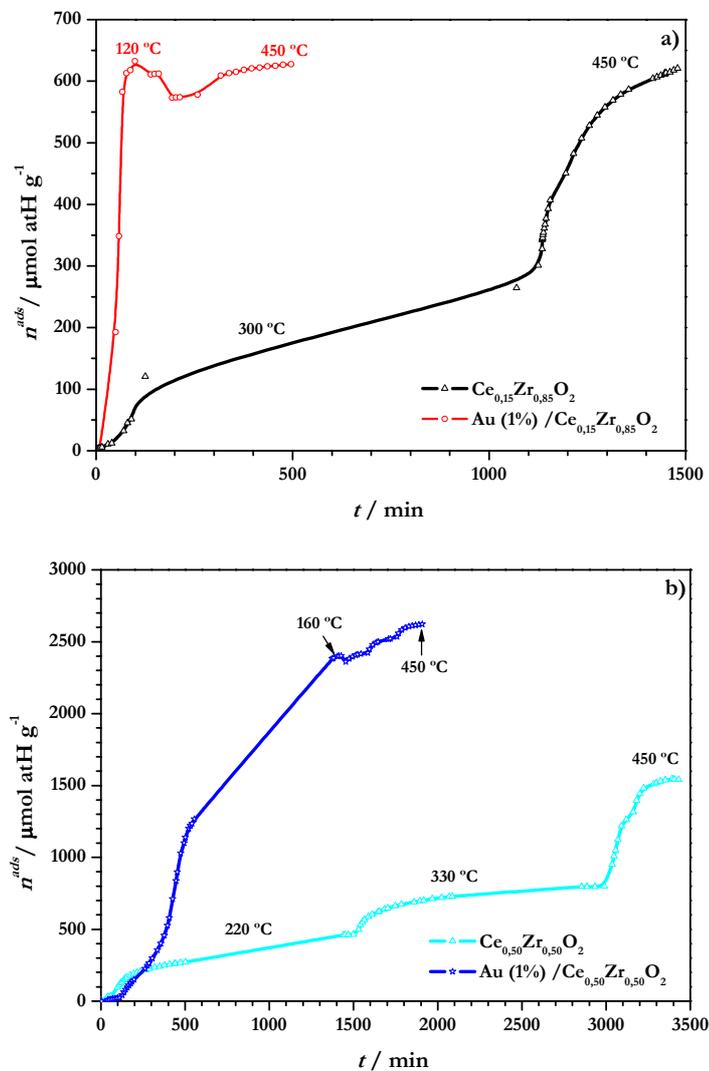


Figura 3.1. Cinéticas de adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas en a) $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ y $\text{Au(1\%)} / \text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ y b) $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ y $\text{Au(1\%)} / \text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$

Tabla 3.1. Cantidad de hidrógeno total consumido a 450 °C en soportes $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ y los correspondientes catalizadores de Au (1%)

Muestra	$n\text{H}^{\text{ads}} (450 \text{ °C}) / \mu\text{mol (atH)} \text{ g}^{-1}$
$\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$	620
$\text{Au (1\%)} / \text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$	629
$\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$	1552
$\text{Au (1\%)} / \text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$	2625

3. Resultados preliminares

A partir de la forma de la cinética se obtiene una visión cualitativa del proceso. Se observa como a medida que aumenta la temperatura, el proceso se acelera, alcanzándose un “plateau” más rápidamente que a temperaturas más bajas, lo que indica la necesidad de vencer una barrera energética para que se dé el proceso. Un mayor contenido en Ce en la formulación del soporte supone un gran aumento en la cantidad de hidrógeno adsorbida, pasando de 620 a 1552 $\mu\text{mol atH g}^{-1}$. Cuando se soporta Au en estos soportes, las cinéticas resultantes presentan, además de mayor pendiente, una mayor cantidad adsorbida de hidrógeno en función del tiempo, siendo especialmente más elevada en el caso de Au/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂. La presencia de Au modifica el mecanismo, acelerando el consumo en la superficie del soporte, lo que hace que en menor tiempo la cantidad total consumida sea mayor. Es algo similar a lo observado en otros catalizadores metálicos soportados, por ejemplo Pt sobre soportes reducibles que se explica por una adsorción en el metal y “spillover” del hidrógeno al soporte.²³⁻²⁵

La introducción de cationes Zr⁺⁴ en la estructura del óxido de cerio supone una mejora de las propiedades redox de estos materiales, relacionada con la versatilidad en el equilibrio del par Ce⁴⁺ ↔ Ce³⁺. El menor tamaño de los cationes Zr⁺⁴ con respecto al de los de Ce⁺⁴ supone una distorsión de la estructura cúbica, tipo fluorita del CeO₂, lo que mejora el transporte y la movilidad del oxígeno dentro de la estructura cristalina.^{24,25,27} En formulaciones con contenidos menores del 20% en CeO₂ se observa una mezcla de estructuras cristalinas, compuesta de una fase tetragonal y otra monoclinica, que confieren menor movilidad al oxígeno estructural que cuando la fase detectada es cúbica.^{28,29} Esto se aprecia en la Figura 3.1.a y b, donde el soporte con 50% de CeO₂ consume mayor cantidad de hidrógeno que cuando posee un 15% en su composición.

Debido a la elevada cantidad de hidrógeno consumida por el soporte y a la falta de reproducibilidad observada en medidas similares, no fue posible establecer la cantidad de hidrógeno adsorbida en el Au. La falta de reproducibilidad en las medidas se debe fundamentalmente al “spillover” observado en estos soportes a determinadas temperaturas,³⁰ dependiente de muy diversos factores y a la estabilidad de las partículas de Au. Este último aspecto es fundamental, señalando que las temperaturas alcanzadas durante el pretratamiento inicial fueron tan elevadas que pudieron haber modificado el tamaño de las partículas de Au,²⁶ Esto afecta al resto de las medidas de adsorción, pues a pesar de aplicar el mismo pretratamiento inicial, los resultados no fueron comparables.

3.1.2. Adsorción de oxígeno

Tras el pretratamiento en H₂ a 450 °C durante 5 horas (tiempo que se estimó suficiente para la reducción completa de la superficie del Au) se llevó a cabo cinéticas de adsorción de oxígeno a diferentes temperaturas. En la Figura 3.2 aparecen los resultados de adsorción de oxígeno a 0 °C para

3.1. Catalizadores de Au soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Zr

los catalizadores y sus respectivos soportes. Se ha señalado la cantidad de oxígeno adsorbida en cada caso a los 15 minutos de la introducción de la dosis de O₂.

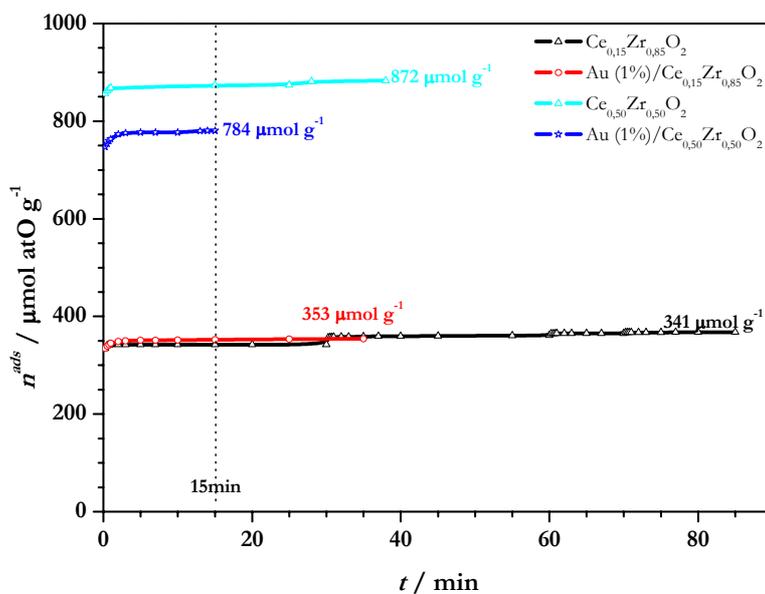


Figura 3.2. Cinéticas de adsorción de oxígeno a 0 °C en Au/Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂, Au/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ y en los correspondientes soportes

Se observa que a unos 3 minutos de la introducción de la dosis de oxígeno se ha alcanzado el equilibrio. Se trata de un proceso casi instantáneo, incluso a 0 °C, que pone de manifiesto la facilidad de estos soportes para tomar/ceder oxígeno, lo que se conoce como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).

De la misma manera que se observó en el consumo de hidrógeno (Figura 3.1), la cantidad consumida de oxígeno es mayor en el soporte con mayor contenido en cerio. Durante el pretratamiento reductor a 450 °C se han creado vacantes aniónicas, debido a la capacidad redox $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. La introducción de oxígeno a temperaturas tan bajas como 0 °C, supone la recuperación rápida del oxígeno cedido, como se observa en la Figura 3.2, indicando la facilidad del proceso. La incorporación del Au a los soportes no supone un aumento en el consumo de oxígeno, e incluso para el catalizador Au/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, supone una disminución con respecto a la cantidad consumida por el soporte. El primer hecho se explica si se tiene en cuenta que la cantidad de Au que se incorpora es una pequeña proporción de todo el soporte presente. En consecuencia, es imposible detectar unas decenas de μmol g⁻¹ de centros de adsorción, como mucho, del Au presente, frente al consumo de muchos cientos, cercanos a 1 mmol g⁻¹ por el soporte en solitario. Respecto al segundo hecho observado, disminución de la capacidad de adsorción de oxígeno cuando se ha incorporado el Au, no puede explicarse por un cubrimiento de centros del soporte por las partículas del metal. Probablemente se

3. Resultados preliminares

trata de modificaciones pequeñas de la superficie del soporte producidas en el proceso de síntesis del catalizador.

Con el objetivo de intentar aclarar si el Au participa en el consumo de oxígeno, se llevaron a cabo medidas mediante microcalorimetría de adsorción. Esta técnica permite el estudio de las interacciones adsorbato-adsorbente por diferencias en los calores de adsorción.³ De forma general, la adsorción de un adsorbato sobre una superficie, implica la ocupación inicial de los centros más energéticos (con calores de adsorción mayores) seguido de la ocupación de los de menor energía. Las partículas metálicas establecen interacciones elevadas puesto que son capaces de quimisorber los adsorbatos formando enlaces químicos. Siguiendo estas líneas, las medidas de calorimetría deberían dar calores diferentes cuando se trate de Au o del soporte correspondiente. Sin embargo, las diferentes propiedades químicas del Au con respecto al resto de los metales de su serie³¹ y la gran afinidad de este tipo de óxidos por los adsorbatos a introducir, pueden modificar este comportamiento observado de manera general en los sistemas Me/soporte.

En la Figura 3.3 se muestran las isothermas calorimétricas de la adsorción de oxígeno a 25 y 80 °C medidas en $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ y $\text{Au}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Como ya se señaló en el Cap. 2, una isoterma calorimétrica representa el calor diferencial molar de adsorción, concretamente el calor isostérico de adsorción ($q^{\text{st,ads}}$), en función de la cantidad adsorbida. De igual manera que se observaba en las cinéticas medidas a 0 °C (Figura 3.2), la cantidad de oxígeno adsorbido a 25 y 80 °C es mayor en el caso del soporte, disminuyendo al aumentar la temperatura. Analizando los perfiles de las isothermas, se obtiene, para todas ellas, una extensa zona inicial homogénea donde todos los centros son equivalentes, presentando el mismo calor de adsorción. Son calores elevados, indicativos de la formación de un enlace químico entre el oxígeno y la superficie. A medida que se alcanza la monocapa, se observa una caída drástica de los calores, dando por terminado el proceso de adsorción. Este perfil es similar en todas las isothermas presentadas en la Figura 3.3. La diferencia entre ellas se encuentra en el valor del calor a lo largo de la parte homogénea, siendo menores para el catalizador en ambas temperaturas. Esta disminución en el calor medido de aproximadamente 30 kJ/mol atO, supone un enlace más débil entre el oxígeno y la superficie, superficie en la que se encuentran partículas de Au. La explicación debe estar relacionada con lo indicado más arriba: cambios en la superficie del soporte producidos durante el proceso de preparación del catalizador. En aquel caso daba lugar a una disminución del número de centros; los resultados calorimétricos apuntan a que los centros eliminados eran los más energéticos en la interacción con oxígeno. La observación de la Figura 3.3 muestra que no se puede distinguir entre los calores correspondientes al Au o al soporte, debido a la pequeña cantidad de Au presente y la escasa diferencia entre los calores de adsorción. Al razonamiento anterior hay que añadir, que incluso puede ocurrir que no haya interacción O-Au en estas condiciones (el poco conocimiento del comportamiento de las nanopartículas de Au es uno de los motivos de la realización de la investigación desarrollada en esta Tesis doctoral).

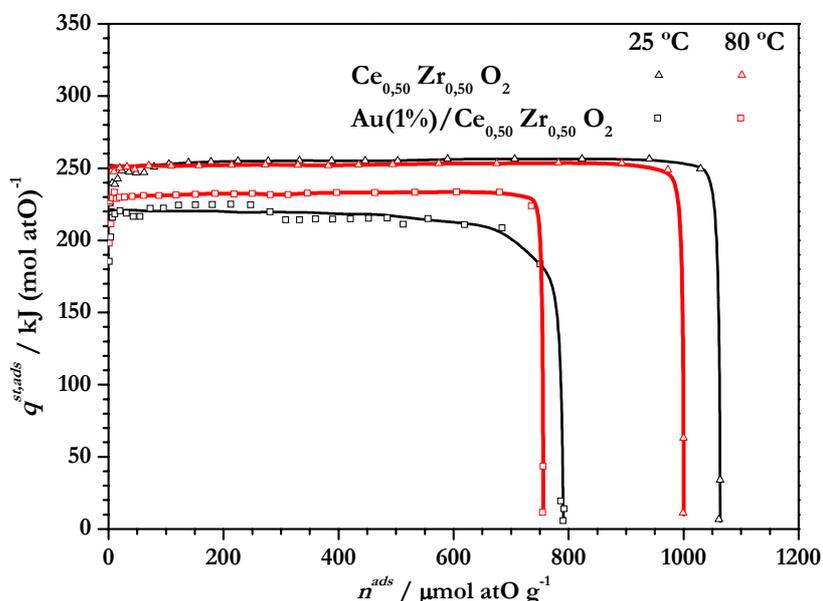


Figura 3.3. Isotermas calorimétricas de la adsorción de oxígeno a 25 y 80 °C en $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ y $\text{Au}(1\%)/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$

Tras estos resultados, no se puede asegurar la adsorción de oxígeno sobre el Au y por lo tanto, igual que ocurría con el hidrógeno, no fue posible la determinación de la monocapa de oxígeno formada sobre el Au, lo que es necesario para calcular la dispersión de éste sobre la superficie del catalizador.

Por otro lado, el aumento de la temperatura, supone una ligera disminución de la cantidad adsorbida en todos los casos, como corresponde a un proceso exotérmico, lo que indica que el consumo de oxígeno en la superficie no es un proceso activado.

3.1.3. Adsorción de Monóxido de carbono

Las isotermas de CO fueron medidas tras el pretratamiento inicial en hidrógeno hasta 450 °C, como se hizo para el caso de las medidas con oxígeno. Las isotermas volumétricas de CO a 0 y 25 °C para el catalizador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ y el soporte se presentan en la Figura 3.4.a. De la misma manera que ocurría en la adsorción de oxígeno y de hidrógeno, la cantidad adsorbida de CO, es mayor para el soporte a ambas temperaturas. La presencia de Au hace disminuir la cantidad total adsorbida. La explicación ha de ser la misma que la expuesta en el apartado anterior, por modificación de la superficie del soporte en el proceso de síntesis del catalizador.

La adsorción de CO a 0 °C en el soporte es débil, ya que el aumento de la presión de CO supone un aumento de la cantidad adsorbida. La debilidad o reversibilidad de estas especies se justifica

3. Resultados preliminares

sometiendo al sistema a 30 minutos de vacío y repitiendo la isoterma, obteniéndose, casi la misma cantidad de CO adsorbido en el primer experimento. La forma de la isoterma del catalizador es similar, aunque como ya se ha dicho antes, con menor cantidad de CO adsorbido.

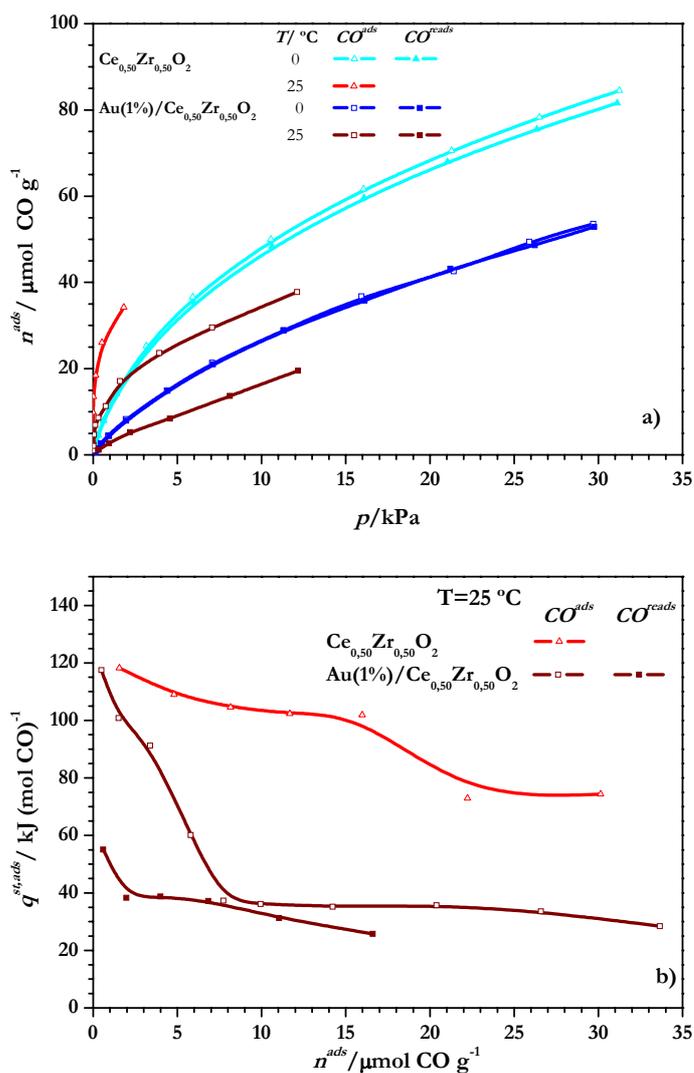


Figura 3.4. Isothermas de adsorción de CO en $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Au}(1\%)/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$: a) volumétricas a 0 y 25 °C y b) calorimétricas a 25 °C

Al aumentar la temperatura a 25 °C, la parte inicial de la isoterma se modifica en ambos casos. Hay adsorción a menores presiones de equilibrio, lo que indica la existencia de un proceso más energético. El proceso es activado en ambos casos, donde, probablemente, el CO esté formando especies superficiales en el soporte, como por ejemplo, especies formiato.³²

3.1. Catalizadores de Au soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Zr

Con el objetivo de diferenciar la posible adsorción de CO en el Au, se llevó a cabo la isoterma calorimétrica de CO a 25 °C, presentada en la Figura 3.4.b. El calor inicial es coincidente para soporte y catalizador, pero para este último, la homogeneidad presentada en el soporte desaparece, apareciendo una caída de los valores del calor desde 117 hasta 37 kJ/mol CO para 7,8 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$. Esta disminución en los calores de adsorción indica la pérdida de centros energéticos del soporte, debida a la presencia de partículas de Au. La presencia del Au ha modificado las propiedades superficiales del soporte, disminuyendo los centros de interacción más energética con el CO, lo que coincide con la debilidad de las especies carbonílicas de Au observadas por estudios de desorción a temperatura programada y por espectroscopia infrarroja.

Tras la primera isoterma de CO a 25 °C medida en el catalizador, se llevó a cabo la desgasificación durante 30 minutos, para a continuación medir una isoterma de readsorción. Como se puede ver en la Figura 3.4.a, la desgasificación ha eliminado el CO adsorbido de forma más débil, reversible, que es repuesto durante la isoterma de readsorción. Puesto que los calores de adsorción de CO para el soporte son más elevados que para el catalizador, es lógico pensar que la parte inicial de éste, de calores más elevados, ha de provenir de la interacción CO-soporte, y que la parte final, de calores más bajos, pudiera provenir de la interacción CO-Au,³³⁻³⁵ el cual, se elimina por desgasificación a temperatura ambiente.^{8,11,36} En cualquier caso queda claro que han desaparecido en buena parte los centros de adsorción más fuertes del soporte.

En las siguientes líneas, y a modo de resumen, se exponen brevemente los problemas encontrados en el estudio de adsorción sobre estos catalizadores:

- Dificultad por establecer un tratamiento adecuado: la capacidad de acumulación de oxígeno (OSC) de los soportes depende de la temperatura, del tiempo y del estado inicial de la muestra.
- Independientemente de las condiciones del pretratamiento previo, no se pudo estudiar la interacción de oxígeno e hidrógeno con el Au debido a que el soporte es muy activo. No se puede discriminar la cantidad de oxígeno e hidrógeno correspondientes al soporte o al Au en función de los calores obtenidos.
- El contenido metálico de los catalizadores es de 1% en peso, demasiado bajo quizá, para obtener resultados correspondientes al Au frente a la gran capacidad de consumo observada en los soportes.
- Los soportes adsorben gran cantidad de CO, y de la misma manera que con otras moléculas sonda, no se pudo establecer cuál era la participación del Au.

3.2. Catalizadores de Au soportados sobre ZrO₂

Dentro de la serie de catalizadores preparados por el Departamento de Ingeniería Química (UPV-EHU) se incluían catalizadores sobre ZrO₂, (Ce_xZr_{1-x}O₂ con x=0). A la vista de la actividad del propio soporte, observada en los óxidos mixtos de Ce-Zr, que hace inviable el estudio de la interacción molécula sonda-Au, se decidió extender el estudio en el empleo del catalizador Au/ZrO₂, con el objetivo de ver si la eliminación de la actividad del soporte es útil para estudiar las propiedades de adsorción de las partículas de Au.

A continuación se exponen los resultados de adsorción de hidrógeno y oxígeno obtenidos con este catalizador. A partir de ellos se concluyó que era necesario un replanteamiento de la investigación a realizar en el proyecto y en la propia Tesis doctoral.

3.2.1. Adsorción de hidrógeno

En la Figura 3.5 se presenta a modo de comparación las cinéticas de adsorción de hidrógeno en ZrO₂ y Au/ZrO₂ obtenidas a temperatura creciente sin aplicarles pretratamiento con H₂.

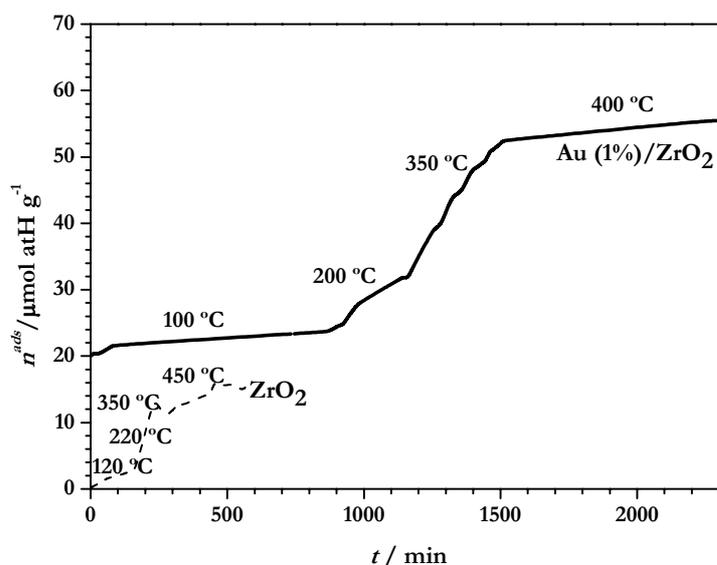


Figura 3.5. Cinéticas de adsorción de hidrógeno en ZrO₂ y Au/ZrO₂

El consumo de hidrógeno para ZrO₂ es bajo, debido a que este óxido no es reducible a estas temperaturas. Por el contrario, la incorporación de Au al soporte da lugar a un notable incremento, observándose consumo desde temperaturas bajas. Este hecho ha de adscribirse necesariamente a la presencia del Au sobre el soporte, producido por diferentes procesos tales como reducción de especies oxidadas de Au, aún presentes debido a que la muestra no ha sido pretratada, interacción con Au metálico y con la interfase Au-soporte, además de la ligera reducción de ZrO₂ observada en la Figura 3.5.

3.2.2. Adsorción de oxígeno

Previamente a las medidas de adsorción, la muestra fue sometida al mismo pretratamiento inicial con hidrógeno hasta 450 °C como se ha descrito en el Cap 2. En la Figura 3.6 se muestran las isothermas volumétricas y calorimétricas de adsorción de oxígeno a diferentes temperaturas en ZrO₂ y Au(1%)/ZrO₂.

Como se observa en las figuras, existen claras diferencias entre el comportamiento del ZrO₂ y el catalizador. El soporte adsorbe poca cantidad de oxígeno, que es dependiente de la presión, ya que aumenta lentamente de forma lineal con el aumento de ésta (Figura 3.6.a). Además, la cantidad adsorbida disminuye al aumentar la temperatura. Todo ello indica una interacción débil entre el oxígeno y la superficie de ZrO₂, lo que se comprueba en las isothermas calorimétricas (Figura 3.6.b), donde a pesar de existir algunos centros superficiales energéticos, son muy pocos, cayendo rápidamente los valores de calor por debajo de 20 kJ/mol atO, significado de interacción débil.

En el caso del catalizador, ya a temperatura tan baja como 42 °C, la isoterma volumétrica, presenta una subida inicial pronunciada. Este hecho ha de estar relacionado con la existencia de quimisorción de oxígeno en las nanopartículas de Au. La zona inicial de la isoterma es casi vertical y la cantidad total adsorbida aumenta al aumentar la temperatura de adsorción, observándose una gran diferencia entre la cantidad adsorbida a 42 y a 160 °C. Este efecto queda patente en las isothermas calorimétricas de la Figura 3.6.b, donde a medida que aumenta la temperatura de adsorción hay un claro aumento de la cantidad que se adsorbe con calores elevados. Esta parte coincide con la cantidad adsorbida hasta el codo de las isothermas volumétricas. Esta adsorción energética ha de asignarse a la presencia de nanopartículas de Au, puesto que este comportamiento no era observado en el soporte, sólo sin Au.

El aumento de la cantidad adsorbida de oxígeno con la temperatura, indica la existencia de un proceso activado que se favorece al aumentar la temperatura. A esto hay que añadir que se trata de un proceso lento, a juicio de los últimos puntos observados en la isoterma volumétrica y como se vio en los picos calorimétricos obtenidos durante la medida. En la Figura 3.7 se muestra la variación de la

3. Resultados preliminares

presión de equilibrio en la isoterma de adsorción de oxígeno calorimétrica medida a 160 °C desde la dosis n°3 (d3). A partir de la d4 se necesita mayor tiempo para que se establezca la presión de equilibrio. Esto es observado por el cambio de pendiente en las curvas de presión (color azul). En las dosis 6 y 7 la variación de la presión es lineal con el tiempo, indicando que, además de no alcanzarse el equilibrio durante el tiempo de medida, el proceso es aún más lento.

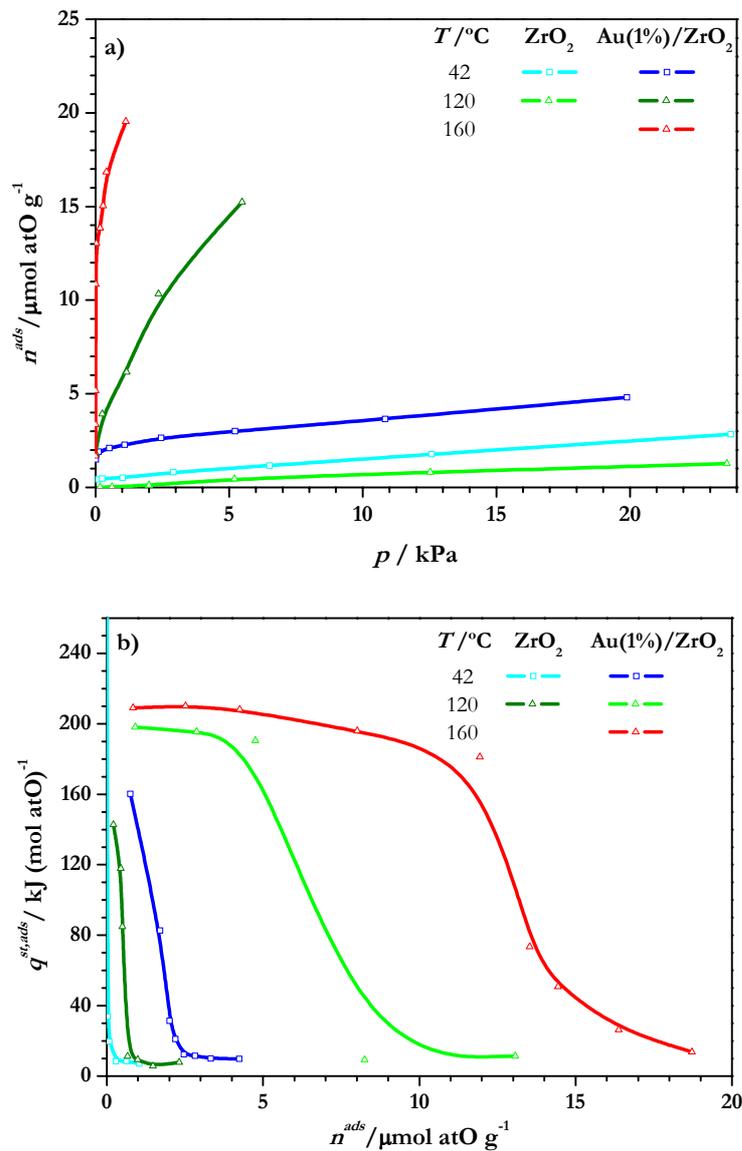


Figura 3.6. Isothermas de adsorción de oxígeno a 42, 120 y 160 °C en ZrO₂ y Au/ZrO₂: a) volumétricas y b) calorimétricas

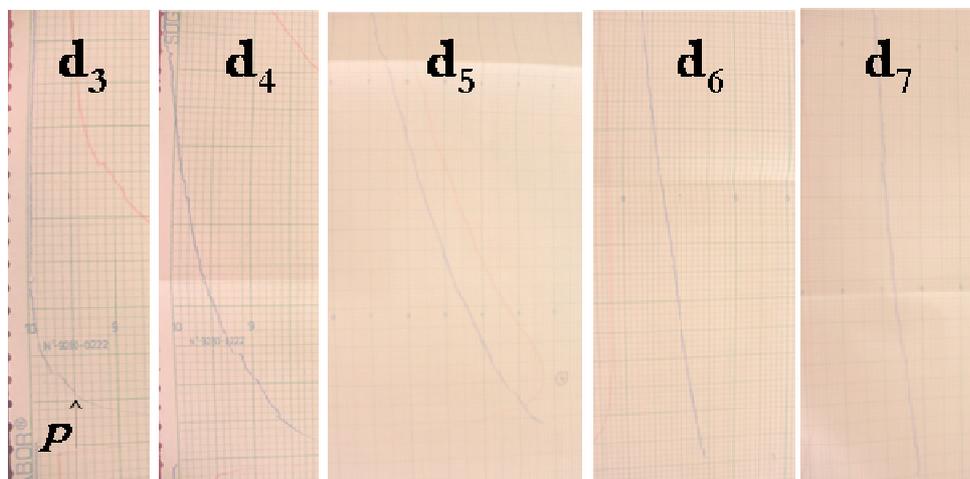


Figura 3.7. Variación de la presión de equilibrio durante la isoterma de O₂ a 160 °C

La cantidad de oxígeno adsorbida a la temperatura más alta de estos experimentos (160 °C) es muy pequeña con respecto al contenido de Au del catalizador (1% en peso $\approx 50,8 \mu\text{mol Au g}^{-1}$). Como se ha comentado anteriormente, el tamaño de las partículas de Au es decisivo. Sólo las partículas de menor tamaño interaccionan con oxígeno. Estos resultados podrían indicar que el catalizador tiene un elevado porcentaje de Au con partículas de tamaños mayores a 5 nm. De hecho, hay que subrayar que el pretratamiento inicial llevado a cabo antes de cada medida de adsorción originó sinterización de partículas porque se alcanzaron temperaturas demasiado elevadas (450°C). Más aún, se observó pérdida de la capacidad de adsorción tras una serie de medidas sucesivas de oxígeno sobre la misma muestra. En la bibliografía se encuentra descrita la inestabilidad de las partículas de Au al aumentar la temperatura, donde temperaturas iguales o mayores de 400 °C son suficientes para producir el aumento de tamaño de dichas partículas.³⁷ En nuestro caso, se ha alcanzado temperaturas tan elevadas como 450 °C en los pretratamientos iniciales y entre medida y medida, lo que debió producir la sinterización de las nanopartículas de Au. Esto puso de manifiesto el efecto perjudicial del pretratamiento reductor a tan altas temperaturas e hizo necesario su modificación para todos los estudios posteriores.

A partir de estos resultados, donde ya se observó la participación del Au, se optó por disminuir la temperatura y el tiempo de los pretratamientos, con el fin de evitar la sinterización de las nanopartículas de Au. Basado en los datos de la bibliografía y en nuestra propia experiencia por repetición de varios experimentos, que se irán exponiendo en los siguientes capítulos, se eligió una temperatura máxima de 200°C para llevar a cabo tanto, los pretratamientos iniciales como las propias medidas.

A la vista de los resultados obtenidos que se acaban de comentar se decidió disminuir la temperatura empleada en los pretratamientos y en las medidas, y se planteó una nueva estrategia para

3. Resultados preliminares

continuar con los estudios de adsorción, basada fundamentalmente en la utilización de soportes “inertes” en lugar de soportes activos. De esta manera, primero se estudiarían las interacciones establecidas entre las moléculas sonda empleadas y el Au, para luego aplicar los conocimientos obtenidos a la activación catalítica de esos mismos catalizadores de Au/soporte “inerte” en las reacciones NOPROX y PROX. Quedaría para una etapa posterior, fuera de esta tesis, utilizar los conocimientos adquiridos a los catalizadores Au/soporte reducible y su actuación en los mencionados procesos catalíticos. Para ello, se prepararon catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 , en función de la información inicial que se obtuvo con los catalizadores de Au/ ZrO_2 de la serie $\text{Au/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, comentada en este capítulo. A pesar de que el sistema volumétrico empleado para la medida de las cantidades adsorbidas posee una gran precisión, con errores menores de $1 \mu\text{mol g}^{-1}$, se decidió preparar catalizadores de mayor contenido metálico, con la esperanza de obtener mayor cantidad adsorbida y así reducir al máximo, el error experimental relativo. Los resultados de estos nuevos catalizadores se presentan en los siguientes capítulos.

3.3. Bibliografía

1. **Manchado, M.C; Guil, J.M.; Paniago, A.R** “Determination of the metallic surface area of Ir/ γ -Al₂O₃ catalysts by selective chemisorption”. *Journal of Catalysis* **136**, 598-604 (1992).
2. **Manchado, M.C; Guil, J.M.; Masiá, A.P; Paniago, A.R; Menayo, J.M.T.** “Adsorption of H₂, O₂, CO and CO₂ on γ -Al₂O₃: Volumetric and calorimetric studies”. *Langmuir* **10**, 685-691 (1994).
3. **Guil, J.M.; Masiá, A.P.; Paniago, A.R.; Menayo, J.M.T.** “Energetics of H₂ and O₂ adsorption on Ir/ γ -Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts”. Dependence on support and on metal particle size. *Thermochimica Acta* **312**, 115-124 (1998).
4. **Manchado, M.C.; Guil, J.M.; Paniago, A.R.** “The Elovich differential equation. Hydrogen and oxygen adsorption on supported iridium”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **85**, 1775-1786 (1989).
5. **Bond, G.C.; Louis, C.; Thompson, D.** “Catalysis by gold”. Catalytic Science Series, V.6. Imperial College Press, (2006).
6. **Boccuzzi, F.; Chiorino, A.** “FTIR study of CO oxidation on Au/TiO₂ at 90 K and room temperature. An insight into the nature of the reaction centers”. *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 5414-5416 (2000).
7. **Centeno, M.A.; Hadjiivanov, K.; Venkov, T.; Klimev, H.; Odriozola, J.A.** “Comparative study of Au/Al₂O₃ and Au/CeO₂-Al₂O₃ catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **252**, 142-149 (2006).
8. **Jia, J.; Kondo, J.N.; Domen, K.; Tamaru, K.** “Infrared study of CO adsorption and oxidation over Au/Al₂O₃ catalyst at 150 K”. *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 3017-3022 (2001).
9. **Manzoli, M.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.** “FTIR study of nanosized gold on ZrO₂ and TiO₂”. *Surface Science* **532-535**, 377-382 (2003).
10. **Tabakova, T.; Boccuzzi, F.B.; Manzoli, M.; Andreeva, D.** “FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst”. *Applied Catalysis A-General* **252**, 385-397 (2003).
11. **Yates, D.J.C.** “Spectroscopic investigations of gold surfaces”. *Journal of Colloid And Interface Science* **29**, 194-204 (1969).
12. **Berndt, H.; Pitsch, I.; Evert, S.; Struve, K.; Pohl, M.M.; Radnik, J.; Martin, A.** “Oxygen adsorption on Au/Al₂O₃ catalysts and relation to the catalytic oxidation of ethylene glycol to glycolic acid”. *Applied Catalysis A: General* **244**, 169-179 (2003).
13. **Bus, E.; Miller, J.T.; Van Bokhoven, J.A.** “Hydrogen chemisorption on Al₂O₃-supported gold catalysts”. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14581-14587 (2005).
14. **Fukushima, T.; Galvagno, S.; Parravano, G.** “Oxygen chemisorption on supported gold”. *Journal of Catalysis* **57**, 177-182 (1979).
15. **Lin, S.; Vannice, M.A.** “Gold dispersed on TiO₂ and SiO₂: adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions”. *Catalysis Letters* **10**, 47-61 (1991).

3. Resultados preliminares

16. **MacDonald, W.R.; Hayes, K.E.** "A comparative study of the rapid adsorption of oxygen by silver and gold". *Journal of Catalysis* **18**, 115-118 (1970).
17. **Mavrikakis, M.; Stoltze, P.; Norskov, J.K.** "Making gold less noble". *Catalysis Letters* **64**, 101-106 (2000).
18. **Parravano, G.** "Surface reactivity of supported gold. II. Hydrogen transfer between benzene and cyclohexane". *Journal of Catalysis* **18**, 320-328 (1970).
19. **Shastri, A.G.; Datye, A.K.; Schwank, J.** "Gold-Titania Interactions: Temperature Dependence of Surface Area and Crystallinity of TiO₂ and Gold dispersion". *J. Catal.* **87**, 265 (1984).
20. **Lai, S.Y.; Qiu, Y.; Wang, S.** "Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene". *Journal of Catalysis* **237**, 303-313 (2006).
21. **Venezia, A.M.; Longo, A.; Casaletto, M.P.; Liotta, F.L.; Deganello, G.; Pantaleo, G.; Di Carlo, G.** "Relationship between structure and CO oxidation activity of ceria-supported gold catalysts". *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2821-2827 (2005).
22. **Cabrejas Manchado, M.** "Determinación de Superficies Específicas de metales soportados por quimisorción selectiva (Ir soportado)". Tesis Doctoral. Universidad Complutense. 1987.
23. **Bozo, C.; Guilhaume, N.; Herrmann, J.M.** "Role of the ceria-zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions". *Journal of Catalysis* **203**, 393-406 (2001).
24. **Trovarelli, A.** "Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials". *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **38**, 439-520 (1996).
25. **Vlaic, G.; Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Fonda, E.; par, J.; Graziani, M.** "Redox property-local structure relationships in the Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ mixed oxides". *Journal of Catalysis* **182**, 378-389 (1999).
26. **Zanella, R.; Louis, C.** "Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples". *Catalysis Today* **107-08**, 768-777 (2005).
27. **Colon, G.; Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Vidal, H.; Kaspar, J.; Finocchio, E.; Daturi, M.; Binet, C.; Lavalley, J.C.; Baker, R.T.; Bernal, S.** "Surface and structural characterization of Ce_xZr_{1-x}O₂ CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters". *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **94**, 3717-3726 (1998).
28. **Fornasiero, P.; Dimonte, R.; Rao, G.R.; Kaspar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M.** "Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties". *Journal of Catalysis* **151**, 168-177 (1995).
29. **Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.** "Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis". *Catalysis Today* **50**, 285-298 (1999).

-
30. **Gatica, J.M.; Fornasiero, P.; Kaspar, J.; Baker, R.T.; Bernal, S.; Blanco, G.** “Rhodium Dispersion in a Rh/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ Catalyst Investigated by HRTEM and H₂ Chemisorption”. *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 4667-4672 (2000).
 31. **Kandoi, S.; Gokhale, A.A.; Grabow, L.C.; Dumesic, J.A.; Mavrikakis, M.** “Why Au and Cu are more selective than Pt for preferential oxidation of CO at low temperature”. *Catalysis Letters* **93**, 93-100 (2004).
 32. **Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T.** “Adsorption of carbon monoxide and carbon dioxide on cerium oxide studied by Fourier-transform Infrared Spectroscopy”. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **85**, 1451-1461 (1989).
 33. **Gottfried, J.M.; Schmidt, K.J.; Schroeder, S.L.M.; Christmann, K.** “Adsorption of carbon monoxide on Au(1 1 0)-(1 X 2)”. *Surface Science* **536**, 206-224 (2003).
 34. **Meier, D.C.; Goodman, D.W.** “The Influence of Metal Cluster Size on Adsorption Energies: CO Adsorbed on Au Clusters Supported on TiO₂”. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1892-1899 (2004).
 35. **Tripathi, A.K.; Ramble, V.S.; Gupta, N.M.** “Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO + O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts”. *Journal of Catalysis* **187**, 332-342 (1999).
 36. **Grunwaldt, J.D.; Maciejewski, M.; Becker, O.S.; Fabrizioli, P.; Baiker, A.** “Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation”. *Journal of Catalysis* **186**, 458-469 (1999).
 37. **Chang, C.K.; Chen, Y.J.; Yeh, C.T.** “Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction”. *Applied Catalysis A: General* **174**, 13-23 (1998).

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

- 4.1. Análisis elemental por absorción atómica (ICP-AES)
- 4.2. Adsorción de Nitrógeno
- 4.3. Ensayos en termobalanza
- 4.4. Difracción de rayos X (XRD)
- 4.5. Ensayos de reducción a temperatura programada (TPR)
- 4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido-transmisión (STEM)
- 4.7. Bibliografía

4.1. Análisis elemental por absorción atómica (ICP-AES)

Como ya se indicó en el Cap. 2 (sección 2.3.4.2), a partir de esta técnica se midió el contenido metálico de Au en cada uno de los catalizadores tras la calcinación. El contenido nominal y el contenido real de Au obtenido por la técnica son comparados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Contenido de Au en los catalizadores: nominal y determinado por ICP-AES

Catalizador	%Nominal	%ICP-AES
Au/Al ₂ O ₃ (0,7 I)	0,7	0,5
Au/Al ₂ O ₃ (3 I)	3,0	2,6
Au/Al ₂ O ₃ (1 DPN)	1,0	0,5
Au/Al ₂ O ₃ (3 DPN)	3,0	1,2
Au/Al ₂ O ₃ (5 DPN)	5,0	2,6
Au/Al ₂ O ₃ (1 DPU)	1,0	1,0
Au/ZrO ₂ (1 DPN)	1,0	0,8
Au/ZrO ₂ (2 DPN)	2,0	1,5
Au/ZrO ₂ (3 DPN)	3,0	2,5
Au/ZrO ₂ (5 DPN)	5,0	3,9

A excepción de los catalizadores preparados por impregnación (I) y del catalizador AA1DPU, en todos los demás, el contenido metálico nominal difiere bastante del real. Esto indica pérdidas de Au durante la preparación, como quedó justificado por el análisis elemental de Au en diferentes alícuotas tomadas tras la digestión y los sucesivos lavados aplicados a las muestras. En todos los casos se observó un alto contenido de Au en disolución tras la digestión, a excepción de la muestra preparada con urea, dónde la cantidad encontrada de Au fue considerada despreciable. Estos datos coinciden con los datos de la bibliografía, en los que se describe que el uso de urea como agente precipitante es mejor que otros como NaOH, debido a que permite la precipitación completa del precursor de Au desde la disolución hasta la superficie, no existiendo pérdidas de Au por precipitación de éste directamente en la disolución.^{1,2}

4.2. Adsorción de Nitrógeno

Para el estudio de las propiedades texturales de los catalizadores se midieron isotermas de N₂ a -196°C. En la Figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos y en la Tabla 4.2, las propiedades más significativas de los catalizadores, calculados a partir de los resultados.

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

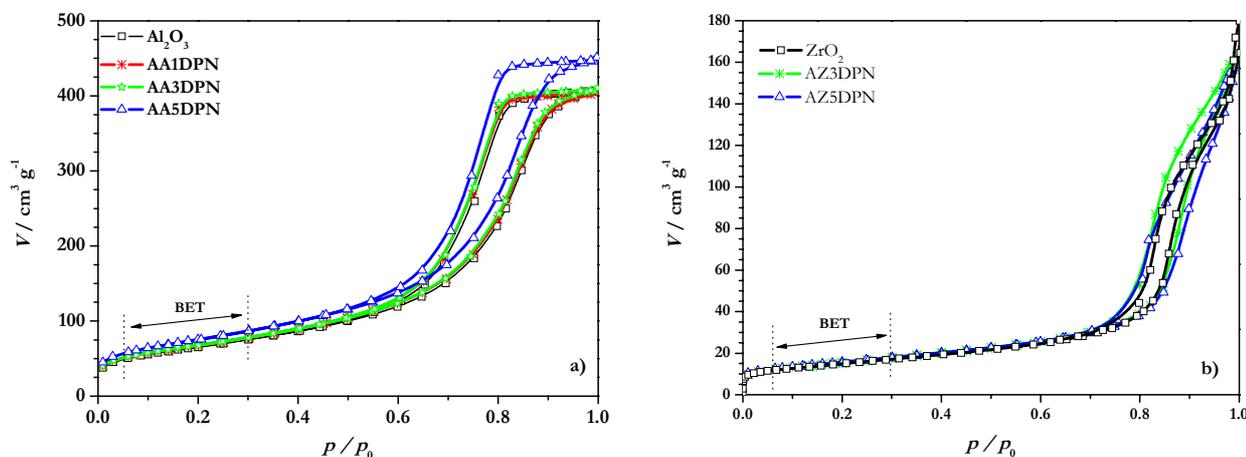


Figura 4.1. Isothermas de adsorción de N₂ en catalizadores DPN: a) Au/γ-Al₂O₃ y b) Au/ZrO₂

Tabla 4.2. Propiedades texturales de catalizadores preparados por DPN

Muestra	S _{BET} ^a / m ² g ⁻¹	V _p ^b / cm ³ g ⁻¹	dp medio ^c / nm	V _{μporo} ^d / cm ³ g ⁻¹
Al ₂ O ₃	237	0,62	8,8	0,002
AA1DPN	245	0,62	8,5	0,003
AA3DPN	245	0,63	8,4	0,003
AA5DPN	272	0,69	8,5	0,004
ZrO ₂	56	-----	-----	-----
AZ3DPN	57	0,22	15,7	0,000
AZ5DPN	56	0,21	16,0	0,002

a: calculado a partir de la ecuación BET³

b: Volumen de poro acumulativo

c: calculado a partir del método BJH

d: calculado a partir del método t

En todos los casos, y como se muestra en la Figura 4.1, las isothermas son de tipo IV, características de sólidos mesoporos, según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT).⁴ En el caso de los catalizadores de alúmina, el ciclo de histéresis es de tipo A, característico de la presencia de poros cilíndricos. Para el caso de los de zirconia es de tipo E, propio de materiales con poros tubulares o de cuello de botella.⁵

El soporte de γ-Al₂O₃ empleado en la preparación de las muestras, posee una elevada superficie específica, la cual es ligeramente superior en los catalizadores AA1DPN, AA3DPN y mucho mayor en AZ5DPN. Este aumento de S_{BET} experimentado en este catalizador podría ser explicado, si durante la

preparación se han producido modificaciones en la superficie. Como se observa en la Tabla 4.2, el volumen de microporos calculado a partir del método t prácticamente no varía, por lo que la deposición de Au no ha producido aumento de microporos. Por lo que, dicho aumento podría ser debido al empleo de una masa de catalizador errónea para calcular la cantidad de nitrógeno adsorbido. Los catalizadores soportados sobre zirconio poseen isotermas equivalentes, y como se observa en la Tabla 4.2, propiedades texturales similares.

La conclusión principal que se obtiene a partir de estos resultados es que las propiedades texturales de los soportes no son modificadas durante la incorporación de Au. La diferencia entre el S_{BET} de alúmina y zirconia es elevada, por lo que, se observará un comportamiento en reacción diferente, si este parámetro afecta a la reacción catalítica en igualdad de condiciones.

4.3. Ensayos en termobalanza

Con el objetivo de estudiar la reactividad de los precursores en los catalizadores y determinar la temperatura de calcinación más adecuada para su activación, se llevaron a cabo ensayos en termobalanza con los catalizadores frescos preparados por deposición-precipitación (DP). El protocolo seguido para todos ellos fue el que se detalló en la sección 2.3.4.3.

4.3.1. Catalizadores Au/ γ -Al₂O₃ (DP)

La Figura 4.2 muestra las curvas DTG obtenidas en los catalizadores preparados por deposición-precipitación sobre alúmina y la Tabla 4.3 resume los porcentajes de masa pérdida a 150 y 500 °C, calculados a partir de la masa inicial.

Las curvas DTG representan la derivada de la variación del peso con respecto a la temperatura. En todos los casos, aparece una pérdida de peso inicial centrada en 56 °C, procedente de la eliminación de agua del soporte de alúmina que ha permanecido en la superficie tras el secado a 113 °C⁶ y por efecto de las condiciones ambientales. Esta eliminación es muy similar en todos los casos, suponiendo entre un 4 y 6%. Tras esa pérdida inicial, se aprecia otra muy pequeña a 182 °C, muy pequeña en las muestras AA1DPN y AA1DPU. En este último catalizador, además, se observa otros dos picos a temperaturas más elevadas, 231 y 480 °C, que se encuentran ausentes en el resto de los catalizadores de la serie.

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

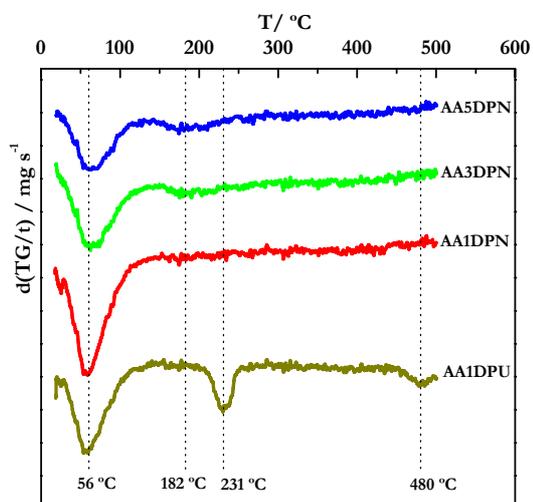


Fig 4.2. Curvas DTG de catalizadores de Au / γ - Al₂O₃ (DP)

Tabla 4.3. Masa inicial y pérdida de masa a 150 y 500 °C de los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ (AADP) durante el ensayo en termobalanza

Muestra	m _i mg	pérdida de masa T=150 °C %	pérdida de masa total T=500 °C %
AA1DPN	9,8	6	10
AA3DPN	9,6	4	8
AA5DPN	9,1	4	9
AA1DPU	10,0	5	11

Las especies de Au, obtenidas cuando el precursor H₂AuCl₄ es hidrolizado, dependen de las condiciones de pH y temperatura empleadas durante el método de preparación.⁷ En este caso, las especies formadas en las condiciones empleadas durante la preparación (pH=7-8; T=70°C), son mayoritariamente especies del tipo [AuCl(OH)₃]⁻, que tras el lavado con NH₄OH se transforman en las especies neutras Au(OH)₃. Como se observa en la Figura 4.2, la intensidad de los picos a 182 °C aumenta en función del contenido en Au depositado, siguiendo el orden AA5DPN > AA3DPN > AA1DPN, aunque dicho aumento, debido a su baja intensidad, no pueda ser diferenciado por los datos de la Tabla 4.3, siendo la pérdida total para todos ellos del orden del 10%. Esta disminución de peso se encuentra relacionada con la descomposición de las especies de Au finales, formadas tras los procesos de lavado (NH₄OH/H₂O) y secado. La mayoría de las preparaciones de catalizadores de Au descritas en la bibliografía, coinciden en que tras el secado de la muestra el Au se encuentra como Au(III), que en presencia de aire y con aumento de temperatura, se reduce a Au(0). Los estudios de descomposición mediante las técnicas, UV-Vis, XPS, XANES y EXAFS, fijan temperaturas por encima de 100 y 150 °C para catalizadores preparados por deposición-precipitación con NaOH y urea respectivamente.^{8,9} La diferencia en la temperatura de descomposición, indica la presencia de especies de Au diferentes, en función del tipo de preparación y agente precipitante empleado.⁸ El pico a 231 °C observado en AA1DPU se encuentra asociado a una especie de Au-urea, la que necesita de mayor temperatura para su descomposición. Hay que señalar, que en este último caso, no se llevó a cabo el lavado con NH₄OH, como en el caso de los otros catalizadores. Esto podría traer consigo la presencia de especies de Au cloradas y urea no hidrolizada por completo (durante el tiempo que duró la preparación¹) que requieren de mayores temperaturas para su descomposición (480 °C).

A partir de estos experimentos la temperatura seleccionada para llevar a cabo la calcinación en los catalizadores fue de 350 °C, ya que a temperaturas mayores o iguales de 400 °C se produce sinterización y agregación de las partículas de Au.¹⁰ Esta temperatura fue más que suficiente para todos ellos, (a excepción de AA1DPU), puesto que a partir de 300 °C no se observó ninguna otra variación de la señal. La existencia de un pico a mayor temperatura en AA1DPU supone la existencia de especies más estables que no han sido eliminadas durante la calcinación, por lo que éstas pueden afectar al comportamiento químico del catalizador, como más adelante se explicará en este trabajo.

4.3.2. Catalizadores Au/ZrO₂ (DP)

La Figura 4.3 y Tabla 4.4 muestran los resultados obtenidos para los catalizadores AZ1DPN, AZ3DPN y AZ5DPN.

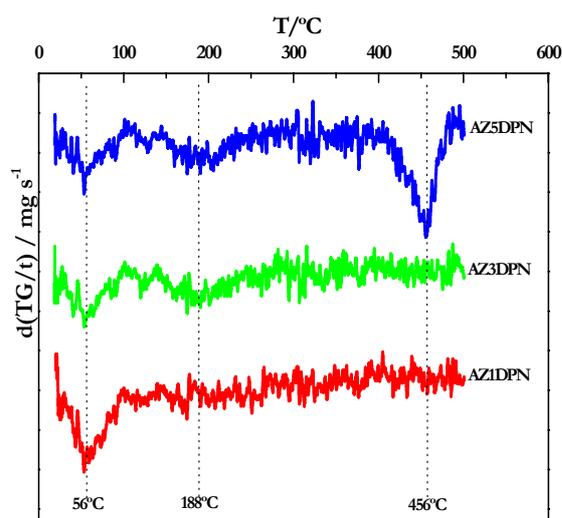


Tabla 4.4: Masa inicial y pérdida de masa a 100 y 500 °C de los catalizadores soportados sobre ZrO₂ (AZDPN) durante el ensayo en termobalanza

Muestra	m _i mg	pérdida de masa T=100 °C %	pérdida de masa total T=500 °C %
AZ1DPN	10,6	0,8	1,9
AZ3DPN	9,7	0,6	1,5
AZ5DPN	10,3	0,5	2,0

Figura 4.3. Curvas DTG de catalizadores de Au/ZrO₂ (DP)

En todos ellos se observó un comportamiento similar al de catalizadores de alúmina, aunque en diferente proporción. La pérdida de masa a baja temperatura, 56 °C, se sitúa entre 0,5 y 0,8%, indicando menor cantidad de agua retenida por el catalizador. Esto ha de estar relacionado con la menor superficie específica de la zirconia con respecto a la de la alúmina (sec. 4.2).

El pico asociado a la descomposición de las especies de Au, centrado a 188 °C, resulta ser más intenso que para el caso de los catalizadores de alúmina, aunque, la relación de intensidades entre los diferentes contenidos metálicos es igual a la observada en esos catalizadores. En AZ5DPN aparece un pico con un máximo a 456 °C, no observado en los otros dos catalizadores de la serie, el cual aumenta

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

el porcentaje de pérdida de masa total (Tabla 4.3). Como ocurría en AA1DPU, este pico indica la presencia de especies más estables, aunque en este caso, no es posible asignarlo a especies relacionadas con urea, puesto que el agente precipitante empleado fue NaOH. Los trabajos de la bibliografía que describen los métodos de preparación, sostienen la variabilidad de especies de Au en función de las condiciones empleadas: pH, temperatura, agente precipitante, tiempo de digestión, tipo de soporte empleado (relacionado con el valor de su punto isoeléctrico IEP), tipo de lavado, condiciones de almacenamiento previo a la calcinación, etc. Si durante el proceso de lavado, no se han eliminado los iones cloruros procedentes del precursor, se pueden formar especies cloradas bidentadas, que al permanecer en la superficie y ser sometidas a un tratamiento térmico, producen agregación y aumento de tamaño de partícula del Au.^{8,11,12} Esto mismo pudo ocurrir en AA1DPU, ya que el tiempo insuficiente empleado en la digestión, supuso una disminución en el intercambio iónico total entre los grupos OH⁻ liberados por la urea y las especies [AuCl(OH)₃]⁻ dejando especies cloradas en la superficie. Este efecto se tratará más en detalle al describir los resultados obtenidos por Microscopía electrónica.

A excepción de la muestra AA1DPU y en parte, la muestra AZ5DPN, se observó en todos los casos la misma temperatura de descomposición, lo cual indica las mismas especies iniciales de Au, independientemente del soporte empleado, γ -Al₂O₃ o m-ZrO₂. Debido a los picos a alta temperatura obtenidos en dichos catalizadores y a la temperatura seleccionada para llevar a cabo la calcinación (350 °C), se debe suponer que tras ésta, pueden existir especies de Au diferentes, las cuales, probablemente, sean de mayor tamaño. El aumento de tamaño en las partículas de Au produce una disminución en la capacidad de adsorción del catalizador, lo que afectará negativamente a su actividad catalítica en la reacción.

4.4. Difracción de rayos X (XRD)

Con el objetivo de determinar las especies componentes de los catalizadores y el tamaño de partícula de Au (si fuera posible), se llevó a cabo un estudio mediante difracción de rayos X. Para identificar las especies cristalinas que aparecen en los difractogramas, se hizo uso de las estructuras cristalinas de la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).¹³

4.4.1. Catalizadores Au/ γ -Al₂O₃

Los diagramas de difracción de rayos X de los catalizadores AA1DPN, AA3DPN, AA5DPN, AA1DPU, y del soporte de γ -Al₂O₃, se muestran en la Figura 4.4.

El soporte presenta las reflexiones características de la γ - Al_2O_3 , perteneciente al grupo espacial [R3-CH], mineral conocido por el nombre de corindón.¹⁴ Estas reflexiones aparecen en los diagramas de todos los catalizadores, no localizándose a primera vista las correspondientes al Au. Como ya se indicó en la sección 2.3.4.1, la difracción de rayos X es una técnica no apropiada para la determinación de tamaños de partícula menores de 5 nm. Por otro lado, y en el caso del soporte de alúmina, la determinación de Au es difícil, debido a que las reflexiones más intensas de éste, Au (111) y Au (200) se encuentran próximas a reflexiones de γ - Al_2O_3 (211)-(202) y γ - Al_2O_3 (220), respectivamente. Por lo tanto, es necesario el uso de otras que no coincidan con las de la alúmina, como la reflexión Au (311) centrada en $2\theta=77,4^\circ$. En los catalizadores AA1DPN y AA3DPN esta reflexión no aparece, indicándonos que el Au presente en estas muestras se encuentra bien disperso y es de pequeño tamaño.¹⁵ Sin embargo, en AA5DPN se observa un pico poco definido a $77,4^\circ$, acompañado de un crecimiento de la señal que forman las reflexiones de γ - Al_2O_3 (211) y (202) donde se localizaría la reflexión Au (111). Esto indica la presencia de partículas de Au de un tamaño mayor de 5 nm y una peor dispersión que en los catalizadores de menor contenido metálico.

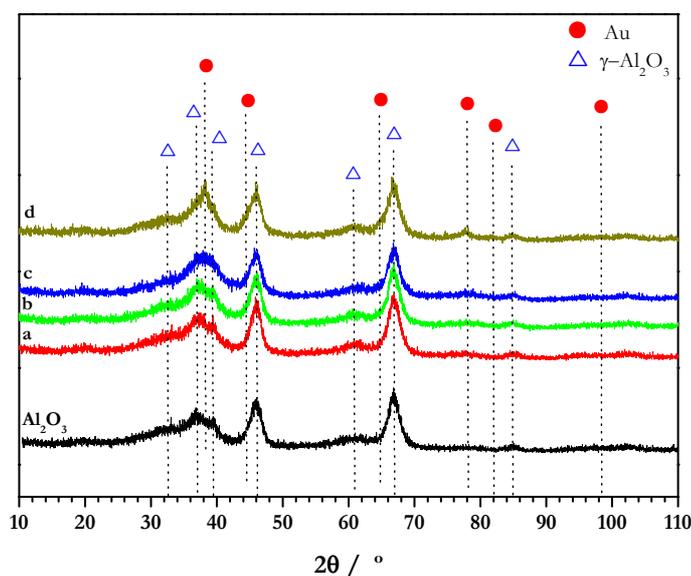


Figura 4.4. Diagramas de difracción de rayos X en a) AA1DPN, b) AA3DPN, c) AA5DPN y d) AA1DPU junto con el diagrama de la γ - Al_2O_3 .

Por último, la presencia de las reflexiones de Au es evidente en la muestra AA1DPU. Las partículas de Au son de mayor tamaño. Esta observación coincide con los resultados de termobalanza ya presentados, donde los picos observados a 453 y 480 °C, para AA5DPN y AA1DPU, respectivamente, fueron asociados a la presencia de partículas de Au de mayor tamaño, originadas por

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

la agregación y sinterización de las partículas iniciales por efecto de los iones cloruro presentes en la superficie tras los sucesivos lavados con NH_4OH y H_2O .^{9,12}

La presencia de las reflexiones de Au, más intensas en AA5DPN y AA1DPU pone de manifiesto, como se ha comentado antes, la presencia de partículas de Au de tamaño mayor a 5 nm. Al mismo tiempo confirman que son del Au^0 . Con el fin de evitar los errores provocados por el solapamiento de las líneas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cercanas a la más intensa del Au, se eligió la reflexión Au (311) situada en $77,4^\circ$ para calcular el tamaño de partícula a partir de la fórmula de Debye Scherrer ([2.32], sección 2.3.4.1). Se obtuvieron los valores de 4,1 y 10,9 nm para AA5DPN y AA1DPU, respectivamente.

De forma análoga a lo anteriormente presentado, se llevo a cabo el análisis de los diagramas de difracción de los catalizadores preparados por el método de impregnación a humedad incipiente (I). Se presentan en la Figura 4.5.

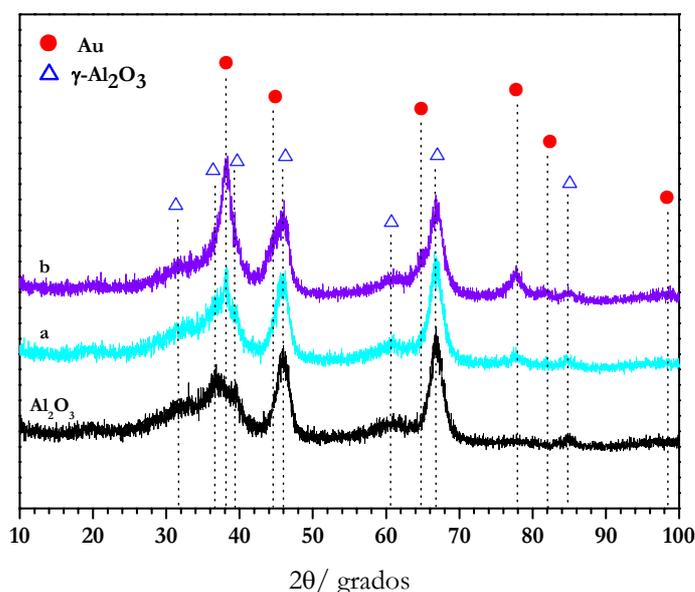


Figura 4.5. Diagramas de difracción de rayos X: a) AA07I , b) AA3I , junto con el diagrama de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En este caso, la reflexión Au (311) a $77,4^\circ$ es mucho más intensa en ambas muestras que para los catalizadores DP; incluso se observa la Au (111) situada a 38° por el crecimiento con respecto a las bandas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en esa posición.

A partir de la reflexión Au (311) y la fórmula de Debye-Scherrer, se calculó el tamaño de partícula del Au para estos catalizadores, obteniéndose un valor de 10,8 y 9,3 nm para AA07I y AA3I, respectivamente. Estos tamaños elevados eran previsibles en estos materiales, debido al método de

preparación con el que se sintetizaron, ya que está descrito ampliamente en la bibliografía que el método de impregnación no es un método adecuado para obtener partículas de Au con tamaños por debajo de 5 nm, requisito necesario para que las partículas de Au sean capaces de intervenir en los procesos catalíticos.¹⁶

No obstante, hay que señalar, que la obtención del tamaño de partícula mediante esta técnica, da valores sobredimensionados, ya que no tiene en cuenta las partículas con tamaños menores de 5 nm y se trata de un diámetro ponderado en volumen. Esto tendrá que ser tenido en cuenta a la hora de comparar estos resultados con los obtenidos para estas muestras con otras técnicas experimentales.

4.4.2. Catalizadores Au/ZrO₂

Los diagramas de difracción de esta serie de catalizadores se muestran en la Figura 4.6, junto con el diagrama de ZrO₂. El soporte de ZrO₂ presenta las reflexiones características de ZrO₂ monoclinica, correspondiente al grupo espacial [P121/C1] tipo Baddeleyite. En los catalizadores se repite esta estructura, de la misma manera que ocurría con los muestras sobre alúmina, siendo difícil detectar las reflexiones correspondientes a la estructura cristalina del Au, al coincidir con las reflexiones del soporte. En cualquier caso, no se observó un aumento de intensidad de las reflexiones próximas a las más intensas del Au cuando aumentaba el contenido metálico, como si se apreciaba en los catalizadores Au/ γ -Al₂O₃.

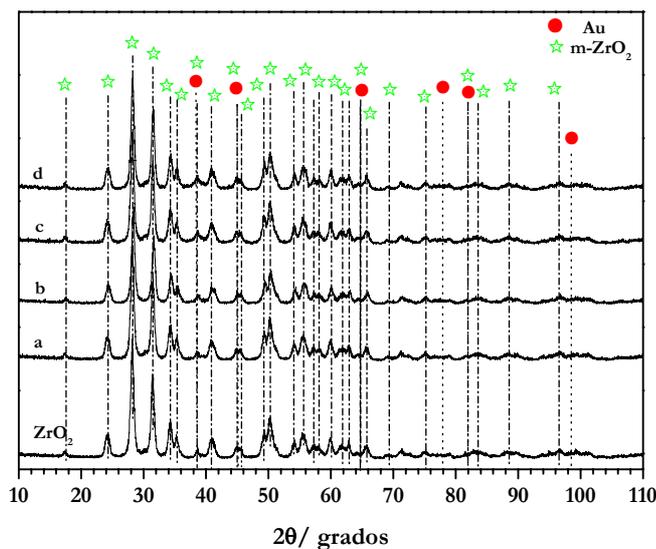


Figura 4.6. Diagramas de difracción: a) AZ1DPN, b) AZ2DPN, c) AZ3DPN, d) AZ5DPN y ZrO₂

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

Tras estos resultados no se pudo afirmar la existencia de Au, porque además, y en este caso, ni siquiera la reflexión Au (311) empleada para el caso de los catalizadores de γ -Al₂O₃ aparecía limpia. Se requiere el uso de otras técnicas experimentales para llevar a cabo esa determinación.

El estudio realizado a partir de rayos X para todas las muestras ha determinado las especies cristalinas que componen los catalizadores. La presencia del Au no ha podido ser determinada en la mayoría de los casos, bien porque no es evidente su determinación debido a la proximidad de sus reflexiones con las del soporte, o bien porque el Au se encuentre con tamaños de partícula tan pequeños que no pueden ser detectados por la técnica. La presencia de Au metálico, determinada en los catalizadores preparados por impregnación, en AA1DPU y ligeramente en AA5DPN, pone de manifiesto la relación entre el contenido metálico y el tamaño de partícula, observándose, de manera general, que a mayor contenido metálico depositado en los catalizadores más probabilidad de encontrar tamaños de partícula mayores.

Por último, los grandes tamaños de partícula de Au en los catalizadores preparados por impregnación dejan claro, que este método no es adecuado para la obtención de partículas pequeñas de Au, coincidiendo con otros autores.^{7-9,16,17} Esa diferencia de tamaño va a ser una de las claves en la modificación de la capacidad de adsorción del Au y en su comportamiento catalítico, tanto en la reacción de oxidación de CO (NOPROX) como en la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ (PROX), como se verá más adelante a lo largo del desarrollo de esta Memoria.

4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

Mediante los ensayos de reducción a temperatura programada se obtuvieron los perfiles redox de los catalizadores calcinados tras un previo tratamiento de secado, que se llevó a cabo a 135 °C en presencia de 5% O₂/He durante 15 minutos. La Figura 4.7 muestra la señal del detector de conductividad térmica (TCD), que indica el consumo de hidrógeno en función de la temperatura para los catalizadores preparados por DP e I.

Los perfiles de TPR encontrados en la bibliografía en catalizadores de Au, son poco comparables entre sí, ya que los sistemas estudiados son diferentes. El óxido aúrico, Au₂O₃, considerado Au en estado másico, puede presentar uno (a 99 °C)¹⁸ o dos picos de reducción (86 y 137 °C)¹⁹ cuando se reduce de Au(III) a Au (I) y Au(0). Cuando el Au es soportado sobre un óxido metálico, los picos de reducción observados son muy variados, desde valores a 160-170 °C cuando está soportado sobre Al₂O₃^{19,20} a 100-200 °C en Au/ZrO₂²¹, a 100 °C en Au/TiO₂²², a 142 °C en Au/MgO²³, a 224 °C en Au/Fe₂O₃²⁴, entre otros. Todos ellos asignan los picos de reducción a la presencia de partículas de Au. La diferencia de temperatura se adscribe a la interacción con el soporte.

Chang y colaboradores, observan picos de reducción a temperaturas tan bajas como $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$, en catalizadores de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por DP a $\text{pH}=8$. Estos picos son asignados a partículas nanocristalinas de Au del tipo $\text{Au}^{\text{s}}\text{O}_x$.¹⁰

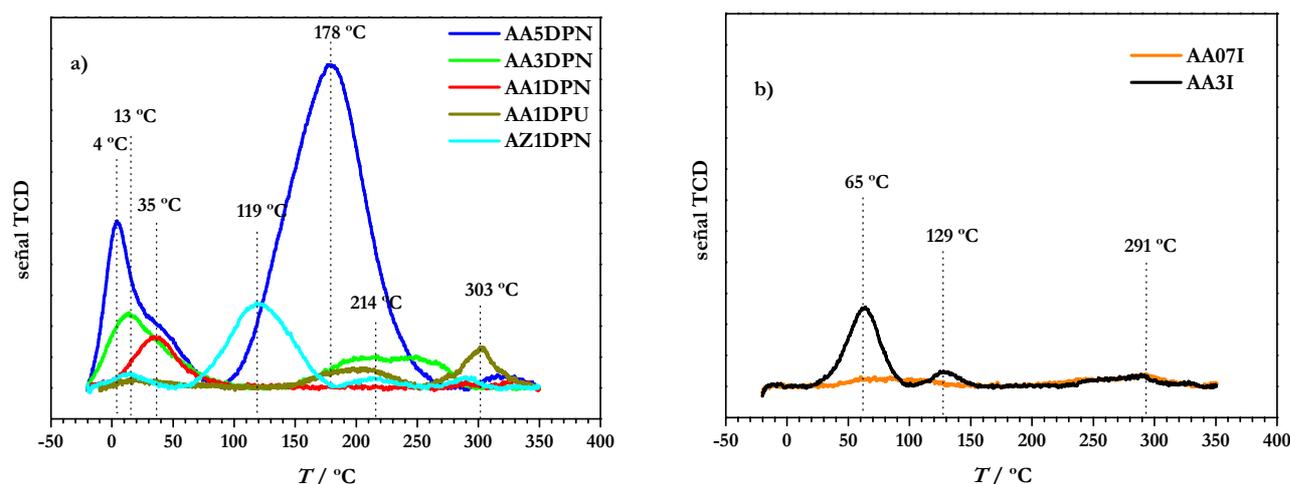


Figura 4.7. Consumo de hidrógeno frente a la temperatura: a) catalizadores preparados por deposición precipitación y b) preparados por impregnación

En la Figura 4.7.a, se observa como los picos de reducción se encuentran situados a diferentes temperaturas. Han sido clasificados como picos de baja y alta temperatura.

- A) Baja temperatura (-20 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$): El catalizador de mayor contenido metálico, AA5DPN, presenta un pico a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ junto con un hombro a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos picos se transforman en un pico ancho centrado a $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ en AA3DPN y AZ1DPN y en un pico desplazado a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para AA1DPN (Figura 4.7.a). El pico observado a $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ en AA3DPN, también aparece en AZ1DPN, así que es independiente del tipo de soporte empleado. Por lo tanto, estos picos han de ser adscritos a partículas de Au de tamaño muy pequeño.¹⁰

El pico a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ en AA5DPN presenta un hombro aproximadamente a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido, probablemente, a la existencia de los siguientes procesos de reducción:



La termodinámica de Au describe a sus óxidos como especies muy inestables.^{25,26} Dichas especies se descomponen rápidamente a temperatura ambiente, en presencia de luz, y en presencia de

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

aire cuando aumenta la temperatura.^{8,9} La observación de los diferentes picos a baja temperatura en los perfiles TPR, justifica la existencia de diferentes estados de oxidación, los cuales, dependen del contenido metálico. En la figura 4.7.a se observa la disminución del pico a 4 °C desde AA5DPN hasta AA1DPN, lo que se traduce en la desaparición del estado de oxidación Au(III) cuando el contenido en Au es menor.

El catalizador AA1DPU sólo presenta un pico muy ancho y poco definido a estas temperaturas. El hecho de adscribir estas señales a la presencia de partículas muy pequeñas de Au, indica, que en este caso, son poco abundantes. Esta afirmación esta justificada a partir del tamaño de partícula de 10,9 nm obtenido con la difracción de rayos X.

La Figura 4.7.b muestra los perfiles redox de las muestras preparadas por impregnación, los cuales, como ya se vio por los resultados de difracción de rayos X, presentaban tamaños de partícula de alrededor de 10 nm. En este intervalo de temperaturas, se observa un pico a 65 °C para AA3I junto con una cierta variación de la señal para AA07I. Este pico es más estrecho que los encontrados a partir de 4 °C para los catalizadores DP, señal de que hay un único proceso de reducción. Chang y colaboradores,¹⁰ observaron un pico de reducción a 27 °C en catalizadores de Au/Al₂O₃ preparados por DP a pH=6, T=27 °C. En esas condiciones, las especies de Au mayoritarias eran complejos del tipo [Au(OH)_n Cl_{4-n}]⁻, asignando el pico de reducción a dichas a especies. En el caso de los catalizadores de impregnación, el método de preparación se llevo a cabo a pH menor de 6. Por lo tanto, en estas condiciones, se tiene mayor contenido de complejos [Au(OH)_n Cl_{4-n}]⁻ depositados sobre el soporte. Si en los sucesivos lavados con NH₄OH y H₂O no han sido transformados en Au(OH)₃, se justificaría la presencia de ese pico de reducción de especies Au^sCl_y. La diferencia de intensidad de este pico entre AA3I y AA07I nos indica que en este último no existe Au ni como Au(III) ni como Au(I), donde el Au presente en este se encuentra en su estado metálico.

B) Alta temperatura (100 a 350°C): Los picos observados en este intervalo de temperaturas, expuestos en la Figura 4.7, se resumen en la Tabla 4.5.

A partir de 100 °C aparece un pico a 119 °C para AZ1DPN, a 129 °C para AA3I y un pico muy intenso a 178 °C para el catalizador AA5DPN. El resto de los catalizadores presentan picos pequeños y anchos, situados a partir de 214 °C. Tanto la alúmina como la zirconia son óxidos no reducibles por hidrógeno a estas temperaturas, por lo que estas señales no han de proceder de ellos. Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de señales a temperaturas por encima de 100 °C, se encuentra asociada a la interacción entre el Au y el soporte.¹⁹⁻²⁴ Esta temperatura varía en función del tipo de soporte, como se puede observar en AZ1DPN y AA3DPN (1,2 y 0,8% en peso de Au respectivamente).

Tabla 4.5. Temperaturas de reducción en zona de alta temperatura de los perfiles TPR

Muestra	T ₂ /°C	T ₃ /°C
AA5DPN	178	----
AA3DPN	214	----
AA1DPN	----	----
AA1DPU	200	303
AZ1DPN	119	----
AA3I	129	291
AA07I	----	291

La asignación de estos picos no es evidente y ha de estar relacionada con partículas de Au de mayor tamaño que se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte. Cuando el Au se encuentra soportado sobre Al₂O₃ se observan picos de reducción a 160-170 °C y cuando el soporte es zirconio se localizan entre 100-200 °C.

De la misma manera que la presencia de dos picos a bajas temperaturas se ha descrito como la reducción de Au₂O₃ en dos pasos, la anchura de los picos observados a 178, 214, 200 y 119 °C para AA5DPN, AA3DPN, AA1DPU y AZ1DPN, respectivamente, podría indicar la reducción en dos pasos de especies de Au interaccionando con el soporte. Por último, el pico a 303 °C observado en AA1DPU debe de proceder de otros procesos de reducción presentes en la superficie, relacionados quizá, con la presencia de urea en la superficie del catalizador.

La obtención de nanopartículas de oro depende del método de preparación empleado. Como ya se ha comentado anteriormente, este es un proceso delicado, que requiere del control de una serie de parámetros, entre otros; pH, temperatura, soporte, agente precipitante, tipo de lavado, secado y condiciones de calcinación. Cualquier variación en el proceso puede suponer la agregación de las partículas de Au y, por lo tanto, modificación de las especies iniciales formadas. El aumento de la cantidad de precursor en el proceso implica un aumento del tamaño de partícula y una peor dispersión.

Los resultados presentados a partir de los perfiles de TPR sugieren la presencia de especies de Au del tipo Au^sO_y y Au^sCl_x obtenidas tras el proceso de calcinación. La presencia de picos a diferentes temperaturas indica la obtención de partículas de muy diferentes tamaños a partir de los métodos de preparación empleados. Esto va a afectar a la dispersión metálica, a la capacidad de adsorción y en la actividad catalítica de los catalizadores.

4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), barrido y transmisión (STEM- HAADF)

El estudio de las muestras a partir de la microscopía electrónica de transmisión da una visión de la morfología de las partículas, del tamaño y de como se encuentran dispersas sobre el soporte. Las imágenes obtenidas en los catalizadores muestran diferentes tamaños de partícula, que dependen fundamentalmente del método de preparación escogido.

4.6.1. Aspecto micrográfico de los catalizadores

a) Catalizadores Au/ γ -Al₂O₃ (I)

Con el objetivo de asignar las partículas observadas en las micrografías con los elementos químicos, se llevó a cabo un análisis elemental mediante espectroscopía XEDS. La Figura 4.8 muestra una imagen obtenida en el catalizador AA07I junto con el espectro XEDS, correspondiente a la partícula oscura de la izquierda.

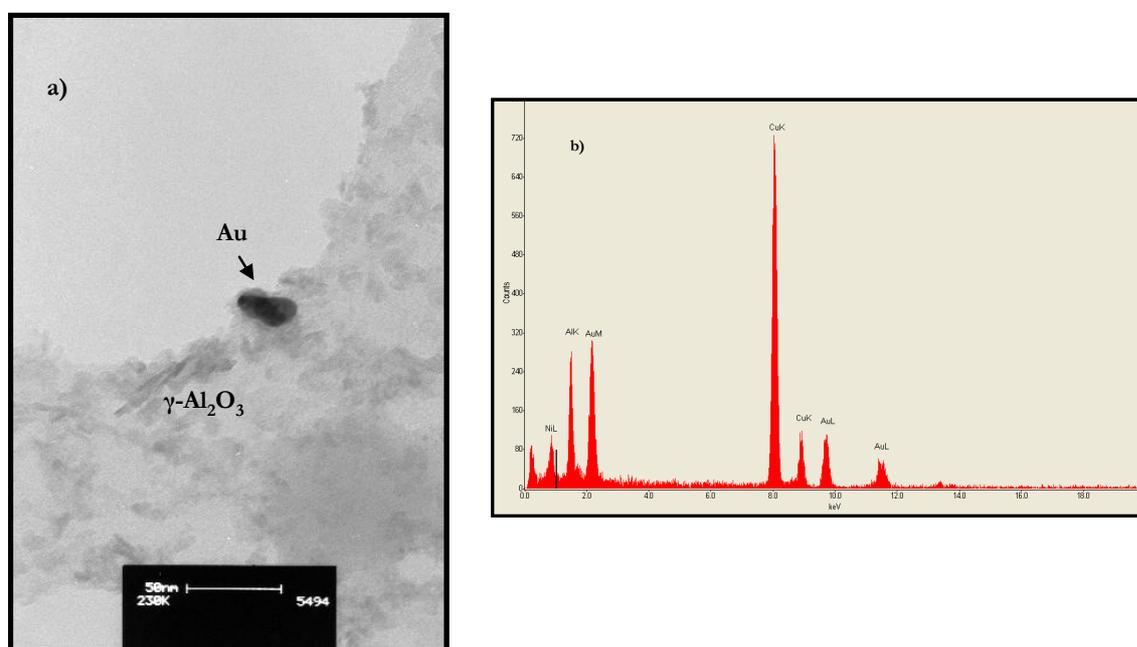


Figura 4.8. a) Imagen de AA07I y b) Espectro XEDS obtenido en la región de la partícula de Au

En la Figura 4.8.a se distinguen dos tipos de regiones: una matriz, de color claro y una partícula de color más oscuro. El aspecto de esta imagen es similar al encontrado en catalizadores soportados.

4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), barrido y transmisión (STEM-HAADF)

Inciendiando el haz de electrones sobre la partícula oscura, se observó en el espectro XEDS (Figura 4.8.b), las líneas M y L del Au junto con la línea K del Aluminio (soporte) y la línea K del Cu (gradilla donde se colocó la muestra). A medida que se desvió el haz de la partícula, las señales correspondientes al Au perdían intensidad. De esta manera se confirmó que las partículas más oscuras corresponden a Au. La diferencia de contraste encontrada en las imágenes se debe a la diferencia de número atómico Z entre ambos elementos químicos.

Tras esta visión cualitativa de las partículas de Au y del soporte, se llevó a cabo la adquisición de imágenes a menores aumentos, con el objetivo de obtener micrografías con un gran número de partículas de Au. Un ejemplo de estas imágenes se muestra en la Figura 4.9, donde se observa las partículas de Au (redondeadas y oscuras) sobre la γ -Al₂O₃. La medida del tamaño de estas partículas se empleará en calcular el tamaño medio de partícula y de ahí, la dispersión metálica. Las partículas de Au observadas fueron de gran tamaño, como se observa en las dos micrografías de la Figura 4.9, obtenidas para los catalizadores impregnados. Se señalan partículas de Au de 9,9 y 12,2 nm para AA07I y AA3I, respectivamente.

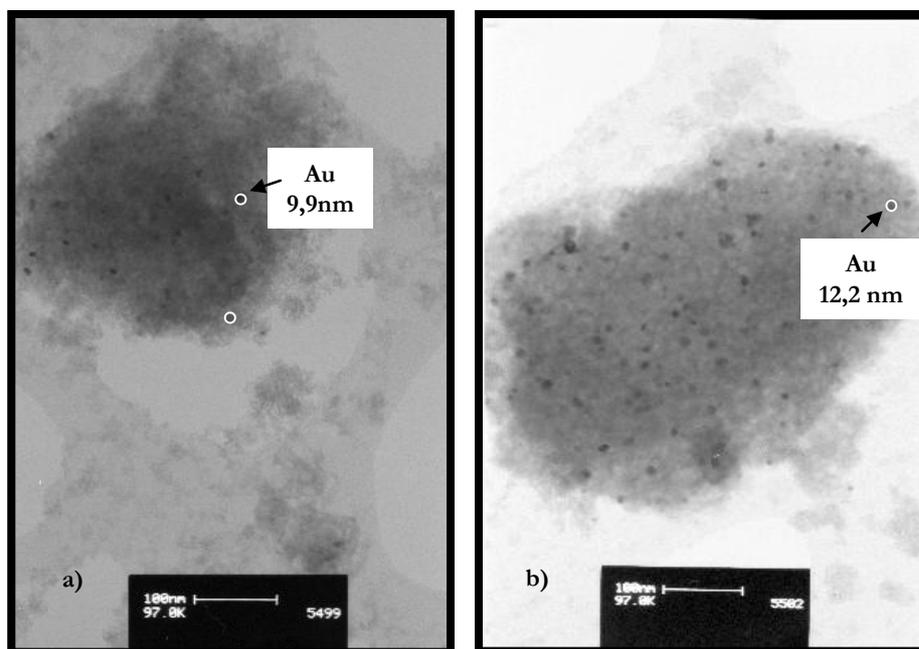


Figura 4.9. Imágenes adquiridas en TEM 200 kV : a) AA07I y b) AA3I

b) Catalizadores Au/ γ -Al₂O₃ y Au/ZrO₂ (DPN)

El aspecto de las imágenes TEM para estos catalizadores es similar al de los catalizadores preparados por impregnación, aunque con partículas de Au de diferente tamaño. Para los de soportes

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

de zirconia, al no existir tanta diferencia del valor de Z entre el zirconio y el oro, se hace más difícil su observación, por ser peor el contraste. Para evitar este inconveniente, se llevó a cabo un estudio mediante imágenes de contraste Z o campo oscuro (HAADF), para poder distinguir las partículas de Au de las de soporte. La Figura 4.10 presenta, a modo de ejemplo, dos imágenes hechas a 100 kV, correspondientes a los catalizadores AA5DPN y AZ5DPN. En ambos casos, las partículas de Au encontradas no son de un único tamaño, cubren un amplio intervalo, que va de 1 hasta 12 nm para AA5DPN y de 1,4 hasta 30 nm para AZ5DPN. Sin embargo, hay que resaltar, que el tamaño más frecuente se sitúa alrededor de 3-4 nm.

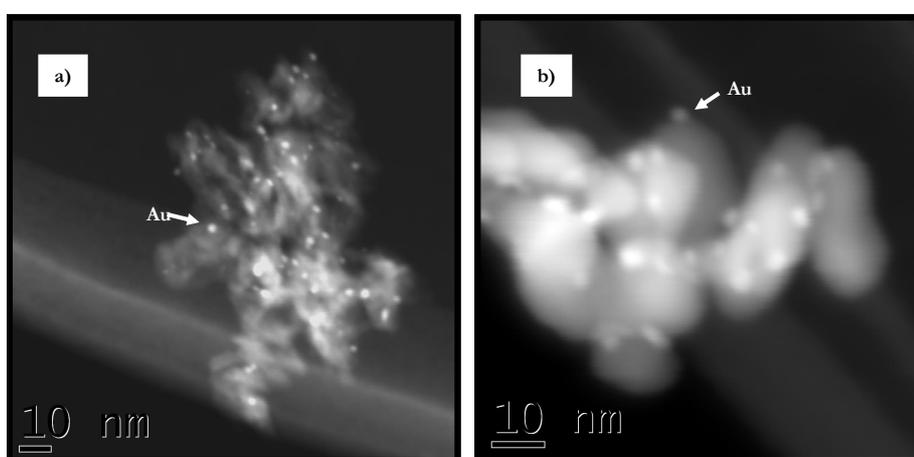


Figura 4.10. Imágenes adquiridas en modo STEM-HAADF 100 kV para a) AA5DPN y b) AZ5DPN

La existencia de partículas de tamaños mayores de 5 nm debe de estar relacionada con el contenido metálico de los catalizadores. Así, la muestra AZ5DPN, con un contenido de 3,9% en peso, posee partículas de mayor tamaño. Para confirmar esta afirmación, se hizo un estudio con las muestras AZ3DPN (STEM-HAADF) y AA3DPN (TEM), ambas de menor contenido metálico. En la Figura 4.11 se presentan micrografías de estos catalizadores. El intervalo de tamaño encontrado para las partículas de Au en AA3DPN (1,2 % Au en peso) fue de 1,5 hasta 6,2 nm; para AZ3DPN (2,5% Au en peso) de 1,4 hasta 6 nm. No se llegó a ver partículas tan grandes como en los catalizadores de mayor contenido metálico.

c) Catalizador AA1DPU

En la Figura 4.12 se muestra una imagen obtenida para el catalizador AA1DPU, donde se observan partículas de muy variado tamaño, entre 3 y 24 nm. Las partículas más frecuentes se encuentran situadas alrededor de 14 nm. Estos tamaños coinciden con los observados a partir de la difracción de rayos X comentados en la sección 4.4. Es claro que el empleo de la urea ha producido un elevado intervalo de tamaños, con pocas partículas con menos de 5 nm de tamaño.

4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), barrido y transmisión (STEM-HAADF)

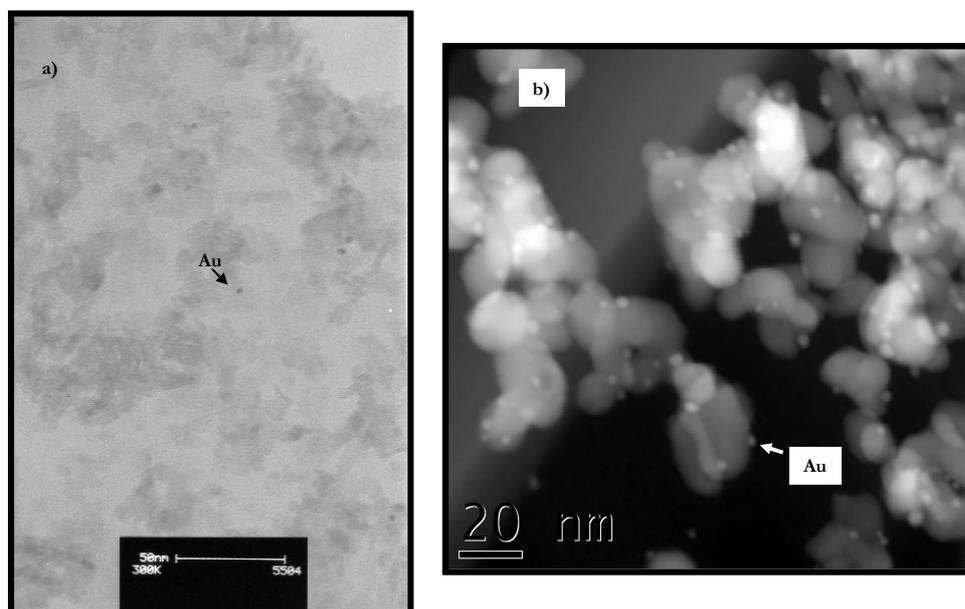


Figura 4.11. Imagen: a) AA3DPN (TEM) y b) AZ3DPN (STEM-HAADF)

Los resultados que se acaban de describir en esta sección corroboran los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos X, donde sólo pudieron asignarse las reflexiones de Au en los catalizadores donde por microscopía electrónica se observó tamaño de partícula grande. Por otro lado, el

empleo de las imágenes de contraste Z para la determinación de los tamaños de partícula en los catalizadores, ha permitido distinguir claramente las partículas de Au cuando está soportado sobre ZrO_2 .

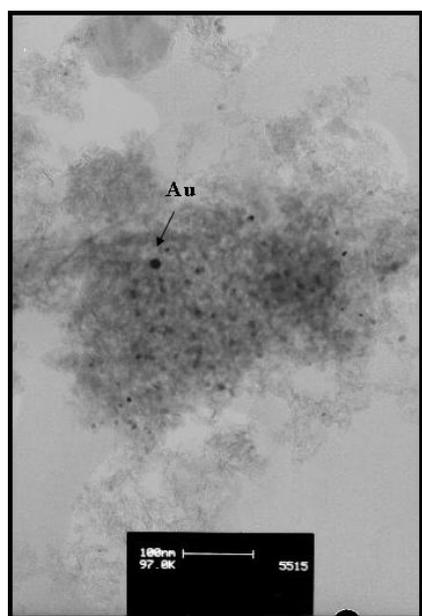


Figura 4.12. Imagen TEM de AA1DPU

4.6.2. Distribución de tamaño de partículas y dispersión metálica

A partir de las micrografías obtenidas por microscopía electrónica para los catalizadores preparados por los tres métodos de preparación, impregnación (AA07I, AA3I), deposición-precipitación con NaOH (AA3DPN, AA5DPN, AZ3DPN y AZ5DPN) y deposición-precipitación con urea (AA1DPU), se midió un número elevado de partículas, N , se calculó el tamaño medio de partícula, y de ahí, la dispersión de Au.

El diámetro de las partículas se midió como diámetro de Feret²⁷ y se consideró que tenían forma esférica (sección 2.3.3). Tras la medida del diámetro de las partículas, se calcularon los diámetros definidos como diámetro medio de partícula (d_m), diámetro medio ponderado en superficie (d_{ps}) y el diámetro medio ponderado en volumen (d_{pv}), definidos por las expresiones [2.30] nombradas en el Cap.2.

La dispersión metálica, D , se define como la relación existente entre la cantidad de Au superficial frente a la cantidad de Au total, según la expresión:

$$D = \frac{n_{Au}^{sf}}{n_{Au}^t} \quad [4.1]$$

A partir de la expresión [4.1] y suponiendo que las partículas de Au son esféricas, se obtiene la relación entre diámetro de partícula y dispersión:

$$D = \frac{6 \cdot M_{Au}}{d_p \cdot \sigma_{Au} \cdot \rho_{Au} \cdot N_A} \quad [4.2]$$

donde M_{Au} es el peso atómico del Au, σ_{Au} es el área ocupada por un átomo de Au, ρ_{Au} es la densidad del Au y N_A la constante de Avogadro. Sustituyendo en la expresión [4.2] los valores de 196,978 g (mol Au)⁻¹, 0,07 nm² (átomo Au)⁻¹, 19,3 g (cm³)⁻¹ y 6,022 10²³ átomos (mol)⁻¹, respectivamente, se obtiene la siguiente relación:

$$D \approx \frac{1,45}{d_p} \quad [4.3]$$

En la Figura 4.13 se ha representado la distribución de tamaños de partícula para las muestras preparadas por impregnación (AA07I y AA3I). En ambos casos, hay un amplio intervalo de tamaños. La presencia de partículas de gran tamaño hace aumentar los valores de d_{ps} y d_{pv} con respecto al valor del diámetro medio, d_m . Esta diferencia es un indicador de la dispersión de tamaños existentes en el

4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), barrido y transmisión (STEM-HAADF)

catalizador. La Tabla 4.6 resume los valores de los diámetros y la dispersión calculados con las ecuaciones [2.30] y [4.3].

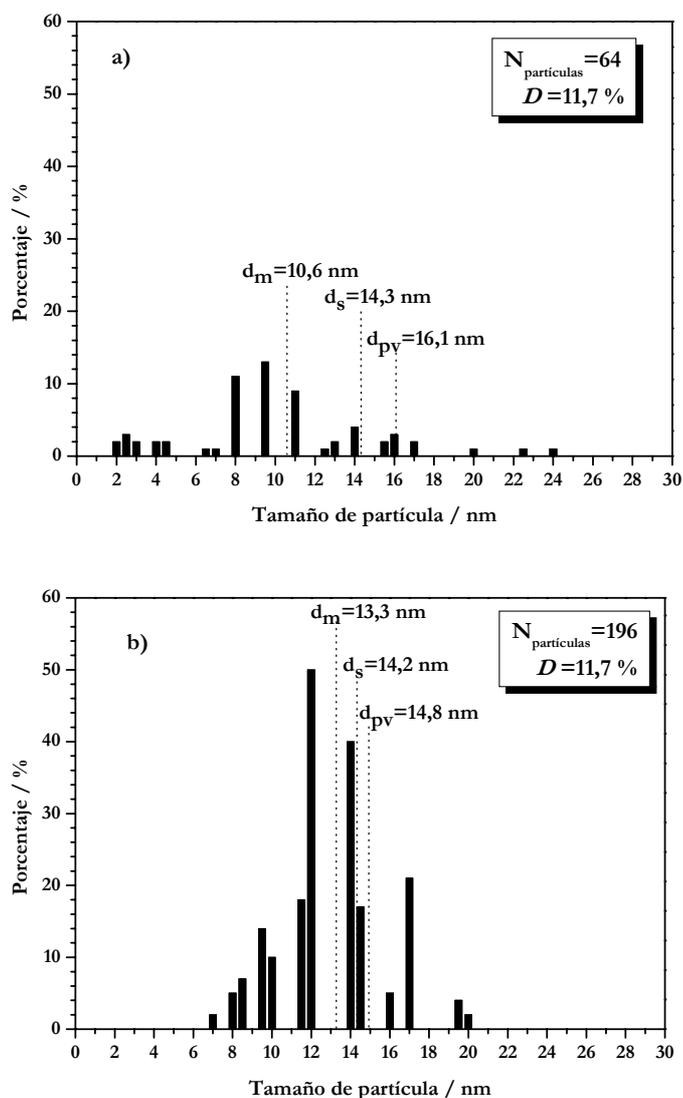


Figura 4.13. Distribución de partículas: a) AA07I y b) AA3I

Tabla 4.6. Diámetros de partícula y dispersión metálica de los catalizadores preparados por impregnación

Muestra	d_m / nm	d_{ps} / nm	d_{pv} / nm	D_{TEM} / % ^a	d_{XRD} / nm ^b
AA07I	10,6	14,3	16,1	12,0	10,8
AA3I	13,3	14,2	14,8	12,0	9,3

a: Dispersión calculada a partir de d_{ps}

b: Diámetro de partícula calculado por XRD

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

La única diferencia existente entre los catalizadores es su contenido en Au: 0,5 y 2,6% en peso para AA07I y AA3I, respectivamente. A menor contenido metálico mayor debería ser la dispersión; sin embargo, en este caso, coincide. Este hecho podría estar relacionado con la medida de pocas partículas (69) y/o la presencia de partículas de tamaño elevado para AA07I, lo que crea diferencias entre d_m con respecto a d_{ps} y d_{pv} para la muestra de menor contenido en Au. Esto hace disminuir el valor de dispersión en este catalizador.

Puesto que las partículas de Au de tamaño mayor a 5 nm no son capaces de adsorber las moléculas sonda empleadas en el estudio,^{16,28-31} es de suponer que estos catalizadores no van a adsorber ni van a presentar actividad catalítica en la oxidación de CO. Los tamaños obtenidos por esta técnica son similares a los obtenidos a partir de difracción de rayos X (Tabla 4.6).

En la Figura 4.14 se muestran las distribuciones de partícula de los catalizadores preparados por DPN. Se trata de distribuciones relativamente estrechas. En todos los casos, hay algunas partículas de muy pequeño tamaño, de alrededor de 1 nm, aunque la mayoría de ellas se encuentran entre 2-4 nm, situación totalmente diferente a lo observado en los catalizadores preparados por impregnación. A medida que aumenta el contenido metálico aumenta el tamaño de partícula. Esto se traduce en la existencia de partículas de mayor tamaño que poseen mayor peso en el cálculo de la dispersión haciendo que su valor disminuya. En la Tabla 4.7 se exponen los valores de los diámetros calculados y su dispersión. La diferencia entre los diferentes diámetros vuelve a indicar la diferencia de tamaños existente.

La muestra AA5DPN posee partículas de mayor tamaño que afectan más al cálculo de la dispersión, aunque resulta ser más parecida a la de AA3DPN. En los catalizadores de zirconio se observa como a mayor contenido metálico la dispersión es menor y hay más proporción de partículas de mayor tamaño. Para AZ3DPN no se observaron partículas mayores de 6 nm; sin embargo, en AZ5DPN se observaron partículas de alrededor de 24 nm. Esto va a afectar al valor de la dispersión metálica, observándose una notable diferencia entre los valores de los diámetros calculados. Así como el diámetro medio obtenido para todos ellos es similar, en el caso de la muestra de mayor contenido metálico, AZ5DPN, se obtienen grandes diferencias entre el diámetro medio y los diámetros medios en superficie y en volumen, siendo este último muy grande, del orden de 12,5 nm. Aunque estas partículas no constituyen la mayoría, afectan negativamente al cálculo de la dispersión.

4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), barrido y transmisión (STEM-HAADF)

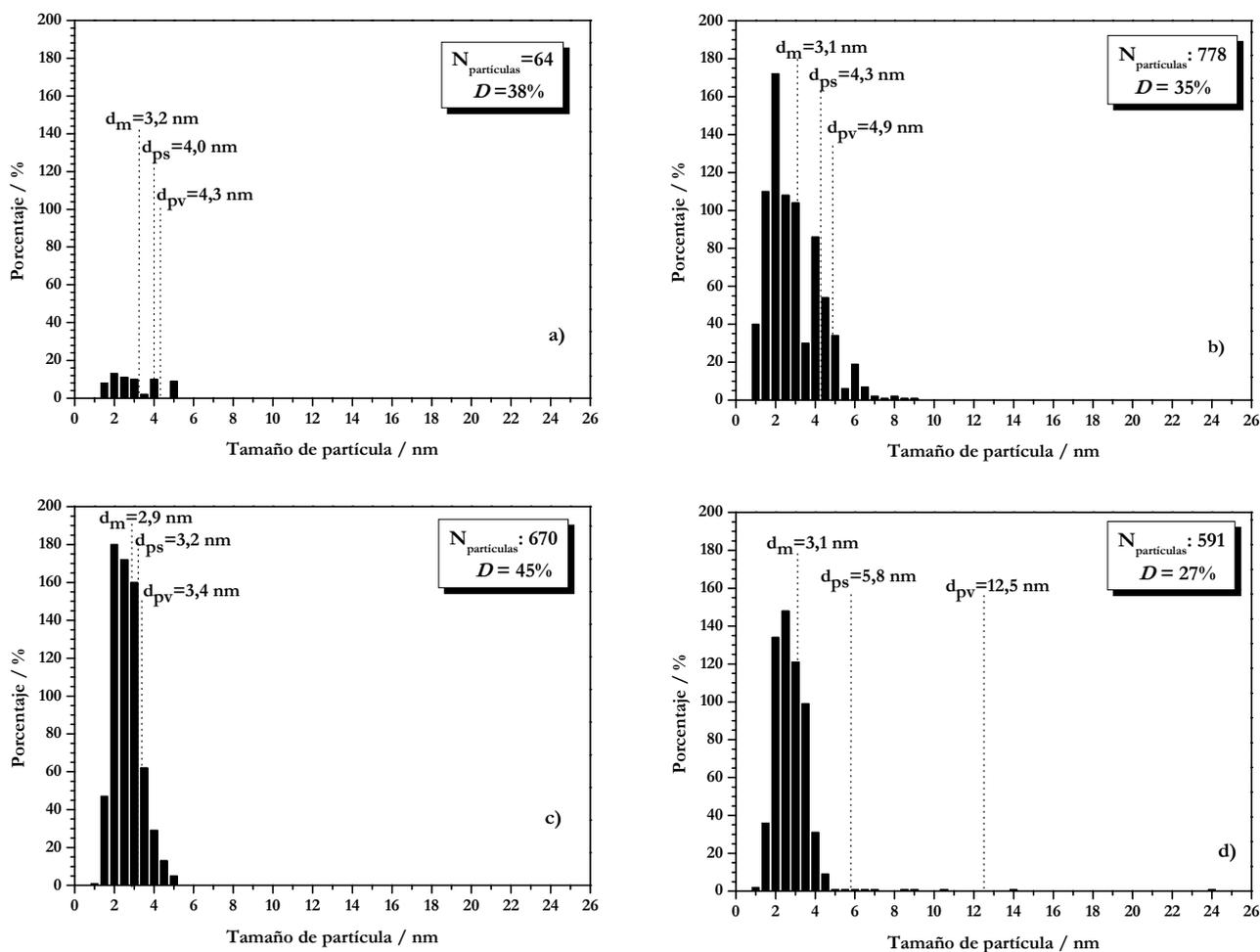


Figura 4.14. Distribución de tamaño de partícula: a) AA3DPN, b) AA5DPN, c) AZ3DPN y d) AZ5DPN

Tabla 4.7. Diámetros de partícula de los catalizadores DPN y dispersión metálica

Muestra	d_m / nm	d_{ps} / nm	d_{pv} / nm	D_{TEM} / % ^a	d_{XRD} / nm ^b
AA3DPN	3,2	4,0	4,3	38	---
AA5DPN	3,1	4,3	4,9	35	4,1
AZ3DPN	2,9	3,2	3,4	45	---
AZ5DPN	3,1	5,8	12,5	27	---

a: Dispersión calculada a partir de d_{ps}

b: Diámetro de partícula calculado por XRD

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

En la Figura 4.15 se muestra la distribución del tamaño de partículas en AA1DPU, cuyos valores se resumen en la Tabla 4.8.

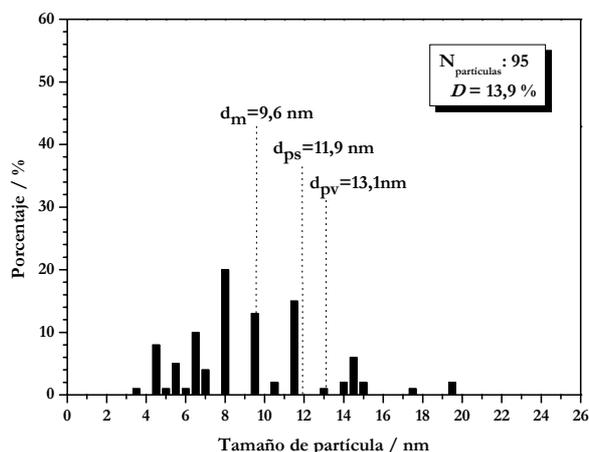


Tabla 4.8. Diámetros de partícula y dispersión metálica de AA1DPU

Muestra	d_m nm	d_{ps} nm	d_{pv} nm	D_{TEM} % ^a	d_{XRD} nm ^b
AA1DPU	9,6	11,9	13,1	14	10,9

a: Dispersión calculada a partir de d_{ps}

b: Diámetro de partícula calculado por XRD

Figura 4.15. Distribución de tamaño de partícula en AA1DPU

Como ya se observó en la Figura 4.12, las partículas son de gran tamaño. A partir del diagrama de rayos X, empleando la ecuación de Debye Scherrer, se obtuvo un diámetro de partícula de 10,9 nm. Este valor es próximo a los obtenidos por TEM con las ecuaciones [2.30]. Tras la presentación de estos resultados obtenidos por microscopía electrónica, habría que plantearse si la dispersión obtenida va a dar cuenta del comportamiento del Au en adsorción y catalítico. Las partículas de tamaño mayor a 5 nm son consideradas por la mayoría de los autores como inactivas para adsorber reactantes del tipo H_2 , O_2 , CO , etc., y por tanto, incapaces de actuar en las reacciones catalíticas. De ahí que estas partículas se encontrarían en la superficie como centros no activos, no jugando ningún papel en la reacción. En consecuencia, este hecho ha de ser considerado a la hora de analizar los resultados de adsorción, para correlacionarlos con los de microscopía. Por este motivo, se decidió calcular la dispersión de los catalizadores AA3DPN, AA5DPN, AZ3DPN y AZ5DPN, teniendo en cuenta únicamente las partículas con tamaños menores o iguales de 5 nm. Los nuevos valores de los diámetros calculados con las ecuaciones [2.30] y la distribución de tamaño de partícula se presentan en la Figura 4.16 y Tabla 4.9.

En la Figura 4.16 se observa una distribución parecida para los cuatro catalizadores, a excepción del catalizador AA3DPN donde el número pequeño de partículas contadas para el cálculo hace dudar algo del valor obtenido. Aún así, es sorprendente que el tamaño de partícula medio para los cuatro catalizadores sea el mismo, entre 2,8 nm, con valores de d_{ps} y d_{pv} muy parecidos.

4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), barrido y transmisión (STEM-HAADF)

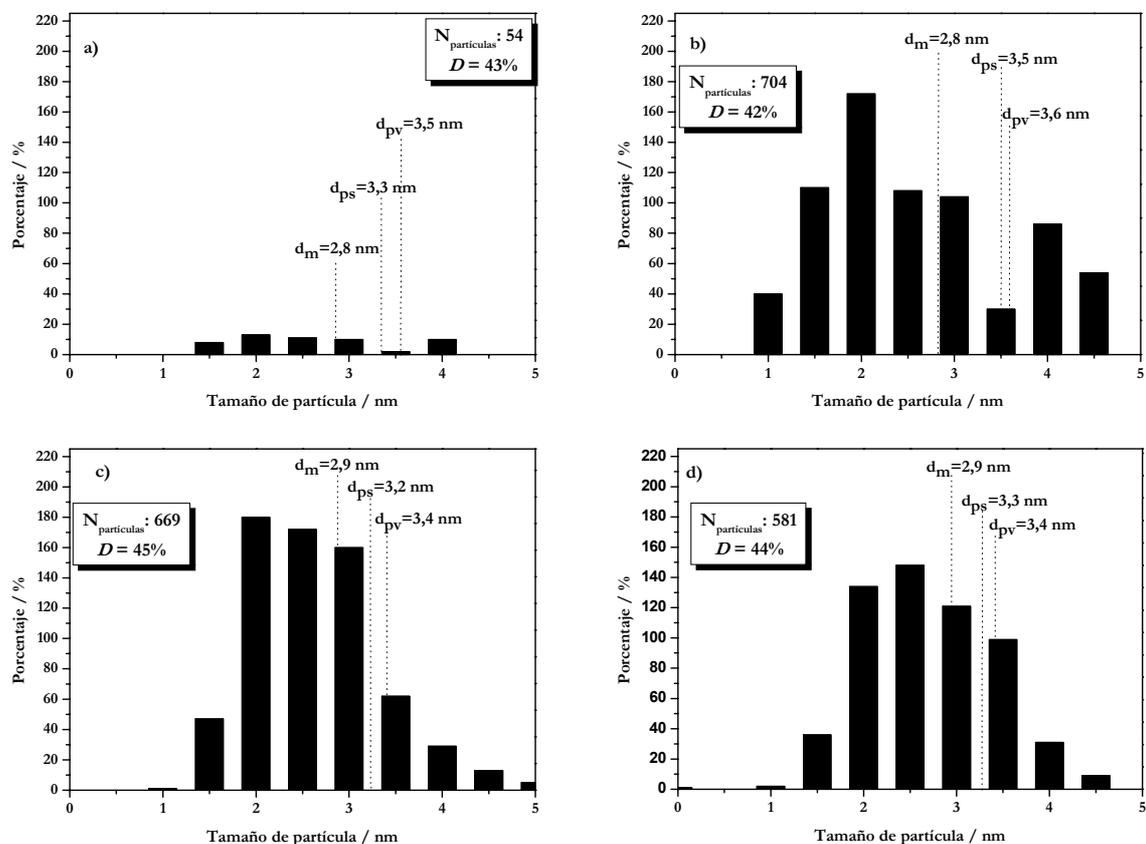


Figura 4.16. Distribución de tamaño de partícula : a) AA3DPN, b) AA5DPN, c) AZ3DPN y d) AZ5DPN

Tabla 4.9. Diámetros de partícula y dispersión metálica de los catalizadores preparados por DPN (partículas menores de 5 nm)

Muestra	d_m / nm	d_{ps} / nm	d_{pv} / nm	D / %
AA3DPN	2,8	3,3	3,5	43
AA5DPN	2,8	3,5	3,6	42
AZ3DPN	2,9	3,2	3,4	45
AZ5DPN	2,9	3,3	3,4	44

En conclusión, la eliminación de las partículas mayores de 5 nm en la distribución, ha dejado tamaños medios iguales para todos los catalizadores, quedando claro el efecto de las partículas grandes sobre los valores d_p , d_v y la dispersión. Cuando se analicen los resultados de adsorción y catalíticos las diferencias, por tanto, habrán de adscribirse al soporte, si bien es cierto que, aunque los tamaños medios son iguales, las distribuciones de tamaño son diferentes. Eso se traduce en que, si se elige otro

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

tamaño máximo, menor de 5 nm, porque se considere que las partículas activas son las menores de 4 nm, habría que hacer un cálculo nuevo de tamaños medios.

A partir de los datos de dispersión metálica obtenidos con la ecuación [4.2], se calculó la cantidad de Au superficial de los catalizadores. La Tabla 4.10 relaciona los valores de contenido metálico (ICP-AES), número de moles de Au totales iniciales (n_{Au}^t), número de moles de Au totales en distribución 1-5nm ($n_{Au}^t(1-5\text{ nm})$), dispersión (D) y número de moles de Au superficiales (n_{Au}^{sf}). A medida que aumenta el contenido metálico aumenta la cantidad de Au disponible en la superficie.

La cantidad de Au superficial así calculada, será relacionada más adelante con la cantidad adsorbida de las moléculas sonda empleadas en el estudio. De esta manera se comparará la dispersión obtenida por ambas técnicas.

Tabla 4.10. Número de moles de Au superficial junto a los diferentes parámetros empleados en su cálculo

Muestra	Au (ICP) / %	n_{Au}^t / $\mu\text{mol (gcat)}^{-1}$	$n_{Au}^t(1-5\text{ nm})$ / $\mu\text{mol (gcat)}^{-1}$	D / %	n_{Au}^{sf} / $\mu\text{mol (gcat)}^{-1}$
AA3DPN	1,2	60,9	31,1	43	13,4
AA5DPN	2,6	131,9	70,9	42	29,8
AZ3DPN	2,5	126,9	125,5	45	56,5
AZ5DPN	3,9	197,9	53,5	44	23,5

Las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados presentados en este capítulo, se resumen en los siguientes puntos:

- ✓ Los catalizadores preparados presentan diferentes tamaños de partícula de Au, lo que depende del método de preparación, del contenido metálico y del soporte empleado.
- ✓ La gran variedad de tamaños existentes en ellos, afecta al cálculo de la dispersión metálica, sugiriendo la posibilidad de discriminar determinados tamaños. A pesar de observarse partículas de gran tamaño, se ha determinado que estas no son demasiadas, indicando distribuciones de tamaños de partícula estrechas.
- ✓ Los perfiles de TPR muestran la existencia de diferentes estados de oxidación de Au. La presencia de estos puede ser debida a la descomposición parcial del precursor a partir de la calcinación. En función de la cantidad de estos se puede intuir diferente comportamiento químico.

4.7. Bibliografía

1. **Baatz, C.; Thielecke, N.; Prüße, U.** “Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose”. *Applied Catalysis B: Environmental* **70**, 653-660 (2007).
2. **Khoudiakov, M.; Gupta, M.C.; Deevi, S.** “Au/Fe₂O₃ nanocatalysts for CO oxidation by a deposition-precipitation technique”. *Nanotechnology* **15**, 987-990 (2004).
3. **Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.** “Adsorption of gases in multimolecular layers”. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319 (1938).
4. **Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E.** “On a theory of the van der Waals adsorption of gases”. *Journal of the American Chemical Society* **62**, 1723-1732 (1940).
5. **de Boer, J.H.** “The structure and properties of porous materials”. Butterworth, London (1958).
6. **Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H.** “Hydroxyl Groups on [gamma]-Alumina Surfaces: A DFT Study”. *Journal of Catalysis* **211**, 1-5 (2002).
7. **Moreau, F.; Bond, G.C.; Taylor, A.O.** “Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents”. *Journal of Catalysis* **231**, 105-114 (2005).
8. **Zanella, R.; Giorgio, S.; Shin, C.-H.; Henry, C.H.; Louis, C.** “Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitación with NaOH and urea”. *Journal of Catalysis* **222**, 357-367 (2004).
9. **Zanella, R.; Louis, C.** “Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples”. *Catalysis Today* **107-08**, 768-777 (2005).
10. **Chang, C.K.; Chen, Y.J.; Yeh, C.T.** “Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction”. *Applied Catalysis A: General* **174**, 13-23 (1998).
11. **Ivanova, S.; Petit, C.; Pitchon, V.** “A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support”. *Applied Catalysis A: General* **267**, 191-201 (2004).
12. **Oh, H.-S.; Yang, J.H.; Costello, C.K.; Wang, Y.M.; Bare, S.R.; Kung, H.H.; Kung, M.C.** “Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts”. *Journal of Catalysis* **210**, 375-386 (2002).
13. www.icsd.iqfr.csic.es
14. **Graham, J.** “Lattice spacings and colour in the system alumina-chromic oxide”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **17**, 18-25 (1960).
15. **Wolf, A.; Schüth, F.** “A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts”. *Applied Catalysis A: General* **226**, 1-13 (2002).
16. **Haruta, M.** “Size- and support-dependency in the catalysis of gold”. *Catalysis Today* **36**, 153-166 (1997).

4. Caracterización textural, estructural y morfológica

17. **Baatz, C.; Prüße, U.** "Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness". *Journal of Catalysis* **249**, 34-40 (2007).
18. **Neri, G.; Visco, A.M.; Galvagno, S.; Donato, A.; Panzalorto, M.** "Au/iron oxide catalysts: temperature programmed reduction and X-ray diffraction characterization". *Thermochimica Acta* **329**, 39-46 (1999).
19. **Gluhoi, A.C.; Tang, X.; Marginean, P.; Nieuwenhuys, B.E.** "Characterization and catalytic activity of unpromoted and alkali (earth)-promoted Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation". *Topics in Catalysis* **39**, 101-110 (2006).
20. **Baatz, C.; Prüße, U.** "Preparation of gold catalysts for glucose oxidation". *Catalysis Today* **122**, 325-329 (2007).
21. **Idakiev, V.; Tabakova, T.; Naydenov, A.; Yuan, Z.Y.; Su, B.L.** "Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water-gas shift reaction". *Applied Catalysis B: Environmental* **63**, 178-186 (2006).
22. **Idakiev, V.; Ilieva, L.; Andreeva, D.; Blin, J.L.; Gigot, L.; Su, B.L.** "Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia". *Applied Catalysis A: General* **243**, 25-39 (2003).
23. **Margitfalvi, J.L.; Hegedus, M.; Szegedi, A.; Sajó, I.** "Modification of Au/MgO catalysts used in low temperature CO oxidation with Mn and Fe". *Applied Catalysis A: General* **272**, 87-97 (2004).
24. **Venugopal, A.; Scurrall, M.S.** "Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe₂O₃ catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction". *Applied Catalysis A: General* **258**, 241-249 (2004).
25. **Kubaschewski, O.; von Godbeck, O.** "The thermochemistry of gold". *Gold Bulletin* **8**, 80-85. 1975. Ref Type: Magazine Article
26. **Weiber, N.; Willneff, E.A.; Figulla-Kroschel, C.; Jansen, M.; Schroeder, S.L.M.** "Extended X-ray absorption fine-structure (EXAFS) of a complex oxide structure: A full multiple scattering analysis of the Au L₃-edge EXAFS of Au₂O₃". *Solid State Communications* **125**, 317-322 (2003).
27. **Coulson, J.M.; Richardson, J.F.** "Ingeniería Química. Operaciones básicas. Tomo II". *Ed. Reverté* (1981).
28. **Bond, G.C.** "Gold: A relatively new catalyst". *Catalysis Today* **72**, 5-9 (2002).
29. **Dobrosz, I.; Jiratova, K.; Pitchon, V.; Rynkowski, J.M.** "Effect of the preparation of supported gold particles on the catalytic activity in CO oxidation reaction". *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **234**, 187-197 (2005).
30. **Haruta, M.; Yamada, Y.; Kobayashi, T.; Iijima, S.** "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide". *Journal of Catalysis* **115**, 301-309 (1993).
31. **Min, B.K.; Friend, C.M.** "Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: Low-temperature CO oxidation and propene oxidation". *Chemical Reviews* **107**, 2709-2724 (2007).

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

- 5.1. Resultados iniciales
- 5.2. Catalizador AA5DPN y soporte de γ -Al₂O₃
- 5.3. Catalizador AA3I
- 5.4. Bibliografía

En función de los resultados obtenidos tras la caracterización química, expuestos en el Cap. 4, se seleccionaron tres catalizadores para continuar con los estudios de adsorción en Au soportado. Esta selección se hizo considerando principalmente el contenido metálico y la buena actividad catalítica observada en la reacción de oxidación de CO en presencia de hidrógeno (PROX). Los experimentos catalíticos se realizaron previamente a los de adsorción, lo que permitió dirigir, estos últimos a los aspectos más interesantes de la actuación catalítica.

Teniendo presente las bajas cantidades adsorbidas de hidrógeno u oxígeno observadas en Au(1%)/ZrO₂, comentadas en el Cap. 3, se seleccionaron aquellos catalizadores de mayor contenido metálico, es decir, los catalizadores AA3I, AA5DPN y AZ5DPN, los cuales, exceptuando el primero, fueron los que presentaron mejor actividad catalítica para la reacción PROX. En este caso, cuando se habla de mejor actividad, se refiere a la capacidad de oxidar CO a temperaturas más bajas. AA3I se seleccionó con la finalidad de intentar relacionar el elevado tamaño de partícula observado por XRD y TEM, con los resultados de adsorción y las medidas catalíticas.

En el presente capítulo se exponen los resultados del estudio de la interacción de las moléculas sonda, H₂, O₂ y CO, con los catalizadores de Au soportados sobre γ -Al₂O₃, para, a partir de ellos, establecer el comportamiento del Au en quimisorción, relacionarlo con el tamaño de las partículas de Au y definir el posible papel del soporte - nanopartículas de Au en las reacciones catalíticas.

5.1. Resultados iniciales

Las partículas de Au presentan actividad en diversos procesos catalíticos, sólo si su tamaño es menor de 5 nm.^{1,2} Por otro lado, presentan gran inestabilidad y pueden modificar su tamaño y morfología debido a una serie de variables³, como la temperatura, exposición al aire, a la luz, etc. Para diseñar un tratamiento inicial, no perjudicial para los catalizadores, y estudiar la reproducibilidad de las medidas, se llevó a cabo una serie de experimentos iniciales de adsorción con la muestra AA5DPN, que se detallan en esta sección.

5.1.1. Interacción con hidrógeno: Pretratamiento inicial

Tras los resultados iniciales obtenidos con el catalizador Au(1%)/ZrO₂ (Cap. 3) se decidió disminuir la temperatura de las medidas para evitar, en todo lo posible, el aumento de tamaño por sinterización de las partículas de Au. La Figura 5.1 presenta las primeras cinéticas de adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas en dos muestras de AA5DPN de la misma preparación, tras la calcinación a 350 °C. El estudio del comportamiento de la muestra en presencia de hidrógeno a medida que se aumentaba la temperatura, sirvió para establecer un pretratamiento adecuado, antes de cada

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

medida, que no produjera modificación en los catalizadores. Para evitar los posibles errores que el agua fisorbida en la alúmina puede producir en el cálculo de la cantidad adsorbida de hidrógeno, se llevó a cabo una desgasificación previa de las muestras a 130 °C durante 1 hora.

En la Figura 5.1.a, se observa un consumo lento de hidrógeno a 130 °C. Tras 140 minutos a esta temperatura, se observó un pequeño aumento de presión, que indica la existencia de un proceso de desorción del agua formada durante la reducción del catalizador. Se sometió el sistema a una evacuación de pocos minutos a 130 °C, y se introdujo una presión de 43,6 kPa de H₂. Los dos primeros puntos, medidos a la misma temperatura, muestran un consumo creciente de hidrógeno, que, aumenta aún más, cuando se alcanzan los 170 °C. A partir de ahí, se observó de nuevo un aumento en la presión debido al proceso de desorción del agua que se ha formado.

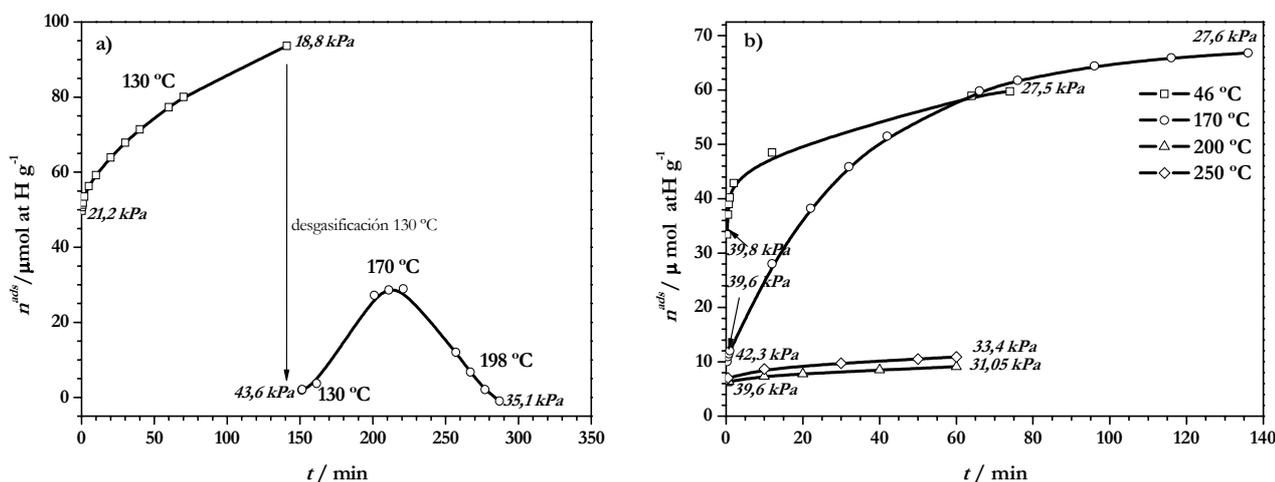


Figura 5.1. Cinéticas de adsorción de H₂ en AA5DPN: a) evolución con aumento de temperatura y b) a temperatura constante, con periodos de vacío intermedios entre temperaturas. Se indica la presión de H₂ inicial y final en los puntos señalados

Tras este ensayo preliminar, y debido al efecto de la desorción del agua, se llevo a cabo, en una nueva porción de muestra, cinéticas de adsorción de hidrógeno medidas de forma isoterma, a temperaturas crecientes, con desgasificación intermedia durante el periodo de aumento de la temperatura (Figura 5.1.b), unos 30-40 min. A 46 °C, el consumo de hidrógeno es continuo y no se llega a alcanzar el equilibrio. Tras el aumento de la temperatura a 170 °C, la introducción de 39,6 kPa de H₂ supone un consumo de hidrógeno adicional, llegándose a una presión final similar a la de 46 °C. Sin embargo, el perfil de la cinética a ambas temperaturas en su parte inicial es diferente. El consumo inicial a 46 °C es muy rápido ($t=2$ min, $nH^{ads}=43 \mu\text{mol atH g}^{-1}$) y supone la reducción de las especies de oxígeno más débiles. La evacuación intermedia, mientras aumenta la temperatura, elimina el agua formada durante la reducción y el hidrógeno adsorbido de forma reversible, que será readsorbido al introducir una nueva dosis a 170 °C. El consumo inicial de hidrógeno a esta temperatura supone la

valoración del oxígeno enlazado de manera más fuerte que el valorado a 46 °C. La presión final alcanzada a 170 °C fue de 27,5 kPa, similar a la de 46 °C. La introducción de 39,6 kPa de H₂ a 200 °C produce poco consumo, igual que cuando se introducen 42,3 kPa a 250 °C. La forma de la cinética es similar, lo que indica, probablemente, que, en estas condiciones, ya no existen especies de oxígeno por valorar y que el consumo de hidrógeno de la reacción procede del hidrógeno adsorbido de forma reversible (eliminado en el vacío intermedio). Por tanto, se debe concluir, en principio, que a partir de 170-200 °C toda la superficie del Au se encuentra reducida.

En función de estos resultados, se seleccionó la temperatura de 200 °C como la temperatura máxima para llevar a cabo los pretratamientos, incluida una desgasificación de 13 horas, con el objetivo de obtener la muestra completamente “limpia”. El pretratamiento reductor que se empleó para todas las muestras fue la reducción estática con dosis de H₂ de 20-30 kPa a 200 °C durante 4 horas, con periodos de evacuación de 10 minutos cada 30-40 minutos y nueva introducción de H₂, y con una evacuación final durante 13 horas a dicha temperatura. Mientras no se indique lo contrario, este será el pretratamiento aplicado antes de todas las medidas de adsorción.

Estos experimentos iniciales con hidrógeno aportaron información adicional interesante. Se trata de un consumo elevado de hidrógeno, como en el caso de Au(1%)/ZrO₂ (Cap. 3, sección 3.2.1), que indudablemente no puede adscribirse al soporte. Coincide con los resultados de TPR (Cap. 4, sección 4.5) donde aparecía un pico intenso a 170 °C. Como en ese caso, ha de asignarse a la presencia de especies oxidadas de Au, estabilizadas por el pequeño tamaño de las partículas metálicas y su posible interacción con la alúmina.

5.1.2. Interacción con oxígeno

Al igual que se ha descrito para el hidrógeno, se realizaron algunos experimentos iniciales con oxígeno, así como la valoración con hidrógeno de las especies formadas que dieron una primera visión de la interacción O-Au.

La Figura 5.2 muestra una cinética de oxígeno medida a temperaturas crecientes después de un pretratamiento reductor como el indicado en la sección. 5.1.1. Como se puede observar, a medida que aumenta la temperatura, aumenta el consumo de oxígeno, alcanzándose un valor de 18,7 μmol atO g⁻¹ a 200 °C. Este hecho sugiere la existencia de un proceso activado, ya que una mayor temperatura favorece la adsorción de oxígeno. Hay que señalar que la cantidad indicada corresponde a la cantidad de oxígeno total, donde no se ha eliminado la participación del soporte. Sin embargo, ésta es una cantidad muy pequeña, según los resultados previos obtenidos por el propio grupo de investigación con este mismo soporte.⁴ Esto permite concluir que el consumo de oxígeno se debe a la presencia de nanopartículas de Au.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

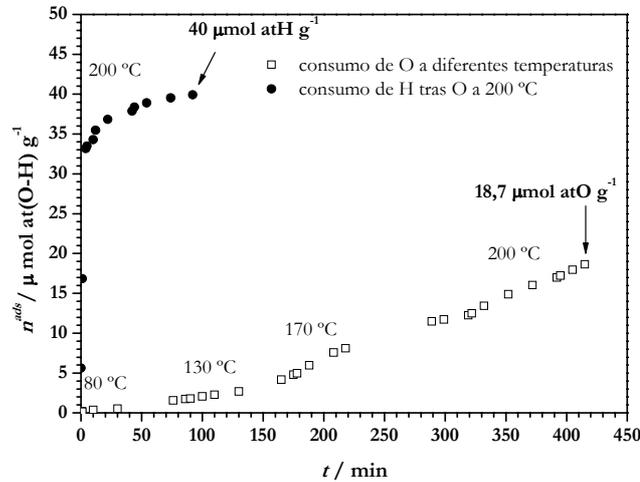
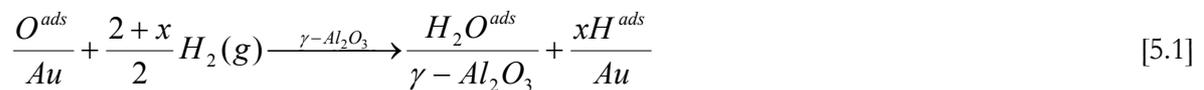


Figura 5.2. Consumo de O a diferentes temperaturas y de H tras adsorción de O a 200 °C (valoración)

Tras la adsorción de oxígeno a 200 °C, se sometió al sistema a evacuación durante 30 min a esa temperatura y se midió el consumo de una dosis de hidrógeno a 200 °C. A los 100 min se alcanzó un valor de 40 $\mu\text{mol atH g}^{-1}$. Suponiendo que la adsorción de oxígeno transcurre vía adsorción disociativa, el consumo de hidrógeno se emplea en el proceso global



donde x se refiere a la estequiometría del hidrógeno.

Si se aplica la estequiometría correspondiente a [5.1], los valores obtenidos indican la valoración de todo el oxígeno preadsorbido ($18,7 \times 2 = 37,4 \mu\text{mol atH g}^{-1}$) y una pequeña adsorción de hidrógeno ($2,6 \mu\text{mol atH g}^{-1}$) en Au, puesto que el H₂O producida se adsorbe sobre la γ -Al₂O₃.

Debido a la valoración completa del oxígeno introducido en el catalizador mediante hidrógeno, se consideró dicho ensayo similar al de un pretratamiento. Tras evacuación a 200 °C durante una noche, se repitió la cinética de adsorción de oxígeno varias veces. La Figura 5.3 muestra la coincidencia de dos cinéticas de oxígeno junto a las correspondientes valoraciones con hidrógeno, indicando, no sólo la buena reproducibilidad de las medidas, sino que el empleo de hidrógeno a 200 °C como pretratamiento es el adecuado para la “limpieza” de este tipo de sistemas.

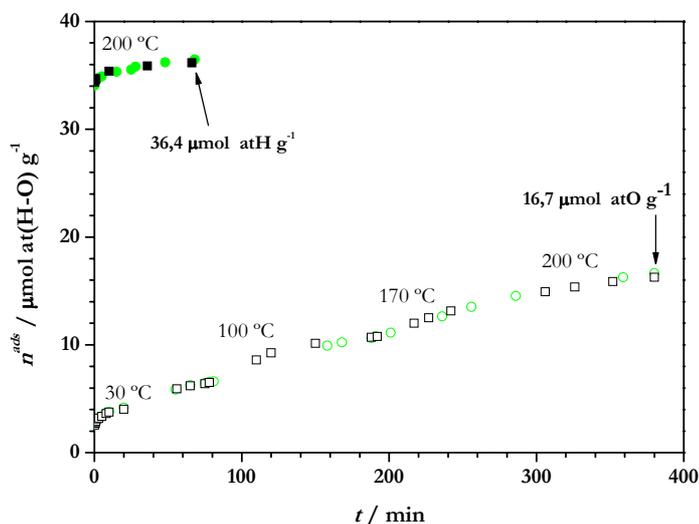


Figura 5.3. Cinéticas de adsorción de oxígeno y de valoración de este con hidrógeno tras varios pretratamientos en H_2 a 200 °C

Las cantidades de oxígeno e hidrógeno medidas en estos dos casos son iguales entre sí, aunque, ligeramente menores que las determinadas en las primeras cinéticas de la Figura 5.2. Esa diferencia es pequeña, y ya que la cantidad de hidrógeno consumida en las valoraciones sucesivas del oxígeno es igual tras el tratamiento reductor, se debe suponer que la muestra se encuentra en la misma situación inicial.

Esta diferencia puede deberse a varias causas. La primera, si durante el pretratamiento inicial se han eliminado especies superficiales que ya no se reproducen, supondría un aumento en el consumo de hidrógeno inicial con respecto a los pretratamientos siguientes. Ya se ha hablado en la Memoria sobre la presencia de iones cloruros y su eliminación por reacción con hidrógeno por formación de HCl .⁵ Dentro de esta posibilidad, también puede especularse con la presencia de especies más oxidadas de Au, que no vuelven a producirse en el transcurso de los experimentos (se ha calcinado a 350 °C). La segunda causa sería considerar que la valoración con hidrógeno del oxígeno adsorbido a 200 °C no ha sido completa a esta temperatura. Puesto que ésta no se sobrepasó en el transcurso de los experimentos, permanecerían sin intervenir a lo largo del tiempo.

5.1.3. Interacción con monóxido de carbono

Para obtener una idea general acerca de la interacción establecida entre el catalizador y la molécula de CO, se llevaron a cabo experimentos que incluyeron, además de la adsorción de CO, valoraciones con oxígeno y posteriores de éste con hidrógeno.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

En la Figura 5.4 se muestran cinéticas de adsorción de CO, O e H medidas de forma sucesiva en AA5DPN, a la temperatura señalada y en el orden que se exponen. El consumo de CO observado a 28 °C indica un proceso de adsorción débil, dependiente de la presión de CO. La experiencia del grupo en medidas de CO en alúmina,⁴ indica que el consumo de CO observado corresponde principalmente a la adsorción en ésta. El aumento de la temperatura a 100 °C supone una disminución del consumo, debido al desplazamiento del equilibrio a la desorción. A 200 °C existe un ligero aumento del consumo, probablemente debido a la formación de especies carbonatadas formadas por interacción entre CO y grupos hidroxilo de la alúmina.^{4,6-8}

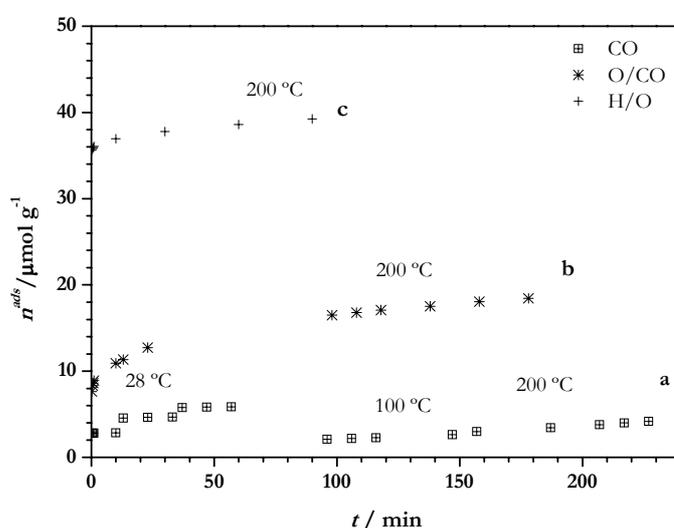


Figura 5.4. Cinéticas de adsorción en AA5DPN: a) CO a diferentes temperaturas, b) O₂ a 200 °C y c) H₂ a 200 °C

Tras la adsorción de CO a 200 °C y evacuación del sistema durante 30 minutos, se introdujo una dosis de oxígeno a esa temperatura. El consumo de oxígeno transcurridos 178 minutos fue de 18,7 μmol (atO) g⁻¹, similar al observado sobre la muestra “limpia” (Figura 5.2). Esto indica que todo el CO adsorbido inicialmente ha sido eliminado durante la desgasificación intermedia y que el oxígeno consumido ahora, corresponde únicamente al proceso de adsorción en el Au. La introducción de hidrógeno a continuación supone la valoración del oxígeno preadsorbido, como se había observado anteriormente (Figuras 5.2 y 5.3).

Las observaciones más importantes obtenidas a partir de estos resultados iniciales se resumen en los siguientes puntos:

- ✓ El consumo de hidrógeno observado a partir de las cinéticas procede tanto de un proceso de adsorción como de un proceso de reducción de especies superficiales O-Au, lo que probablemente se encuentre relacionado con la presencia de nanopartículas de Au.
- ✓ La adsorción de oxígeno es un proceso activado, como se demuestra por el aumento de la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura.
- ✓ La valoración del oxígeno adsorbido mediante hidrógeno supone la existencia de reacción, lo que ha de ser tenido en cuenta a la hora de analizar el comportamiento en la reacción PROX.
- ✓ La adsorción de CO es un proceso débil, dependiente de la presión. En las condiciones en las que se midieron las cinéticas, no se pudo discriminar las cantidades adsorbidas por la alúmina y el Au.
- ✓ La similitud en las cantidades de oxígeno adsorbido tras sucesivos pretratamientos en hidrógeno, pone de manifiesto la reproducibilidad de las medidas. También valida el empleo del pretratamiento reductor como adecuado para la obtención de las muestras en las mismas condiciones iniciales.

5.2. Catalizador AA5DPN y soporte γ -Al₂O₃

Tras los resultados presentados en la Sección 5.1, se planteó un estudio más amplio de los sistemas H₂, O₂, CO en γ -Al₂O₃ y AA5DPN. Además del estudio volumétrico y microcalorimétrico, se empleó la espectroscopía infrarroja de transmisión (FTIR) y de reflectancia difusa (DRIFTS), con el fin de obtener información de las interacciones a nivel molecular. Las condiciones de estos experimentos se irán explicando previamente a la exposición de los resultados.

5.2.1. Adsorción de hidrógeno

5.2.1.1. Adsorción a 200 °C

La Figura 5.5 muestra las isothermas de adsorción y de readsorción de hidrógeno a 200 °C en γ -Al₂O₃ y AA5DPN. El tiempo de vacío entre ambas isothermas fue de 30 minutos a esa misma temperatura. A partir de la diferencia entre ambas se obtuvo la cantidad de hidrógeno adsorbida irreversiblemente.

El soporte presenta isothermas lineales, que dependen claramente de la presión, lo que indica la existencia de adsorción débil. De hecho, las isothermas de adsorción y readsorción son coincidentes. La cantidad de hidrógeno adsorbida a esta temperatura es muy pequeña ($nH^{\text{ads}}=0,5 \mu\text{mol atH g}^{-1}$ a $p_c=22,3 \text{ kPa}$). Se ha expresado esta cantidad en $\mu\text{mol atH g}^{-1}$ por comparación con el catalizador, aunque en realidad, la adsorción de hidrógeno en alúmina es adsorción molecular.

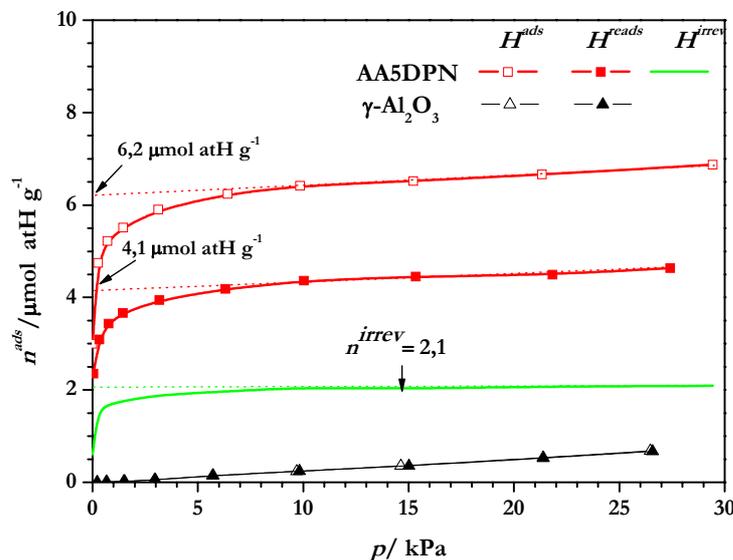


Figura 5.5. Isotermas de adsorción y readsorción de H₂ a 200 °C en γ -Al₂O₃ y AA5DPN

Las isotermas obtenidas en el catalizador tienen una forma completamente diferente. Hay un tramo inicial, casi vertical, con presiones de equilibrio muy bajas, seguido de un amplio codo y un largo tramo final, prácticamente lineal. Esto indica la existencia de una cantidad de hidrógeno adsorbida fuertemente, que va seguida de una adsorción débil. De hecho, los tramos finales de las isotermas de adsorción y readsorción son paralelos entre sí a la isoterma de adsorción en el soporte. Eso permite obtener las cantidades adsorbidas de hidrógeno en el Au, reversible e irreversiblemente, bien por diferencia, bien extrapolando la parte lineal final a presión cero (indicado en la Figura 5.5). Puesto que la alúmina sólo adsorbe 0,5 $\mu\text{mol atH g}^{-1}$, los resultados que se acaban de presentar demuestran que se trata de adsorción de hidrógeno en las nanopartículas de Au. Esto está en contradicción con lo que varios autores han afirmado.^{9,10}

Las cantidades adsorbidas de hidrógeno, tanto la total como la irreversible, 6,2 y 2,1 $\mu\text{mol atH g}^{-1}$, son muy pequeñas, comparadas con la cantidad total de Au en el catalizador (2,6% = 131,9 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$). Esta pequeña cantidad adsorbida se debe a la relación existente entre tamaño de partícula de Au y capacidad de adsorción. La distribución de tamaños calculada por TEM (Cap.4, sección 4.6.2) es muy ancha, con tamaños en el intervalo 1-9 nm. De todo el Au presente en AA5DPN (131,9 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$) sólo 29,8 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$ posee tamaño ≤ 5 nm. Bus y col.¹¹ llevaron a cabo un estudio de adsorción de hidrógeno en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃ empleando XANES, en el que concluyen, que la adsorción de hidrógeno en el Au es disociativa y se encuentra limitada a los átomos de bordes y esquinas. Estos átomos son más abundantes en partículas muy pequeñas, entre 1 y 3 nm, por lo que, es posible, que la cantidad de Au de estas características en AA5DPN sea aún menor de 29,8 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$.

g^{-1} . Considerando la cantidad de hidrógeno total adsorbida a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por el Au (obtenida por extrapolación en el eje y), y el Au superficial de tamaño $\leq 5\text{ nm}$, la relación $\text{H}/\text{Au}^{\text{sf}}=6,2/29,8=0,21$. Este valor es próximo a los valores que estos autores encuentran entre 25 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ en catalizadores de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por DP. Indica que la adsorción de H en Au ocurre solamente en sitios muy energéticos, vértices y defectos.

5.2.1.2. Adsorción a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en función del tiempo de desgasificación

Con el propósito de conocer la influencia del tiempo de la desgasificación en la cantidad de hidrógeno remanente en el catalizador, se realizó una serie de experimentos en los que se varió dicho tiempo. Los resultados presentados en la Figura 5.6 corresponden a las isotermas de readsorción obtenidas tras 2, 30, 90, y 300 minutos de vacío a $200\text{ }^\circ\text{C}$, junto con la isoterma inicial obtenida después de someter a la misma a 13 horas de desgasificación (pretratamiento estándar); las cantidades readsorbidas e irreversibles se resumen en la Tabla 5.1.

A medida que aumenta el tiempo de desgasificación, mayor es la cantidad de hidrógeno que se readsorbe a continuación. A los 300 minutos aún queda hidrógeno en la superficie, lo que indica cierta fortaleza de la interacción H-superficie.

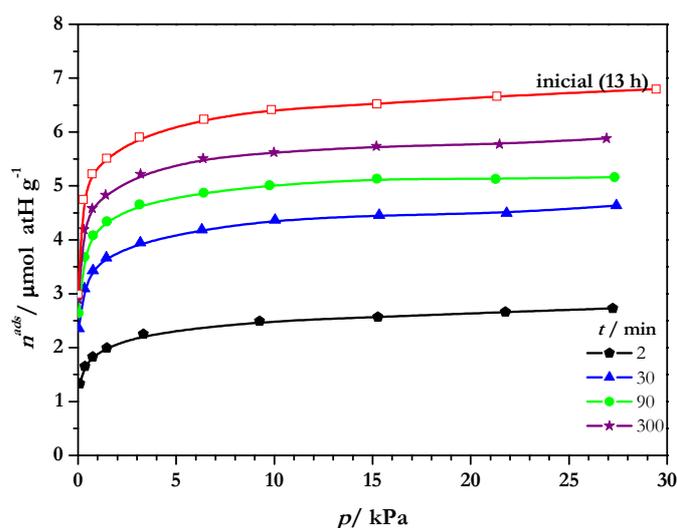


Tabla 5.1: Hidrógeno readsorbido ($n\text{H}^{\text{reads}}$) e irreversible ($n\text{H}^{\text{irrev}}$) a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en función del tiempo de desgasificación ($p_c=22,3\text{ kPa}$)

t / min	$n\text{H}^{\text{reads}} / \mu\text{mol atH g}^{-1}$	$n\text{H}^{\text{irrev}} / \mu\text{mol atH g}^{-1}$
2	2,7	4,0
30	4,6	2,1
90	5,2	1,5
300	5,9	0,8
740 (13 h)	6,7	0,0

Figura 5.6. Isotermas de readsorción de H_2 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en AA5DPN, a diferentes tiempos de desgasificación

5.2.1.3. Adsorción en función de la temperatura

Con el objetivo de estudiar la influencia de la temperatura en la adsorción, se midió una isoterma de hidrógeno a 25 °C. En la Figura 5.7 se muestra la comparación de las isothermas volumétricas y calorimétricas medidas a 25 y 200 °C.

Las dos isothermas coinciden en su parte inicial, hasta el comienzo del codo. Medidas de adsorción de hidrógeno en alúmina⁴ mostraron adsorción débil y disminución de la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura (desde -77,5 a 400 °C). Estos valores son menores que los de la parte inicial de las isothermas de la Figura 5.7.a, unos 4,5 $\mu\text{mol atH g}^{-1}$, lo que se debe relacionar con la presencia de las nanopartículas de Au.

A partir del inicio del codo ($\approx 1,1$ kPa), la cantidad adsorbida de hidrógeno aumenta más rápidamente con la presión a 25 que a 200 °C. Este hecho, junto con la mayor cantidad adsorbida irreversiblemente a 25 °C (Figura 5.7.a), justifica su adscripción a la adsorción en el soporte. En cualquier caso, el valor de la adsorción de hidrógeno irreversible a 200 °C indica un enlace fuerte H-Au, como se vio en los experimentos de la Figura 5.6.

El hecho de que la adsorción a baja presión coincida a las dos temperaturas, 25 y 200 °C, sin que aparezca el efecto de la temperatura en el equilibrio de adsorción, obliga a pensar que tienen lugar procesos distintos de adsorción de hidrógeno en Au a esas dos temperaturas.

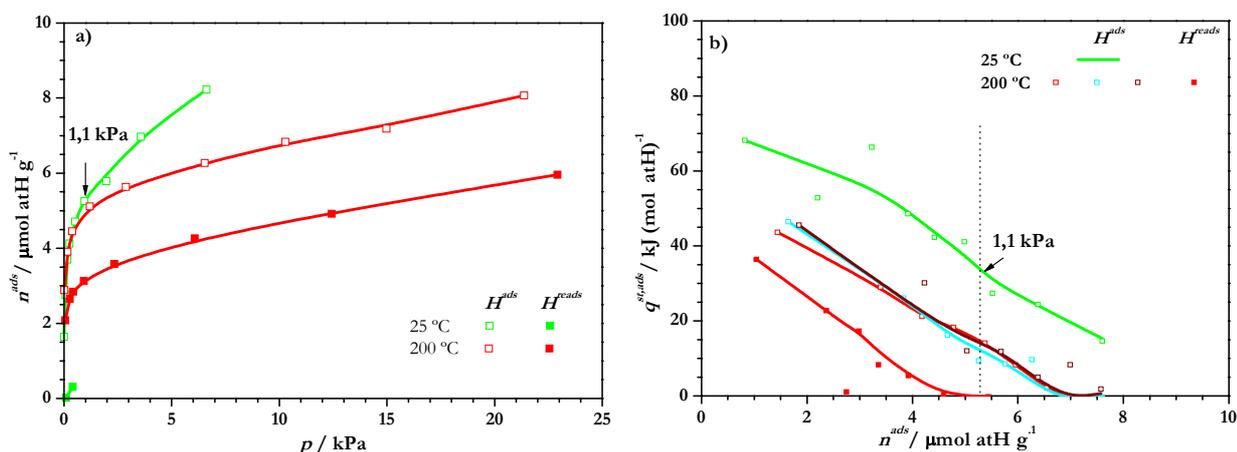
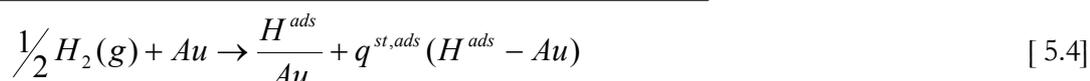


Figura 5.7. Isothermas de H₂ medidas a 25 y 200 °C en AA5DPN: a) volumétricas y b) calorimétricas

Las isothermas calorimétricas de la Figura 5.7.b muestran una superficie heterogénea, con centros superficiales de diferente energía de adsorción. La interacción establecida entre el hidrógeno y el catalizador es mayor y más fuerte a 25 °C, con un intervalo de calores de adsorción que va desde 70

a 15 kJ/mol atH. No es posible explicar este hecho, calor de adsorción a 25 °C mayor que a 200 °C, considerando la existencia de un mismo proceso de adsorción a las dos temperaturas. A 200 °C el equilibrio estaría desplazado a la desorción, y a esa temperatura, en la superficie del Au, sólo quedarían las especies H-Au más energéticas. Y no es así. Con este hecho anómalo se corresponde el observado en la Figura 5.7.a, de igual cantidad adsorbida a bajas presiones a las dos temperaturas. Los resultados calorimétricos confirman lo apuntado allí: debe tratarse de dos procesos distintos.

Se ha obtenido un valor de 250 kJ/mol atH para la energía del enlace H-Au formado mediante cálculos DFT¹² en catalizadores de Au/SiO₂. Considerando la adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno (431 kJ/mol)¹³, se escriben las siguientes reacciones elementales:



De las expresiones anteriores se obtiene que

$$q^{st,ads} = E(H - Au) - \frac{1}{2}D_{(H-H)} \quad [5.5]$$

siendo $q^{st,ads}$, el valor del calor diferencial medido en la isoterma calorimétrica, $E(H-Au)$ la energía de enlace H-Au y $D_{(H-H)}$ la energía de disociación de la molécula de H₂. Sustituyendo los valores mencionados, con los criterios de signos empleados en calorimetría (>0 exotérmico, <0 endotérmico), se obtiene un valor de $q^{st,ads} = 250 - 215 = 35$ kJ/mol atH que es muy aproximado al valor inicial obtenido en la isoterma a 200 °C. Esto confirma que se trata de un proceso de adsorción disociativo a esta temperatura. Para la temperatura más baja, 25 °C, podría especularse con algún tipo de adsorción molecular del H₂, aunque debería ser una especie H₂-Au con una elevada energía de enlace (de aproximadamente 112 kJ/mol H₂). Puesto que no existen valores tan elevados para una adsorción molecular en la bibliografía, esta suposición es improbable. En el análisis de todas las isotermas del estudio de los catalizadores se ha considerado despreciable el efecto del soporte, debido a las pequeñas cantidades y calores muy bajos medidos para el proceso y debido a las bajas presiones a las que se llegó en las medidas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la presencia de Au y la interfase Au-soporte podría producir otro proceso a 200 °C, que junto al de disociación de hidrógeno y la adsorción de éste sobre el Au supusiera un calor de adsorción medido algo más bajo, lo que explicaría un calor más elevado a 25 °C.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

El desplazamiento de las isotermas de readsorción, volumétrica y calorimétrica a 200 °C (Figura 5.7), hasta hacerlas coincidir con las de adsorción, da un valor de 2,1 $\mu\text{mol atH g}^{-1}$ como adsorción irreversible. Coincide con el obtenido en los experimentos de readsorción de la Figura 5.6 y Tabla 5.1 para un mismo tiempo de desgasificación de 30 minutos. Cabe la posibilidad de que se trate de “spillover” desde el Au hasta el soporte.¹⁴ Sin embargo, la reproducibilidad de los resultados al desgasificar, y su dependencia del tiempo de desgasificación, apuntan a que es realmente hidrógeno adsorbido irreversiblemente en el Au (estaría difícil de explicar cuando vemos que se valora con oxígeno).

Estos resultados muestran que la interacción del hidrógeno con el catalizador sigue un perfil de energética heterogénea a lo largo de la superficie del Au. La pequeña cantidad de hidrógeno adsorbido de forma irreversible se asigna a la presencia de nanopartículas de Au. Esta cantidad no sólo depende de la temperatura sino también de las condiciones de evacuación. Esto ha de ser tenido en cuenta a la hora de discutir los resultados obtenidos a partir de las medidas de actividad catalítica en las reacciones NOPROX y PROX.

5.2.1.4. Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR)

Con la finalidad de obtener mayor información a nivel molecular del proceso de adsorción de hidrógeno, se llevaron a cabo medidas por espectroscopía FTIR sobre γ -Al₂O₃ y el catalizador AA5DPN. Previamente a la exposición de los resultados se indicarán las condiciones experimentales de las medidas.

a) Estudio del pretratamiento inicial en diferentes condiciones

La Figura 5.8 muestra dos regiones de los espectros FTIR (4000-2400 y 1900-1100 cm^{-1}) obtenidos después de pretratamiento en 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ de flujo de H₂ en diferentes condiciones experimentales (A, B y C) para γ -Al₂O₃ y AA5DPN. Estas condiciones son:

- A. H₂ a 200 °C (1h), enfriamiento en flujo de H₂ y evacuación a 25 °C (5 min)
- B. H₂ a 200 °C (1h), evacuación a 200 °C (1 h)
- C. H₂ a 25 °C (1h) y evacuación a 25 °C (5 min)

En el caso de la γ -Al₂O₃, el espectro obtenido después de la introducción de H₂ a 200 °C (1h) y evacuación 5 min a 25 °C (espectro A, Figura 5.8.a), presenta bandas a 3728, 3675 y 3579 cm^{-1} asignadas a grupos OH terminales (t-OH), grupos OH puente (b-OH) y a la vibración del enlace H-OH de moléculas de agua, respectivamente.⁶ Esta última también produce una fuerte banda a 1652

cm^{-1} , correspondiente a la flexión $\delta(\text{H-OH})$. La presencia de especies carbonatadas se pone de manifiesto por la existencia de diferentes bandas. Las bandas a 1594, 1460 y 1394-1375 cm^{-1} corresponden a $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ y a $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3^{2-})$ de carbonatos bidentados y $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ de carbonatos monodentados¹⁵, respectivamente; a 1440 y 1231 cm^{-1} se aprecian las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ correspondientes a bicarbonatos. La presencia de todas estas bandas procede del contenido de especies carbonato y de agua iniciales en la alúmina, que a 200 °C no se han eliminado por completo. Cuando la temperatura de evacuación es de 200 °C (espectro B), la intensidad de las bandas en ambas regiones del espectro es, en general, menor. La banda a 1652 cm^{-1} , apenas se observa. Tanto la banda a 3579 como a 1652 cm^{-1} , son características de H_2O adsorbida molecularmente. Es claro que la evacuación a 25 °C apenas elimina agua/grupos hidroxilo y carbonatos iniciales de la superficie.

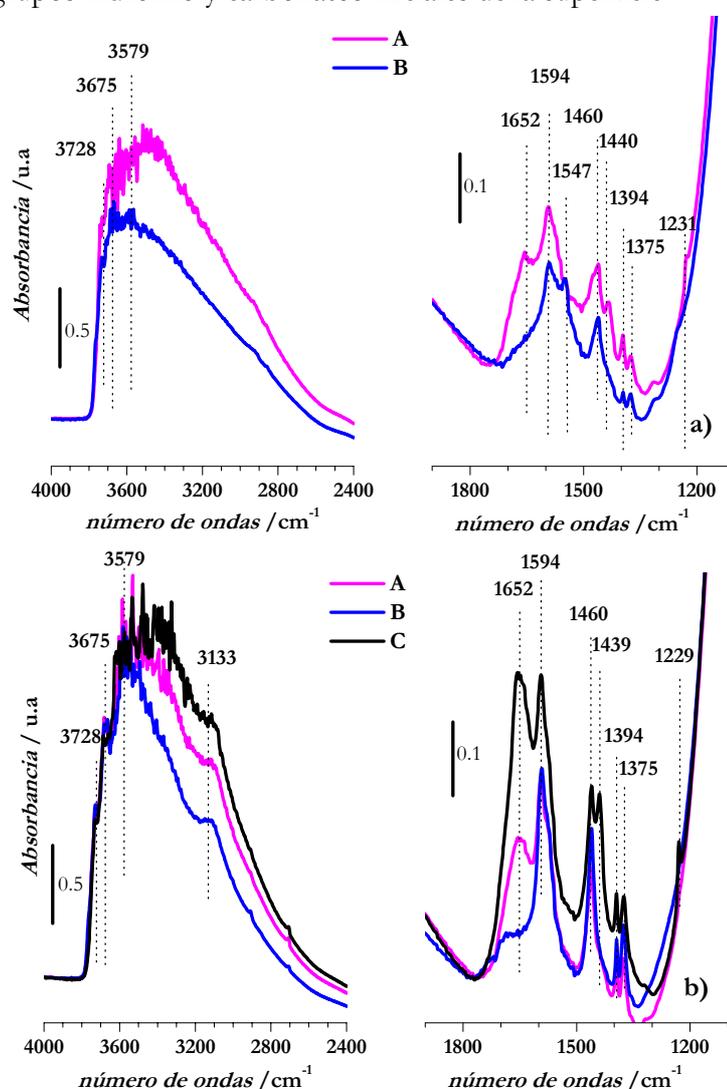


Figura 5.8. Espectros FTIR tras tratamiento en $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de H_2 en condiciones A, B y C: a) alúmina y b) AA5DPN

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

El catalizador AA5DPN presenta el mismo espectro que el soporte en la región 1100 a 1900 cm⁻¹, si se compara A y B, con posible presencia de formiatos y más cantidad de bicarbonatos. La formación de ambas especies podría estar favorecida por la presencia de Au como suministrador de H. Sin embargo, se observa variación de las bandas de los grupos OH, no observada en los espectros de la alúmina. Las bandas a 3728 y 3675 cm⁻¹ asignadas a grupos OH terminales, disminuyen su intensidad según el orden C>A>B y se produce el aumento de la banda ancha situada por debajo de 3580 cm⁻¹. Este comportamiento se relaciona con la reposición de grupos OH de la superficie de la alúmina, eliminándose los pocos grupos OH que se encontraban libres.⁷ Por otro lado, la presencia de una banda a 3133 cm⁻¹, ausente en los espectros de la γ -Al₂O₃, supone una diferencia. En la bibliografía se describe una banda a 3222 cm⁻¹ en catalizadores de Au soportados sobre fibras de alúmina, con defectos en la estructura de la alúmina¹⁶ que aparecen por insaturación de determinados cationes Al³⁺. Boccuzzi y colaboradores¹⁷ encuentran una banda a 3300 cm⁻¹ al estudiar la interacción de H₂ a temperatura ambiente en catalizadores de Au/TiO₂ oxidados, que asignan a especies Au-OH formadas por la disociación de H₂ en el Au y reacción de éstos con oxígeno adsorbido. Otros autores adscriben la banda a 3250 cm⁻¹ a especies OH / OOH enlazadas a las partículas de Au o en su periferia.¹⁸ Por tanto, el hecho de que la banda a 3133 cm⁻¹ no aparezca en los espectros de la alúmina hace pensar que su presencia se debe a las partículas de Au de tamaño pequeño que se encuentran formando especies Au-OH.

Como se mencionó antes, una temperatura de evacuación más baja supone que permanezcan más especies OH en la superficie. El tratamiento C, el más suave de los tres, hace mayor este efecto, como se aprecia en una mayor intensidad de las bandas a números de onda menores de 3570 y la banda a 1652 cm⁻¹. También se aprecia una mayor intensidad de los carbonatos y bicarbonatos. Esto se debe a la baja temperatura empleada en el tratamiento (25 °C), que elimina menor cantidad de especies OH, H₂O, carbonatos y bicarbonatos de entre las que se encontraban inicialmente en la superficie.¹⁹

b) *Estudio del intercambio H/D*

Para obtener más información sobre las interacciones entre el hidrógeno y la superficie, se llevó a cabo el estudio del intercambio H/D sobre la γ -Al₂O₃ y AA5DPN. En la Figura 5.9 se muestra la región del espectro de 4000 a 1800 cm⁻¹, correspondiente a los grupos OH y OD. Estos espectros se obtuvieron tras la introducción de una dosis de D₂ diluido al 5% en N₂. Se estudió su evolución en función de la temperatura sobre la alúmina y del tiempo en AA5DPN.

En el caso de la alúmina, la introducción de D₂ a 25 y a 150 °C durante 1 hora no produjo ninguna modificación del espectro. Se necesita subir hasta 200 °C para observar la disminución de la intensidad de las bandas centradas a 3728, 3673, 3610 y 3528 cm⁻¹ (t-OH, b-OH, HO-CO y H-OH), en beneficio de la aparición de otras a 2750, 2713 y 2644 cm⁻¹ (t-OD, b-OD y DO-CO).²⁰ Esto indica que el soporte no es capaz de intercambiar grupos OH por OD hasta 200 °C, o lo que es lo mismo,

disociar la molécula de D_2 para intercambiarla con los átomos de hidrógeno de los grupos OH existentes. La situación con AA5DPN es muy diferente. Trascurridos 40 minutos desde la introducción de D_2 a temperatura ambiente, se observa el intercambio H/D por la disminución de las bandas OH y el aumento de las de OD, lo que se favorece fuertemente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.9.b). La presencia del Au cataliza la disociación del D_2 , lo que hace que el proceso de intercambio trascurra por un mecanismo con menor energía de activación, haciéndolo posible, incluso a temperaturas tan bajas como $25\text{ }^\circ\text{C}$. Hay que añadir que la aparición de las bandas OD con un cierto retraso, puede deberse a la dificultad de difusión del D_2 hasta la muestra en la atmósfera de N_2 en la que está disuelto.

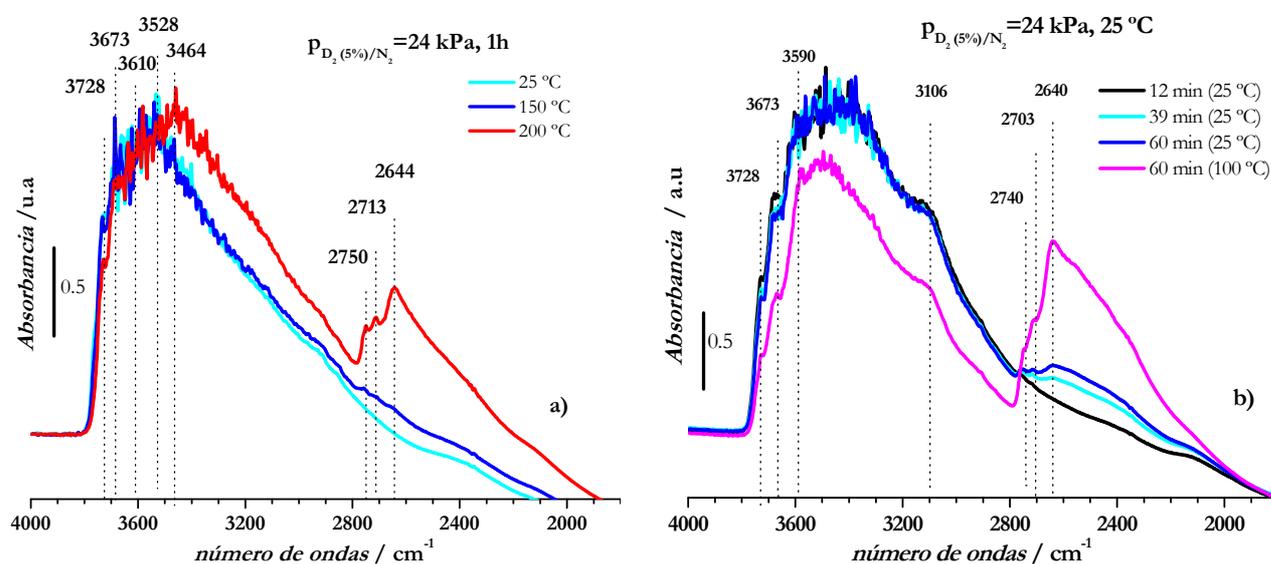


Figura 5.9. Evolución de las bandas OH/OD en: a) alúmina (con la temperatura) y b) AA5DPN (con el tiempo y a $100\text{ }^\circ\text{C}$)

El intercambio de los grupos OH y OD se hace también evidente al observar la región de los carbonatos. En la Figura 5.10 se aprecia la disminución de la intensidad de las bandas iniciales, a 1654 , 1440 y 1228 cm^{-1} . La banda a 1654 cm^{-1} corresponde tanto a la flexión $\delta(\text{H-OH})$ como a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ de bicarbonatos. La disminución de esta va acompañada de la formación de agua deuterada, como se observa en el ensanchamiento de la banda situada a 2640 cm^{-1} . Se ha descrito que especies carbonato pueden descomponerse en presencia de humedad,²¹ lo que justificaría la disminución de las bandas de bicarbonatos a 1440 y 1228 cm^{-1} .

Estos resultados ponen de manifiesto el intercambio entre átomos de hidrógeno y de deuterio en la superficie de la alúmina, catalizado por la presencia del Au. Éste ha de ser capaz de disociar a la molécula de deuterio en sus átomos. Los calores de adsorción de hidrógeno obtenidos sobre este

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

catalizador son bajos, y suponiendo que son similares a los del deuterio, permite el “spillover” de los átomos de deuterio y el intercambio con los de hidrógeno de los grupos OH de la alúmina.

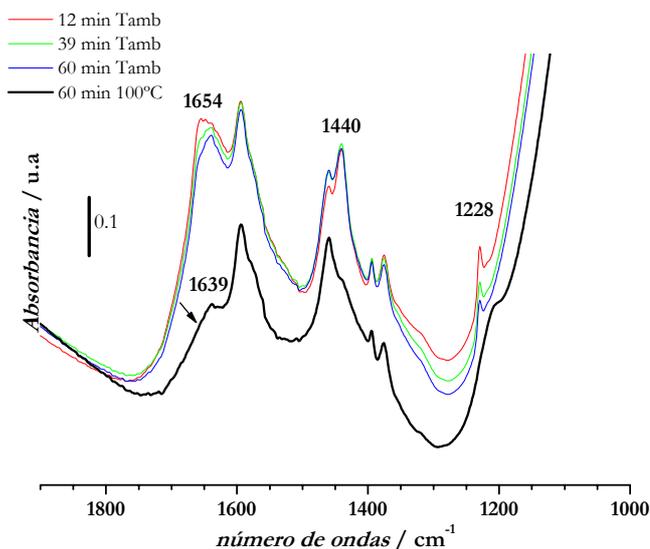


Fig.5.10. Región 1900-1000 cm⁻¹ obtenida durante el intercambio H/D en AA5DPN

Las conclusiones principales obtenidas a partir del estudio de la adsorción de hidrógeno sobre AA5DPN se resumen en los siguientes puntos:

- ✓ Las medidas volumétricas y calorimétricas confirman la adsorción de hidrógeno sobre AA5DPN. Aunque se produce en baja cantidad, hay un pequeño porcentaje que es irreversible a bajas temperaturas.
- ✓ Los resultados volumétricos y calorimétricos llevan a proponer la existencia de procesos diferentes en función de la temperatura. Tanto a 25 como a 200 °C, la adsorción de hidrógeno es disociativa (como se observa en los experimentos de intercambio H/D medidos con espectroscopía IR).
- ✓ La presencia del soporte y la interfase Au-alúmina marca diferencias en función de la temperatura.
- ✓ El consumo de hidrógeno observado durante los pretratamientos a 200 °C se adscribe a la reducción del Au y a la hidratación de la superficie de la alúmina. Debido al primer proceso se forma agua. La cantidad de ésta, adsorbida sobre el catalizador, depende de la temperatura y de las condiciones de desgasificación. En función de estos resultados se seleccionó un pretratamiento adecuado con el fin de dejar a las muestras, antes de cada medida, en la misma situación inicial.

- ✓ El intercambio H/D a 25 °C observado en los espectros FTIR del catalizador indica, además de la activación de la molécula de D_2 por las partículas de Au, la reactividad de los grupos OH de la alúmina a temperaturas tan bajas como 25 °C.

5.2.2. Adsorción de oxígeno

5.2.2.1. Adsorción en función de la temperatura

La mayoría de los estudios publicados acerca de la adsorción de oxígeno en catalizadores de Au soportado no ofrecen resultados demasiado concluyentes.²² Se debe principalmente al hecho de que el proceso es activado y depende, por tanto, de la temperatura. Por ello, para intentar aclarar este aspecto, se consideró interesante el estudio de las interacciones O-Au a diferentes temperaturas.

La Figura 5.11 muestra las isotermas volumétricas medidas a 200 °C en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a diferentes temperaturas en AA5DPN. De la misma manera que ocurría con la adsorción de hidrógeno, la cantidad correspondiente al soporte es muy pequeña a esta temperatura.⁴ La Tabla 5.2 resume las cantidades adsorbidas a las diferentes temperaturas, para una presión de 0,52 kPa.

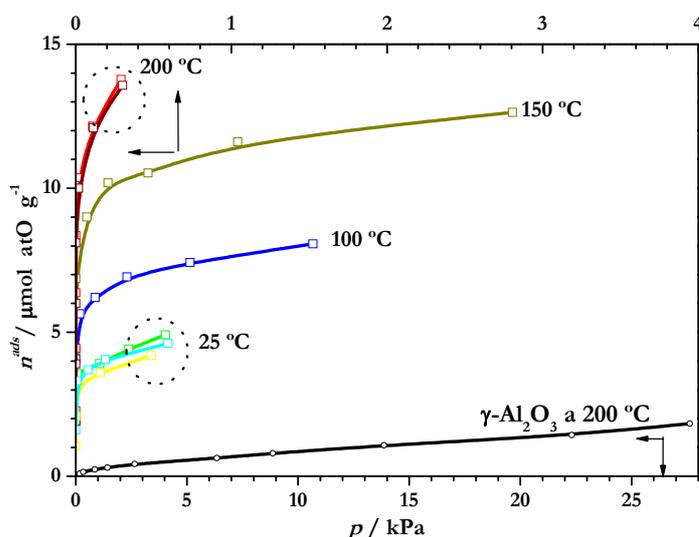


Tabla 5.2. Oxígeno adsorbido en AA5DPN a diferentes temperaturas ($p_e=0,52$ kPa)

T / °C	$n\text{O}^{\text{ads}} / \mu\text{mol atO g}^{-1}$
25	4,9
100	7,2
150	10,7
200	14,8 ¹
	0,2*

* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

¹obtenido por extrapolación

Figura 5.11. Isotermas de adsorción de O_2 a 25, 100, 150 y 200 °C en AA5DPN junto a la isoterma a 200 °C obtenida en el soporte

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

A medida que aumenta la temperatura, aumenta la cantidad adsorbida. Se trata por tanto, de un proceso activado, requiriendo de una energía de activación elevada para que se produzca. Estos resultados están de acuerdo con los presentados por Berndt y col.²³ que observaron adsorción activada entre 175 y 250 °C, obteniendo un máximo de cantidad adsorbida a 200 °C en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃. Kulkova y Levchenko también observaron que la quimisorción de oxígeno en catalizadores de Au aumentaba con la temperatura, en el intervalo de temperaturas 50-400 °C, siendo además, un proceso lento a la menor temperatura.²⁴ Este hecho se aprecia mejor en las isotermas calorimétricas (Figura 5.12). Hay un aumento en la extensión del “plateau”, que pasa a mostrar heterogeneidad superficial a medida que aumenta la temperatura. Los calores de adsorción también aumentan al aumentar la temperatura. Los valores iniciales suben de 164 kJ/mol atO a 25 °C hasta 215 kJ/mol atO a 200 °C, lo que indica la formación de enlaces O-Au más fuertes tras superar una energía de activación.

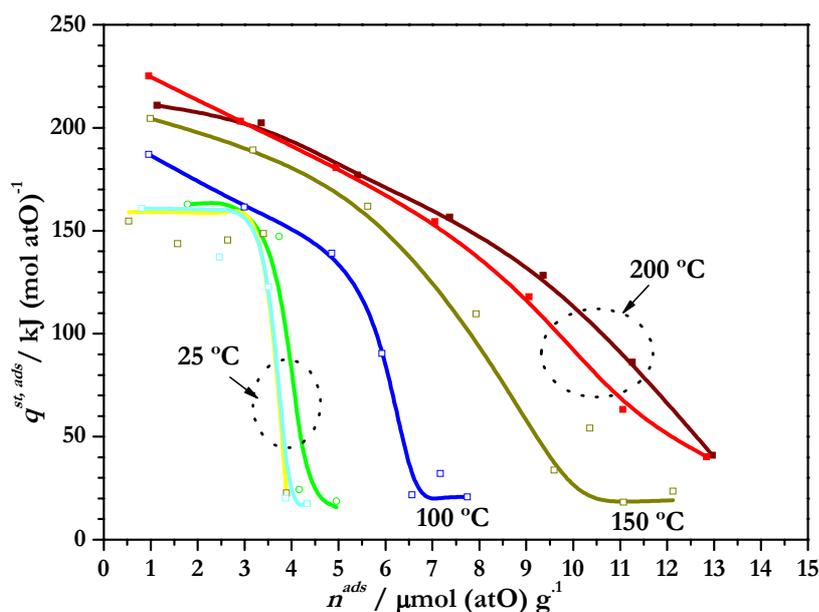


Figura 5.12: Isotermas calorimétricas de O₂ medidas a 25, 100, 150 y 200 °C en AA5DPN

Tras 30 minutos de desgasificación a la temperatura del experimento, no se observó pico de desorción y la cantidad de oxígeno que se readsorbió fue muy pequeña. Todo ello indica que la interacción entre O y la superficie del Au es muy fuerte e irreversible, incluso a 200 °C, de acuerdo con los calores diferenciales obtenidos. Berndt y col.²³ tampoco observaron desorción de oxígeno a temperaturas por debajo de 400 °C. Hay que señalar, que las presiones a las que se llegó en los experimentos son bajas, con lo que la participación del soporte es muy pequeña. El calor de adsorción

de oxígeno en la alúmina⁴ en el intervalo -10 a 42 °C es del orden de 15 kJ/mol O₂, muy pequeño si se compara con los 164 kJ/mol atO medidos a 25 °C en el catalizador.

La creencia generalizada que existía acerca de la incapacidad del Au para adsorber oxígeno se basa en la inestabilidad del óxido Au₂O₃ ($\Delta H_f = +19,3$ kJ mol⁻¹).²⁵ Sin embargo, la actividad de los catalizadores de Au, medida en diversas reacciones, indica claramente lo contrario. Este comportamiento inesperado se ha relacionado con la existencia de partículas de Au de tamaño nanométrico.²⁶ El número de átomos de Au de baja coordinación aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula^{27,28} y se ha visto que la adsorción de oxígeno depende del tamaño de las partículas de Au.²⁹

El análisis de los tamaños de partícula de AA5DPN obtenidos a partir de TEM, dio una distribución de tamaños ancha, en la que el número de partículas de tamaño ≤ 5 nm es muy pequeño y supone muy poca cantidad de átomos de Au superficiales (Cap.4, Tabla 4.10). Eso explica la pequeña cantidad máxima adsorbida de oxígeno a 200 °C (Tabla 5.2). Suponiendo que la cantidad de Au superficial es la calculada a partir de TEM, la relación O/Au^{sf} a 200 °C es 14,8/29,8= 0,5, o lo que es lo mismo, una relación Au:O=2. Esta estequiometría coincide con la obtenida a 200 °C por Fukushima³⁰ en catalizadores de Au/SiO₂, por Berndt²³ en Au/Al₂O₃ y por Lin³¹ en Au sobre TiO₂ y SiO₂.

Suponiendo que la adsorción de oxígeno es un proceso disociativo y que los átomos se adsorben en las partículas de Au, las ecuaciones elementales que describen el proceso global



son:



con lo que $q^{st,ads}$ se calcula como

$$q^{st,ads} = E(O-Au) - \frac{1}{2}D_{(O-O)} \quad [5.9]$$

donde $E(O-Au)$ es la energía implicada en el enlace O-Au, $D_{(O-O)}$ es la energía de disociación de la molécula O₂ y $q^{st,ads}$ es el calor de adsorción medido en el proceso. Sustituyendo en la expresión [5.9] el

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

valor inicial de $q^{st,ads}$ a 200 °C de 215 kJ/mol atO y $D_{(O-O)}=493$ kJ/mol O₂, se obtiene un valor de $E(O-Au) = 462$ kJ/mol atO. Barton y col¹² obtenían valores de entalpías de adsorción de 150 a 200 kJ/mol atO en catalizadores de Au/SiO₂ durante las tres primeras dosis de O₂ a 127 °C.

El hecho más importante a señalar en los resultados que se acaban de exponer, es la existencia y la estabilidad de especies O-Au producidas en un proceso activado a 200 °C. Estas, no se descomponen a dicha temperatura, ni bajo el efecto de vacío menor de 1 mPa. Como se ha comentado antes, los calores elevados obtenidos en las isothermas calorimétricas demuestran la existencia de una fuerte interacción entre el oxígeno y el catalizador.

5.2.2.2. Valoración del oxígeno preadsorbido con hidrógeno

La valoración con hidrógeno del oxígeno preadsorbido permite obtener información valiosa sobre la cantidad de oxígeno adsorbido y la energética del enlace O-Au, de forma indirecta. La experiencia anterior del grupo con otros sistemas adsorbato-catalizador así lo había demostrado. La utilidad es máxima cuando los experimentos se hacen a varias temperaturas.²³

Siguiendo esta premisa, se llevaron a cabo experimentos de valoración tras la preadsorción de oxígeno a 25, 150 y 200 °C (Figuras 5.11 y 12) y desgasificación durante 30 minutos a la misma temperatura. Para ello se introdujeron dosis sucesivas de hidrógeno a la misma temperatura a la que se preadsorbió el oxígeno. Los resultados se presentan como isothermas calorimétricas (Figura 5.13) y las cantidades consumidas se resumen en la Tabla 5.3. Se observa que todo el oxígeno es valorado y queda hidrógeno adsorbido en el Au, de acuerdo con la temperatura y la presión final del experimento (Figura 5.7).

Como se observa en la Figura 5.13, el aumento de la temperatura en las medidas, supone, no sólo un aumento de los calores iniciales, sino también de la cantidad de hidrógeno empleada en la valoración del oxígeno. Esta evolución está de acuerdo con los resultados de adsorción de oxígeno, donde se observaba un aumento de la cantidad adsorbida con la temperatura (Tabla 5.3). El calor inicial en la adsorción de oxígeno (Figura 5.12) a 25, 150 y 200 °C es de 164, 205 y 215 kJ/mol atO, respectivamente. La valoración de este oxígeno adsorbido produce calores de 96, 120 y 127 kJ/mol atH en el mismo orden de temperaturas ya mencionado antes. Los calores diferenciales de valoración son menores que los de adsorción, ya que durante la valoración se incluye la formación de agua por la reacción entre el oxígeno preadsorbido y el hidrógeno introducido y la adsorción de ésta en el soporte, lo que hace disminuir su valor.^{32,33}

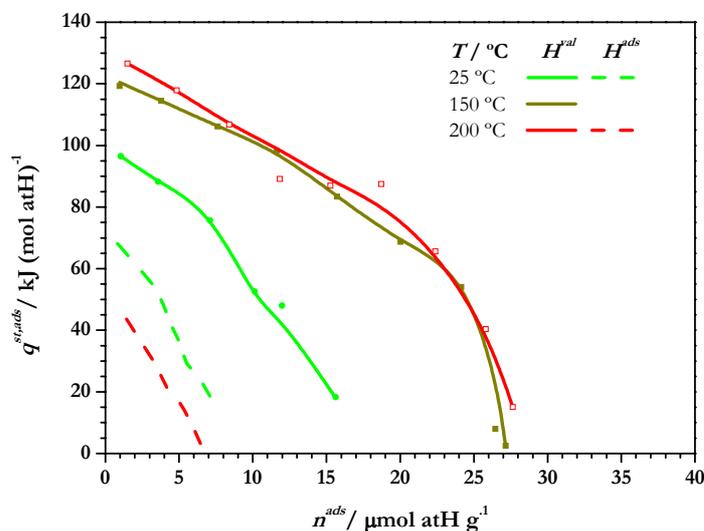
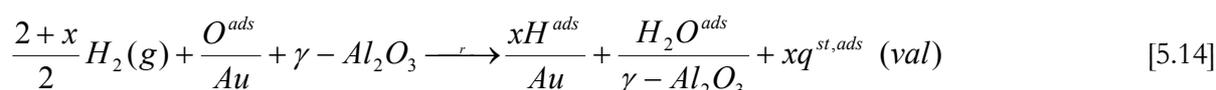
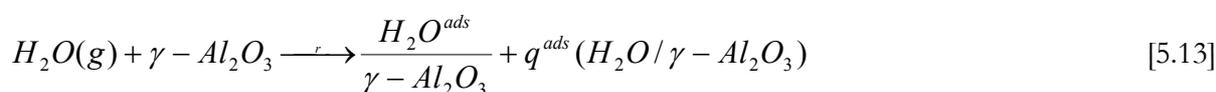
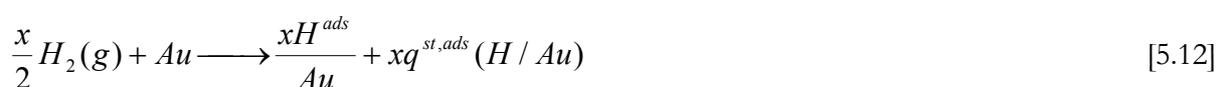


Tabla 5.3. Cantidades de $n\text{O}^{\text{ads}}$ y de $n\text{H}^{\text{val}}$ total empleado en la valoración a diferentes temperaturas

T / °C	$n\text{O}^{\text{ads}} / \mu\text{mol atO g}^{-1}$	p / kPa	$n\text{H}^{\text{val}} / \mu\text{mol atH g}^{-1}$
25	5,8	5,5	18,4
150	12,2	2,8	27,4
200	13,6	0,3	31,9

Figura 5.13. Isothermas calorimétricas de valoración con hidrógeno de O^{ads} a 25, 150 y 200 °C en AA5DPN

El perfil de las isothermas es similar al obtenido para la adsorción de hidrógeno, aunque con calores y cantidades adsorbidas mayores. Las reacciones individuales que definen la reacción global de valoración [5.1] son



donde el calor diferencial medido, es la suma de los calores de las reacciones individuales.

El balance energético de todos los procesos elementales viene expresado por [5.14]. Conociendo los distintos sumandos puede calcularse uno desconocido en caso de ser de interés como

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

se hizo en Tesis doctorales del grupo de investigación.^{32,33} En todos los casos, la cantidad de hidrógeno consumida es mayor que la relación O/H=1/2. Esto se debe a que cuando el oxígeno adsorbido en el Au ha sido valorado, el agua pasa al soporte. Al quedar libres los centros que ocupaba el O en el Au, se adsorberá hidrógeno con la estequiometría que corresponda.

El hecho de que a 25 °C el calor inicial medido sea de 96 kJ/mol atH, 25 kJ/mol atH menor del obtenido a 150 y 200 °C indica especies de diferente naturaleza energética. Puesto que el calor medido es una mezcla de los diferentes procesos que se están dando, cabría la posibilidad de pensar que a 25 °C la especie formada no se tratara de H₂O sino de un compuesto intermedio del tipo H \cdots OH, que debido al menor calor obtenido sería más reactivo.³⁴ Esto supondría una fuente extra de oxígeno activo para la reacción PROX, ya que se produce a temperaturas tan bajas como la ambiente, como se verá más adelante.

5.2.2.3. Adsorción de oxígeno con hidrógeno preadsorbido

En el proceso PROX intervienen como reactantes H₂, O₂ y CO. Se trata de oxidar el CO y evitar el consumo del hidrógeno presente. Esto va a depender de la selectividad del catalizador empleado. Para un 100% de selectividad, el catalizador PROX oxidaría únicamente el CO a bajas temperaturas. En la bibliografía, se habla de que la presencia de hidrógeno en la mezcla, produce mejoras en la oxidación de CO.³⁵⁻³⁷ Nuestros propios resultados catalíticos, que se presentarán más adelante, van en la misma dirección: la presencia de hidrógeno en la mezcla CO+O₂ (PROX) lleva a conversiones de CO cercanas al 100% a temperaturas bajas y con relativamente poco consumo de hidrógeno (proceso indeseado). Por todo ello, se consideró interesante el estudio de la presencia de hidrógeno en la adsorción de reactantes.

En esta sección se estudiará la adsorción de oxígeno cuando ha quedado hidrógeno en la superficie. A fin de saturar la superficie del catalizador con la mayor cantidad de hidrógeno, se seleccionó la adsorción de hidrógeno a 200 °C, 4 h, (Tabla 5.1), se disminuyó la temperatura hasta 25 °C en presencia de hidrógeno y se desgasificó a esta temperatura durante 2 minutos. A continuación se realizó una cinética de adsorción de oxígeno a temperaturas crecientes.

La Figura 5.14 muestra estos resultados junto a los de una cinética “normal”, tras vacío a 200 °C durante 13 h, y las correspondientes valoraciones con hidrógeno a 200 °C, del oxígeno preadsorbido. La curva de la cinética de oxígeno cuando hay hidrógeno remanente transcurre por encima de la cinética de oxígeno “normal”, en todo el intervalo de temperaturas. Las cantidades máximas consumidas de oxígeno, a 200 °C, son de 19,4 y 16,7 $\mu\text{mol atO g}^{-1}$ respectivamente.

Estos resultados ponen de manifiesto que el hidrógeno remanente en la superficie del Au interacciona fácilmente con el oxígeno. La pregunta es si se trata de la valoración con oxígeno del

hidrógeno irreversible preadsorbido o de la formación de especies H-O-Au que aumentan el consumo de oxígeno con respecto al que tiene lugar en la muestra “limpia”, en ausencia de hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno empleada en valorar el oxígeno introducido es la misma en ambos casos (Figura 5.14). Esto indica que parte del oxígeno introducido en el experimento con hidrógeno remanente en la superficie, se encuentra ligado a ese hidrógeno en la proporción O/H=0,5, lo que parecería inclinar la balanza hacia la ocurrencia de una valoración del hidrógeno remanente. En cualquier caso, no elimina la hipótesis de formación de una especie H-O-Au, e incluso abre una tercera, intermedia, en la que a 25 °C se formaría esa especie, y al ir aumentando la temperatura ocurriría la valoración. En cualquiera de estas situaciones, al final del experimento cinético, a la temperatura de 200 °C, la cantidad de oxígeno que hay como O-Au es la misma en los dos casos, y por lo tanto, el hidrógeno consumido final es el mismo.

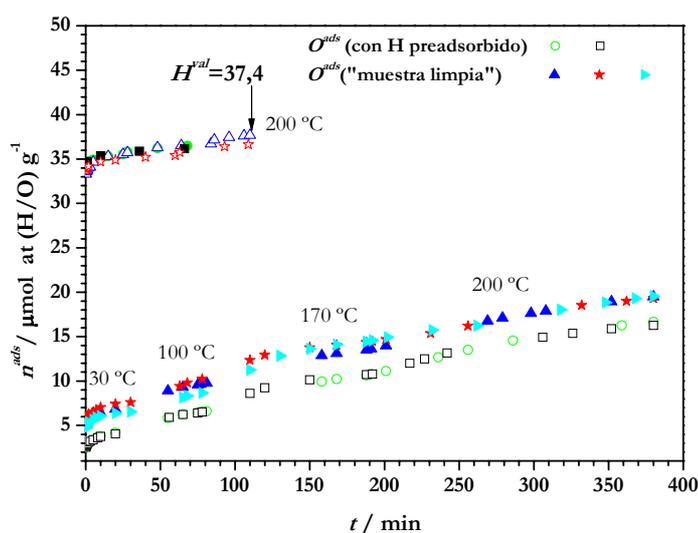


Figura 5.14. Cinéticas de adsorción de O_2 en AA5DPN (con H preadsorbido y en ausencia) y valoraciones con hidrógeno del oxígeno preadsorbido

Para disponer de mayor información sobre este aspecto, se realizaron experimentos calorimétricos de adsorción de oxígeno similares a los que se acaban de describir. La Figura 5.15 muestra las isotermas volumétricas y calorimétricas de adsorción de oxígeno en AA5DPN con hidrógeno remanente a 25 y 200 °C. También se han representado las isotermas de adsorción de oxígeno en la muestra “limpia” tomadas de las Figuras 5.11 y 12.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

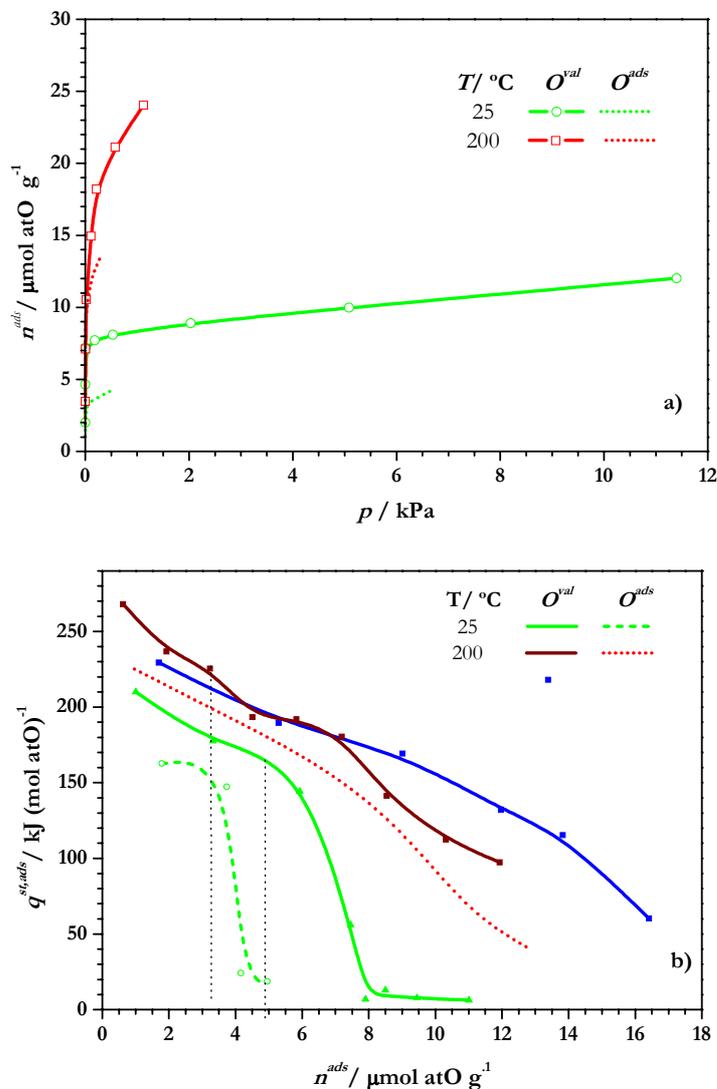


Figura 5.15. Isothermas de O₂ con hidrógeno remanente en la superficie a 25 y 200 °C en AA5DPN: a) volumétricas y b) calorimétricas

Como ya se observó en las cinéticas (Figura 5.14), el consumo total de oxígeno es mayor que en el experimento de adsorción, siendo mayor, además, a medida que aumenta la temperatura. Este efecto se muestra también en las isothermas volumétricas (Figura 5.15.a). A 25 °C, la isoterma calorimétrica obtenida es muy parecida a la de adsorción, aunque presenta diferencias en los calores de la parte inicial. Esta zona comienza con un calor de 210, el cual, disminuye hasta un valor de 161 kJ/mol atO. Este último calor, es el observado en la adsorción de oxígeno, y a partir de él, las dos isothermas

presentan el mismo aspecto. En función de esto, la curva del calor de adsorción, $q^{\text{st,ads}}-n^{\text{ads}}$, se puede dividir en tres zonas:

- I) $q^{\text{st,ads}} = 210\text{-}161$ kJ/mol atO, correspondiente a la interacción producida entre el oxígeno y el hidrógeno de la superficie.
- II) $q^{\text{st,ads}} = 161\text{-}9$ kJ/mol atO, correspondiente a la adsorción de oxígeno en las partículas de Au.
- III) $q^{\text{st,ads}} = 9$ kJ/mol atO correspondiente a la adsorción débil en el soporte (18 kJ/mol O_2).

En el caso de la isoterma a 200 °C las cosas no se presentan tan claras. La isoterma se encuentra constituida por dos zonas, aunque ambas difieren de la isoterma de adsorción medida en la muestra “limpia”. El calor inicial es mayor que el obtenido a 25 °C, aunque éste, ha sido generado por menor cantidad de oxígeno. A partir de 224 kJ (mol atO)⁻¹, calor observado en la adsorción a esta temperatura, la isoterma no alcanza un “plateau”, sino que se produce una disminución de los calores de adsorción, a medida que aumenta la cantidad adsorbida.

En la Tabla 5.4 se resume las cantidades de oxígeno adsorbido en muestra “limpia” ($n\text{O}^{\text{ads}}$), oxígeno total empleado en la valoración del hidrógeno preadsorbido ($n\text{O}^{\text{val}}_{\text{total}}$), oxígeno empleado en la valoración de hidrógeno ($n\text{O}^{\text{val}}$) y oxígeno adsorbido tras la valoración de hidrógeno ($n\text{O}^{\text{ads}}_{\text{H}}$). Para una misma presión de equilibrio, la cantidad de oxígeno total aumenta con el aumento de la temperatura, lo que coincide con un proceso activado.

Tabla 5.4. Cantidad de oxígeno consumida en presencia y ausencia de hidrógeno en la superficie del Au

T / °C	$n\text{O}^{\text{ads}} / \mu\text{mol atO g}^{-1}$ $p_e=0,3$ kPa	$n\text{O}^{\text{val}}_{\text{total}} / \mu\text{mol atO g}^{-1}$ $p_e=0,3$ kPa	$n\text{O}^{\text{val}} \text{ (a)} / \mu\text{mol atO g}^{-1}$	$n\text{O}^{\text{ads}}_{\text{H}} \text{ (b)} / \mu\text{mol atO g}^{-1}$
25	4,5	7,9	4,9	3,0
200	13,7	12,4/18,3	2,0/3,3	10,4/15,3

a: oxígeno empleado en valorar, obtenido a partir de la diferencia entre las zonas de calores diferenciales

b: obtenido a partir de $n_{\text{Ototal}}=n_{\text{Oval}}+n_{\text{Oads}}$

A ambas temperaturas, la cantidad de hidrógeno remanente ha de ser igual, por lo que la cantidad de oxígeno empleada en valorarlo debería ser similar. Sin embargo, por los datos presentados en la Tabla 5.4 parecería que se valora mayor cantidad de hidrógeno a 25 que a 200 °C. Hay que señalar que este valor se calculó a partir del comportamiento de los calores en la isoterma calorimétrica, que fue dividida en diferentes zonas. Teniendo en cuenta la consideración de que los procesos de adsorción y valoración pueden ser simultáneos, las zonas en las que se ha dividido la isoterma no deben considerarse como intervalos cerrados. A pesar de esto, las diferencias no son muy elevadas.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

Por último, señalar, que los calores obtenidos tras la interacción H^{ads} -O son mayores que los observados tras O^{ads}-H. Esto es lógico, debido a la diferencia de calores observada entre la adsorción de oxígeno y la de hidrógeno.

5.2.3. Adsorción de Monóxido de carbono

El monóxido de carbono es la molécula a eliminar durante el proceso PROX, lo que motiva el estudio de su interacción con el catalizador. La quimisorción de CO en catalizadores de Au soportado es un proceso complicado, ya que existen diversos tipos de átomos de Au en las partículas, hecho que se complica en la interfase Au-soporte. Por ejemplo, existen datos espectroscópicos sobre 7 sitios diferentes de quimisorción de CO en catalizadores de Au/TiO₂.²² Por este motivo, en el análisis de los resultados habrá de tenerse en cuenta, tanto la interacción de CO con las partículas de Au, como con los grupos OH de la γ -Al₂O₃.

Los estudios de adsorción presentados hasta ahora en este capítulo, se refieren a la interacción de los reactantes en O₂ e H₂ en el catalizador AA5DPN, de utilidad tanto como tales reactantes, como empleados como moléculas sonda. En este apartado, además de presentarse los resultados de adsorción de CO en el catalizador (muestra “limpia”), se van a presentar los obtenidos en la interacción de CO con el catalizador, cuando se ha preadsorbido en éste inicialmente cierta cantidad de hidrógeno, oxígeno y las tres moléculas sonda a la vez. Finalmente, estos resultados serán comparados con los del catalizador “limpio”.

5.2.3.1. Adsorción a 25 °C en función del tipo de pretratamiento inicial

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

La Figura 5.16 muestra las isotermas de adsorción y readsorción de CO a 25 °C, medidas en AA5DPN tras un pretratamiento estándar en H₂ a 200 °C y desgasificación a 200 °C (13 h). Estas medidas se consideran medidas de adsorción en muestra “limpia”. A modo de comparación, se presentan las isotermas de CO medidas a 42 °C en γ -Al₂O₃.

Como se observa en la Figura 5.16.a, la cantidad adsorbida de CO en AA5DPN a 25 °C es prácticamente reversible. Presenta una pequeña cantidad adsorbida más fuertemente, de unos 6 μ mol CO g⁻¹, correspondiente a la zona del codo en la isoterma volumétrica. A partir de ahí, la cantidad adsorbida aumenta con la presión, lo que indica un proceso de adsorción débil debida a la adsorción de CO en el soporte de alúmina. Estos resultados son similares a los obtenidos en alúmina, lo que indicaría que la adsorción de CO en AA5DPN a 25 °C sólo se da en el soporte.

Mayor información se obtiene de la isoterma calorimétrica (Figura 5.16.b). La isoterma a 25 °C presenta calores heterogéneos, en el intervalo 86-22 kJ/mol CO. Los valores iniciales son ligeramente superiores a los de CO en el soporte⁴, 67 kJ/mol CO a 42 °C. El resto de la isoterma presenta la misma

forma, aunque con calores menores, debido a la eliminación de centros energéticos del soporte durante el pretratamiento. De esta comparación podría pensarse que los calores más elevados a menor temperatura proceden de la presencia de las nanopartículas de Au. Sin embargo, en la bibliografía se describen valores distintos para la interacción Au-CO. Estudios teóricos llevados a cabo en Au(100)³⁸ y Au(322)³⁹ a bajos recubrimientos, dan calores de 58 y 55 kJ/mol CO, respectivamente. Gottfried y col.⁴⁰ miden calores isostéricos de adsorción de CO en Au (110)-(1x2) a partir de las funciones de trabajo, obteniendo un valor de 59 kJ/mol CO. A partir de la técnica IRAS, Meier y col.⁴¹ calculan calores isostéricos en Au(110)-(1x2) obteniendo 46 y 33 kJ/mol CO en bajos y altos recubrimientos, respectivamente. También miden así los calores de clusters de Au depositados sobre láminas de TiO_2 , obteniendo una relación entre el tamaño de los clusters y el calor de adsorción⁴² (78 a 68 kJ/mol CO para tamaños < 3 nm y 45 kJ/mol CO en Au másico). Medidas microcalorimétricas^{43,44} realizadas en polvo de Au y $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ ofrecen valores de 20-50 y 60-100 kJ/mol CO. En catalizadores de Au/ TiO_2 a 27 °C, se han encontrado valores de 74 y 47 kJ/mol CO a bajos y altos recubrimientos cuando se emplea la técnica AEIR (equilibrio de adsorción en Infrarrojo).⁴⁵ De esta misma forma, Roze y col⁴⁶ observan la formación en Au/ Al_2O_3 a 27 °C de dos especies lineales Au⁰-CO ($p_{\text{CO}} > 5$ kPa y $t_a > 1$ min), caracterizadas por las bandas IR a 2098 y 2070 cm^{-1} de las que se obtuvieron calores de 62-43 y 100-50 kJ (mol CO)⁻¹, respectivamente. Con esta información disponible se concluye que la isoterma calorimétrica a 25 °C de la Figura 5.16 supone una mezcla de calores de la interacción CO con el soporte y con el Au. El empleo de espectroscopía FTIR aclara la situación, como se mostrará más adelante.

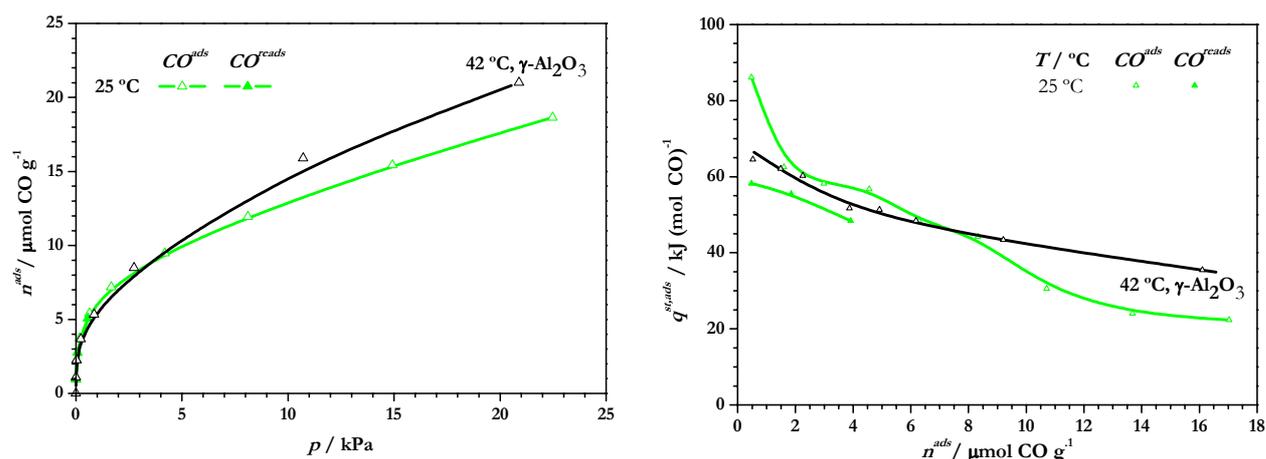


Figura 5.16. Isotermas de adsorción de CO a 25 °C en AA5DPN “limpia”: a) volumétrica y b) calorimétrica

A partir de los resultados de adsorción de oxígeno presentados en la sección anterior, se decidió realizar un tratamiento en oxígeno a 200 °C, previo a la adsorción de CO. Para ello se llevó a cabo una isoterma de oxígeno a 200 °C en la que se introdujeron dosis sucesivas de 0,7 kPa cada una.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

El tiempo total empleado en medir la isoterma fue de 7 h. Tras la última dosis de oxígeno, se desgasificó la muestra a 200 °C durante 30 minutos y se midió la isoterma de adsorción de CO a 25 °C, que se presenta en la Figura 5.17. El objetivo principal de este experimento fue observar alguna diferencia con respecto a las isotermas de CO en la muestra “limpia” (presentadas en la Figura 5.16), que explicaran la posible participación del Au en el proceso de adsorción de CO.

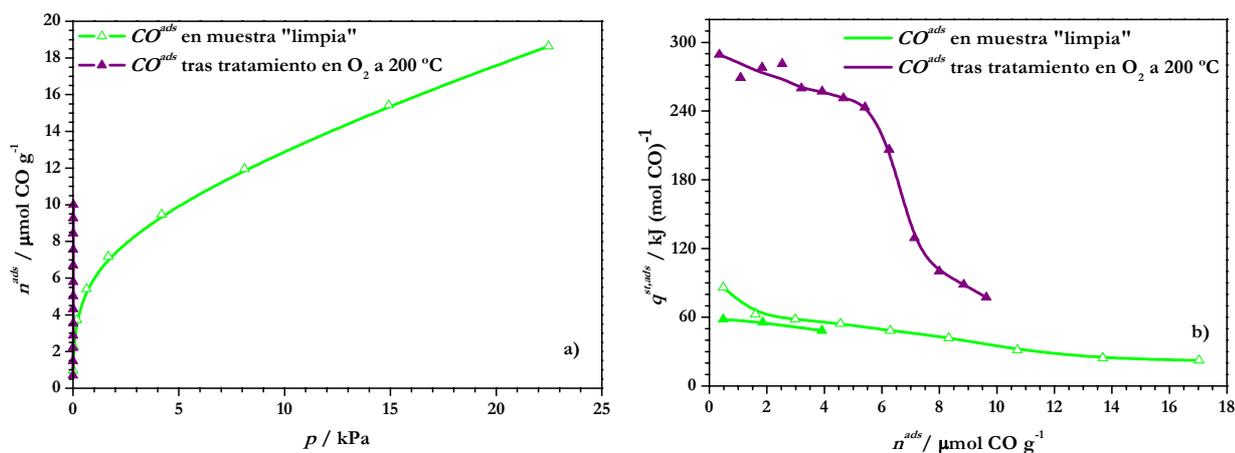


Figura 5.17. Isotermas de adsorción de CO a 25 °C en AA5DPN pretratada en O₂ a 200 °C, comparadas con las de muestra “limpia”: a) volumétrica y b) calorimétrica

A pesar de no alcanzarse el codo en la isoterma de adsorción de CO tras el tratamiento oxidante, se observa que la muestra adsorbe mayor cantidad de CO que cuando se ha llevado a cabo un pretratamiento estándar en H₂, como queda justificado en las diferencias entre ambas isotermas volumétricas de la Figura 5.17.a. Esas diferencias se aprecian mejor en las isotermas calorimétricas correspondientes. La forma de ésta, cuando el catalizador ha estado en presencia de oxígeno es muy diferente a la de la muestra limpia; calores iniciales muy elevados, 289 kJ/mol CO hasta alcanzar valores menores de 78 kJ/mol CO, que son próximos a los encontrados en el catalizador “limpio”. Esos calores tan elevados han de corresponder a la reacción entre el oxígeno preadsorbido en el Au y el CO que se introduce. Trasladando la isoterma calorimétrica de la muestra limpia se obtiene un valor de 8 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$, correspondientes a la zona de calores más elevados. Si se considera que la cantidad de oxígeno que se preadsorbió en las partículas de Au a 200 °C es de 13,7 $\mu\text{mol atO g}^{-1}$ (Tabla 5.4), hay parte de éste, 5,7 $\mu\text{mol atO g}^{-1}$, que no ha sido valorado en la reacción.

b) Espectroscopía Infrarroja (FTIR-DRIFTS)

Adsorción de CO en función del pretratamiento inicial (FTIR)

La introducción de CO en AA5DPN tras el pretratamiento en H₂ a 200 °C (1h) y evacuación 1h a 200 °C produce la aparición de especies en la región carbonílica. La Figura 5.18.c muestra las bandas a 2345, 2107-2105 cm⁻¹. La primera es asignada a CO₂ adsorbido como tal en el soporte, y las otras corresponden a especies Au⁰-CO.^{8,46,47}

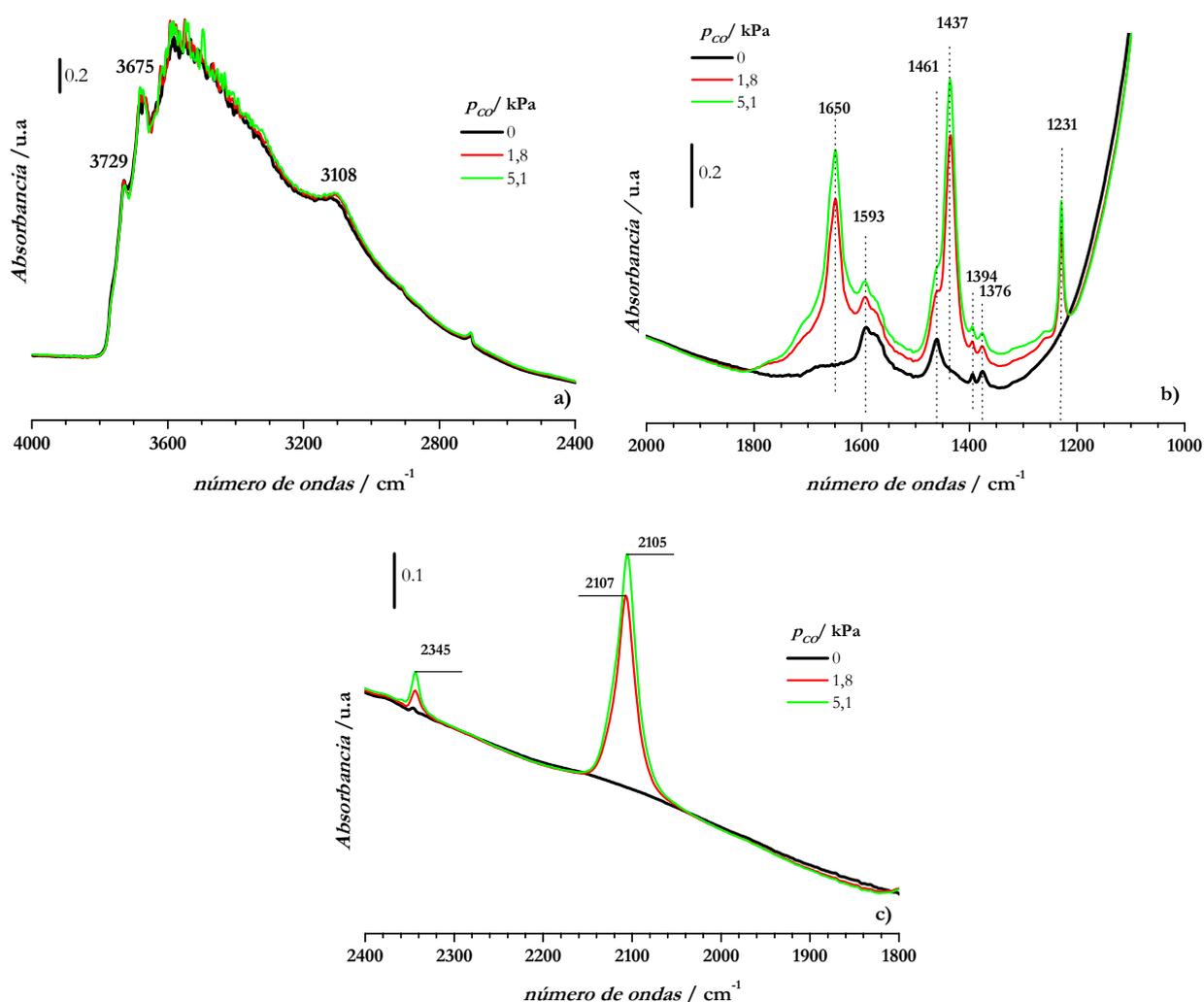


Figura 5.18. Adsorción de CO en AA5DPN a 25 °C tras pretratamiento estándar en H₂; regiones a) grupos OH, b) carbonatos y c) carbonílos

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

A medida que aumenta la cantidad de CO adsorbida, se observa un desplazamiento de la banda de 2107 cm⁻¹ hacia frecuencias menores. Es el denominado efecto “red-shift” producido por el aumento de la contribución π al enlace Au-CO que debilita el enlace C \equiv O y causa un desplazamiento hacia frecuencias menores¹⁵ o la adsorción de CO en sitios de Au menos energéticos.⁴⁸

El catalizador posee, de forma similar a la alúmina (Figura 5.8.a) bandas carbonato desde el principio (bandas a 1593, 1461, 1394 y 1376 cm⁻¹, Figura 5.18.b). Al introducir CO en AA5DPN, aparecen las bandas de bicarbonatos, 1650, 1437 y 1231 cm⁻¹ que crecen de forma pronunciada. La banda a 1650 cm⁻¹ se ha asignado a $\nu_{\text{COas}}(\text{COO})$, aunque también es característica de H₂O adsorbida en el soporte. En este caso hay que descartar esta última hipótesis, puesto que no se observó variación en la región de los grupos OH al introducir CO.⁷ En esta región se observan las bandas a 3729 y 3675 cm⁻¹ de grupos t(OH) y b(OH), respectivamente, junto con la banda a 3108 cm⁻¹ que no aparecía en la alúmina aislada. Por último, la admisión de CO también supone un pequeño aumento de carbonatos mono y bidentados, aunque en mucha menor proporción que los bicarbonatos.

Con el objetivo de determinar la fortaleza de las especies formadas durante la admisión de CO, se llevó a cabo una evacuación durante 30 minutos. En la Figura 5.19 se compara la región del espectro 2000-1000 cm⁻¹ tras esta desgasificación con los espectros obtenidos tras el pretratamiento inicial y tras la adsorción de 5,1 kPa de CO.

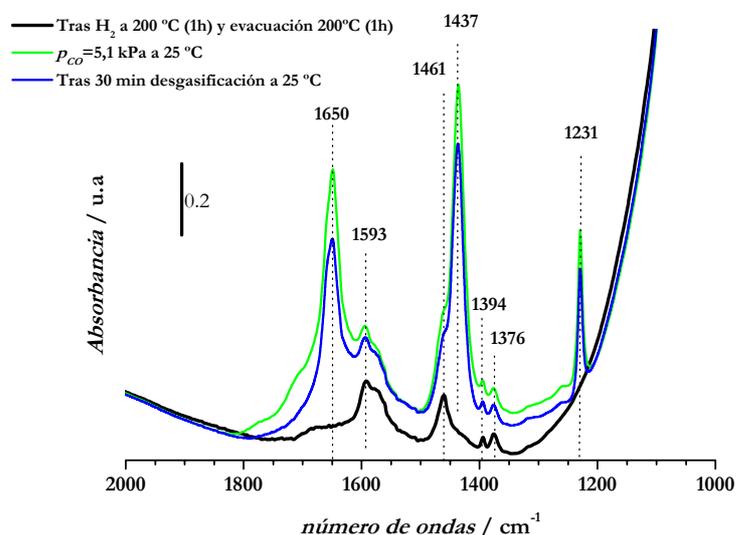


Figura 5.19. Región 2000-1000 cm⁻¹ tras adsorción de CO en AA5DPN y evacuación durante 30 minutos a 25 °C

La desgasificación durante 30 minutos produjo la eliminación completa de las especies carbonílicas (región no mostrada), indicando la debilidad de las especies Au⁰-CO. Sin embargo, las especies bicarbonato sólo se eliminan de manera parcial, no alcanzándose la situación inicial existente

tras el pretratamiento en hidrógeno. Atendiendo a esa fortaleza, el CO se adsorbe más fuertemente en el soporte, por reacción con grupos OH formando bicarbonatos, y de forma más débil, en las partículas de Au. Teniendo en cuenta estos resultados, resulta obligado replantear la adscripción de los calores presentados en la Figura 5.16. Puesto que los espectros FTIR dejan patente que las primeras especies eliminadas son las de $\text{Au}^0\text{-CO}$, los calores correspondientes a estas interacciones han de adscribirse a los valores bajos de la isoterma (por debajo de 60 kJ/mol CO). Por IR casi no se observa la formación de carbonatos, por lo que, los calores más elevados, 90-60 kJ/mol CO, hay que asignarlos a la formación de bicarbonatos irreversibles, los que se observan en la Figura 5.19 (línea azul) tras 30 min de evacuación.

En la Figura 5.20 se muestran los espectros obtenidos en la adsorción de dosis sucesivas de CO a 25 °C cuando el catalizador fue tratado en O_2 a 200 °C (1h), seguido de disminución de la temperatura a 25 °C en presencia de O_2 y desgasificación durante 30 minutos a esa misma temperatura. Como se observa en la figura, la introducción de CO no supuso ninguna variación significativa en las bandas de la región de grupos OH, situadas a 3729, 3675 y 3582 cm^{-1} . Se observan cambios en las otras dos regiones espectrales (2400-1800 y 2000-1000 cm^{-1}). La introducción inicial de $p_{\text{CO}} = 1.6$ kPa produce una banda centrada a 2103 cm^{-1} junto con una banda poco intensa situada a 2343 cm^{-1} asignadas a especies carbonílicas lineales $\text{Au}^0\text{-CO}^{15}$ y a CO_2 adsorbido en el alúmina,^{4,49,50} respectivamente. Este resultado indica que el tratamiento en oxígeno a 200 °C no supone oxidación de Au, puesto que no se ven las bandas de $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$ situadas a 2150-2190 cm^{-1} . Se produce el aumento de la intensidad de todas las bandas de la región de carbonatos, aunque en mayor grado las de 1650, 1440 y 1229 cm^{-1} de bicarbonatos.

La introducción de dosis adicionales de CO supone el aumento de la intensidad de todas las bandas de las regiones carbonílica y de carbonatos (tanto bicarbonatos como carbonatos). La banda a 2103 cm^{-1} aumenta su intensidad y se desplaza hacia 2096 cm^{-1} a medida que aumenta la presión de CO (desplazamiento “red shift”²² o por heterogeneidades energéticas de las partículas de Au^{48}). El aumento de intensidad de las bandas a medida que aumenta la presión de CO indica que las interacciones producidas por el CO no son interacciones de gran fortaleza, ya que dependen de la presión.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

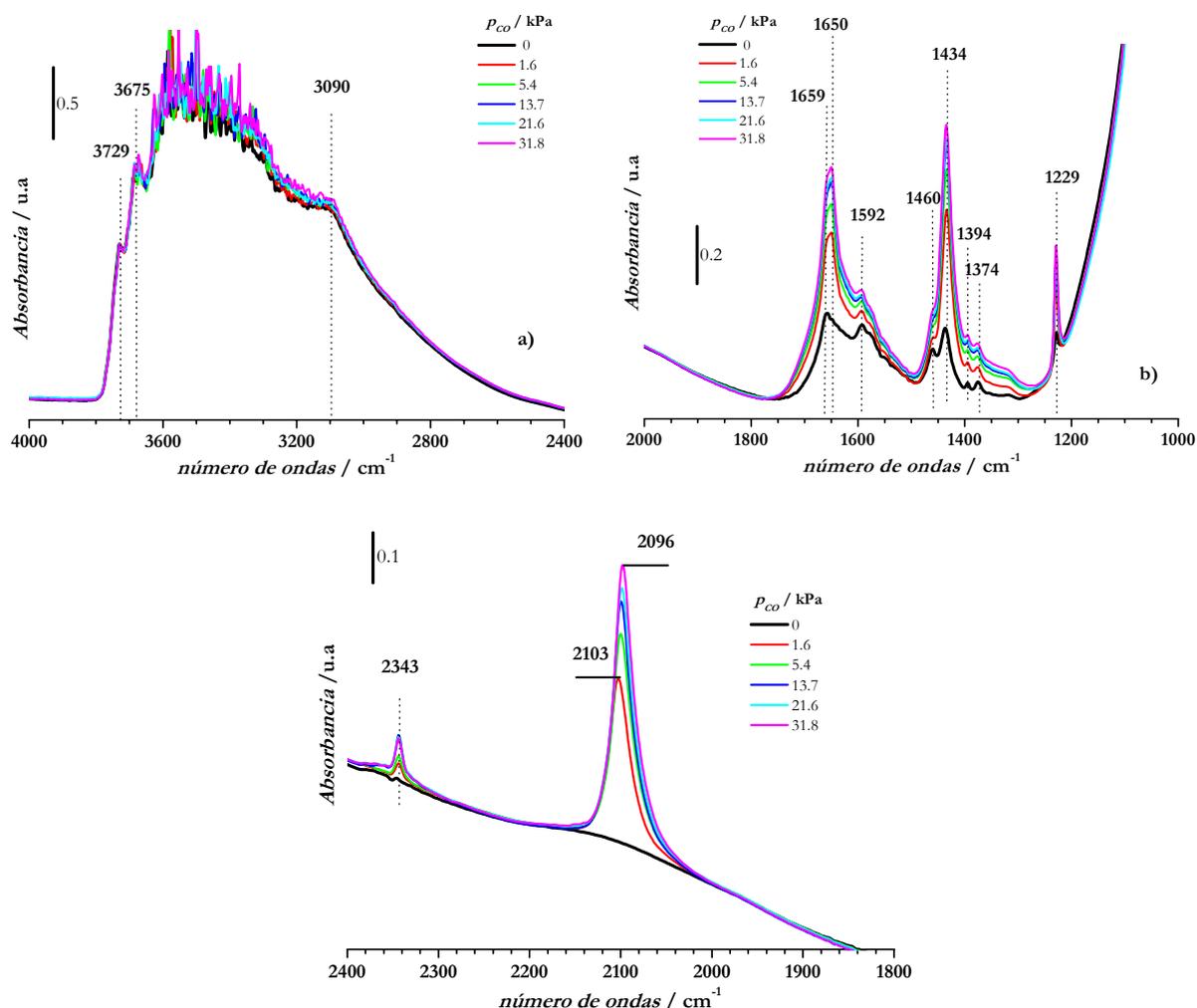


Figura 5.20. Regiones del espectro durante la adsorción de CO en AA5DPN a 25 °C pretratada en O₂ a 200 °C (1 h) y evacuación a 25 °C (30 min)

En la Figura 5.21 se muestra la evolución de las bandas después de evacuación del sistema durante 1 y 32 minutos a temperatura ambiente. Durante el primer minuto ya se ha eliminado completamente la especie carbonílica Au⁰-CO, el CO₂ y parte de los bicarbonatos formados. No se eliminan los carbonatos ni parte de los bicarbonatos que se encuentran adsorbidos fuertemente. Se necesitaría de mayor tiempo y/o mayor temperatura para su eliminación. A partir de estos resultados se define el siguiente orden en la fortaleza de las especies formadas por el CO: Au⁰-CO \approx CO₂ < bicarbonatos < carbonatos.

Estos resultados son similares a los obtenidos tras el pretratamiento en hidrógeno, la adsorción de CO se produce por dos caminos: a través de la interacción con el Au formando la especie carbonílica Au⁰-CO y formando especies carbonatadas con los grupos OH de la alúmina. La banda a

2343 cm^{-1} es muy poco intensa y procede de la adsorción de una pequeña cantidad de CO_2 formado. Debido a que las bandas correspondientes a los grupos OH de la superficie no sufren modificaciones significativas, si se compara el espectro inicial con el de la introducción de la primera dosis de CO, el oxígeno necesario para formar el CO_2 ha de proceder necesariamente de la presencia de partículas de Au que se encuentren parcialmente “oxidadas”, como se discutió en los resultados volumétricos y calorimétricos de adsorción de oxígeno y de CO, en este último caso, en función del tipo de pretratamiento empleado.

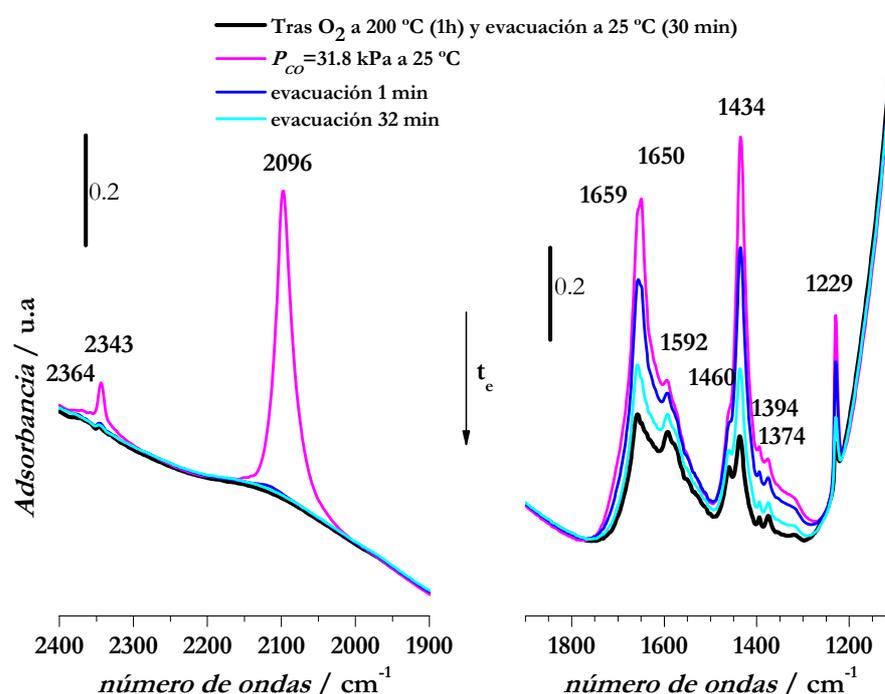


Fig.5.21. Espectros FTIR a 25 °C en función del tiempo de evacuación tras $31,8\text{ kPa}$ de CO en AA5DPN

Adsorción de CO en función del tiempo (DRIFTS)

La influencia del tiempo en la adsorción de CO a temperatura ambiente se estudió mediante espectroscopia DRIFTS. Antes de la obtención de los espectros, la muestra fue pretratada a 200 °C en $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de H_2 (5%)/Ar durante una hora. Tras este tiempo, se cambió a flujo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de He a la misma temperatura (1h). La introducción de $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de CO (5%)/He durante 20 minutos a temperatura ambiente produjo los espectros que se muestran en la Figura 5.22.

A 31 segundos de la introducción de CO aparece una banda asimétrica a 2108 cm^{-1} acompañada de las bandas a 1653 , 1432 y 1228 cm^{-1} . Estas bandas son asignadas a especies lineales $\text{Au}^0\text{-CO}$ y bicarbonato, respectivamente. Trascorridos unos segundos más, se observa el aumento de todas las

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

bandas anteriores, junto a la formación de una nueva banda a 2172 cm⁻¹. Esta banda puede ser asignada tanto a especies (Al³⁺)_{oh}-CO¹⁵ como a Au⁺-CO⁴⁷. Debido a que las primeras sólo han sido observadas a temperaturas más bajas de 25 °C(-166 °C) cuando la alúmina ha sido tratada a temperaturas altas, se ha de considerar la segunda como la más probable. La banda a 2108 cm⁻¹ sufre un ligero desplazamiento a medida que se va saturando la superficie, hasta 2103 cm⁻¹. A los 120 s, la banda a 2103 cm⁻¹ disminuye rápidamente de intensidad y se observa el desarrollo de una nueva banda a 2070 cm⁻¹. El hecho de que ocurra simultánea y rápidamente la desaparición de una y aparición de la otra hace pensar en la transformación de la especie Au⁰-CO en otra algo diferente, también adsorbida en el Au.

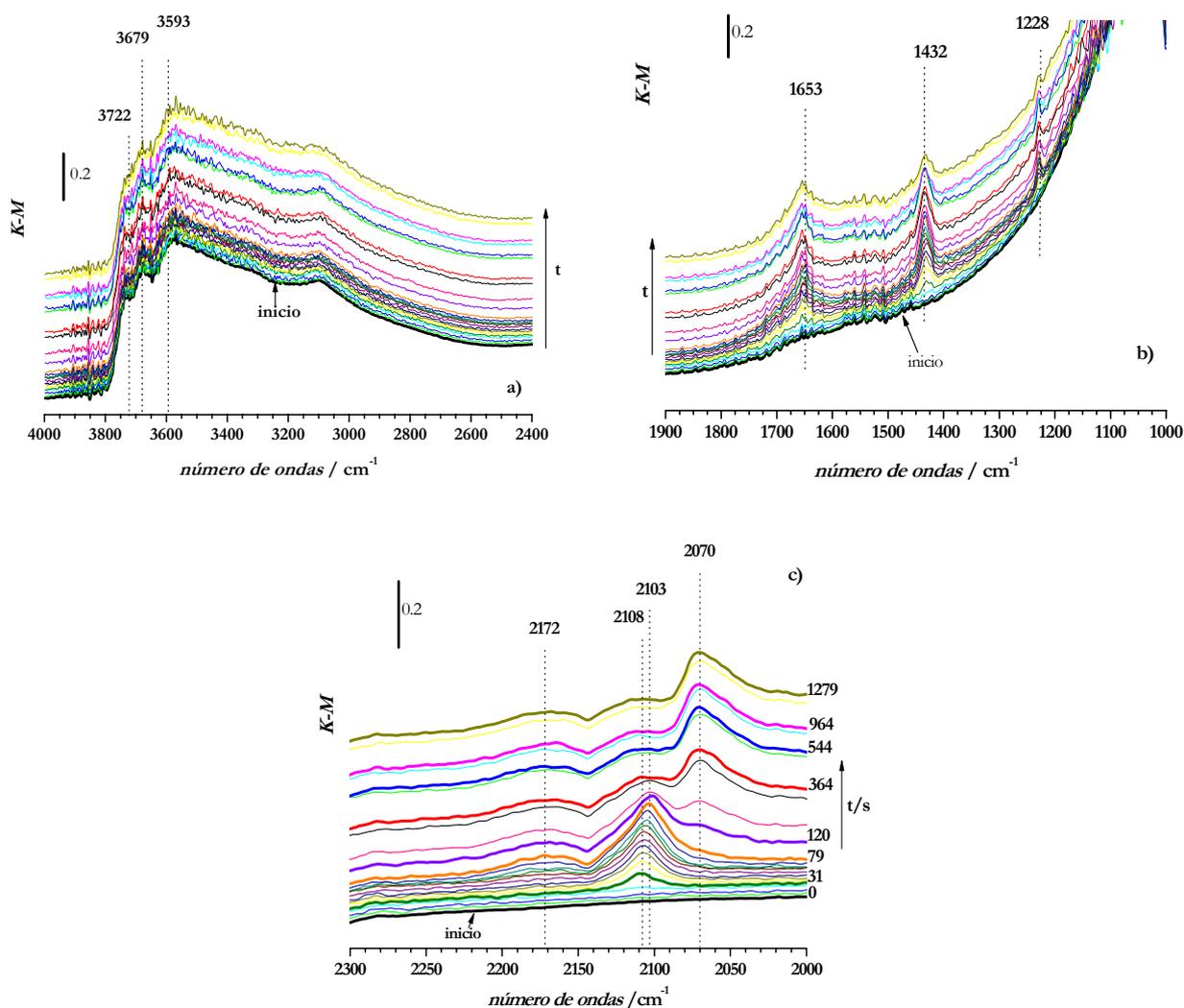


Figura 5.22. Regiones de los espectros DRIFTS en función del tiempo durante la introducción de 60 cm³ min⁻¹ de CO en AA5DPN a 25 °C pretratada en H₂: a) grupos OH, b) carbonatos y c) carbonilos

La asignación de esta nueva banda se hace difícil debido a la diferencia de opiniones que existe en la bibliografía. En la mayoría de los trabajos se asigna a especies $\text{Au}^{\delta^-}\text{-CO}$ formadas por una transferencia electrónica desde vacantes oxigenadas de soportes reducibles^{17,51,52} (producidas durante la reducción del mismo) hacia el Au.⁵³ Sin embargo, en el caso presente, esta interpretación ha de descartarse, en principio, debido a la irreducibilidad de la alúmina. Daniells y col.⁵⁴ observan bandas a 2085 y 2040 cm^{-1} en catalizadores de $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ y las asignan a especies de $\text{Au}^0\text{-CO}$ y $\text{Au}^0\text{-CO-Au}^0$, respectivamente. Mientras que Roze y col.⁴⁶ observan esa misma banda en sistemas $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la asignan a una especie de $\text{Au}^0\text{-CO}$ más energética que la lineal, generada por la reconstrucción de la estructura de las partículas de Au. A esto hay que añadir, que al poco de alcanzarse la saturación y estando presente la banda a 2070 cm^{-1} , se observa una pequeña variación en la región de los OH. La deformación del enlace O-H de los bicarbonatos se sitúa alrededor de 3605 cm^{-1} y produce cierta perturbación en esta región al aumentar la cantidad de bicarbonatos.⁶ Por otro lado, la presencia de trazas de agua acompañando a la corriente de CO también produce la modificación de los grupos OH. Boccuzzi y col.¹⁷ sostienen que el agua actúa como donante de oxígeno de las partículas de Au induciendo un cambio de coordinación del CO. Esta última parecería la interpretación más próxima debido a la banda de CO_2 observada en los espectros FTIR (Figura 5.23.a), aunque aquí no se observa. Es importante señalar que si hubiera contaminación de agua en la corriente, ambas bandas deberían de aparecer simultáneamente desde el principio de la introducción del CO y esto no ocurre.

Los espectros DRIFTS obtenidos en AA5DPN después del tratamiento en O_2 a 200 °C se muestran en la Figura 5.23. Como se puede observar, en este caso se obtienen las mismas bandas de la Figura 5.22, aunque con ligeros desplazamientos hacia números de onda mayores que son poco significativos, como el caso de 2110 cm^{-1} correspondiente a especies $\text{Au}^0\text{-CO}$. Hay que resaltar que para el mismo tiempo de saturación de CO (2179 s) se llega a la misma situación con los dos tipos de pretratamientos. En ninguno de los casos se observó formación de CO_2 , que sí aparecía en los experimentos FTIR (banda a $\approx 2350 \text{ cm}^{-1}$). Dado que el enlace CO_2 -alúmina a 25 °C es un enlace débil, si se formara CO_2 , éste sería arrastrado por el flujo gaseoso que está pasando sobre la muestra.

5.2.3.2. Adsorción a 25 °C con hidrógeno preadsorbido

Teniendo en cuenta la posible asistencia del hidrógeno en la oxidación de CO,^{35,37,55} se llevó a cabo un estudio comparativo de adsorción de CO en una muestra de catalizador “limpia” y en otra en la que se había dejado hidrógeno en la superficie. La permanencia de hidrógeno en la superficie se consiguió mediante pretratamiento en hidrógeno a 200 °C, descenso de la temperatura a 25 °C en presencia de hidrógeno y vacío durante 2 min a esa misma temperatura.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

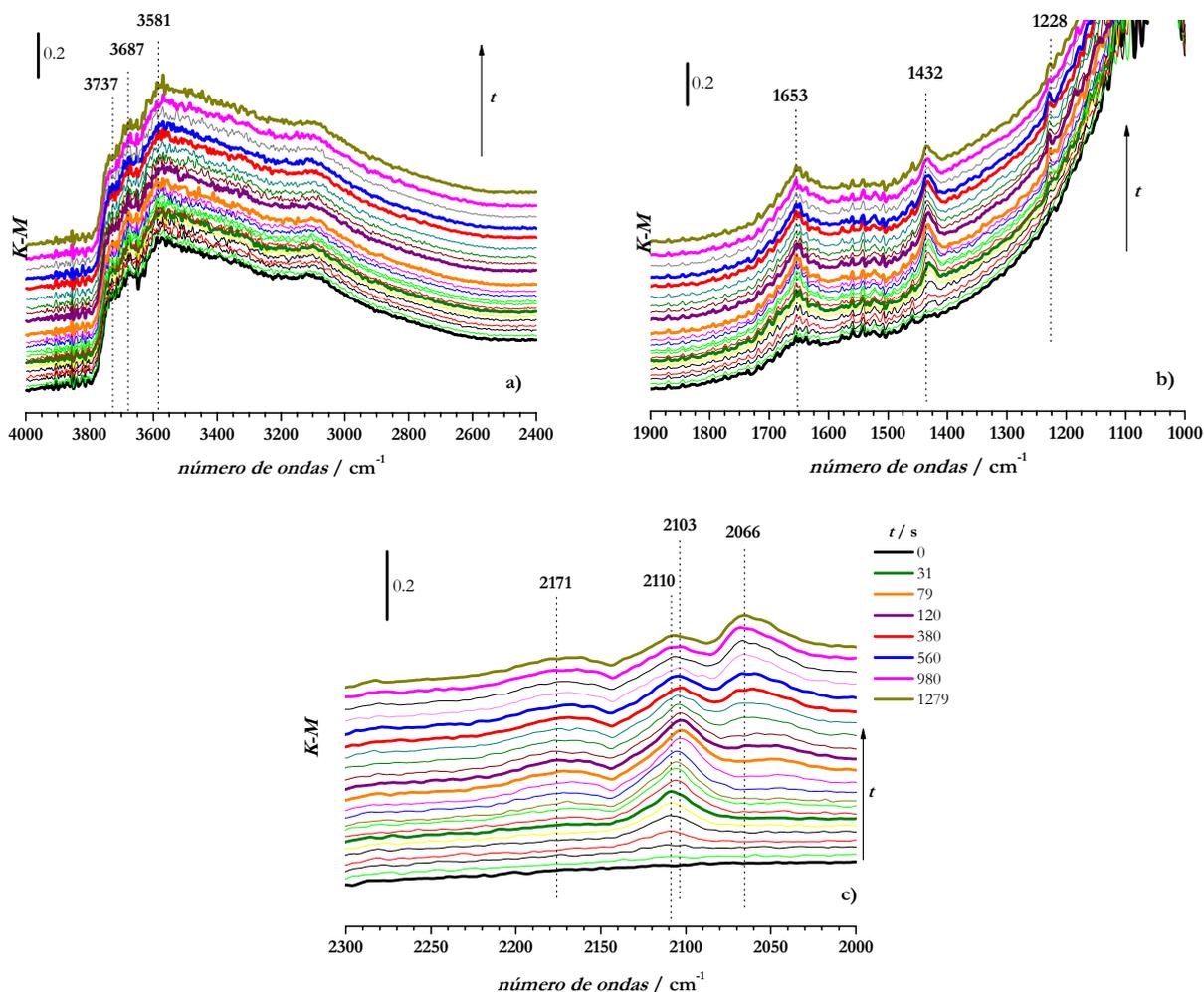


Figura 5.23. Regiones de los espectros DRIFTS en función del tiempo durante la introducción de 60 cm³ min⁻¹ de CO en AA5DPN a 25 °C pretratada en O₂: a) grupos OH, b) carbonatos y c) carbonilos

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

En la Figura 5.24 se muestran las isotermas de CO a 25 °C en AA5DPN “limpio” y AA5DPN con hidrógeno preadsorbido.

Como se observa en la Figura 5.24.a, el hidrógeno preadsorbido en la superficie hace disminuir la cantidad de CO adsorbido, por lo que, se podría pensar, que hay centros activos comunes para la adsorción de H y CO en el catalizador.³⁵ En ausencia de hidrógeno preadsorbido, la cantidad de CO irreversible es casi nula, ya que las isotermas de adsorción y readsorción coinciden. Sin embargo, en el caso de hidrógeno preadsorbido, la isoterma de readsorción es algo superior a la isoterma de

adsorción, aunque no demasiado, teniendo en cuenta la pequeña cantidad de hidrógeno que se queda en el catalizador. Es probable que durante los 30 min de desgasificación se haya eliminado todo el CO adsorbido, y parte del H remanente en la superficie. En cualquier caso no se alcanza la isoterma de CO obtenida con la muestra “limpia”.

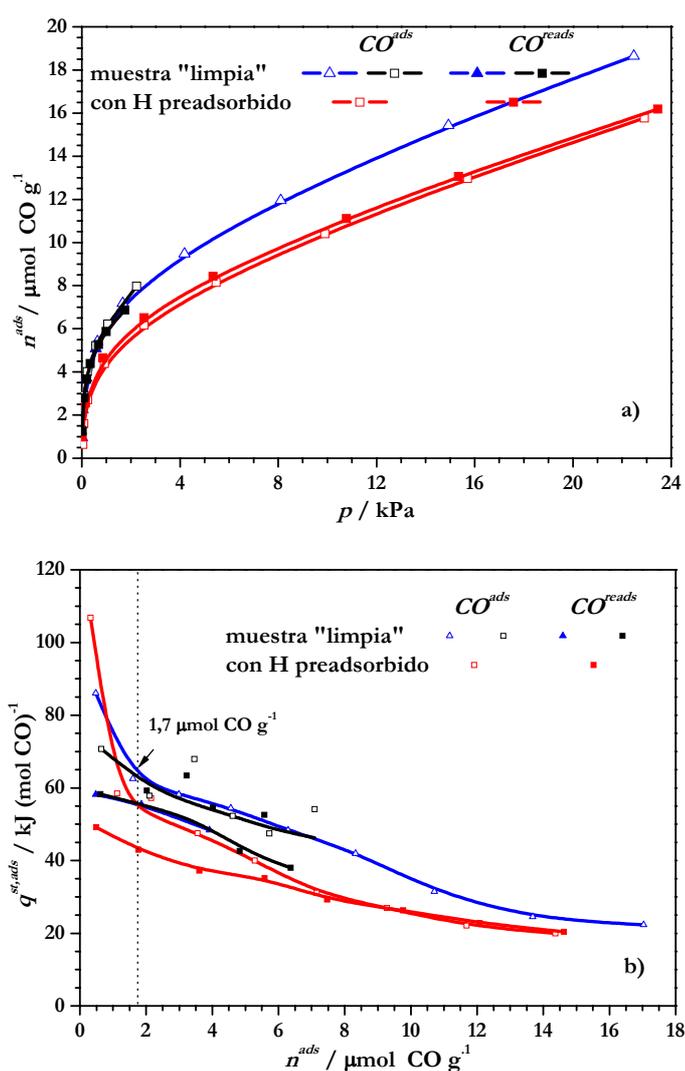


Figura 5.24. Isothermas de adsorción de CO en AA5DPN a 25 °C en muestra “limpia” y con H preadsorbido: a) volumétricas y b) calorimétricas

Los calores de adsorción medidos en presencia y ausencia de hidrógeno se encuentran en el intervalo de 107-20 y de 86-20 kJ/mol CO, respectivamente (Figura 5.24.b). Ambas isothermas se pueden dividir en dos partes: una zona de calores más elevados (>60 kJ/mol CO) y otra donde los calores van disminuyendo hasta alcanzar un valor próximo a 20 kJ/mol CO. La diferencia entre los

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

calores de las isothermas se explica por la formación de diferentes especies superficiales. Esta diferencia se observa en ambos tramos de las isothermas. En la zona inicial, el mayor calor de adsorción se debe a una interacción de CO con la superficie de mayor fortaleza, formando especies tipo bicarbonato por la interacción entre CO y grupos OH de la superficie. El menor calor medido en el catalizador con hidrógeno remanente en la zona de bajos calores (< 55 kJ/mol CO) puede deberse a que el hidrógeno este ocupando posiciones donde se adsorbería el CO.

Como se comentó en las isothermas volumétricas, la cantidad irreversible de CO en el catalizador “limpio” es casi despreciable. A partir del pico de desorción obtenido tras los 30 minutos de evacuación se obtuvieron los valores de $n\text{CO}^{\text{rev}}=16,9$ y $n\text{CO}^{\text{irrev}}=1,7$ $\mu\text{mol CO g}^{-1}$. Esa cantidad de 1,7 corresponde a los calores más elevados (86-63 kJ/mol CO). No se pudo hacer el mismo cálculo con el pico de desorción obtenido en la muestra con hidrógeno remanente, ya que este pico fue mayor que el calor desprendido en la isoterma de adsorción. Esto se debe a que junto a la evacuación del CO adsorbido se desorbe parte del hidrógeno preadsorbido. De todas formas hay que señalar que el perfil de la isoterma calorimétrica de readsorción para este caso indica cierta irreversibilidad, ya que no se readsorben las especies más energéticas.

Estos resultados demuestran que algunos de los centros de adsorción de CO y de H son coincidentes en la partícula del Au.^{37,56} El hidrógeno remanente en la superficie evita parte de la adsorción de CO, probablemente en el Au, y modifica la superficie del soporte. Se han de considerar ambos efectos, ya que las diferencias entre las isothermas calorimétricas de adsorción de CO, en presencia y ausencia de hidrógeno (Figura 5.24.b) no pueden explicarse solamente por el primer efecto, ocupación de centros de Au por el hidrógeno.

b) Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR)

A la vista de los resultados anteriores, en los que se muestra que la presencia de hidrógeno modifica la adsorción, no sólo en el Au sino en la γ -Al₂O₃, se realizaron experimentos de espectroscopía IR con el soporte, simulando las mismas condiciones.

La Figura 5.25 muestra los espectros FTIR en γ -Al₂O₃ en la región de los carbonatos, obtenidos tras pretratamiento en H₂ a 200 °C (1h) y evacuación a) 200 °C, 1 h y b) 25 °C, 5 min, seguido de la introducción de dosis crecientes de CO a 25 °C.

Inicialmente ya existen especies carbonato en la superficie en ambos casos, producidas durante la preparación, que no se han eliminado en el pretratamiento inicial y que apenas se modifican al introducir CO. La introducción de 1,7 o 1,3 kPa de CO no supone ninguna modificación en las bandas con respecto al espectro inicial adquirido tras ambos pretratamientos en hidrógeno. A medida que se introduce mayor presión de CO, se observa el crecimiento de las bandas a 1650, 1437 y 1231 cm^{-1}

asignadas a $\nu_{\text{COas}}(\text{COO})$, $\nu_{\text{COs}}(\text{COO})$ y $\delta(\text{C-O-H})$ de especies bicarbonato⁶, respectivamente. Este crecimiento es claramente menor cuando hay hidrógeno en la superficie, indicando que la presencia de éste evita la formación de parte de los bicarbonatos. Hay que indicar, que la introducción de CO en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no produjo bandas correspondientes a especies $\text{Al}^{3+}\text{-CO}^{15}$ situadas alrededor de 2170 cm^{-1} , lo que justificaría aún más la asignación de esta banda a especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$ en los espectros de las Figuras 5.22 y 23.

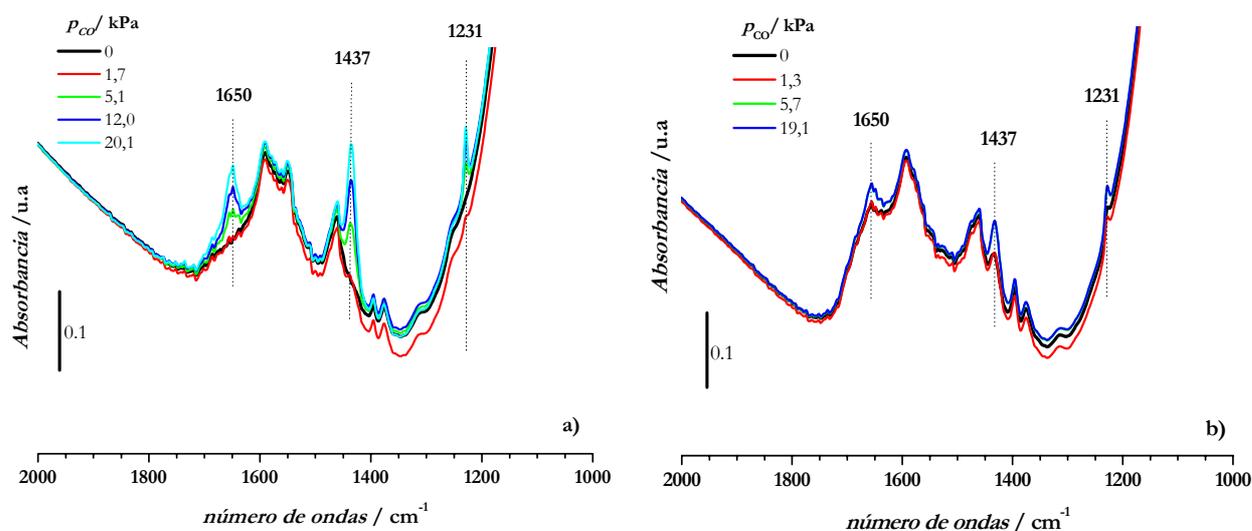


Figura 5.25. Espectros en la región $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ obtenidos a 25 °C en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante la introducción de presiones crecientes de CO: a) muestra “limpia” y b) con hidrógeno preadsorbido

5.2.3.3. Adsorción a 25 °C con oxígeno preadsorbido

Un objetivo principal de este trabajo es el estudio de los procesos PROX y NOPROX catalizados por catalizadores de Au soportado. Se consideró de interés estudiar las interacciones $\text{CO}+\text{O}$, con uno de los reactantes preadsorbido en el catalizador. Al analizar los resultados habrá que tener en cuenta, por un lado, que, a diferencia del proceso de reacción, estos experimentos parten de la preadsorción de uno de los reactantes, que el CO irreversible que permanece en la superficie se encuentra en muy pequeña proporción, y que depende de la temperatura. Además la adsorción de oxígeno es un proceso activado, fuertemente energético e irreversible al cien por cien.

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

La Figura 5.26 muestra las isotermas volumétricas y calorimétricas obtenidas durante la introducción de CO tras la preadsorción de oxígeno a 25 °C , comparadas con las isotermas en muestra “limpia”.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

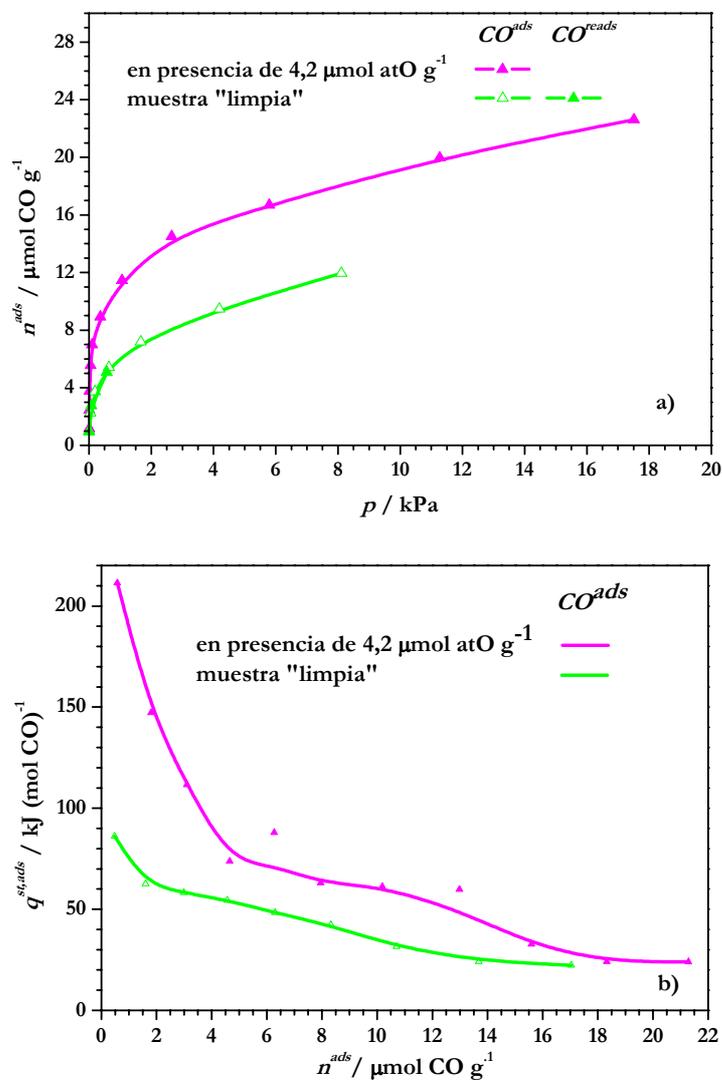


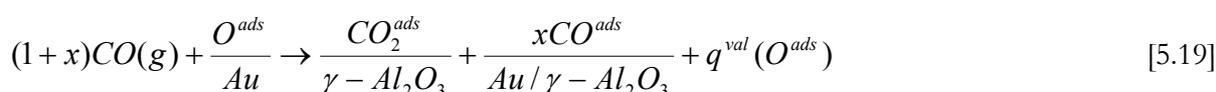
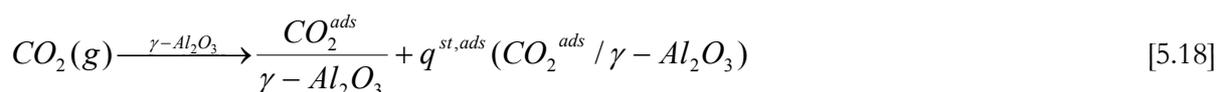
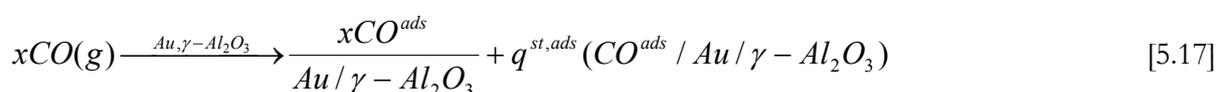
Figura 5.26. Isothermas de CO a 25 °C en presencia y ausencia de oxígeno preadsorbido en AA5DPN: a) volumétricas y b) calorimétricas

Como se observa en la Figura 5.26.a, la isoterma volumétrica indica un mayor consumo de CO cuando hay O en la superficie del catalizador, como era de esperar, debido a la reacción $\text{O}^{ads} + \text{CO}$. Con una estequiometría 1:1 para esta reacción, $4,2 \mu\text{mol atO g}^{-1}$ preadsorbidos deben consumir $4,2 \mu\text{mol CO g}^{-1}$. La diferencia entre esta cantidad y la cantidad adsorbida total ($21 - 4,2 = 16,8$) debe corresponder a la cantidad de CO adsorbido.

Las isothermas calorimétricas presentan perfiles energéticos muy diferentes. El calor inicial de 210 kJ/mol CO es muy alto con respecto al obtenido a bajos recubrimientos en ausencia de oxígeno

preadsorbido. Este calor cae rápidamente a valores de 75 kJ/mol CO, para luego disminuir más lentamente. La traslación de la isoterma calorimétrica de la muestra “limpia” hasta los mismos calores de la isoterma con oxígeno preadsorbido da un valor de 4,2 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$, lo que confirma que los calores más elevados corresponden a la reacción $\text{O}^{\text{ads}}\text{-CO}$.

La reacción $\text{O}^{\text{ads}}+\text{CO}$ que se produce se puede dividir en los siguientes procesos elementales:



Todos estos procesos son los responsables del elevado calor medido, mucho mayor que en la adsorción de CO. De los resultados calorimétricos se desprende que primero tiene lugar la reacción $\text{O}^{\text{ads}}+\text{CO}$. Aunque se van quedando sitios libres en el Au, no hay adsorción de CO hasta que todo el oxígeno existente ha sido valorado. El CO consumido de más, se emplea en la adsorción.

El pico de desorción obtenido tras la adsorción de CO sobre el catalizador con oxígeno preadsorbido supuso una cantidad mayor que la introducida, por lo que se confirma la formación de CO_2 que se elimina fácilmente.

a) Espectroscopía FTIR

Tras el pretratamiento en H_2 a 200 °C y evacuación durante 1 hora a esa misma temperatura, se introdujo una presión de O_2 puro de 7,3 kPa a temperatura ambiente y se midió el espectro. A continuación, se añadió una dosis de 4,3 kPa de CO y se registraron los espectros en función del tiempo. Las regiones de interés de estos espectros se presentan en la Figura 5.27. La finalidad de este experimento es acercarse a lo que sería la reacción $\text{O}_2(\text{g})+\text{CO}(\text{g})$. Al analizar los resultados, en especial a tiempos cortos, hay que tener en cuenta que el CO se introduce en segundo lugar y ha de difundirse a través del oxígeno presente en fase gas, hasta el catalizador, para poder reaccionar.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

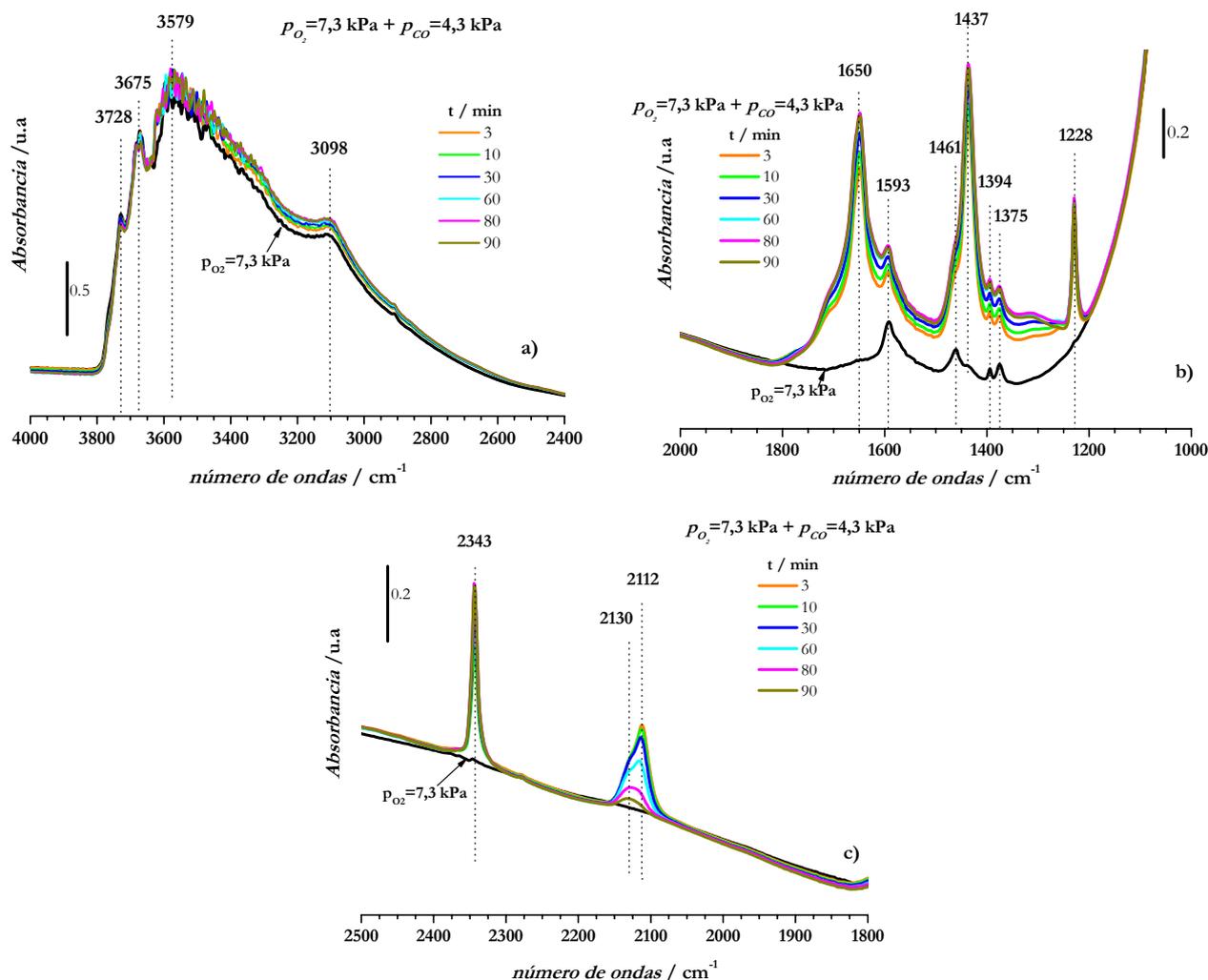


Figura 5.27. Espectros FTIR de la interacción O^{ads} +CO a 25 °C en AA5DPN adquiridos a 3, 10, 30, 60, 80 y 90 minutos junto al espectro inicial tras la introducción de 7,3 kPa de O₂

A los 3 minutos de la introducción de CO se observa la formación de las bandas a 2343 y 2112 cm⁻¹ correspondientes a CO₂ adsorbido en la alúmina y a especies lineales Au⁰-CO, respectivamente (Figura 5.27.c); a 1650, 1437 y 1228 cm⁻¹ asignadas a especies bicarbonato, junto con algo de crecimiento de las bandas ya existentes a 1593, 1461, 1394 y 1375 cm⁻¹, características de carbonatos (Fig.5.27.b); y un ligero aumento de las bandas de los OH (Figura 5.27.a). Es importante destacar que la banda CO₂-alúmina es claramente más intensa que en otros experimentos similares de IR, en los que sólo había CO. Su saturación a tiempos bajos indica que la adsorción del CO₂ como tal, ocurre en centros de la alúmina poco abundantes.

A medida que aumenta el tiempo de contacto entre O^{ads} y CO se observa un ligero crecimiento adicional de todas las bandas en la región de los carbonatos y bicarbonatos y la disminución de la banda a 2112 cm⁻¹. En este caso, debido a la interacción O^{ads}-CO, las especies Au⁰-CO aparecen a 2112 cm⁻¹, desplazadas +7 cm⁻¹ con respecto a la frecuencia obtenida en la adsorción de CO (Figura 5.18.c). La presencia de oxígeno produce un desplazamiento a mayores frecuencias (“blue shift”) de la posición de $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ⁵⁷ debido a que este se adsorbe de forma adyacente en sitios de Au⁰. El desplazamiento de ésta desde 2112 hasta 2130 cm⁻¹, pone de manifiesto la interacción de las especies carbonílicas con el O formando una especie intermedia por la cual transcurre la reacción. Boccuzzi y col. observaron una banda a 2125 cm⁻¹ en catalizadores de Au/TiO₂ que asignaron a una especie del tipo O₂^{δ-}-Au^{δ+}-CO formada por transferencia electrónica del Au hacia las moléculas de oxígeno⁵⁸. Otros autores describen la presencia de bandas a frecuencias parecidas, dando la misma interpretación.^{17,19,51,52,59,60} A los 90 minutos de reacción, casi toda la banda a 2112 cm⁻¹ ha desaparecido, permanece el máximo de intensidad de la banda de CO₂ y todas las de la región de los carbonatos. La casi desaparición de la banda a 2112 cm⁻¹, no equivalente a la aparición de la banda a 2130 cm⁻¹, más pequeña, podría ser causada por la escasez de CO en las cercanías del catalizador, debido a los problemas difusionales.

A continuación, después de los 90 minutos de reacción, se desgasificó el catalizador durante 30 min a 25 °C y se adquirió el espectro (Figura 5.28). No queda ninguna banda en la región carbonílica. Las intensidades de las bandas de bicarbonatos, se reducen, pero no se llega a la situación tras el pretratamiento inicial. Las bandas de los carbonatos no se modifican. Esto da idea de la fortaleza de las especies formadas durante la reacción, siendo las más débiles las de Au⁰-CO y el CO₂ adsorbido en el soporte, seguidas de los bicarbonatos y después de los carbonatos, como ya se observó en los espectros obtenidos tras la desgasificación después de la adsorción de CO.

De estos resultados se deduce que la reacción O₂+CO(g) tiene lugar desde los primeros instantes de la introducción de CO. El producto formado CO₂ y el CO en exceso en la fase gas, dan lugar a un aumento de las bandas correspondientes a bicarbonatos. En el transcurso de los siguientes minutos hasta los 90 finales, se observa un aumento menor de las intensidades. El hecho de que la reacción ocurra en los primeros momentos hace que parte del Au quede libre y pueda dar lugar a especies Au⁰-CO que se encuentran localizadas cercanas al O^{ads}. Eso va produciendo un desplazamiento de la banda a 2112 cm⁻¹ hacia frecuencias mayores, indicativo de especies Au^{δ+}-CO⁵⁷ ó O←Au^{δ+}-CO.¹⁵ El CO₂ formado se adsorbe sobre el soporte. Estas especies son débiles y se eliminan por desgasificación. Sin embargo, las especies carbonato y parte de las bicarbonato permanecen, lo que puede suponer su acumulación en el soporte bloqueando en cierto momento el proceso.^{59,61}

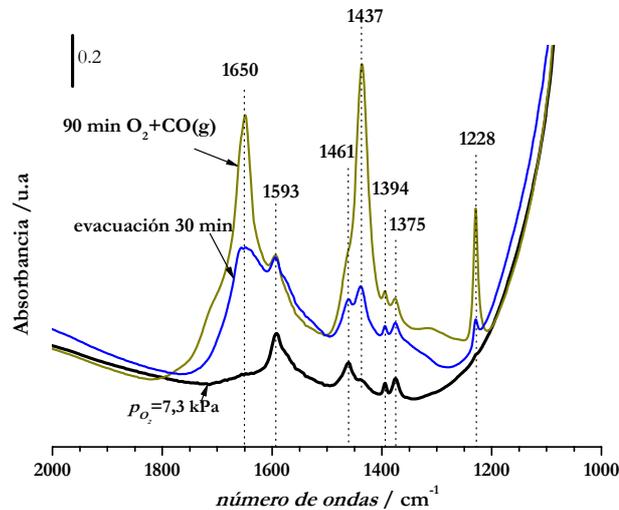


Figura 5.28. Comparación de los espectros inicial, tras 90 min de reacción O₂ +CO y después de desgasificación durante 30 min en AA5DPN a 25 °C

5.2.3.4. Valoración de CO preadsorbido con oxígeno

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

Después del pretratamiento estándar en hidrógeno, se adsorbió CO a 25, 150 y 200 °C. Tras 30 minutos de evacuación, se midieron las isotermas de oxígeno, a la misma temperatura a la que el CO fue preadsorbido. La Figura 5.29 muestra las isotermas volumétricas y calorimétricas y la Tabla 5.5 resume las cantidades de oxígeno total consumido en la valoración ($nO_{\text{total}}^{\text{val}}$), oxígeno empleado en la valoración, calculado a partir de la traslación de la isoterma calorimétrica de adsorción a lo largo del eje x sobre la de valoración ($nO_{\text{cal}}^{\text{val}}$), oxígeno adsorbido en la muestra “limpia” (nO^{ads}) y CO preadsorbido irreversible (nCO^{irrev}), obtenido por comparación del calor obtenido en el pico de desorción durante 30 min de desgasificación y el calor total producido durante la adsorción de CO a cada temperatura.

Como se observa en las isotermas volumétricas y en la Tabla 5.5, a medida que aumenta la temperatura del ensayo, mayor es el consumo de oxígeno total. Este aumento se debe a dos hechos: *i*) la adsorción de oxígeno es un proceso activado y *ii*) por el aumento de la cantidad de CO irreversible al aumentar la temperatura (Tabla 5.5), que trae consigo un mayor consumo. En todos los casos, la cantidad de oxígeno total de valoración es mayor que la cantidad de oxígeno adsorbida en la muestra “limpia”.

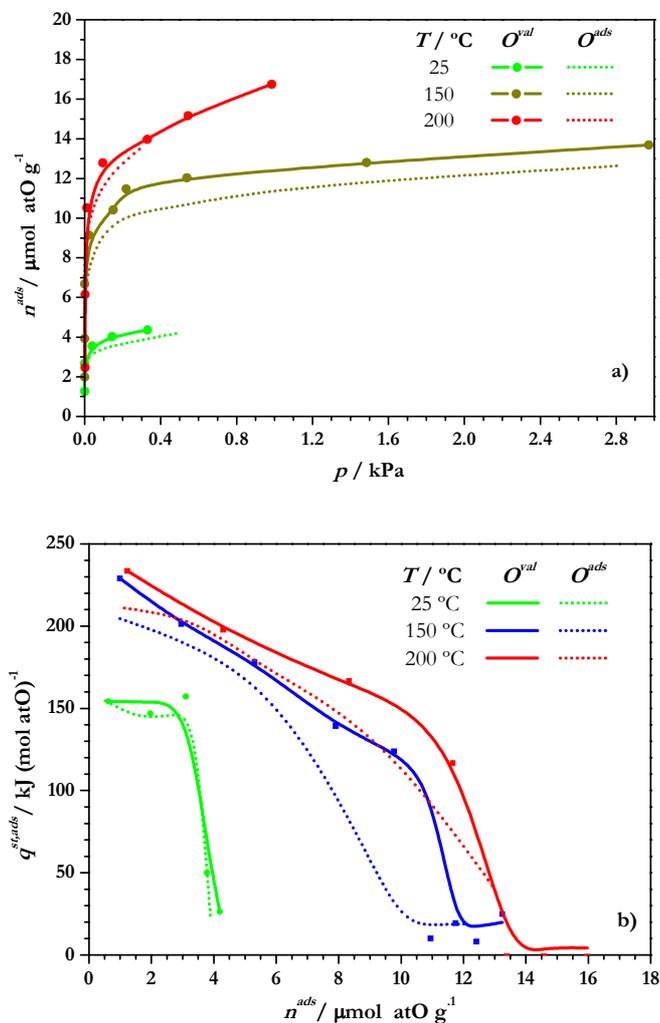


Figura 5.29. Isothermas de valoración de CO preadsorbido con oxígeno en AA5DPN a 25, 150, 200 °C: a) volumétricas y b) calorimétricas

Tabla 5.5: Cantidades de $n\text{O}^{val}_{total}$, $n\text{O}^{val}_{cal}$, $n\text{O}^{ads}$ y $n\text{CO}^{irrev}$ en la valoración con oxígeno de CO preadsorbido

T/ °C	$n\text{O}^{val}_{total}/$ $\mu\text{mol atO g}^{-1}$	$n\text{O}^{val}_{cal}/$ $\mu\text{mol atO g}^{-1}$	$n\text{O}^{ads}/$ $\mu\text{mol atO g}^{-1}$	$n\text{CO}^{irrev}/$ $\mu\text{mol CO g}^{-1}$
25	4,4	0,0	4,1	----
150	13,7	3,0	10,6	3,7
200	16,8	3,3	14,5	4,1

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

La isoterma calorimétrica a 25 °C es similar a la obtenida cuando no hay CO preadsorbido. Esto se debe a que a esa temperatura la interacción CO-catalizador es muy débil y tras la evacuación durante 30 minutos, se ha eliminado completamente de la superficie. De esta manera la cantidad de O consumida en la valoración y la adsorbida en muestra “limpia” son iguales. Sin embargo, a mayores temperaturas aparecen diferencias entre las isotermas de oxígeno obtenidas con CO preadsorbido y en muestra “limpia”. Los calores iniciales son algo superiores y hay mayor consumo de oxígeno total. De forma similar a lo que ocurría en las interacciones O^{ads}-H y H^{ads}-O, el calor inicial mayor se debe a la reacción entre el CO preadsorbido y el oxígeno introducido. Desplazando las isotermas calorimétricas de adsorción en la muestra “limpia” hasta las de valoración, se obtiene que la zona de calores más elevados, se corresponde con 3,0 (229-204 kJ/mol atO) y 3,3 $\mu\text{mol atO g}^{-1}$ (234-212 kJ/mol atO) a 150 y 200 °C, respectivamente (Tabla 5.5). Estos valores son comparables a los de $n\text{CO}^{\text{irrev}}$ obtenidos a partir de los picos de desorción medidos tras la adsorción de CO a cada temperatura, justificando que la zona de calores más elevados corresponde a la reacción entre el CO^{irrev} y el oxígeno introducido, con una relación O/CO^{irrev} de aproximadamente igual a 1.

La formación de CO₂ en estos experimentos se intuye por los picos de desorción obtenidos después de la valoración, cuando se sometió a la muestra a la desgasificación durante 30 minutos. A excepción del experimento a 25 °C, en los otros dos casos, este pico fue mayor con respecto a la cantidad de oxígeno introducida. Este calor, mayor que el desprendido durante la adsorción, indica la eliminación de más especies de las implicadas en el proceso de adsorción, lo que indica la poca fortaleza del enlace CO₂-alúmina. Tripathi y col. midieron los calores involucrados en la interacción entre CO^{ads} y O₂(g) en el intervalo de temperaturas de 27 a 197 °C en catalizadores de Au/Fe₂O₃. El valor encontrado en el primer pulso de oxígeno fue de 425 kJ/mol; es un valor mucho más elevado que el obtenido en nuestros experimentos. Esto se debe a la reacción de reoxidación paralela que se produce en el soporte de Fe₂O₃ que en presencia del CO se reduce a Fe₃O₄ y que cuando se incorpora oxígeno, éste se encarga de reoxidarlo.⁴⁴ Sin embargo, estos mismos autores, estudian el calor involucrado en la interacción de un pulso de 4,1 $\mu\text{mol CO} + \text{O}_2$ (2:1) en ese mismo intervalo de temperaturas, encontrando valores de 175 a 210 kJ/mol que son similares a los valores iniciales de la Figura 5.29. Ellos detectan la formación de CO₂ y la asocian a la presencia de partículas de Au.

5.2.3.5. Interacción H^{ads}-CO^{ads} y oxígeno a 25 °C

Los resultados expuestos hasta este momento en la Memoria, se refieren a las dos parejas, CO+O₂ e H₂+O₂ de las dos reacciones posibles del proceso PROX. Puesto que uno de los aspectos más en debate, en la actualidad, es el establecimiento de un mecanismo viable por el cuál trascorra la reacción PROX, pareció interesante intentar realizar un estudio similar a los realizados, pero con los tres reactantes.

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

En el estudio de la interacción de CO con H^{ads} (Figura 5.24) se observó que la presencia de hidrógeno evitaba la adsorción de parte del CO introducido. Con el objetivo de estudiar la interacción de las tres moléculas sonda, y teniendo en cuenta las condiciones experimentales de trabajo, se procedió primero a dejar hidrógeno en la superficie, después se adsorbió CO y finalmente se añadió oxígeno. Debido a que la adsorción de CO es muy débil a 25 °C y se elimina por evacuación, sólo se desgasificó durante 1 minuto antes de añadir oxígeno. La Figura 5.30 presenta los resultados de este experimento junto a las isotermas a 25 °C correspondientes a la adsorción de oxígeno, interacción $\text{H}^{\text{ads}}\text{-CO}$ y $\text{H}^{\text{ads}}\text{-O}$, con fines comparativos.

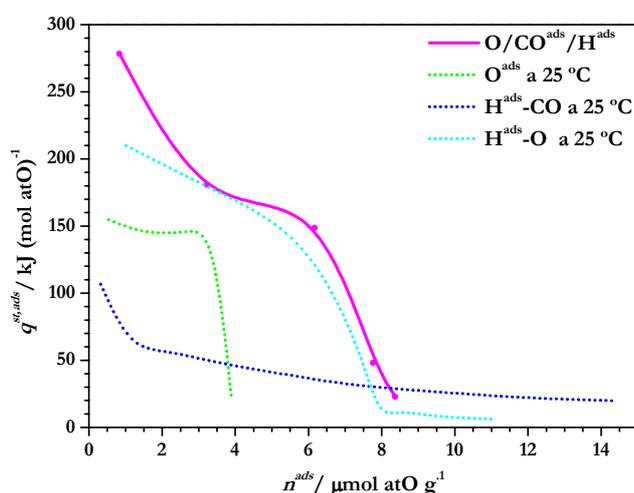


Figura 5.30. Isoterma calorimétrica de adsorción de oxígeno a 25 °C en AA5DPN, obtenida tras la interacción $\text{H}^{\text{ads}}\text{+CO}$

La isoterma calorimétrica obtenida se puede dividir en dos zonas: una de calores altos en el intervalo 280-155 kJ/mol atO y otra donde el calor cae rápidamente hasta valores de unos 24 kJ/mol atO. Esta segunda zona presenta un aspecto similar a la isoterma de adsorción de oxígeno a 25 °C, por lo que se asocia al proceso de adsorción. El calor tan elevado observado en la zona inicial procede de varios procesos que se producen simultáneamente. Antes de la introducción de oxígeno existe H y CO adsorbido en las partículas de Au y en la alúmina. Cuando se añade oxígeno, éste va a interactuar con ambas moléculas, formando H_2O o especies OH y CO_2 . De hecho, la curva $q^{\text{st,ads}}\text{-}n^{\text{ads}}$ (línea roja de la Figura 5.30) discurre algo por encima de la correspondiente al experimento $\text{H}^{\text{ads}}\text{-CO}$. El experimento calorimétrico entre CO^{ads} y oxígeno a 25 °C produce calores similares a los de adsorción de oxígeno, debido a que el CO^{ads} se elimina en la desgasificación. Por la forma de la isoterma obtenida en la interacción $\text{H}^{\text{ads}}\text{-CO}$ y por los calores homogéneos obtenidos por Tripathi para la interacción CO+O_2

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

en el intervalo de temperatura de 27 a 197 °C, es posible que el oxígeno interactúe simultáneamente con el CO^{ads} (calores más elevados) y con el H^{ads}, y después se lleve a cabo el proceso de adsorción de oxígeno.

Espectroscopia FTIR

La interacción O₂(g)+CO(g) en presencia de hidrógeno se estudió siguiendo el siguiente protocolo: i) pretratamiento en H₂ a 200 °C (1 h), enfriamiento en presencia de H₂ a 25 °C y evacuación a esta temperatura (30 min), con lo que había quedado H remanente en el Au; ii) dosis de 16 kPa de O₂ y medida del espectro (sin desgasificar la muestra) y iii) dosis de 9,9 kPa de CO y adquisición de los espectros en función del tiempo. En la Figura 5.31 se presentan las regiones 2500-1800 y 2000-1000 cm⁻¹ del espectro FTIR, tomadas a los 30 min del comienzo del experimento; se han incluido también los resultados obtenidos en la muestra "limpia", tomados de la Figura 5.27.b y c.

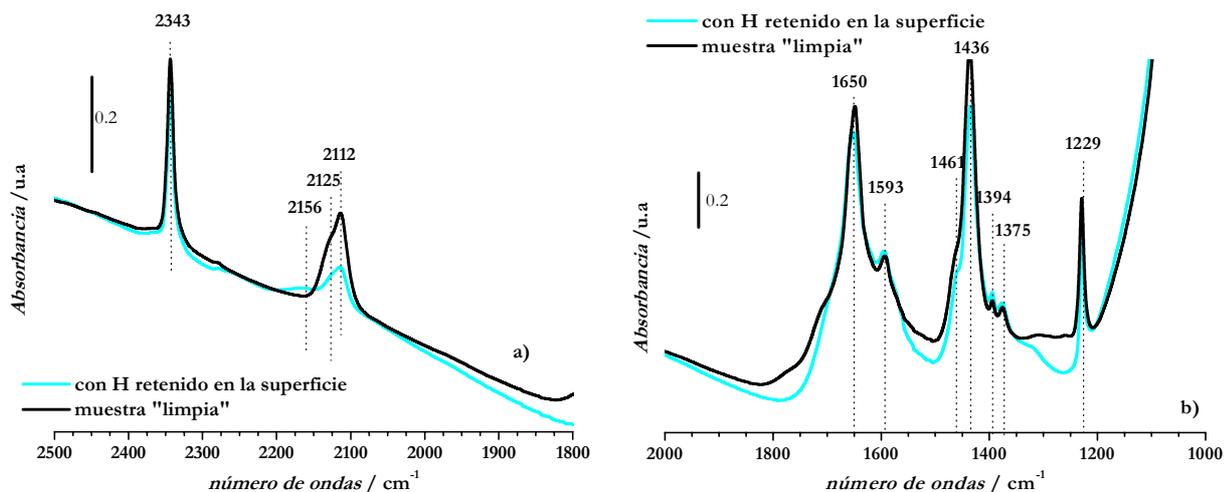


Figura 5.31. Regiones del espectro FTIR durante la interacción O₂-CO; en AA5DPN con H retenido en la superficie y en AA5DPN "limpia"

A un mismo tiempo de interacción, la intensidad de la banda a 2112 cm⁻¹ es ahora menor que la obtenida sin hidrógeno e igual ocurre, aunque en menor medida, con las bandas correspondientes a los bicarbonatos. La disminución en la intensidad de la banda a 2112 cm⁻¹ se ha relacionado con la adsorción competitiva del oxígeno y del CO en Au.⁶² Además aparece otra banda a 2156 cm⁻¹, que algunos autores relacionan con especies OH-Au-CO que aparecen tras la interacción entre CO y O₂¹⁹ y entre CO y H₂O.⁶³ La banda a 2343 cm⁻¹, es más intensa de lo habitual, similar a la obtenida en el experimento O₂(g)+CO(g) (Figura 5.27.c); es decir, que se ha formado mayor cantidad de CO₂ en menos tiempo cuando existe hidrógeno en la superficie. Por lo tanto, la presencia de hidrógeno ha acelerado el proceso de formación de CO₂, evitando en parte, la formación de especies bicarbonato.

Esta mejora en la formación de CO_2 podría deberse a la formación de determinadas especies intermedias, que poseen en su estructura oxígeno activado, especies del tipo $\text{Al}\text{---HO}\text{---Au}\text{---CO}^{16}$, gracias a la presencia simultánea en el Au de H, O y CO. Por otro lado, esta situación también puede producir H_2O , lo que explica la modificación en la región de grupos OH, observada en este experimento (Figura 5.32). Es evidente el aumento de la banda ancha situada a número de ondas menor de 3600 cm^{-1} , correspondiente a moléculas de agua adsorbidas (H-OH). Junto al aumento de ésta, se observa una disminución ligera de los grupos t-OH (3728 cm^{-1}) y b-OH (3675 cm^{-1}) lo que indica una rehidratación de la superficie¹⁹. Por lo tanto, y a tenor de los resultados expuestos, la presencia de agua en la interfase Au-alúmina puede jugar un papel importante en la oxidación de CO, de acuerdo con algunos autores.^{35,52,64}

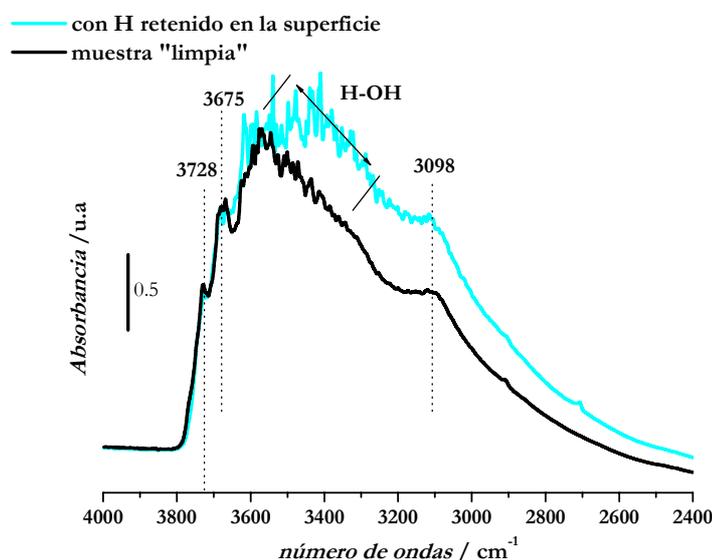


Figura 5.32. Región del espectro de $4000\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, obtenida durante la interacción $\text{O}_2\text{--CO}$; en AA5DPN con H retenido en la superficie y en AA5DPN “limpia”

5.2.3.6. Interacción de $\text{O}_2(\text{g})+\text{CO}$ tras tratamientos a $25\text{ }^\circ\text{C}$

a) Espectroscopía FTIR

Para conseguir información adicional sobre la interacción O-CO, según el estado de la superficie a temperatura baja, se hizo dos tipos de experimentos. En una serie se trató al catalizador con hidrógeno a $25\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora, desgasificando 5 min; en la otra serie se le trató con oxígeno con el mismo protocolo experimental.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

En la Figura 5.33 se presentan los espectros obtenidos tras la introducción de una mezcla O₂(g)-CO(g). En la izquierda se muestran los espectros correspondientes al pretratamiento en H₂; en la derecha los correspondientes a los de oxígeno. Los espectros se muestran divididos en las tres regiones de interés.

Región OH:

Se produce un aumento en la banda ancha de esta región, a número de ondas menor de 3600 cm⁻¹, que es claro en el caso del pretratamiento con hidrógeno y menor en el de oxígeno.

Región carbonilos:

En esta zona se observan tres tipos de especies. Las de mayor frecuencia, a 2366-2344 cm⁻¹ corresponden a CO₂ adsorbido en la alúmina. A mitad de la región se observa una banda asimétrica, ancha, constituida por dos bandas a 2255 y 2233 cm⁻¹. En la bibliografía se atribuyen al CO adsorbido sobre cationes de Al³⁺ de diferente coordinación.¹⁵ Por último, las bandas a 2165, 2124 y 2108 cm⁻¹ se asignan a especies 1) OH-CO-Au^{19,63}, 2) especies donde existe una interacción entre el CO y el O adsorbidos sobre el Au y 3) especies Au⁰-CO respectivamente. No se observan diferencias significativas si se comparan los resultados de ambos pretratamientos. Únicamente que después del pretratamiento oxidante se observa la banda a 2165 cm⁻¹, lo que estaría indicando que después del tratamiento en oxígeno estas especies persisten en la superficie.

Región carbonatos y carboxilatos:

Tampoco existen diferencias apreciables entre las bandas aparecidas tras introducir O₂ +CO después de uno u otro tratamiento. Se observan las bandas correspondientes a bicarbonatos (1650, 1434 y 1229 cm⁻¹), y a carbonatos (1592, 1394 y 1374 cm⁻¹), que incluso poseen la misma intensidad a los mismos tiempos.

Estos resultados vuelven a poner de manifiesto la presencia de especies H-OH cuando se ha realizado un pretratamiento en hidrógeno, siendo casi la única diferencia observada entre ambos tratamientos. Esto apoya la posibilidad de la intervención de especies O-H en la activación de oxígeno y su posterior reacción con CO.

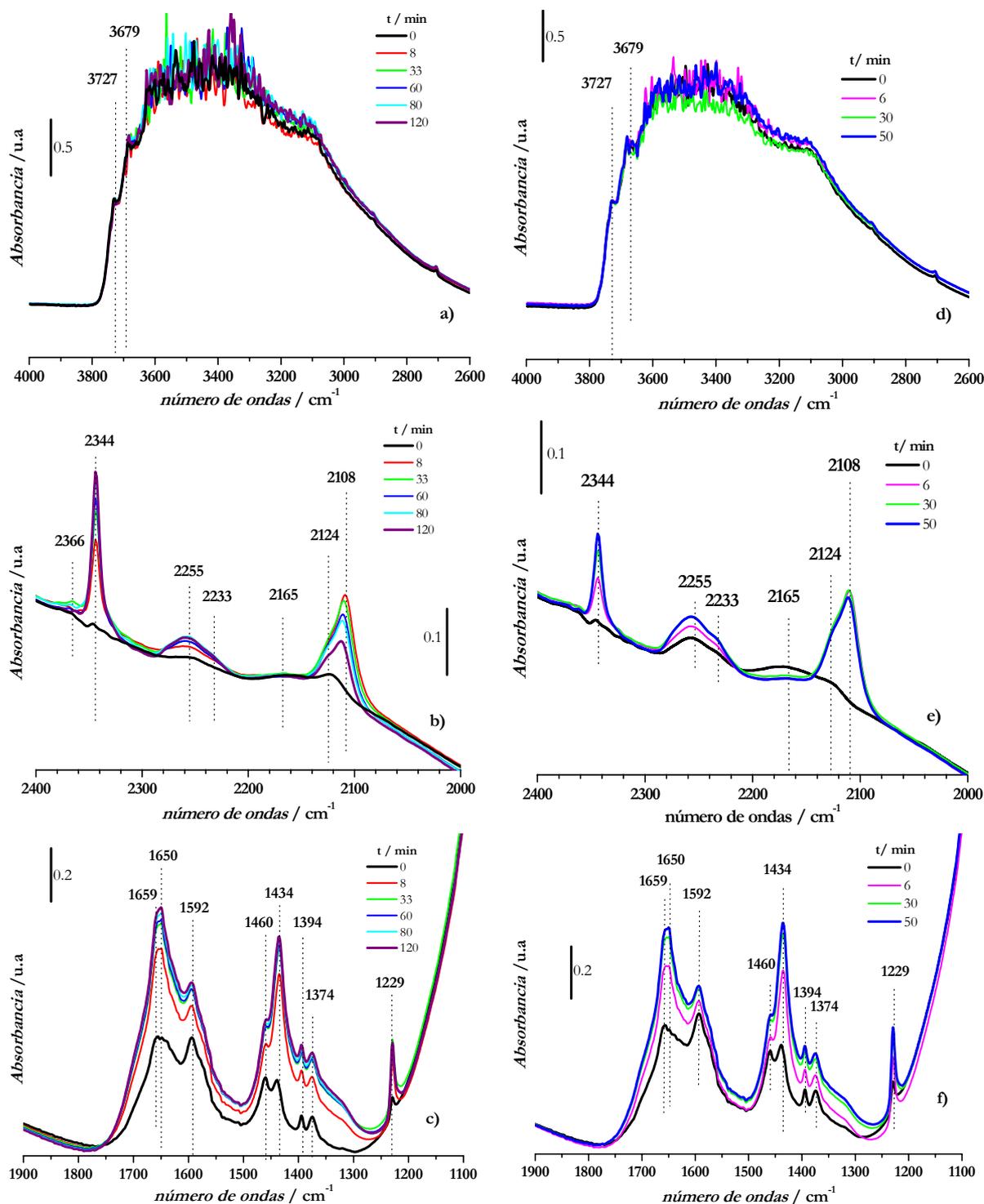


Figura 5.33. Regiones del espectro FTIR de la interacción O_2+CO en AA5DPN: a, b, c) tratamiento en H_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y d, e, f) tratamiento en O_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$

5.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

A fin de conocer el estado de oxidación de las especies superficiales existentes en el catalizador AA5DPN, se llevaron a cabo estudios a partir de XPS. Estos se dividieron en dos partes: 1) Estudio del estado de oxidación de las especies de Au del catalizador fresco (sin activar) y 2) Estado de las especies después de un ciclo de reducción-oxidación.

5.2.4.1. Estudio del estado de oxidación del Au en AA5DPN fresca

La muestra que se empleó en el estudio fue una porción del catalizador AA5DPN, sin activar, únicamente secado a 113 °C durante una noche.

En la Figura 5.34 se presentan los espectros XPS adquiridos al someter a la muestra a 17 ciclos cortos sucesivos de rayos X. La corrección de carga se hizo empleando la señal a 74,7 eV correspondiente a Al 2p, ya que el empleo de la de C 1s puede provocar errores en este caso debido a ser muestras que poseen inicialmente carbonatos. En la Tabla 5.6 se resumen las posiciones de las señales Au 4f obtenidas en el espectro inicial y tras 13 ciclos más, que es el estado denominado estado final.

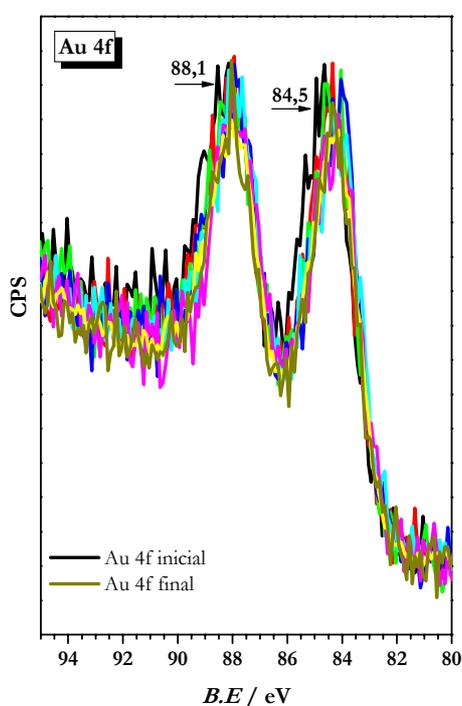


Figura 5.34. Espectros XPS obtenidos después de ciclos de RX sobre AA5DPN fresca

Tabla 5.6. Posición de las señales Au 4f en AA5DPN fresca

AA5DPN fresca	
Señal Au 4f	Au / BE (eV)
4f _{7/2} inicial	84,5
4f _{7/2} final	84,3
4f _{5/2} inicial	88,1
4f _{5/2} final	88,0

En el primer espectro se observa el doblete del nivel Au 4f centrado en 84,5 y 88,1 eV. Estas bandas se asignan a 4f_{7/2} y Au 4f_{5/2} de especies Au¹⁺.^{65,66} A medida que aumenta la exposición a los rayos X se observa un pequeño desplazamiento de las bandas hacia menores energías, situándose tras 14 ciclos en 84,3 y 88,0 eV. Esta situación se encuentra más próxima a especies Au⁰, lo que implicaría la reducción de las especies iniciales de Au¹⁺ por efecto de los

rayos X. Puesto que la muestra sólo ha sido secada a baja temperatura y debido a las condiciones empleadas en la preparación, el Au queda depositado en forma de Au(OH)₃ mayoritariamente (HAuCl₄, pH=7, T= 70 °C). Por ello, es lógico encontrar especies oxidadas de Au no metálicas en el catalizador.

5.2.4.2. Influencia del pretratamiento reductor y oxidante

Para estudiar la influencia de los pretratamientos en el catalizador, el estudio se llevó a cabo a partir del catalizador AA5DPN calcinado a 350 °C durante 5 h, sometido a pretratamientos a 200 °C con H₂ o con O₂.

En la Figura 5.35 se muestra la señal Au 4f del espectro XPS obtenido para la muestra después de la calcinación. La señal Au 4f se encuentra constituida por el doblete situado a 83,8 y 87,5 eV asignado a Au 4f_{5/2} y 4f_{7/2} de Au en estado metálico (84 eV)⁶⁷. Si se comparan estos resultados con los mostrados en la Figura 5.34, la calcinación a 350 °C ha producido la reducción completa de las especies Au¹⁺ que se observaban en la muestra seca. Por tanto, se confirma que después de la calcinación todo el Au está en estado metálico. Hay que señalar que a energías mayores de 87,5 eV se encuentra una banda correspondiente a Al KLL, que hace que la señal Au 4f no aparezca limpia. Se repitió el espectro cambiando la fuente de rayos X, pero fue imposible su eliminación. Debido a esto se observa una mayor anchura en la señal Au 4f_{7/2} con respecto a la señal 4f_{5/2}.

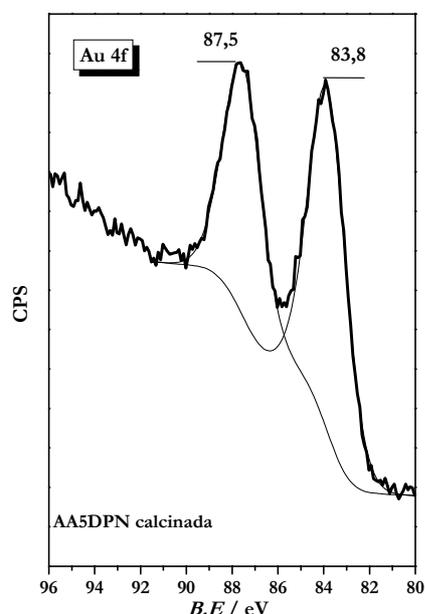


Figura 5.35. Espectro XPS de AA5DPN calcinada

Con la finalidad de observar la capacidad redox de las partículas de Au, se sometió a la muestra a un tratamiento de reducción en H₂ y a otro de oxidación en O₂ en las condiciones indicadas en el Cap.2, sección 2.3.4.5. Los espectros resultantes se presentan en la Fig.5.36. El espectro obtenido tras la reducción (H200) presenta el doblete en posiciones similares a las de la muestra calcinada original, con un desplazamiento de 0,1 eV hacia energías mayores. Este desplazamiento no es demasiado significativo, por lo que parece que el tratamiento reductor deja a las especies de Au en su estado reducido, tal y como se encontraban después de la calcinación.

Tras este tratamiento, se sometió a la misma muestra a un tratamiento en O₂ a 200 °C. Pero este tratamiento no supuso ninguna modificación en la señal Au 4f como se puede observar en la Figura 5.37. Sólo se observa un aumento en la intensidad de las bandas del doblete, pero no desplazamiento hacia energías mayores, como debería de ocurrir en el caso de que el tratamiento en oxígeno hubiera formado especies de Au en estado oxidado.

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

Puesto que no se observó variación en la línea Al 2p (de ahí que se hiciese la calibración con esta señal), también se analizaron los espectros correspondientes a la línea O 1s. En la Figura 5.37 se muestran los resultados para el nivel O 1s obtenido tras cada pretratamiento. En la Tabla 5.7 se resumen las energías a las que aparecen estas bandas. La señal O 1s de AA5DPN calcinada es una banda con una pequeña asimetría, centrada a 531,2 eV. El valor de FWHM es de 3 eV, por lo que esta señal puede ser deconvolucionada en dos componentes, indicando la existencia de dos tipos de oxígeno. Tras el tratamiento reductor la banda se desplaza ligeramente hacia energías menores. Al poner a la muestra en presencia de O₂ se observa un nuevo desplazamiento hacia energías mayores, llegándose a la situación de la muestra calcinada, aunque con una menor anchura que la observada en esta banda.

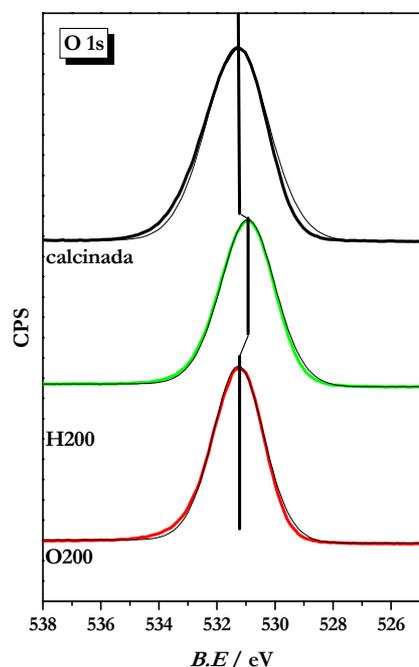


Figura 5.37. Espectro XPS de O 1s en AA5DPN calcinada y tras tratamiento en H₂ (H200) y O₂ (O200)

especies Au^{δ+} en determinadas condiciones experimentales.

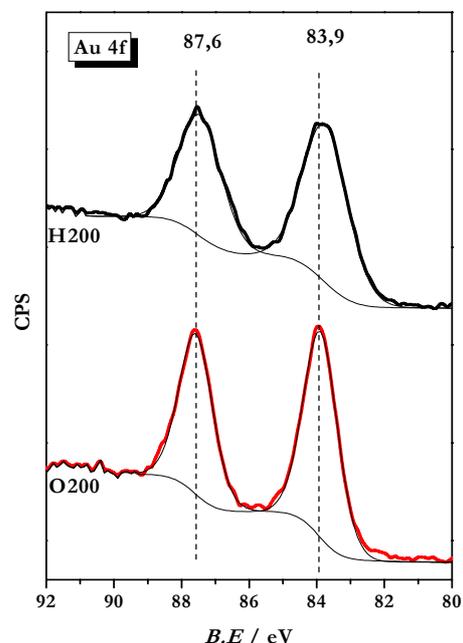


Figura 5.36. Espectro XPS de Au 4f en AA5DPN tras tratamiento en H₂ (H200) y O₂ (O200)

Tabla 5.7. Posición de las señales O 1s en AA5DPN en función del tipo de tratamiento

Tratamiento	O 1s/ eV
calcinada	531,2
H200	530,9
O200	531,2

En función de los resultados expuestos, se ha de considerar que, a excepción de los ligeros desplazamientos ocasionados en el nivel O 1s, mediante XPS, únicamente se observan partículas de Au en estado metálico. Puesto que este catalizador fue activo en la reacción PROX (Cap.7) se habrá de concluir que las partículas de Au⁰ son los centros activos en la oxidación de CO, no necesitándose especies Au^{δ+} para producirla. No obstante, hay que tener en cuenta que la sensibilidad de esta técnica es menor que la de la espectroscopía IR, y con esta técnica sí hemos visto que parece que existen

5.3. Catalizador AA3I

La decisión de realizar estudios de adsorción en este catalizador se tomó con la intención de relacionar el gran tamaño de las partículas de Au observadas por TEM y XRD, con los datos volumétricos y calorimétricos. Como se verá a continuación, los pocos estudios de adsorción de hidrógeno y oxígeno llevados a cabo fueron suficientes para confirmar la relación directa entre tamaño grande de partícula con incapacidad para adsorber las moléculas sonda (o reactantes), así como para descartar la posibilidad de que la presencia de elementos contaminantes en la superficie del catalizador aumentará su capacidad de adsorción de estas moléculas.

5.3.1. Adsorción de hidrógeno

En la Figura 5.38 se presentan los resultados de la adsorción de hidrógeno medidos a 25, 120, 220 y 300 °C en forma de cinéticas. En cada temperatura se añadieron dos dosis de hidrógeno a presión creciente y transcurrido un tiempo, se desgasificó la muestra durante 10 min antes de subir la temperatura, con el fin de eliminar la posible agua formada. Hay que señalar que estos experimentos fueron medidos sin realizar ningún pretratamiento inicial sobre el catalizador.

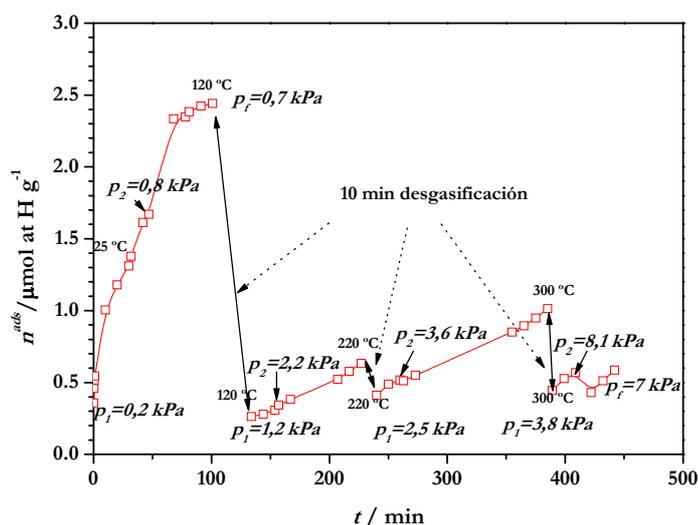


Figura 5.38. Cinética de adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas en AA3I

La primera dosis de H_2 a 25 °C (0,2 kPa) se consumió a los 31 minutos, por lo que se introdujo una dosis mayor, de 0,8 kPa. Tras un par de minutos a 25 °C, se sube a 120 °C observándose la formación de un “plateau”. A pesar de que las presiones introducidas son muy pequeñas, la llegada al

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

“plateau” está indicando la finalización del proceso. Tras evacuación e introducción de 1,2 kPa de H₂, no se observa demasiado consumo, por lo que se vuelve a introducir una dosis mayor y se aumenta la temperatura a 220 °C. El aumento de la temperatura supone un pequeño aumento, mejorado a 300 °C, el cual, después de la evacuación, y tras introducción de presiones más elevadas, se mantiene constante. Hay que señalar que aunque las dosis introducidas durante el experimento no fueron tan elevadas como las usadas con AA5DPN, el consumo producido es muy pequeño. La cantidad total de hidrógeno consumida no supera los 4 $\mu\text{mol atH g}^{-1}$. Esta cantidad es muy pequeña, si se considera la cantidad de Au presente (2,6% Au =132 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$). Por otro lado, el hecho de que el mayor consumo de hidrógeno se produzca a 25 °C, hace pensar que se debe, en buena parte, a la adsorción sobre la alúmina⁴ y que las partículas de Au no intervienen en el proceso de manera detectable.

Este resultado está de acuerdo con el elevado tamaño de las partículas de Au, cantidad muy pequeña de Au superficial, encontrado por TEM y XRD. Por ambas técnicas se observaron partículas grandes, del orden de 10 nm, que está aceptado por todos, que son inactivas en los procesos de oxidación.^{1,22}

5.3.2. Adsorción de oxígeno

Los resultados obtenidos mediante la adsorción de oxígeno a diferentes temperaturas dejaron un panorama similar al observado con los de hidrógeno. En la Figura 5.39 se presentan las isotermas volumétricas y calorimétricas de la adsorción de oxígeno medidas a diferentes temperaturas después del pretratamiento estándar en hidrógeno. Como se puede observar, el consumo de oxígeno es muy pequeño y aumenta al hacerlo la temperatura del ensayo, indicando que el proceso es activado. La forma de la isoterma a 42 °C es lineal, lo que indica un proceso de adsorción débil, dependiente de la presión. Es un resultado similar al obtenido en la alúmina, probablemente porque es el proceso que se está midiendo. Sin embargo, al aumentar la temperatura se modifica la forma en las zonas de presiones bajas, con un aspecto similar al observado en el catalizador AA5DPN. Esta parte inicial implica una interacción más fuerte entre el oxígeno y la superficie, que se ha de adscribir a la interacción con la baja cantidad de Au superficial.

Las isotermas calorimétricas presentan un calor inicial elevado, que rápidamente disminuye al aumentar la cantidad adsorbida. Los calores de la zona inicial aumentan al aumentar la temperatura, aunque debido a la pequeña cantidad de oxígeno adsorbido, existe gran dispersión a la hora de calcular los calores diferenciales. El pequeño consumo de oxígeno representa pocos centros superficiales capaces de adsorber oxígeno, lo que confirma, de nuevo, el tamaño grande de las partículas de Au.

Estos resultados ponen de manifiesto la baja capacidad del Au para adsorber oxígeno e hidrógeno, cuando las partículas metálicas son grandes, lo que se verá reflejado en su comportamiento en las reacciones NOPROX y PROX. El método de impregnación no es un método adecuado para la preparación de nanopartículas de Au, de acuerdo con lo descrito en numerosos trabajos de la bibliografía.^{1,3,22,68,69} La formación de partículas de tamaño elevado durante esta preparación se encuentra asociada al bajo valor de pH en el que se lleva a cabo la preparación, responsable de la presencia de cloruros. Estos dan movilidad a las partículas de Au, lo que favorece la sinterización de éstas durante la calcinación a altas temperaturas. Aunque en nuestro caso se llevó a cabo un lavado con NH_4OH de los catalizadores antes de la calcinación, es claro que éste fue ineficaz en la eliminación de cloruros.

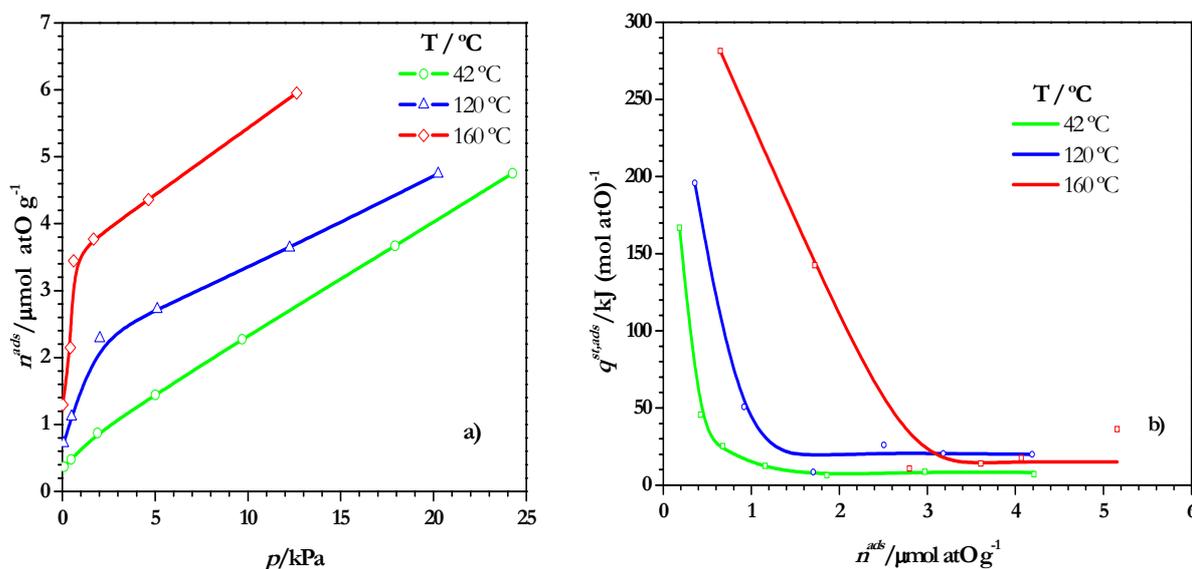


Figura 5.39. Isothermas de adsorción de oxígeno a 42, 120 y 160 °C en AA3I a) volumétricas y b) calorimétricas

5.4. Bibliografía

1. **Haruta, M.** “Size- and support-dependency in the catalysis of gold”. *Catalysis Today* **36**, 153-166 (1997).
2. **Haruta, M.** “When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles”. *Chemical Record* **3**, 75-87 (2003).
3. **Zanella, R.; Louis, C.** “Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples”. *Catalysis Today* **107-08**, 768-777 (2005).
4. **Cabrejas, M. M.; Guil, J.M., Perez, M.A.; Ruiz, P.A.; Menayo, J.M.T.** “Adsorption of H₂, O₂, CO and CO₂ on γ -Al₂O₃: Volumetric and calorimetric studies”. *Langmuir* **10**, 685-691 (1994).
5. **Chang, C.K.; Chen, Y.J.; Yeh, C.T.** “Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction”. *Applied Catalysis A: General* **174**, 13-23 (1998).
6. **Busca, G.; Lorenzelli, V.** “Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces”. *Materials Chemistry* **7**, 89-126 (1982).
7. **Rethwisch, D.G.; Dumesic, J.A.** “Effect of metal-oxygen bond strength on properties of oxides. 1. Infrared spectroscopy of adsorbed CO and CO₂”. *Langmuir* **2**, 73-79 (1986).
8. **Sandoval, A.; Gomez-Cortés, A.; Zanella, R.; Díaz, G.; Saniger, J.M.** “Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **278**, 200-208 (2007).
9. **Sault, A.G.; Madix, R.J.; Campbell, C.T.** “Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)-(1 X 2)”. *Surface Science* **169**, 347-356 (1986).
10. **Shastri, A.G.; Schwank, J.** “Metal dispersion of bimetallic catalysts via stepwise chemisorption and surface titration. I. RuAu SiO₂”. *Journal of Catalysis* **95**, 271-283 (1985).
11. **Bus, E.; Miller, J.T.; Van Bokhoven, J.A.** “Hydrogen chemisorption on Al₂O₃-supported gold catalysts”. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14581-14587 (2005).
12. **Barton, D.G.; Podkolzin, S.G.** “Kinetic study of a direct water synthesis over silica-supported gold nanoparticles”. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2262-2274 (2005).
13. **Stromsnes, H.; Jusuf, S.; Schimmelpfennig, B.; Wahlgren, U.; Gropen, O.** “A theoretical study of the chemisorption of molecular hydrogen on a seven atom gold cluster”. *Journal of Molecular Structure* **567-568**, 137-143 (2001).
14. **Zanella, R.; Louis, C.; Giorgio, S.; Touroude, R.** “Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: structure sensitivity and mechanism”. *Journal of Catalysis* **223**, 328-339 (2004).
15. **Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N.** “Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule”. *Advances in Catalysis* **47**, 307-511 (2002).
16. **Han, Y.F.; Zhong, Z.; Ramesh, K.; Chen, F.; Chen, L.** “Effects of different types of \square -Al₂O₃ on the activity of gold nanoparticles for CO oxidation at low-temperatures”. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 3163-3170 (2007).

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

17. **Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T.** "FTIR Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts". *Journal of Catalysis* **188**, 176-185 (1999).
18. **Piccolo, L.; Daly, H.; Valcarcel, A.; Meunier, F.C.** "Promotional effect of H₂ on CO oxidation over Au/TiO₂ studied by operando infrared spectroscopy". *Applied Catalysis B: Environmental* **86**, 190-195 (2009).
19. **Venkov, T.; Klimev, H.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Hadjiivanov, K.** "State of gold on an Au/Al₂O₃ catalyst subjected to different pre-treatments: An FTIR study". *Catalysis Communications* **7**, 308-313 (2006).
20. **Busca, G.; Lorenzelli, V.** "Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces". *Materials Chemistry* **7**, 89-126 (1982).
21. **Jung, K.D.; Bell, A.T.** "Role of Hydrogen Spillover in Methanol Synthesis over Cu/ZrO₂". *Journal of Catalysis* **193**, 207-223 (2000).
22. **Bond, G.C.; Louis, C.; Thompson, D.** "Catalysis by gold". Catalytic Science Series, V.6. Imperial College Press, (2006).
23. **Berndt, H.; Pitsch, I.; Evert, S.; Struve, K.; Pohl, M.M.; Radnik, J.; Martin, A.** "Oxygen adsorption on Au/Al₂O₃ catalysts and relation to the catalytic oxidation of ethylene glycol to glycolic acid". *Applied Catalysis A: General* **244**, 169-179 (2003).
24. **MacDonald, W.R.; Hayes, K.E.** "A comparative study of the rapid adsorption of oxygen by silver and gold". *Journal of Catalysis* **18**, 115-118 (1970).
25. **Bond, G.C.** "Gold: A relatively new catalyst". *Catalysis Today* **72**, 5-9 (2002).
26. **Franceschetti, A.; Pantelides, S.T.; Pennycook, S.J.** "Oxygen chemisorption on Au nanoparticles". *Chemical Physics Letters* **374**, 471-475 (2003).
27. **Lopez, N.; Norskov, J.K.** "On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation". *Journal of Catalysis* **223**, 232-235 (2004).
28. **Lopez, N.; Norskov, J.K.** "Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study". *Journal of the American Chemical Society* **124**, 11262-11263 (2002).
29. **Cha, D.Y.; Parravano, G.** "Surface reactivity of supported gold. I. Oxygen transfer between CO and CO₂". *Journal of Catalysis* **18**, 200-211 (1970).
30. **Fukushima, T.; Galvagno, S.; Parravano, G.** "Oxygen chemisorption on supported gold". *Journal of Catalysis* **57**, 177-182 (1979).
31. **Lin, S.; Vannice, M.A.** "Gold dispersed on TiO₂ and SiO₂: adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions". *Catalysis Letters* **10**, 47-61 (1991).
32. **Cabrejas Manchado, M.** "Determinación de Superficies Específicas de metales soportados por quimisorción selectiva (Ir soportado)". Tesis Doctoral. Universidad Complutense. 1987.

33. **Trejo Menayo, J.M.** “Estudios de adsorción de diversos gases en Ir soportado por Microcalorimetría de adsorción”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1990.
34. **Bongiorno, A.; Landman, U.** “Water-enhanced catalysis of CO oxidation on free and supported gold nanoclusters”. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
35. **Cameron, D.; Holliday, R.; Thompson, D.** “Gold's future role in fuel cell systems”. *Journal of Power Sources* **118**, 298-303 (2003).
36. **Costello, C.K.; Yang, J.H.; Law, H.Y.; Kung, M.C.; Kung, H.H.; Wang, Y.; Marks, L.D.; Lin, J.N.** “On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/ γ -Al₂O₃”. *Applied Catalysis A: General* **243**, 15-24 (2003).
37. **Rossignol, C.; Arrii, S.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Caps, V.; Rousset, J.L.** “Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂”. *Journal of Catalysis* **230**, 476-483 (2005).
38. **McElhiney, G.; Pritchard, J.** “The adsorption of Xe and CO on Au(100)”. *Surface Science* **60**, 397-410 (1976).
39. **Ruggiero, C.; Hollins, P.** “Interaction of CO molecules with the Au(332) surface”. *Surface Science* **377-379**, 583-586 (1997).
40. **Gottfried, J.M.; Schmidt, K.J.; Schroeder, S.L.M.; Christmann, K.** “Adsorption of carbon monoxide on Au(1 1 0)-(1 X 2)”. *Surface Science* **536**, 206-224 (2003).
41. **Meier, D.C.; Bukhtiyarov, V.; Goodman, D.W.** “CO Adsorption on Au(110)-(1x2): An IRAS Investigation”. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 12668-12671 (2003).
42. **Meier, D.C.; Goodman, D.W.** “The Influence of Metal Cluster Size on Adsorption Energies: CO Adsorbed on Au Clusters Supported on TiO₂”. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1892-1899 (2004).
43. **Gupta, N.M.; Tripathi, A.K.** “Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO + O₂ over Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts as a function of reduction treatment”. *Journal of Catalysis* **187**, 343-347 (1999).
44. **Tripathi, A.K.; Ramble, V.S.; Gupta, N.M.** “Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO + O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts”. *Journal of Catalysis* **187**, 332-342 (1999).
45. **Derrouiche, S.; Gravejat, P.; Bianchi, D.** “Heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Au⁰ and Ti^{+δ} sites of a 1% Au/TiO₂ catalyst using in situ FTIR spectroscopy under adsorption equilibrium”. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13010-13015 (2004).
46. **Roze, E.; Gravejat, P.; Quinet, E.; Rousset, J.L.; Bianchi, D.** “Impact of the reconstruction of gold particles on the heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Au sites of a 1% Au/Al₂O₃ catalyst”. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 1037-1045 (2009).

5. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃

47. **Delannoy, L.; Weiher, N.; Tsapatsaris, N.; Beesley, A.M.; Nchari, L.; Schroeder, S.L.M.; Louis, C.** “Reducibility of supported gold (III) precursors: Influence of the metal oxide support and consequences for CO oxidation activity”. *Topics in Catalysis* **44**, 263-273 (2007).
48. **Lemire, C.; Meyer, R.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J.** “CO adsorption on oxide supported gold: From small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles”. *Surface Science* **552**, 27-34 (2004).
49. **Gregg, S.J.; Ramsay, J.D.F.** “A study of the adsorption of carbon dioxide by alumina using infrared and isotherm measurements”. *Journal of Physical Chemistry* **73**, 1243-1247 (1969).
50. **Parkyns, N.D.** “The influence of thermal pretreatment on the infrared spectrum of carbon dioxide adsorbed on alumina”. *Journal of Physical Chemistry* **75**, 526-531 (1971).
51. **Delannoy, L.; El Hassan, N.; Musi, A.; To, N.N.L.; Krafft, J.M.; Louis, C.** “Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method”. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 22471-22478 (2006).
52. **Schumacher, B.; Denkwitz, Y.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R.J.** “Kinetics, mechanism, and the influence of H₂ on the CO oxidation reaction on a Au/TiO₂ catalyst”. *Journal of Catalysis* **224**, 449-462 (2004).
53. **Abd El-Moemen, A.; Karpenko, A.; Denkwitz, Y.; Behm, R.J.** “Activity, stability and deactivation behavior of Au/CeO₂ catalysts in the water gas shift reaction at increased reaction temperature (300 °C)”. *Journal of Power Sources* **190**, 64-75 (2009).
54. **Daniells, S.T.; Overweg, A.R.; Makkee, M.; Moulijn, J.A.** “The mechanism of low-temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts: a combined Mössbauer, FT-IR, and TAP reactor study”. *Journal of Catalysis* **230**, 52-65 (2005).
55. **Quinet, E.; Piccolo, L.; Daly, H.; Meunier, F.C.; Morfin, F.; Valcarcel, A.; Diehl, F.; Avenier, P.; Caps, V.; Rousset, J.L.** “H₂-induced promotion of CO oxidation over unsupported gold”. *Catalysis Today* **138**, 43-49 (2008).
56. **Gavril, D.; Georgaka, A.; Loukopoulos, V.; Karaiskakis, G.; Nieuwenhuys, B.E.** “On the mechanism of selective CO oxidation on nanosized Au/ γ -Al₂O₃ catalysts”. *Gold Bull.* **39**, 192-199 (2006).
57. **Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.** “Chemistry of the Elements”, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, Cap.14. (1997).
58. **Bocuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Lu, P.; Akita, T.; Ichikawa, S.; Haruta, M.** “Au/TiO₂ nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation”. *Journal of Catalysis* **202**, 256-267 (2001).
59. **Konova, P.; Naydenov, A.; Venkov, Cv; Mehandjiev, D.; Andreeva, D.; Tabakova, T.** “Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **213**, 235-240 (2004).

-
60. Szabo, E.Gy.; Hegedus, M.; Lónyi, F.; Szegedi, A.; Datye, A.K.; Margitfalvi, J.L. "Preparation, characterization and activity of Au/Al₂O₃ catalysts modified by MgO". *Catalysis Communications* **10**, 889-893 (2009).
 61. Konova, P.; Naydenov, A.; Tabakova, T.; Mehandjiev, D. "Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation". *Catalysis Communications* **5**, 537-542 (2004).
 62. Bollinger, M.A.; Vannice, M.A. "A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au/TiO₂" catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **8**, 417-443 (1996).
 63. Romero-Sarria, F.; Penkova, A.; Martínez, T.; Centeno, M.A.; Hadjiivanov, K.; Odriozola, J.A. "Role of water in the CO oxidation reaction on Au/CeO₂: Modification of the surface properties". *Applied Catalysis B: Environmental* **84**, 119-124 (2008).
 64. Schubert, M.M.; Venugopal, A.; Kahlich, M.J.; Plzak, V.; Behm, R.J. "Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/alpha-Fe₂O₃". *Journal of Catalysis* **222**, 32-40 (2004).
 65. Pillai, U.R.; Deevi, S. "Highly active gold-ceria catalyst for the room temperature oxidation of carbon monoxide". *Applied Catalysis A: General* **299**, 266-273 (2006).
 66. Veith, G.M.; Lupini, A.R.; Pennycook, S.J.; Ownby, G.W.; Dudney, N.J. "Nanoparticles of gold on gamma-Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering". *Journal of Catalysis* **231**, 151-158 (2005).
 67. Wagner, C.D.; Naumkin, A.V.; Kraut-Vass, A.; Allison, J.W.; Powell, C.J.; Rumble, Jr. "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database". Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Technology Services . 2009.
 68. Baatz, C.; Prüße, U. "Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness". *Journal of Catalysis* **249**, 34-40 (2007).
 69. Moreau, F.; Bond, G.C.; Taylor, A.O. "Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents". *Journal of Catalysis* **231**, 105-114 (2005).

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ ZrO₂ (DPN)

- 6.1. Adsorción de Hidrógeno
- 6.2. Adsorción de Oxígeno
- 6.3. Adsorción de Monóxido de carbono
- 6.4. Bibliografía

El estudio de las interacciones entre las moléculas sonda (reactantes PROX) empleadas con el catalizador AZ5DPN y ZrO_2 , se realizó de forma similar a como se ha visto para AA5DPN en el Capítulo anterior. Se midieron las isothermas volumétricas y calorimétricas, para obtener las cantidades adsorbidas y cuantificar la energética que interviene en el proceso. A partir de los resultados de espectroscopia infrarroja, se caracterizó la naturaleza de dichas interacciones.

6.1. Adsorción de Hidrógeno

6.1.1. Adsorción en función de la temperatura

En la Figura 6.1 y Tabla 6.1 se muestran los resultados de las isothermas volumétricas y calorimétricas a 28 y 200 °C, medidas en AZ5DPN. Con fines comparativos, se presenta también la isoterma volumétrica en ZrO_2 , medida a 200 °C.

A presiones bajas ($p_e < 4$ kPa), la forma de las isothermas volumétricas es similar en ambas temperaturas, observándose para $p_e = 3,5$ kPa la misma cantidad adsorbida, en ambos casos, $0,7 \mu\text{mol atH g}^{-1}$. Los procesos de adsorción son procesos de equilibrio y están afectados por la temperatura. Suponiendo que el proceso de adsorción de hidrógeno transcurre por vía disociativa, el aumento en la temperatura, supondría una cinética más rápida. Sin embargo, también se tiene que tener en cuenta el efecto de la temperatura en el desplazamiento del equilibrio. A la temperatura más alta la adsorción debería ser menor y no es así. Por tanto, se deben de estar produciendo procesos diferentes a cada temperatura, al igual que se concluía en el caso del catalizador AA5DPN.

La escasa adsorción observada en ZrO_2 a 200 °C ($p_e = 0,4$ kPa, $nH^{\text{ads}} = 0,009 \mu\text{mol atH g}^{-1}$), pone de manifiesto que el aumento observado en el catalizador ha de adscribirse a la interacción con el Au, coincidiendo con los resultados obtenidos en AA5DPN.

El perfil de las isothermas calorimétricas implica una superficie heterogénea constituida por centros energéticamente diferentes (vértices, aristas, defectos). A 28 °C se observa un calor inicial mayor que a 200 °C, como se veía con AA5DPN, aunque la diferencia entre los calores es menor aquí que la observada en aquel caso. Son calores relativamente pequeños, que representan interacciones débiles H-Au no muy fuertes, aunque éstas son mayores que las correspondientes a adsorción molecular. La medida de los calores en el soporte, mostró picos de calor despreciables, indicando la escasa interacción existente entre H_2 y ZrO_2 .

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

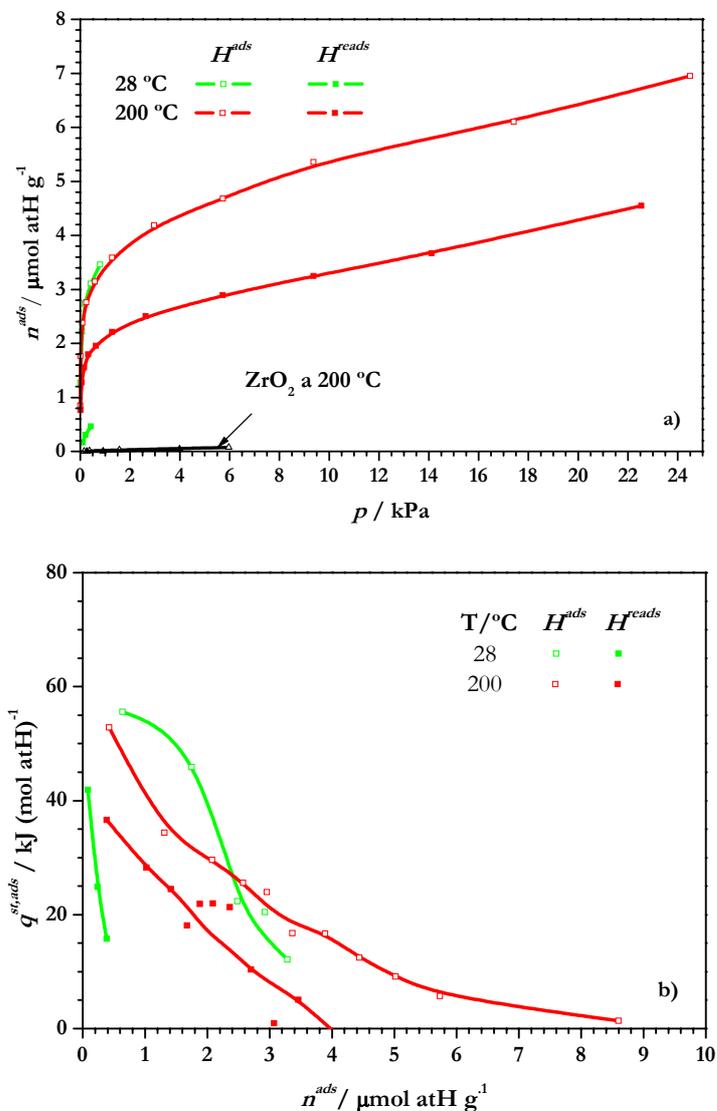


Figura 6.1. Isothermas de adsorción de hidrógeno a 28 y 200 °C en AZ5DPN: a) volumétricas y b) calorimétricas

Tabla 6.1. Cantidad de hidrógeno adsorbido (nH^{ads}), readsorbido (nH^{reads}), irreversible (nH^{irrev}) y calores de adsorción iniciales ($q^{st,ads}$)

T / °C	$nH^{ads} / \mu\text{mol (atH) g}^{-1}$ $p_c=0,4 \text{ kPa}$	$nH^{reads} / \mu\text{mol (atH) g}^{-1}$ $p_c=0,4 \text{ kPa}$	$nH^{irrev} / \mu\text{mol (atH) g}^{-1}$ $p_c=0,4 \text{ kPa}$	$q^{st,ads} \text{ inicial} / \text{kJ/mol atH}$
28	3,1	0,5	2,6	56
200	3,0	1,8	1,2	53

Como se comentó ampliamente al tratar la adsorción de hidrógeno en la muestra AA5DPN (Cap.5, sección 5.2.1), estos resultados volumétricos y calorimétricos no pueden explicarse con un solo proceso. Hay que aceptar que a 28 °C hay adsorción disociativa como ocurre a 200 °C, junto con una interacción con la interfase Au-ZrO₂ que produce un aumento en el valor de los calores medidos, de forma similar a lo observado en AA5DPN. De hecho, aplicando la ecuación obtenida para $q^{st,ads}$ en el caso de la muestra AZ5DPN [5.5], se obtiene un valor de la energía de formación del enlace H-Au de 268 kJ/mol atH a bajos recubrimientos, que está de acuerdo con los habituales en muchos sistemas H-Me. Por otro lado, a 200 °C, también de forma similar a como se apuntaba en la muestra AA5DPN, tienen lugar procesos adicionales de mayor energía de activación, en los que interviene el soporte. Tal es el caso de la formación de formiatos con hidrógeno procedente del adsorbido disociativamente en el Au.

En función de la cantidad de hidrógeno adsorbida por el Au a 200 °C y la cantidad de Au superficial calculada por STEM ($d < 5$ nm), se obtiene una relación $H/Au^{sf} = 3,7/23,5 = 0,16$.

Como ya se ha comentado, la interacción del hidrógeno con el Au es muy parecida en ambas muestras, AA5DPN y AZ5DPN. Sin embargo, la menor diferencia entre los calores observados a las dos temperaturas en AZ5DPN, hace pensar que aunque los soportes sean considerados inertes, poseen cierta influencia que marca diferencias en el comportamiento de ambos catalizadores.

6.1.2. Adsorción en función del tiempo y la temperatura de desgasificación

En este apartado se trata de experimentos similares a los efectuados con la muestra AA5DPN (Sección.5.2.1.2), con los que se pretende conocer y controlar la cantidad de hidrógeno que queda en el catalizador. En la Figura 6.2 se muestra las isotermas de cantidad readsorbida de hidrógeno en función del tiempo de evacuación, a 200 °C.

Como se puede observar en la Figura 6.2, a pesar de estar a una temperatura elevada, queda una cantidad de H que está adsorbida irreversiblemente. Naturalmente, a mayor tiempo de evacuación, menor cantidad de hidrógeno retenido. De la misma manera que ocurría en AA5DPN, el tiempo de desgasificación empleado en el pretratamiento estándar (13 h) se consideró suficiente para eliminar todo el hidrógeno adsorbido en el catalizador. Nótese que la cantidad de hidrógeno adsorbida por este catalizador es de $4,2 \mu\text{mol atH g}^{-1}$, algo inferior a los $6,2 \mu\text{mol atH g}^{-1}$, medidos en AA5DPN. La diferencia podría ser adscrita al menor número de átomos de Au superficial de tamaño menor de 5 nm, para el caso de AZ5DPN, determinados por TEM (Cap.4, Tabla 4.10).

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

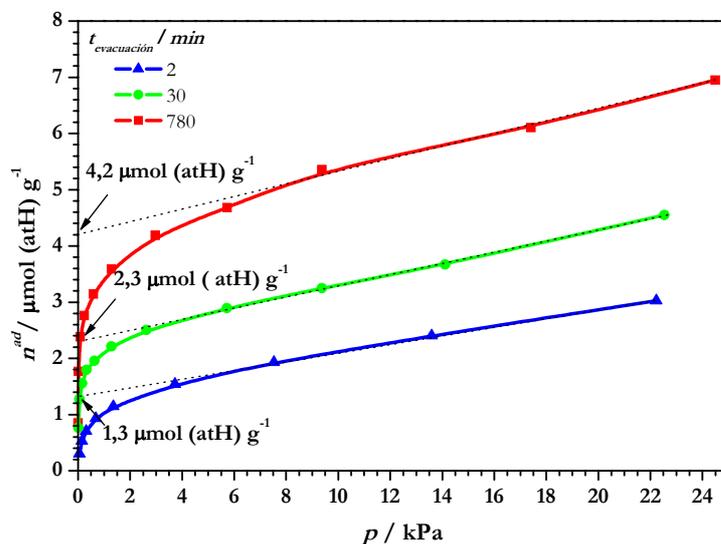


Figura 6.2. Isothermas de readsorción de hidrógeno a 200 °C en función del tiempo de desgasificación en AZ5DPN

6.1.3. Espectroscopía FTIR

a) Pretratamiento inicial en diferentes condiciones

El estudio del pretratamiento inicial se realizó sometiendo a las mismas pastillas IR de ZrO₂ y AZ5DPN a dos pretratamientos diferentes, denominados A y B, similares a los empleados en AA5DPN (Cap.5, sección 5.2.1.4.a):

- A. H₂ a 200 °C (1h), enfriamiento en flujo de H₂ y evacuación a 25 °C (5 min)
- B. H₂ a 200 °C (1h), evacuación a 200 °C (1 h)

En la Figura 6.3 se presentan los espectros FTIR obtenidos a 25 °C después de los tratamientos A y B. El espectro obtenido en ZrO₂ tras ambos tratamientos, muestra las mismas bandas, aunque con una relación de intensidades ligeramente distinta. Las bandas a 3776, 3682 y 3590 cm⁻¹ se asignan a los grupos t-OH, b-OH y μOH de bicarbonatos, respectivamente.^{1,2} La presencia de las bandas a 2961, 2926 y 2869 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones C-H de especies formiato bidentadas, b-HCOO-Zr, producidas por la reacción del hidrógeno a altas temperaturas con las especies carbonato y bicarbonato iniciales del soporte.^{3,4} Van acompañadas de las bandas a 1556 y 1362 cm⁻¹ correspondientes a ν_{as}(COO) y ν_s(COO), respectivamente. Las bandas a 1451 y 1261 cm⁻¹ corresponden a especies carbonato monodentados y los hombros a 1408 y 1339 cm⁻¹ proceden de carbonatos bidentados.³ El aumento de las bandas a 3776 y 3682 cm⁻¹ al desgasificar la muestra a 200

°C (1h), indica mayor número de grupos OH ligados a centros Zr^{4+} insaturados y OH adyacentes interaccionando con ellos. El número de estos últimos aumenta cuando se somete la zirconia a una deshidratación por tratamiento térmico energético. Cuanto mayor es la temperatura a la que se ha realizado la deshidratación, mayor es la intensidad de estas bandas.⁵ La evacuación a 25 °C supone, por tanto, menor contenido de cationes Zr^{4+} insaturados e intensidad menor de esas bandas.

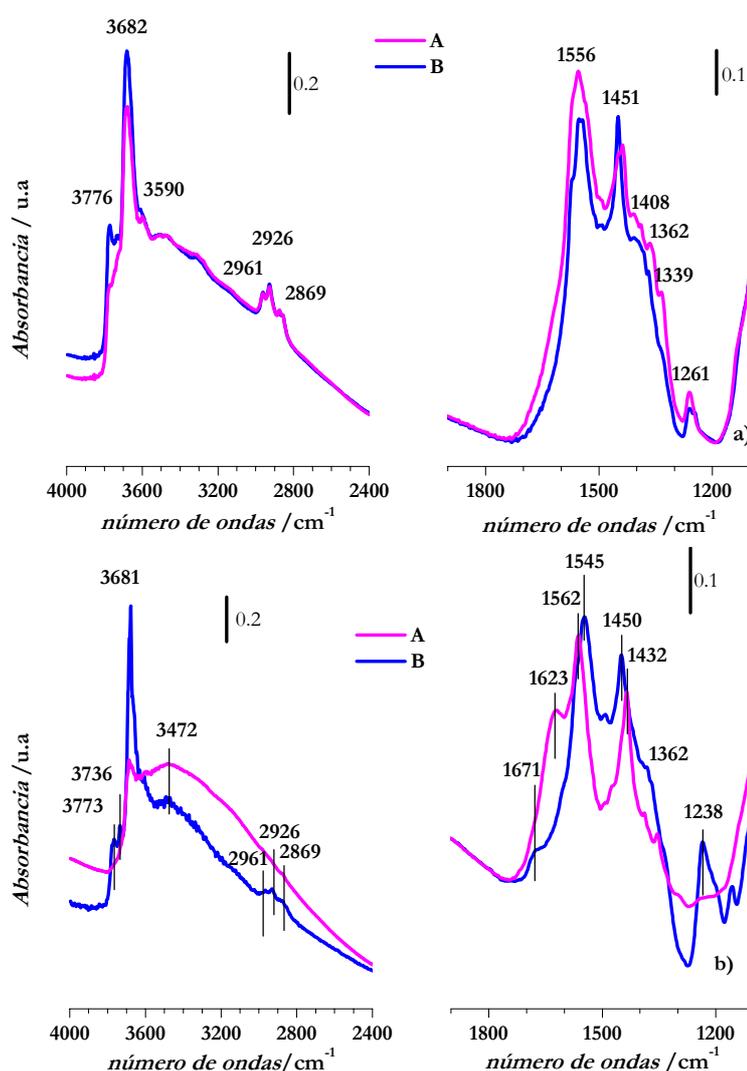


Figura 6.3. Espectros FTIR tras los pretratamientos A y B en: a) zirconia y b) AZ5DPN

En AZ5DPN, después del tratamiento A, el espectro obtenido posee diferencias con respecto al de la zirconia. En la región de los grupos OH, la banda a 3681 cm⁻¹ correspondiente a b-OH, es muy poco intensa, observándose además una banda ancha, no muy bien definida a 3472 cm⁻¹. Este hecho

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

viene acompañado de una banda muy intensa a 1623 cm⁻¹ asignada a moléculas de agua no disociadas.⁵ Durante el tratamiento en hidrógeno a 200 °C se ha producido la reducción del Au del catalizador, formándose agua, que ha permanecido retenida en la superficie debido a la baja temperatura a la que se ha evacuado. De ahí que se tenga menor número de Zr⁴⁺ insaturados que en la zirconia inicial, indicando que el catalizador se encuentra más hidratado. En la región de los carbonatos, se observan las mismas bandas que en la zirconia, a 1562 y 1362 cm⁻¹ de formiatos bidentados y 1432 cm⁻¹ de carbonatos. Además está la banda de H-OH a 1623 cm⁻¹, comentada unas líneas más arriba. La ausencia de las bandas ν(C-H) se debe probablemente al solapamiento con la banda ancha a 3472 cm⁻¹, aunque, hay que señalar que la presencia de agua puede implicar la eliminación o la transformación de las especies de la región de los carbonatos.³

El espectro de AZ5DPN obtenido tras la desgasificación a 200 °C (tratamiento B) muestra las bandas a 3773, 3736 y 3681 cm⁻¹, de forma similar a la zirconia, relacionadas con la presencia de cationes Zr⁴⁺ insaturados. También aparecen las bandas de especies formiato, bicarbonato y carbonato. La formación de agua proviene de la reducción de especies iniciales existentes en el catalizador. Puesto que a 200 °C la zirconia es irreducible, cabe pensar, de nuevo, que este comportamiento se debe a la presencia de las partículas de Au. La ausencia de la banda a 1623 cm⁻¹ después del tratamiento B se debe a la eliminación de H₂O durante la evacuación a 200 °C.⁶

b) Estudio del intercambio H/D

La Figura 6.4 presenta la evolución del espectro FTIR en el intervalo 4000-2000 cm⁻¹ durante la introducción de una dosis de D₂ (5%) en N₂ durante una hora a 25 °C y su variación en función de la temperatura, para la zirconia, y del tiempo, a 25 °C, para AZ5DPN.

En el caso de la zirconia, el espectro inicial antes de la introducción de deuterio es el presentado en la Figura 6.3.a.B. La introducción de 30,4 kPa de deuterio a 25 °C durante una hora, no supone cambios aparentes en el espectro. A 100 °C se observa la disminución de las bandas a 3682 y 3590 y la aparición de una pequeña banda a 2712 cm⁻¹, la cual se hace mucho más visible a 200 °C junto a otra a 2655 cm⁻¹. El aumento de la temperatura a 200 °C da lugar a la aparición de una amplia banda en la región 2000-2800 cm⁻¹, constituida a su vez por bandas a 2712, 2655 y 2568 cm⁻¹, acompañada de la disminución de la banda a 3682 y el crecimiento de la banda ancha centrada a 3380 cm⁻¹. Las primeras bandas se asignan a las vibraciones b-OD y μOD de bicarbonatos, originadas por el intercambio entre átomos de hidrógeno y deuterio.^{1,7} La disminución de la banda a 3682 cm⁻¹ se debe precisamente, a este intercambio, lo que produce una disminución de los grupos OH en favor de la aparición de los grupos OD. Las bandas correspondientes a especies formiato⁸ no sufren modificación alguna, al no observarse disminución de la intensidad ni la aparición de las bandas a 2172-2181 cm⁻¹ correspondientes a b-DCOO-Zr. Esto demuestra la dificultad de intercambiar el hidrógeno del formiato, formadas durante el pretratamiento inicial en hidrógeno a 200 °C. La presencia de la banda a

3380 cm^{-1} es similar a la observada en procesos de rehidratación de ZrO_2 , por lo que este hecho vendría asociado a la presencia de humedad junto a la dosis de deuterio.^{3,5} También sufre intercambio, como se puede observar, por la aparición de una banda ancha centrada alrededor de 2568 cm^{-1} , correspondiente a agua deuterada.

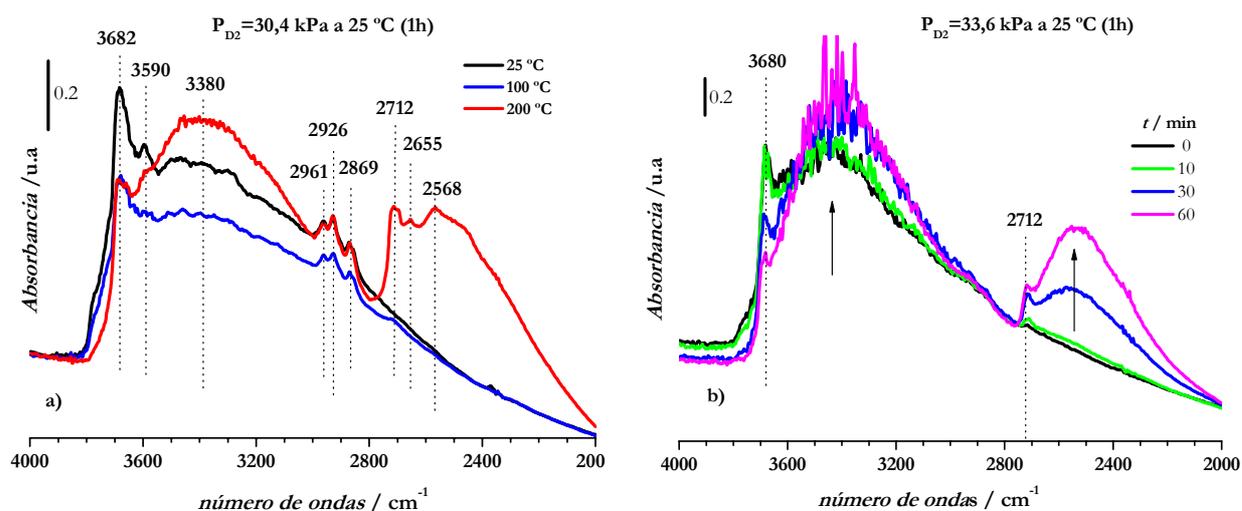


Figura 6.4. Evolución de las bandas de grupos OH y OD tras la introducción de D_2 a 25 °C : a) ZrO_2 , en función de la temperatura y b) AZ5DPN, en función del tiempo a 25 °C

En el caso del catalizador, la introducción de una dosis de $33,6\text{ kPa}$ de D_2 (5%) en N_2 a 25 °C produce un efecto similar al observado con ZrO_2 a 200 °C , aunque necesita de un cierto tiempo para desarrollarse (60 min). Disminuye la banda a 3680 y aumenta la banda centrada sobre 3380 , la banda a 2712 y la banda amplia a 2568 cm^{-1} . La presencia de nanopartículas de Au produce la disociación de la molécula de deuterio a 25 °C , observándose el intercambio H/D a esa temperatura.

En la Figura 6.5 se presenta la evolución con el tiempo de la región de los carbonatos durante la introducción del deuterio a 25 °C en AZ5DPN. A medida que se produce el intercambio H/D (mostrado en la Figura 6.4), se observa la disminución de la intensidad de todas las bandas, aunque en mayor medida las de 1623 , 1556 , 1421 cm^{-1} . A excepción de la primera, las últimas se adscriben a formiatos. Sin embargo, no se observan las bandas a 2172 - 2181 cm^{-1} correspondientes a b-DCOO-Zr debido al solapamiento con la banda D-OD o a su eliminación debido a la descomposición de estos compuestos durante el intercambio.

Estos resultados ponen de manifiesto que aunque el soporte tiene una cierta capacidad para producir el intercambio H/D, necesita de temperatura elevada para que ocurra. Sin embargo, las

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

partículas de Au son capaces de producir el intercambio H/D porque disocian hidrógeno y deuterio a temperatura ambiente, de forma similar a AA5DPN.

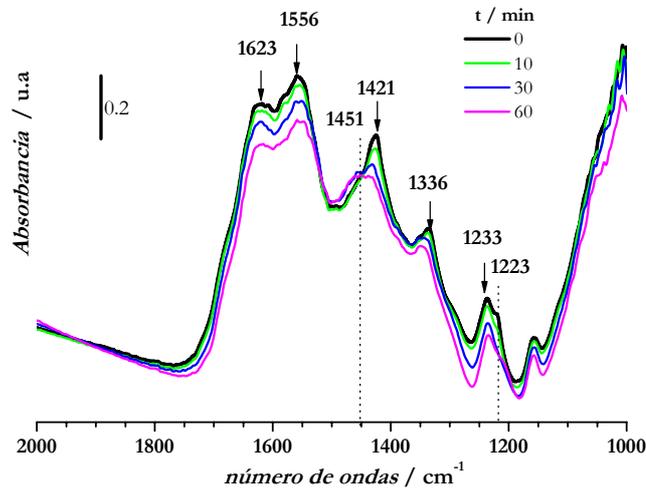


Figura 6.5. Región de los carbonatos durante la introducción de deuterio a 25 °C en AZ5DPN

6.2. Adsorción de Oxígeno

6.2.1. Adsorción en función de la temperatura

En la Figura 6.6 se presentan las isoterma volumétricas de adsorción de oxígeno medidas en ZrO₂ a 42 y 160 °C, junto a las de AZ5DPN a 25, 100, 150 y 200 °C. En la Tabla 6.2 se resumen las cantidades adsorbidas a cada temperatura, en las mismas condiciones experimentales.

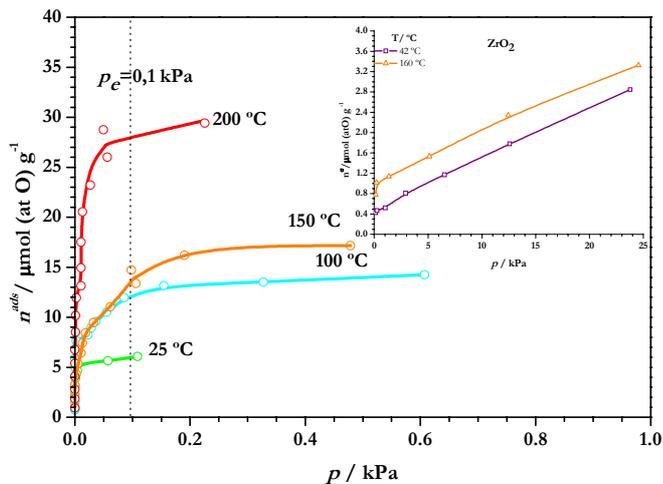


Tabla 6.2. Cantidad de oxígeno adsorbido a diferentes temperaturas en AZ5DPN

T / °C	$nO^{ads} / \mu\text{mol (atO) g}^{-1}$ $p_c=0,1 \text{ kPa}$
25	6,0
100	12,1
150	14,1
200	29,0

Figura 6.6. Isothermas volumétricas de adsorción de oxígeno en AZ5DPN y ZrO₂ a diferentes temperaturas

En la Figura 6.7 se presentan las isothermas calorimétricas de adsorción de oxígeno en AZ5DPN. En contraste con la zirconia, los calores iniciales en el catalizador se sitúan entre 180 y 210 kJ/mol atO a 25 y 200 °C, respectivamente. Estos valores son parecidos a los que se obtuvieron en AA5DPN, aumentando algo a medida que aumenta la temperatura.

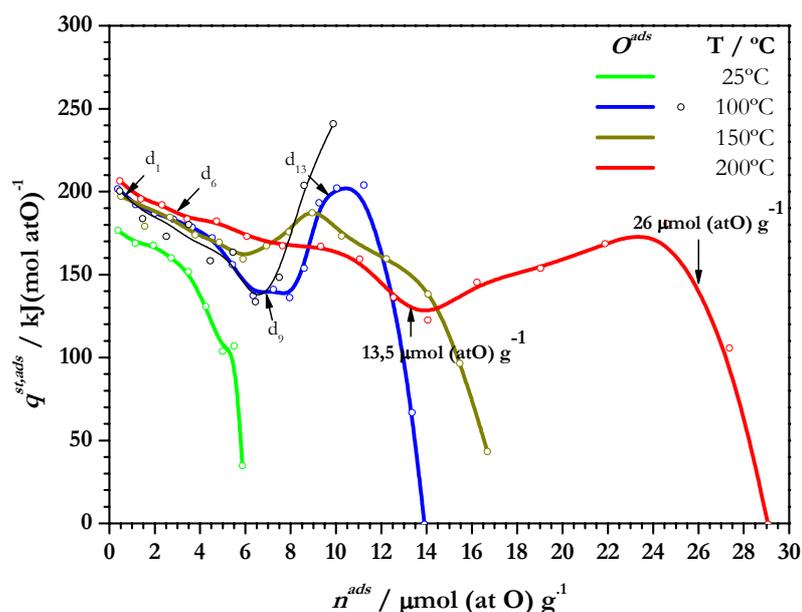


Figura 6.7. Isothermas calorimétricas de adsorción de oxígeno en AZ5DPN a diferentes temperaturas

En la Figura 6.7, llama la atención inmediatamente la forma de las isothermas, muy diferente a las isothermas calorimétricas habituales, como las obtenidas en la adsorción de oxígeno en AA5DPN (Cap.5, Figura 5.12). A 25 °C el único proceso producido es la adsorción de oxígeno, comenzando con un calor de 177 kJ/mol atO, que disminuye y cae drásticamente cuando se acaba la adsorción. A las temperaturas más elevadas, después de la adsorción en los centros más energéticos, el calor comienza a caer siguiendo el comportamiento habitual, pero superada una determinada cantidad adsorbida, vuelve a aumentar. Este momento coincide con la existencia de presión en el sistema, correspondiente a los puntos de las isothermas volumétricas que se separan del eje vertical (Figura 6.6). Los picos calorimétricos correspondientes a estas dosis, sufren un cambio en su forma. Aumentan en anchura con respecto a la cantidad adsorbida y se hacen más lentos, coincidiendo con la no estabilización de la presión de equilibrio.

En la Figura 6.8 se presenta la evolución de la presión con el tiempo a) y los picos calorimétricos b) correspondientes a dosis de diferentes momentos en la isoterma a 100 °C, señalados en la Figura 6.7 con la letra d, y un subíndice que indica el número de orden de la dosis. A pocas dosis

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

introducidas (de la 1 a la 6), cuando no queda presión de equilibrio medible, se observa como la presión disminuye rápidamente con el tiempo, indicando un proceso fase gas-superficie rápido. Los picos de calor medidos en este intervalo presentan una forma parecida; su tamaño depende de la cantidad adsorbida y del valor del calor diferencial molar en esa zona del recubrimiento.

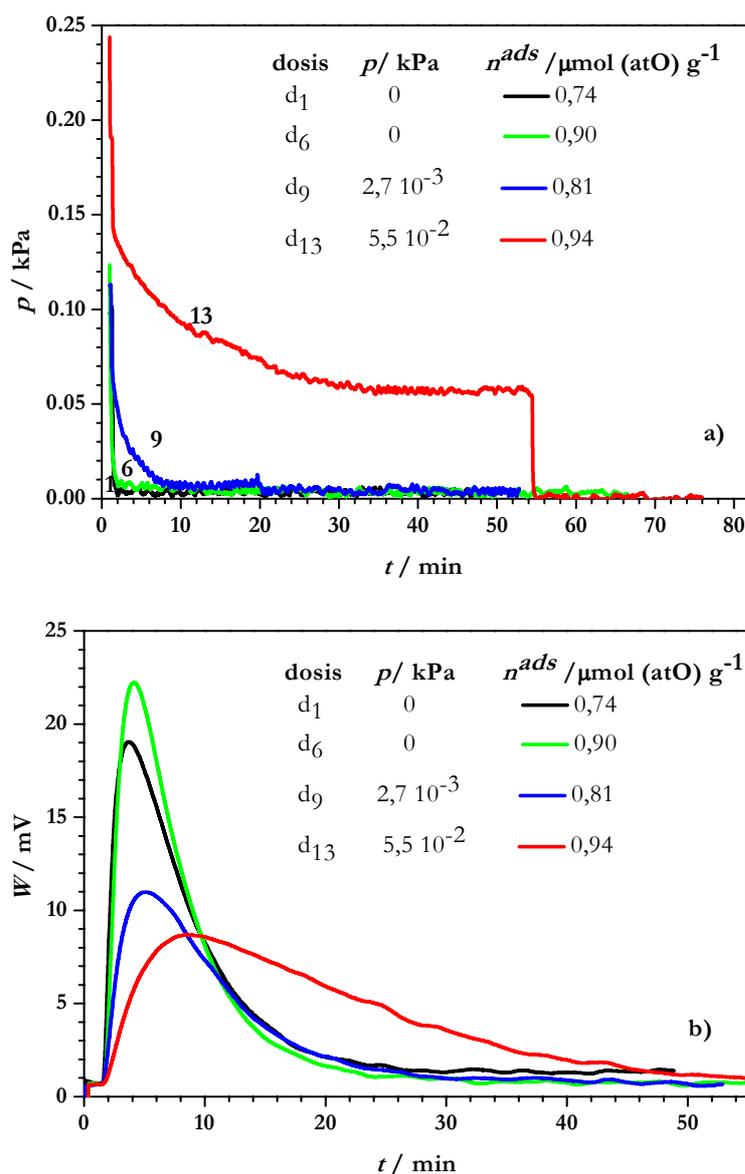


Figura 6.8. Adsorción de oxígeno a 100 °C en AZ5DPN: a) evolución de la presión con el tiempo y b) picos de calor obtenidos en las diferentes dosis

Cuando queda una presión de equilibrio de tan sólo $2,7 \cdot 10^{-3}$ kPa (dosis 9), se observa un consumo más lento de la dosis, acompañada de un pico calorimétrico más pequeño pero aún de la

misma forma que los observados en las dosis anteriores (Figura 6.8. b). Cuando se alcanzan presiones de equilibrio mayores de unos 0,05 kPa (dosis 13), se produce un cambio en el proceso: disminuye claramente la velocidad de consumo de la dosis introducida y se genera un pico más ancho, cuyo desarrollo completo, vuelta a la línea base, ocupa una larga duración en el tiempo.

A la vista de las isothermas calorimétricas, el cambio de proceso parece más drástico a 100 y 150 que a 200 °C. En términos estrictos, no se debe hablar de calor de adsorción, ya que, probablemente, este comportamiento se encuentre relacionado con una reacción de oxidación de las partículas de Au cuando queda oxígeno en la fase gaseosa. En la bibliografía se encuentran descritos procesos con metales soportado como Ag e Ir, en los que cuando queda presión se observa una pseudooxidación superficial.¹¹⁻¹³ La explicación propuesta¹³ se basa en la energía del enlace adsorción O-Au que se forma. Ha de existir oxígeno sobrante en la fase gaseosa para que el proceso continúe más allá de la adsorción, con formación de un óxido u pseudóxido superficial. La cuestión que queda por resolver es por qué ocurre cuando el soporte es ZrO₂ y no tiene lugar cuando es Al₂O₃.

Teniendo en cuenta esto, y que el proceso de adsorción es un proceso activado, se ha calculado la estequiometría a 200 °C, temperatura a la que el consumo es máximo. Se han tomado dos valores de cantidad adsorbida: 13,5 y 26 μmol (atO) g⁻¹, correspondientes a cada una de las dos zonas señaladas en la Figura 6.7. Como cantidad de Au superficial, se ha supuesto como válida la cantidad de 23,5 μmol Au g⁻¹ calculada para partículas de tamaño ≤ 5 nm (TEM) que se presentó en el Capítulo 4. La estequiometría obtenida corresponde a relaciones de O/Au^{sf} de 0,57 y 1,11 para la primera y segunda zonas, respectivamente. El primer valor se encuentra próximo al obtenido en AA5DPN. El segundo valor, es aproximadamente el doble. Pone de manifiesto la existencia de un segundo proceso, probablemente de oxidación, que a la vista de la forma de la curva $q^{st,ads} - n^{ads}$ de esa zona, debe implicar también un rearrreglo de enlaces del oxígeno ya adsorbido. El cambio de forma de la curva que pasa de una forma de campana más marcada a 100 °C a una menos definida a 200 °C, pudiera estar relacionado con la mayor inmovilidad de la especie O-Au a más baja temperatura y con la intervención, en el proceso de la segunda zona, tanto del oxígeno proveniente de la fase gas como del ya absorbido en el Au en la primera zona.

Con el calor de disociación de la molécula de oxígeno, 493 kJ/mol O₂, los calores isostéricos medidos y la expresión [5.9] se obtienen energías de enlace Au-O de 423 a 453 kJ/mol atO, lo que indica la elevada fortaleza del enlace O-Au formado.

6.2.2. Valoración de oxígeno preadsorbido con hidrógeno

La interacción entre oxígeno e hidrógeno se estudió a partir de la valoración de oxígeno preadsorbido con hidrógeno. Las valoraciones se efectuaron a la misma temperatura a la que se había

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

adsorbido el oxígeno. En la Figura 6.9 y Tabla 6.2 se presentan los resultados de esta serie de experimentos.

Las isothermas presentan una forma similar a todas las temperaturas que indica que el proceso de valoración ocurre rápidamente al principio, consumiéndose todo el hidrógeno introducido en las primeras dosis. La cantidad de hidrógeno empleado en la valoración aumenta con la temperatura, de acuerdo con la mayor cantidad de oxígeno preadsorbido. Sin embargo, si se calcula la relación H/O, únicamente es igual o superior a 2, en el experimento a 25 °C. A mayores temperaturas de adsorción de oxígeno la interacción O-Au es de gran fortaleza (según se observó en los resultados del apartado anterior). Debido a ello, es esperable que no todo el oxígeno sea valorado por el hidrógeno en estas condiciones experimentales y se requieran temperaturas más elevadas o tiempos más prolongados para que sea valorado en su totalidad, lo que puede provocar la sinterización de las partículas de Au.^{14,15}

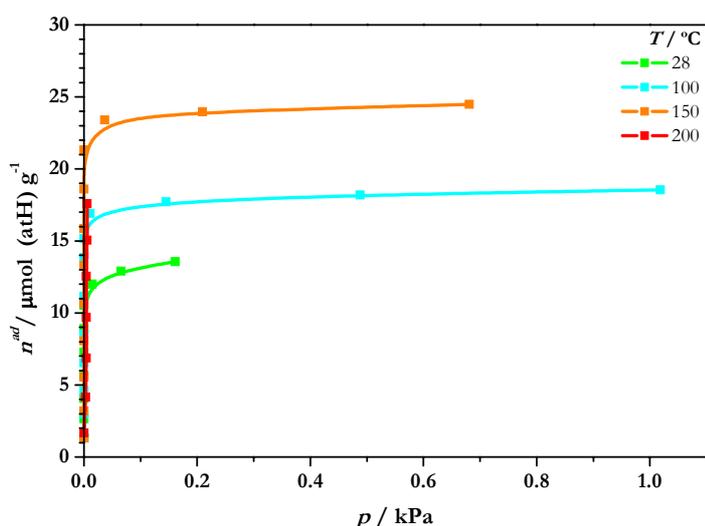


Tabla 6.3. Oxígeno preadsorbido (nO^{ads}) e hidrógeno total consumido en la valoración (nH^{val})

T/ °C	$nO^{ads}/$ $\mu\text{mol (atO) g}^{-1}$	nH^{val} $\mu\text{mol (atH) g}^{-1}$
28	6,1	14,8
100	10,6	18,6
150	17,2	24,7
200	29,4	17,6

Figura 6.9. Isothermas de valoración de oxígeno en AZ5DPN a diferentes temperaturas

La Figura 6.10 muestra las isothermas calorimétricas de valoración del oxígeno preadsorbido con hidrógeno medidas a las diferentes temperaturas. Los calores iniciales se encuentran entre 114 y 125 kJ/mol atH; son valores similares a los obtenidos en el mismo tipo de experimentos realizados con la muestra AA5DPN (Cap. 5, Figura 5.13).

La isoterma a 28 °C muestra la disminución del calor de valoración con el aumento de cantidad adsorbida, en correspondencia con la heterogeneidad superficial de las partículas de Au y su enlace con el oxígeno adsorbido. En la Figura 6.10 se muestra el punto 1 que corresponde aproximadamente al comienzo de la adsorción de hidrógeno en átomos de Au que han quedado libres al valorar al oxígeno preadsorbido sobre ellos. Hasta ese punto se consumieron 11,3 $\mu\text{mol (atH) g}^{-1}$, equivalente de forma aproximada a la valoración de todo el oxígeno preadsorbido (6,1 $\mu\text{mol (atO) g}^{-1}$, Tabla 6.3). El resto

hasta el total de la isoterma de valoración, son unos $3,5 \mu\text{mol (atH) g}^{-1}$, que se corresponden muy bien con la cantidad de hidrógeno adsorbida en la muestra “limpia” a esa temperatura ($3,1 \mu\text{mol (atH) g}^{-1}$, Tabla 6.1). De hecho, la isoterma calorimétrica de valoración, a partir del punto 1 es muy parecida a la obtenida en la muestra “limpia” (línea verde discontinua de la Figura 6.10).

A las restantes temperaturas el aspecto de las isotermas calorimétricas es similar a la que se acaba de comentar realizada a $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, el balance de cantidades de hidrógeno consumidas a partir de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y temperaturas superiores indica que no se valora todo el oxígeno preadsorbido. Según los resultados experimentales quedan $1,3$, $4,9$ y $20,6 \mu\text{mol atO g}^{-1}$ sin valorar a 100 , 150 y $200 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Está claro que las especies O-Au producidas en un proceso activado, tienen una elevada energía de enlace que en sus valores más altos impide la reacción con hidrógeno. La cantidad de especies más energéticas O-Au aumenta con la temperatura (Figura 6.7).

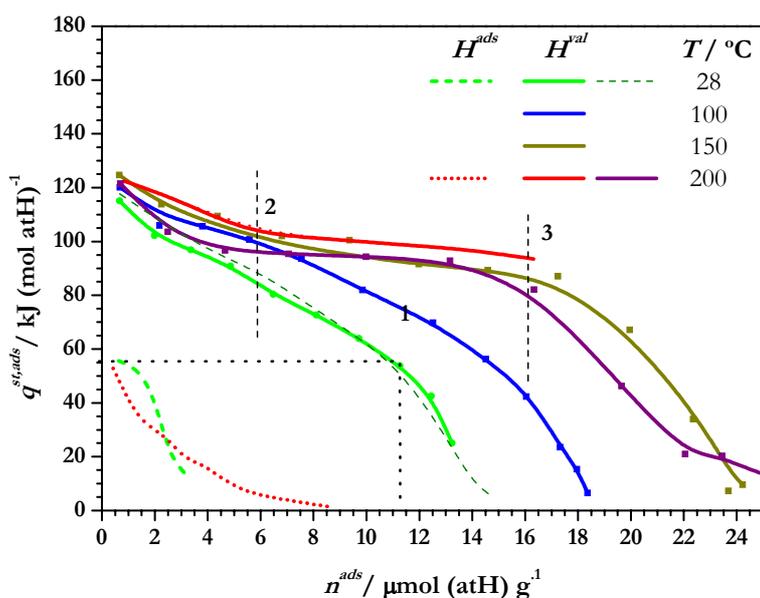


Figura 6.10. Isotermas de valoración del oxígeno preadsorbido con H_2 en AZ5DPN a diferentes temperaturas

6.2.3. Adsorción de oxígeno en presencia de hidrógeno preadsorbido

Las isotermas de la Figura 6.11 corresponden a la adsorción de oxígeno en una muestra de catalizador en la que previamente se había dejado hidrógeno remanente, de forma similar a la empleada en el Cap.5, sección 5.2: adsorción de hidrógeno a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, enfriamiento en hidrógeno y vacío a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min). Las medidas se realizaron a 28 y $200 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Tabla 6.4 se resumen los valores de oxígeno

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

total empleado en el experimento de valoración ($nO^{\text{val}}_{\text{total}}$) y oxígeno empleado en valorar al hidrógeno remanente en la superficie (nO^{val}), calculado a partir de las diferencias de calores de la isoterma.

Las isotermas volumétricas presentan un aumento de la cantidad adsorbida con la presión muy rápido, prácticamente vertical. Este tramo inicial es mucho más prolongado en la isoterma a 200 °C que en la de 28 °C, aunque la cantidad de hidrógeno que se dejó en el catalizador era la misma. A continuación se produce el codo de la isoterma y el tramo final casi horizontal.

Si se comparan estas isotermas con las medidas en la muestra “limpia” a las mismas temperaturas (líneas discontinuas de la Figura 6.11.a), se observa que a 28 °C la isoterma de valoración va por encima, mientras que se sitúa más abajo a 200 °C. Esto último es un comportamiento anómalo.

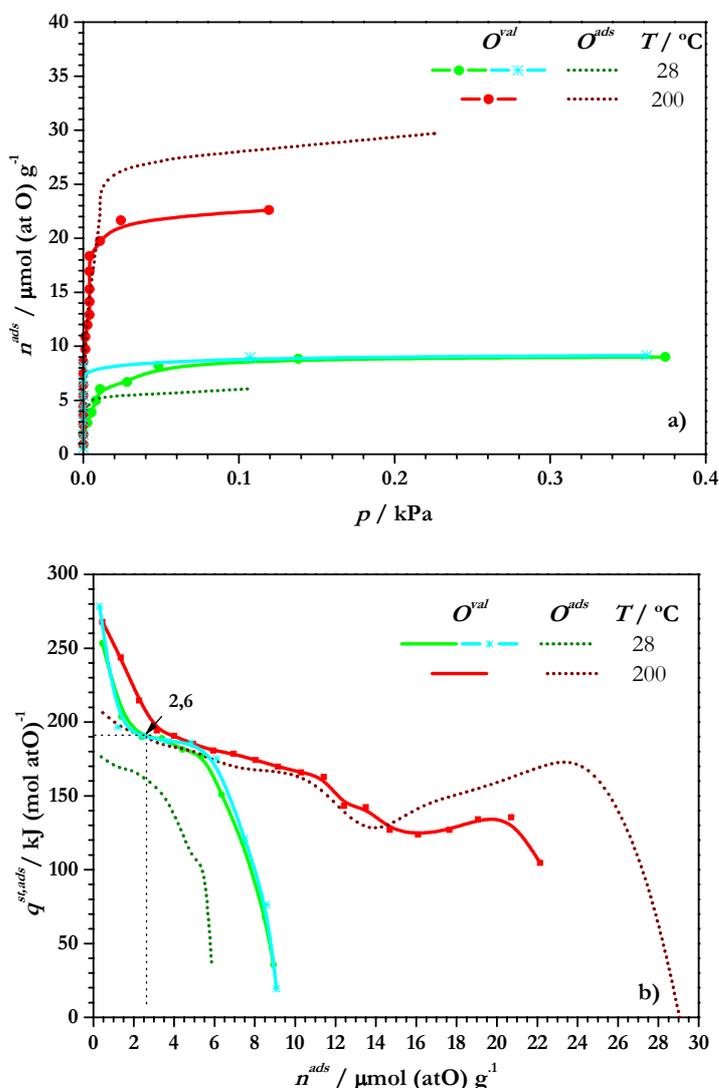


Figura 6.11. Isotermas de valoración de hidrógeno preadsorbido con oxígeno a 28 y 200°C en AZ5DPN: a) volumétricas y b) calorimétricas

Tabla 6.4. Cantidad de oxígeno total de valoración ($nO^{\text{val}}_{\text{total}}$) y oxígeno empleado en valorar al H preadsorbido (nO^{val})

T/ °C	$nO^{\text{val}}_{\text{total}}$ / $\mu\text{mol (atO) g}^{-1}$	nO^{val} / $\mu\text{mol (atO) g}^{-1}$	nO^{ads} / $\mu\text{mol (atO) g}^{-1}$
28	8,9	2,6	6,1
200	22,0	3,5	29,4

Las isotermas calorimétricas (Figura 6.11.b) presentan aspectos similares a las correspondientes isotermas medidas en muestra “limpia”. Sin embargo, se aprecian diferencias que es importante comentar.

Ambas isotermas tienen un tramo inicial coincidente, en el que el calor medido es superior al de la adsorción de oxígeno en la muestra “limpia”. Puesto que se había dejado hidrógeno en la superficie del catalizador, hemos de adscribir esa zona a la valoración del mismo por oxígeno. A continuación, la curva $q^{\text{st,ads}}-n^{\text{ads}}$ coincide aproximadamente con la de adsorción en muestra “limpia”, en el caso de la obtenida a 28 °C, por desplazamiento hacia la derecha.

Para los experimentos a 28 y 200 °C, respectivamente, es algo difícil marcar el punto en que termina la zona inicial, pero podría situarse a $nO^{\text{ads}}=2,6$ y $3,5 \mu\text{mol atO g}^{-1}$. Eso equivaldría a la valoración de $5,2$ y $7 \mu\text{mol atH g}^{-1}$, cantidad superior a la que hay preadsorbida. Hay que pensar por tanto que el mecanismo global de esta parte inicial de la isoterma calorimétrica implica que una parte del oxígeno valora al hidrógeno, y otra parte se adsorbe en el Au, en los sitios que se van quedando libres. El calor producido en los procesos que tienen lugar es superior al de adsorción de oxígeno, principalmente porque hay formación de H_2O y adsorción de ésta en el soporte.

A continuación de esta zona inicial, el transcurso de las isotermas calorimétricas sólo corresponde a la adsorción de oxígeno, como demuestra la coincidencia que se observa en la Figura 6.11.b. De todas formas, la isoterma de valoración a 200 °C consume menos oxígeno que el total adsorbido en la muestra “limpia”. La isoterma calorimétrica muestra que la parte no reproducida corresponde a la segunda zona, que en la isoterma de adsorción era más extensa que en ésta de valoración. Hay que recordar que se trata de un comportamiento anómalo (Figura 6.7), de posible formación de un pseudóxido, que ya se ha comentado. Es posible que este comportamiento sea sensible a pequeñas diferencias en el estado del catalizador, diferencias, que por otro lado no parecen influir en el resto de los resultados.

6.3. Adsorción de Monóxido de carbono

6.3.1. Adsorción a 25 °C en función del tipo de pretratamiento inicial

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

En la Figura 6.12 se presentan las isotermas volumétricas y calorimétricas de adsorción de CO, medidas a 25 °C en ZrO₂ y AZ5DPN después de un pretratamiento estándar en H₂ a 200 °C y desgasificación a la misma temperatura durante 13 h. Como en el caso de AA5DPN, se considera a las muestras como muestras “limpias”.

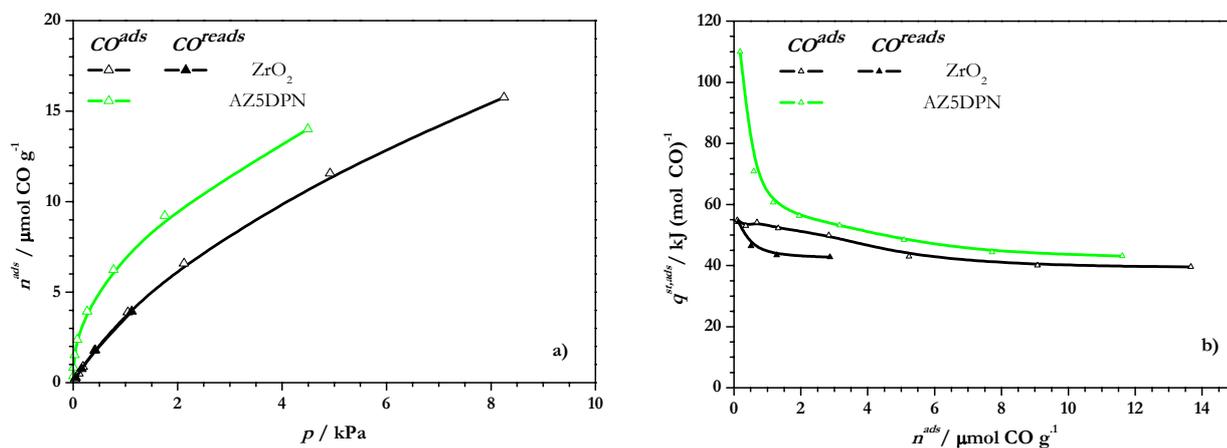


Figura 6.12. Isotermas de adsorción de CO a 25 °C en ZrO₂ y en AZ5DPN en muestra “limpia”: a) volumétricas y b) calorimétricas

La forma de las isotermas volumétricas para zirconia y catalizador es muy similar, aunque AZ5DPN adsorbe mayor cantidad de CO a presiones bajas. Cuando la presión aumenta, las isotermas discurren en paralelo. La adsorción más alta en el catalizador ha de adscribirse a la presencia de nanopartículas de Au, responsables de adsorber CO adicional.

En las isotermas calorimétricas de la Figura 6.12.b sólo se observan diferencias en la parte inicial de estas mismas. La isoterma de adsorción de CO en ZrO₂ no tiene la parte inicial de calores de adsorción más elevados. A recubrimientos mayores, coincide con la de AZ5DPN. En ésta se observan dos regiones, una inicial, de calores más altos, 121-60 kJ/mol CO, y otra más extensa de calores que van disminuyendo progresivamente desde 60 hasta unos 40 kJ/mol CO. A la vista de la coincidencia del último tramo con la isoterma calorimétrica en ZrO₂, se ha de concluir, que el primer tramo se debe a la adsorción en Au, más energética, y el extenso tramo final, a la adsorción en el soporte. En catalizadores de Au/ TiO₂ a 27 °C, se han encontrado valores de 74 y 47 kJ/mol CO a bajos y altos recubrimientos,

respectivamente, medidos de forma indirecta con la técnica AEIR (equilibrio de adsorción en Infrarrojo).¹⁶

Los resultados de adsorción de CO a 25 °C en AZ5DPN, obtenidos tras un pretratamiento en O₂ a 200 °C y desgasificación a 25 °C (30 min), se muestran en la Figura 6.13. Se comparan con los resultados obtenidos en AZ5DPN, muestra “limpia”. Estos experimentos fueron similares a los realizados en AA5DPN (Figura 5.17).

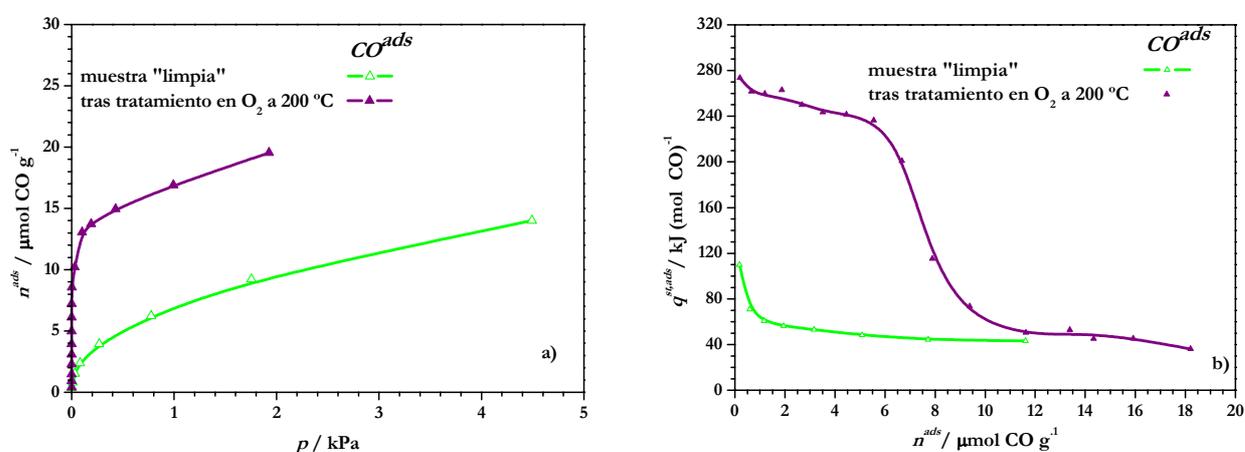


Figura 6.13. Isotermas de adsorción de CO a 25 °C en AZ5DPN pretratada en O₂ a 200 °C comparadas con las de la muestra “limpia”: a) volumétricas y b) calorimétricas

Las isotermas volumétricas de la Figura 6.13.a indican claramente que existe mayor consumo de CO cuando la muestra se ha pretratado en O₂ a 200 °C. Este mayor consumo se produce a presiones bajas, lo que supone una modificación en la forma de la isoterma con respecto a la isoterma obtenida en la muestra “limpia”.

Las diferencias en las isotermas volumétricas se corresponden con la gran diferencia de calores observados en las isotermas calorimétricas (Figura 6.13). Tras el pretratamiento en O₂ a 200 °C, la adsorción de CO produce calores iniciales muy elevados (273 kJ/mol CO), que disminuyen con el aumento del recubrimiento, alcanzando valores finales de 36 kJ/mol CO. Esta última parte de la isoterma es similar a la obtenida en la muestra “limpia”. De tal manera, que esos calores tan elevados, observados en el primer tramo de la isoterma han de proceder de la reacción entre el oxígeno preadsorbido en el Au durante el pretratamiento y el CO introducido. Si se hacen coincidir ambas isotermas en la parte de calores bajos (a partir de 110 kJ/mol CO), la cantidad de CO consumida en la reacción con oxígeno es de 8,3 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$. Este valor es similar al obtenido en el catalizador AA5DPN (Figura 5.17), en el que se observó, además, que no todo el oxígeno preadsorbido durante el

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

pretratamiento reaccionaba con el CO introducido a 25 °C. En este caso ocurre lo mismo, ya que la cantidad adsorbida de oxígeno a 200 °C (29 μmol atO g⁻¹, Tabla 6.2) es muy superior a la cantidad de CO consumido en el experimento.

b) Espectroscopía Infrarroja (FTIR-DRIFTS)

Adsorción de CO en función del pretratamiento inicial (FTIR)

La interacción de dosis sucesivas de CO a presiones crecientes con AZ5DPN tratado según pretratamiento estándar (en H₂ a 200 °C, 1h y desgasificación a 200 °C, 1h), que puede considerarse muestra “limpia”, produce modificaciones con respecto al espectro inicial (Figura 6.14), que se van a comentar en función de la región en la que aparecen.

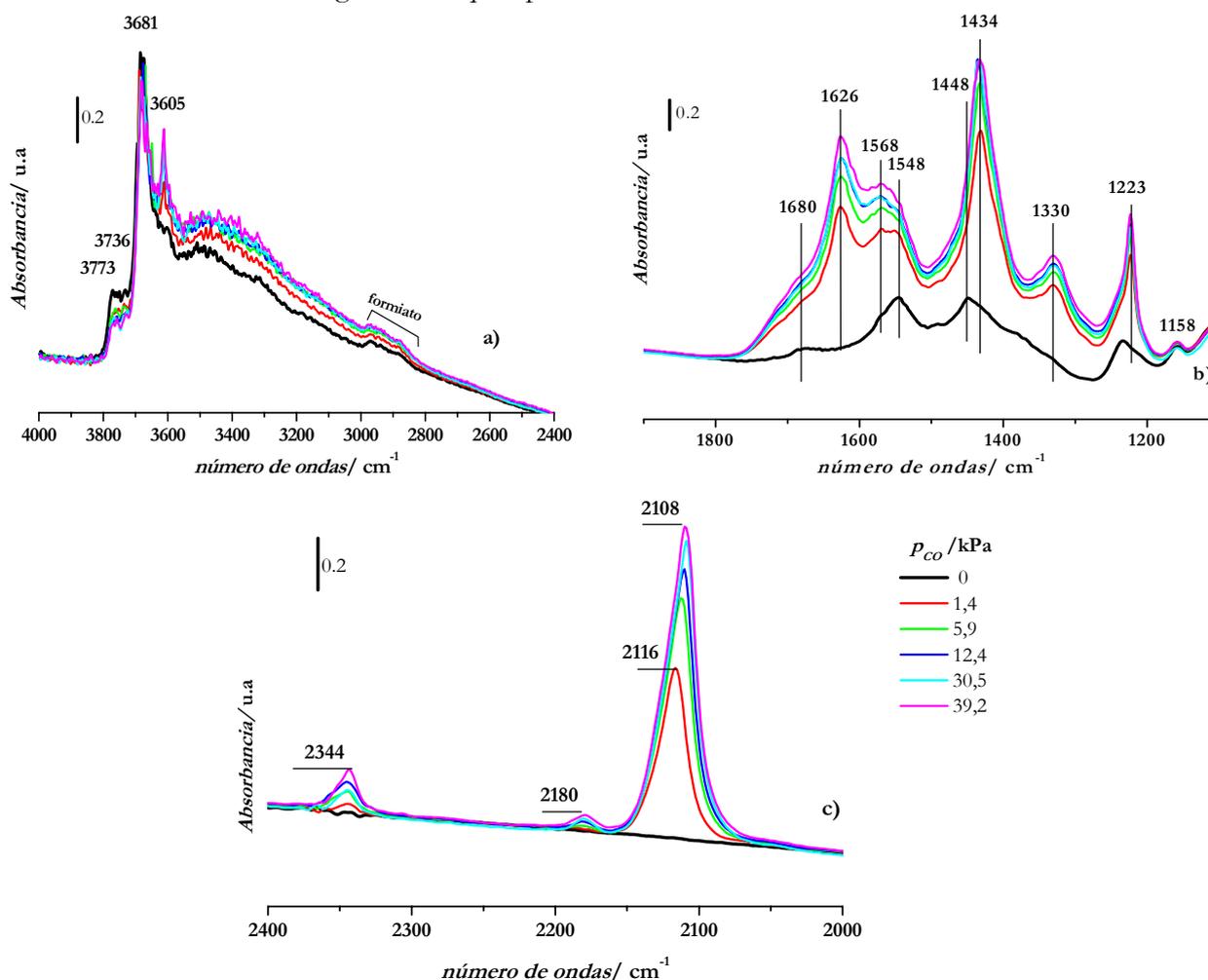


Figura 6.14. Regiones del espectro FTIR durante la introducción de dosis crecientes de CO en AZ5DPN a 25 °C después del pretratamiento estándar en H₂: a) grupos OH, b) carbonatos y c) carbonilos

- Región OH (a): Disminución de las bandas a 3773, 3736 (t-OH) junto con la aparición de la banda a 3605 cm^{-1} (μOH bicarbonatos)^{1,2}, que aumenta con la presión de CO. La banda a 3681 cm^{-1} (b-OH) existía antes de la introducción de CO y sólo varía ligeramente con la primera dosis de CO.
- Región carbonatos y carboxilatos (b): Aparición y aumento de la intensidad de las bandas iniciales, a 1626, 1434 y 1223 cm^{-1} correspondientes a bicarbonatos.¹⁷ La formación de bicarbonatos justifica la disminución de las bandas a 3773 y 3736 cm^{-1} . Las bandas a 1548 y 1240 cm^{-1} de carbonatos bidentados y a 1448 cm^{-1} de monodentados estaban desde el principio, antes de la introducción de CO y no cambian. Aumentan algo las bandas correspondientes de formiatos ($\nu(\text{C-H})=2961, 2928$ y 2867 cm^{-1}) a 1548 y 1448 cm^{-1} . Estos últimos se forman por reacción de especies carbonato iniciales con hidrógeno durante el pretratamiento a 200 °C.³
- Región M-CO (c): Se produce el desarrollo de una banda a 2116 cm^{-1} que se desplaza hacia menores frecuencias con el aumento del CO adsorbido. Esta banda corresponde a especies de $\text{Au}^0\text{-CO}$ lineales.¹⁷ Las bandas a 2344 y 2180 cm^{-1} corresponden a CO_2 y especies $\text{Zr}^{4+}\text{-CO}$, respectivamente. Hay que señalar que la presencia de la banda de CO_2 procede de la adsorción sobre el soporte, del que se está produciendo durante el experimento. El oxígeno empleado en su formación puede proceder de los grupos OH terminales, o de especies Au-O no reducidas durante el pretratamiento, como se observa en la banda a 2116 cm^{-1} más próxima a especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$ que $\text{Au}^0\text{-CO}$.

La banda a 2116 cm^{-1} desaparece por completo, rápidamente cuando se hace vacío. Esto indica que la adsorción del CO en Au es débil, con lo que, de nuevo, hay que modificar la hipótesis expuesta al comentar los resultados calorimétricos de la Figura 6.12. La adsorción energética inicial no puede adscribirse a la adsorción de CO en Au. Sin embargo, esa región de calores más elevados no aparece en los experimentos con el soporte solo (Figura 6.12). Aparece cuando hay Au soportado. Por tanto, la única hipótesis que queda es asignarla a la adsorción en la interfase Au-soporte, en el perímetro de contacto de la partícula con el soporte.

Los espectros FTIR adquiridos durante la introducción de dosis crecientes de CO a 25 °C en el catalizador AZ5DPN, pretratado en 5% O_2/He a 200 °C (1h) seguido de enfriamiento en presencia de oxígeno hasta temperatura ambiente y purga con He (30 min), se presentan en la Figura 6.15.

El espectro inicial tras este pretratamiento tiene bandas comunes y otras diferentes del que se obtuvo tras el pretratamiento estándar en H_2 a 200 °C (Figura 6.14). En este último caso aparecían señales de carbonato que no cambiaban tras la introducción de CO. Tras el tratamiento en O_2 a 200 °C se ven bandas de carbonatos (1686, 1555, 1354-1333 cm^{-1}) de distintos tipos. En el tratamiento reductor aparecían bandas de formiatos, especialmente claras las bandas $\nu(\text{C-H})$, entre 2970 y 2850 cm^{-1} . En el caso presente no aparecen, ya que el tratamiento ha sido realizado en oxígeno y no existe hidrógeno para formarlos. La otra gran diferencia es la existencia de las bandas de bicarbonatos (1628,

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

1432 y 1220 cm⁻¹) tras el pretratamiento en oxígeno, que no estaban presentes en el otro caso. Como se verá a continuación con detalle, ambos grupos de bandas, carbonatos y bicarbonatos, aumentan con la introducción de dosis sucesivas de CO.

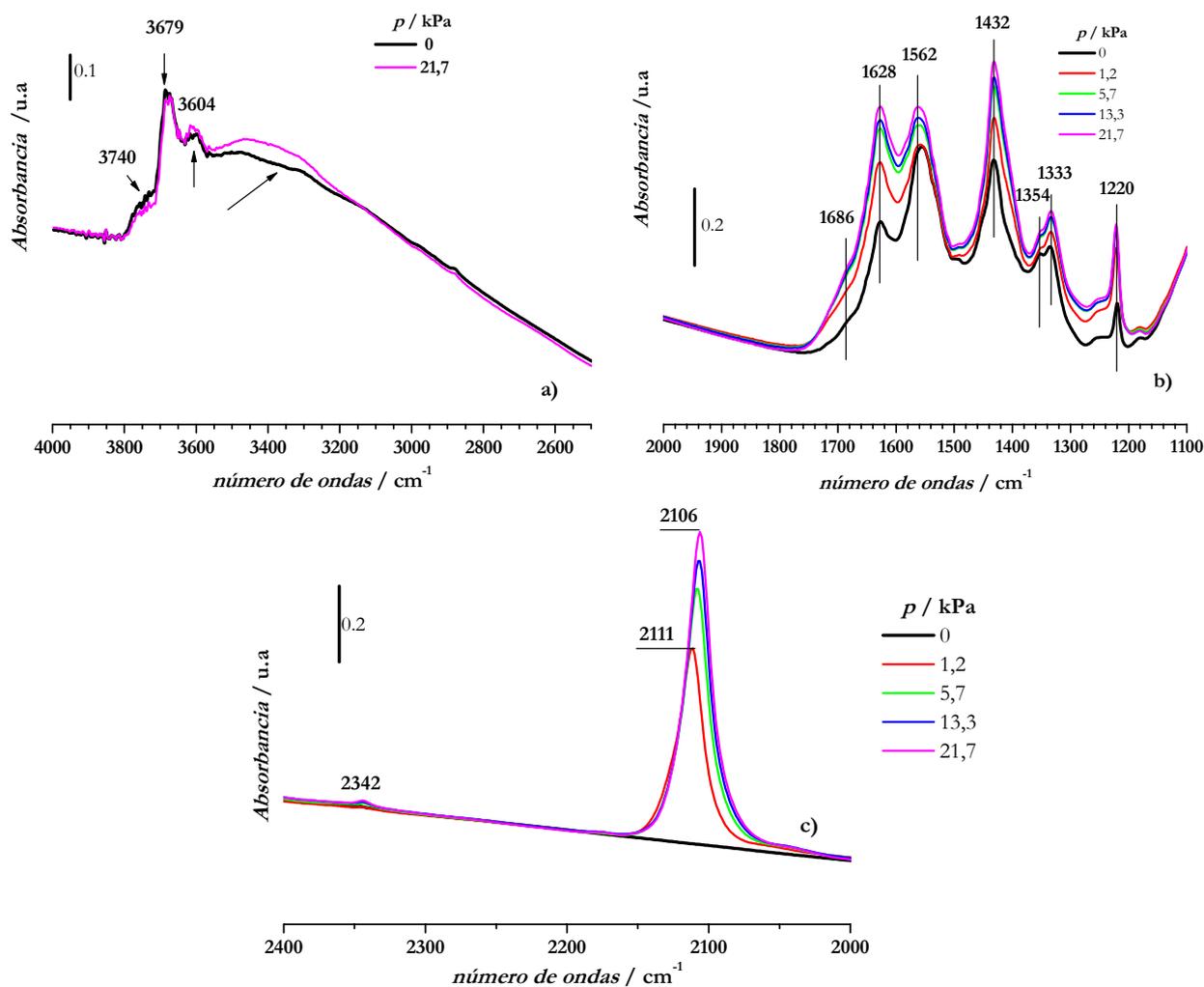


Figura 6.15. Espectros FTIR medidos tras la introducción de dosis crecientes de CO a 25 °C en AZ5DPN tras tratamiento en O₂ a 200 °C

La introducción de la primera dosis de CO produce un aumento de intensidad de las bandas de bicarbonatos y la formación de una banda simétrica y estrecha a 2111 cm⁻¹, que corresponde a especies Au⁰-CO lineales.¹⁸ Al aumentar la presión de CO, la banda a 2111 cm⁻¹ aumenta en intensidad y se va desplazando hacia frecuencias menores, desplazamiento “red shift” debido a la transferencia electrónica desde la molécula de CO al átomo de Au^{19,20}, que queda cargado negativamente (Figura 6.15.c). Esto indica la presencia de especies Au-CO desde un principio, lo que ha de favorecer la reacción O^{ads}+CO. Dada la presencia de CO en exceso en la fase gaseosa, las especies Au-CO alcanzan

un máximo que se mantiene, ya que aunque se consume en la reacción, se repone inmediatamente. En esta región se intuye la formación de una banda muy pequeña a 2342 cm^{-1} correspondiente a la adsorción del poco CO_2 formado.

Simultáneamente se observa el aumento de intensidad de las bandas de bicarbonatos (1628 , 1432 y 1220 cm^{-1}),^{1,4} y del resto de las bandas, a 1562 y 1354 - 1333 cm^{-1} , de carbonatos mono y bidentados.^{17,21} Por último, indicar, que en la región de los grupos OH sólo se observó un pequeño aumento de la banda ancha correspondiente a H-OH ($\nu < 3600\text{ cm}^{-1}$), una ligera disminución de la banda t-OH, localizada a 3740 cm^{-1} , y algo de aumento de la banda a 3604 cm^{-1} debido al consumo de grupos OH libres para la formación de bicarbonatos.

Tras la última dosis de CO introducida, se sometió al sistema a evacuación y se tomaron espectros en tiempos sucesivos (Figura 6.16).

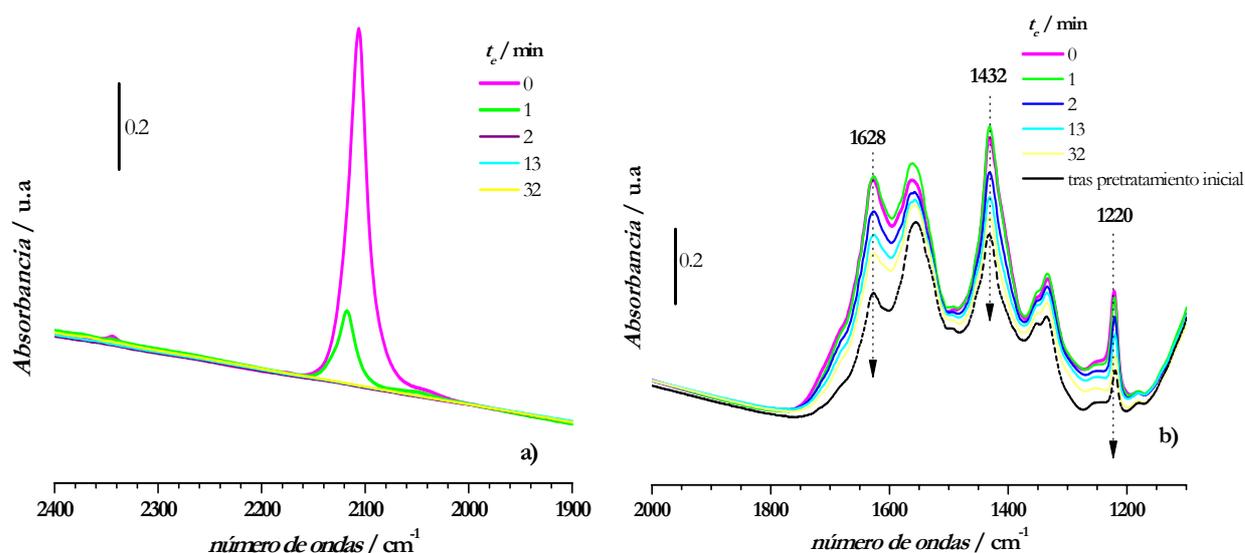


Figura 6.16. Evaluación de las bandas de las regiones de especies carbonilos y los carbonatos en función del tiempo de evacuación a 25 °C en AZ5DPN

En un minuto se elimina casi toda la especie $\text{Au}^0\text{-CO}$, desapareciendo por completo tras otro minuto. También se observa disminución de las bandas de bicarbonatos. Después de 32 minutos de vacío, no se llega al espectro inicial (línea negra, Figura 6.16), debido a la interacción fuerte con el soporte de una parte de los bicarbonatos y carbonatos.

Todo lo anterior está de acuerdo con lo expuesto al comentar los resultados volumétricos y calorimétricos. Los espectros FTIR muestran la presencia de CO adsorbido en Au, que aunque sea una especie débil, aumenta la concentración local, con lo que se favorece la reacción $\text{O}^{\text{ads}} + \text{CO}$. También

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

muestra la aparición de CO₂, y naturalmente, la formación de bicarbonatos superficiales, dado el exceso de CO presente.

Con la finalidad de encontrar posibles diferencias entre las especies de Au-CO formadas en función del tipo de pretratamiento aplicado al catalizador, se llevó a cabo la integración de la banda de especies Au⁰-CO (2111-2106 cm⁻¹) medida a cada presión en cada caso. La Figura 6.17 representa el área de estas bandas en función de la presión de CO introducida después de cada pretratamiento. Hay que tener en cuenta que estos datos son semicuantitativos y sólo se usan a modo de comparación. Como se observa en la Figura 6.17, el área de las bandas Au⁰-CO cuando se ha pretratado el catalizador con oxígeno es mayor que cuando se ha hecho con hidrógeno, para todas las presiones de CO introducidas. Este hecho podría estar relacionado con la existencia de coadsorción de CO en sitios adyacentes de partículas de Au con oxígeno preadsorbido²², que podría aumentar la cantidad de CO adsorbido en Au y facilitar la formación de CO₂.

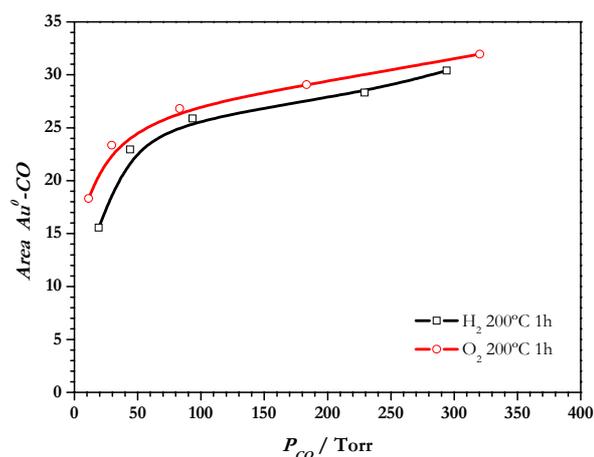


Figura 6.17. Isotermas de adsorción de CO a 25 °C obtenidas a partir de la banda Au⁰-CO en función del pretratamiento

Adsorción de CO en función del tiempo (DRIFTS)

La influencia del tiempo en la adsorción de CO a temperatura ambiente fue estudiada mediante espectroscopía DRIFTS, utilizando las mismas condiciones que las empleadas en la muestra AA5DPN (Cap.2, sección 2.3.2), tanto con pretratamiento reductor (60 cm³ min⁻¹ de H₂ (5%) en Ar a 200 °C, seguido de purga con He a la misma temperatura (1 h), y enfriamiento en He hasta temperatura ambiente) como oxidante (60 cm³ min⁻¹ de O₂ (5%) en Ar a 200 °C, seguido de enfriamiento en presencia de oxígeno a temperatura ambiente y purga con He (30 min)).

La Figura 6.18 muestra los espectros DRIFTS obtenidos en la muestra pretratada en H_2 a 200 °C. A los pocos segundos de la introducción de la corriente de CO, 31 s, ya se observan variaciones significativas en las regiones de carbonatos y carbonilos (Figura 6.18.b y c). La aparición de tres bandas a 2174 (muy pequeña), 2107 y 2079 cm^{-1} , va acompañada de la aparición de las bandas a 1630, 1422 y 1220 cm^{-1} (bicarbonatos en zirconia¹). La región de los grupos OH no parece modificarse. A medida que aumenta el tiempo de exposición a CO, hasta 1279 s, las bandas permanecen constantes, excepto las de la región carbonílica. Tras la rápida aparición de la banda a 2107 cm^{-1} , su intensidad decrece al aumentar el tiempo de exposición. Paralelamente, la banda a 2079 cm^{-1} , que comenzó siendo pequeña, aumenta y parece que lo hace a costa de la banda a 2107 cm^{-1} , adsorbiéndose algo más de CO de la fase gaseosa. Parece que la especie inicial Au^0 se transforma en $Au^{\delta-}$ por efecto de la molécula de CO.

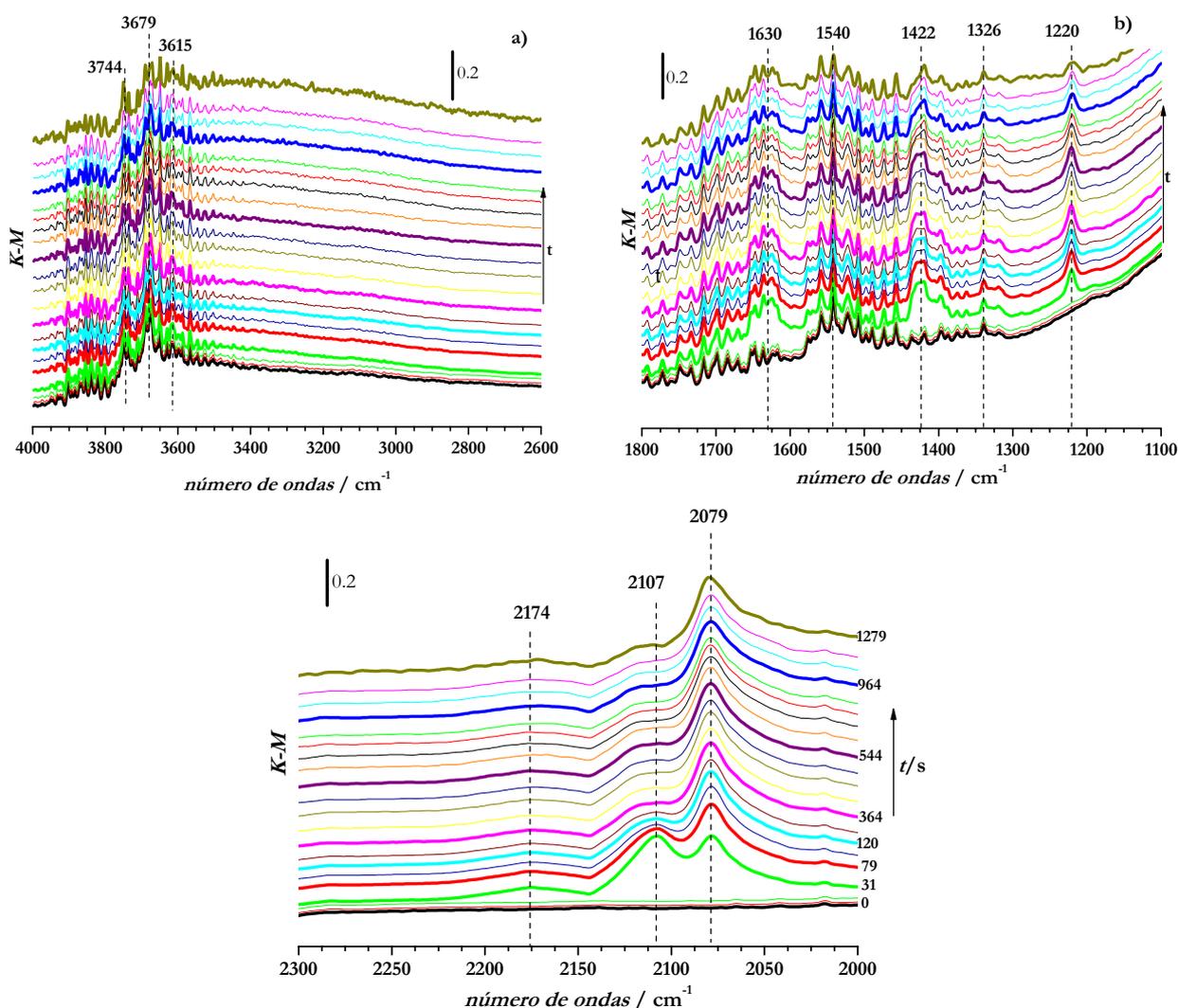


Figura 6.18. Regiones del espectro DRIFTS de la adsorción de CO en AZ5DPN a 25 °C tras un pretratamiento en hidrógeno a 200 °C (1h) y evacuación a 200 °C (1 h)

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

La formación de bicarbonatos es muy rápida y se llega enseguida a la saturación. La región de los grupos OH no sufre modificación. Sin embargo, como se ha dicho antes, hay cambios importantes en las bandas a 2107 y 2079 cm⁻¹. La primera banda es asignada, sin discusión a las especies lineales Au⁰-CO. La segunda puede adscribirse a diferentes especies, como ya se discutió en el caso de AA5DPN (sección 5.2.3.1). En el caso presente, con un pretratamiento reductor, teniendo en cuenta que el CO es una molécula reductora, el aumento de intensidad de esta banda junto a la disminución de la banda a 2107 cm⁻¹, podría achacarse a la reducción del Au y la formación de especies Au^{δ-}-CO, descritas en otros catalizadores más o menos similares, siempre a frecuencias menores²³ de 2100 cm⁻¹.

La banda a 2172 cm⁻¹ puede asignarse a especies Zr⁴⁺-CO,^{24,25} como ya se ha discutido en la Memoria, dado que el pretratamiento reductor que se aplicó, trae consigo la creación de centros Zr⁴⁺ insaturados.

En la Figura 6.19 se presentan los espectros DRIFTS medidos durante la adsorción de CO a 25 °C, cuando se pretrató la muestra en O₂ a 200 °C.

A los pocos segundos de la introducción de CO sólo se observa una banda asimétrica situada a 2118 cm⁻¹. A 120 s, aparece una banda ancha y poco intensa a 2077 cm⁻¹, que va aumentando a medida que transcurre tiempo. El aumento de esta banda va acompañado de la disminución de la banda inicial a 2118 cm⁻¹, que a su vez, se desplaza hacia frecuencias menores, alcanzando el valor de 2111 cm⁻¹. Como se puede observar, la banda a 2079 cm⁻¹ no aparece desde el inicio del ensayo. El tratamiento oxidante ha dejado únicamente una especie Au^{δ+}, la responsable de la banda inicial a 2118 cm⁻¹, que con el tiempo, por el efecto reductor del CO se transforma en Au^{δ-}. Además, el pretratamiento oxidante deja la superficie más limpia de carbonatos, como se observa en la Figura 6.19.b con la pequeña intensidad de las bandas en esta zona. A los 120 s de la introducción de CO se observa el aumento de las bandas a 1631, 1421 y 1218 cm⁻¹ de bicarbonatos, cuya intensidad no cambia a medida que aumenta el tiempo. No se observa modificación de los grupos OH en el tiempo que duró el experimento.

A vista de los resultados presentados en la Figura 6.18 y 6.19, podemos concluir que existen especies de Au iniciales que son diferentes, aunque transcurrido un cierto tiempo en presencia de CO, se alcanza la misma situación final. El pretratamiento oxidante deja una única especie, Au^{δ+}, que debido al potencial reductor del CO se va a ir transformando en otra especie de Au, la que ha sido descrita por algunos autores como Au^{δ-}-CO.^{23,26} En el caso del pretratamiento reductor ya se observaban ambas especies, Au⁰-CO y Au^{δ-}-CO, desde el principio, aumentando esta última a costa de la primera a medida que aumentaba el tiempo de exposición a CO. Por otro lado, cabe mencionar, que la diferencia de las bandas situadas a 2110 cm⁻¹ observadas por FTIR en los estudios con los diferentes pretratamientos (Figura 6.16), podría estar relacionada con el hecho de que el pretratamiento oxidante deja a las partículas de Au de una determinada manera en la que son capaces de adsorber mayor cantidad de CO. Estas bandas podrían también corresponder a la coadsorción de CO y O en sitios adyacentes de la partícula de Au.²⁷

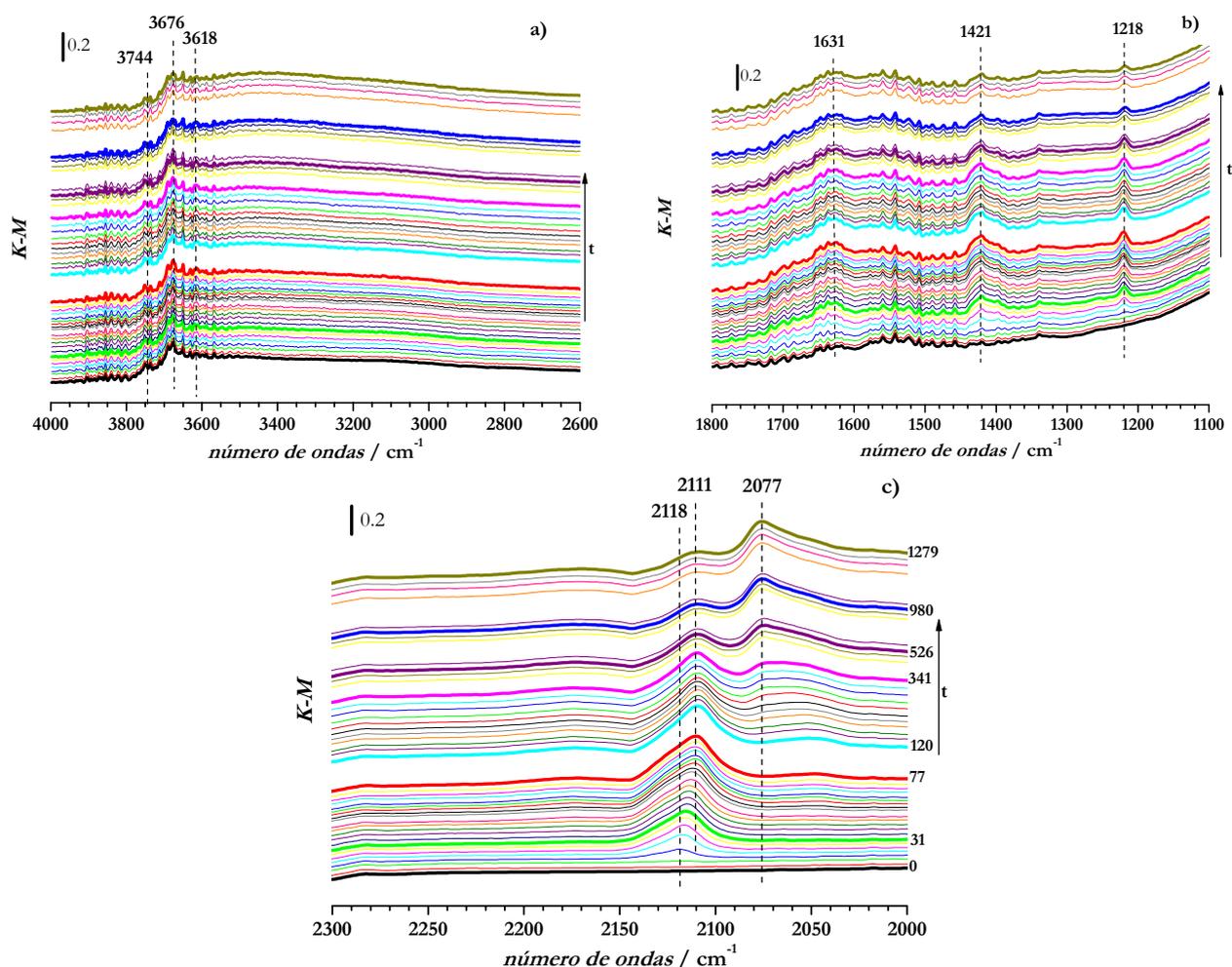


Figura 6.19. Espectros DRIFTS de la adsorción de CO en AZ5DPN a 25 °C tras un pretratamiento en O₂ a 200 °C

6.3.2. Adsorción a 25 °C en presencia de hidrógeno preadsorbido

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

En la Figura 6.20 se muestran isotermas volumétricas de adsorción de CO medidas a 25 °C en ZrO₂ y AZ5DPN, después de preadsorber hidrógeno a 200 °C siguiendo el protocolo desarrollado en la sección 5.2.3.2 (adsorción de H₂ a 200 °C, enfriamiento en H₂, vacío a 25 °C, 2 min). Se comparan con las isotermas obtenidas con las muestras “limpias”.

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

Cuando hay H retenido en el catalizador, hay una disminución de la cantidad adsorbida de CO, si se compara con la medida en el catalizador “limpio”, al igual que se observó en AA5DPN. De alguna manera, el hidrógeno modifica la adsorción, disminuyéndola, incluso a presiones altas. Este hecho se debe, probablemente a la competición por los mismos centros superficiales.^{22,28} En este caso, la isoterma de readsorción es ligeramente superior a la de adsorción, ya que durante la desgasificación durante 30 min se ha eliminado tanto el CO adsorbido, como parte del H preadsorbido.

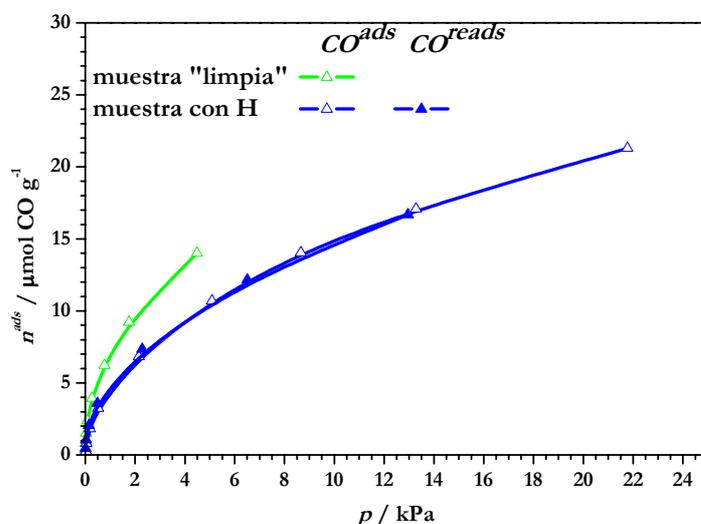


Figura 6.20. Isotermas volumétricas de adsorción de CO a 25 °C en AZ5DPN “limpia” y en presencia de hidrógeno preadsorbido

Las isotermas calorimétricas de la Figura 6.21 muestran la coincidencia de las isotermas en el catalizador “limpio” y con hidrógeno preadsorbido. Presentan dos regiones, una inicial, de calores más altos, 121-60 kJ/mol CO, y otra más extensa de calores que van disminuyendo progresivamente desde 60 hasta unos 40 kJ/mol CO. Esta coincidencia, parecería indicar que el hidrógeno preadsorbido no afecta a la adsorción de CO, a pesar de observarse menor cantidad de CO adsorbido en su isoterma volumétrica.

Tras vacío de 30 minutos, el pico de desorción obtenido cuando hay hidrógeno preadsorbido fue superior a la cantidad de CO introducida, lo que indica que durante la evacuación se han eliminado otras especies de la superficie, lo que puede estar relacionado con el hidrógeno remanente.

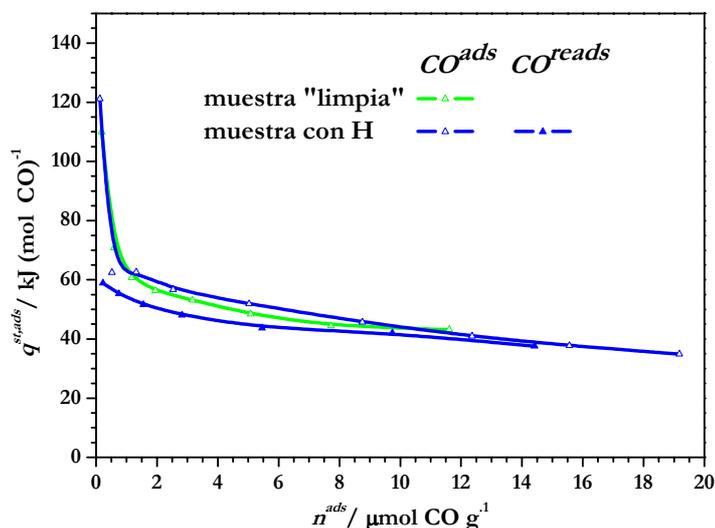


Figura 6.21. Isotermas calorimétricas de adsorción de CO a 25 °C en ZrO₂, en AZ5DPN “limpia” y en presencia de hidrógeno preadsorbido

b) Espectroscopía FTIR

1. Adsorción de CO en ZrO₂ “limpia” y con hidrógeno retenido en la superficie

Con la finalidad de estudiar la influencia del hidrógeno en la adsorción de CO a 25 °C en ZrO₂, se llevó a cabo la medida de los espectros FTIR introduciendo dosis crecientes de CO tras los tratamientos A y B (sección 6.1.3.a): A) Flujo de H₂ a 200 °C (1h), enfriamiento en H₂, vacío a 25 °C (5min) y B) Flujo de H₂ a 200 °C (1h), vacío a 200 °C (1h).

En la Figura 6.22 se muestra la región de especies carbonílicas. En la bibliografía se describe que pretratamientos a temperaturas por encima de 200 °C producen una ligera deshidratación de ZrO₂ creando cationes Zr⁴⁺ insaturados.^{2,6} La adsorción de CO a temperatura ambiente revela la adsorción sobre dichos cationes, situados alrededor de 2180 cm⁻¹. Las especies Zr⁴⁺-CO formadas dependen del grado de deshidroxilación producido en la zirconia, que depende a su vez de la temperatura y del tiempo de evacuación.^{5,24} Por ello, en nuestros experimentos, a presiones bajas de CO, se observa una pequeña banda asimétrica, localizada a 2172 y 2179 cm⁻¹, tras los tratamientos A o B, respectivamente, siendo claramente de mayor intensidad en el segundo caso. Este hecho está relacionado directamente con la creación de centros Zr⁴⁺. En la bibliografía se describen dos tipos de especies Zr⁴⁺-CO, con bandas aproximadamente a 2196 (CO_H) y 2184 cm⁻¹ (CO_L), prevaleciendo a presiones bajas la de

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

mayor frecuencia. Los calores de adsorción relacionados con estas bandas se sitúan entre 65 y 44 kJ/mol CO para la especie de mayor y de menor frecuencia, respectivamente.⁵

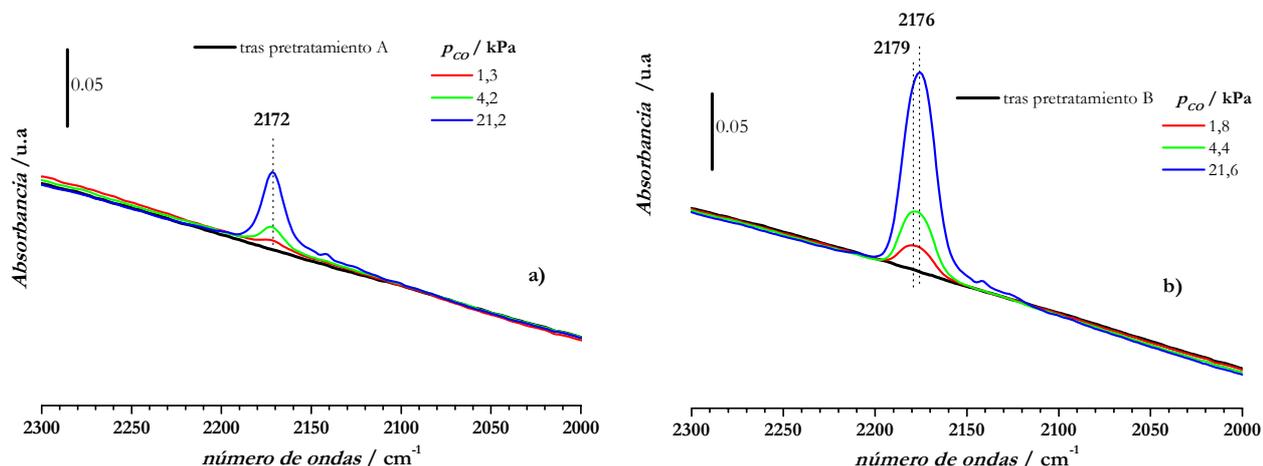


Figura 6.22. Región 2300-2000 cm⁻¹ tras la adsorción de dosis sucesivas de CO en ZrO₂ a 25 °C: a) tras pretratamiento A y b) tras pretratamiento B

En la Figura 6.23 se presentan las otras dos regiones espectrales correspondientes a los experimentos de la Figura 6.22, región de grupos OH y de carbonatos.

Las bandas observadas en dichas regiones, para ambos tratamientos son similares. En la región de grupos OH se observan las bandas a 3774, 3680, 3600 cm⁻¹ correspondientes a grupos t-OH, b-OH y μ (OH) de bicarbonatos, respectivamente y las bandas a 2961, 2928 y 2867 cm⁻¹ de formiatos bidentados; en la región de los carbonatos se encuentran las bandas a 1573, 1555, 1449, 1437, 1365, 1331, 1263, 1257 y 1246 cm⁻¹ correspondientes a formiatos, carbonatos mono y bidentados. La diferencia más apreciable entre ambos pretratamientos es la banda a 3774 cm⁻¹ (t-OH), asociada a los centros Zr⁴⁺ insaturados. Esta banda es más intensa en el pretratamiento B, correspondiente al tratamiento más severo, al llevarse a cabo la evacuación a 200 °C que supone la deshidratación de la zirconia.

La introducción de CO sólo supone un ligero consumo de grupos OH (disminución de 3774 y 3680 cm⁻¹), que se ha de relacionar con las especies carbonílicas de la Figura 6.22 ya que la región de los carbonatos no se ve afectada.

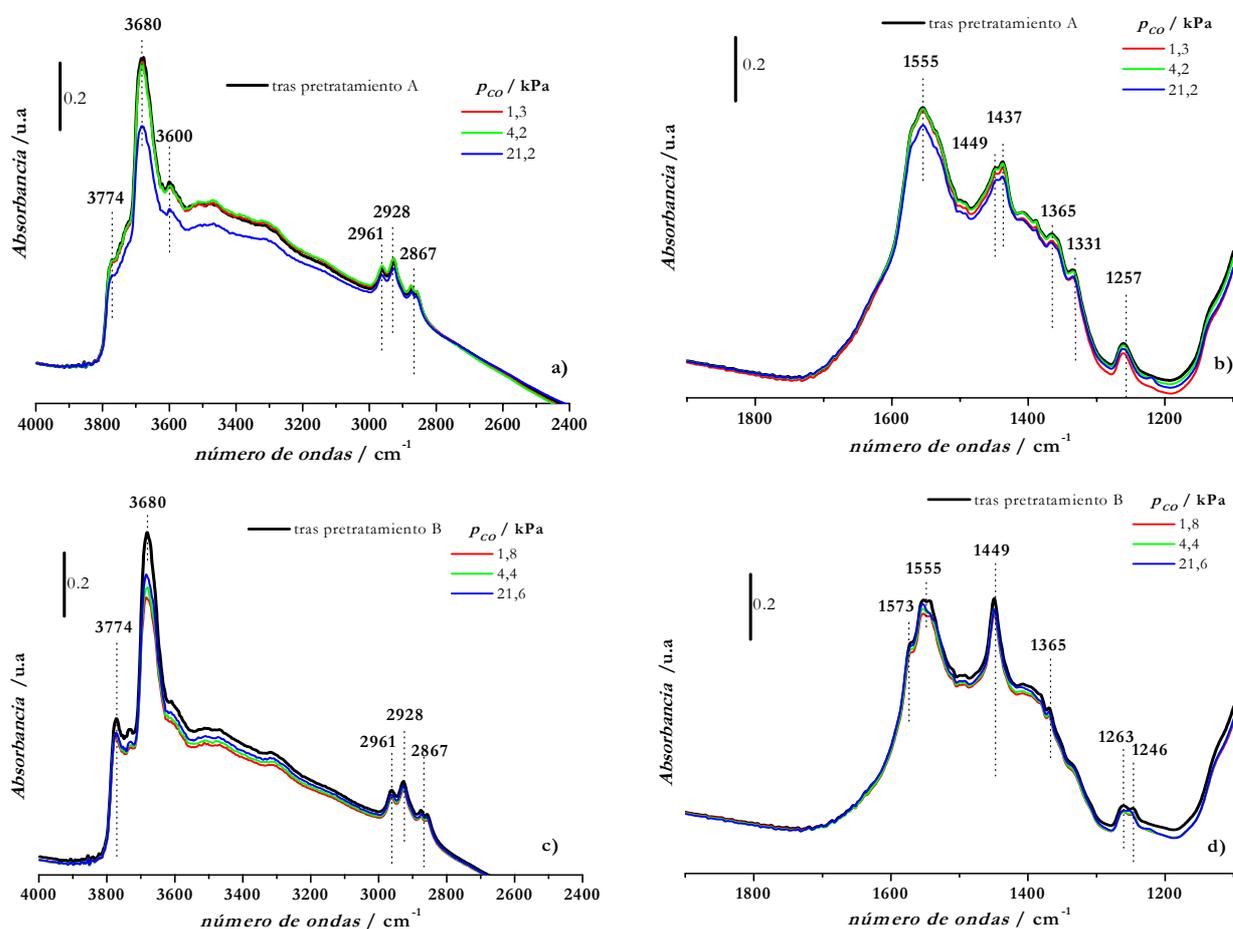


Figura 6.23. Región 4000-2400 y 1900-1100 cm⁻¹ tras la adsorción de dosis sucesivas de CO en ZrO₂ a 25 °C: a y b) tras pretratamiento A, b y c) tras pretratamiento B

2. Adsorción de CO en la AZ5DPN con deuterio retenido en el catalizador

El experimento que se presenta en este apartado se realizó siguiendo el siguiente esquema: i) pretratamiento B (H₂ 200 °C (1h), desgasificación a 200 °C (1h)); ii) tratamiento en D₂ (5%)/ N₂ a temperatura ambiente (1 h), evacuando tan solo durante 5 minutos; iii) introducción de dosis de CO a 25 °C. Se seleccionó un tratamiento en deuterio con el fin de sustituir los grupos OH por OD y obtener mayor información sobre la adsorción de CO.

Los resultados de intercambio H/D expuestos en la sección 6.1.3.b mostraban claramente el intercambio entre los átomos de hidrógeno y deuterio en el catalizador a temperatura ambiente. En este caso, después de tratar con deuterio a 25 °C, se observó intercambio completo entre grupos OH y OD, como se muestra en la Figura 6.24.

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

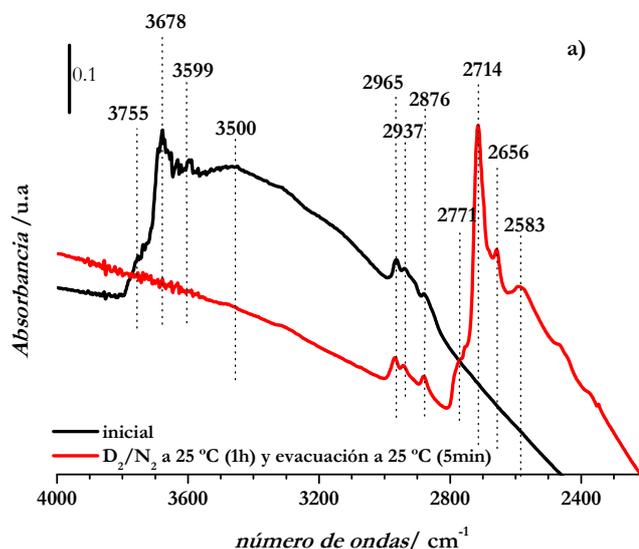


Figura 6.24. Región grupos OH (4000-2500 cm⁻¹) antes y después del intercambio H/D en AZ5DPN a 25 °C: — tras pretatamiento B y — tras D₂ (5%) en N₂ a 25 °C (1h) y evacuación a 25 °C (5 min)

Las bandas iniciales de grupos OH situadas a 3755, 3678 y 3599 cm⁻¹ asignadas a t-OH, b-OH y a μ OH de bicarbonatos, respectivamente, desaparecen por efecto del intercambio de H/D, al tiempo que aparecen bandas a 2771, 2714, 2656 y 2583 cm⁻¹ de las correspondientes especies OD. Las bandas a 2965-2876 y 2937 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones C-H de especies formiato bidentadas (b-HCOO-Zr), son afectadas ligeramente por el intercambio H/D, apareciendo una banda a 2129 cm⁻¹ asignada a b-DCOO-Zr (no mostrada). Tras el intercambio H/D se introdujeron dosis crecientes de CO. Los espectros adquiridos aparecen en la Figura 6.25; se presentan en una escala similar a los de la Figura 6.14, con fines comparativos con los espectros de la muestra sometida a un pretratamiento estándar en H₂.

La primera dosis de CO produce una pequeña disminución de las bandas a 2771-2747 y 2713 cm⁻¹ (Figura 6.25.a). Se debe al consumo de especies t-OD y b-OD, respectivamente, empleadas en la formación de bicarbonatos. En la región de los carbonilos aparece una banda a 2112 cm⁻¹ de especies lineales Au⁰-CO, que crece al aumentar la presión de CO y se desplaza progresivamente hasta 2105 cm⁻¹. Como se ha discutido anteriormente, su intensidad es menor que en la adsorción de CO en muestra “limpia” (Figura 6.14.c), por ocupación, en este caso con átomos de deuterio de centros comunes de adsorción. Aparece una banda a 2339 cm⁻¹, muy pequeña, que crece algo al aumentar la presión de CO. Es CO₂ que se ha formado como se vio anteriormente, y que se encuentra adsorbido como tal. Las bandas existentes a 1542 y 1430 cm⁻¹ aumentan claramente con la primera dosis de CO. Al mismo tiempo, ambas bandas se ensanchan hacia frecuencias mayores y menores, respectivamente, con la aparición de los hombros a 1686, 1652 y 1624 cm⁻¹, hacia un lado, y 1355 y 1332 cm⁻¹ hacia el otro. La introducción de las siguientes dosis de CO apenas produce un ligero incremento de las intensidades en toda la zona, señal de que se ha llegado a una saturación.

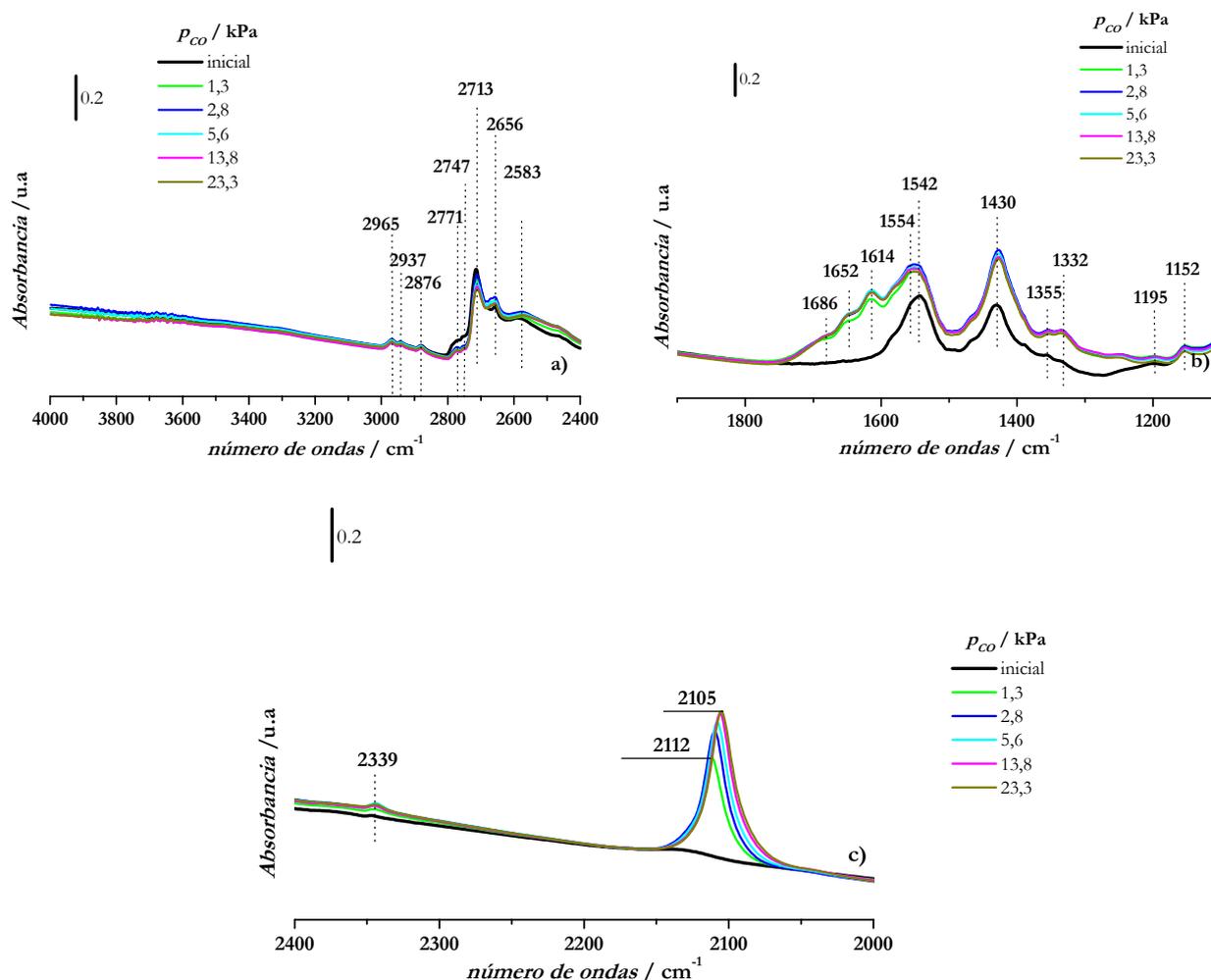


Figura 6.25. Regiones del espectro FTIR en la introducción de dosis crecientes de CO después del intercambio H/D en AZ5DPN a 25 °C: — espectro inicial (tras D₂ a 25 °C (1h) y desgasificación (5 min))

La presencia de la banda a 1614 cm⁻¹ podría estar relacionada con la existencia de agua, aunque debido al intercambio total de grupos OH con OD debe de proceder de la formación de bicarbonatos con los pocos sitios disponibles que quedan en el soporte. Hay que destacar, que la intensidad de todas las bandas es muy pequeña, si se comparan con las respectivas bandas mostradas en la Figura 6.14. Esto indica, una vez más, que la presencia de átomos de deuterio sobre la superficie, impide la adsorción de CO en determinados centros, como se observó en los experimentos volumétricos y calorimétricos con hidrógeno preadsorbido en el catalizador.

Finalmente, la evacuación del sistema a diferente tiempo (espectros no presentados), mostró la eliminación rápida de las especies Au⁰-CO, del CO₂ y parte de los bicarbonatos formados (2 min), de forma similar, a lo ya observado, tanto en presencia como en ausencia de hidrógeno o deuterio.

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

Estos experimentos demuestran que las especies formadas durante la adsorción de CO en Au son especies débiles, mientras que las especies carbonato formadas por el soporte son de diferente fortaleza. En ausencia de hidrógeno/deuterio hay mayor cantidad de especies carbonato formadas en la superficie, lo que puede ser una fuente principal de acumulación de estos y la pérdida de actividad en el proceso catalítico.^{29,30}

6.3.3. Adsorción a 25 °C en presencia de oxígeno preadsorbido

a) Isotermas volumétricas y calorimétricas

Con el objeto de estudiar la interacción entre oxígeno y CO en la superficie del catalizador, se preadsorbió oxígeno a temperatura ambiente, se hizo vacío durante 30 min, y a continuación se introdujo CO. En la Figura 6.26 se presentan estos resultados, comparados con los obtenidos para la adsorción de CO en la muestra “limpia” (Figura 6.12).

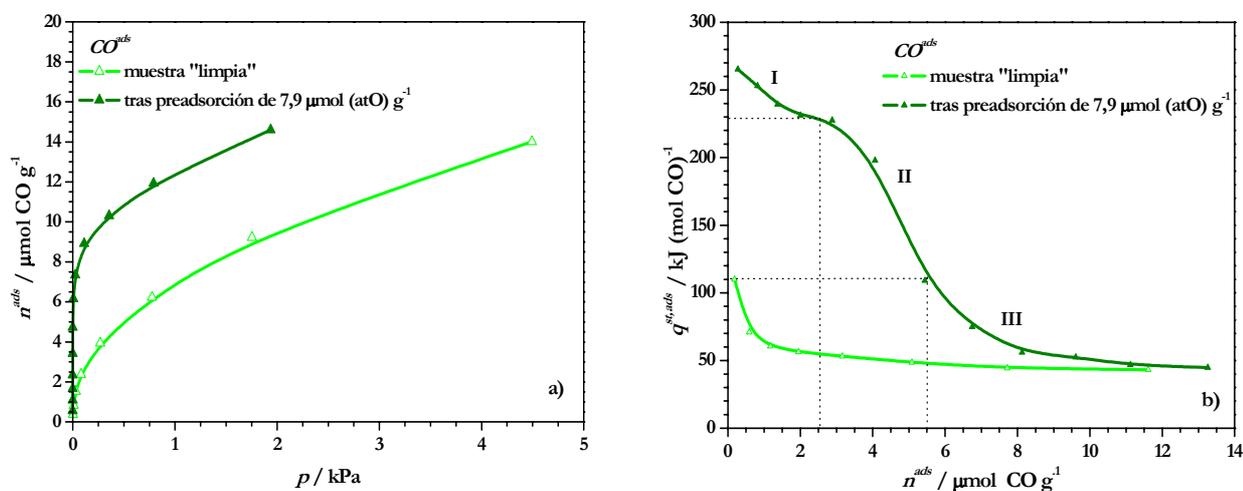


Figura 6.26. Isotermas de adsorción de CO a 25 °C en AZ5DPN en muestra “limpia y con oxígeno preadsorbido: a) volumétricas y b) calorimétricas

Como se observa en la Figura 6.26.a, el consumo de CO es mayor cuando hay oxígeno preadsorbido. La parte de la isoterma posterior al codo es aproximadamente paralela a la obtenida sobre la muestra “limpia” a mayores cantidades consumidas; es decir, la reacción $\text{O}^{ads}\text{-CO(g)}$ tiene lugar inmediatamente que se introducen las dosis, sin dejar presión de CO en la fase gaseosa. De hecho están separadas por unos 8,5 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$, que se corresponde con la cantidad de oxígeno preadsorbido en la superficie (7,9 $\mu\text{mol atO g}^{-1}$), indicando que se ha valorado todo el oxígeno

preadsorbido. Este comportamiento apunta a que primero tiene lugar la valoración del oxígeno y luego la adsorción de CO, parte en el Au y parte en el soporte.

La desgasificación durante 30 minutos después de la isoterma de adsorción, produjo un pico de desorción superior al correspondiente a la suma de los calores de toda la isoterma. Esto indica desorción, además, de otras especies diferentes de CO, probablemente CO₂ formado durante la reacción.

Las isotermas calorimétricas de la Figura 6.26.b presentan aspectos muy diferentes. La de valoración transcurre muy por encima de la isoterma calorimétrica de CO en muestra “limpia”. En presencia de oxígeno preadsorbido, los calores iniciales son mucho más elevados, como corresponde a la existencia de la reacción O^{ads}+CO. Los calores medidos varían fuertemente con la cantidad consumida, poniendo de manifiesto la heterogeneidad del enlace O-Au que se va rompiendo para que ocurra la reacción de valoración.

En función de los valores de calores medidos, se ha dividido la isoterma en tres regiones:

- I. $q^{st,ads}=265-229$ kJ/mol CO correspondiente a 0-3 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$
- II. $q^{st,ads}=229-110$ kJ/mol CO correspondiente a 3-5,5 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$
- III. $q^{st,ads}=110-46$ kJ/mol CO correspondiente a 5,5-13,5 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$

Parecería que las dos primeras zonas corresponden a los procesos elementales que tienen lugar en la valoración:



Sin embargo, la cantidad consumida correspondiente a esas zonas es 5,5 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$, menor que los 7,9 $\mu\text{mol CO g}^{-1}$, necesarios para valorar al oxígeno preadsorbido. En realidad, a los anteriores procesos hay que añadir un cuarto



6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

que según los resultados anteriores tiene lugar cuando los átomos de Au van quedando libres (se trata sólo de aproximadamente 1 μmol CO g⁻¹). Dicho de otra manera, en el intervalo 0-9 μmol CO g⁻¹ tiene lugar la valoración del oxígeno preadsorbido y la adsorción “fuerte” del CO (en el Au o en el soporte). A partir de ahí, sólo ocurre la adsorción de CO en ZrO₂. De ahí que la parte final de las dos isothermas volumétricas de la Figura 6.26.a sean paralelas.

6.3.4. Valoración de CO preadsorbido con oxígeno en función de la temperatura

a) Isothermas volumétricas y calorimétricas

La Figura 6.27 muestra las isothermas volumétricas y calorimétricas de valoración de CO preadsorbido, con oxígeno a diferentes temperaturas y la Tabla 6.5 resume las cantidades de CO irreversible calculadas a partir de los picos calorimétricos negativos de desorción tras el experimento calorimétrico de adsorción ($n\text{CO}_{\text{(pd)}}^{\text{irrev}}$), CO irreversible calculado por diferencia entre las isothermas volumétricas de adsorción y readsorción ($n\text{CO}^{\text{irrev}}$) y cantidad de oxígeno total empleado en la valoración de CO preadsorbido ($n\text{O}_{\text{total}}^{\text{val}}$).

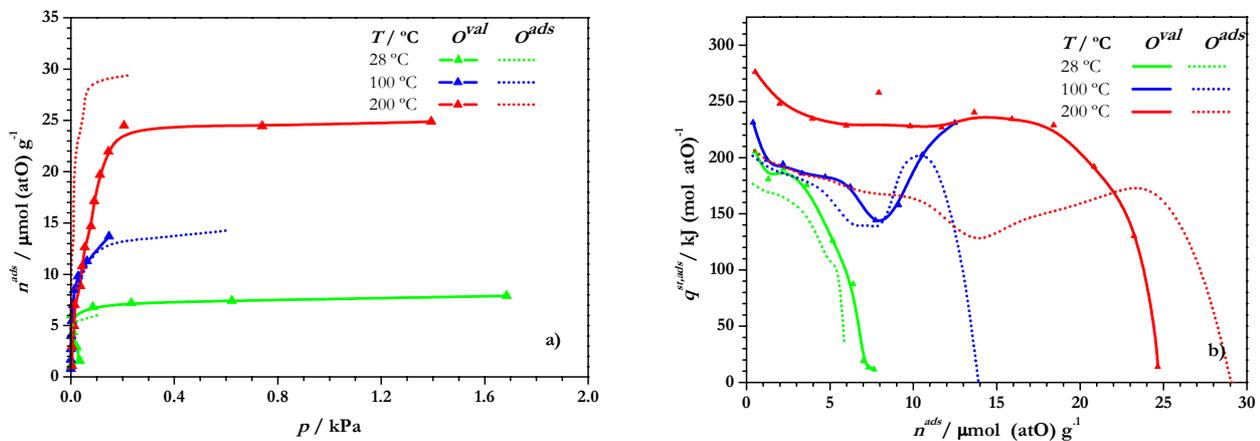


Figura 6.30. Isothermas de valoración de CO con O₂ a 25, 100, 200 °C en AZ5DPN junto a isothermas de adsorción de CO a las mismas temperaturas: a) volumétricas y b) calorimétricas

Tabla 6.5. Cantidades de CO irreversible ($n\text{CO}_{\text{(pd)}}^{\text{irrev}}$ y $n\text{CO}^{\text{irrev}}$) y oxígeno total empleado en la valoración ($n\text{O}_{\text{total}}^{\text{val}}$)

T/ °C	$n\text{CO}_{\text{(pd)}}^{\text{irrev}}$ / μmol (CO) g ⁻¹	$n\text{CO}^{\text{irrev}}$ / μmol (CO) g ⁻¹	$n\text{O}_{\text{total}}^{\text{val}}$ / μmol (atO) g ⁻¹
28	1,5	0,9	7,9
100	2,1	1,5	13,7
200	12,0	----	24,9

En las isothermas volumétricas de la Figura 6.30.a se observa el aumento de la cantidad de O total consumido en la valoración a medida que aumenta la temperatura de adsorción y valoración. Si se comparan con las isothermas correspondientes a la adsorción de oxígeno a cada temperatura, representan una mayor cantidad del oxígeno consumido tras la valoración, excepto a 200 °C. En el resto de los casos, la diferencia entre ambas isothermas es la cantidad de oxígeno empleado en valorar el CO preadsorbido en el catalizador.

Las isothermas calorimétricas presentadas en la Figura 6.30.b aportan mayor información del proceso. A 28 °C, la isoterma de valoración es muy similar a la de adsorción. Presenta unos calores iniciales, ligeramente superiores a los del resto de la isoterma, que son similares a los del proceso de adsorción de oxígeno en muestra “limpia”. Se diferencia únicamente en unos calores iniciales, algo superiores a los iniciales de la isoterma de adsorción. Teniendo en cuenta la cantidad de CO adsorbida irreversiblemente ($0,9-1,5 \mu\text{mol CO g}^{-1}$) y la cantidad de oxígeno responsable de esos calores iniciales ($1,5 \mu\text{mol atO g}^{-1}$), el proceso posee una estequiometría aproximada de $\text{CO/O}=1$, lo que indica que la valoración del CO irreversible es completa, produciendo calores altos de 205 a 187 kJ/mol atO. Este hecho se comprueba por desplazamiento de las isothermas calorimétricas de adsorción hasta su coincidencia (Figura 6.31).

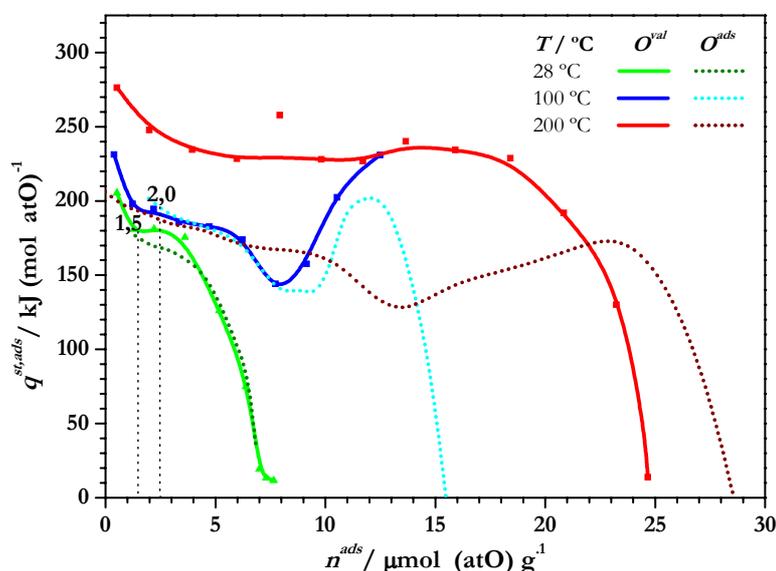


Figura 6.31. Cantidad de oxígeno empleado en la valoración del CO irreversible calculado por desplazamiento de las isothermas de adsorción en función de los calores medidos

El mismo comportamiento ocurre a 100 °C, obteniéndose calores algo superiores (231 a 193 kJ/mol atO) para $2,0 \mu\text{mol atO g}^{-1}$, que conduce a una estequiometría CO/O igual a 1.

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

Sin embargo, a 200 °C, la isoterma calorimétrica es completamente distinta de la de adsorción. El calor inicial es de 276 kJ/mol atO, superior a los 205 kJ/mol atO del proceso de adsorción. Disminuye algo para seguir un “plateau” a unos 230 kJ/mol atO, que también es superior al correspondiente tramo de la isoterma calorimétrica de adsorción. La extensa parte final apenas marca un máximo que sí aparecía en la adsorción. La cantidad de CO que permanece en el catalizador es de 12 μmol CO g⁻¹ (Tabla 6.4). La cantidad de oxígeno total consumida en la valoración es menor que la necesaria para valorarlo y adsorberse la misma cantidad de oxígeno que en la muestra “limpia”. Ambos hechos hacen pensar que están ocurriendo varios procesos simultáneamente, como la propia valoración, adsorción de oxígeno en el Au y formación de bicarbonatos-carbonatos. Puede que incluso tenga lugar, solapado con los anteriores, el proceso energético de formación del pseudóxido que aparecía en la segunda zona de la isoterma de adsorción (Figura 6.7).

b) Espectroscopía FTIR

Con el objetivo de obtener información acerca de la coadsorción de CO y O₂ y la posible reacción entre ellos, se llevó a cabo un estudio por FTIR, consistente en la introducción de una dosis inicial de CO (6,1 kPa) a temperatura ambiente, seguido de la medida del espectro, para a continuación, sin someter el sistema a vacío, introducir una dosis de O₂ (11,1 kPa). En la Figura 6.32 se presentan los espectros medidos tras el pretratamiento inicial, tras la adsorción de CO y tras la introducción de O₂.

La introducción de CO produce la disminución inicial de la banda situada a 3766 cm⁻¹, asignada a grupos t-OH, y el crecimiento claro de la pequeña banda inicial a 3613 cm⁻¹, correspondiente a μ-OH de bicarbonatos. En la región de los carbonatos (Figura 6.32.b) se observa el aumento en las bandas a 1625, 1434 y 1220 cm⁻¹ de bicarbonatos. No se observan cambios en las bandas iniciales de carbonatos bidentados, monodentados y formiatos. En la región de compuestos carbonílicos aparece una banda a 2111 cm⁻¹, correspondiente a especies lineales Au⁰-CO, una banda muy poco intensa a 2179 cm⁻¹ asignada a la interacción de CO por enlaces de hidrógeno⁶ con los grupos OH cercanos a los centros insaturados de Zr⁴⁺ y otra, muy pequeña, a 2345 cm⁻¹ de CO₂ adsorbido en el soporte.

La admisión de O₂ produce una disminución de la intensidad de la banda a 2111 cm⁻¹ y su desplazamiento a 2120 cm⁻¹. Este fenómeno se debe a la oxidación de parte del CO adsorbido sobre el Au⁰, al tiempo que el CO remanente queda ligado como CO-Au^{δ+}O^{δ-} o Au-(O)-CO.^{27,31} Al mismo tiempo aumenta claramente el CO₂ adsorbido sobre la zirconia (2345 cm⁻¹) y las bandas de bicarbonatos. Las especies carbonato y formiato iniciales no se alteran durante el proceso.

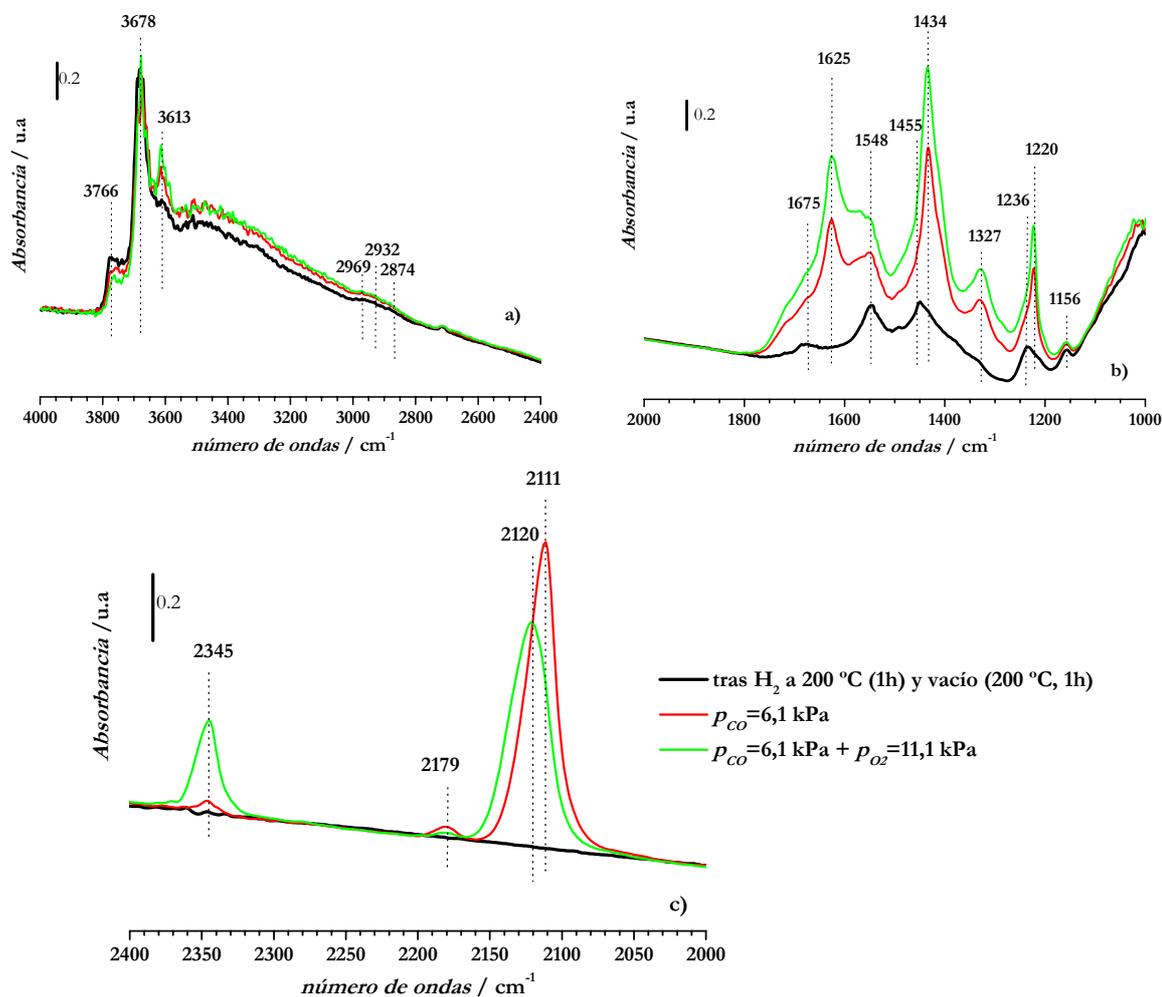


Figura 6.32. Espectros FTIR durante la adsorción de 6,1 kPa de CO seguida de 11,1 kPa de O₂ a 25 °C en AZ5DPN

Trascurridos 21 minutos y hasta 120 min desde la introducción de oxígeno (Figura 6.33) se observa el crecimiento adicional de la banda a 2345 cm⁻¹, acompañado de la casi desaparición de la banda a 2181 cm⁻¹ y un ligero aumento de la banda a 2120 cm⁻¹.

El hecho de que la modificación en la intensidad de las bandas sea muy pequeña con el tiempo, no quiere decir que sea un proceso lento, sino que por las condiciones en las que se ha llevado a cabo el experimento, se tiene que tener en cuenta, que el proceso se encuentra gobernado por la difusión en la fase gas. Todo ello indica que la reacción CO+O₂ continúa, probablemente desde la fase gaseosa, a través del catalizador, merced a que el CO₂ producido reacciona fácilmente con grupos OH del soporte, existentes en gran cantidad. Simultáneamente se produce una disminución de la adsorción de

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

CO en Au, bandas a 2120 y 2181 cm⁻¹ que se debe a la disminución de la presión de CO en la fase gaseosa por consumo de éste (Esquema 1).

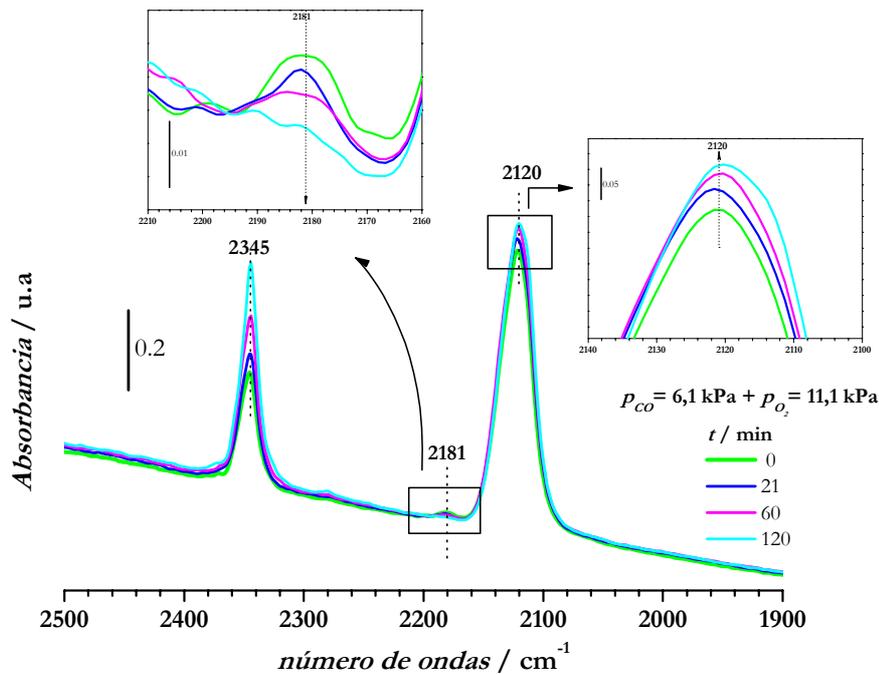
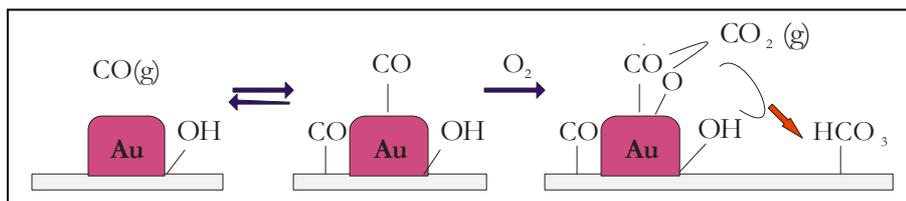


Figura 6.33. Evolución de las bandas de la región 2500-1900 cm⁻¹ en función del tiempo de la interacción CO+O₂ a 25 °C en AZ5DPN



Esquema 1

En las otras dos regiones de interés, mostradas en la Figura 6.34 se observa la disminución de la intensidad de los grupos t-OH, b-OH así como el aumento de la banda situada a 3613 cm⁻¹ a medida que aumenta el tiempo de interacción. También se observa un aumento lento de bicarbonatos producidos por la interacción del CO con grupos OH.

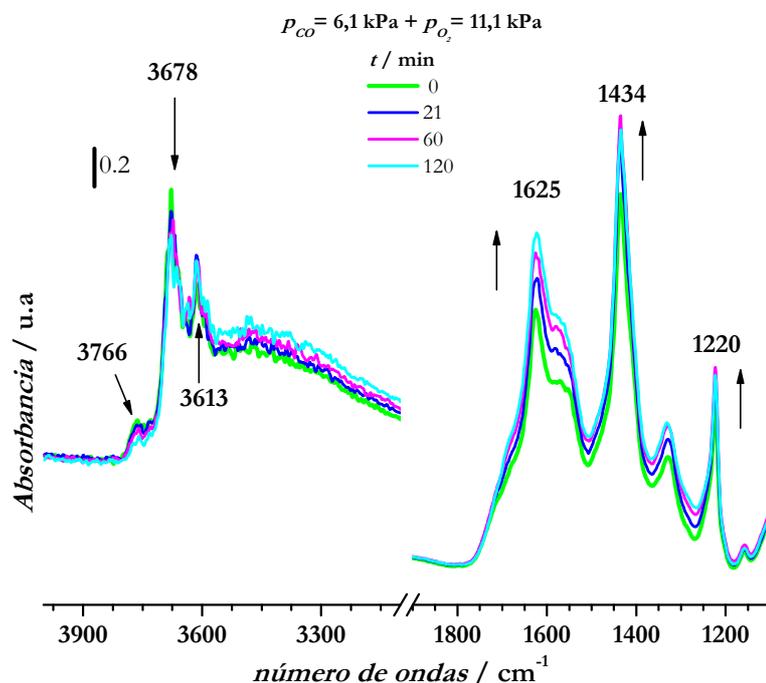


Figura 6.34. Evolución de las bandas de grupos OH y carbonatos en función del tiempo en la interacción $\text{CO} + \text{O}_2$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

En conclusión, de los experimentos de IR sobre la interacción/reacción de CO y O_2 en el catalizador, se deduce que tienen lugar varios procesos. Se adsorbe CO en el Au y además genera bicarbonatos. Cuando se introduce oxígeno y llega a la superficie, oxida al CO; el CO_2 formado produce más bicarbonatos y se adsorbe débilmente en el ZrO_2 (Esquema 1). Esto último implica que ha de haber CO_2 en la fase gas para mantener una cantidad apreciable de CO_2 en el soporte.

6.3.5. Interacción $\text{H}^{\text{ads}}\text{-CO}^{\text{ads}}$ y oxígeno a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

En la Figura 6.35 se presenta la isoterma calorimétrica de adsorción de oxígeno medida después de la interacción entre CO e H^{ads} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A modo de comparación se presentan las isotermas de adsorción de O , $\text{H}^{\text{ads}}\text{-CO}$ y de valoración de hidrógeno adsorbido con oxígeno. Para la medida de la isoterma se dejó hidrógeno inicialmente en la superficie (adsorción a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, enfriamiento en H_2 y vacío a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 min); a continuación se introdujo CO, y tras evacuación durante 30 min a temperatura ambiente, se llevó a cabo la isoterma de oxígeno.

Como se puede observar la isoterma obtenida es similar a la de valoración de hidrógeno preadsorbido con oxígeno. Esto se debe a que tras la interacción de CO con H^{ads} , el tiempo de evacuación empleado (30 min) para continuar con la medida fue demasiado elevado como para

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

mantener el CO adsorbido. Cuando el oxígeno es introducido sólo valora al hidrógeno presente y después se produce el proceso de adsorción. Esto indica que no se ha establecido interacción entre CO y O^{ads}, y que durante el proceso de evacuación se ha eliminado el CO adsorbido en el catalizador.

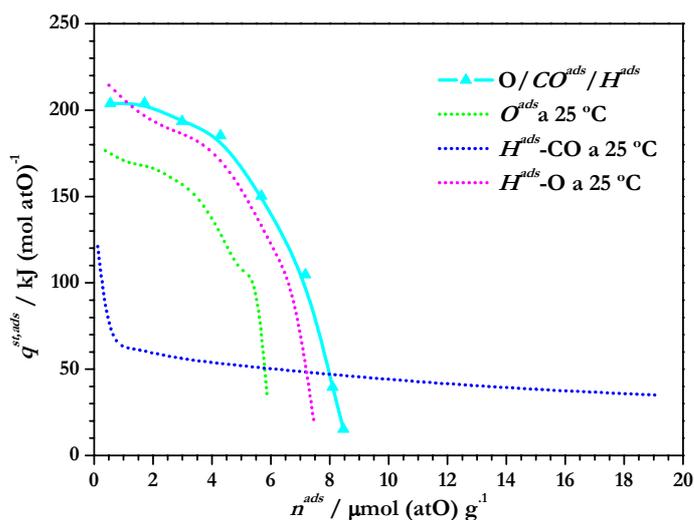


Figura 6.35. Isoterma calorimétrica de adsorción de O₂ a 25 °C tras la interacción de CO con H^{ads} en AZ5DPN

6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

6.4.1. Estudio del estado de oxidación del Au en AZ5DPN fresca

Con el objetivo de estudiar el estado de oxidación de las nanopartículas de Au presentes en el catalizador, se llevo a cabo un ensayo inicial con la muestra AZ5DPN fresca. Hay que destacar que a esta muestra no se le había aplicado ningún pretratamiento inicial. En la Figura 6.36 se presentan los espectros XPS adquiridos al someter la muestra a 14 ciclos cortos sucesivos de rayos X. La corrección de carga se hizo empleando la señal a 182,3 eV correspondiente a Zr 3d, ya que el empleo de la de C 1s puede provocar errores en este caso, debido a ser muestras que poseen inicialmente carbonatos. En la Tabla 6.6 se resumen las posiciones de las señales Au 4f obtenidos en el espectro inicial y tras 13 ciclos más, que denominamos estado final.

En el espectro inicial aparecen tres señales Au 4f: un doblete a 87,5 y 83,8 eV asignado a Au 4f_{5/2} y Au 4f_{7/2} de especies Au⁰, respectivamente³² y una única señal a 90,1 eV asignada a especies Au^{δ+}. Considerándose un desplazamiento de 2,6 eV se observa un hombro a 86,1 eV, asignado Au 4f_{7/2} de Au₂O₃.³³ A medida que se somete la muestra a los ciclos mencionados, se observa la disminución de la señal que aparece a 90,1 eV hasta su desaparición y un desplazamiento de las otras bandas hacia valores de energía menores alcanzando las posiciones 87,2 y 83,5 eV.

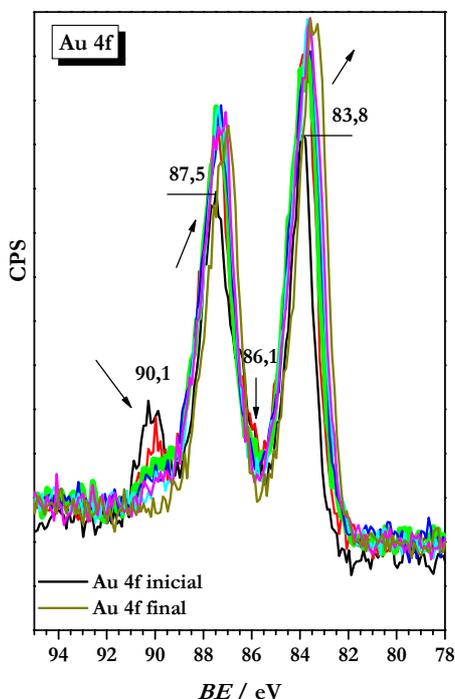


Tabla 6.6. Posición de las señales Au 4f en AZ5DPN fresca

AZ5DPN fresca		
Señal Au 4f	Au (0) / BE (eV)	Au(δ^+) / BE (eV)
4f $_{7/2}$ inicial	83,8	---
4f $_{7/2}$ final	83,5	---
4f $_{5/2}$ inicial	87,5	90,1
4f $_{5/2}$ final	87,2	---

Figura 6.36. Espectros XPS obtenidos después de ciclos de RX sobre AZ5DPN fresca

La presencia de estados de oxidación $\text{Au}^{\delta+}$ se debe al precursor empleado en la preparación, el cual no ha sido descompuesto completamente durante el proceso de secado. Ya se ha comentado en varias ocasiones que los óxidos de Au son muy inestables y se reducen fácilmente en condiciones ambientales o con tratamientos térmicos. En este caso, y como se observa en la Figura 6.36, en el tercer ciclo casi ha desaparecido, mostrando esa inestabilidad. El desplazamiento del doblete asignado a Au^0 es del orden de $-0,3$ eV. No es demasiado significativo, pero indica un cambio en el entorno químico de las partículas de Au^0 .

6.4.2. Influencia del pretratamiento reductor y oxidante

La Fig.6.37 muestra el espectro XPS de un muestra AZ5DPN calcinada a 350 °C durante 5 horas.

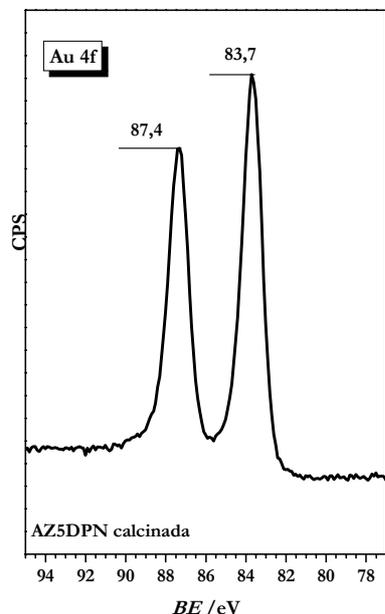


Figura 6.37. Espectro XPS de AZ5DPN calcinada

En este caso, sólo aparece un doblete centrado en 87,4 y 83,7 eV, señales Au 4f_{5/2} y 4f_{7/2} de especies Au⁰. Comparándose este espectro con los de la Figura 6.36, es evidente que durante el proceso de calcinación se ha producido la desaparición total de las especies Au^{δ+} procedente de la descomposición del precursor HAuCl₄ empleado en la preparación. El espectro es similar al espectro final obtenido tras 14 ciclos de rayos X de la Figura 6.36. A partir de estos resultados se concluye que las especies de Au presentes en los catalizadores calcinados son únicamente especies Au reducidas, Au⁰.

Con la finalidad de observar la capacidad redox de las partículas de Au, se sometió a la muestra a un tratamiento estándar de reducción en H₂ y de oxidación en O₂ a 200 °C (Cap.2). Los espectros resultantes se presentan en la Figura 6.38. El espectro obtenido tras reducción (H200) presenta un doblete similar al de la muestra calcinada original, con un desplazamiento de 0.1 eV hacia energías mayores. Este desplazamiento no es demasiado significativo; naturalmente, el tratamiento reductor no produce cambio alguno ya que el Au está en estado reducido tras la calcinación.

Sin embargo, el espectro obtenido después del tratamiento en O₂, muestra el doblete principal desplazado a energías mayores, 88,1 y 84,4 eV y otra señal situada a 90,3 eV acompañada por una señal a 86,6 eV. Esta última es similar a la observada en la Figura 6.36. En vista de estos resultados, se puede afirmar que el tratamiento en oxígeno a 200 °C produce la aparición de especies Au^{δ+} cuya formación y estabilidad deben estar relacionadas con la presencia del Au en nanopartículas.³⁴ El desplazamiento observado en el doblete principal es del orden de +0,6 eV, lo que indica que, aunque estas señales corresponden a especies Au⁰, el tratamiento en presencia de oxígeno ha supuesto un ligero cambio en el estado de oxidación, desplazándose a zonas de mayor energía.

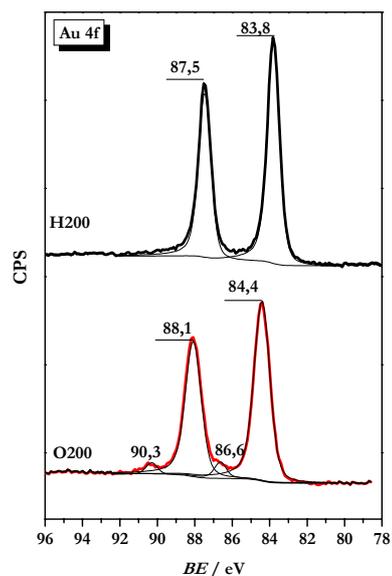


Figura 6.38. Espectros XPS del nivel Au 4f en AZ5DPN calcinada en función del tipo de pretratamiento a 200 °C

El espectro XPS correspondiente al nivel O 1s en la muestra calcinada, reducida y oxidada, se muestra en la Figura 6.39. En la Tabla 6.9 se resume la evolución de las posiciones de las señales. Hay que señalar que el correspondiente a Zr 3d no se modificó a lo largo de los tratamientos.

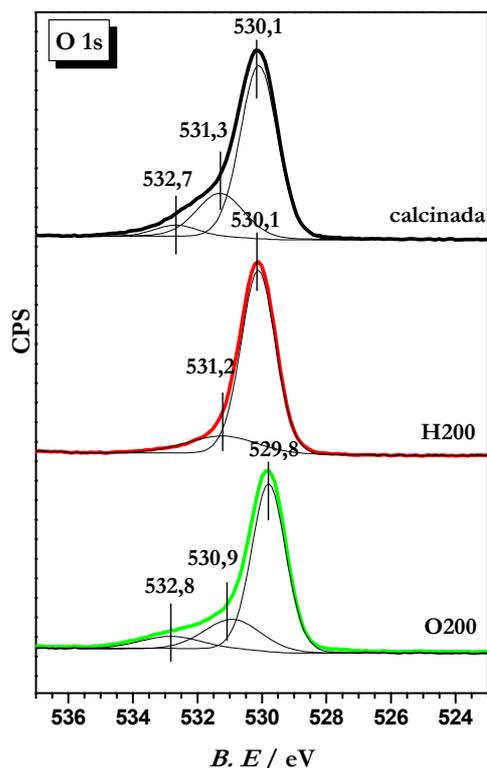


Tabla 6.7. Evolución del nivel O 1s en función del tipo de pretratamiento

Tratamiento	O 1s / eV		
inicial	530,1	531,3	532,7
H200	530,1	531,2	----
O200	529,8	530,9	532,8

Figura 6.39. Espectros XPS del nivel O 1s en AZ5DPN calcinada en función del tipo de pretratamiento a 200 °C

En la muestra calcinada, el nivel O 1s se encuentra centrado a 530,1 eV junto a un hombro a mayor energía de enlace. La deconvolución de este pico produce dos componentes situadas a 531,3 y 532,7 eV. Tras el tratamiento reductor, la intensidad del hombro disminuye y se produce un desplazamiento pequeño de la señal desde 532,7 a 530,1 eV. Finalmente, el tratamiento oxidante, genera el aumento de la intensidad del hombro así como un desplazamiento del pico principal hacia el mismo valor que en la situación inicial. Puesto que no se observó modificación del nivel Zr 3d, hay que asumir que la variación de las señales de oxígeno está relacionada con la presencia de especies $\text{Au}^{\delta+}$ observadas en la muestra fresca y en la muestra oxidada.^{32,35}

Tras la adquisición del espectro de la muestra tratada en O_2 a 200 °C, se decidió desgasificar a 200 °C con el propósito de estudiar la fortaleza de las especies de $\text{Au}^{\delta+}$. En la Figura 6.40 se presentan

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

los espectros XPS de O 1s y Au 4f adquiridos después de la evacuación a 25 (O200E25) y a 200 °C (E200). Como se puede observar, la desgasificación a 200 °C produce una pequeña disminución en el hombro del nivel O 1s y en el pico situado a 90,3 eV del nivel Au 4f, indicando que las especies Au^{δ+} son estables incluso a 200 °C y son capaces de reducirse en H₂ a dicha temperatura. Estos resultados dejan patente que hay dos estados de oxidación de Au: Au⁰ y Au^{δ+}. Muchos autores han descrito que ambos son necesarios para la actividad en reacciones de oxidación. El estado de oxidación mayoritario en AZ5DPN es Au⁰; la existencia de especies Au^{δ+} es posible, aunque en pequeña proporción, ha de estar relacionado con la presencia de nanopartículas de Au, que como se observó por TEM, constituyen un pequeño porcentaje del contenido total.

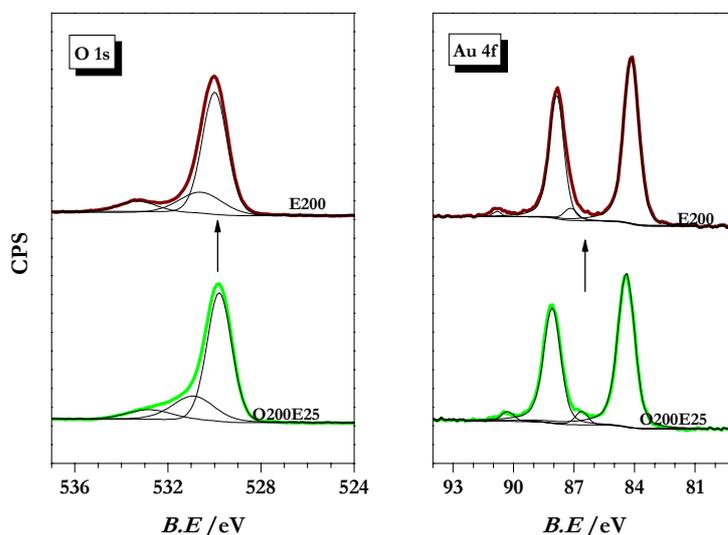


Figura 6.40. Efecto de la temperatura de desgasificación en los niveles O 1s y Au 4f después de oxidación a 200 °C

6.5. Bibliografía

1. **Bachiller-Baeza, B.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.** “Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs”. *Langmuir* **14**, 3556-3564 (1998).
2. **Tsyganenko, A.A.; Filimonov, V.N.** “Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides”. *Journal of Molecular Structure* **19**, 579-589 (1973).
3. **Jung, K.D.; Bell, A.T.** “Role of Hydrogen Spillover in Methanol Synthesis over Cu/ZrO₂”. *Journal of Catalysis* **193**, 207-223 (2000).
4. **Pokrovski, K.; Jung, K.T.; Bell, A.T.** “Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia”. *Langmuir* **17**, 4297-4303 (2001).
5. **Bolis, V.; Morterra, C.; Volante, M.; Orio, L.; Fubini, B.** “Development and suppression of surface acidity on monoclinic zirconia: a spectroscopic and calorimetric investigation”. *Langmuir* **6**, 695-701 (2002).
6. **Cerrato, G.; Bordiga, S.; Barbera, S.; Morterra, C.** “Surface characterization of monoclinic ZrO₂: I. Morphology, FTIR spectral features, and computer modeling”. *Applied Surface Science* **115**, 53-65 (1997).
7. **Ouyang, F.; Kondo, J.N.; Maruya, K.C.; Domen, K.** “Isotope-exchange reaction between hydrogen molecules and surface hydroxy groups on bare and modified ZrO₂”. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **92**, 4491-4495 (1996).
8. **Konova, P.; Naydenov, A.; Tabakova, T.; Mehandjiev, D.** “Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation”. *Catalysis Communications* **5**, 537-542 (2004).
9. **Berndt, H.; Pitsch, I.; Evert, S.; Struve, K.; Pohl, M.M.; Radnik, J.; Martin, A.** “Oxygen adsorption on Au/Al₂O₃ catalysts and relation to the catalytic oxidation of ethylene glycol to glycolic acid”. *Applied Catalysis A: General* **244**, 169-179 (2003).
10. **MacDonald, W.R.; Hayes, K.E.** “A comparative study of the rapid adsorption of oxygen by silver and gold”. *Journal of Catalysis* **18**, 115-118 (1970).
11. **Anderson, K.L.; Plischke, J.K.; Vannice, M.A.** “Heats of adsorption of oxygen, ethylene, and butadiene on Al₂O₃-supported silver”. *Journal of Catalysis* **128**, 148-160 (1991).
12. **Auroux, A.; Gravelle, P.C.** “Comparative study of the bond energy of oxygen at the surface of supported silver catalysts and of the activity of these catalysts for ethylene epoxidation”. *Thermochimica Acta* **47**, 333-341 (1981).
13. **Guil, J.M.; Masiá, A.P.; Paniego, A.R.; Menayo, J.M.T.** “Energetics of H₂ and O₂ adsorption on Ir/γ-Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts. Dependence on support and on metal particle size”. *Thermochimica Acta* **312**, 115-124 (1998).
14. **Chang, C.K.; Chen, Y.J.; Yeh, C.T.** “Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction”. *Applied Catalysis A: General* **174**, 13-23 (1998).

6. Quimisorción de H₂, O₂ y CO en Au (5%)/ZrO₂ (DPN)

15. **Zanella, R.; Louis, C.** "Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples". *Catalysis Today* **107-08**, 768-777 (2005).
16. **Derrouiche, S.; Gravejat, P.; Bianchi, D.** "Heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Au⁰ and Ti^{+δ} sites of a 1% Au/TiO₂ catalyst using in situ FTIR spectroscopy under adsorption equilibrium". *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13010-13015 (2004).
17. **Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N.** "Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule". *Advances in Catalysis* **47**, 307-511 (2002).
18. **Li, J.; Chen, J.; Song, W.; Liu, J.; Shen, W.** "Influence of zirconia crystal phase on the catalytic performance of Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reaction". *Applied Catalysis A: General* **334**, 321-329 (2008).
19. **Bond, G.C.; Louis, C.; Thompson, D.** "Catalysis by gold. Catalytic Science Series, V.6". Imperial College Press, (2006).
20. **Lemire, C.; Meyer, R.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J.** "CO adsorption on oxide supported gold: From small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles". *Surface Science* **552**, 27-34 (2004).
21. **Busca, G.; Lorenzelli, V.** "Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces". *Materials Chemistry* **7**, 89-126 (1982).
22. **Gavril, D.; Georgaka, A.; Loukopoulos, V.; Karaiskakis, G.; Nieuwenhuys, B.E.** "On the mechanism of selective CO oxidation on nanosized Au/γ - Al₂O₃ catalysts". *Gold Bull.* **39**, 192-199 (2006).
23. **Abd El-Moemen, A.; Karpenko, A.; Denkwitz, Y.; Behm, R.J.** "Activity, stability and deactivation behavior of Au/CeO₂ catalysts in the water gas shift reaction at increased reaction temperature (300 °C)". *Journal of Power Sources* **190**, 64-75 (2009).
24. **Cerrato, G.; Bordiga, S.; Barbera, S.; Morterra, C.** "A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO₂)". *Surface Science* **377-379**, 50-55 (1997).
25. **Morterra, C.; Aschieri, R.; Volante, M.** "Surface characterization of zirconium oxide. I. Surface activation and the development of a strong Lewis acidity". *Materials Chemistry and Physics* **20**, 539-557 (1988).
26. **Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T.** "FTIR Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts". *Journal of Catalysis* **188**, 176-185 (1999).
27. **Szabo, E.Gy.; Hegedus, M.; Lónyi, F.; Szegedi, A.; Datye, A.K.; Margitfalvi, J.L.** "Preparation, characterization and activity of Au/Al₂O₃ catalysts modified by MgO". *Catalysis Communications* **10**, 889-893 (2009).
28. **Rossignol, C.; Arrii, S.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Caps, V.; Rousset, J.L.** "Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂". *Journal of Catalysis* **230**, 476-483 (2005).

-
29. **Cameron, D.; Holliday, R.; Thompson, D.** “Gold's future role in fuel cell systems”. *Journal of Power Sources* **118**, 298-303 (2003).
 30. **Schubert, M.M.; Venugopal, A.; Kahlich, M.J.; Plzak, V.; Behm, R.J.** “Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/alpha-Fe₂O₃”. *Journal of Catalysis* **222**, 32-40 (2004).
 31. **Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Lu, P.; Akita, T.; Ichikawa, S.; Haruta, M.** “Au/TiO₂ nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation”. *Journal of Catalysis* **202**, 256-267 (2001).
 32. **Dickinson, T.; Povey, A.F.; Sherwood, P.M.A.** “X-ray photoelectron spectroscopic studies of oxide films on platinum and gold electrodes”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **71**, 298-311 (1975).
 33. **Veith, G.M.; Lupini, A.R.; Pennycook, S.J.; Ownby, G.W.; Dudney, N.J.** “Nanoparticles of gold on gamma-Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering”. *Journal of Catalysis* **231**, 151-158 (2005).
 34. **Lim, D.C.; Lopez-Salido, I.; Dietsche, R.; Bubek, M.; Kim, Y.D.** “Electronic and chemical properties of supported Au nanoparticles”. *Chemical Physics* **330**, 441-448 (2006).
 35. **Pillai, U.R.; Deevi, S.** “Highly active gold-ceria catalyst for the room temperature oxidation of carbon monoxide”. *Applied Catalysis A: General* **299**, 266-273 (2006).

7. Medidas de actividad catalítica

- 7.1. Reacción NOPROX
- 7.2. Reacción PROX
- 7.3. Bibliografía

Tanto los catalizadores de Au soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como en ZrO_2 estudiados en capítulos anteriores fueron ensayados en las reacciones NOPROX ($\text{CO}+\text{O}_2$) y PROX ($\text{CO}+\text{O}_2+\text{H}_2$). Las condiciones experimentales en que se realizaron estas medidas se detallaron en el Cap. 2, sección 2.4.

Es importante señalar que no se observó actividad catalítica en ensayos similares realizados con los soportes solos, por lo que todos los resultados expuestos en este capítulo corresponden a las medidas realizadas con los catalizadores.

7.1. Reacción NOPROX

Todas las reacciones de oxidación de CO realizados en las muestras (ensayos NOPROX), que se exponen a continuación, se hicieron en las mismas condiciones: $Q_t = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ con una composición molar de 1% CO, 1% O_2 (lo que implica $\lambda=2$) y 98% He, con una rampa de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y Velocidad espacial (GHSV) $=12000 \text{ h}^{-1}$. Los experimentos se realizaron desde 30 hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Previamente a las medidas se llevó a cabo, en todos los casos, un pretratamiento reductor en H_2 , por lo que a estos experimentos se les denomina H-NOPROX.

7.1.1. Catalizadores Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

a) Ensayos de actividad

En la Figura 7.1 se muestra un ejemplo de la evolución de las relaciones masa/carga (m/z) medidas con el espectrómetro de masas (MS) durante el ensayo H-NOPROX para la muestra AA1DPN.

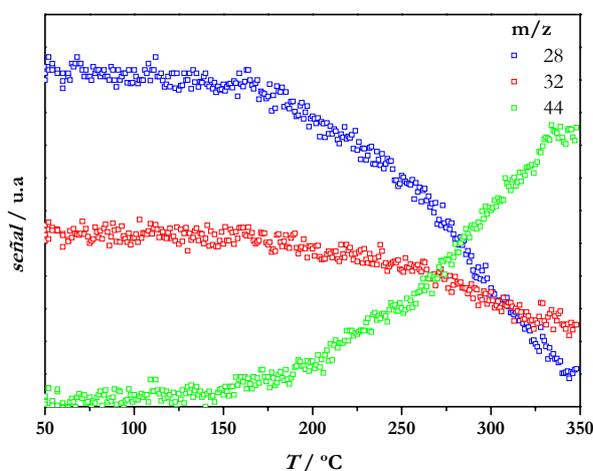


Figura 7.1. Evolución de las señales de CO ($m/z=28$), O_2 ($m/z=32$) y CO_2 ($m/z=44$) durante la reacción H- NOPROX en AA1DPN

7. Medidas de actividad catalítica

A temperaturas inferiores a 150 °C apenas se observa disminución de la señal $m/z = 28$ (correspondiente a CO), ni de la de 32 (O₂). A medida que aumenta la temperatura se aprecia una disminución de estas señales, junto con el progresivo aumento de la señal $m/z = 44$, que indica la formación de CO₂. Este comportamiento se acelera a temperaturas mayores de 150 °C. Para el resto de los catalizadores de la serie, a excepción de AA1DPU, se observó el mismo comportamiento, aunque a temperaturas diferentes en función del contenido metálico de Au en el catalizador.

En la Figura 7.2 se presenta la conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃, preparados por deposición-precipitación. La Tabla 7.1 resume los valores de la temperatura a los que se alcanza el 50% de conversión de CO (T_{50}), la máxima conversión de CO ($X_{CO,max}$), la temperatura de máxima conversión (T_{max}), así como los contenidos metálicos reales de los catalizadores, obtenidos por ICP-AES.

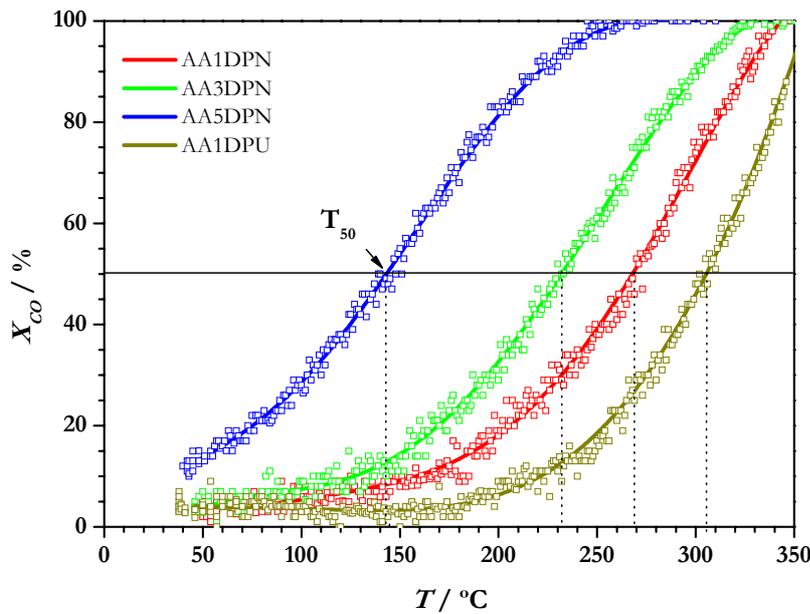


Figura 7.2. Conversión de CO en función de la temperatura para la serie AADP en reacción H-NOPROX

Tabla.7.1. T_{50} , $X_{CO,max}$, T_{max} y contenido metálico en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃ DP

Catalizador	Au /wt(%) ¹	T_{50} / °C	T_{max} / °C	$X_{CO,max}$ /%
AA1DPN	0, 5	269	344	100
AA3DPN	1, 2	232	329	100
AA5DPN	2, 6	143	265	100
AA1DPU	1, 0	306	350	91

¹Medido por ICP-AES

En todos los catalizadores, a excepción de AA5DPN, se observó una conversión de CO de un 4% a 45 °C. De acuerdo con la evolución de las señales m/z, para todos los catalizadores, la conversión de CO aumenta a medida que aumenta la temperatura. Para los catalizadores AA3DPN, AA1DPN y AA1DPU, la conversión de CO apenas se incrementa en el intervalo 45-150°C, especialmente en el caso de AA1DPU, cuya conversión permanece estable en el 4%. El catalizador AA5DPN presenta conversiones más elevadas a 45 °C, del orden de 11% y alcanza el 50% de conversión a menor temperatura. La conversión completa de CO se obtiene a 344, 329 y 265 °C en AA1DPN, AA3DPN y AA5DPN, respectivamente. En el caso del catalizador preparado con urea, AA1DPU, no se logró alcanzar la conversión completa de CO: se obtuvo una conversión máxima del 91% a la temperatura máxima de trabajo (350 °C).

Existen muchos trabajos publicados acerca del empleo de catalizadores de Au en reacciones de oxidación de CO.¹⁻⁴ La actividad del catalizador depende de muchos factores relacionados con el estado del catalizador (método de preparación, soporte empleado, condiciones de pretratamiento o activación, tamaño de las partículas de Au, presencia de impurezas) o de las condiciones empleadas en los ensayos catalíticos (presiones parciales de los reactantes, temperatura de operación, contenido de H₂O, presencia o no de H₂, velocidad espacial...), etc. Debido a todas estas variables, se hace difícil comparar la actividad de los catalizadores, lo que conlleva a la existencia de conclusiones diferentes, incluso contradictorias, en la bibliografía, referidas al mismo o similar sistema catalítico. De entre los catalizadores estudiados para la reacción de oxidación de CO en ausencia de H₂, los de Au soportado sobre alúmina son considerados por la mayoría de los autores menos activos cuando son comparados con otros sistemas como Au/TiO₂.⁵⁻⁸ El hecho de que la alúmina sea un material casi inerte para la reacción y que la adsorción de oxígeno sea un proceso activado,⁹ no permiten que se alcancen conversiones elevadas a temperaturas bajas. Esto es lo que se observa en la Figura 7.2; hace falta temperaturas altas para conseguir una cierta conversión de CO y muy altas para conseguir el 100%. Este comportamiento coincide con el descrito por otros autores para este tipo de sistemas. A pesar de que las condiciones experimentales son diferentes, no se observa la conversión completa de CO hasta temperaturas superiores a 200 °C.¹⁰⁻¹²

El comportamiento en la conversión de CO (Figura 7.2) muestra una relación con el contenido de Au de cada catalizador, y más que con esto, con la dispersión de Au en el soporte. A mayor contenido de Au, menores son las temperaturas T_{50} y T_{max} , a excepción de AA1DPU. Puesto que sólo las partículas de Au de tamaño muy pequeño ($d < 5$ nm) son capaces de adsorber, y por tanto activar CO y O₂,¹³ el catalizador que contenga la mayor cantidad de partículas de Au nanométrico, en íntimo contacto con el soporte, será el que convierta mayor cantidad de CO, y a menores temperaturas. El catalizador que muestra una mayor actividad para la oxidación de CO a la menor temperatura es AA5DPN. En la distribución de tamaño de partícula obtenida a partir de TEM para $d \leq 5$ nm en este catalizador (Cap.4, sección 4.6.2), se obtuvo una cantidad de Au superficial de 29,8 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$, superior a los 13,4 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$ que se determinaron para el catalizador AA3DPN. Por lo tanto, la

7. Medidas de actividad catalítica

mayor concentración de Au de tamaño nanométrico ($d < 5$ nm) en el catalizador AA5DPN, explica que éste sea más activo que el catalizador AA3DPN, ambos con similar dispersión. En la Tabla 7.2 se presentan los valores de contenido de Au total, contenido de Au superficial (calculado por TEM) junto a la conversión de CO (X_{CO}), velocidad de oxidación de CO (r_{CO}) y frecuencia de repetición (TOF) calculados a $T=50$ °C para los catalizadores de la serie AADP.

Tabla 7.2. Contenidos de Au total, superficial (nAu^{sf}), conversión de CO (X_{CO}), velocidad de oxidación de CO (r_{CO}) y TOF, calculados a 50 °C para la serie de catalizadores AADP

Catalizador	Au/ %	$nAu^{sf} \times 10^6 /$ mol Au g^{-1}	X_{CO}	$r_{CO} \times 10^7 /$ mol (g s) $^{-1}$	TOF/ s^{-1}
AA1DPN	0,5	----	0,035	4,4	----
AA3DPN	1,2	13,4	0,039	4,8	0,035
AA5DPN	2,6	29,8	0,135	17,0	0,060
AA1DPU	1,0	----	0,039	4,8	----

La relación entre la actividad y la concentración de nanopartículas de Au también se ve reflejada en el comportamiento catalítico mostrado por AA1DPU. Este catalizador, con un contenido en Au del 1%, es comparable con AA3DPN (Tabla 7.1). Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 7.2, el catalizador AA1DPU es bastante menos activo que AA3DPN, necesita mayor temperatura para formar CO_2 e incluso no alcanza el 100% de conversión a temperaturas tan elevadas como 350 °C. De nuevo, el mayor tamaño de las partículas de Au observado por TEM (Figura 4.14), justifica este comportamiento.

El ensayo catalítico H-NOPROX, realizado con el catalizador preparado por impregnación AA3I, muestra una pequeña variación de las señales de CO, O_2 y CO_2 , $m/z = 28$, 32 y 44, respectivamente. Durante todo el intervalo de temperatura, la señal de CO en el analizador IR se mantiene a niveles de saturación, por lo que resulta imposible cuantificar la conversión de CO. Estos datos concuerdan con lo observado en las medidas de quimisorción presentadas en Cap.5, sección 5.3. El catalizador no adsorbe oxígeno (Figura 5.39), por lo que no es capaz de activarlo para que actúe en la oxidación de CO. Este comportamiento ha de achacarse al tamaño de partícula grande observado tanto por XRD como por TEM, y demuestra que el método de impregnación es un método inadecuado para la obtención de nanopartículas de Au, a pesar de haber hecho un lavado con NH_4OH ^{14,15}, como con las muestras AADPN.

b) Espectroscopía DRIFTS

Para obtener información sobre las especies presentes en la superficie durante la reacción NOPROX, se empleó espectroscopía DRIFTS. Esta técnica permite la obtención de un número elevado de espectros en poco tiempo, dando información de las especies superficiales a los pocos segundos de la introducción de los reactantes. Para estos experimentos, se seleccionó el catalizador AA5DPN, por ser el que presentó mayor conversión de CO a bajas temperaturas.

Los experimentos se denominan en función del tipo de pretratamiento inicial aplicado al catalizador. Así, H-NOPROX, significa que el pretratamiento realizado en la muestra antes de la reacción NOPROX es el pretratamiento reductor en hidrógeno a 200 °C (1h), seguido de evacuación en He a la misma temperatura (1h), para diferenciarlo de O-NOPROX, cuyo pretratamiento inicial fue en O₂ a 200 °C (1h) seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente y purga en He a 25 °C (30 min) (Cap.2, sección 2.3.2).

La Figura 7.3 muestra los espectros DRIFTS adquiridos a 25 °C durante la interacción CO+O₂ en función del tiempo, con una relación CO:O₂ de 1:0.6, correspondiente a $\lambda=1,2$. La cantidad de oxígeno introducida en la mezcla fue menor de $\lambda=2$ con el objetivo de frenar el proceso y poder estudiar la evolución de las bandas. El espectro a tiempo cero corresponde al último espectro adquirido tras 20 minutos de saturación con CO a 25 °C. Los siguientes corresponden a la interacción CO+O₂ en función del tiempo señalado en la figura.

A tiempo cero, en situación de saturación de CO, se observa la banda ancha en la región de grupos OH (3750-2600 cm⁻¹) y la presencia de bicarbonatos¹⁶ con las bandas a 1653, 1432 y 1228 cm⁻¹. Las bandas correspondientes a Au^{δ+}-CO ó Al³⁺-CO (2172 cm⁻¹) y Au⁰-CO (2103 cm⁻¹) son poco intensas. Se aprecia, además, una banda intensa a 2070 cm⁻¹, que puede ser adscrita a Au^{δ-}-CO, ó relacionada con humedad procedente de la corriente de CO que forma especies OH-CO, que intervienen en la reacción, puesto que disminuye con el tiempo de mezcla, pudiendo ser una forma de activación del oxígeno en la reacción.^{17,18} Pero si esto fuese así, la región de los OH y la banda a 2052 cm⁻¹ no deberían modificarse a lo largo del tiempo, y esto sí ocurre, por lo que esta suposición se debe considerar improbable. Por ello, la banda a 2070 cm⁻¹ se adscribe a la presencia de especies Au^{δ-} generadas por el efecto reductor del CO, como se ha hecho ya en capítulos anteriores.

Al introducir O₂ en el flujo de CO, y a medida que avanza el tiempo de exposición a CO+O₂, se observa un aumento ligero de la región de grupos OH (3550-2600 cm⁻¹), y el aumento progresivo de la intensidad de las bandas de bicarbonatos en la región de los carbonatos (Figura 7.3). Mayor información se obtiene de la región de los carbonilos. La presencia de O₂ en la mezcla elimina casi por completo la banda a 2070 cm⁻¹ de Au^{δ-}-CO, debido a su capacidad oxidante; en consecuencia la señal de Au⁰-CO (2103 cm⁻¹) aumenta considerablemente porque aumenta la cantidad de Au⁰. Esta situación parece indicar que los centros Au⁰ son la causa principal del papel catalítico del metal. En lo que respecta a la intervención de las especies bicarbonato en la reacción, no puede deducirse una respuesta

7. Medidas de actividad catalítica

a partir de estos resultados. Únicamente afirmar, que son especies “fuertes”, que aunque se encuentran presentes en el momento en el que hay CO, más difícil es que intervengan en el proceso debido a esa fortaleza. La evolución a valores positivos de las bandas a 2358 y 2336 cm^{-1} sugiere la formación de CO_2 . La presencia de estas bandas negativas se debe al “background” inicial. A medida que aumenta el tiempo de mezcla, se observa la disminución de estas bandas negativas, debido a que se está produciendo CO_2 . El oxígeno reacciona con el CO adsorbido sobre el Au, formando CO_2 que pasa rápidamente a la alúmina, dejando libres centros de Au para continuar la reacción. Hay que señalar, que a esta temperatura, la curva de conversión de CO para este catalizador (Figura 7.2) indica que la situación corresponde a conversiones menores del 10 %.

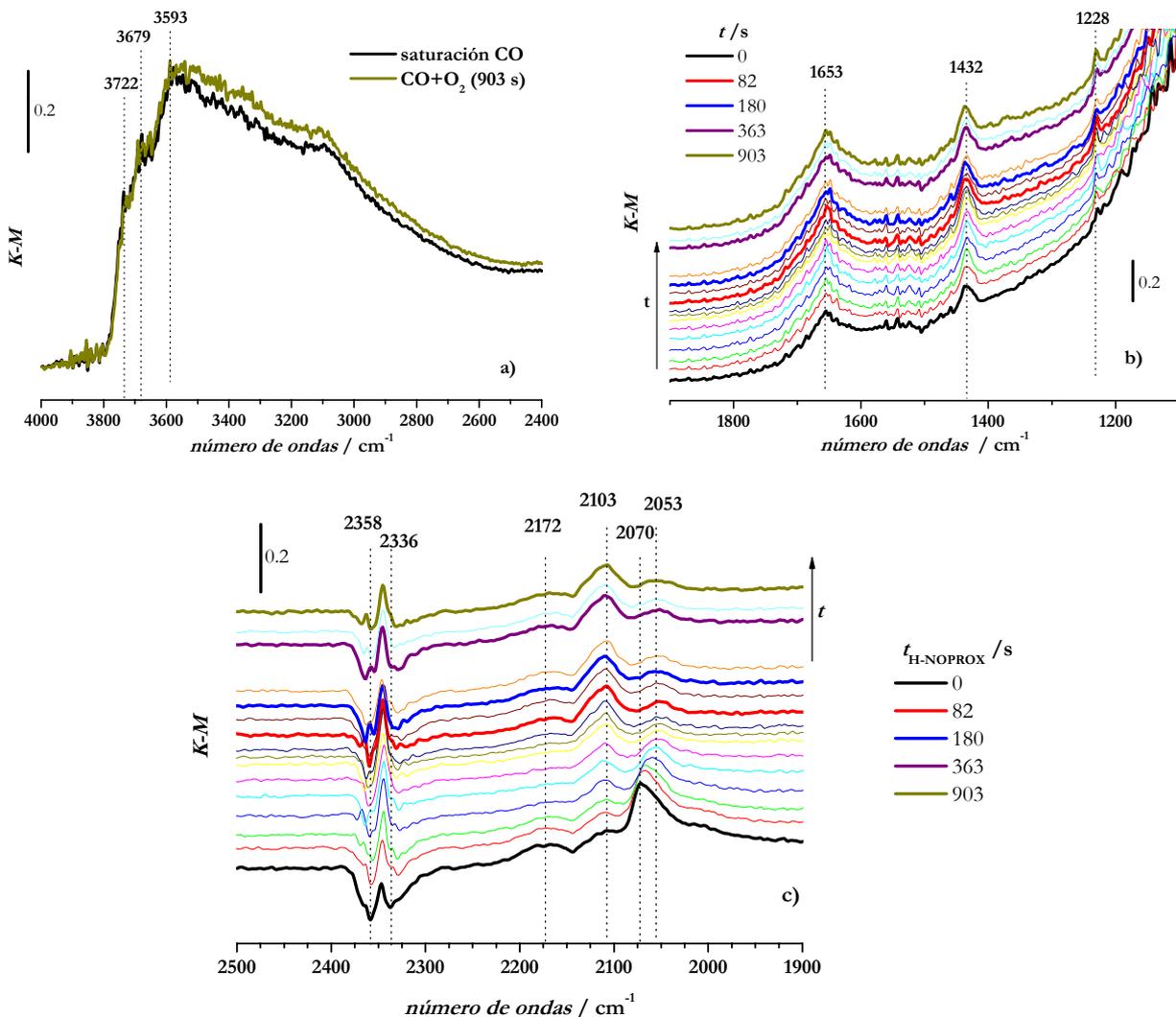


Figura 7.3. Regiones del espectro DRIFTS durante la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ (1:0.6) a 25 °C (H-NOPROX) en AA5DPN

Trascurridos 20 minutos de reacción, se cortó el flujo de CO y se continuó pasando O₂. En la Figura 7.4 se observa la desaparición de las especies carbonílicas (2172, 2103 y 2070 cm⁻¹) y una ligera disminución de los bicarbonatos formados. El tiempo de eliminación de las especies carbonílicas sigue el orden 2172 < 2103 ≈ 2053 cm⁻¹, indicando que Au^{δ+}-CO ó Al³⁺-CO son especies más débiles que Au⁰-CO y que las especies Au^{δ-}-CO ó presencia de OH-CO. A los 80 segundos se han eliminado todas estas especies y se han reducido parte de los bicarbonatos formados.

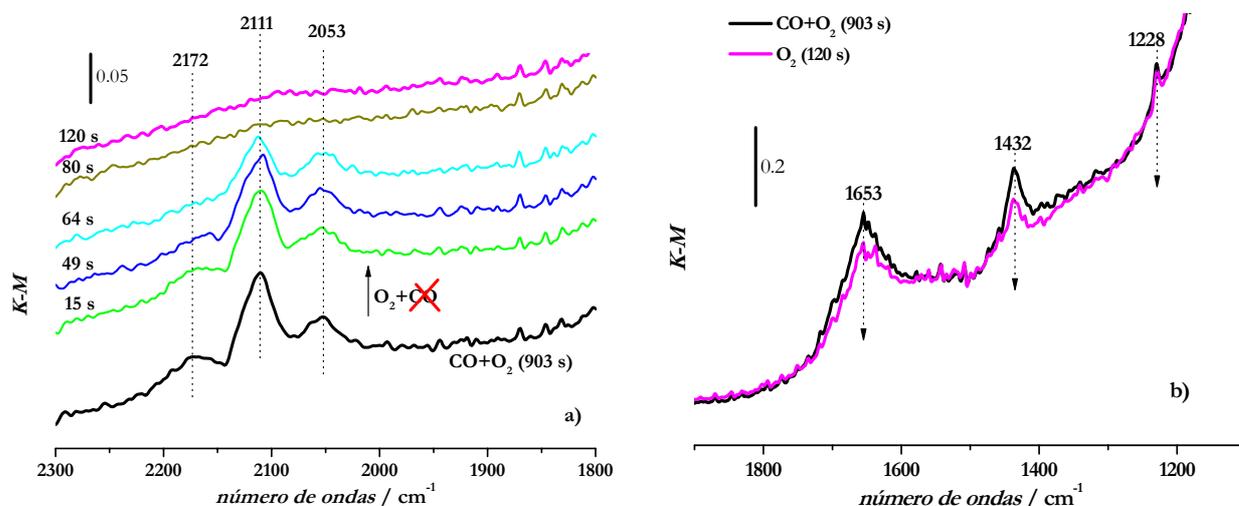


Figura 7.4. Espectros DRIFTS en función del tiempo a 25 °C, adquiridos después de cortar el flujo de CO y manteniendo O₂ en AA5DPN: a) Región OH y b) Región de carbonatos

En la Figura 7.5 se comparan las bandas correspondientes al CO₂ tras la saturación inicial con CO, a los 15 minutos de reacción NOPROX y 120 segundos en presencia únicamente de O₂.

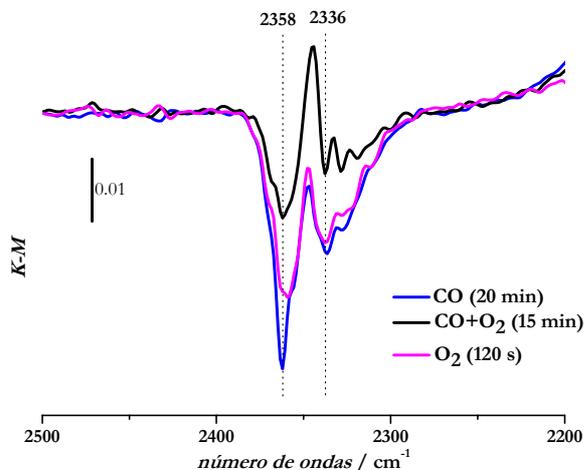


Figura 7.5. Comparación de las bandas correspondientes a CO₂ durante la saturación con CO, reacción H-NOPROX y eliminación de CO del flujo.

7. Medidas de actividad catalítica

Tras la saturación con CO, no se observó formación de CO₂, según indica la presencia de las bandas negativas a 2358 y 2336 cm⁻¹. Cuando se introduce la mezcla CO+O₂, se observa una disminución en la intensidad de estas bandas negativas, lo que indica la formación de CO₂. Finalmente, la ausencia de CO en el flujo gaseoso supone recuperar casi al completo la situación inicial tras la saturación de CO (ausencia de formación de CO₂). La no recuperación total de la banda negativa a 2358 cm⁻¹ podría indicar que los bicarbonatos se están descomponiendo algo, no llegando la banda a la situación inicial tras la saturación con CO.

Después de la serie anterior de experimentos, se trató al catalizador en un flujo de O₂ de 60 cm³ min⁻¹, a 200 °C, manteniendo estas condiciones durante una hora. Trascurrido este tiempo, se disminuyó la temperatura hasta la ambiente y se sustituyó el flujo de O₂ por 20 cm³ min⁻¹ de He durante 30 minutos. A continuación, se volvió a repetir el experimento anterior, saturación con CO seguido de reacción CO+O₂, denominado O-NOPROX (Figura 7.6).

La saturación de la superficie con CO a temperatura ambiente durante 20 minutos dejó la misma situación inicial que cuando la muestra fue pretratada en condiciones reductoras (espectro a tiempo 0 en la Figura 7.3). En la Figura 7.6 se presentan los espectros obtenidos durante la reacción NOPROX tras el pretratamiento en O₂ a 200 °C, que denominamos O-NOPROX. Como se puede observar en la Figura 7.6, aparecen las mismas especies que en la Figura 7.3, con pequeños desplazamientos en el caso de las especies carbonílicas (2108, 2065 y 2051 cm⁻¹). Se produce CO₂ y bicarbonatos, no observándose, en este caso, el ligero aumento observado en H-NOPROX, en la región característica de los grupos OH (Figura 7.6.a).

Estos resultados ponen de manifiesto que no existen diferencias significativas entre pretratar la muestra en oxígeno o hidrógeno, obteniéndose los mismos resultados para ambos experimentos NOPROX.

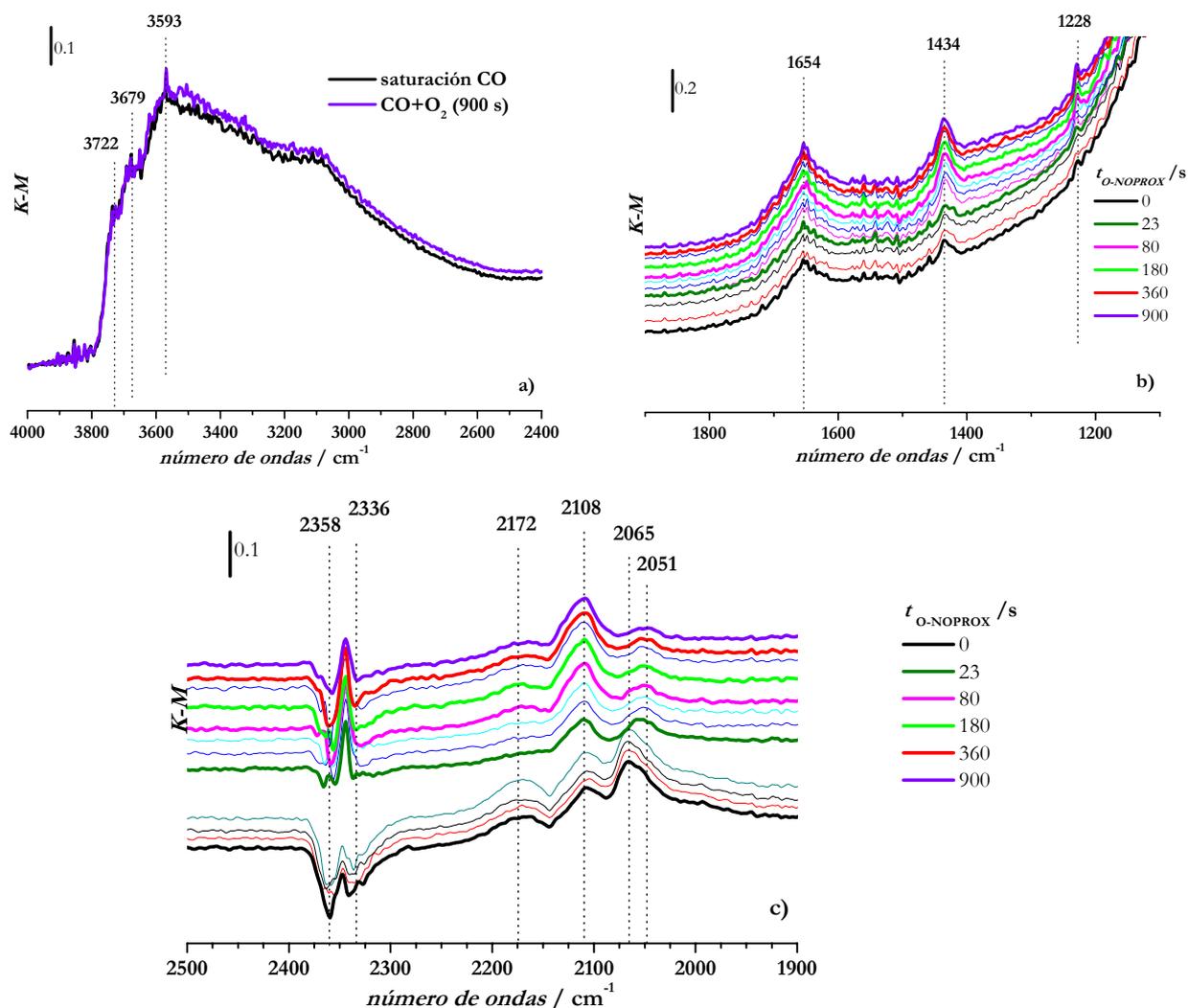


Figura 7.6. Regiones del espectro DRIFTS durante la interacción $\text{CO}+\text{O}_2$ (1:0, 6) a 25 °C (O-NOPROX) en AA5DPN

7.1.2. Catalizadores Au/ZrO_2

a) Ensayos de actividad

Las curvas de ignición de los experimentos catalíticos H-NOPROX para los catalizadores soportados sobre zirconia se muestran en la Figura 7.7. En la Tabla 7.3 se muestran los valores representativos de T_{50} , T_{100} y $X_{\text{CO,max}}$, que sirven para describir la forma de las curvas. Las condiciones experimentales fueron las mismas que en la serie $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7. Medidas de actividad catalítica

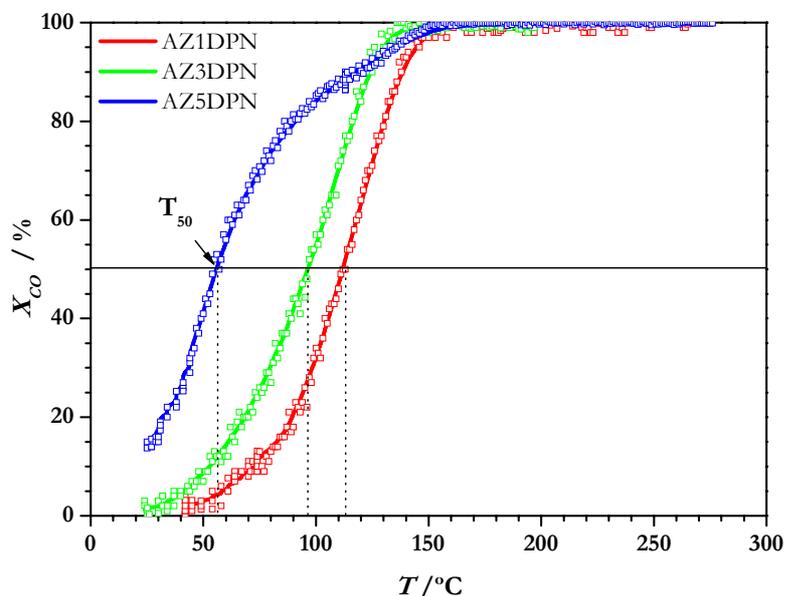


Figura 7.7. Conversión de CO en función de la temperatura para la serie AZDPN en reacción H-NOPROX

Tabla.7.3. T_{50} , $X_{CO,max}$, T_{max} y contenido metálico en catalizadores Au/ZrO₂ DPN

Catalizador	Au / wt(%) ¹	T_{50} / °C	T_{max} / °C	$X_{CO,max}$ / %
AZ1DPN	0, 8	112	155	100
AZ3DPN	2, 5	96	136	100
AZ5DPN	3, 9	56	151	100

¹Obtenido por ICP-AES

En la Figura 7.7 se observa que todos los catalizadores alcanzan el 100% de conversión de CO, aunque con diferentes valores de T_{50} y T_{max} . La primera observación que se puede realizar es que estos valores son claramente inferiores a los obtenidos con los catalizadores de la serie AADPN.

Las curvas de AZ1DPN y AZ3DPN tienen una forma similar, aunque AZ3DPN es el más activo de los dos, en torno al intervalo de temperaturas (25-270 °C). Sin embargo, la forma de la curva de ignición del catalizador AZ5DPN es algo diferente, de mayor pendiente a bajas temperaturas, y de menor, a mayores temperaturas que los otros catalizadores. Debido a ello, a pesar de que éste es el que presenta menor T_{50} (56 °C), requiere de mayor temperatura que AZ3DPN para alcanzar la conversión completa de CO.

Estos resultados reflejan una relación entre contenido en Au y conversión de CO. La cantidad de Au superficial con $d \leq 5$ nm obtenida por TEM en el Cap. 4, sección 4.2.6, fue de 23,5 y 56,5 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$ para AZ5DPN y AZ3DPN, respectivamente. Si se considera que el soporte no afecta a la actividad catalítica, estos datos contradicen la actividad catalítica observada en los catalizadores, ya que para el mismo soporte, AZ5DPN es más activo que AZ3DPN a temperaturas por debajo de 100 °C.

Para catalizadores de contenido metálico similar, AA5DPN y AZ3DPN, con 2,6 y 2,5% Au, respectivamente, existen diferencias en las temperaturas T_{50} y T_{max} , siendo claramente menores, como se ha mencionado antes, para el catalizador soportado sobre zirconia. Muchos autores han descrito la dependencia existente entre actividad y tipo de soporte empleado, sobre todo cuando se habla de soportes activos (CeO_2 , Fe_2O_3 , MnO_x , TiO_2 , óxidos mixtos de Ce-Zr, etc), capaces de participar en la reacción al activar al oxígeno.¹⁹⁻²¹ En este caso, ambos soportes son inertes a la reacción NOPROX, por lo que se puede asumir que la diferencia, únicamente ha de proceder del tamaño de las partículas de Au. Así, el catalizador AZ3DPN posee un contenido mayor de Au superficial en forma de nanopartículas de Au de menos de 5 nm comparado con el obtenido en AA5DPN (56,5 frente a 29,8 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$). No obstante, en nuestro caso parece que la diferencia de dispersiones es una razón insuficiente para explicar las diferencias de comportamiento entre los catalizadores $Au/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Au/ZrO_2 (adsorción de oxígeno, XPS en condiciones oxidantes, comportamiento en la reacción NOPROX). Añi y colaboradores realizaron un estudio cinético comparativo sobre catalizadores de Au depositados en TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 , donde para similares tamaños de partícula de Au observan que Au/TiO_2 es más activo que Au/ZrO_2 y este a su vez más que Au/Al_2O_3 . La diferencia de comportamiento es achacada a la influencia del soporte en la reacción catalítica.²²

b) Espectroscopía DRIFTS

El estudio de las especies superficiales formadas en la reacción NOPROX, en este tipo de catalizadores, fue realizado en la muestra AZ5DPN. El protocolo seguido es el mismo que en los experimentos con el catalizador AA5DPN: pretratamiento reductor (H-NOPROX) u oxidante (O-NOPROX) a 200 °C, saturación en CO y reacción en flujo $CO+O_2$ (25 °C).

En la Figura 7.8 se presentan los espectros DRIFTS separados en las distintas regiones adquiridos en las mismas condiciones que las de la Figura 7.3.

Tras saturación con CO a temperatura ambiente durante 20 minutos (espectro a tiempo 0), se observan las bandas a 2172, 2110 y 2079 cm^{-1} asignadas a $Zr^{4+}\text{-CO}$,²³⁻²⁵ $Au^0\text{-CO}$ y especies de $Au^{\delta-}\text{-CO}$,¹⁸ respectivamente.²⁶ Son similares a las obtenidas con AA5DPN. La presencia de bicarbonatos²⁷ queda reflejada por las bandas a 1634, 1420 y 1218 cm^{-1} y la de carbonados bidentados²⁸ por las bandas a 1540 y 1338 cm^{-1} .

La introducción de O_2 con la corriente de CO (Figura 7.8) trae consigo una disminución de intensidad de la banda a 2079 y su desplazamiento a 2052 cm^{-1} , un aumento acusado de la intensidad de la banda a 2110 cm^{-1} , un aumento de las bandas de bicarbonatos y una pequeña disminución de las bandas negativas a 2358 y 2336 cm^{-1} que indican la formación de CO_2 y su aparición en fase gaseosa. Hay que señalar que la disminución de las bandas negativas correspondientes a CO_2 es menor que en el

7. Medidas de actividad catalítica

caso de AA5DPN. No se puede explicar esta diferencia ya que este catalizador presenta una conversión de CO del 15% (Figura 7.7).

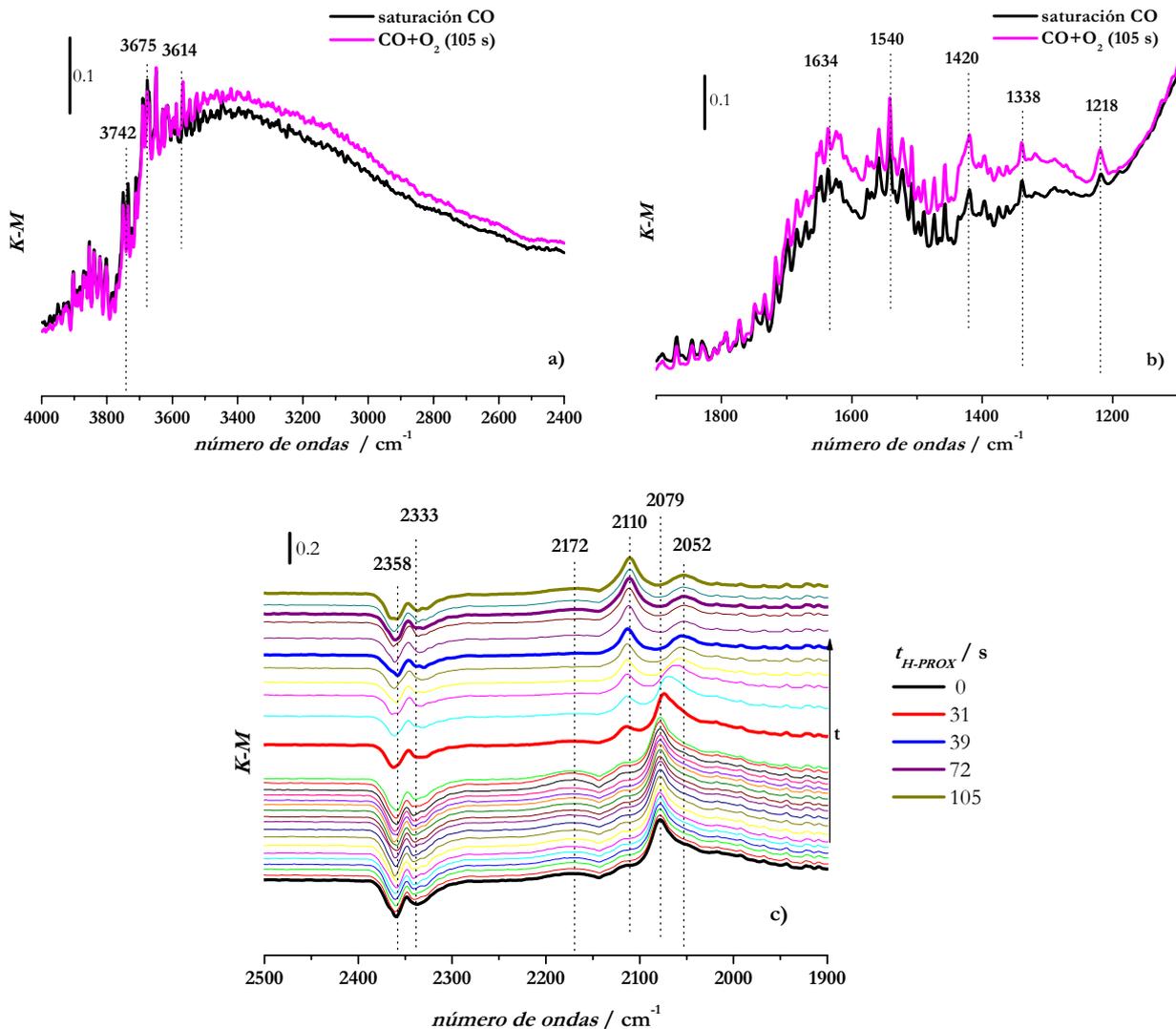


Figura 7.8. Regiones del espectro DRIFTS durante la reacción H-NOPROX a 25 °C en AZ5DPN

Los resultados de la reacción O-NOPROX se presentan en la Figura 7.9. Como se puede observar, no existen diferencias significativas con los resultados obtenidos en H-NOPROX. Es lo mismo que se observó para AA5DPN, indicando que la activación del oxígeno a tan bajas temperaturas se produce en reacción, es decir, con oxígeno que se activa en el Au a 25 °C. El oxígeno que hay presente por el pretratamiento a 200 °C tiene un enlace más fuerte y es más difícil que reaccione. De hecho, sólo una parte reaccionaba con CO en los experimentos de adsorción (Cap.6, Figura 6.13). De todas formas, en

el experimento DRIFTS, esta pequeña cantidad que reacciona lo haría al principio y no se detectaría. Luego la muestra se comportaría como en el experimento H-NOPROX.

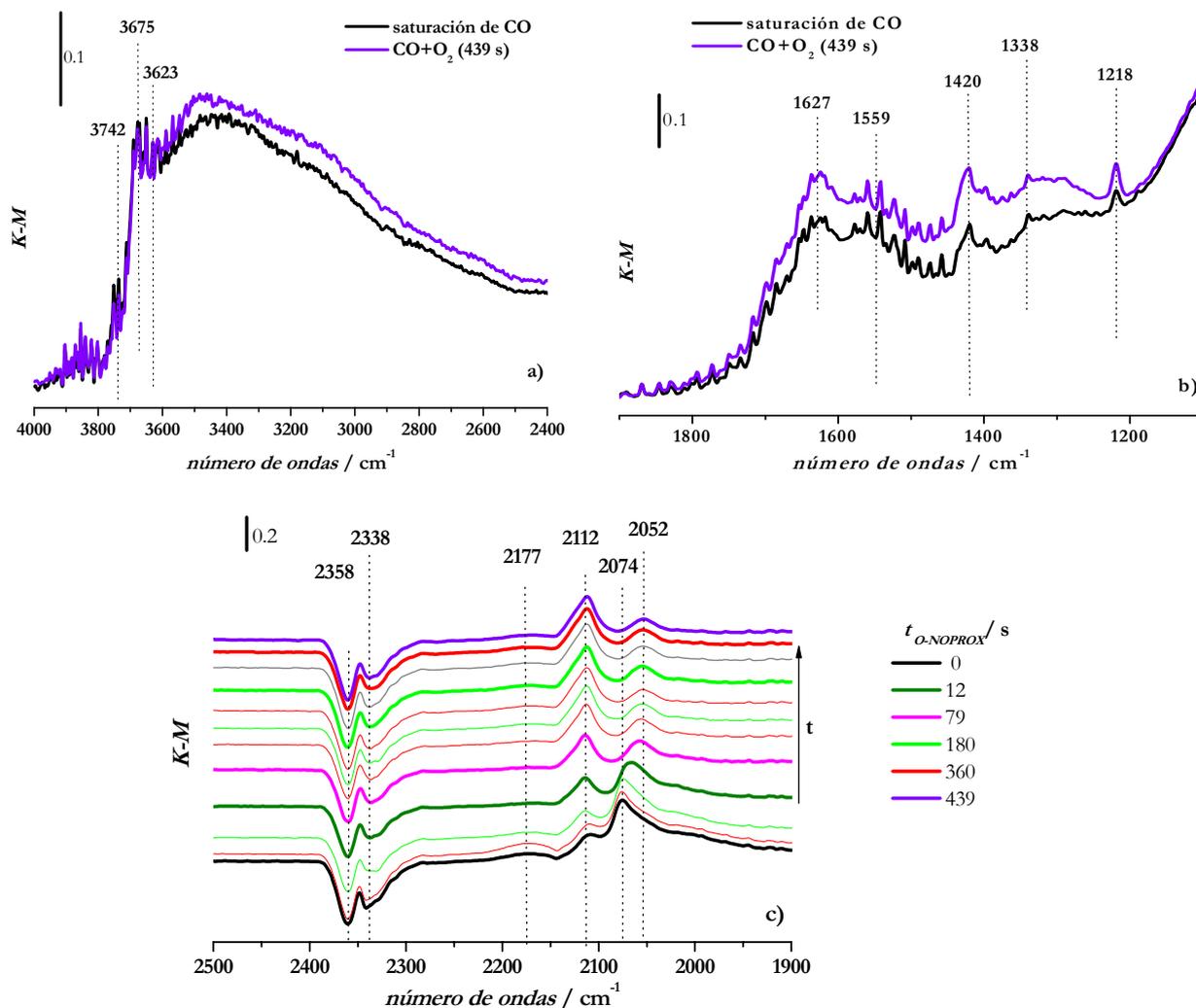


Figura 7.9. Regiones del espectro DRIFTS durante la reacción O-NOPROX a 25 °C en AZ5DPN

7.2. Reacción PROX

Un buen catalizador para la reacción PROX debe poseer los siguientes requisitos: a) ser muy efectivo en la oxidación de CO (debe reducir el contenido de CO al menos por debajo de 10 ppm), b) ser selectivo, para evitar la oxidación simultánea de H₂, lo que repercutiría en una pérdida de

7. Medidas de actividad catalítica

combustible para la pila PEMFC (< 0,5% del H₂ presente en la mezcla, c) ser operativo en el intervalo de temperatura 80-100 °C, que corresponde a las temperaturas de operación de las pilas PEMFC, d) disponer de una ventana de temperaturas de operación ancha (para evitar problemas en el control de la temperatura), e) elevada actividad a valores elevados de velocidad espacial (GHSV), ya que éstos catalizadores operan con elevados tiempos espaciales y f) resistente a los efectos inhibidores del CO₂ y H₂O presentes en la mezcla de reacción como resultado de las etapas previas de reformado y WGS.²⁹ A continuación se detallan los experimentos catalíticos llevados a cabo con nuestros catalizadores.

Las condiciones empleadas para los ensayos PROX (salvo que se indique lo contrario) fueron las ya indicadas en el Cap. 2 : Q_t= 200 cm³ min⁻¹ con una composición molar de 1% CO, 1% O₂ (λ=2), 60% H₂ y 38% He, r=3 °C min⁻¹ y GHSV= 12000 h⁻¹. El procedimiento empleado fue similar al de las reacciones NOPROX.

7.2.1. Catalizadores Au/γ-Al₂O₃

7.2.1.1. Ensayos de actividad

a) PROX

En la Figura 7.10 se presenta la conversión de CO y O₂ en función de la temperatura para los catalizadores de la serie AADP. Como se observa en la figura, las curvas de conversión de CO en la reacción PROX (Figura 7.10.a), son totalmente diferentes a las de NOPROX (Figura 7.2.).

Durante al tiempo de estabilización del catalizador, antes de comenzar la rampa de temperatura, es decir, a 45°C, ya se observa una considerable conversión de CO y O₂ para la mayoría de los catalizadores, a excepción de AA1DPU. En el caso de los catalizadores AA3DPN y AA5DPN, la conversión a la temperatura de inicio de la rampa es muy elevada, y ésta, es decreciente con la temperatura. Esto significa que nos encontramos en la parte decreciente de la conversión de CO con la temperatura. Nótese además, que en estas condiciones, se consume prácticamente todo el oxígeno presente en la mezcla. El hecho de que al consumirse el 100% de oxígeno no se haya logrado el 100% de conversión de CO se debe a que parte del oxígeno está oxidando al hidrógeno, como corrobora la curva selectividad vs temperatura (Figura 7.11), pero no impide la conversión de casi el 100% del CO presente en estos dos catalizadores, a la temperatura más baja del experimento catalítico, demostrando una selectividad muy elevada.

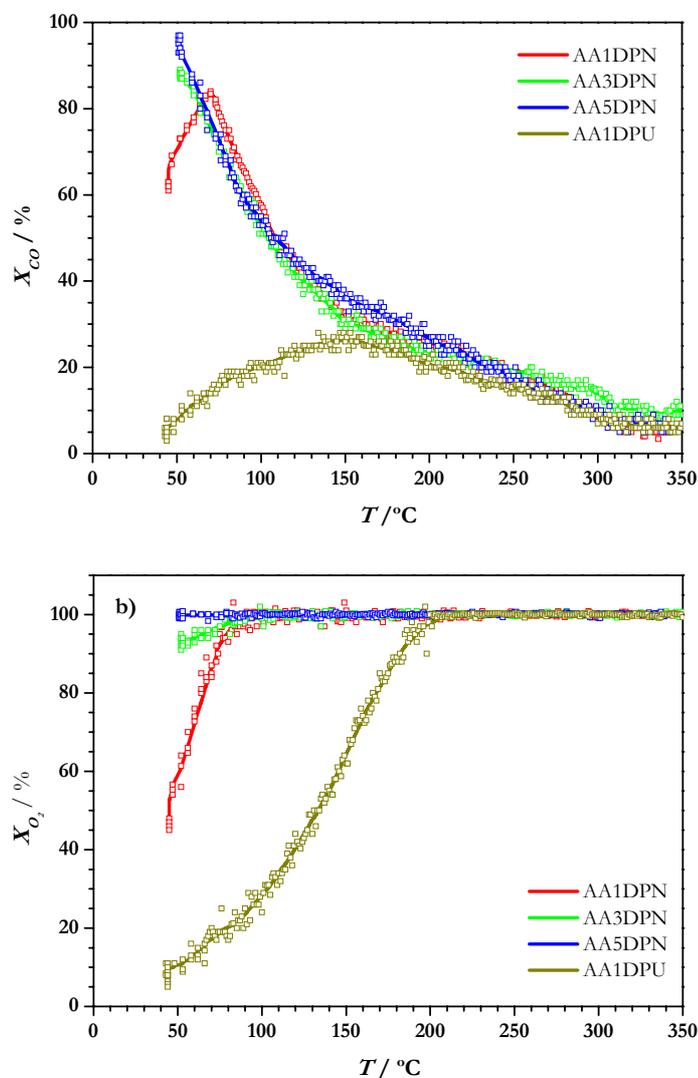


Figura 7.10. Conversión de a) CO y b) O₂ en función de la temperatura para la serie de catalizadores AADP durante la reacción PROX

Cuando aumenta la temperatura en el reactor, en el caso de los catalizadores AA3DPN y AA5DPN, la conversión de CO disminuye. Sin embargo, se continúa consumiendo todo el oxígeno introducido. En el caso del catalizador AA1DPN, $X_{CO,max}$ se obtiene a los 69°C. A esta temperatura, la conversión de oxígeno no llega al 100%, bastante menos que en el caso de los catalizadores AA5DPN y AA3DPN, lo que repercute en una mayor selectividad para este catalizador en la rama de temperaturas por debajo del máximo. A partir de ahí, la conversión disminuye con el aumento de temperatura, como ocurría con los otros dos catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃.

7. Medidas de actividad catalítica

Por otro lado, el catalizador AA1DPU convierte un 27% de CO como máximo a temperaturas mucho más elevadas que los otros catalizadores (152 °C frente a 51-62 °C, Tabla 7.3). Para este catalizador, la conversión de oxígeno también es baja a esa temperatura ($X_{O_2}=67\%$); aumenta a medida que aumenta la temperatura y no se consume el 100% hasta más de 200 °C, cuando la selectividad a la formación de agua es muy elevada.

Hay que tener en cuenta que en el caso de AA1DPN, el control de la temperatura es más difícil, porque en el intervalo de temperatura muy pequeño la conversión cae drásticamente; sin embargo, en el caso de AA1DPU, a pesar de que la conversión máxima no es tan elevada, la caída de la conversión es mucho más pausada.

El hecho importante a destacar, es que en dos de los catalizadores (AA3DPN y AA5DPN), se produce la conversión casi total de CO a una temperatura muy baja (45 °C). Se trata de un comportamiento totalmente diferente del observado cuando no había hidrógeno en el flujo de reacción. La presencia de éste ha modificado por completo el comportamiento catalítico de estos catalizadores haciéndoles muy activos en la oxidación de CO. Por otro lado, la presencia de hidrógeno introduce la variable de la selectividad en el momento de analizar los resultados, puesto que ahora parte del oxígeno puede emplearse en oxidar al hidrógeno.

En la Figura 7.11 se muestra las curvas de selectividad a CO_2 calculadas mediante las expresiones [2.37]; en la Tabla 7.3 se presentan los valores de selectividad a la temperatura correspondiente de la máxima conversión, $S_{CO,max}$, la conversión máxima $X_{CO,max}$ y la temperatura a la que se consigue la máxima conversión T_{max} , para cada uno de los catalizadores de la serie AZDPN.

A excepción de AA1DPU, la selectividad hacia CO_2 a la temperatura correspondiente a la máxima conversión de CO coincide para AA1DPN, AA3DPN y AA5DPN, no superando el 50%. La T_{max} en la muestra de menor contenido metálico, AA1DPN es de 69 °C, 20 °C superior a la observada para los catalizadores AA3DPN y AA5DPN. Este hecho podría estar relacionado con un contenido menor de partículas de muy pequeño tamaño en AA1DPN, que a tan bajas temperaturas son las responsables de la adsorción de los reactantes. El catalizador AA1DPU, con el mismo contenido en Au que AA3DPN, presenta curvas de ignición y de selectividad vs temperatura, totalmente diferentes. De nuevo, el tamaño de partícula grande desplaza la temperatura de máxima conversión a valores mayores, no alcanzándose ni un 30% de conversión del CO introducido y disminuyendo la selectividad a un 20%.

La variación de la selectividad con la temperatura sigue un comportamiento similar en los cuatro catalizadores. Alrededor del 50% para la máxima conversión de CO en todos los catalizadores (27% en AA1DPU), cerca de un 70% para el catalizador AA1DPN cuando la conversión de CO es de un 63%. Es claro que la reacción competitiva H_2+O_2 aumenta rápidamente al aumentar la temperatura, hecho observado por otros autores.^{30,31}

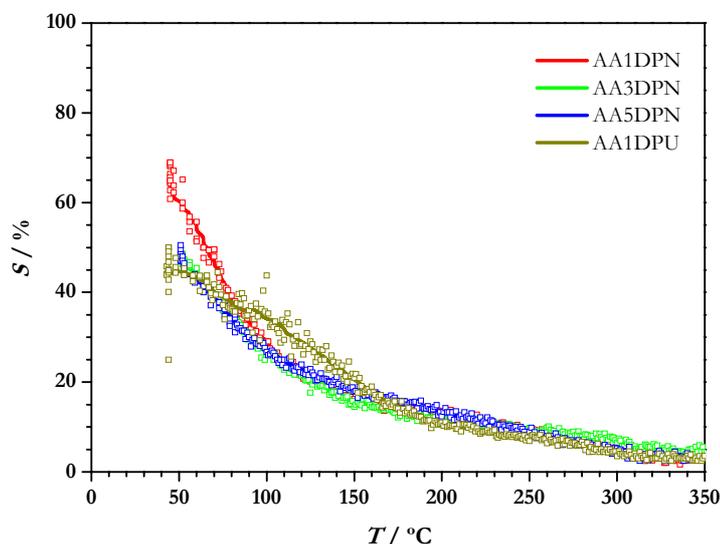


Figura 7.11. Selectividad vs temperatura a la formación de CO_2 para la serie de catalizadores AADP en reacción PROX

Tabla.7.3. Selectividad a la máxima conversión ($S_{\text{CO,max}}$), T_{max} , $X_{\text{CO,max}}$, y contenido metálico en catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por DP

Catalizador	Au / wt(%) ¹	T_{max} / °C	$X_{\text{CO,max}}$ / %	$S_{\text{CO,max}}$ / %
AA1DPN	0, 5	69	83	47
AA3DPN	1, 2	51	88	47
AA5DPN	2, 6	51	95	47
AA1DPU	1, 0	152	27	20

¹Obtenido por ICP-AES

Un parámetro útil para comparar los catalizadores entre sí, es el denominado rendimiento en el consumo de oxígeno para oxidar al CO ($S_{\text{CO}} \cdot X_{\text{CO}}$)²⁹, que da una idea de con qué eficacia se está empleando el oxígeno en la oxidación de CO. En la Figura 7.12 se presentan los valores de $S_{\text{CO}} \cdot X_{\text{CO}}$ en función de la temperatura para todos los catalizadores de la serie. No existen demasiadas diferencias entre los catalizadores AADPN. Este parámetro indica la ventana de operación en el intervalo de temperaturas en el que la conversión es máxima. En el caso de los catalizadores AA5DPN y AA3DPN, las curvas son coincidentes. Como se observa en la Figura 7.12, no se define la ventana de operación de estos catalizadores, debido a que a la temperatura de inicio del ensayo ya se observaba la conversión máxima de CO, que tras el aumento de la temperatura, comienza a disminuir. En el catalizador AA1DPN se observa un intervalo de temperatura situado entre 46 -60 °C, aunque también hay que

7. Medidas de actividad catalítica

decir que en ese pequeño intervalo no se mantiene constante la conversión de CO. El catalizador AA1DPU es el que emplea el oxígeno de manera menos eficiente, su valor máximo no alcanza el 30%.

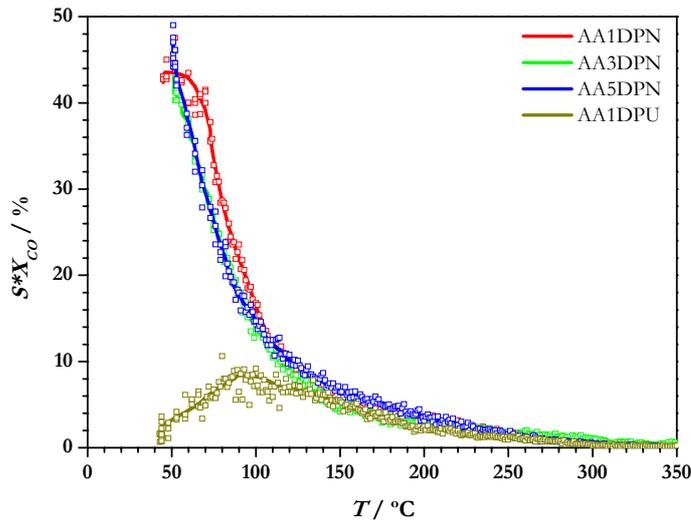


Figura 7.12. Rendimiento de oxígeno para la oxidación de CO de la serie AADP en reacción PROX

b) Efecto del exceso de O₂ (λ)

Con la finalidad de evaluar el efecto del exceso de O₂ con respecto al CO (λ), se llevó a cabo la reacción PROX con el catalizador más selectivo a menor temperatura, AA1DPN, empleando una valor de $\lambda=4$. Las condiciones del ensayo fueron: $Q_t = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ con una composición molar de 1% CO, 2% O₂, 60% H₂ y 37% He. En la Figura 7.13 se comparan las curvas de ignición obtenidas con ambos valores de λ .

Como se observa en la Figura 7.13, un aumento en el exceso de O₂ en la mezcla produce un aumento en la conversión máxima de CO con respecto a los valores obtenidos con $\lambda=2$ (de 83 a 95%), si bien hay un desplazamiento de la conversión máxima a temperaturas algo mayores, de 69 a 79 °C. Se ha de destacar que en todo el intervalo de temperaturas analizado (45-350°C), la conversión obtenida con $\lambda=4$ es superior a la obtenida con $\lambda=2$, a excepción de $T > 240^\circ\text{C}$, por encima de la cual el exceso de oxígeno no repercute en un aumento en la conversión de CO.

La selectividad a la temperatura más baja en el ensayo con $\lambda=4$ fue mayor, pero este resultado está relacionado con el hecho de que la conversión de CO es a menores temperaturas, puesto que este ensayo se inició 10 °C por debajo de la temperatura inicial empleada en $\lambda=2$. Sin embargo, la selectividad medida a la temperatura correspondiente a la conversión máxima (T_{max}) disminuye de 49%

a 31%, lo que es lógico, ya que a temperaturas bajas la oxidación de H_2 no es tan importante como a temperaturas altas, y la selectividad es mayor.

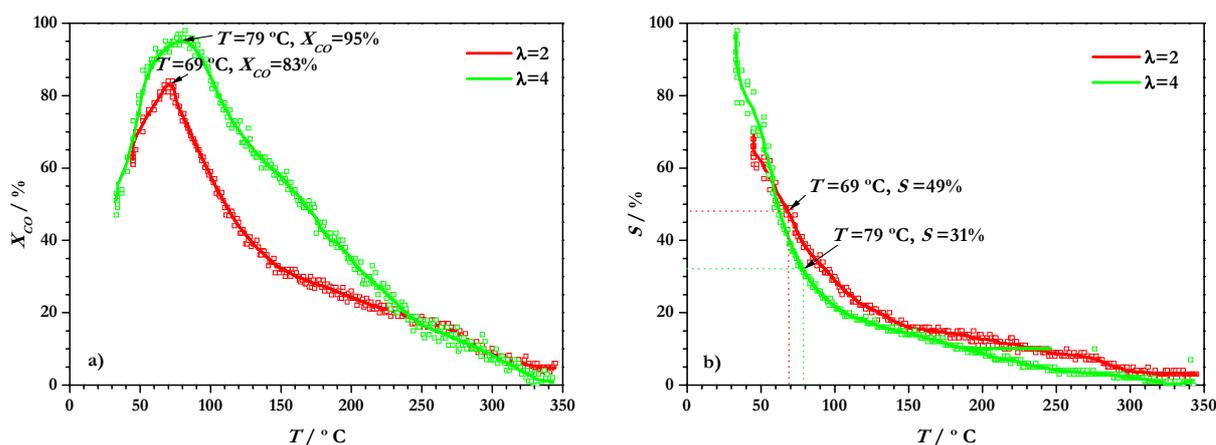


Figura 7.13. Influencia del valor de λ (2 y 4) en la reacción PROX en AA1DPN: a) conversión de CO y b) selectividad a CO_2

La conclusión más importante obtenida después de este experimento, es que un aumento en el contenido de oxígeno trae consigo una mejora en la cantidad de CO convertida, sin desplazar esta mejora a temperaturas mucho más elevadas que las del experimento con menor concentración de oxígeno. Sin embargo, se pierde selectividad, disminuyendo al 31%, lo que supone un consumo no deseado de un 5% de H_2 frente a 1,9% producido con valores de $\lambda=2$.

c) Efecto del CO_2 y H_2O en la reacción PROX: PROX “real”

La composición de reactantes en la reacción PROX, en condiciones que se aproximan a las condiciones reales de la salida del reactor de WGS de baja temperatura, incluye H_2O y CO_2 .^{32,33} Se consideró, por tanto interesante, estudiar el efecto de la presencia conjunta de ambos compuestos. A este tipo de ensayo catalítico se denominó PROX “real”. Las condiciones con las que se realizó el ensayo: $Q_t = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de composición molar 1% CO , 1% O_2 , 60% H_2 , 10% H_2O , 10% CO_2 , y 18% He , en condiciones de $\lambda=2$ y $GHSV=12000 \text{ h}^{-1}$. La evolución con la temperatura de las conversiones de CO y la selectividad para el catalizador AA5DPN se presenta en la Figura 7.14.

Como se puede observar en la Figura 7.14, la conversión máxima disminuye ligeramente en la PROX “real” (de 95 a 92%); aparece a temperaturas similares a las encontradas en PROX (51 °C). Nótese que en el experimento PROX (sin CO_2 y H_2O), se ha supuesto que la conversión máxima es la del inicio del ensayo, ya que no se midió temperaturas más bajas. La incorporación de H_2O y CO_2 produce un ligero aumento de la selectividad (Figura 7.14.b) con respecto al proceso PROX hasta unos

7. Medidas de actividad catalítica

110 °C, como ocurre también con la conversión. A partir de esa temperatura los valores X_{CO} y S_{CO} disminuyen de una forma más acusada con la temperatura que en el proceso PROX.

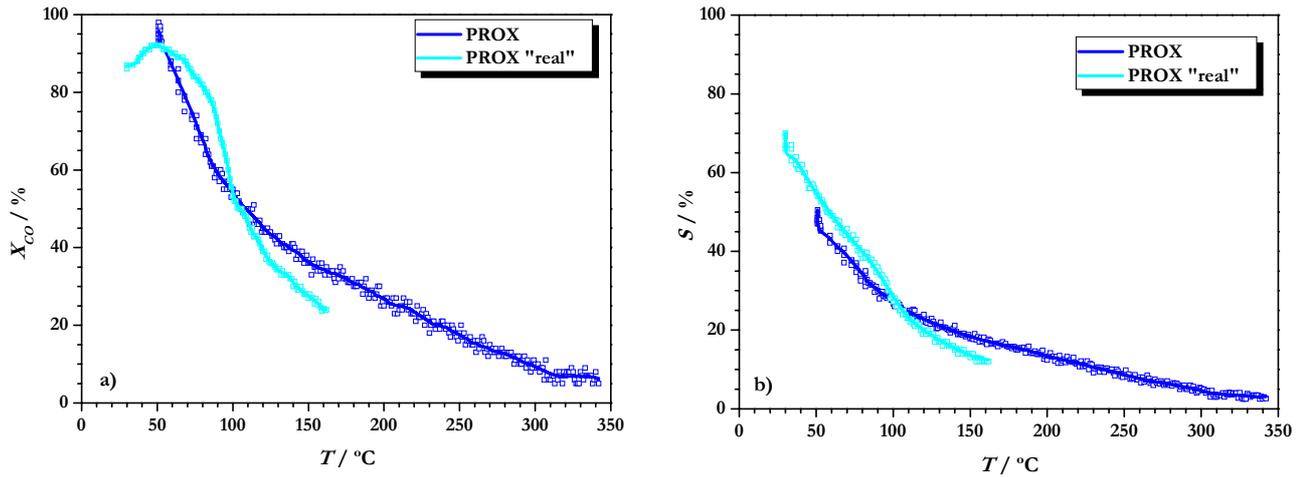


Figura 7.14. Resultados de reacción PROX y PROX “real” en AA5DPN: a) conversión de CO y b) selectividad a CO_2

En la Figura 7.15 se representa la comparación de los valores $S_{CO} * X_{CO}$ para PROX y PROX “real”. La presencia de CO_2 y H_2O no produce efectos perjudiciales en el empleo de oxígeno para oxidar al CO por debajo de 100 °C.

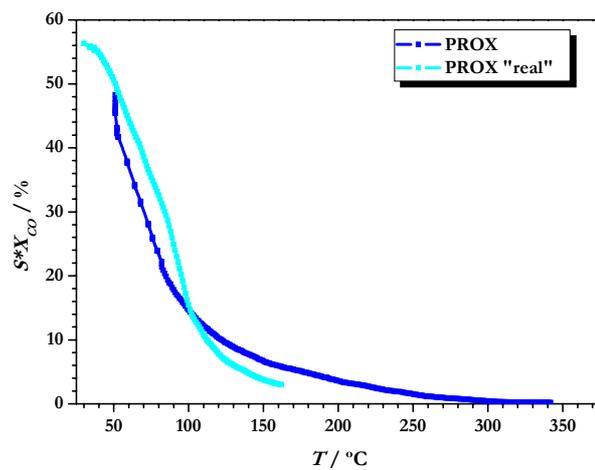


Figura 7.15. Rendimiento de oxígeno para la oxidación de CO durante la reacción PROX y PROX “real” en AA5DPN

Se ha demostrado que la presencia de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ produce un efecto beneficioso en este tipo de catalizador, inhibiendo la formación de especies carbonato.^{34,35} A temperaturas bajas el catalizador no presenta el 100% de selectividad para oxidar al CO; por espectrometría de masas (MS) se observó la disminución de la señal $m/z=2$, correspondiente al H_2 , y el aumento de la señal 18 procedente de la formación de agua. Esto significa que de forma simultánea se está produciendo H_2O ($S_{\text{CO}} < 100\%$). Los espectros IR y los resultados calorimétricos muestran una competencia entre el hidrógeno y el CO por adsorberse en los mismos centros superficiales del catalizador (partículas de Au). Debido a la gran diferencia de comportamiento existente en las reacciones NOPROX y PROX, se ha propuesto en la bibliografía que cuando el hidrógeno se encuentra presente en el flujo de reacción, se forma un intermedio hidroperóxido, que puede intervenir como fuente de oxígeno activado para oxidar al CO que se encuentra adsorbido sobre el Au.^{36,37} Este comportamiento depende de la temperatura, ya que cuando ésta aumenta, se observa una pérdida de selectividad a la formación de CO_2 , acompañada de un aumento de la formación de agua. Puesto que la interacción Au-CO es débil a temperatura ambiente, el equilibrio de adsorción a mayores temperaturas se desplaza a la desorción. En estas condiciones se deja de convertir CO puesto que éste no se encuentra activado sobre la partícula de Au. Así, la incorporación de H_2O a altas temperaturas no supone ninguna mejora en la actividad del catalizador.

Por otro lado, la presencia de CO_2 en el flujo reactante puede suponer una vía de acumulación de carbonatos en la superficie del catalizador. Estos pueden bloquear la interfase Au-soporte que desactiva el catalizador.^{31,38} En este caso, a bajas temperaturas no se observa un efecto perjudicial en la conversión de CO.

Otro aspecto importante a analizar es el efecto de la presencia de CO_2 y H_2O en la estabilidad del catalizador. En la mayoría de los casos, se observa un efecto de desactivación en el tiempo de operación, lo que hace poco viable el empleo del catalizador. Para estudiar la estabilidad de este catalizador en la reacción PROX “real”, se repitió el mismo ensayo presentado en la Figura 7.14, fijando la temperatura en $60\text{ }^\circ\text{C}$ y manteniendo la reacción durante 275 minutos (Figura 7.16).

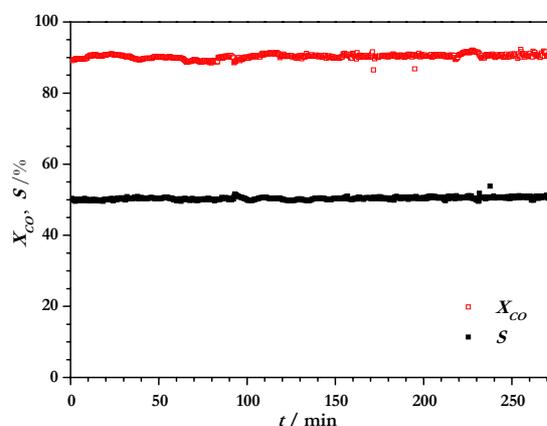


Figura 7.16. Evolución de X_{CO} y S con el tiempo durante reacción PROX “real” a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en AA5DPN

7. Medidas de actividad catalítica

En la Figura 7.16 se representan los resultados de conversión de CO y de selectividad en esas condiciones. Durante todo el tiempo de operación, tanto X_{CO} como S_{CO} se mantuvieron prácticamente constantes, 92-89 y 50-52 %, respectivamente. Estos resultados apuntan a que este catalizador es estable en reacción PROX en condiciones similares a las reales, o al menos no se desactiva en las primeras horas de reacción.

7.2.1.2. Espectroscopía DRIFTS

a) PROX a temperatura ambiente

La reacción PROX fue seguida por espectroscopía DRIFTS empleando el catalizador que convierte mayor cantidad de CO (Figura 7.10), AA5DPN, con un pretratamiento a 200 °C tanto reductor como oxidante, similar a los aplicados en los experimentos NOPROX. Se empleó un caudal de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ compuesto de 1% CO, 1% O₂ ($\lambda=2$), 60% H₂ y 38% He a 25 °C. Los experimentos fueron denominados H-PROX y O-PROX, según el tipo de pretratamiento aplicado al catalizador.

En la Figura 7.17 se presenta la evolución de las bandas de la región carbonílica para ambos pretratamientos. Sólo se observa la banda a 2107 cm^{-1} , asignada a especies lineales Au⁰-CO. Con ambos pretratamientos se produce el mismo comportamiento. Hay un crecimiento inicial de su intensidad hasta alcanzar un máximo a unos 60-80 segundos, para luego decrecer algo y estabilizarse, lo que sería la situación estacionaria de reacción.

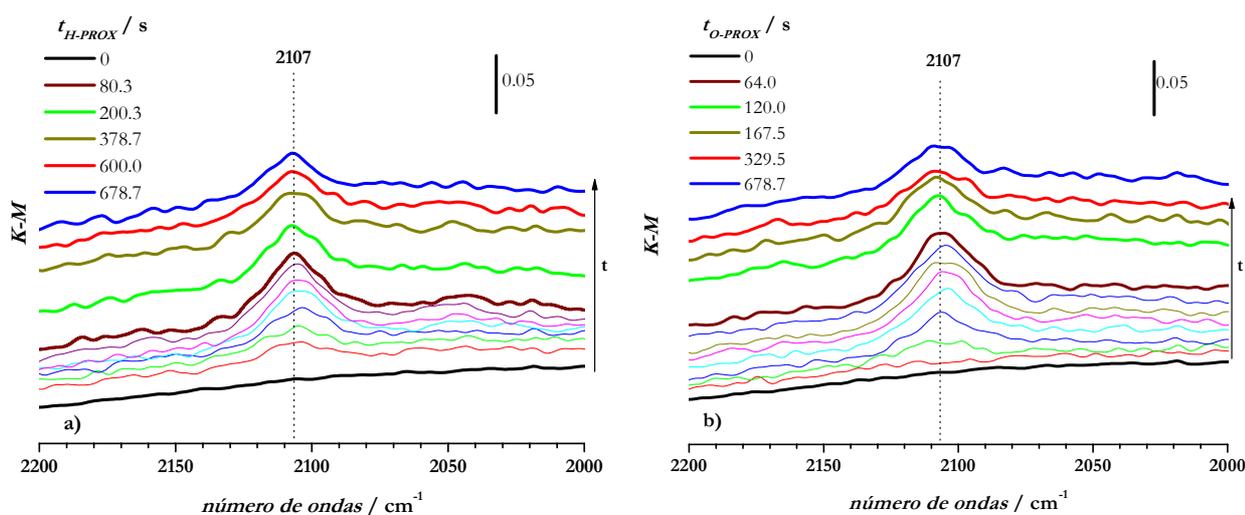


Figura 7.17. Evolución de la banda a 2107 cm^{-1} en AA5DPN durante reacción PROX en función del pretratamiento inicial: a) H-PROX y b) O-PROX

En la Figura 7.18 se compara esta banda con las obtenidas en la misma región del espectro durante la reacción NOPROX, tanto con pretratamiento reductor (H-NOPROX) como con oxidante (O-NOPROX).

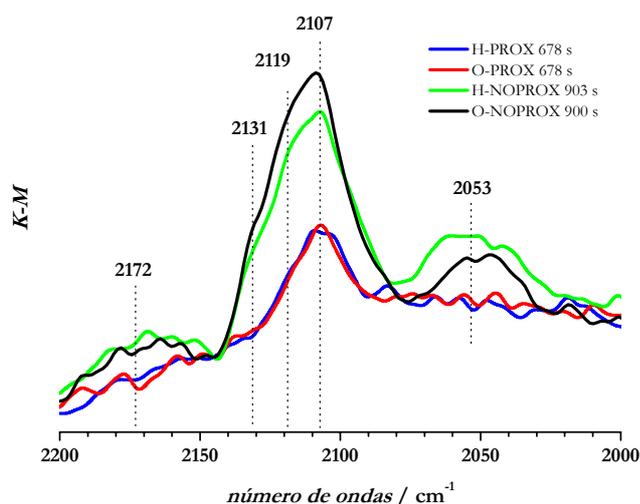


Figura 7.18. Comparación de la región 2200-2000 cm^{-1} durante las reacciones H-PROX, O-PROX; H-NOPROX y O-NOPROX medidas a 25 $^{\circ}\text{C}$ en AA5DPN

En presencia de hidrógeno en la mezcla no se observan las bandas a 2053 y 2172 cm^{-1} y es menor la intensidad del pico asimétrico a 2107 cm^{-1} . Como se ha dicho antes, la banda a 2107 cm^{-1} es similar en posición y en intensidad para H-PROX y O-PROX, aunque el tiempo al que corresponden es menor que el de las bandas NOPROX, indica que existe menor cantidad de CO adsorbido sobre el Au. Si se comparan las bandas correspondientes a CO_2 (no mostradas), se observa que se ha producido una disminución mayor de las bandas negativas en la reacción PROX; es decir hay mayor formación de CO_2 .

Como se observa en la Figura 7.18, las diferencias observadas en las bandas no proceden del tipo de pretratamiento, ya que se comportan de forma similar, sino de la incorporación de hidrógeno a la mezcla reactante. Esta diferencia ha de estar relacionada con la diferente conversión de CO observada en ambos procesos, donde la introducción de H_2 supone una disminución drástica de la temperatura de la reacción. En estas condiciones, tanto en H-PROX como O-PROX, no se observa la banda a 2053 cm^{-1} ; el equilibrio dinámico de la reacción hace que el CO permanezca adsorbido únicamente como $\text{Au}^0\text{-CO}$, especie que probablemente interviene en la reacción catalítica.

La formación de H_2O durante la reacción PROX es evidente al observar el gran aumento de intensidad de la banda ancha centrada a unos 3575-3550 cm^{-1} , correspondiente a grupos OH de moléculas de agua no disociadas (Figura 7.19.a). Junto a esto, se produce un aumento acusado de la banda a 1647 cm^{-1} , asignada a δ (H-OH) de moléculas de agua (Figura 7.19.b).^{16,39,40} La presencia de

7. Medidas de actividad catalítica

especies carbonato se reduce, apareciendo una banda muy poco intensa a 1430 cm^{-1} que a los 80 segundos ha desaparecido. Esta banda corresponde a la formación de bicarbonatos que son descompuestos en presencia de H_2O formando CO_2 . A los 679 segundos se observa una banda muy ancha, centrada a 1383 cm^{-1} , procedente de la reacción de CO_2 con la alúmina para formar carbonato monodentado.⁴⁰ Las bandas negativas a 2360 y 2342 cm^{-1} observadas después del pretratamiento, pierden intensidad a lo largo del proceso, lo que indica que la producción de CO_2 va aumentando.

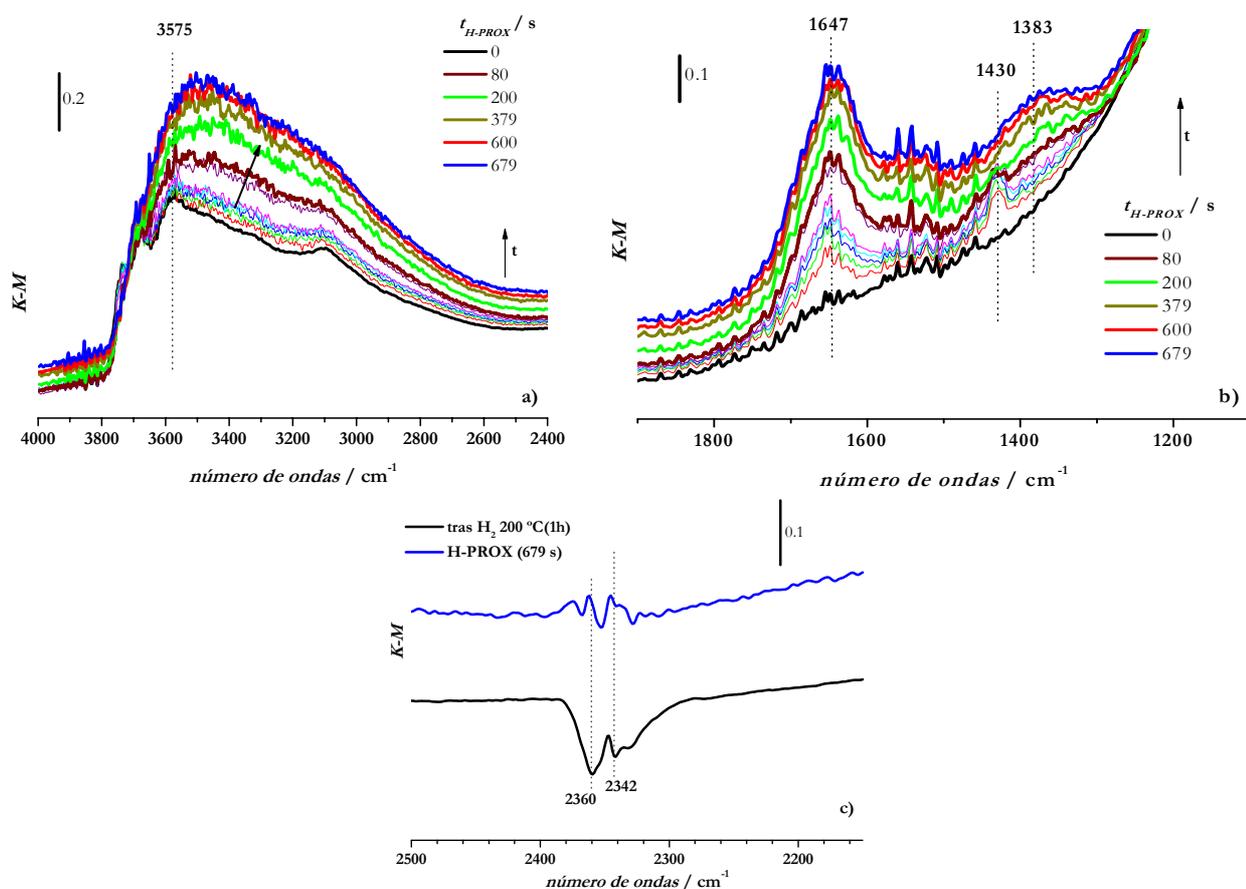


Figura 7.19. Regiones de los espectros DRIFTS en H-PROX a 25 °C en AA5DPN: a) grupos OH, b) región carbonatos y c) CO_2

Si se comparan las regiones de grupos OH y de carbonatos para las dos reacciones, PROX y NOPROX en cada pretratamiento (Figura 7.20), se observa que cuando hay presencia de H_2 se da la formación de H_2O y se forman menos especies bicarbonato. Puede ser debido a que el H_2 evita parte de adsorción de CO en la interfase Au-soporte, evitando la formación de especies carbonato que actuarían bloqueando los centros activos de la reacción.

Los resultados calorimétricos presentados a lo largo del Cap. 5 en este catalizador ofrecieron calores de adsorción de oxígeno en Au muy elevados. El hecho de no observarse un pico de desorción

tras la isoterma de adsorción de oxígeno en el intervalo de temperaturas de 25 a 200 °C, puso de manifiesto la gran fortaleza del enlace Au-O. El aumento en la cantidad adsorbida con la temperatura indica que es un proceso activado, con lo que se ocupa mayor número de sitios de Au de la superficie. Esta ha de ser la limitación principal en la oxidación de CO a bajas temperaturas, ya que existe muy pequeña cantidad de oxígeno activado para reaccionar con el CO (NOPROX, $T=51$ °C, $X_{CO}=14\%$). Cuando hay H_2 en la mezcla de reacción, se obtiene $X_{CO}=95\%$ a 51 °C. La mejoría obtenida es evidente, por lo que hay que pensar en un efecto promotor del H_2 . Algunos estudios acerca de la reacción WGS sobre catalizadores de Au sostienen que el agua formada actúa como donadora de grupos OH.^{17,41} Boccuzzi y colaboradores estudian la reacción WGS a temperatura ambiente, concluyendo que el CO promueve la disociación de las moléculas de H_2O en los sitios de Au. Esta disociación produciría grupos OH muy reactivos los cuales van a reaccionar con el CO adsorbido en las nanopartículas de Au para dar lugar a CO_2 .¹⁷

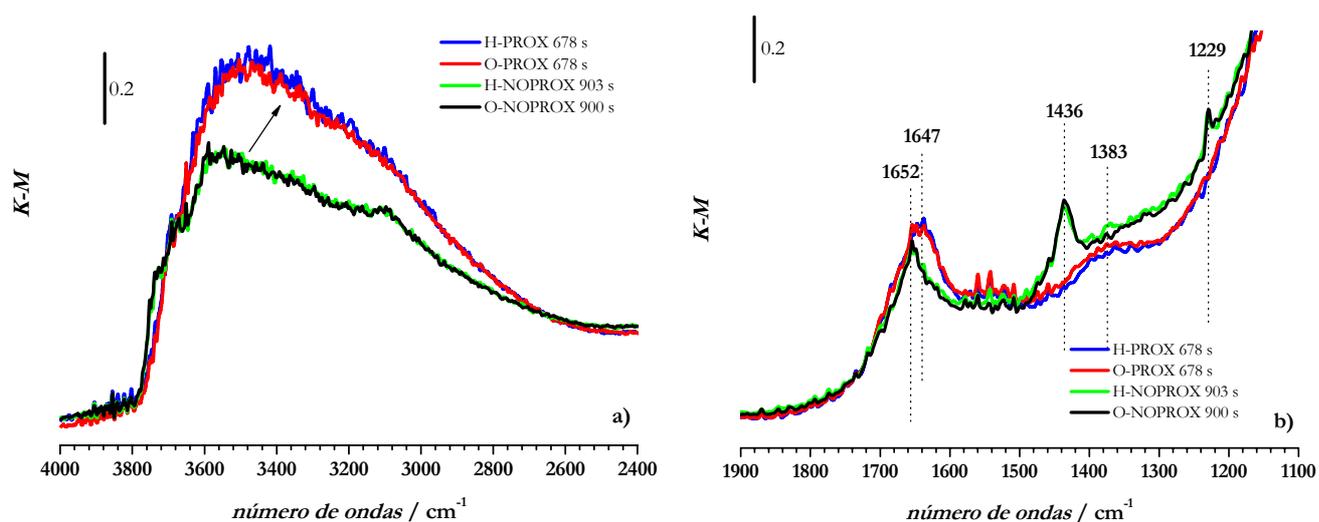


Figura 7.20. Comparación de las regiones de los espectros DRIFTS durante las reacciones H-PROX, O-PROX, H-NOPROX y O-NOPROX en AA5DPN: a) grupos OH y b) región de carbonatos

Por otro lado, cálculos DFT sobre la adsorción de H_2O en clusters de Au soportados y no soportados, indican que las superficies de Au son hidrófilas y que el agua adsorbida produce la adsorción de oxígeno en sitios cercanos. La formación de un complejo por la compartición de un átomo de hidrógeno para producir un hidropéroxido, va a reaccionar con CO fácilmente debido a una pequeña barrera energética de 0.5 eV.⁴² En este caso, la diferencia entre la reacción NOPROX y PROX para todos los catalizadores es muy grande, siendo el papel del H_2 fundamental para que el proceso se dé a menores temperaturas. Puesto que una de las limitaciones de la reacción de oxidación de CO a 25 °C es la adsorción de oxígeno sobre el Au, es posible que la oxidación del hidrógeno a bajas temperaturas sea la principal fuente de grupos OH, produciéndose la activación del oxígeno, necesaria para la oxidación de CO.

7. Medidas de actividad catalítica

La formación de agua durante la reacción también evita la formación de especies carbonato, como es observado en la Figura 7.20.b. Los bicarbonatos formados son descompuestos a CO_2 , que parcialmente se adsorbe sobre el soporte como carbonato⁴⁰ o se incorpora al flujo de los productos de reacción.

b) PROX a 50, 100, 150 y 200 °C

En la Figura 7.21 se muestran los espectros DRIFTS obtenidos durante la reacción H-PROX, llevada a cabo a temperaturas crecientes. Fueron adquiridos tras 10 minutos de estabilización de la temperatura.

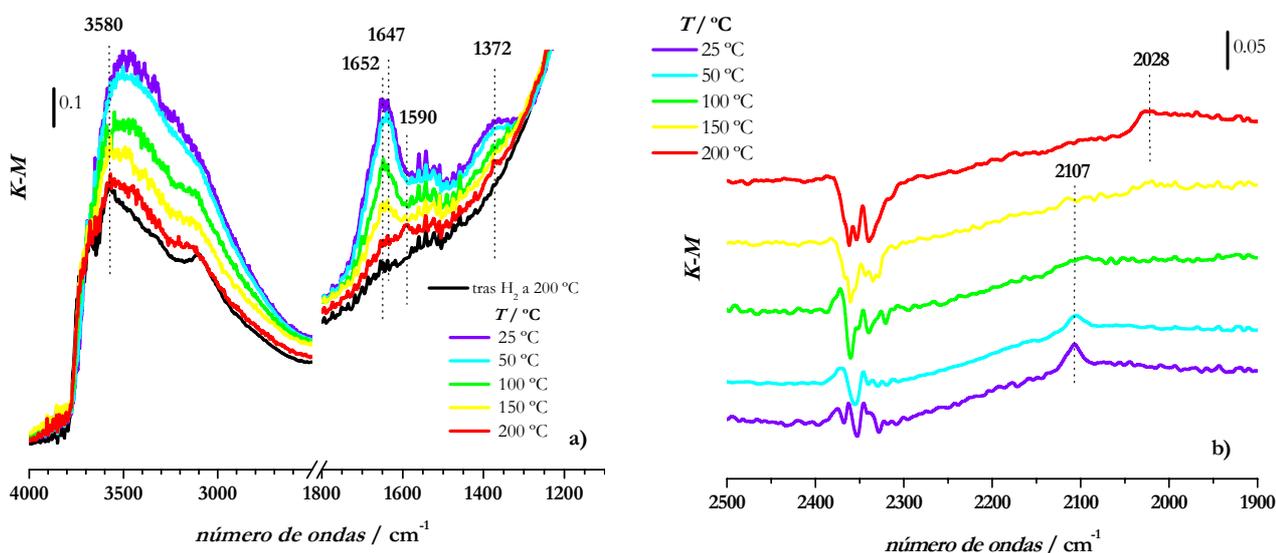


Figura 7.21. Regiones de los espectros DRIFTS en H-PROX a 25, 50, 100, 150 y 200 °C en AA5DPN: a) grupos OH y región de carbonatos, b) carbonílica

A 50 °C se obtiene un espectro similar al de 25 °C en todas las regiones, aunque con bandas ligeramente menos intensas. El aumento de temperatura a 100 °C produce la disminución de intensidad de la banda ancha a número de ondas 3580-2500 cm^{-1} y de la banda 1652-1647 cm^{-1} , hecho que se acentúa a mayores temperaturas. La disminución de los grupos H-OH de la superficie a partir de esta temperatura se debe precisamente a la eliminación de H_2O de la superficie por efecto de la temperatura y de la corriente de reacción que está pasando por la muestra. La especie $\text{Au}^0\text{-CO}$ responsable de la banda a 2107 cm^{-1} no aparece a temperaturas mayores de 100 °C y la producción de CO_2 disminuye. Se debe al desplazamiento del equilibrio de adsorción de CO hacia la desorción por encima de 100 °C. Esto trae consigo una disminución de la producción de CO_2 , que se aprecia en el aumento de la intensidad de las bandas negativas a 2340 y 2360 cm^{-1} . Paralelamente, este hecho

favorece la reacción $\text{H}_2 + \text{O}_2$ para formar H_2O , y da cuenta en conjunto, de la pérdida de selectividad del proceso PROX (Figura 7.11).

Las especies carbonato son eliminadas también por aumento de la temperatura. La aparición de la banda a 2028 cm^{-1} detectada a $150\text{ }^\circ\text{C}$ pudiera proceder de la adsorción de CO sobre partículas de Au que han modificado su estructura por efecto de la temperatura y de la presencia de CO. Roze y colaboradores observaron el desplazamiento de la banda desde 2070 hasta 2025 cm^{-1} en el intervalo de temperaturas de 25 hasta $243\text{ }^\circ\text{C}$.²⁶

Por último, hay que señalar que los espectros obtenidos en la reacción O-PROX a diferentes temperaturas (no mostrados) fueron similares a los presentados en la Figura 7.21.

Estos resultados ponen de manifiesto que existen diferentes procesos en función de la temperatura, lo que coincide con el comportamiento de las diferentes señales m/z observado durante el ensayo catalítico en el reactor (Figura 7.22).

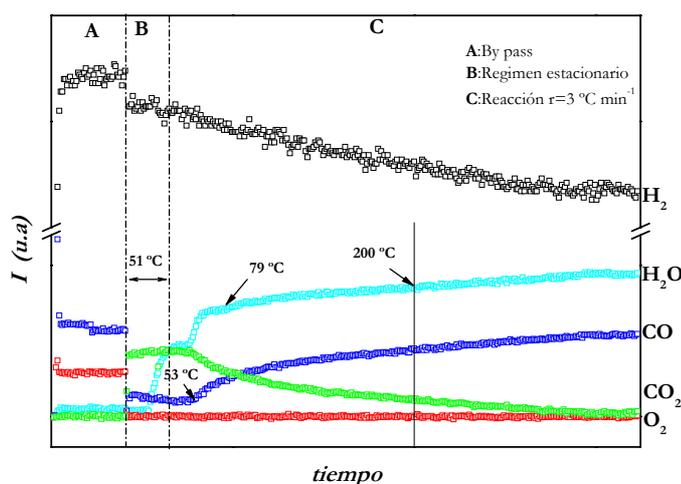


Figura 7.22. Evolución de las señales $m/z = 2, 18, 28, 32$ y 44 durante la reacción H-PROX en AA5DPN

Por debajo de $53\text{ }^\circ\text{C}$ el proceso dominante es la formación de CO_2 , aunque también existe formación de H_2O , según se deduce del aumento de la señal $m/z = 18$ y disminución de $m/z = 2$. A temperaturas mayores, se produce un aumento drástico de $m/z = 18$ y la disminución de $m/z = 44$. Esta tendencia se hace más acusada a mayores temperaturas. En estas condiciones, se está produciendo un desplazamiento de la reacción de formación de CO_2 por la de formación de H_2O , lo que ha de estar relacionado con la disminución de la banda a 2107 cm^{-1} y su desaparición completa a partir de $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 7.21). Esta banda, correspondiente a especies $\text{Au}^0\text{-CO}$, es la responsable de la acción catalítica de este catalizador.

7. Medidas de actividad catalítica

A 200 °C se recupera parte del CO introducido, aunque aún se sigue formando una pequeña cantidad de CO₂. En este punto, la reacción principal es la formación de H₂O, donde todo el oxígeno introducido ($m/z = 32$) sigue consumiéndose. Debido a ese pequeño consumo de CO observado aún a esta temperatura, la banda IR situada a 2028 cm⁻¹ ha de adscribirse a especies de Au-CO de mayor fortaleza.

7.2.2. Catalizadores Au/ZrO₂

7.2.2.1. Ensayos catalíticos

a) PROX

Los resultados obtenidos en la reacción PROX sobre la serie de catalizadores AZDPN se presentan en la Figura 7.23 y en la Tabla 7.4, se resumen los valores de T_{50} , T_{max} , $X_{CO,max}$, S_{CO} y contenido de Au. Para todos estos catalizadores, la conversión a 45°C, temperatura de inicio del experimento, es mucho más baja que en el caso de los catalizadores soportados en alúmina (Figura 7.10).

A las temperaturas iniciales de los experimentos se observa que la conversión de CO y también la de oxígeno son bajas. Con pequeñas variaciones, los tres catalizadores muestran el mismo comportamiento con la temperatura. A medida que aumenta la temperatura, aumentan las conversiones de CO y O₂. La conversión de CO alcanza un máximo y decrece. La de oxígeno alcanza un 100% y se mantiene. Dos hechos llaman la atención: i) Para cada catalizador de esta serie la temperatura a la que se alcanza el máximo de conversión es algo menor que aquella a la que se alcanza el 100% de conversión de oxígeno (Figura 7.23.a y b), ii) la selectividad a CO₂ es muy alta a temperaturas bajas, cuando la conversión de oxígeno aún se mantiene en valores bajos en el catalizador AZ1DPN. Es decir, a temperaturas bajas el poco oxígeno que reacciona se emplea casi en su totalidad en la formación de CO₂. Cuando la temperatura aumenta se observa una disminución progresiva de la conversión de CO y adquiere mayor importancia la reacción H₂+O₂ para formar agua.

Los catalizadores de la serie AZDPN son menos activos que los de AA5DPN para la reacción PROX. Este comportamiento distinto se suma a las otras diferencias que se han comentado en el capítulo anterior, relativas a la adsorción y estado de oxidación del Au en el catalizador.

El catalizador con un máximo más elevado de conversión de CO es AZ1DPN, seguido de AZ3DPN y AZ5DPN. La temperatura a la que se produce el máximo es de 67, 56 y 73 °C, respectivamente. A la vista de estos resultados, si se considera que el catalizador más efectivo es el que convierte más a menores temperaturas, la elección sería AZ3DPN. Si se tiene en cuenta la selectividad, entonces sería AZ1DPN.

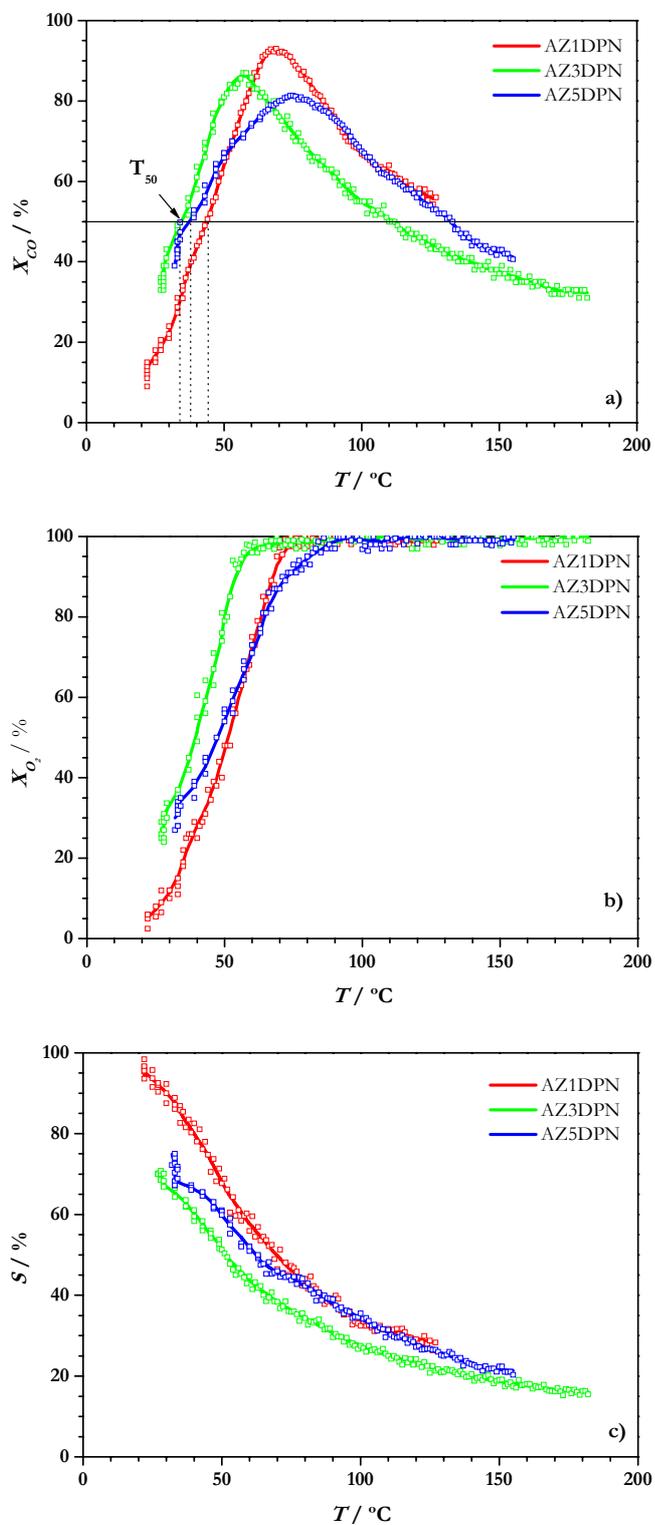


Figura 7.23. Resultados de la reacción PROX en la serie AZDPN: a) X_{CO} , b) X_{O_2} y c) S_{CO}

7. Medidas de actividad catalítica

Tabla.7.4. T_{50} , T_{max} , $X_{CO,max}$, $S_{CO,max}$ y contenido metálico en catalizadores soportados sobre ZrO_2 preparados por DPN

Catalizador	Au / wt(%) ¹	T_{50} / °C	T_{max} / °C	$X_{CO,max}$ / %	$S_{CO,max}$ / %
AZ1DPN	0,8	43	67	92	52
AZ3DPN	2,5	34	56	87	46
AZ5DPN	3,9	37	73	81	45

¹Obtenido por ICP-AES

Hay que señalar que las diferencias observadas entre los tres catalizadores son pequeñas, sobre todo entre AZ1DPN y AZ3DPN. El otro catalizador convierte menor cantidad de CO que estos y además lo hace a temperaturas superiores, siendo algo menos selectivo. Estas diferencias deben de estar relacionadas con tamaños diferentes de las partículas de Au que se encuentran en la muestra, siendo independiente del contenido metálico total. Este hecho coincide con la cantidad de Au superficial ($d \leq 5$ nm) calculada por TEM (Capítulo 4, sección 4.2.6) para AZ3DPN y AZ5DPN. A pesar de que el contenido total de Au para AZ5DPN es muy superior al de AZ3DPN (198 frente a 127 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$), la cantidad de Au superficial susceptible de actuar en la reacción catalítica es mucho menor (23,5 frente a 56,5 $\mu\text{mol Au g}^{-1}$). De todas formas también cabe pensar en otras posibles causas, como la situación de la partícula metálica frente al soporte, interfase Au-soporte a lo largo del perímetro, etc.

Puesto que el parámetro de rendimiento de CO se encuentra relacionado con la selectividad, el catalizador que emplea el oxígeno más eficientemente es AZ1DPN, seguido de los otros dos, con curvas muy parecidas a temperaturas bajas (Figura 7.24). AZ5DPN es algo más eficiente que AZ3DPN por encima de 60 °C, lo que quizá está relacionado con un mayor contenido metálico en Au de un tamaño de partícula algo superior, que es capaz de convertir CO a mayores temperaturas.

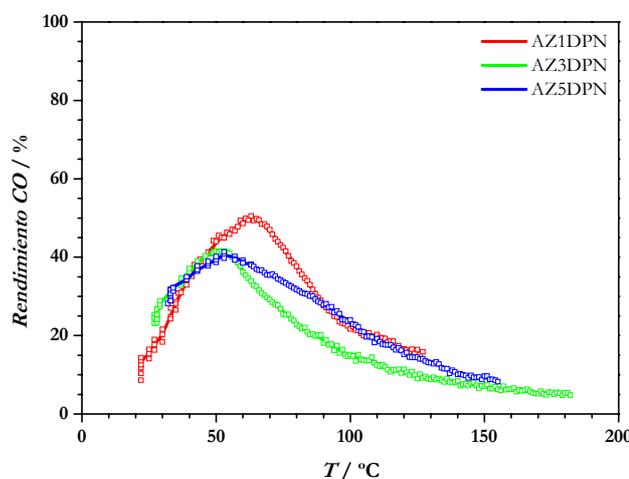


Figura 7.24. Rendimiento de oxígeno para la oxidación de CO en catalizadores AZDPN

Estos resultados demuestran que la presencia de H_2 en la reacción de oxidación de CO activa a los catalizadores, disminuyendo las temperaturas T_{max} a 88, 80 y 78 °C en AZ1DPN, AZ3DPN y AZ5DPN, respectivamente, aunque, en ningún caso se llega al 100% de X_{CO} . Esto mismo fue observado en la serie AA, aunque para éstos, se consiguió una mayor disminución en T_{max} en la reacción PROX, sugiriendo que, aunque los soportes empleados son inertes, deben de tener algún papel en la interacción con la partícula de Au y el mecanismo de reacción. Probablemente éste, se encuentre relacionado con la participación de grupos OH como algunos autores han sugerido.^{34,35}

b) Efecto del exceso de O_2 (λ)

El efecto producido por la variación de λ en la reacción PROX se estudió en el catalizador AZ5DPN. Para ello se seleccionó la temperatura de 70 °C, introduciéndose un $Q=200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ constituido por 1% CO, 60% H_2 , X% O_2 (X=0,37-1,25 %; $\lambda=0,75$ -2,5), y balance con He. En la Figura 7.25 se presenta la variación de las señales $m/z = 18, 28$ y 44 para varios λ a lo largo del tiempo.

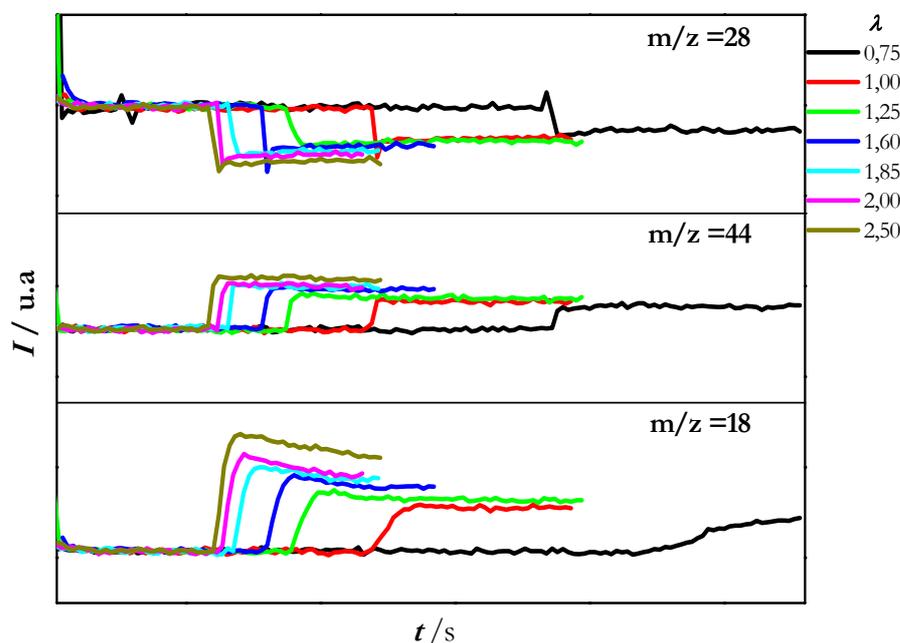


Figura 7.25. Evolución de las señales $m/z= 18, 28$ y 44 en la reacción PROX a 70 °C, realizada con diferentes λ en AZ5DPN

Como se puede observar, a medida que aumenta λ aumenta el consumo de CO dirigido a la formación de CO_2 . Sin embargo, el mayor contenido en O_2 en la mezcla también supone mayor

7. Medidas de actividad catalítica

formación de H_2O , lo que implica una pérdida de selectividad hacia la formación de CO_2 . Estos datos se resumen en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. X_{CO} y S_{CO} en función del parámetro λ en la reacción PROX a 70 °C en AZ5DPN

λ	$X_{\text{CO}} / \%$	$S_{\text{CO}} / \%$
0,75	43	76
1,00	45	55
1,25	58	54
1,60	67	49
1,85	78	51
2,00	80	45
2,50	90	42

7.2.2.2. Espectroscopía DRIFTS

a) PROX a temperatura ambiente

En la Figura 7.26 se presenta la variación de las bandas en la región carbonílica durante la reacción PROX a temperatura ambiente en el catalizador AZ5DPN pretratado a 200 °C en hidrógeno y en oxígeno (H-PROX y O-PROX), en función del tiempo.

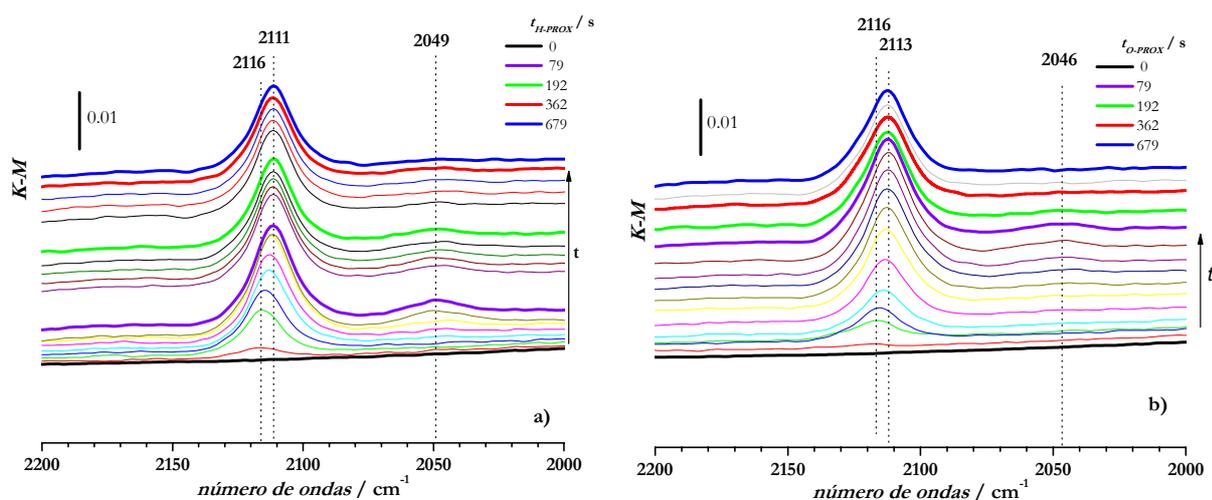


Figura 7.26. Evolución de la banda a 2116 cm^{-1} en AZ5DPN durante reacción PROX: a) H-PROX y b) O-PROX

En ambos casos, para los instantes iniciales de la reacción, la banda de $\text{Au}^0\text{-CO}$ se encuentra situada a 2116 cm^{-1} , valor superior al observado en el mismo tipo de experimentos con el catalizador AA5DPN (Figura 7.17). Aumenta rápidamente su intensidad con el tiempo de exposición a la mezcla PROX, de manera que a los 80 s alcanza un máximo que se mantiene. Al mismo tiempo, enseguida se desplaza a 2111 y 2113 cm^{-1} , cuando se ha pretratado en hidrógeno y en oxígeno, respectivamente. La banda a 2049 cm^{-1} , ancha y muy pequeña, pierde intensidad a partir de 200 segundos, tiempo suficiente para que la intensidad de la banda de $\text{Au}^0\text{-CO}$ se estabilice. Esta banda, no aparece en los espectros PROX medidos en AA5DPN.

La comparación de la región de $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ a los 120 segundos de reacción entre H-PROX, O-PROX, H-NOPROX y O-NOPROX se presenta en la Figura 7.27. Para ese tiempo de reacción, las bandas obtenidas durante la reacción PROX son coincidentes, lo que indica que el comportamiento del catalizador es independiente del pretratamiento empleado. Sin embargo, para el caso de los otros dos procesos se observa como existen bandas a número de ondas menores de 2110 cm^{-1} , la banda a 2174 cm^{-1} y una menor formación de CO_2 observada en O-NOPROX con respecto a H-NOPROX.

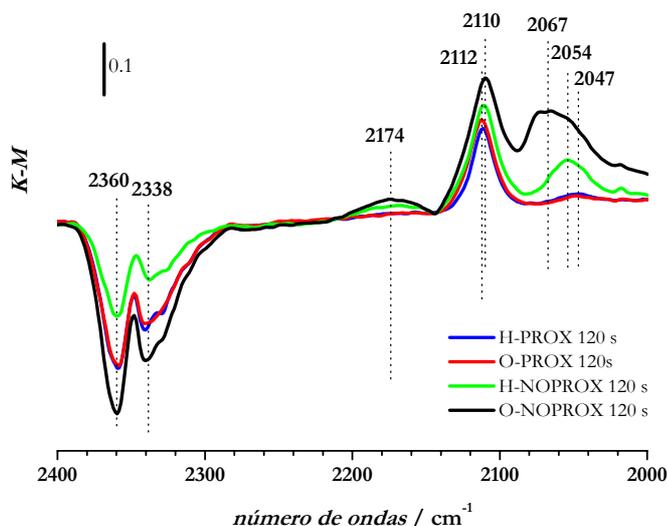


Figura 7.27. Comparación de la región $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ a los 120 s en las reacciones H-PROX, O-PROX, H-NOPROX y O-NOPROX a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en AZ5DPN

De forma similar a lo observado en la reacción PROX con AA5DPN, es evidente la formación de gran cantidad de agua durante la reacción. En la Figura 7.28.a se muestra la región de los grupos OH a tiempos crecientes de exposición a la mezcla PROX. A medida que aumenta el tiempo se produce el aumento de la ancha banda situada centrada a 3450 cm^{-1} , correspondiente a H-OH de agua no disociada.²³ La región de los carbonatos (Figura 7.28.b) muestra el aumento de intensidad de la banda a 1632 cm^{-1} , asignada a $\delta(\text{H-OH})$, y 1327 cm^{-1} correspondiente a carbonatos bidentados

7. Medidas de actividad catalítica

formados a partir de la adsorción de CO_2 sobre $m\text{-ZrO}_2$.²⁸ La intensidad del resto de las especies carbonato iniciales no aumenta con el tiempo de reacción. La formación de CO_2 queda demostrada por la disminución de intensidad de las bandas negativas a 2360 y 2338 cm^{-1} .

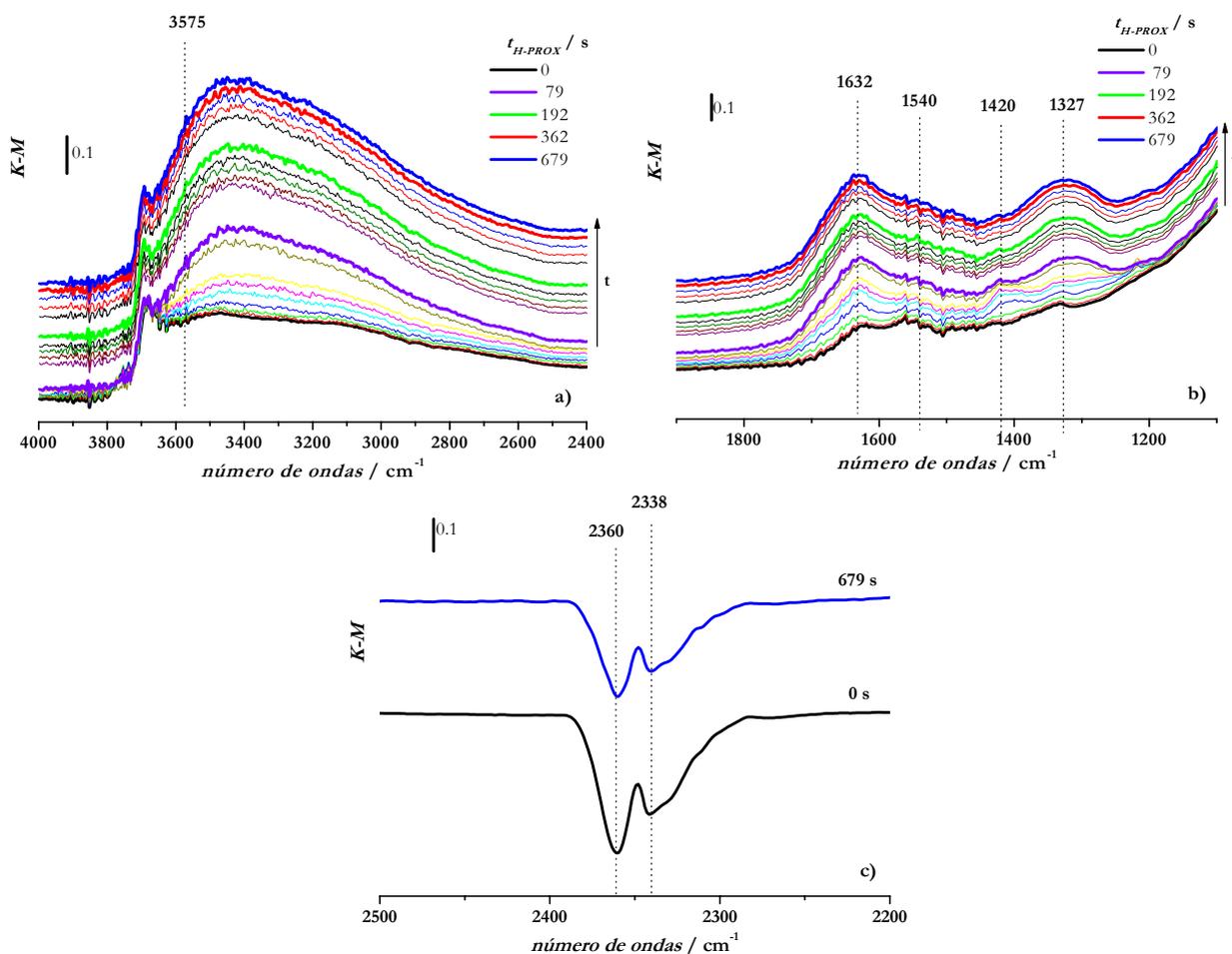


Figura 7.28. Evaluación de las bandas durante la reacción H-PROX a 25 °C en AZ5DPN: a) grupos OH, b) especies carbonato y c) CO_2

La comparación de estas regiones entre las reacciones PROX y NOPROX aparece en la Figura 7.29. La formación de H_2O en la reacción es evidente en H-PROX y O-PROX (e incluso en H-NOPROX), aunque no existen diferencias significativas en esta región para ambos pretratamientos. Sin embargo, comparándolas con las respectivas regiones en ausencia de hidrógeno, se observa como el hidrógeno introducido en la mezcla evita la formación de especies bicarbonato ya que produce su descomposición, al ser menor la intensidad de las bandas a 1420 y 1220 cm^{-1} . El hidrógeno en presencia de O_2 forma H_2O , la cual puede actuar como donadora de grupos OH para reaccionar con el

CO adsorbido sobre el Au en forma de $\text{Au}^0\text{-CO}$, así como descomponer bicarbonatos produciendo mayor cantidad de CO_2 .⁴⁰

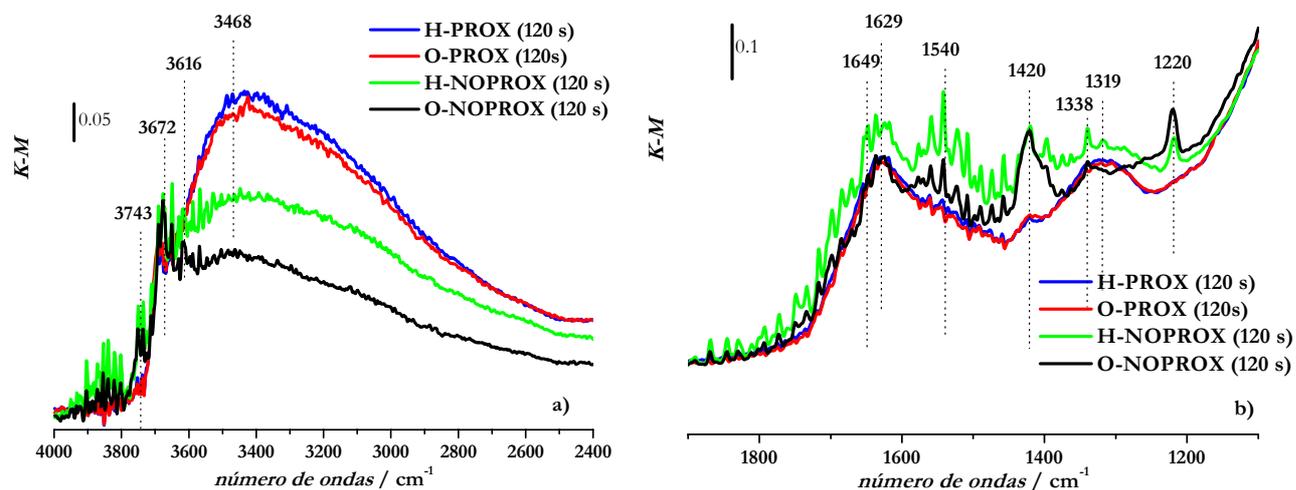


Figura 7.29. Comparación de bandas en las reacciones H-PROX, O-PROX, H-NOPROX y O-NOPROX medidas a 25 °C en AZ5DPN: a) grupos OH y b) región de carbonatos

b) PROX a 50, 100, 150 y 200 °C

En la Figura 7.30 se muestran las regiones de los espectros DRIFTS adquiridos durante la reacción H-PROX a distintas temperaturas.

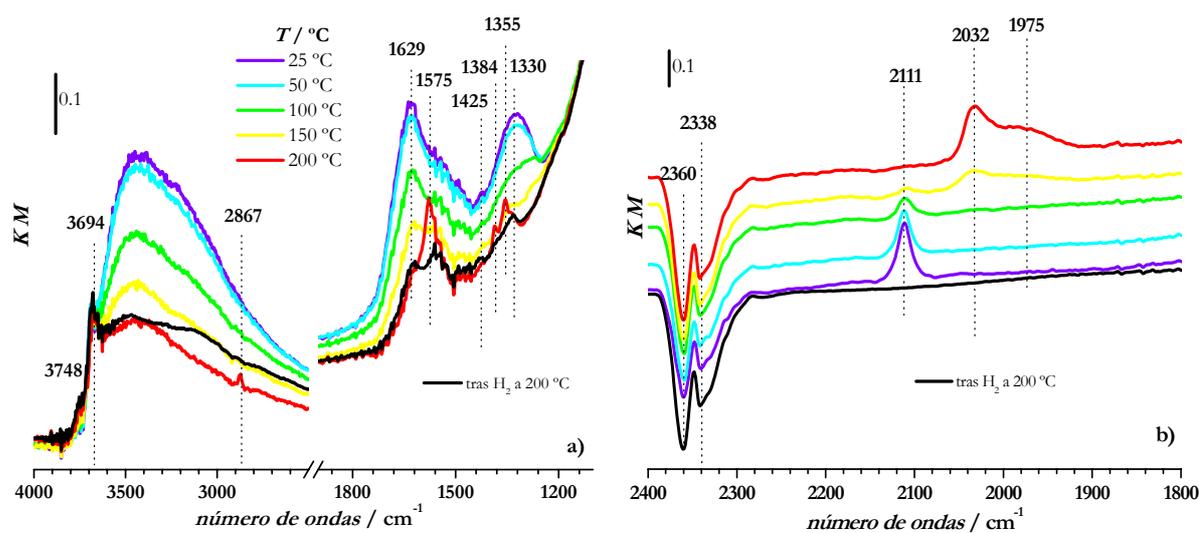


Figura 7.30. Regiones de los espectros DRIFTS en H-PROX a 25, 50, 100, 150 y 200 °C en AZ5DPN: a) grupos OH, b) región carbonatos

7. Medidas de actividad catalítica

La banda a 2111 cm^{-1} correspondiente a $\text{Au}^0\text{-CO}$ aparece desde 25 hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$, disminuyendo su intensidad a medida que aumenta la temperatura. A partir de $150\text{ }^\circ\text{C}$ se hace visible una nueva banda a 2032 cm^{-1} , con un hombro a menor número de ondas, situado a 1975 cm^{-1} . El aumento en $50\text{ }^\circ\text{C}$ supone el aumento de la intensidad de éstas y la desaparición completa de la banda a 2111 cm^{-1} (Figura 7.30.b). Esta variación de bandas se encuentra relacionada con las de CO_2 . A partir de $100\text{ }^\circ\text{C}$ se forma menos cantidad, siendo menor a mayores temperaturas. La desorción de CO del Au debida a la temperatura hace disminuir la cantidad de CO_2 . En cuanto a las otras regiones (Figura 7.30.a), se observa como a medida que aumenta la temperatura disminuye la intensidad de la banda ancha centrada a unos 3450 cm^{-1} . Desde temperatura ambiente se observa la formación de H_2O , mucha y en cantidades parecidas a 25 y $50\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de $100\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la disminución de la banda ancha de ν (H-OH), acompañada de la disminución de la banda a 1624 cm^{-1} en la región de los carbonatos. A $200\text{ }^\circ\text{C}$ se produce la aparición de una banda a 2867 cm^{-1} , junto con el aumento de intensidad de las bandas a 1575 , 1384 y 1355 cm^{-1} , debidas a la formación de formiatos debido a la reacción a esa temperatura entre el CO de la corriente con los grupos OH de $m\text{-ZrO}_2$.⁴⁰ Las especies formiato son muy estables y suponen desactivación del catalizador al carbonatar la superficie.⁴³

7.3. Bibliografía

1. **Bond, G.C.; Thompson, D.T.** “Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide”. *Gold Bulletin* **33**, 41-50 (2000).
2. **Haruta, M.** “When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles”. *Chemical Record* **3**, 75-87 (2003).
3. **Haruta, M.; Daté, M.** “Advances in the catalysis of Au nanoparticles”. *Applied Catalysis A: General* **222**, 427-437 (2001).
4. **Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J.** “Surface chemistry of catalysis by gold”. *Gold Bulletin* **37**, 72-124 (2004).
5. **Wolf, A.; Schüth, F.** “A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts”. *Applied Catalysis A: General* **226**, 1-13 (2002).
6. **Park, E.D.; Lee, J.S.** “Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts”. *Journal of Catalysis* **186**, 1-11 (1999).
7. **Fu, L.; Wu, N.Q.; Yang, J.H.; Qu, F.; Johnson, D.L.; Kung, M.C.; Kung, H.H.; Dravid, V.P.** “Direct evidence of oxidized gold on supported gold catalysts”. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 3704-3706 (2005).
8. **Arrii, S.; Morfin, F.; Renouprez, A.J.; Rousset, J.L.** “Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution”. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1199-1205 (2004).
9. **Liu, Z.P.; Hu, P.; Alavi, A.** “Catalytic role of gold in gold-based catalysts: A density functional theory study on the CO oxidation on gold”. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 14770-14779 (2002).
10. **Grisel, R.J.H.; Nieuwenhuys, B.E.** “Comparative study of the oxidation of CO and CH₄ over Au/MO_x/Al₂O₃ catalysts”. *Catalysis Today* **64**, 69-81 (2001).
11. **Quinet, E.; Morfin, F.; Diehl, F.; Avenier, P.; Caps, V.; Rousset, J.L.** “Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles”. *Applied Catalysis B: Environmental* **80**, 195-201 (2008).
12. **Venkov, T.; Klimev, H.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Hadjiivanov, K.** “State of gold on an Au/Al₂O₃ catalyst subjected to different pre-treatments: An FTIR study”. *Catalysis Communications* **7**, 308-313 (2006).
13. **Barton, D.G.; Podkolzin, S.G.** “Kinetic Study of a Direct Water Synthesis over Silica-Supported Gold Nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2262-2274 (2004).
14. **Xu, Q.; Kharas, K.C.C.; Datye, A.K.** “The preparation of highly dispersed Au/Al₂O₃ by aqueous impregnation”. *Catalysis Letters* **85**, 229-235 (2003).
15. **Haruta, M.** “Size- and support-dependency in the catalysis of gold”. *Catalysis Today* **36**, 153-166 (1997).

7. Medidas de actividad catalítica

16. **Venkov, T.; Klimev, H.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Hadjiivanov, K.** “State of gold on an Au/Al₂O₃ catalyst subjected to different pre-treatments: An FTIR study”. *Catalysis Communications* **7**, 308-313 (2006).
17. **Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T.** “FTIR Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts”. *Journal of Catalysis* **188**, 176-185 (1999).
18. **Daniells, S.T.; Overweg, A.R.; Makkee, M.; Moulijn, J.A.** “The mechanism of low-temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts: a combined Mössbauer, FT-IR, and TAP reactor study”. *Journal of Catalysis* **230**, 52-65 (2005).
19. **Centeno, M.A.; Hadjiivanov, K.; Venkov, T.; Klimev, H.; Odriozola, J.A.** “Comparative study of Au/Al₂O₃ and Au/CeO₂-Al₂O₃ catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **252**, 142-149 (2006).
20. **Delannoy, L.; Weiher, N.; Tsapatsaris, N.; Beesley, A.M.; Nchari, L.; Schroeder, S.L.M.; Louis, C.** “Reducibility of supported gold (III) precursors: Influence of the metal oxide support and consequences for CO oxidation activity”. *Topics in Catalysis* **44**, 263-273 (2007).
21. **Szabo, E.Gy.; Hegedus, M.; Lónyi, F.; Szegedi, A.; Datye, A.K.; Margitfalvi, J.L.** “Preparation, characterization and activity of Au/Al₂O₃ catalysts modified by MgO”. *Catalysis Communications* **10**, 889-893 (2009).
22. **Arrii, S.; Morfin, F.; Renouprez, A.J.; Rousset, J.L.** “Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution”. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1199-1205 (2004).
23. **Bolis, V.; Morterra, C.; Volante, M.; Orio, L.; Fubini, B.** “Development and suppression of surface acidity on monoclinic zirconia: a spectroscopic and calorimetric investigation”. *Langmuir* **6**, 695-701 (2002).
24. **Cerrato, G.; Bordiga, S.; Barbera, S.; Morterra, C.** “Surface characterization of monoclinic ZrO₂: I. Morphology, FTIR spectral features, and computer modeling”. *Applied Surface Science* **115**, 53-65 (1997).
25. **Cerrato, G.; Bordiga, S.; Barbera, S.; Morterra, C.** “A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO₂)”. *Surface Science* **377-379**, 50-55 (1997).
26. **Roze, E.; Gravejat, P.; Quinet, E.; Rousset, J.L.; Bianchi, D.** “Impact of the Reconstruction of Gold Particles on the Heats of Adsorption of Linear CO Species Adsorbed on the Au Sites of a 1% Au/Al₂O₃ Catalyst”. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 1037-1045 (2008).
27. **Pokrovski, K.; Jung, K.T.; Bell, A.T.** “Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia”. *Langmuir* **17**, 4297-4303 (2001).
28. **Bachiller-Baeza, B.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.** “Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs”. *Langmuir* **14**, 3556-3564 (1998).
29. **Ayastuy, J.L.; Gil-Rodríguez, A.; González-Marcos, M.P.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.** “Effect of process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX reaction”. *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 2231-2242 (2006).

-
30. **Gavril, D.; Georgaka, A.; Loukopoulos, V.; Karaiskakis, G.; Nieuwenhuys, B.E.** “On the mechanism of selective CO oxidation on nanosized Au/ γ -Al₂O₃ catalysts”. *Gold Bull.* **39**, 192-199 (2006).
 31. **Schumacher, B.; Denkwitz, Y.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R.J.** “Kinetics, mechanism, and the influence of H₂ on the CO oxidation reaction on a Au/TiO₂ catalyst”. *Journal of Catalysis* **224**, 449-462 (2004).
 32. **Ghenciu, A.F.** “Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 389-399 (2002).
 33. **Trimm, D.L.** “Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application”. *Applied Catalysis A-General* **296**, 1-11 (2005).
 34. **Costello, C.K.; Kung, M.C.; Oh, H.S.; Wang, Y.; Kung, H.H.** “Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃”. *Applied Catalysis A: General* **232**, 159-168 (2002).
 35. **Costello, C.K.; Yang, J.H.; Law, H.Y.; Kung, M.C.; Kung, H.H.; Wang, Y.; Marks, L.D.; Lin, J.N.** “On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/ γ -Al₂O₃”. *Applied Catalysis A: General* **243**, 15-24 (2003).
 36. **Bion, N.; Epron, F.; Moreno, M.; Mariño, F.; Duprez, D.** “Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks”. *Topics in Catalysis* **51**, 76-88 (2008).
 37. **Piccolo, L.; Daly, H.; Valcarcel, A.; Meunier, F.C.** “Promotional effect of H₂ on CO oxidation over Au/TiO₂ studied by operando infrared spectroscopy”. *Applied Catalysis B: Environmental* **86**, 190-195 (2009).
 38. **Pansare, S.S.; Sirijaruphan, A.; Goodwin, J.G.** “Au-catalyzed selective oxidation of CO: a steady-state isotopic transient kinetic”. *Journal of Catalysis* **234**, 151-160 (2005).
 39. **Han, Y.F.; Zhong, Z.; Ramesh, K.; Chen, F.; Chen, L.** “Effects of different types of γ -Al₂O₃ on the activity of gold nanoparticles for CO oxidation at low-temperatures”. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 3163-3170 (2007).
 40. **Li, J.; Chen, J.; Song, W.; Liu, J.; Shen, W.** “Influence of zirconia crystal phase on the catalytic performance of Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reaction”. *Applied Catalysis A: General* **334**, 321-329 (2008).
 41. **Sandoval, A.; Gomez-Cortés, A.; Zanella, R.; Díaz, G.; Saniger, J.M.** “Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **278**, 200-208 (2007).
 42. **Bongiorno, A.; Landman, U.** “Water-enhanced catalysis of CO oxidation on free and supported gold nanoclusters”. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
 43. **Konova, P.; Naydenov, A.; Tabakova, T.; Mehandjiev, D.** “Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation”. *Catalysis Communications* **5**, 537-542 (2004).

8. Discusión global de los resultados

- 8.1. Adsorción de moléculas sonda
- 8.2. Actividad catalítica-Adsorción de moléculas sonda
- 8.3. Bibliografía

En este Capítulo se va a hacer una discusión global de los distintos aspectos que se han tratado en los Capítulos anteriores, relacionando entre sí los resultados obtenidos con las distintas técnicas, con los catalizadores que se han empleado. El objetivo es llegar a tener una visión, lo más amplia posible, del comportamiento de los mismos en la adsorción de las moléculas sonda empleadas (también reactantes de las reacciones del proceso PROX). A partir de la visión generalizada alcanzada, se compararán los resultados de los experimentos catalíticos, con la información bibliográfica disponible de los mecanismos de las reacciones, NOPROX y PROX, para intentar decidir cuál es el más válido en nuestro caso.

8.1. Adsorción de moléculas sonda

8.1.1. Catalizadores AA5DPN y AZ5DPN

8.1.1.1. Pretratamiento empleado

Antes de cada medida de adsorción se debe de aplicar un pretratamiento estándar que deje la superficie en iguales condiciones (superficie “limpia”, mismo estado de oxidación del Au, mismas especies en el soporte). Considerando, además, que el Au posee un bajo punto de fusión,¹ las condiciones del pretratamiento seleccionadas deben ser suaves, para evitar en todo momento la sinterización de las partículas de Au, y la modificación del catalizador. A partir de experimentos sucesivos de adsorción de hidrógeno y de oxígeno a temperaturas crecientes, se seleccionó una temperatura máxima de 200 °C (ya que a 250 °C no se observaba apenas modificación de las propiedades de adsorción), en atmósfera reductora de hidrógeno (4 h), seguida de desgasificación durante toda la noche (13 h) a esa misma temperatura. Los experimentos posteriores de hidrógeno y oxígeno dieron resultados reproducibles.

8.1.1.2. Adsorción de hidrógeno

La adsorción de hidrógeno a 25 y a 200 °C, tanto en AA5DPN como en AZ5DPN, da valores similares de cantidad adsorbida a presiones muy bajas. Si se tratara de un solo proceso, debería ser menor a temperatura más alta. Se trata de una cantidad pequeña, en comparación con la cantidad de Au superficial, calculada para partículas con $d < 5$ nm. Parte de ella se encuentra adsorbida de forma irreversible, lo que depende de las condiciones de temperatura y tiempo de desgasificación. En función de estas condiciones, se puede conocer y controlar la cantidad de hidrógeno que permanece en la superficie.

8. Discusión global de los resultados

La cantidad de hidrógeno adsorbida en AZ5DPN ($H/Au^{sf}=0,16$) es ligeramente menor que la de AA5DPN ($H/Au^{sf}=0,21$). Este hecho se correlaciona con el menor contenido de Au superficial ($d < 5$ nm) encontrado en este catalizador.

La medida de los calores de adsorción en los dos catalizadores pone de manifiesto dos hechos importantes (**Figuras 5.7.b y 6.1.b**):

- i.* Se observa heterogeneidad energética. Junto con la pequeña cantidad adsorbida, demuestra que la adsorción de hidrógeno sólo se debe producir en átomos de Au de baja coordinación (bordes, vértices, aristas). TEM y STEM confirman la existencia de partículas de Au de muy pequeño tamaño; en XRD no se observan las reflexiones características del Au y el perfil TPR de AA5DPN presenta varios picos de reducción, relacionado con diferentes tamaños y estados de oxidación del Au.
- ii.* El calor de adsorción es más bajo a 200 que a 25 °C. Este hecho se une al hecho de que la cantidad adsorbida a baja presión es igual a las dos temperaturas. Ambos son anómalos si se considera que ha de haber una variación del equilibrio de adsorción con la temperatura y que los sitios más energéticos se ocupan más fácilmente a mayor temperatura. Para explicarlo se hace necesario, por tanto, considerar la existencia de varios procesos, junto al de adsorción, que involucran al soporte, como se verá a continuación.

La adsorción de hidrógeno es disociativa, tanto a 25 como a 200 °C, como demuestran los experimentos de intercambio H/D medidos por FTIR (**Figuras 5.9 y 6.4**). En el caso de los soportes, se necesita unos 200 °C para que tenga lugar ese intercambio. Sin embargo, en los catalizadores, la introducción de D_2 a 25 °C produce la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos *t*-OH, *b*-OH, μ (OH-bicarbonatos) y ν (H-OH), en favor de la aparición de las bandas correspondientes a grupos OD (Tabla 8.1). El intercambio se observa más claramente en AZ5DPN.

Tabla 8.1. Número de ondas de grupos OH y OD observadas durante el intercambio H/D en AA5DPN y AZ5DPN a temperatura ambiente

AA5DPN		AZ5DPN	
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$		$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
<i>t</i> -OH: 3728	<i>t</i> -OD: 2741	<i>t</i> -OH: 3755	<i>t</i> -OD: 2771
<i>b</i> -OH: 3673	<i>b</i> -OD: 2701	<i>b</i> -OH: 3678	<i>b</i> -OD: 2714
μ -HCO ₃ : 3590	μ -DCO ₃ : 2640	μ -HCO ₃ : 3599	μ -DCO ₃ : 2656
-----	-----	H-OH: 3500	H-OD: 2583

De esta manera, la adsorción de hidrógeno en Au puede considerarse como una fuente de átomos de hidrógeno, que pueden pasar al soporte para dar lugar a diferentes procesos; la ocurrencia de unos u otros vendrá condicionada por la temperatura. Así, el soporte puede rehidroxilarse a temperatura ambiente (observado con los tratamientos A, B y C de los experimentos FTIR, **Figuras 5.8 y 6.3**) o se pueden producir formiatos a 200 °C, por reducción de las especies carbonato que existen en el soporte, observado en ZrO₂ y AZ5DPN (**Figuras 6.4 y 6.24**; bandas $\nu(\text{C-H})$ a 2962, 2926 y 2869 cm⁻¹ y $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{a}}(\text{COO})$ a 1556-1545 y 1362 cm⁻¹).

En conclusión, probablemente a 25 °C sólo ocurre la adsorción con un determinado calor de adsorción, mientras que a 200 °C, la producción, por ejemplo, de especies formiato o el aumento de fenómenos de “spillover” por efecto de la temperatura, supone la formación y ruptura de mayor número de enlaces. Eso produciría un aumento de la cantidad adsorbida a presiones bajas, mayor de lo esperado si sólo existiera un proceso, y que el balance energético final diera un calor de “adsorción” menor que a 25 °C.

8.1.1.3. Adsorción de oxígeno

a) Adsorción de oxígeno en función de la temperatura

Las medidas volumétricas y calorimétricas llevadas a cabo en ambos catalizadores señalan cuatro características generales del proceso de adsorción de oxígeno:

- i.* Adsorción activada: en las isotermas $n^{\text{ads}}-p$ y $q^{\text{st,ads}}-n^{\text{ads}}$ se observa el aumento de la cantidad adsorbida y del calor diferencial a medida que aumenta la temperatura.
- ii.* Adsorción disociativa: los elevados calores medidos (160-230 kJ/mol atO) no se pueden asociar a calores de adsorción molecular. La interacción establecida entre el oxígeno y el Au puede ser adsorción simple O-Au o especies del tipo O-Au^{δ+} producidas por una cesión electrónica del Au al oxígeno. A partir de los datos microcalorimétricos no se puede decidir si la especie final formada es una u otra. Se necesita el empleo de otras técnicas como XPS o espectroscopía IR para poder definir las.
- iii.* Especies Au-O estables: la ausencia de pico calorimétrico negativo durante la desorción a 200 °C (desgasificación durante 30 min), la casi nula readsorción observada y los elevados calores medidos, ponen de manifiesto la gran estabilidad de las especies formadas. Esta estabilidad está relacionada con la presencia de nanopartículas de $d < 5$ nm, en contraposición con la adsorción débil o nula observada en Au másico.
- iv.* Adsorción de O en átomos de Au de baja coordinación: La cantidad de oxígeno adsorbida por los catalizadores es muy pequeña con respecto a la cantidad de Au superficial. Se pone de manifiesto, igual que en la adsorción de hidrógeno, que la adsorción de oxígeno se ha de

8. Discusión global de los resultados

producir en las nanopartículas de Au ($d < 5$ nm). De hecho se observan estequiometrías O/Au de 0,5 y 1 (véase a continuación).

En ambos catalizadores, la adsorción de oxígeno es activada, disociativa y genera especies muy estables. La adsorción a 25 °C es similar en ambos catalizadores, mientras que a temperaturas superiores se observan diferencias muy importantes.

Así como en AA5DPN, la forma de las isothermas a todas las temperaturas es similar (calor inicial elevado que disminuye en función del recubrimiento (Figura 8.1.a), en la isoterma calorimétrica de AZ5DPN medida a 100 °C (Figura 8.1.b), la caída del calor de adsorción que marcaría el final de la adsorción, cambia de sentido, el calor comienza a aumentar y se produce un máximo. Este máximo también aparece a 150 y 200 °C, aunque se desdibuja a medida que aumenta la temperatura del experimento. El punto de cambio del calor coincide con el momento en el que empieza a quedar presión de oxígeno en fase gas. Este comportamiento se observa también en la parte final de las valoraciones con oxígeno de CO ó H preadsorbido con oxígeno en este catalizador (Figuras 6.11 y 6.30).

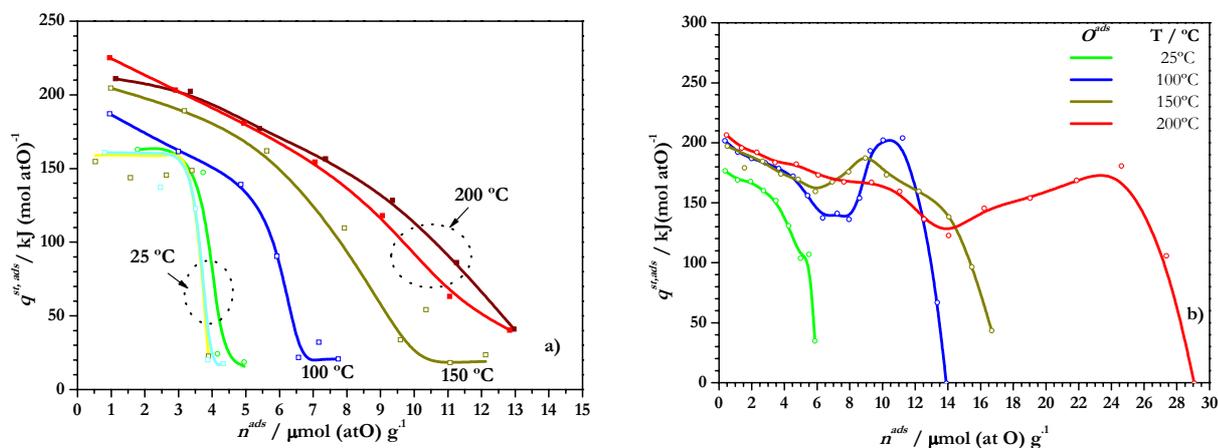


Figura 8.1. Isothermas calorimétricas de adsorción de oxígeno en función de la temperatura: a) AA5DPN y b) AZ5DPN

Este cambio en los calores de adsorción debe producirse por un cambio de la naturaleza de la interacción Au-O. Cabe pensar en una especie Au-O-Au que pasa a Au-O; la estequiometría calculada para la primera y segunda zonas de la isoterma a 200 °C es de O/Au^{sf}=0,57 y 1,11, respectivamente. La primera zona coincide con la única estequiometría en AA5DPN (O/Au^{sf}=0,5). A partir del momento que hay oxígeno “en exceso”, todo el Au susceptible de tomar oxígeno, que ya se encuentra en la forma Au-O-Au, puede transformarse en Au-O, en el caso del catalizador AZ5DPN. El hecho de que tenga lugar la rotura y formación de nuevos enlaces hace que la curva $q^{st,ads}$ - n^{ads} tenga esa forma unusual. A temperaturas más elevadas, 150 y 200 °C, el aumento de la energía térmica en el sistema

proporciona labilidad para que se mezclen los procesos, por lo que ya no se observa ese máximo tan pronunciado como a 100 °C.

La existencia de especies $\text{Au}^{\delta+}$ se muestra por espectroscopías XPS y FTIR. Los espectros XPS obtenidos después de un pretratamiento en oxígeno a 200 °C en AZ5DPN (**Figura 6.38**), señalan la existencia de especies Au^0 (84,4 eV), acompañadas de una pequeña cantidad de $\text{Au}^{\delta+}$ (86,6 eV). En el caso de AA5DPN sólo se observa Au^0 (**Figura 5.36**). Hay que señalar que la sensibilidad de esta técnica es menor que la microcalorimetría de adsorción, no descartándose la posibilidad de que en AA5DPN también existan, teniendo en cuenta, además, que la presencia de un pico Auger del Al situado próximo al doblete Au 4f, altera el espectro.

En la bibliografía, las bandas IR que se asignan a especies $\text{Au}^{\delta+}$ -CO se sitúan alrededor de 2188-2124 cm^{-1} . En los experimentos de adsorción de CO, realizados por FTIR a 25 °C, tanto en las muestras pretratadas a 200 °C en hidrógeno como en oxígeno (**Figuras 5.18, 5.20, 6.14 y 6.15**), las únicas bandas carbonílicas observadas se encuentran a frecuencias menores, $\approx 2100 \text{ cm}^{-1}$, que corresponden a especies Au^0 -CO. El hecho de que las primeras no se observen, no significa que no existan. El CO es una molécula reductora, capaz de formar incluso especies $\text{Au}^{\delta-}$, como se ha observado en los experimentos DRIFTS medidos en los dos catalizadores (**Figuras 5.22, 5.23, 6.18 y 6.19**): disminución de la banda Au^0 -CO (2108 cm^{-1}) por el aumento de otra a 2079-2066 cm^{-1} , asignada a especies $\text{Au}^{\delta-}$ -CO. Frente a ese potencial reductor del CO, es probable que la pequeña cantidad de especies $\text{Au}^{\delta+}$, de la que se está hablando, se transforme en Au^0 .

Sin embargo, en determinadas condiciones experimentales, sí hemos observado especies $\text{Au}^{\delta+}$ en los espectros FTIR medidos a 25 °C. La introducción de una dosis de oxígeno seguida de otra de CO genera bandas a 2130 y 2125 cm^{-1} en AA5DPN (**Figuras 5.27, 5.33**), y la introducción de CO seguida de una dosis de oxígeno en AZ5DPN, produce una banda a 2120 cm^{-1} (**Figura 6.32**). Estas bandas se asignan a especies $\text{Au}^{\delta+}$ que tienen oxígeno y CO adsorbidos en sitios adyacentes.

Las diferencias de comportamiento entre ambos catalizadores, observadas en las isotermas de adsorción de oxígeno, quedan también patentes en los experimentos de valoración del oxígeno preadsorbido con hidrógeno.

La valoración es completa a todas las temperaturas en AA5DPN, según se deduce del balance de cantidad de sustancia: O preadsorbido, cantidad de H consumida en la valoración y la cantidad final de hidrógeno que queda adsorbida en el Au. Ésta última coincide con la de la muestra “limpia”. Sin embargo, en AZ5DPN, la única valoración que es completa, de forma similar a AA5DPN, es la realizada a 28 °C. A temperaturas superiores no se valora todo el oxígeno preadsorbido. La proporción de oxígeno valorado es cada vez menor a medida que aumenta la temperatura: 88, 72 y 30% a 100, 150 y 200 °C, respectivamente. Eso quiere decir, que, incluso parte del oxígeno adsorbido a 200 °C en la primera zona de la isoterma calorimétrica, se queda sin valorar. Eso sustenta la idea comentada más arriba, de que tras el rearrreglo de enlaces, las especies finales son únicamente O-Au. Los calores de

8. Discusión global de los resultados

valoración obtenidos indican que la energía del enlace O-Au cubre un intervalo amplio de valores, puesto que una parte del oxígeno reacciona y la otra no. Más aún, las especies O-Au con enlace más fuerte, requieren de temperaturas más elevadas para formarse; de ahí que el porcentaje de oxígeno preadsorbido que es valorado, disminuya claramente al aumentar la temperatura.

b) Adsorción de oxígeno con hidrógeno remanente en la superficie

El estudio de la adsorción de oxígeno cuando se ha dejado hidrógeno en la superficie, se lleva a cabo con el fin de simular la situación de la reacción PROX, con hidrógeno presente en la superficie del Au cuando el oxígeno interacciona con éste (Figura 8.2, resultados descritos en las **secciones 5.2.2.3 y 6.2.3**). La retención de hidrógeno en el catalizador se consigue mediante el uso del tiempo y temperatura de desgasificación tras la adsorción de hidrógeno a 200 °C.

El comportamiento observado a 25 °C en ambos catalizadores es similar. Cuando hay hidrógeno retenido en la superficie se consume mayor cantidad de oxígeno, con respecto a la cantidad de oxígeno que adsorbe la muestra “limpia”. Este aumento de la cantidad adsorbida puede ser debido a la formación de una especie intermedia $H \cdots OH-Au$ o por valoración del hidrógeno preadsorbido para dar lugar a agua. Las isothermas calorimétricas muestran calores iniciales más elevados que los correspondientes a la adsorción en la muestra “limpia”, entre 160-280 kJ/mol atO. Considerando, además, que a ambas temperaturas, la cantidad de hidrógeno preadsorbido es similar, que el hidrógeno y el oxígeno se encuentran activados y que el hidrógeno consumido en la valoración final a 200 °C es igual (**Figura 5.14**), se ha de pensar que el proceso que ocurre es el de formación de agua.

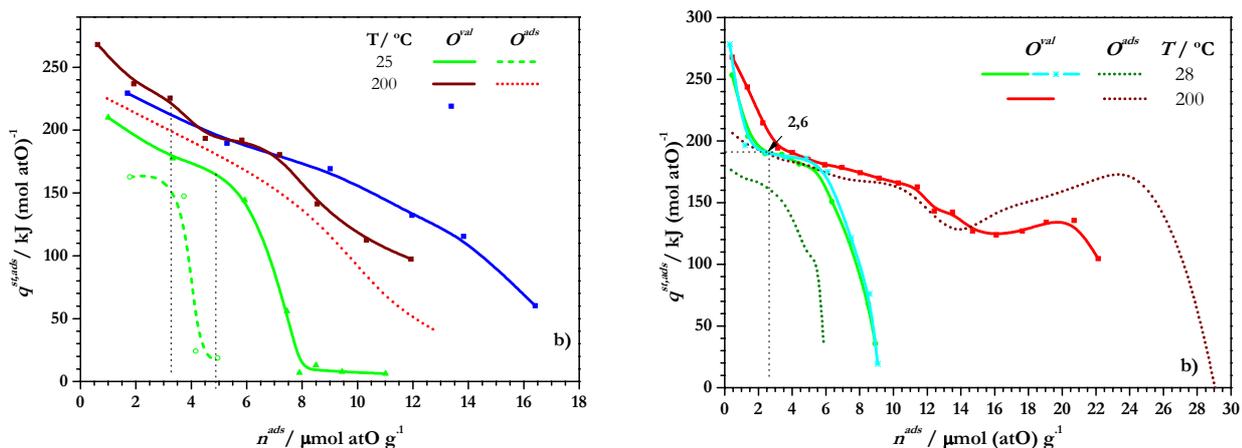


Figura 8.2. Isothermas de valoración de hidrógeno preadsorbido a 200 °C en función de la temperatura en: a) AA5DPN y b) AZ5DPN

El hecho de que las isothermas $q^{st,ads}-n^{ads}$ de valoración y adsorción (**Figura 6.11**) no sean coincidentes cuando estas últimas se trasladan sobre el eje X, indica que la valoración del hidrógeno y la adsorción de oxígeno en el Au están ocurriendo de forma simultánea. La gran fortaleza del enlace O-Au hace, que parte del oxígeno consumido siga el camino de la adsorción, en lugar de emplearse totalmente en la valoración.

Por último, destacar, la diferente forma de las isothermas de valoración en ambos catalizadores a 200 °C. Como se comentó anteriormente, el comportamiento anómalo observado en la segunda zona de adsorción de oxígeno a altas temperaturas en AZ5DPN (**Figura 6.7**), hace cambiar la forma de la isoterma de valoración. La parte final de la isoterma en AZ5DPN, recuerda a la parte final de las isothermas calorimétricas de adsorción de oxígeno, lo que está de acuerdo con lo propuesto unas líneas más arriba: el oxígeno se va adsorbiendo también en los átomos de Au “limpios” en paralelo a la valoración, por lo que al final del experimento de valoración, la situación alcanzada es la del oxígeno adsorbido en todo el Au superficial como O-Au.

De todo lo anterior puede concluirse que el catalizador AZ5DPN es más “reactivo” frente al oxígeno que el catalizador AA5DPN.

8.1.1.4. Adsorción de monóxido de carbono

a) Adsorción de CO en muestra “limpia”

En ambos catalizadores, la adsorción de CO después de un pretratamiento reductor a 200 °C, es una adsorción débil, prácticamente reversible, como se demuestra en la forma de las isothermas volumétricas y en los calores de las curvas $q^{st,ads}-n^{ads}$ (**Figuras 5.16 y 6.12**). En estas últimas existen calores mas elevados, a bajos recubrimientos, que no se observan en los soportes solos. Los espectros FTIR adquiridos tras evacuación, ponen de manifiesto que las especies Au⁰-CO formadas son las más débiles, al ser las primeras que se eliminan al desgasificar a temperatura ambiente (**Figura 6.16**). Por lo tanto, hay que concluir que la adsorción de CO se produce en el Au y de ahí pasa al soporte, formando bicarbonatos responsables, de los calores altos a bajos recubrimientos. Probablemente el fenómeno se da en la interfase Au-soporte, y algo, en la periferia de éste que incluye al soporte, disminuyendo a medida que nos vamos alejando de la partícula metálica.

Los calores de la adsorción de CO en Au son bajos (60-20 kJ/mol CO), del mismo orden que los calores CO-Meⁿ⁺(soporte). Ambas especies se reconocen en FTIR y DRIFTS por las bandas situadas alrededor de 2100 y 2180-2175 cm⁻¹, respectivamente. Debido a esto, no se puede considerar que la molécula de CO adsorbida en el Au se encuentre activada. Por tanto, su reacción con oxígeno

8. Discusión global de los resultados

puede suponerse que es: a) por intervención de la interfase Au-soporte, a través de las especies que se formen allí, o b) simplemente, que la adsorción de CO en el Au sirva para aumentar su concentración cerca de los átomos de Au donde está adsorbido el oxígeno.

La adsorción de CO, tras un pretratamiento en oxígeno a 200 °C, es similar en ambos catalizadores y presenta grandes diferencias con respecto a las muestras pretratadas en hidrógeno (**Figuras 5.17 y 6.13**). Se encuentran calores de adsorción muy elevados (290-250 kJ/mol CO), asignados a la valoración del oxígeno que se ha preadsorbido durante el pretratamiento. Sin embargo, para los dos catalizadores, el balance de cantidad de sustancia indica que parte del oxígeno no se valora a esta temperatura. Hay que tener en cuenta que a 200 °C, las especies O-Au que se forman son más energéticas que las de menor temperatura (**Figuras 5.12 y 6.7**), por lo que es de suponer que éstas no se puedan valorar con CO a tan bajas temperaturas.

En los espectros FTIR no se encuentran diferencias significativas en la región carbonílica de los espectros de las muestras pretratadas en hidrógeno (**Figuras 5.18 y 6.14**) o en oxígeno (**Figuras 5.20 y 6.15**). No se observan especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$; sólo la banda situada alrededor de 2100 cm^{-1} , correspondiente a $\text{Au}^0\text{-CO}$. El hecho de que no aparezcan bandas entre $2150\text{-}2190\text{ cm}^{-1}$ en la muestra pretratada en oxígeno indica, que ni aún en esas condiciones experimentales (flujo de O_2 a 200 °C, 1 h) se ha producido algo de “oxidación” en el Au.

En el caso de AZ5DPN, también se observa una banda a 2180 cm^{-1} (**Figura 6.14**). Esta banda sólo se observa en la adsorción de CO tras un pretratamiento en hidrógeno, donde se producen centros insaturados de Zr^{4+} por eliminación de grupos OH. Se asigna a especies $\text{Zr}^{4+}\text{-CO}$.

En las otras dos regiones de los espectros FTIR (grupos OH y carbonatos) se observan mayores diferencias. La adsorción reactiva de CO, responsable de los calores más elevados en las isothermas calorimétricas, se justifica con la formación de diferentes especies carbonatadas y la alteración, en algunos casos, de la zona correspondiente a los grupos OH. En la Tabla 8.2 se presentan las bandas que aparecen en la región de los carbonatos y grupos OH para ambos catalizadores, en función de los dos pretratamientos.

La introducción de CO produce la formación de bicarbonatos tras ambos pretratamientos; son parcialmente eliminables por desgasificación a temperatura ambiente (**Figuras 5.19 y 6.16**). Parece que se forman en menor cantidad cuando las muestras se han pretratado en oxígeno, observándose mayor formación de carbonatos, los que a su vez, parece que no se modifican. Este comportamiento es más evidente en AZ5DPN. Debe producirse CO_2 por reacción entre CO y O^{ads} , que no se observa como tal porque reacciona para dar en la superficie del soporte las especies indicadas. Además, en este catalizador, se da la formación de formiatos durante el pretratamiento reductor a 200 °C. Estas especies son muy estables; permanecen después del periodo de desgasificación y no se modifican cuando se introduce CO.

Tabla 8.2. Asignación de bandas en las regiones de grupos OH (4000-2600 cm⁻¹) y de especies carbonato (1900-1100 cm⁻¹) en función del tipo de pretratamiento aplicado a AA5DPN y AZ5DPN

asignación	AA5DPN	AA5DPN	AZ5DPN	AZ5DPN
	(pretH ₂ a 200 °C)	(pretO ₂ a 200 °C)	(pretH ₂ a 200 °C)	(pretO ₂ a 200 °C)
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
<i>t-OH</i>	3729	3729	3773,3736	3740
<i>b-OH</i>	3675	3675	3681	3679
<i>μ-OH</i>	3600	3600	3605	3604
Bicarbonatos	1650,1437,1231	1650,1434,1229	1626,1434,1223	1628,1432,1330
Carbonatos (mono y bidentados)	1593,1461, 1394,1376	1592,1460, 1394,1374	1680,1568, 1330	1562,1354, 1333
Formiatos	-----	-----	1548,1448 2961,2928,2867	-----

El empleo de la espectroscopía DRIFT permitió seguir la variación con el tiempo de las especies formadas. En ambos catalizadores, el flujo de CO introducido supone la formación de bicarbonatos, tanto en los catalizadores pretratados en hidrógeno como en oxígeno. Las variaciones más significativas se encuentran en la región carbonílica. Esta región es algo diferente, según el pretratamiento usado y el catalizador de que se trate.

En AA5DPN (**Figuras 5.22 y 5.23**), las bandas observadas en ambos tratamientos son similares. Inicialmente se observa una banda a 2108-2110 cm⁻¹ que va creciendo con el tiempo hasta un cierto punto en el que comienza a decrecer, coincidiendo con la aparición y crecimiento de una banda a 2070-2066 cm⁻¹. La primera banda se asigna a especies lineales Au⁰-CO y la última, a especies Au^δ-CO formadas por efecto reductor del CO sobre átomos de baja coordinación de Au.

Según el pretratamiento aplicado, el comportamiento de AZ5DPN es algo diferente al observado en AA5DPN. Tras el pretratamiento en H₂, la adsorción de CO en el Au produce dos bandas iniciales, 2107 y 2079 cm⁻¹ (**Figura 6.18**). A medida que aumenta el tiempo de exposición a CO se observa la disminución de la primera y el aumento de la segunda banda. Queda clara la presencia de especies Au^δ, producidas por el pretratamiento reductor en hidrógeno, que aumentan, además, por el efecto reductor del CO. En el caso del pretratamiento en O₂ (**Figura 6.19**), sólo se observa una banda inicial a 2118 cm⁻¹, que trascurrido cierto tiempo disminuye. Se trata de adsorción de CO en centros Au^{δ+} producidos por el pretratamiento oxidante. Al paso de CO se transforman en Au^δ (banda a 2077 cm⁻¹) por el efecto reductor de éste. Se trata, por tanto, de los mismos átomos de Au, que se encuentran en uno u otro estado de oxidación, en función del tipo de pretratamiento empleado. Este hecho se confirma con los espectros XPS de este catalizador, al mostrar pequeñas bandas

8. Discusión global de los resultados

correspondientes a especies $\text{Au}^{\delta+}$, que aparecen después del pretratamiento en O_2 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 6.38**), y con las medidas volumétricas y calorimétricas de oxígeno, comentadas anteriormente.

El empleo de CO como molécula sonda (FTIR y DRIFTS) vuelve a poner de manifiesto, como en el caso de los resultados de adsorción de oxígeno, la mayor “reactividad” del catalizador AZ5DPN comparado con AA5DPN, en los pretratamientos en hidrógeno y en oxígeno.

b) Adsorción de CO con hidrógeno remanente en la superficie

La presencia de una cantidad de hidrógeno retenida en los catalizadores, produce una disminución de la cantidad adsorbida de CO. Este comportamiento puede proceder de la competición de H y CO por sitios de adsorción comunes o por la modificación del soporte en la zona próxima a la partícula de Au. Probablemente ocurren ambos efectos. Los espectros FTIR muestran menor intensidad de la banda Zr^{4+} -CO en ZrO_2 (**Figuras 6.22**) y de las bandas que aparecen en la región de los carbonatos en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuando se ha dejado hidrógeno en la superficie (**Figura 5.25**). Cuando se deja deuterio en la superficie de AZ5DPN (**Figura 6.25**), se detecta el intercambio H/D en los grupos OH presentes y la banda a 2110 cm^{-1} es menor que cuando es adsorción de CO en muestra “limpia”, debido a la competición de CO y D por sitios comunes de adsorción. Durante la incorporación de CO, se observa una pequeña disminución de las bandas a $2771\text{-}2747$ y 2713 cm^{-1} de grupos OD por formación de bicarbonatos, al tiempo que crece algo la banda a 2656 cm^{-1} de grupos OD de bicarbonatos.

Las isothermas calorimétricas ofrecen calores ligeramente superiores en AA5DPN con hidrógeno en la superficie, que los encontrados en la muestra “limpia” (**Figura 5.24**). Este comportamiento no se observa en AZ5DPN (**Figura 6.21**). Probablemente este relacionado con la formación de mayor número de bicarbonatos en el primer catalizador por la presencia de hidrógeno en sitios cercanos a la partícula de Au.

c) Adsorción-Reacción de CO con oxígeno preadsorbido

En ambos catalizadores, el balance de cantidad de sustancia de los resultados volumétricos y calorimétricos demuestra que tiene lugar la valoración completa por CO del oxígeno preadsorbido a $25\text{ }^\circ\text{C}$, lo que no ocurriría con las muestras preoxidadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamiento es lógico. El oxígeno adsorbido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ no forma enlaces tan fuertes con el Au como a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Todo el oxígeno preadsorbido reacciona con CO.

Durante la interacción O^{ads} -CO (**Figuras 5.26 y 6.26**) se observan calores mucho más elevados que durante la adsorción de CO en los catalizadores “limpios”, lo que corresponde a la reacción que se está produciendo. Permite obtener información de cómo transcurre el proceso.

Los resultados muestran también que primero ocurre la valoración de todo el oxígeno preadsorbido y luego la adsorción del CO, en cantidad similar a la correspondiente en la muestra “limpia”. Esto se deduce al superponer, por desplazamiento sobre el eje X, las curvas calorimétricas $q^{st,ads}-n^{ads}$ de valoración con CO y de adsorción de CO. La interacción CO-Au es débil, por lo que la tendencia natural es reaccionar primero con el oxígeno preadsorbido, mientras quede, y luego adsorberse en el catalizador. En muchas ocasiones, durante la valoración, primero se adsorberá en el Au, para luego difundirse por la superficie del metal, hasta encontrar oxígeno y reaccionar con él. En el caso de AZ5DPN, esto no es completamente cierto. Parece que ya hay adsorción de CO, en el Au o en el soporte, cuando aún hay oxígeno, de especies O-Au más fuertes, reaccionando.

La interacción $O^{ads}+CO$ a 25 °C se observa a partir de los espectros FTIR en AA5DPN, tanto tras un pretratamiento B (**Figura 5.27**) como tras pretratamiento C (**Figura 5.33.a,b,c**). En ellos se aprecia la disminución en intensidad de la banda a 2112-2108 cm^{-1} , junto con la formación de una banda situada a número de ondas mayores, 2130-2120 cm^{-1} , lo que va acompañado de la formación de CO_2 y de bicarbonatos y carbonatos. La banda a 2130-2120 cm^{-1} se adscribe a una especie superficial $O_2^-Au^{\delta+}-CO$ o $Au-(O)-CO$, producida por transferencia parcial de carga del Au al oxígeno, o a especies $Au^{\delta+}-CO$.

d) Reacción de CO preadsorbido con oxígeno

La admisión de oxígeno después de preadsorber CO a diferentes temperaturas, produce la reacción completa de éste, tanto en AA5DPN (**Figura 5.29**) como en AZ5DPN (**Figura 6.31**). El enlace Au-CO es débil, con lo que nada más introducir oxígeno, éste reacciona rápidamente con CO para dar lugar a CO_2 . El pico de desorción negativo indica, en todos los casos, la eliminación de especies diferentes a las que se ha introducido.

En ambos catalizadores, las curvas $q^{st,ads}-n^{ads}$ a cada temperatura poseen una parte inicial pequeña, de calores más elevados, correspondiente a la valoración del poco CO preadsorbido, y otra extensa de calores similares a los encontrados en la adsorción de oxígeno en la muestra “limpia”. En AZ5DPN, los calores medidos a 200 °C en la valoración del CO preadsorbido con oxígeno (**Figura 6.30.b**) son muy elevados, por encima de los valores de la de la adsorción de oxígeno en muestra “limpia”. A estas temperaturas tan elevadas es probable que el CO_2 formado vaya a reaccionar con el soporte para dar lugar a especies carbonato que son más estables.

La reacción de CO preadsorbido con oxígeno se estudió también por espectroscopía FTIR, en el caso de AZ5DPN (**Figura 6.32**). Los resultados son parecidos a los resultados de interacción $O^{ads}+CO$, descritos en el apartado anterior para AA5DPN. La introducción de una dosis inicial de CO reproduce los resultados ya descritos para la adsorción de CO en muestra “limpia”: 1) disminución de las bandas t-OH (3766 cm^{-1}), acompañadas del crecimiento de grupos OH de bicarbonatos (3613 cm^{-1})

8. Discusión global de los resultados

y las correspondientes bandas en la región de los carbonatos (1625, 1434 y 1220 cm^{-1}), 2) especies lineales $\text{Au}^0\text{-CO}$ (2111 cm^{-1}) y 3) especies $\text{Zr}^{4+}\text{-CO}$ (banda a 2179 cm^{-1}).

La admisión de oxígeno produce la disminución de la banda a 2111 cm^{-1} y su desplazamiento a 2120 cm^{-1} . Este desplazamiento puede atribuirse a una especie superficial $\text{O}_2\text{-Au}^{\delta+}\text{-CO}$ o Au(O)-CO , producida por transferencia parcial de carga del Au al oxígeno, o a especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$. Al mismo tiempo, se observa la formación de CO_2 (banda a 2345 cm^{-1}), por reacción entre el CO preadsorbido y el oxígeno introducido, y el crecimiento de las bandas de carbonatos y bicarbonatos, algunos fuertes y otros más débiles, que son eliminados por desgasificación, como fue observado en otras condiciones (**Figura 6.16**).

e) Interacción $\text{H}^{\text{ads}}\text{-CO}^{\text{ads}}+\text{O}_2(\text{g})$

Estos experimentos se llevaron a cabo con el fin de tener presentes, al mismo tiempo, los tres reactantes de la reacción PROX. Al analizar los resultados hay que tener en cuenta, que por razones experimentales, el contacto entre los tres no es simultáneo, sino consecutivo, en el orden H, CO y O, con posibles dificultades de difusión en la fase gaseosa.

La isoterma calorimétrica de adsorción de oxígeno tras la introducción, primero de hidrógeno y después de CO en AA5DPN (**Figura 5.30**), indica que se están produciendo de forma simultánea las reacciones entre $\text{H}^{\text{ads}}+\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{CO}^{\text{ads}}+\text{O}_2(\text{g})$ y que no hay reacción, a esta temperatura, entre H^{ads} y CO^{ads} . Los calores iniciales son más elevados que en AZ5DPN (**Figura 6.35**), ya que los 30 minutos de desgasificación tras la adsorción de CO, eliminan tanto el CO como parte del hidrógeno preadsorbido, por lo que la isoterma medida es similar a la obtenida en el experimento $\text{H}^{\text{ads}}\text{-CO}$. La diferencia entre los experimentos de AA y AZ5DPN, es el tiempo de desgasificación empleado después de la adsorción de CO, 1 y 30 min, respectivamente, lo que de nuevo confirma la debilidad de las especies Au-CO formadas.

El experimento similar, seguido por espectroscopía FTIR en AA5DPN (**Figura 5.31**), pone de manifiesto que el CO alcanza una concentración superficial $\text{Au}^0\text{-CO}$ menor que en el experimento en ausencia de hidrógeno retenido en la superficie. Parece que la presencia de hidrógeno en la superficie, no sólo compite por los mismos centros que el CO, evitando la formación de carbonatos, sino que ayuda a la reacción $\text{CO}+\text{O}$, dando lugar a una banda a 2156 cm^{-1} que se puede asignar a especies OH-Au-CO.

8.1.2. Catalizador AA3I

La preparación de esta muestra y las medidas realizadas con ella, han permitido llegar a una serie de conclusiones, que a pesar de ser negativas, han sido muy útiles, sobre todo para establecer la relación

directa que existe entre la adsorción de las moléculas sonda y el tamaño pequeño o no de las partículas de Au.

- ✓ Las micrografías tomadas por TEM y el análisis de los difractogramas obtenidos por XRD, indican que las partículas de Au son de tamaño muy grande, con respecto a las observadas en los otros catalizadores. Se concluye que el método de preparación no es adecuado para la preparación de catalizadores de Au bien dispersos.
- ✓ Los resultados volumétricos y calorimétricos indican que las cantidades adsorbidas de hidrógeno y oxígeno son muy pequeñas. Estos hechos, junto a la baja actividad catalítica medida para este catalizador, ponen de manifiesto la relación entre el tamaño de partícula pequeño ($d < 5$ nm), la adsorción y la actividad catalítica. Cuando las partículas son grandes, el número de defectos, vértices, aristas y el perímetro Au-soporte, es mucho menor. Y es en estos centros donde reside la capacidad de adsorción y reacción.

8.2. Actividad catalítica - Adsorción de moléculas sonda

8.2.1. Reacción NOPROX

Los resultados catalíticos de la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$, denominado NOPROX, en las dos series de catalizadores que se han preparado, muestran que la conversión alta del CO sólo se consigue a temperaturas muy elevadas, iguales o por encima de 265 o 136 °C, en las muestras Au/ γ - Al_2O_3 y Au/ ZrO_2 , respectivamente (**Figuras 7.2 y 7.7**). Si se tiene en cuenta la temperatura a la que se alcanza el 100% de conversión de CO (T_{100}), el mejor catalizador es AA5DPN ($T_{100}=265$ °C) y AZ3DPN ($T_{100}=136$ °C) para cada una de las series. El catalizador AA1DPU no alcanza el 100% de conversión de CO, sólo convierte el 91% y lo hace a temperaturas más elevadas, 350 °C. La muestra AA3I convierte menos del 5% del CO introducido a la temperatura máxima del ensayo (350 °C).

En la Tabla 8.3 se resume el contenido metálico de Au, el diámetro medio de partícula en volumen, d_{pv} , la cantidad de Au superficial calculado para partículas de $d < 5$ nm, $n\text{Au}^{sf}$, y la T_{100} en la reacción NOPROX, para todos los catalizadores preparados.

En una primera aproximación se observa que hay una relación entre actuación catalítica y tamaño de partícula, d_{pv} , (Tabla 8.3). Los catalizadores AA3DPN, AA5DPN, AZ3DPN y AZ5DPN, con un tamaño medio de partícula de 3,2-3,5 nm, calculado a partir de la distribución de tamaños en el intervalo 1-5 nm (**Figura 4.16**), son los que presentan las temperaturas más bajas para un 100% de conversión de CO. Valores similares se obtienen para AA1DPN y AZ1DPN dentro de sus respectivas

8. Discusión global de los resultados

series. A pesar de no disponer de la distribución de tamaños de partícula en ese intervalo, deben ser similares a los otros catalizadores de la serie.

El catalizador AA1DPU tiene sólo algunas partículas de 4-5 nm (**Figura 4.15**); su actividad catalítica es menor, aunque sorprende que con tan pocas partículas pequeñas tenga la actividad observada. El caso del catalizador AA3I está claro: son partículas grandes, de $d_{pv}=12,8$ nm, y no presenta actividad catalítica.

En una segunda aproximación, hay que pensar que tiene que haber algo más, además, que el tamaño de partícula de Au. El comportamiento de los catalizadores AADPN y AZDPN es bastante diferente entre sí, a pesar de que los tamaños de partícula son similares (Tabla 8.3). Si se comparan las medidas catalíticas obtenidas en el catalizador AA5DPN y AZ3DPN, de contenido total de Au parecido (2,5-2,6%), se observa que la T_{100} es mucho menor en AZ3DPN. La explicación podría proceder del hecho de que este último posee mayor cantidad de Au superficial ($d < 5$ nm, 56,5 frente a 29,8 $\mu\text{mol g}^{-1}$), lo que le hace ser más activo (**Figura 8.3**). Sin embargo, si se tiene en cuenta el contenido de Au superficial en AZ3DPN y AZ5DPN, se observa que a pesar de que en AZ5DPN, la cantidad es menor, presenta mejor actividad a temperaturas bajas. Por tanto, un mayor número de centros de Au adecuados produciría una conversión mayor en condiciones experimentales iguales, pero no vale para explicar las diferencias encontradas en T_{100} . Para esto, habrá que recurrir a un mecanismo de reacción y correlacionarlo con las características de cada catalizador, según el soporte: posibilidad de que las partículas tengan distinta forma o espesor, situación química de la superficie del soporte (grupos hidroxilos, otras especies superficiales), sobre todo en el perímetro alrededor de la partícula del Au, etc.

Tabla 8.3. Características de los catalizadores y resultados catalíticos en el proceso NOPROX

Catalizador	Au %	d_{pv} nm	nAu^{sf} $\mu\text{mol g}^{-1}$	T_{100} °C
AA1DPN	0,5	---	---	344
AA3DPN	1,2	3,3	13,4	329
AA5DPN	2,6	3,5	29,8	265
AA1DPU	1,0	$\approx 4,5$	---	>350

Catalizador	Au %	d_{pv} nm	nAu^{sf} $\mu\text{mol g}^{-1}$	T_{100} °C
AZ1DPN	0,8	---	---	155
AZ3DPN	2,5	3,2	56,5	136
AZ5DPN	3,9	3,3	23,5	151
AA3I	2,6	>5	---	---

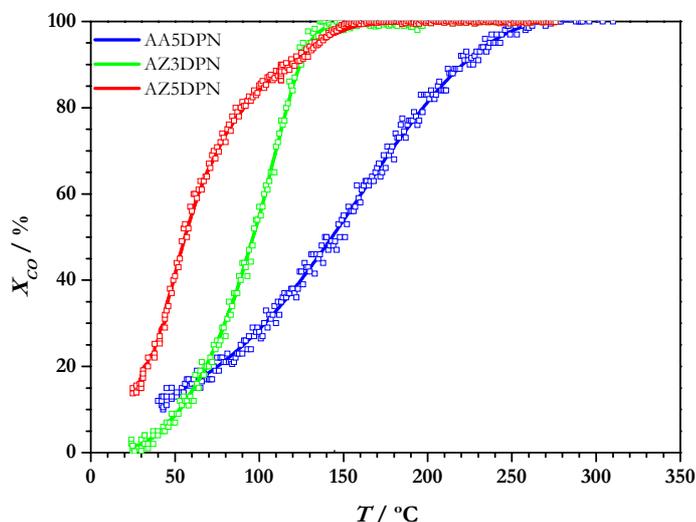


Figura 8.3. Conversión de CO en función de la temperatura en AA5DPN, AZ3DPN y AZ5DPN

La información obtenida con otras técnicas usadas, en particular, mediante FTIR y DRIFTS (en reacción), puede ayudar a entender mejor la situación.

1. Los espectros DRIFTS, medidos a 25 °C en función del tiempo de la reacción NOPROX en el catalizador AA5DPN, pretratado en H₂ a 200 °C (H-NOPROX, **Figura 7.6**), muestran que las bandas asignadas a Au⁰-CO (2103 cm⁻¹) y a Au^{δ-}-CO (2070 cm⁻¹), que aparecían durante la saturación con CO (**Figura 5.22**) debido al potencial reductor de éste, sufren modificaciones en cuanto se introduce O₂ en la corriente. La primera banda aumenta su intensidad y se desplaza hacia número de ondas mayores, alcanzando el valor de 2110 cm⁻¹. De forma paralela, la banda asignada a Au^{δ-}-CO, disminuye su intensidad con el tiempo y se desplaza hacia valores de 2053 cm⁻¹. Este comportamiento se relaciona con el poder oxidante del oxígeno, que en presencia de CO es capaz de producir la transformación Au^{δ-}→Au⁰, (2103→2110 cm⁻¹). La aparición de la banda a 2052 cm⁻¹, sólo se podría asignar a especies carbonílicas puente, CO-Au-CO, más estables a la oxidación de oxígeno a estas temperaturas, y que después de la reacción persisten en la superficie. La formación de CO₂ indica que durante este proceso, se da la reacción entre el CO adsorbido en el Au y el oxígeno introducido, el que probablemente se coadsorba en sitios adyacentes de la partícula de Au, como confirmaría el desplazamiento Au^{δ-}→Au⁰ ya mencionado.
2. Durante la reacción se observa la formación de bicarbonatos, lo que ya ocurría en la saturación de CO (**Figuras 5.22 y 5.23**). Cuando se retira el CO de la corriente y sólo se mantiene el O₂ (**Figura 7.3**), se observa la desaparición de las bandas a 2103 y 2053 cm⁻¹, la

8. Discusión global de los resultados

de CO₂ y eliminación de parte de los bicarbonatos que se habían formado. Todo ello indica que se ha consumido todo el CO presente.

3. El experimento H-NOPROX medido a 25 °C en AZ5DPN (**Figura 7.9**), muestra espectros DRIFTS parecidos a los de AA5DPN. Se observa la misma evolución de las bandas carbonílicas y formación de bicarbonatos, aunque parece que se da formación de mayor cantidad de carbonatos que en el caso de AA5DPN.
4. Las reacciones NOPROX medidas en los catalizadores preoxidados (O-NOPROX, **Figuras 7.6 y 7.9**), muestran resultados similares en ambas muestras y parecidos a los H-NOPROX, que se acaban de comentar. El oxígeno presente inicialmente en el catalizador forma enlaces muy fuertes. Sólo parte de ellos van a reaccionar con CO y lo harán al inicio del experimento.

En conclusión, los resultados obtenidos por DRIFTS a 25 °C no muestran diferencias de importancia entre los catalizadores. En ambos casos, hay reacción CO+O₂ a esta temperatura, lo cual se corresponde con lo observado en los experimentos catalíticos, en los que existía alrededor de un 10% de conversión de CO a las temperaturas más bajas. Sin embargo, no se explican las diferencias encontradas en los valores de T_{100} entre ambas series de catalizadores.

Hay que mirar, por tanto, la otra gran diferencia encontrada entre los catalizadores de ambas series: el comportamiento en la adsorción de oxígeno a partir de 100 °C. En AZ5DPN se describió la existencia de un segundo proceso que aparecía cuando empezaba a quedar presión de oxígeno en la fase gaseosa. Los resultados a 200 °C, con estequiometrías O/Au^{sf} de 0,57 y 1,11 para las dos zonas existentes en la isoterma calorimétrica, llevaron a plantear la posibilidad de adsorción de oxígeno a dos átomos de Au para la primera zona, y de adsorción de oxígeno a un átomo de Au para la segunda. A la vista de la amplia heterogeneidad energética de la segunda zona, podríamos especular con que hay una fracción de oxígeno adsorbido con una fortaleza intermedia, activado para reaccionar con un enlace O-Au no tan fuerte como para bloquear la reacción. La existencia de esa segunda zona comienza a partir de 100 °C, valor que está muy cercano a la T_{100} de este catalizador. Sin embargo, en el catalizador AA5DPN no se observa esta segunda zona en las medidas de adsorción de oxígeno. El enlace O-Au formado es muy fuerte y con este catalizador hay que subir a temperaturas mucho más altas para alcanzar el 100% de conversión.

8.2.1.1. Mecanismos de reacción NOPROX

Para explicar todos estos resultados, es útil recurrir a los mecanismos que aparecen en la bibliografía para el proceso NOPROX.

A la vista de la actuación de los metales del grupo del Pt, se podría suponer que el Au sigue un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, donde el CO se adsorbe en el Au, que simplemente actuaría concentrándolo y el O₂ se disocia en sus átomos para reaccionar con el CO y dar CO₂ (Figura 8.4,

8. Discusión global de los resultados

reacción y que el agua adsorbida en el soporte facilitaría la transferencia de oxígeno a la interfase Au-soporte.

De los tres mecanismos propuestos, tanto el 2 como el 3 se encuentran asociados a soportes reducibles, por lo que en nuestro caso, con alúmina o zirconia, se ha de suponer que la opción más plausible es la 1.

Supuesto que la activación del oxígeno ocurre en la superficie de la partícula de Au (con^{11,12} o sin disociación^{6,13,14}), ésta puede realizarse, en las partículas de Au metálico^{6,10,15,16} o en un ensamblado formado por especies Au^{δ+} y Au⁰. En este último caso se propone la existencia de especies Au⁺-OH cercanas a Au⁰^{11,12,17}

De todas formas, el mecanismo 1 puede platearse de una forma más complicada, con algo de intervención del soporte. Bond y Thompson¹⁷ proponen que la reacción de oxidación de CO se debe la existencia de dos centros activos en la reacción, especies de Au en estado metálico e iones Au³⁺. El CO adsorbido en el Au⁰ es atacado por un grupo OH procedente del soporte o de la periferia del ión Au³⁺, formándose un grupo carboxilato enlazado a este último, que finalmente es atacado por un ión O₂⁻ que oxida a los dos carboxilatos. Posteriormente, Kung y colaboradores^{11,18} aportan mayor información a este modelo; proponen la formación de un hidroxicarbonilo que se oxida a bicarbonato para descomponerse finalmente en Au⁺-CO y CO₂. El agua reacciona con los carbonatos dando lugar a grupos hidroxilo y bicarbonatos activos, regenerándose el catalizador.

Otro mecanismo alternativo a este modelo es el propuesto por Daté,¹⁹ en base a los efectos promotores del agua en la reacción de oxidación de CO. El O₂ adsorbido reacciona con el agua adsorbida en la periferia de la partícula metálica para formar dos grupos hidroxilo que reaccionan con el CO adsorbido para formar CO₂ vía carboxilato. La desactivación se produce por la formación de carbonatos. La reacción de estas especies con agua produce un bicarbonato que se descompone directamente en CO₂ y OH, igual que el mecanismo propuesto por Kung y colaboradores.

Los resultados de microcalorimetría de adsorción de oxígeno en AA5DPN y AZ5DPN, descritos a lo largo de la Memoria, ponen de manifiesto la naturaleza activada del proceso, con energías de adsorción elevadas, características de un proceso de adsorción disociativa. Tras el pretratamiento reductor aplicado a los catalizadores, las especies de Au se encuentran en estado metálico. A temperatura ambiente, la cantidad de oxígeno adsorbido es muy pequeña, en relación al número de partículas de Au existentes en los catalizadores. Esta pequeña adsorción coincide con la pequeña conversión observada a bajas temperaturas en la reacción NOPROX para todos los catalizadores. Por otro lado, la presencia de bandas asimétricas en la región carbonílica, observada en los espectros DRIFTS durante la reacción (**Figuras 7.3.c, 7.6.c, 7.8.c y 7.9.c**), y en los FTIR cuando se introducen los dos reactantes a la vez (**Figuras 5.27.c, 5.33.b.e, 6.32**), indican que el oxígeno se adsorbe en las partículas de Au, en zonas vecinas a donde se encuentra adsorbido también el CO. La reacción entre

8. Discusión global de los resultados

predominante a temperaturas bajas, a pesar de la abundancia de H_2 en la corriente de reacción. El consumo de oxígeno es casi completo en todo el intervalo de temperatura (30-350 °C). A medida que aumenta la temperatura, disminuye la cantidad de CO convertida. En estas condiciones, el consumo de O_2 procede de la oxidación de H_2 . Tanto en la serie AADPN como en AZDPN, las selectividades de oxígeno a la formación de CO_2 no superan el 50%.

Tabla 8.4. Características de los catalizadores y resultados catalíticos en el proceso PROX

Catalizador	Au %	d_{pv} nm	Au^{sf} $\mu mol g^{-1}$	T_{max} °C	$X_{CO,max}$ %
AA1DPN	0,5	---	---	69	83
AA3DPN	1,2	3,3	13,4	51	88
AA5DPN	2,6	3,5	29,8	51	95
AA1DPU	1,0	>4,5	---	152	27
AA3I	2,6	>5,0	---	---	---
AZ1DPN	0,8	---	---	67	92
AZ3DPN	2,5	3,2	56,5	56	87
AZ5DPN	3,9	3,3	23,5	73	81

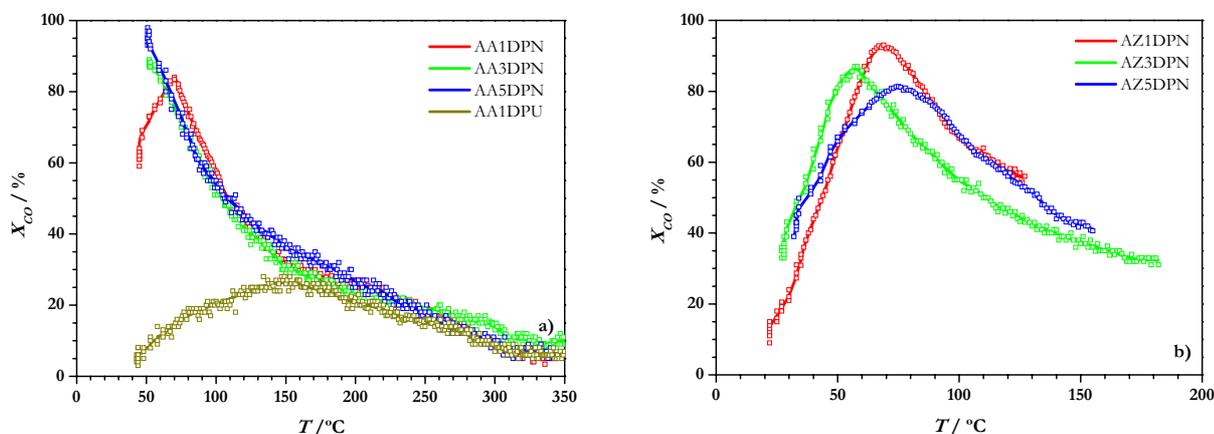


Figura 8.6. Conversión de CO en reacción PROX: a) AA5DPN y b) AZ5DPN

Se han encontrado dos diferencias generales en el comportamiento de las dos familias de catalizadores:

- La incorporación de H_2 al flujo reactante reduce, en ambos casos, la temperatura de máxima conversión, aunque esa disminución es mucho más drástica en el caso de la serie de catalizadores AADPN que en AZDPN. Para una conversión del 95% en AA5DPN, se pasa de 237 a 51 °C, mientras que en AZ5DPN, para una conversión del 81%, se pasa de 91 a 73 °C, en NOPROX y PROX, respectivamente. Estas diferencias sugieren, que el hidrógeno ha de

intervenir de alguna manera en la reacción, originando especies de oxígeno que son activas a muy baja temperatura, con lo que mejoran la actividad, con respecto a la observada en NOPROX. Parece que el hidrógeno, además, aproxima notablemente la actividad en ambos tipos de catalizadores, aunque son más activos los catalizadores AADPN.

- La conversión de CO es casi del 100% en las muestras AA3DPN y AA5DPN a la temperatura más baja del experimento, 52 °C. AA1DPN tiene una conversión menor a esa temperatura; al aumentar la temperatura crece hasta un máximo de algo más del 83% a 69 °C. La muestra AA1DPU tiene un comportamiento claramente peor. Por comparación a AADPN, los catalizadores de la serie AZ5DPN, presentan menor conversión del CO a 52 °C; la conversión máxima alcanzada por ellos es de 92, 87 y 81% a temperaturas más altas, 67, 56 y 73 °C para AZ1, AZ3 y AZ5DPN, respectivamente.

Para explicar el comportamiento catalítico observado en PROX, tan distinto del NOPROX, hay que pensar en un mecanismo diferente para la reacción. Como se sugiere en detalle más adelante, el propio hidrógeno ha de intervenir en la reacción, bien por formación de compuestos intermedios de reacción, bien modificando el soporte en el entorno de la partícula de Au. Probablemente, ambos hechos ocurren. De esta manera, el hidrógeno aunque compite con el CO por el O₂, provoca además la existencia de otro camino de actuación de la reacción CO+O₂ que hace que ésta ocurra a temperaturas muy bajas, con una conversión de CO cercana al 100%, como en el caso del catalizador AA5DPN.

Como se ha visto para el proceso NOPROX, también en el PROX existe una relación entre actuación catalítica y tamaño de partícula (Tabla 8.4). En particular, la muestra AA1DPU tiene un porcentaje bajo de partículas pequeñas, en comparación con las otras muestras, y su actuación catalítica es peor. Aún así, produce la reacción CO+O₂ a temperaturas bajas, señal de la existencia de ese otro mecanismo de reacción. En cualquier caso, también es de aplicación el razonamiento realizado más arriba. El tamaño de partícula de las muestras AADPN y AZDPN es similar, y sin embargo, su comportamiento catalítico es diferente entre sí. Es de esperar, que el mecanismo de reacción que se suponga, implique de alguna manera diferencias de características de cada catalizador, según el soporte y probablemente con la diferente interacción con el hidrógeno.

Los espectros DRIFTS, medidos en función del tiempo para la reacción PROX a 25 °C en AA5DPN, parece que son independientes del tipo de pretratamiento empleado; H-PROX y O-PROX coinciden. Presentan diferencias con respecto a los de NOPROX, lo que sugiere un cambio de mecanismo, como se ha indicado líneas más arriba. A continuación se resumen las principales diferencias encontradas entre ambos procesos:

8. Discusión global de los resultados

- En la región carbonílica (**Figuras 7.17**), sólo aparece una banda, asimétrica y poco intensa, situada a 2107 cm^{-1} . No aparecen las bandas a 2070 y 2053 cm^{-1} , asignadas a $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ y Au-CO-Au , respectivamente, que están asociadas al potencial reductor del CO (**Figuras 5.22 y 5.23**). La presencia de H_2 debe estar produciendo especies intermedias que evitan, en parte, el poder reductor del CO, probablemente por la competencia existente entre estos dos reactantes por los mismos centros superficiales, visto tanto por microcalorimetría (**Figuras 5.24 y 6.21**) como por FTIR (**Figuras 5.31, 6.25**).
- La banda ancha, centrada a unos 3500 cm^{-1} , y la banda a 1647 cm^{-1} aumentan de forma continua, en correspondencia con el agua que se está formando. En AA5DPN (**Figura 7.19**), apenas se observan especies bicarbonato, mientras que parece que aumentan un poco las especies carbonato, lo que es más evidente en AZ5DPN (**Figura 7.28**); probablemente se debe a la formación de mayor cantidad de CO_2 en PROX, con respecto al proceso NOPROX.
- La presencia de CO_2 en fase gaseosa es mayor que en la reacción NOPROX. Este hecho, junto a que la banda a 2107 cm^{-1} alcanza un valor constante, menor que en NOPROX, indican que se produce más CO_2 en situación estacionaria, como para mantener una menor presión parcial de CO (menor concentración $\text{Au}^0\text{-CO}$) y una concentración más elevada de CO_2 en fase gaseosa.
- En el caso del catalizador AZ5DPN, los espectros DRIFTS en reacción PROX son similares a los de AA5DPN. La banda de $\text{Au}^0\text{-CO}$ aparece a $2116\text{-}2111\text{ cm}^{-1}$ (**Figura 7.26**), a frecuencias algo mayores que en AA5DPN. Podría interpretarse como una mayor interacción Au-O, aunque está lejos de producir especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$, ya que no se observan estas bandas en los espectros. De todas formas, hay que tener en cuenta que durante la reacción PROX, la presión parcial de CO es pequeña y las especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$ son débiles, con lo que podría ser insuficiente para producir una banda apreciable, si llegaran a existir especies $\text{Au}^{\delta+}$ en la superficie.

Los experimentos DRIFTS de la reacción PROX a temperaturas crecientes en ambos catalizadores, ponen de manifiesto, la dependencia de los procesos con la temperatura.

- La banda a 2107 cm^{-1} disminuye su intensidad a medida que aumenta la temperatura, desapareciendo a 100 y a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en AA5DPN y AZ5DPN, respectivamente (**Figuras 7.21.b y 7.30.b**). Este hecho se correlaciona con la disminución de la producción de CO_2 . Las especies $\text{Au}^0\text{-CO}$ (banda a 2107 cm^{-1}) son débiles. A medida que aumenta la temperatura, el proceso de adsorción de CO en el Au se desplaza al de desorción. El hecho de que esta banda aparezca a temperaturas mayores en AZ5DPN, está indicando, que la fortaleza Au-CO es mayor en este caso.
- La banda situada a $2032\text{-}2028\text{ cm}^{-1}$, que aparece a $200\text{ }^\circ\text{C}$, más intensa en el caso de AZ5DPN que AA5DPN, se asigna a especies carbonílicas puente, mucho más energéticas. Estas especies

podieran estar relacionadas con una forma de activación del CO que intervendría como en la reacción NOPROX, a temperaturas muy altas.

- Al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de CO₂ en fase gaseosa, lo que está de acuerdo con el hecho de que la conversión de CO es menor.
- La banda ancha a 3500 cm⁻¹ y la banda a 1657 cm⁻¹ disminuyen al aumentar la temperatura (**Figuras 7.21.a y 7.30.a**). Eso indica que hay menos agua adsorbida en la superficie. Sin embargo, no se trata de que se esté produciendo menos agua al aumentar la temperatura, puesto que los resultados catalíticos indican lo contrario. Se debe al efecto de la temperatura en el equilibrio de adsorción, que se desplaza hacia la desorción.
- En ambos catalizadores, los bicarbonatos formados durante el proceso PROX se eliminan a medida que aumenta la temperatura, tanto por efecto de esta misma, como por la presencia de H₂O, capaz de descomponerlos. En AZ5DPN, además, se observa a 200 °C el crecimiento de las bandas a 1575 y 1355 cm⁻¹ junto con la aparición de la banda a 2867 cm⁻¹, asignadas a la formación de formiatos. Estos también se observaron en los espectros FTIR adquiridos después del pretratamiento en hidrógeno a 200 °C, tanto en ZrO₂ como en AZ5DPN (**Figuras 6.23 y 6.24**).

Otras cuestiones a destacar son las siguientes:

- El aumento de la proporción de O₂ en el flujo gaseoso, de $\lambda = 2$ a 4, en AA1DPN produce, como es lógico, un aumento de la conversión de CO, del 83 al 95%, a costa de aumentar la conversión de H₂, lo que supone una pérdida de selectividad del oxígeno a la formación de CO₂, del 49 al 31%, a las temperatura del máximo de conversión de CO. Las pruebas realizadas en AZ5DPN a 70 °C, con diferentes λ , conducen a resultados similares: aumenta la conversión de CO desde un 80 a un 90%, pero la selectividad del O₂ a CO₂ disminuye del 45 al 42%. Por lo tanto, el aumento de la cantidad de O₂ en el flujo gaseoso, no es adecuado para mejorar la actividad catalítica de estos catalizadores.
- El estudio del comportamiento catalítico en AA5DPN en presencia de agua y CO₂ en la mezcla de reacción, lo que se podría considerar como el proceso en condiciones similares a las reales, indica que la presencia de estos reactantes afecta poco a los rendimientos; aunque disminuye algo la conversión de CO. Es interesante destacar la estabilidad del catalizador (conversión de CO y selectividad a CO₂) en estas condiciones experimentales, si bien el tiempo de reacción, 275 min, no fue muy elevado.

8.2.2.1. Mecanismos de reacción PROX

La interpretación de la reacción PROX, a partir de nuestros resultados experimentales se ha de apoyar en un mecanismo plausible que explique el efecto promotor del hidrógeno. Las interacciones de los reactantes con los catalizadores son básicas e imprescindibles, pero en este caso vienen condicionadas por la intervención decisiva del hidrógeno en los compuestos intermedios que se produzcan.

En la mayoría de los trabajos publicados referentes al mecanismo de reacción PROX se muestra que el hidrógeno posee un efecto promotor en la oxidación de CO. Dependiendo de las condiciones experimentales, disminuye la temperatura a la que se alcanza la conversión más alta de CO (mayor velocidad de reacción porque hay un mecanismo con menor energía de activación) y, además, previene la desactivación del catalizador. La disminución de la temperatura de máxima conversión de CO ha sido muy estudiada en catalizadores que son poco activos en la oxidación de CO en ausencia de hidrógeno, como Au/Al₂O₃,²⁰⁻²³ donde se observa que la presencia de H₂ les hace ser más activos que, incluso, catalizadores que son muy activos en ausencia de hidrógeno, como Au/TiO₂.

En general, los mecanismos propuestos, se encuentran relacionados con los de la oxidación de hidrógeno. Se piensa que el hidrógeno es el responsable de crear especies oxidantes muy reactivas que actúan como oxígeno activado para reaccionar con CO adsorbido.²⁴⁻²⁶ Estudios cinéticos realizados en Au/Al₂O₃, sugieren que la mejora observada en la velocidad de oxidación de CO cuando el hidrógeno se encuentra presente, se debe a la formación de unos intermedios hidroperóxidos, que reaccionan selectivamente con CO.²¹ La introducción de agua en la mezcla CO+O₂, en catalizadores de Au/Fe₂O₃, forma compuestos intermedios que se descomponen a CO₂ y H₂O.²⁷

Medidas cinéticas, calorimétricas y cálculos teóricos realizados en la interacción H₂+O₂ para dar lugar a agua en catalizadores de Au/SiO₂, sostienen la formación de dos intermedios: OOH y H₂O₂, cuya estabilidad depende del tamaño de partícula de Au y de la temperatura.²⁶ Las especies intermedias OOH se han observado por difracción inelástica de neutrones en Au/TiO₂ y mediante la combinación de espectroscopía UV-vis/rayos X en la reacción de epoxidación con H₂ y O₂ en catalizadores de Au-Ba/Ti-SiO₂.²⁸ Siguiendo esta premisa, Piccolo y col.^{26,29} sugieren que la formación de CO₂ en la reacción PROX se produce mediante la interacción del CO adsorbido en Au y las especies OOH adsorbidas en la periferia de la partícula, para dar lugar a bicarbonatos que se descomponen finalmente a CO₂ y a grupos OH. En los espectros DRIFTS adquiridos durante la reacción, observan una banda ancha situada a 3250 cm⁻¹ que asignan a grupos OH/ OOH adsorbidos en la periferia de la partícula de Au.

Rossignol y col.²² estudian el comportamiento catalítico de las reacciones de oxidación de CO, oxidación de H₂ y reacción PROX empleando catalizadores de Au (soportados en γ -Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂). Proponen el siguiente mecanismo en la reacción PROX: 1) las partículas de Au disocian a la

molécula de hidrógeno, 2) los átomos de hidrógeno reaccionan directamente con el O_2 en fase gaseosa dando lugar a especies HOO o H_xO_y , y 3) estas especies reaccionan con el CO adsorbido en partículas de Au próximas, para dar lugar a CO_2 .

Tras estas opciones que se acaban de plantear y los resultados obtenidos en nuestros catalizadores, se debe de pensar que la clave para proponer un posible mecanismo de reacción PROX reside fundamentalmente en la interacción del hidrógeno con el catalizador, para la posterior interacción de la especie H-Au con O_2 . Los resultados microcalorimétricos de adsorción de hidrógeno, en función de la temperatura, sugieren un cambio de proceso, debido a que en determinadas circunstancias, el soporte va a ejercer un papel en la interacción. Pese a que los calores de adsorción H-Au no son demasiado elevados, se observa que existe una parte de ese hidrógeno que se encuentra adsorbido de forma irreversible. Los resultados de intercambio H/D demuestran la disociación del H_2 en el Au en ambos catalizadores, junto al fenómeno “spillover”, que a 25 °C se ve más favorecido en AZ5DPN que en AA5DPN. La interacción entre $H^{ads}-O_2(g)$ y $O^{ads}-H_2(g)$ produce calores más elevados que en el caso de la adsorción de oxígeno e hidrógeno en las muestras “limpias”. La interacción $H^{ads}-CO(g)$, supone una disminución de la cantidad adsorbida de CO, por la competencia que existe entre H y CO por los mismos centros, pero no se observa reacción entre ellos. La interacción de los tres reactantes (**Figura 5.30**), en el caso de AA5DPN a 25 °C, ofrece calores iniciales más elevados que los correspondientes a las interacciones $H^{ads}-O_2$ y $CO^{ads}-O_2$, por lo que se podría especular con que esa zona corresponde a la reacción $H^{ads}-O_2$, producida en la interfase de la partícula, cuyas especies formadas, HOO o H_2O , podrían reaccionar con el CO adsorbido en sitios adyacentes, dando lugar a HCO_3^- que pasaría al soporte, dejando a la partícula de Au libre. Una vez que todo el hidrógeno y el oxígeno se han consumido, el proceso que se produce es el de adsorción de oxígeno, similar al observado en el catalizador “limpio”.

Puesto que la adsorción de hidrógeno y oxígeno es disociativa, dependientes ambas del tamaño de partícula del Au, y teniendo en cuenta los calores de adsorción medidos para cada proceso y la actividad catalítica, se puede especular con la idea de que cuando se encuentran los tres reactantes a la vez, dado que la adsorción de oxígeno es un proceso activado (mayor barrera energética que la del H_2), a temperaturas más bajas, la adsorción de hidrógeno y de CO se produce antes. El hidrógeno se disocia en el Au y es capaz de activar a la molécula de oxígeno (O_2) formando un intermedio HOO* muy reactivo, que cuando se encuentra próximo a centros donde se encuentra el CO débilmente adsorbido, reacciona con él dando lugar a especies bicarbonato que se descomponen a CO_2 y grupos OH (el aumento de la banda a números de onda menores de 3500 cm^{-1} en los espectros DRIFTS de la reacción, podría estar asociada al aumento de los grupos OH por descomposición del bicarbonato) (Figura 8.7). A estas temperaturas también se produce la formación de agua. Se debe pensar, por tanto, que la especie HOO* pudiera reaccionar con el CO adsorbido, así como hidrogenarse para formar agua.

8. Discusión global de los resultados

A temperaturas mayores, aunque se favorece la adsorción activada del oxígeno, el equilibrio de adsorción de CO en el Au se desplaza hacia la desorción, por lo que se favorece la formación de H₂O.

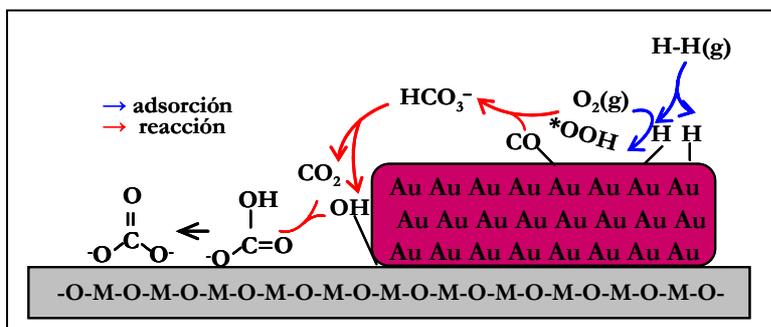


Figura 8.7. Esquema del mecanismo propuesto para la reacción PROX a temperatura ambiente

8.3. Bibliografia

1. Kubaschewski, O.; von Godbeck, O. "The thermochemistry of gold". *Gold Bulletin* **8**, 80-85. 1975.
2. Bollinger, M. A.; Vannice, M. A. "A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO₂ catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* **8**, 417-443 (1996).
3. Kozlov, A. I.; Kozlova, A. P. Liu, H.; Iwasawa, Y. "A new approach to active supported Au catalysts". *Applied Catalysis A: General* **182**, 9-28 (1999).
4. Tripathi, A. K.; Ramble, V. S.; Gupta, N. M. "Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO + O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts". *Journal of Catalysis* **187**, 332-342 (1999).
5. Liu, H.; Kozlov, A. I.; Kozlova, A. P.; Shido, T.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. "Active Oxygen Species and Mechanism for Low-Temperature CO Oxidation Reaction on a TiO₂-Supported Au Catalyst Prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and As-Precipitated Titanium Hydroxide". *Journal of Catalysis* **185**, 252-264 (1999).
6. Schubert, M.M.; Hackenberg, S.; Van Veen, A.C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, R.J. "CO oxidation over supported gold catalysts -"Inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction". *Journal of Catalysis* **197**, 113-122 (2001).
7. Okumura, M.; Coronado, J. M.; Soria, J.; Haruta, M.; Conesa, J. C. "EPR Study of CO and O₂ Interaction with Supported Au Catalysts". *Journal of Catalysis* **203**, 168-174 (2001).
8. Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Becker, O. S.; Fabrizioli, P.; Baiker, A. "Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation". *Journal of Catalysis* **186**, 458-469 (1999).
9. Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Tsubota, S.; Haruta, M. "FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over gold supported on ZnO and TiO₂". *Journal of Physical Chemistry* **100**, 3625-3631 (1996).
10. Haruta, M. Daté, M. "Advances in the catalysis of Au nanoparticles". *Applied Catalysis A: General* **222**, 427-437 (2001).
11. Costello, C. K.; Kung, M. C.; Oh, H. S.; Wang, Y.; Kung, H. H. "Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃". *Applied Catalysis A: General* **232**, 159-168 (2002).
12. Costello, C.K.; Yang, J.H.; Law, H.Y.; Kung, M.C.; Kung, H.H.; Wang, Y.; Marks, L.D.; Lin, J.N. "On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/ γ -Al₂O₃". *Applied Catalysis A: General* **243**, 15-24 (2003).
13. Liu, Z. P.; Hu, P.; Alavi, A. "Catalytic role of gold in gold-based catalysts: A density functional theory study on the CO oxidation on gold". *Journal of the American Chemical Society* **124**, 14770-14779 (2002).
14. Lopez, N.; Norskov, J. K. "Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study". *Journal of the American Chemical Society* **124**, 11262-11263 (2002).

8. Discusión final de los resultados

15. **Arrii, S.; Morfin, F.; Renouprez, A. J.; Rousset, J. L.** "Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution". *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1199-1205 (2004).
16. **Grisel, R. J. H.; Nieuwenhuys, B. E.** "Comparative study of the oxidation of CO and CH₄ over Au/MO_x/Al₂O₃ catalysts". *Catalysis Today* **64**, 69-81 (2001).
17. **Bond, G. C.; Thompson, D. T.** "Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide". *Gold Bulletin* **33**, 41-50 (2000).
18. **Kung, M. C.; Davis, R. J.; Kung, H. H.** "Understanding Au-Catalyzed Low-Temperature CO Oxidation". *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 11767-11775 (2007).
19. **Date, M.; Okumura, M.; Tsubota, S.; Haruta, M.** "Vital role of moisture in the catalytic activity of supported gold nanoparticles". *Angewandte Chemie - International Edition* **43**, 2129 (2004).
20. **Quinet, E.; Morfin, F.; Diehl, F.; Avenier, P.; Caps, V.; Rousset, J.L.** "Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles". *Applied Catalysis B: Environmental* **80**, 195-201 (2008).
21. **Quinet, E.; Piccolo, L.; Daly, H.; Meunier, F.C.; Morfin, F.; Valcarcel, A.; Diehl, F.; Avenier, P.; Caps, V.; Rousset, J.L.** "H₂-induced promotion of CO oxidation over unsupported gold". *Catalysis Today* **138**, 43-49 (2008).
22. **Rossignol, C.; Arrii, S.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Caps, V.; Rousset, J.L.** "Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂". *Journal of Catalysis* **230**, 476-483 (2005).
23. **Schumacher, B.; Denkwitz, Y.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R. J.** "Kinetics, mechanism, and the influence of H₂ on the CO oxidation reaction on a Au/TiO₂ catalyst". *Journal of Catalysis* **224**, 449-462 (2004).
24. **Hayashi, T.; Tanaka, K.; Haruta, M.** "Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen". *Journal of Catalysis* **178**, 566-575 (1998).
25. **Okumura, M.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K.; Akita, T.; Tsubota, S.; Haruta, M.** "Direct Production of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ over Highly Dispersed Au catalysts". *Chemistry Letters* **32**, 822-823 (2003).
26. **Barton, D. G.; Podkolzin, S. G.** "Kinetic study of a direct water synthesis over silica-supported gold nanoparticles". *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2262-2274 (2005).
27. **Daniells, S. T.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.** "The effect of high-temperature pre-treatment and water on the low temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts". *Catalysis Letters* **100**, 39-47 (2005).
28. **Bravo-Suarez, J. J.; Bando, K.K.; Lu, J.; Haruta, M.; Fujitani, T.; Oyama, T.** "Transient Technique for Identification of True Reaction Intermediates: Hydroperoxide Species in Propylene Epoxidation on Gold/Titanosilicate Catalysts by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy". *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 1115-1123 (2008).

29. **Piccolo, L.; Daly, H.; Valcarcel, A.; Meunier, F. C.** “Promotional effect of H₂ on CO oxidation over Au/TiO₂ studied by operando infrared spectroscopy”. *Applied Catalysis B: Environmental* **86**, 190-195 (2009).

9. Conclusiones

En el presente trabajo se ha investigado, mediante microcalorimetría de adsorción, volumetría de adsorción y espectroscopía IR (FTIR y DRIFTS) de moléculas sonda (H_2 , O_2 y CO), las propiedades quimisorbtivas del Au cuando se encuentra soportado en tres tipos de soporte: óxidos mixtos de Ce-Zr, $\gamma-Al_2O_3$ y ZrO_2 . Los catalizadores se han preparado por dos procedimientos: deposición-precipitación e impregnación a humedad incipiente.

Se ha medido la actividad catalítica de las series de catalizadores AADP, AZDPN y AAI en la reacción de oxidación de CO , tanto en ausencia como en presencia de H_2 , y se ha estudiado las especies involucradas en las reacciones mediante espectroscopía DRIFTS.

De los resultados obtenidos y del análisis de los mismos se llegó a las siguientes conclusiones:

1) La adsorción de las tres moléculas sonda, H_2 , O_2 y CO , empleadas en el estudio sólo se produce cuando el Au se encuentra soportado como partículas de muy pequeño tamaño. Los resultados volumétricos, microcalorimétricos, los difractogramas de rayos X y los tamaños de partícula determinados por TEM y STEM sugiere un tamaño menor de 5 nm. Por encima de ese tamaño, las partículas de Au no quimisorben a las moléculas sonda, como se observa en los estudios llevados a cabo con el catalizador AA3I.

2) La elevada quimisorción de oxígeno en los catalizadores de Au soportado sobre óxidos mixtos de Ce-Zr procede de los soportes, lo que hace imposible la determinación de las propiedades adsorbtivas de las partículas de Au mediante volumetría y calorimetría.

El pretratamiento inicial llevado a cabo en hidrógeno a 450 °C en los primeros catalizadores de Au/ ZrO_2 (UPV-EHU), supone la pérdida de capacidad de adsorción de oxígeno por sinterización del Au. Se eligió una temperatura de 200 °C que “limpia” la superficie del Au y no modifica sus propiedades de adsorción.

Adsorción de hidrógeno

3) La adsorción de hidrógeno en AA5DPN y AZ5DPN y el estudio del intercambio H/D a 25 °C seguido por FTIR muestra que la adsorción de hidrógeno en ambos catalizadores es un proceso disociativo. La cantidad de hidrógeno adsorbida en el Au es pequeña y existe una pequeña parte que se encuentra adsorbida irreversiblemente. Se obtiene estequiometrías $H/Au^{sf}=0,21$ y $0,16$ para AA5DPN y AZ5DPN, respectivamente.

Adsorción de oxígeno

4) La adsorción de oxígeno es un proceso activado, ya que a mayor temperatura, mayor es la cantidad adsorbida, y disociativo; los calores altos de adsorción descartan la posibilidad de adsorción molecular. Las especies O-Au formadas son muy estables: resisten desgasificación a 200 °C.

5) La adsorción de oxígeno a 25 °C es similar en AA5DPN y AZ5DPN. A 200 °C existe una diferencia de comportamiento en AZ5DPN que se asocia a un cambio en la interacción O-Au. Se calculan dos estequiometrías: $O/Au^{sf}=0,57$ y 1,11, adscritas a especies Au-O-Au y O-Au, respectivamente. Esas especies presentan una amplia energética de adsorción; las de fortaleza intermedia son posiblemente responsables de la mayor actividad observada en la reacción de oxidación de CO en ausencia de hidrógeno (NOPROX) en la familia de catalizadores AZDPN.

6) La gran fortaleza de las especies O-Au queda confirmada por los experimentos de valoración con hidrógeno del oxígeno preadsorbido a diferentes temperaturas. A medida que aumenta la temperatura se observa que la valoración es incompleta. Esas especies no valoradas son más energéticas y pudieran ser menos activas o inactivas en la reacción de oxidación de CO.

7) La interacción entre el hidrógeno preadsorbido en el Au y el oxígeno introducido produce calores más elevados que los obtenidos en los catalizadores “limpios”. La posterior valoración del oxígeno remanente, tras la valoración del hidrógeno preadsorbido consume cantidades iguales que tras adsorción de oxígeno en muestra “limpia”. Eso indica que la interacción $H^{ads}-O$ forma H_2O , observado en las medidas catalíticas y en los espectros DRIFTS de la reacción de oxidación de CO en presencia de H_2 (PROX).

Adsorción de monóxido de carbono

8) Los calores de adsorción de CO a 25 °C medidos en los catalizadores pretratados en H_2 a 200 °C, son bajos; caracterizan una interacción CO-Au débil, dependiente de la presión. Las especies CO-Au se eliminan fácilmente por desgasificación a temperatura ambiente, lo que sugiere que el Au actúa como concentrador de CO para dar lugar a CO_2 . También se forman bicarbonatos y carbonatos en el soporte, más difíciles de eliminar a bajas temperaturas.

9) La adsorción de CO a 25 °C describe la existencia de especies de Au en diferente estado de oxidación. La especie predominante es Au^0 , aunque también se observan especies $Au^{\delta-}$ formadas por el efecto reductor del CO y especies $Au^{\delta+}$ cuando se encuentra preadsorbido oxígeno y CO en sitios adyacentes de la partícula de Au.

10) La disminución de la cantidad adsorbida de CO en los catalizadores con hidrógeno preadsorbido, con respecto a la cantidad adsorbida en los catalizadores “limpios”, indica la competencia entre ambas moléculas sonda, lo que se deduce también de los espectros FTIR.

Reacción de CO en ausencia y presencia de H₂

11) La reacción de oxidación de CO en ausencia de H₂ (NOPROX) muestra mayor actividad en los catalizadores de la familia AZDPN. Existe una relación entre actividad (menor temperatura a la que se alcanza la máxima conversión de CO) y menor tamaño de partícula de Au, pero no es condición suficiente para explicar la diferencia de actividad observada en NOPROX entre los catalizadores AZDPN y AADPN.

12) El mecanismo de reacción propuesto para la reacción NOPROX se basa en la adsorción disociativa de oxígeno en átomos de Au⁰, que reaccionan con el CO preadsorbido en átomos de Au de baja coordinación, situados próximos a los primeros. La baja actividad observada en los catalizadores a bajas temperaturas se asocia al hecho de que la adsorción de oxígeno es un proceso activado y que es necesario activar a mayores temperaturas las especies O-Au formadas. La existencia de especies O-Au de energía intermedia en los catalizadores de la familia AZDPN hace disminuir la temperatura de reacción.

13) La presencia de H₂ en la oxidación de CO produce una gran disminución de la temperatura a la que se alcanza la máxima conversión de CO en ambas familias de catalizadores. Eso indica claramente que la oxidación de CO transcurre por un mecanismo diferente del seguido cuando no hay hidrógeno presente. Este mecanismo se basa en la formación de especies intermedias H-O más reactivas, como HOO*, por reacción directa entre el hidrógeno adsorbido en el Au y el O₂ proveniente de la fase gaseosa. Al aumentar la temperatura, la selectividad del oxígeno a la formación de agua aumenta con lo que la producción de CO₂ disminuye.

10. Apéndices

Apéndice 1: Acrónimos

BET: Área superficial específica-Método de Brunauer-Emmet-Teller

DPN: Deposition-Precipitation (Método de preparación Deposición-Precipitación)

DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Espectroscopía IR por transformada de Fourier de reflectancia difusa)

DTG: Differential Thermal Gravimetry (Gravimetría térmica diferencial)

IEA: International Energy Agency (Agencia Internacional de la Energía)

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía IR por transformada de Fourier)

HAADF: High Angle Annular Dark Field (Anular de campo oscuro de alto ángulo)

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database (Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas)

ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente)

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Estándares de difracción de muestras policristalinas)

OSC: Oxygen Storage Capacity (Capacidad de almacenamiento de oxígeno)

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Pila de combustible con membrana de intercambio protónico)

PROX: Preferential Oxidation (Oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en H₂)

PSA: Pressure Swing Adsorption (Adsorción por cambio de presión)

STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido)

TCD: Thermal Conductivity Detector (Detector de conductividad Térmica)

TEM: Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)

TG: ThermoGravimetry (Análisis Termogravimétrico)

TOF: Turn Over Frequency

TPR: Temperatura Programmed Reduction (Reducción a temperatura programada)

WGS: Water Gas Shift (Reacción de desplazamiento del gas de agua)

XEDS: X-ray Energy Dispersion Spectroscopy (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X)

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)

XRD: X Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

Apéndice 2: Símbolos de las Magnitudes empleadas en la Memoria

n	: Cantidad de sustancia
n^{ads}	: Cantidad de sustancia adsorbida
n^{reads}	: Cantidad de sustancia reabsorbida
n^{irrev}	: Cantidad de sustancia irreversible
n^{val}	: Cantidad de sustancia empleada en valorar
n_1^{g}	: Cantidad de adsorbible en fase gas
p	: Presión de adsorbible
V	: Volumen de la fase gaseosa
R	: Constante universal de los gases perfectos (0,08206 atm l/mol K= 8.3145 J/mol K)
T	: Temperatura
B	: Segundo coeficiente del virial
Θ_1	: Flujo de calor molar transmitido por conducción térmica
Φ_1	: Flujo total de calor
E	: Diferencia de potencial generado por los termopares
k	: Constante del calorímetro
$Q^{\text{ads,int}}$: Calor integral
$Q_m^{\text{ads,int}}$: Calor integral molar
$q^{\text{ads,int}}$: Calor diferencial molar
q^{th}	: Calor isoterma
w	: Trabajo
$q^{\text{st,ads}}$: Calor diferencial molar isostérico de adsorción
U^{ads}	: Energía interna de la fase adsorbida
U^{g}	: Energía interna de la fase gas
V^{g}	: Volumen de la célula entre las termopilas
A	: Área de las termopilas
$E_{(\text{H-Au})}$: Energía de enlace H-Au
$E_{(\text{O-Au})}$: Energía de enlace O-Au
$D_{(\text{H-H})}$: Energía de disociación de la molécula de H ₂
$D_{(\text{O-O})}$: Energía de disociación de la molécula de O ₂
$\tilde{\nu}$: Número de ondas
λ	: Longitud de onda
d_m	: Diámetro medio de partícula

d_{ps} : Diámetro medio de partícula ponderado en superficie

d_{pv} : Diámetro medio de partícula ponderado en volumen

BE : Energía de ligadura

m/z : Relación carga masa

X_{CO} : Conversión de CO

$X_{CO,max}$: Conversión máxima de CO

X_{O_2} : Conversión de O_2

T_{50} : Temperatura a la que se alcanza el 50% de conversión de CO

T_{max} : Temperatura a la que se alcanza la máxima conversión de CO

T_{100} : Temperatura a la que se alcanza el 100% de conversión de CO

$GHSV$: Velocidad espacial (Gas Hourly Space Velocity)

λ : Parámetro de exceso de oxígeno

S_{CO} : Selectividad del catalizador a la formación de CO_2

Rendimiento: porcentaje de oxígeno en oxidar al CO

TOF: Turn over frequency

