

CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Zr POR XPS, TPR Y TEM

CHARACTERIZATION OF METALLIC NANOPARTICLES OVER Ce-Zr MIXED OXIDES BY XPS, TPR AND TEM

A.A. Zelaya ^a, I.A. Carbajal-Ramos ^{a,b}, A. Condó ^{a,b}, F. Gennari ^{a,b}, S. Bengió ^{b,*}

^a Instituto Balseiro – Universidad Nacional De Cuyo –
Av. Exequiel Bustillo 9500 – (8400) San Carlos de Bariloche – Río Negro – Argentina

^b Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET)
Av. Exequiel Bustillo 9500 – (8400) San Carlos de Bariloche – Río Negro – Argentina

Recibido: 20/11/2013; aceptado: 07/07/14

Se prepararon por co-precipitación soportes nanoestructurados de óxidos mixtos de $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ (CZ) y se depositaron por impregnación diferentes nanopartículas (NP) metálicas de Pd (2 %p/p), Ru (2 %p/p) y Ni (2 y 8 %p/p). Se analizó la interacción del metal con el soporte por fotoemisión de electrones con rayos X (XPS), reducción térmica programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM), mediciones de quimisorción de CO y difracción de rayos X (XRD). Las observaciones por TEM demostraron que el soporte es nanoestructurado, con tamaños de cristalita del orden de 6nm. La determinación de la dispersión metálica mediante quimisorción de CO indicó que las NP son nanométricas, con tamaños de 1.2nm (Pd) y 2.2nm (Ru). En el caso de Ru2/CZ en las mediciones de TPR se identificaron dos picos centrados en 50°C y 105°C, asignados a la reducción de partículas de RuO₂ bien dispersas y a RuO₂ de mayor tamaño, respectivamente, ambos superpuestos con la reducción del soporte. La reducción de Pd soportado sobre CZ presentó un pico bien definido a 5°C asociado a la reducción de PdO a Pd metálico junto con la reducción del soporte, sin formación del hidruro de paladio. Las mediciones de TPR para Ni/CZ presentaron dos zonas anchas de consumo de hidrógeno, una centrada en 225°C (reducción de CZ) y otra en 357°C (reducción de NiO), en concordancia con un mayor tamaño de las NP de Ni, estimado en 7 y 21nm por quimisorción de CO para Ni2/CZ y Ni8/CZ respectivamente. El tamaño de las NP de Ni pudo ser medido en Ni8/CZ por TEM, coincidiendo con el determinado por quimisorción de CO. Los picos de fotoemisión Zr3d y Ce3d provenientes del soporte mostraron mayoritariamente la presencia de estados de oxidación Zr⁴⁺ y Ce⁴⁺, respectivamente. En el pico Pd3d se identificó una componente mayoritaria que puede atribuirse al estado químico PdO₂ o PdO bien disperso; en el pico Ru3d se identificó una componente atribuida a RuO₂ y en el pico Ni2p se identificaron dos componentes, NiO y Ni₂O₃, prevaleciendo esta última en la muestra Ni2/CZ. El pico de Ru3d atribuido al compuesto RuO₂ presentó un corrimiento de energía de ligadura que puede atribuirse a efectos de tamaño de la NP, como *efectos de estado final*.

Palabras clave: ceria, circonia, óxidos mixtos, nanopartículas metálicas, catálisis.

Nanostructured $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ (CZ) mixed oxides were prepared by co-precipitation, and a further deposition of different metallic nanoparticles (NP) of Pd (2 %w), Ru (2 %w) and Ni (2 and 8 %w) was made by impregnation onto the supports. The metal/support interaction was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed reduction (TPR), transmission electron microscopy (TEM), CO-chemisorption and X-ray diffraction (XRD) measurements. TEM observations showed that the support is nanostructured, with crystallite sizes of about 6nm. The metallic dispersion was determined by CO-chemisorption and it was suggested that the NP are nanometric –sizes 1.2nm (Pd) and 2.2nm (Ru). As for Ru2/CZ, two peaks centered at 50°C and 105°C were identified in the TPR measurements and ascribed to the reduction of RuO₂ particles highly dispersed and to RuO₂ greater in size, respectively, both superimposed with support reduction. The reduction of Pd supported on CZ showed a well-defined peak at 5°C associated to the reduction of PdO to metallic Pd and the support reduction, without palladium hydride formation. TPR measurements for Ni/CZ showed two wide regions of hydrogen uptake, a first one centered at 225°C (CZ reduction) and another one at 357°C (NiO reduction), in agreement with a greater size of the Ni NP –estimated in 7 and 21 nm by CO-chemisorption for Ni2/CZ and Ni8/CZ respectively. The Ni NP size in the Ni8/CZ sample could be measured by TEM, and it coincided with the CO-chemisorption determinations. The photoemission peaks Zr3d and Ce3d coming from the support mostly showed the presence of Zr⁴⁺ and Ce⁴⁺ oxidation states, respectively. The Pd3d peak showed one major component ascribed to PdO₂ or PdO highly dispersed; the Ru3d peak was ascribed to RuO₂, and in the Ni2p peak, two components –NiO and Ni₂O₃– were identified, prevailing the Ni₂O₃ component in the Ni2/CZ sample. The Ru3d peak attributed to RuO₂ composite showed a binding energy shift that could be ascribed to NP size-effects, such as *final-state effects*.

Keywords: ceria, zirconia, mixed oxides, metallic nanoparticle, catalysis.

* silvina.bengio@cab.cnea.gov.ar

I. INTRODUCCIÓN

Los soportes catalíticos basados en CeO_2 representan uno de los componentes más avanzados en los actuales catalizadores de tres vías, que se emplean para el tratamiento de gases de combustión de los automóviles ⁽¹⁾. La principal razón por la cual el CeO_2 es empleado con éxito como soporte y como promotor, es la habilidad de almacenar y liberar oxígeno en/desde el volumen mediante el par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ durante los cambios de atmósfera reductora/oxidante ^(2,3). En particular, las soluciones sólidas tipo $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, recientemente han atraído la atención como prometedores soportes catalíticos para reacciones de purificación y producción de hidrógeno ^(4,5). El agregado de ZrO_2 favorece la movilidad de oxígeno en el volumen, aumenta el número de vacancias aniónicas en la superficie y mejora la estabilidad térmica del material resultante. En consecuencia, estas soluciones sólidas presentan óptimas propiedades redox y mayor estabilidad térmica que el CeO_2 puro ^(6,7). Dichas cualidades han sido propuestas como las razones por la cual catalizadores empleando estos soportes muestran una superior actividad catalítica respecto a catalizadores tradicionales ⁽⁸⁻¹⁰⁾. Además, estos soportes favorecen la dispersión de los metales nobles y evitan el sinterizado de los mismos.

Un catalizador usualmente consiste de dos componentes, el soporte y una fase activa de partículas metálicas, que son depositadas sobre dicho soporte. Debido a los métodos de síntesis empleados estas partículas están inicialmente como óxidos y deben ser convertidas (reducidas) al estado metálico, para que el catalizador esté "activo" o en condiciones de ser empleado para la reacción de interés. Si bien los defectos texturales de las soluciones sólidas basadas en CeO_2 contribuyen con las propiedades redox, el desempeño catalítico global puede estar determinado tanto por la capacidad de almacenar/liberar oxígeno del soporte como por las nanopartículas depositadas sobre el mismo. El fenómeno de *spillover* y la interacción fuerte metal/soporte (*strong metal support interaction*, SMSI) son de gran importancia en las principales etapas de los procesos catalíticos, como la adsorción, las reacciones superficiales y de volumen, y finalmente la desorción ⁽¹¹⁾. Uno de los sistemas más estudiados y complejos involucra nanopartículas de Pd depositado sobre soluciones sólidas tipo $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. El Pd es capaz de adsorber y absorber hidrógeno, formando hidruros no estequiométricos. La interacción entre el metal y el soporte ha mostrado que promueve la activación de hidrógeno sobre la superficie del soporte ^(12,13). De hecho, las NP de Pd pueden promover el fenómeno de *spillover* aún a bajas temperaturas (>183K), favoreciendo la reducción superficial del soporte y la participación del oxígeno del volumen.

En este contexto, el estudio de la reducción de los metales depositados sobre soluciones sólidas $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ es de gran interés. En este trabajo se estudiará la interacción durante el proceso de reducción con hidrógeno (o vacío) de diferentes metales (Pd, Ru y Ni)

depositados sobre una solución sólida de composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, empleando una combinación de técnicas experimentales de caracterización de la superficie (XPS, quimisorción de CO) y del volumen del material (TPR, XRD). Se espera avanzar en el entendimiento de los procesos que ocurren debido a la interacción de las NP con el soporte de alta área específica.

II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Preparación del catalizador

El soporte $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ se preparó por co-precipitación empleando como precursores soluciones acuosas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,99 %) y $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,99 %), de acuerdo al procedimiento descrito previamente ⁽¹⁴⁾. La muestra obtenida fue calcinada en aire por 5 h a 600 °C y referida como CZ. Los metales Pd (2% p/p), Ru (2% p/p) y Ni (2 y 8% p/p) fueron impregnados al soporte usando una solución acuosa de los siguientes precursores: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99,99%), $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$, $x+y=3$ (Aldrich, 99,9%) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99,99%), respectivamente. El solvente fue posteriormente eliminado por evaporación a presión reducida. Luego, el material resultante fue calcinado a 600°C por 5 h. Los sólidos finales fueron designados MX/CZ, siendo M el metal depositado (M= Pd, Ru o Ni), X= % p/p de metal y CZ la solución sólida de composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$.

Técnicas de Caracterización

El soporte fue estudiado mediante difracción de rayos X de polvos (PXRD, Philips PW 1710/01 Instruments), utilizando radiación Cu-K α y monocromador de grafito. Los difractogramas se tomaron con un paso de 0,025° y tiempo de conteo de 1 segundo. El tamaño medio de cristalita fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

Las mediciones de fisisorción fueron realizadas utilizando el analizador ASAP 2020 (Micromeritics). Las isotermas de N_2 fueron colectadas a -196°C sobre 0,2 g de muestra, después de un desgasado a 350°C durante toda la noche. El área superficial y la distribución de poros fueron obtenidas aplicando los métodos BET y BJH, respectivamente.

Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo AutoChem 2910 (Micromeritics), empleando un reactor tubular de cuarzo. El rango de temperaturas fue de -80 °C hasta 900 °C a 5 °C min⁻¹ y un flujo de mezcla 5% H_2 /Ar de 40cm³/min. El consumo de H_2 fue monitoreado usando un detector de conductividad térmica (TCD) y el agua producida durante la reacción fue condensada en una trampa fría. Para la cuantificación del hidrógeno, se realizó un experimento en condiciones análogas a las TPR y con el reactor vacío. Se inyectaron pulsos de hidrógeno puro (volumen calibrado) y se integraron las áreas de los picos, obteniéndose la relación entre la

cantidad de hidrógeno y el área bajo la curva.

Los ensayos de quimisorción se realizaron en el mismo equipo que las TPR (AutoChem 2910, Micromeritics), empleando CO como gas reactivo y He como *carrier*. La masa de catalizador usada fue de 0,2 g. Antes de cada corrida se realizó una oxidación de la muestra con pulsos de oxígeno, para remover impurezas adsorbidas. Luego se hizo una reducción con H₂ (5%/Ar) por 1 h, a diferente temperatura para cada metal, para asegurar la reducción completa de los óxidos metálicos depositados. La medición se realizó isotérmicamente a 40°C, con un flujo de He de 50 cm³/min y pulsos de CO de 0,4853 cm³. El consumo de CO fue monitoreado usando un detector de conductividad térmica (TCD).⁽¹⁴⁾

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) fueron realizados usando un microscopio marca Philips CM200 UT operando a 200 kV, con espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS). Las muestras fueron preparadas dispersando el polvo en hexano. Una gota de esta solución fue colocada sobre una grilla de cobre que posee un sustrato de carbono perforado.

La caracterización de la composición superficial se realizó por espectroscopía de fotoemisión con rayos X (XPS) usando un cañón de rayos X de doble ánodo Al/Mg, y un analizador de electrones hemisférico electrostático. Las mediciones se realizaron en condiciones de alto vacío (HV) con una presión base de ~10⁻⁹ Torr. Las muestras (en polvo) se esparcieron sobre una cinta de carbono doble-faz para ser analizadas, a excepción de la muestra Ru2/CZ que se comprimió y analizó en forma de pastilla para evitar que el pico del C1s (BE=284eV) proveniente de la cinta de carbono se solape con el pico Ru3d (BE=281eV).

III. RESULTADOS

XRD

En la Figura 1 se presenta el difractograma de rayos X de la muestra CZ. Se pueden observar los picos correspondientes a una fase cúbica, que es isomorfa con el CeO₂ (tipo fluorita, grupo espacial *Fm3m*). Por comparación con los patrones estándar de ceria (PDF 34-0394), observamos un corrimiento de los picos hacia ángulos mayores, lo cual indica una disminución en el parámetro de celda *a*. Esta contracción de la celda está asociada a la incorporación de Zr⁴⁺ en la estructura de la ceria, dado que el radio de Zr⁴⁺ (0,85 Å) es menor que el de Ce⁴⁺ (0,97 Å). Por lo tanto, las observaciones de XRD confirman la formación de la solución sólida. No se observa (dentro del límite de detección de la técnica de rayos X) la presencia de las fases monoclinica ni tetragonal correspondientes a la zirconia (indicativo de la no segregación de dicho óxido con el calcinado). El tamaño de cristallita calculado a partir del ancho del pico a media altura es del orden de 5 nm.

Luego de realizar la impregnación con los precursores metálicos, el soporte no experimentó cambios estructurales detectables por XRD: la solución sólida mantiene la estructura cúbica isomorfa con la de

la ceria (difractograma no mostrado). Con el propósito de determinar el tamaño de cristallita de los metales depositados y debido a que las reflexiones de los óxidos se superponen con aquéllas del Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, los catalizadores Pd2/CZ y Ru2/CZ son reducidos antes de obtener los patrones de XRD. Para dichas muestras, no se detectan los picos de Pd (2θ=40,1°) y Ru (2θ=38,4° y 44,0°), probablemente debido a la poca cantidad de

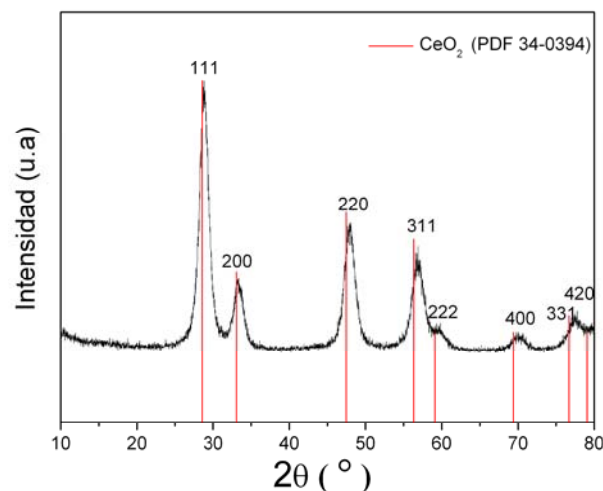


Figura 1. Difractograma de rayos X del soporte CZ producido por co-precipitación.

metal y/o a la alta dispersión de la fase metálica (pequeño tamaño). En el caso del Ni, en la muestra Ni2/CZ no se detectan los picos correspondientes al NiO, si bien los mismos no se superponen con los del soporte. En el caso de la muestra Ni8/CZ, es posible identificar las reflexiones más intensas de NiO, siendo el tamaño medio de cristallita determinado por XRD de 19 nm.

Fisiorción de N₂ y Quimisorción de CO

Para caracterizar texturalmente a la muestra CZ, se realizaron mediciones de fisiorción de N₂. En la Figura 2 se presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de CZ (margen superior izquierdo). Del análisis de la isoterma se deduce que es del tipo IV, con alta mesoporosidad. El área específica calculada por BET es de 118 m²/g. La distribución del tamaño de poros calculado por BJH empleando la rama de desorción coincide con estas características, dando un tamaño medio de poro de 9,6 nm y un volumen total de poros de 0,37 cm³/g. Luego de la impregnación/calcinación el soporte experimenta una leve pérdida de área específica a ≈100 m²/g. Para Ni8/CZ este valor fue de 83 m²/g. El tamaño de poro medio luego de la impregnación ronda en 10 nm en todas las muestras.

Con el propósito de cuantificar la dispersión metálica, se empleó la técnica de quimisorción de CO. En la tabla 1 se resumen los valores de diámetro de partícula activa, dispersión metálica y área específica metálica para las diferentes muestras.

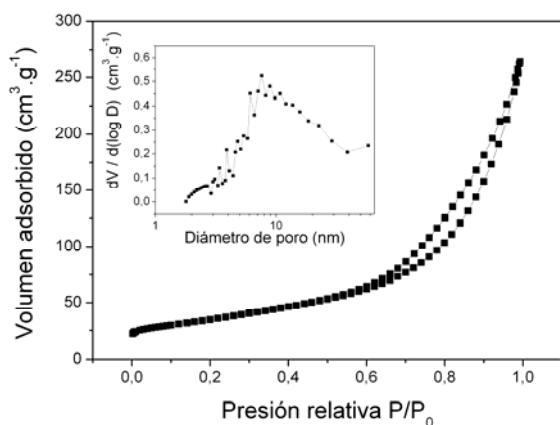


Figura 2. Isoterma de adsorción/desorción de N_2 para el soporte CZ. En el margen superior izquierdo se muestra la distribución de tamaño de poro de dicha muestra.

TABLA 1: ESTIMACIÓN DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA, DISPERSIÓN METÁLICA Y ÁREA ESPECÍFICA METÁLICA MEDIANTE QUIMISORCIÓN DE CO

Muestra	Diámetro de partícula activa [nm]	Dispersión metálica [%]	Área Específica Metálica [m^2/g muestra]	Área Específica Metálica [m^2/g metal]
Pd2/CZ	1,2	92,9	10,3	517,0
Ru2/CZ	2,2	64,1	5,6	278,1
Ni2/CZ	7,1	11,7	1,6	77,9
Ni8/CZ	20,7	4,9	2,6	32,6

La muestra Pd2/CZ presenta la mayor dispersión metálica (~93%), con un tamaño de partícula menor a 2 nm. Este resultado está en acuerdo con la información de la literatura, donde se ha observado una excelente dispersión de Pd en soportes de alta área de CeO_2 ⁽¹¹⁾. El tamaño de partícula aparente de Ru estimado por quimisorción es 2,2 nm y se corresponde con una dispersión del orden de 64%. La dispersión metálica de Ni2/CZ es inferior (11,7%), con un tamaño medio de partícula de 7 nm. Para la muestra Ni8/CZ también se obtiene un aumento del tamaño de partícula, evidenciando que el aumento de carga metálica desmejora la dispersión. El valor de diámetro de partícula activa es de 21nm, del orden del estimado por XRD.

HR-TEM y EDS

La homogeneidad microestructural y estructural de CZ se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión. Como se puede observar en la figura 3A, la muestra está compuesta por partículas nanocrystalinas, con forma redondeada y orientadas al azar. El tamaño medio de partícula determinado por TEM fue de 6 nm. El valor medio es similar al obtenido por XRD, lo que sugiere que la mayoría de las nanopartículas son cristales simples. La presencia de la solución sólida con estructura cúbica tipo fluorita fue verificada por medio

de la difracción de electrones (figura 3B). No se identificaron anillos adicionales a la estructura cúbica típica de la ceria, lo que es indicativo de la ausencia de otras fases, reforzando la idea de la homogeneidad estructural del soporte.

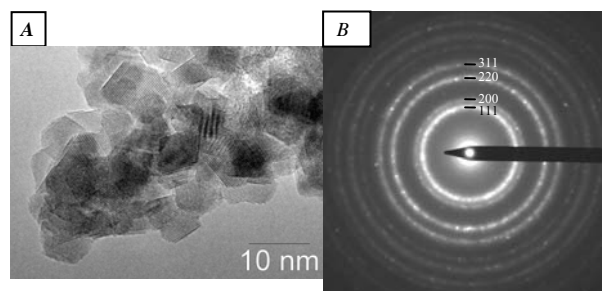


Figura 3. Soporte (CZ). (A) Imagen de alta resolución. (B) Patrón de difracción de electrones.

Las partículas de Pd y Ru en las muestras Pd2/CZ y Ru2/CZ fueron difíciles de diferenciar por observación directa mediante HR-TEM. Esto sugiere que las mismas tienen un tamaño medio similar a las partículas del soporte o que son de menor tamaño. Como evidencia adicional, determinaciones realizadas mediante EDS confirman la presencia de los metales. Por ejemplo, en la figura 4A se muestra el espectro obtenido por EDS para la muestra Pd2/CZ, donde el paladio fue inequívocamente detectado. Por lo tanto, las muestras Pd2/CZ y Ru2/CZ tienen tamaño de NP pequeñas, lo cual coincide con los resultados de quimisorción de CO. En cambio, en la muestra Ni8/CZ, se pueden identificar algunas NP de níquel. La figura 4B muestra una NP de níquel, con tamaño de aproximadamente 20 nm, depositada sobre el soporte CZ. El tamaño de NP observado por TEM coincide con el determinado por quimisorción de CO.

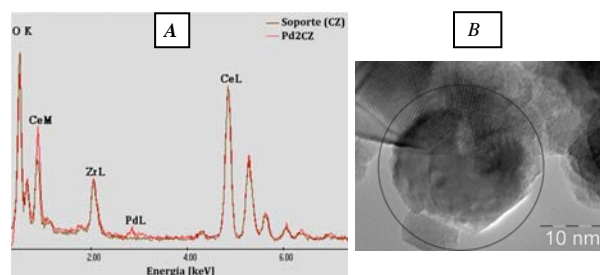


Figura 4. (A) Espectro EDS para la muestra Pd2/CZ. (B) Nanopartícula de níquel indicada con un círculo en Ni8/CZ.

TPR

Con el propósito de estudiar los cambios que ocurren durante la reducción de los óxidos depositados sobre el soporte, se evaluó la cantidad de hidrógeno consumido como función de la temperatura. En la figura 5 se presentan las curvas de reducción a temperatura programada para las diferentes muestras.

El soporte CZ presenta el típico perfil de $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ (curva a), que puede asociarse a la reducción de solución sólida con alta área superficial^(12,13). Se observan dos picos anchos: el primero, entre

250°C y 550°C, que corresponde a la reducción de cerio superficial y/o a la reducción de nanocristalitas de $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ bien dispersas; mientras que el segundo, entre 550 y 900°C, corresponde a la reducción del cerio en el volumen.

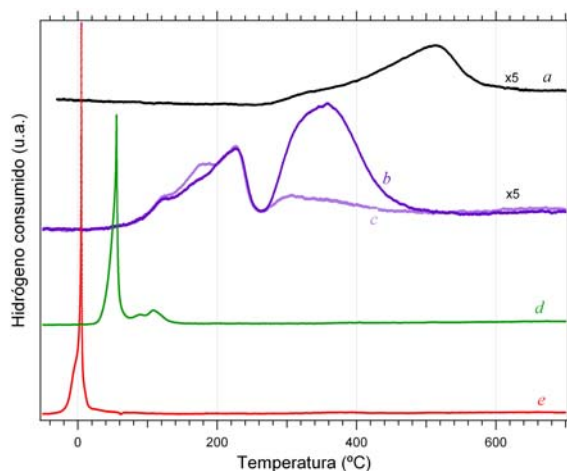


Figura 5. Evolución de la reducción de hidrógeno con la temperatura para el soporte y las muestras con nanopartículas metálicas.

El TPR de Ni8/CZ (curva b) tiene dos zonas anchas, una centrada en 357°C y la otra más pequeña centrada en 225°C. Debido a que el NiO promueve el spillover del H_2 sobre el soporte ⁽¹⁵⁾, se puede asignar la zona a menor temperatura a la reducción del soporte y la segunda a la reducción de NiO. Para verificar esta hipótesis, se tomaron muestras antes de reducir, reducida hasta el fin de la primera zona, y reducción total (fin de la segunda zona), y se las analizaron mediante difracción de rayos X (patrones de XRD no mostrados). En el primer caso, la fase observada correspondió al NiO, verificando que la fase de Ni presente se corresponde con este óxido. Luego del primer pico de reducción, también se detecta NiO, confirmando que el consumo de hidrógeno en el primer pico se debe a la reducción del soporte. En el caso de la muestra reducida totalmente, la fase observada correspondió al Ni metálico, lo que concuerda con la asignación de las zonas de reducción. La muestra Ni2/CZ (curva c) tiene un perfil similar, pero la intensidad del segundo pico es menor en correlación con la menor carga metálica. Para esta muestra, no es posible identificar picos de difracción asociados a las fases con Ni, probablemente a la baja cantidad de Ni en la muestra y/o al tamaño nanométrico de las fases. En el TPR de la muestra Ru2/CZ (curva d) se observan dos zonas definidas de reducción centradas a 50° y 105°C, asignadas a la reducción de partículas de RuO_2 bien dispersas y a RuO_2 de mayor tamaño, respectivamente, ambas superpuestas con la reducción del soporte. El perfil del TPR de Pd2/CZ (curva e) muestra un pico intenso y bien definido a 5°C, que se puede asociar a la reducción de PdO a Pd metálico y a la reducción del soporte. La formación de hidruro de paladio es despreciable, como se deduce de la ausencia de un pico

negativo en la zona entre 60-70°C asociado a la descomposición de PdH_x .

Se evaluó el consumo de hidrógeno asociado a la reducción de cada muestra, a partir de la integración del área de los picos en la curva de TPR. Se tomaron las áreas de los picos presentes a temperaturas inferiores a 550°C (reducción superficial de la ceria). Esta elección se debe a dos causas: los eventos de consumo de hidrógeno más intensos están a temperaturas menores; y el área específica del soporte puede estar modificándose a temperaturas mayores a 600°C, lo cual influenciaría el consumo de hidrógeno. En la Tabla 2 se presenta el consumo de hidrógeno experimental y el teórico (calculado a partir de la estequiometría) necesario para reducir la superficie del soporte (el CeO_2 , un 80% de la solución sólida) ⁽¹⁶⁾ y del óxido metálico. En este último caso, se asumió que todo el porcentaje en peso depositado del metal se encuentra formando los siguientes óxidos: NiO, PdO y RuO_2 .

TABLA 2: CONSUMO DE H_2 PARA MX/CZ (M=Ru, Pd, Ni2, Ni8)

Muestra	Consumo de H_2 experimental [μmol/g]	Consumo de H_2 teórico para reducir la superficie del soporte ^a [μmol/g]	Consumo de H_2 teórico para reducir metal ^b [μmol/g]
CZ	1121	502	-
Pd2/CZ	1537	408	341
Ru2/CZ	2653	361	1363
Ni2/CZ	1434	446	188
Ni8/CZ	1589	459	396

^a Calculado considerando el cambio de área específica debido a la impregnación ⁽¹⁵⁾.
^b Calculado a partir de la estequiometría: $MeO(s) + H_2(g) = Me(s) + H_2O(g)$, siendo Me=metal.

Para CZ, el consumo experimental de H_2 es mayor al valor teórico necesario para reducir la superficie, lo que indica que parte del volumen se reduce ⁽¹⁷⁾. Para todas las muestras MX/CZ se observa que el consumo real de hidrógeno es superior al valor teórico necesario para reducir el total de los óxidos metálicos impregnados. La cantidad restante es del orden de aquella observada para reducir el soporte, por lo cual, además de la reducción de los óxidos metálicos, ocurre la reducción del soporte tanto en la superficie como en parte del volumen. Esto es debido a que los metales promueven la reducción del soporte a baja temperatura, mediante el mecanismo de spillover ^(2, 3, 14). Si bien el error de la integración de los picos es grande, sirve como indicativo de los procesos que están ocurriendo como función de la temperatura.

XPS

La composición química y el estado químico tanto del soporte como de las nanopartículas metálicas fueron determinados a través de medidas de fotoemisión. Los espectros fueron ajustados usando la función Voigt para cada componente identificada más un fondo tipo Shirley. Junto a las intensidades experimentales se muestra el ajuste total y las componentes por separado.

Los espectros correspondientes a la región de $Ce3d$ y $Zr3d$ son compatibles con la presencia mayoritaria de los entornos químicos de Ce^{4+} y Zr^{4+} , respectivamente. Además, en el pico $Zr3d$ de las muestras de CZ se identificó un componente minoritaria asociada a las vacancias de O. Esta componente surge de la capacidad de reducción que posee el óxido CeO_2 en atmósfera reductora. En general, el estado de oxidación de las nanopartículas de ceria se puede modificar drásticamente por la influencia de las condiciones ambientales ⁽¹⁸⁾ y también por la presencia de NP metálicas altamente dispersas como se observa en un estudio preliminar (no mostrado). En la figura 6 se muestran los picos de $Zr3d$ del compuesto ZrO_2 y del soporte CZ. En el compuesto ZrO_2 hay una sola componente asociada al entorno químico de Zr^{4+} y en el sustrato de CZ hay dos componentes, una mayoritaria asociada al entorno químico de Zr^{4+} y una minoritaria 2eV menos ligada resaltada en azul. Ésta última componente está asociada a los átomos de Zr con un entorno con vacancias de O, y tiene una energía de ligadura entre el compuesto ZrO_2 y el estado metálico.

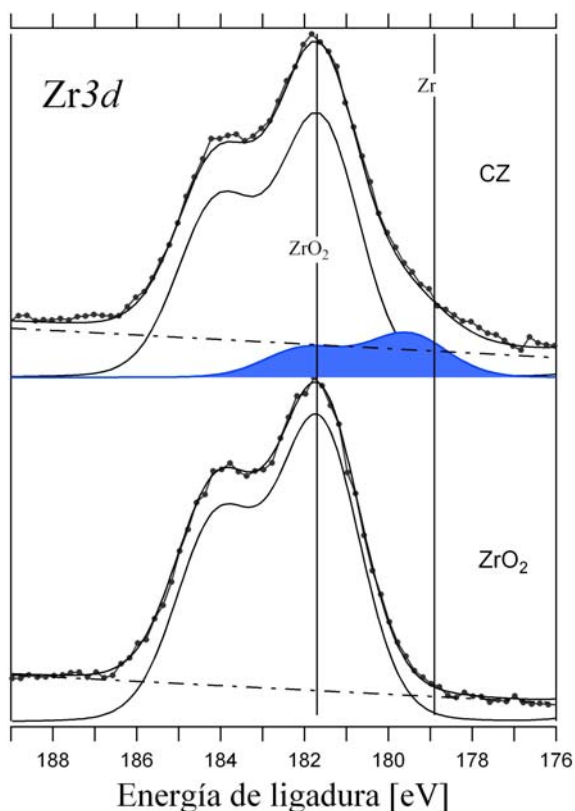


Figura 6. Espectro XPS del nivel $Zr3d$ para las muestras CZ y ZrO_2 . Se muestran en líneas verticales las referencias de ZrO_2 y Zr metálico.

En las condiciones de vacío que se miden los espectros de fotoemisión (10^{-9} Torr), la componente asociada a las vacancias aumenta su intensidad en las muestras impregnadas con NP metálicas con el transcurso del tiempo. Este estudio se está llevando a cabo actualmente.

En las figuras 7-9 se muestran los espectros de XPS con los picos $Pd3d$, $Ru3d$ y $Ni2p_{3/2}$, correspondientes a las muestras Pd2/CZ, Ru2/CZ y Ni2/CZ, Ni8/CZ, respectivamente. En el nivel $Ni2p_{3/2}$ se identifican dos componentes asociadas a los compuestos NiO (morado claro) y Ni_2O_3 (morado oscuro) más un pico satélite asociado a ambos óxido (curva negra). En Ni2/CZ predomina el compuesto Ni_2O_3 (ver figura 7). Este compuesto es inestable en volumen pero podría estabilizarse en pequeñas partículas ⁽¹⁹⁾. Este hecho está en concordancia con el pequeño tamaño determinado por quimisorción de CO, de 7.1nm, en relación a 20.7nm determinado para las muestras Ni8/CZ, donde la componente mayoritaria se corresponde con el óxido más estable del Ni, el compuesto NiO. En la figura 8 el pico $Pd3d$ se superpone parcialmente con el pico $Zr3p$ proveniente del sustrato de CZ. Cada uno de dichos espectros elementales se compone de dos picos originados por el desdoblamiento spin-órbita 3d 5/2 y 3/2 para el Pd y 3p 3/2 y 1/2 para el Zr. El doblete $Zr3p$ en estado oxidado posee un satélite a 13.7eV más ligado, que está mostrado en gris.

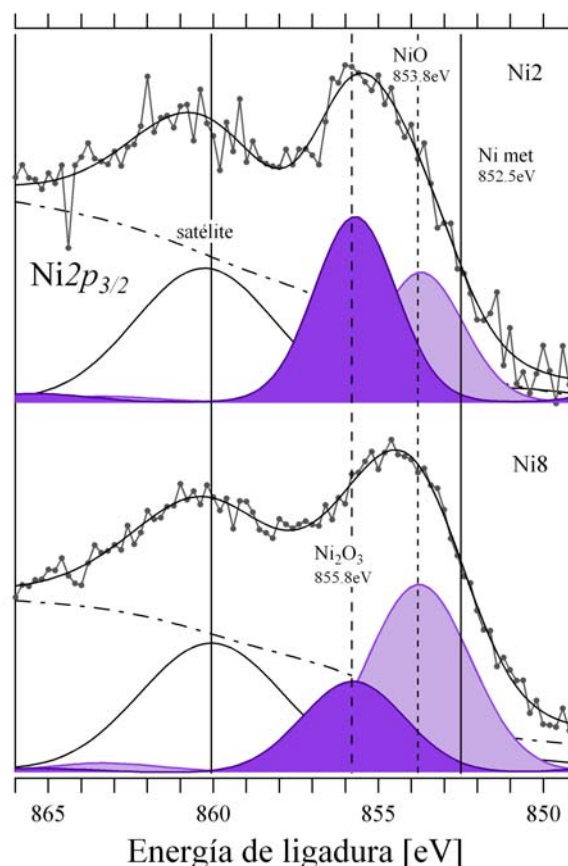


Figura 7. Espectro de fotoemisión del nivel $Ni2p_{3/2}$ de las muestras Ni2/CZ y Ni8/CZ.

En el espectro del Pd3d se identifican dos componentes, una minoritaria asociada al compuesto PdO (rojo claro) y otra mayoritaria asociada al compuesto PdO₂ (rojo oscuro), según se identificó en varios trabajos^(11,20). Esta última componente podría igualmente asignarse al compuesto PdO en NP pequeñas (<10nm) donde se manifiestan *efectos de estado final* que producen corrimientos de energía de ligadura hacia energías más ligadas. Estos corrimientos en los niveles internos de pequeñas NP metálicas sobre sustratos pobremente conductores provienen de la carga positiva que permanece en la NP una vez creado el par electrón-hueco durante el proceso de fotoemisión⁽²¹⁾. Esta carga no es neutralizada durante la escala de tiempo relevante a la fotoemisión debido a una débil interacción NP-sustrato, donde debido a la baja densidad de estados del sustrato no hay una rápida transferencia de un electrón a la NP. Además, como en el caso del compuesto Ni₂O₃, el compuesto PdO₂ es inestable en volumen pero puede estabilizarse en pequeñas partículas. El compuesto PdO se corresponde con las partículas de mayor tamaño. Según este ajuste el Pd está en un 80% en estado altamente disperso y en un 20% en estado particulado (NP>10nm) en términos de átomos provenientes de uno u otro entorno en la zona superficial, pero en términos de cantidad de NP la proporción de NP altamente dispersa es mucho mayor.

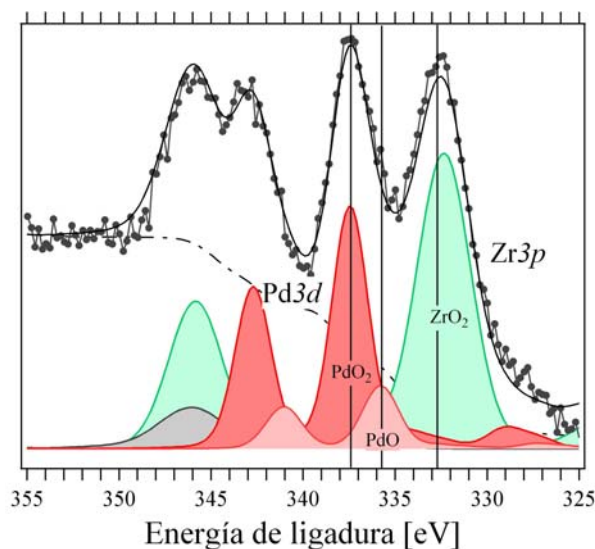


Figura 8. Espectro de fotoemisión del nivel Pd3d superpuesto al pico Zr3p de la muestra Pd2/CZ.

En la zona del pico Ru3d (verde) de la muestra Ru2/CZ se identifican además el pico del C1s (gris) y una componente más ligada atribuida tanto al satélite del C1s como al Ce4s (celeste) (panel inferior de la figura 9). A pesar que esta muestra fue comprimida y analizada en forma de pastilla para evitar la contribución proveniente de la cinta de C, el pico C1s proveniente de impurezas sigue dominando el espectro en la zona de interés. Para reducir los efectos del C en este ajuste, la muestra fue sometida a un proceso de sputtering con Ar⁺ y se obtuvo el espectro que se muestra en el panel superior de la figura 9. En ambos

espectros se identifican las mismas componentes, pero el C se redujo y la componente asociada al Ce4s aumentó en el panel superior, y como resultado pudo identificarse mejor la componente asociada al Ru3d. El pico de Ru3d se ajustó con una energía de ligadura de 281.7eV, 1eV más ligada que la referencia del compuesto RuO₂. Este hecho puede estar relacionado a *efectos de estado final* que se manifiestan cuando las dimensiones de las partículas son pequeñas⁽²¹⁻²²⁾. El tamaño estimado de estas NP por quimisorción de 2.2nm podría ocasionar este corrimiento de energía de ligadura.

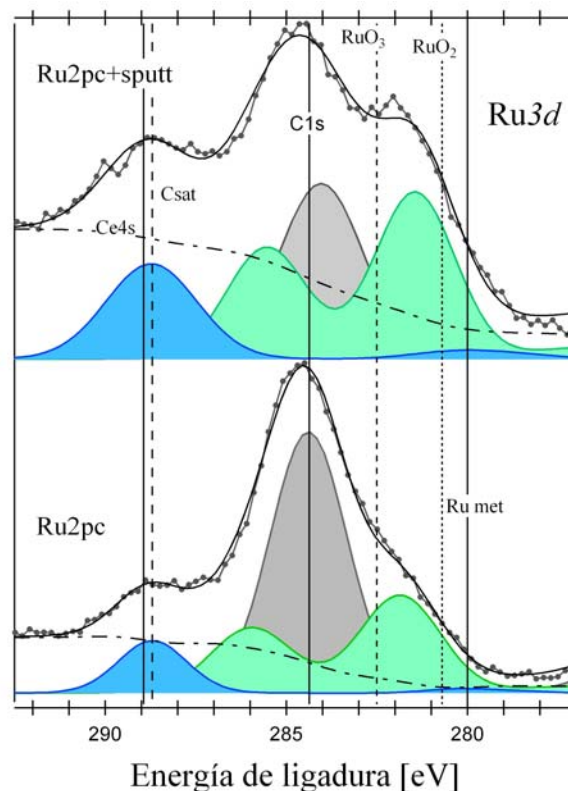


Figura 9. Espectro de fotoemisión del nivel Ru3d superpuesto al pico C1s de la muestra Ru2/CZ.

IV. COMENTARIOS

En este estudio se muestra que empleando igual método de deposición de las NP sobre un soporte CZ “reducible” de alta área específica, se estabilizan en la superficie NP de diferente tamaño y con gran diferencia en la dispersión metálica según el metal. Los cambios en estos parámetros son de importancia, ya que determinan el posterior desempeño del catalizador durante su empleo en la reacción específica de producción de hidrógeno y/o purificación. La información obtenida empleando diferentes técnicas experimentales muestra que el tamaño final de las NP está fuertemente influenciado por la interacción entre el metal (y su naturaleza) y el soporte, como lo evidencia la identificación en la superficie de los óxidos de PdO₂ y Ni₂O₃, que son inestables en el volumen y la formación de NP de RuO₂ y PdO₂ altamente dispersa. La formación de vacancias de O en la CZ, que se

evidencia tanto en los espectros de fotoemisión como en el exceso de consumo de H₂ durante la reducción térmica programada, juega un rol en dicha interacción. Hernandez-Alonso et al.⁽²³⁾ han reportado cambios en la energía del gap y corrimientos del gap en NP de CeO₂ atribuidos al confinamiento electrónico. Para poder indagar en ellos se planea a futuro realizar mediciones in-situ de fotoemisión y FTIR, en atmósfera reductora controlando y modificando la temperatura.

V. CONCLUSIONES

Se demostró que el soporte es nanoestructurado por observaciones de HR-TEM, con tamaños de cristalita del orden de 6nm. Mediante reducción a temperatura programada se identificaron dos anchos picos de reducción, característicos de la reducción superficial de CeO₂ y de volumen (~260-700°C).

Por quimisorción de CO se determinó que las nanopartículas de Pd y Ru tienen un tamaño de 1.2 y 2.2.nm respectivamente. La reducción térmica programada de ambas muestras exhibe un estrecho pico asociado a la reducción de PdO/PdO₂ y RuO₂ junto a la superficie del soporte de CZ. Por XPS, en el pico Pd3d observamos una componente mayoritaria que puede asociarse al compuesto PdO₂ o al compuesto PdO en NP pequeñas (<10nm) donde se evidenciarían *efectos de estado final*. El pico Ru3d asociado al compuesto RuO₂ también tiene un corrimiento químico atribuido a efectos de tamaño de las nanopartículas. Si bien el compuesto RuO₂ es estable, el PdO₂ es inestable en volumen pero se puede estabilizar en pequeñas nanopartículas.

Mediante quimisorción de CO se determinó que las nanopartículas de Ni2/CZ tienen un tamaño de 7nm y las de Ni8/CZ de 21nm. Esta última pudo ser confirmada por TEM. La reducción térmica programada de ambas muestras exhibe dos regiones anchas de consumo de hidrógeno, la primera asociada a la reducción del soporte (~100-300°C) y la segunda asociada a la reducción de los óxidos de Ni (~260-480°C). Por XPS se identificó la presencia de NiO y Ni₂O₃, siendo esta última componente mayoritaria en la muestra de Ni2/CZ. Al igual que en el caso de PdO₂, el compuesto Ni₂O₃ es inestable en volumen pero llega a estabilizarse en pequeñas nanopartículas.

VI. REFERENCIAS

1 - Kašpar, J., Graziani, M., and Fornasiero, P., "Ceria-containing three way catalysts", Handbook on the physics and chemistry of rare earths: the role of rare earths in catalysis, K.A.Jr. Gschneidner and L. Eyring Eds. Elsevier B.V., Amsterdam (2000) vol. 29, 159-267.

2 - Trovarelli, A., "Catalysis by ceria and related materials", in "Catalytic Science Series", Hutchings, G.J., ed., Imperial College Press, London (2002).

3 - Gennari, F. C., Montini, T., Hickey, N., Fornasiero, P. and Graziani, M. Appl. Surf. Sci., **252**, 8456-8465 (2006).

4 - Xu, W., Si, R., Senanayake, S. D., Llorca, J., Idriss, H., Stacchiola, D., Hanson, J.C, Rodriguez, J.A. J. Catal., **291**, 117-126 (2012).

5 - Carbajal Ramos, I. A., Montini, T., Lorenzut, B., Troiani, H., Gennari, F. C., Graziani, M., Fornasiero, P. Catalysis Today, **180**, 96-104 (2012).

6 - Esch, F., Fabris, S., Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., Comelli, G., Rosei, R., Science, **309**, 752 (2005).

7 - Fornasiero, P., Kaspar, J., Sergio, V. and Graziani, M., J. Catal., **182**, 56 (1999).

8 - Soykal, I. I., Sohn, H., Ozkan, U. S., Catalysts, ACS Catal., **2**, 2335-2348 (2012).

9 - Xu, W., Liu, Z., Johnston-Peck, A. C., Senanayake, S. D., Zhou, G., Stacchiola, D., Stach, E. A., Rodriguez, J. A., ACS Catal., **3**, 975-984 (2013).

10 - Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Cai, W., Xu, Y., and Shen, W., Catal. Commun., **7**, 367-372 (2006).

11 - Gennari, F.C., Carbajal Ramos, A., Condó, A., Montini, T., Bengió, S., Cortesi, A., Andrade Gamboa, J.J., Fornasiero, P., Appl. Catal. A: Gen., **398**, 123-133 (2011).

12 - Gennari, F.C., Neyertz, C., Meyer, G., Fornasiero, P. and Graziani, M., Phys. Chem. Chem. Phys., **8** (20), 2385-2395 (2006).

13 - Gennari, F.C., Neyertz, C., Meyer, G., Fornasiero P. and Graziani, M., J. Alloys Compd., **404-406**, 317-322, (2005).

14 - Webb J.A., Orr, C. Analytical methods in fine particle technology. 1aEd. USA: Micromeritics Instrument Corp., 2007.

15 - Takeguchi, T., Furukawa, S., Inoue, M., J. Catal., **202**, 14-24, (2001).

16 - Perrichon, V., Laachir, A., Abouarnadasse, S., Touret O. and Blanchard, G., Appl.Catal.A, **129**, 69 (1995).

17 - F.C. Gennari, T. Montini, P. Fornasiero, J.J. Andrade Gamboa Int. J. Hydrogen Energy **33** (2008) 3549- 3554

18 - Baer, D.R. et al, Surf. Interface Anal., **40**, 529-537 (2008).

19 - Romero Ramírez, M., and Lópiz Yurell, J. C., Revista Minería y Geología, **17**, 3-4 (2000).

20 - Otto, K., Haack, L. P. and de Vries, J. E., Appl. Catal. B Environ., **1**, 1-12 (1992)

21 - Wertheim, G. K., DiCenzo, S. B. and Youngquist, S. E., Phys. Rev. Lett., **51**, 2310 (1983).

22 - Larichev, Y. V., Moroz, B. L. and Bukhtiyarov, V. I., Applied Surf. Sci., **258**, 1541 (2011).

23 - Hernández-Alonso, M. D., Hungría, A. B, Martínez-Arias, A., Coronado, J. M., Conesa, J. C., Soria, J. and Fernández-García, M., Phys. Chem. Chem. Phys., **6**, 3524-3529 (2004).