

Universidad Autónoma de Baja California

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

“Estudio de catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}(0.5)\text{Zr}(0.5-y)\text{La}(y))\text{O}_2$ preparados por coprecipitación para la reducción de NO_x ”

TESIS

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta
Eric Flores Aquino

Asesores:
Dr. Sergio Fuentes Moyado
Dr. Juan Cruz Reyes

Tijuana, Baja California, México a octubre de 2011.

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 066

Tijuana, B. C., a 14 de septiembre de 2011

C. ERIC FLORES AQUINO
Pasante de: Doctor en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por los C. Dres. Sergio Fuentes Moyado y Juan Cruz Reyes
quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema "Estudio de catalizadores de Pd/(Ce_{0.5}-Zr_{0.5}-La_y)O₂ preparados por
coprecipitación para la reducción de NO_x
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- MATERIALES Y MÉTODOS
- III.- RESULTADOS
- IV.- DISCUSIÓN
- V.- CONCLUSIÓN
- VI.- BIBLIOGRAFÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Director de Tesis

Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Director Secretario

Dr. Juan Cruz Reyes
Co-Director de Tesis

Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

Dedicatoria

A Esposa e hijos

Gabriel y Ameyalli Flores Grajeda, porque siempre me recuerdan lo maravilloso de la vida y lo mucho de lo que hay que sorprenderse de ella.

A mis padres

Teresa A. Padilla y José E. F. Méndez, con todo mi amor y respeto por todo lo que representan para mí. Por su apoyo incondicional.

A mis hermanos

Julián, Ascerio, Rolando, Eloina, J. Merced, Edith, Belén y Elías, por estar siempre conmigo a pesar del tiempo y la distancia.

Agradecimientos

A mis directores de tesis, Drs. Sergio Fuentes Moyado y Juan Cruz Reyes por su acertada dirección en este trabajo de investigación. Al comité de tesis conformado por los Drs, Mario del Valle Granados, Felipe Francisco Castellón Barraza y Juan Manuel Quintana Melgoza, así como también al Dr. Eduardo Rogel Hernández., por sus valiosos comentarios para el enriquecimiento de este trabajo. De la misma manera, al Dr. Andrey Simakov por las discusiones y comentarios que me brindó para que este trabajo se enriqueciera aún más.

A la UABC, quien a través de su capital humano, me brindó todo el apoyo incondicional para el buen término de mi trabajo.

Al personal técnico académico y administrativo del CNyN-UNAM, Eloisa Aparicio, Francisco Ruiz, M. Sainz, Juan A. Peralta, Victor García, Israel Gradilla, Jesús A. Díaz, Pedro Casillas, Gumesindo Vilchis, Alejandro Tiznado y Enrique Medina, por su importante participación en la realización de esta tesis.

Al CONACYT por su apoyo económico a través de la beca número: **127605**

A mis amigos, quienes agradezco de todo corazón el compartir conmigo lo mejor de estos años. A mis amigos de Puebla y del extranjero, y a las personas y familias que siempre me han apoyado y brindado su sincera amistad.

Contenido

	Pág.
Capítulo 1	
1 Introducción	
1.1 Contaminación atmosférica.....	1
1.2 Sistemas para el control de emisiones.....	3
1.3 Convertidores catalíticos de tres vías, TWC.....	5
1.4 Catalizadores a base de paladio, Pd.....	6
1.5 El sistema $CeO_2-ZrO_2-La_2O_3$	10
1.6 Objetivo general.....	12
1.6.1 Hipótesis.....	12
 Capítulo 2	
2 Materiales y métodos	
2.1 Síntesis de soportes a base de óxidos para obtener el sistema $(Ce_{0.50}Zr_{(0.50-y)}La_y)O_2$	13
2.2 Impregnación de soportes de $(Ce_{0.50}Zr_{(0.50-y)}La_y)O_2$ con paladio.....	14
2.3 Caracterización de soportes y de catalizadores con paladio.....	14
2.3.1 Difracción de rayos X, DRX.....	15
2.3.2 Área específica, BET.....	15
2.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa, ERD-UV- vis.....	16
2.3.4 Microscopia de barrido, SEM/ EDS.....	16
2.3.5 Microscopia de transmisión de electrones, TEM.....	16
2.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	16
2.4 Actividad catalítica para la reducción de NO.....	17
 Capítulo 3	
3 Resultados	
3.1 Caracterización de soportes $(Ce_{0.50} Zr_{(0.50-y)} La_y)O_2$ y de catalizadores de $Pd/(Ce_{0.50} Zr_{(0.50-y)} La_y)O_2$	19
3.1.1 Difracción de rayos X, DRX.....	19
3.1.1.1 Difractogramas para $(Ce_{0.50}Zr_{0.50})O_2$ y $Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.50})O_2$ a temperatura de calcinación variable.....	19
3.1.1.2 Difractogramas para $(Ce_{0.50}Zr_{0.40}La_{0.10})O_2$ y $Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.40}La_{0.10})O_2$ a temperatura de calcinación variable.....	22
3.1.1.3 Difractogramas para $(Ce_{0.50}Zr_{0.35}La_{0.15})O_2$ y $Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.35}La_{0.15})O_2$ a temperatura de calcinación variable.....	25
3.1.1.4 Difractogramas para $(Ce_{0.50}Zr_{0.30}La_{0.20})O_2$ y $Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.30}La_{0.20})O_2$ a temperatura de calcinación variable.....	28
3.1.1.5 Difractogramas para $(Ce_{0.50}Zr_{0.50-y}La_y)O_2$ a temperatura de constante.....	31

3.2 Área específica, BET.....	34
3.3 Microscopia de barrido, SEM/EDS.....	36
3.4 Estados electrónicos de soportes y de Pd por espectroscopia de reflectancia difusa, ERD-UV-vis.....	39
3.5 Microscopia de transmisión de electrones, TEM.....	42
3.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	47
3.7 Actividad catalítica para la reducción de NO.....	51
3.7.1 Reducción de NO sobre Pd/CeO ₂ , Pd/ZrO ₂ y Pd/La ₂ O ₃	51
3.7.2 Evaluación de la reacción por reducción de NO vía CO.....	52
3.7.3 Reducción de NO sobre Pd/(Ce _{0.50} Zr _(0.50-y) La _y)O ₂	49
3.7.3.1 Influencia de La ³⁺ en la reducción de NO.....	55
3.7.3.2 Influencia de la temperatura de calcinación para la reducción de NO.....	57

Capítulo 4

4 Discusión

4.1 Efecto de la temperatura de calcinación (Migración de los átomos/segregación de fases).....	61
4.2 Propiedades texturales (área específica, BET).....	62
4.3 Desempeño catalítico.....	64

Capítulo 5

5 Conclusión.....	65
-------------------	----

Capítulo 6

6 Bibliografía.....	67
---------------------	----

Lista de Figuras

Figura		Pág.
1	Cilindro de un motor en el proceso de combustión y emisión de gases.	4
2	Convertidor catalítico de tres vías, TWC, y sus principales componentes.	5
3 a	Precio de Rodio (Rh); el cual es empleado como catalizador en la industria automotriz.	8
3 b	Precio de Platino (Pt), el cual es empleado como catalizador en la industria automotriz.	8
3 c	Precio de Paladio (Pd), el cual es empleado como catalizador en la industria aut	9
4	Sistema de medición de actividad catalítica	18
5 a	Difracción de rayos X del soporte $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}) \text{O}_2$.	21
5 b	Difracción de rayos X del catalizador $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}) \text{O}_2$.	22
6 a	Difracción de rayos X del soporte $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10}) \text{O}_2$.	24
6 b	Difracción de rayos X del catalizador $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10}) \text{O}_2$.	25
7 a	DRX de los soportes $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15}) \text{O}_2$ calcinados a diferentes temperaturas.	27
7 b	DRX de los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15}) \text{O}_2$ calcinados a diferentes temperaturas.	27
8 a	DRX de los soportes $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20}) \text{O}_2$.	29
8 b	DRX de los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20}) \text{O}_2$.	29
9	Tamaño de cristal, D_{DRX} vs Temperatura de calcinación de los soportes para $y = 0, 0.10, 0.15$ y 0.20 % en peso.	30
10	Tamaño de cristal, D_{DRX} vs diferentes concentraciones de iones de La^{3+} donde $y = 0, 0.10, 0.15$ y 0.20 % en peso.	30
11 a	Difracción de rayos X del soporte calcinado a 600°C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.	31
11 b	Difracción de rayos X del soporte calcinado a 650°C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.	32
11 c	Difracción de rayos X del soporte calcinado a 750°C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.	32
11 d	Difracción de rayos X del soporte calcinado a 650°C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.	33
11 e	Difracción de rayos X del soporte calcinado a 950°C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.	33
11 f	Difracción de rayos x del soporte calcinado a 1050°C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.	34
12	Área específica, S_{BET} , contra temperatura de calcinación.	35
13	Área específica, S_{BET} , contra la concentración de iones La^{3+} .	36
14	Micrografías SEM de los óxidos de Ce, Zr y La, así como del sistema $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10}) \text{O}_2$ tratados a diferentes temperaturas.	37
15	Espectros del análisis químico por EDS de los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ calcinados a 850 y 1050°C .	38
16	Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis del sistema $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ para: $y = 0, 0.10, 0.15$ y 0.20 , de concentración de La^{3+} .	40

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Pág.
17	Cálculo de las energías prohibidas de los niveles electrónicos, de la banda de valencia a la banda de conducción	42
18	Micrografías de TEM, las cuales muestran partículas de: (a) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$, (b) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ y (c) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ calcinadas a 600 °C.	43
19 a,b	Micrografías de TEM, las cuales muestran partículas de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. Dichas partículas fueron calcinadas a 850 °C.	44
19 c,d	Micrografías de TEM, las cuales muestran partículas de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. Dichas partículas fueron calcinadas a 1050 °C.	45
19 e,f	Micrografías de HRTEM, las cuales muestran partículas de Pd en los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. e) Calcinado a 850 °C, asociado al plano (111) de la fase c-PdO. f) Calcinados a 1050 °C, asociado al plano (100) de la fase t-PdO (d1) y trigonal-romboédrica al La_2O_3 (d2) asociado al plano (100).	46
20	Espectro de XPS de baja resolución para los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$ y para los de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$	48
21	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de 0.3% en peso de Pd y soportados sobre los óxidos individuales y calcinados a 600 °C. (■) Pd/CeO_2 ; (●) Pd/ZrO_2 y (▲) $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$.	53
22	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. (■) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$; (●) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$; (▲) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$; (▼) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. Catalizadores calcinados a temperatura de $T_c = 750$ °C.	54
23	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. (■) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$; (●) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$; (▲) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$; (▼) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. Catalizadores calcinados a temperatura de $T_c = 850$ °C.	55
24	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. (■) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$; (●) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$; (▲) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$; (▼) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. Catalizadores calcinados a temperatura de $T_c = 950$ °C.	55
25	Temperatura del 50 % de conversión de NO vs la concentración de La^{3+} en los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. Dichos catalizadores fueron calcinados a temperatura de $T_c = 750$; 850 y 950 °C.	56
26	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. (■) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$ con concentración de La^{3+} constante y diferente temperatura de calcinación del catalizador.	58
27	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. (●) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$; con concentración de La^{3+} constante y diferente temperatura de calcinación del catalizador.	58
28	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. (▲) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$; con concentración de La^{3+} constante y diferente temperatura de calcinación del catalizador.	59

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Pág.
29	Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de Pd/(Ce _{0.50} Zr _{0.50-y} La _y)O ₂ con 0.3% de Pd. (▼) Pd/(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂ . Concentración de La ³⁺ constante y diferente temperatura de calcinación del catalizador.	59
30	Temperatura del 50 % de conversión de NO vs la temperatura de calcinación de los catalizadores de Pd/(Ce _{0.50} Zr _{0.50-y} La _y)O ₂ con 0.3% de Pd. Dichos catalizadores tienen diferente contenido de La ³⁺ , es decir, 0; 0.10; 0.15 y 0.20 % en peso.	60

Lista de Tablas

Tabla		pág.
1	Concentración promedio anual de emisiones contaminantes por principales zonas urbanas según contaminante, 2008 y 2009	2
2	Soportes y catalizadores frescos y calcinados a diferentes temperaturas (°C), con una rampa de 1 °C/min	12
3	Contenido superficial de Ce, Zr y La de soportes y catalizadores analizados por EDS	39
4 a	Energías de enlace (eV), de las especies presentes en los catalizadores, a diferentes temperaturas de calcinación	50
4 b,c	Energías de enlace (eV), de las especies presentes en los catalizadores, a diferentes temperaturas de calcinación	51

1 Introducción

1.1 Contaminación atmosférica

En las últimas décadas, en todo el mundo se ha hecho un uso intensivo y frecuentemente destructivo de los recursos naturales de nuestro ecosistema. Las estrategias y políticas de desarrollo seguidas subestimaron, e incluso, ignoraron los enormes costos ambientales que éstas acarrearían, de tal forma que hoy en día tenemos una reducción importante de nuestra valiosa fuente natural. No conformes con esto, la creciente emisión de agentes físicos, químicos y biológicos, han generado un impacto generalizado en la calidad del aire.

Las emisiones atmosféricas pueden ser clasificadas por su origen en naturales o antropogénicas; o por su fuente de emisión en móviles o puntuales. Dichas fuentes a su vez, pueden clasificarse como: a) fuentes puntuales (industrias); b) fuentes móviles (vehículos automotrices que circulan por calles y carreteras); c) fuentes de área (comercios, servicios, casas habitación, y vehículos automotores que no circulan por carreteras) y d) fuentes naturales (erosión de suelo y emisiones biogénicas entre otras), [1,2]

En los Estados Unidos de Norteamérica, EUA, particularmente el estado de California, en 1955, se tomaron las primeras medidas en contra de la contaminación del aire al promulgarse la ley federal para el control de la contaminación del aire; seguida por la ley británica del aire puro en 1956. Posteriormente, en 1963 entró en vigor la ley de aire puro promulgada por EUA, y en 1965 la ley del control de la contaminación del aire por los vehículos de motor. Esta última por primera vez emitió las normas para la emisión de hidrocarburos, HC, y monóxido de carbono, CO. Fue hasta 1970 cuando se hacen enmiendas a la ley de aire puro y se propone establecer normas para la emisión de dióxido de azufre, SO₂, materia particulada, CO, HC, óxidos de nitrógeno, NO_x, plomo, Pb, materia orgánica polinuclear, fluoruros y olores [3] .

Según un reporte del periódico de EU [4], el “Washington Post”, dice que los estadounidenses representan el 5% de la población mundial y que contribuyen en un 45% de la emisión de CO₂ el cual es el principal agente contaminante causante del efecto invernadero. Los fabricantes de automóviles han explorado una amplia variedad de tecnologías para cumplir con los requerimientos ambientales, donde los catalizadores han demostrado ser el sistema pasivo más eficiente. En México, diversos estudios han demostrado que las fuentes móviles (transporte) [1-2, 5-6], tienen la mayor emisión de contaminantes, tal es el caso de las principales zonas urbanas de México (ver tabla 1). En la Tabla 1, se muestra la concentración promedio anual de emisiones contaminantes de los años de 2008 y 2009 [5].

Tabla 1. Concentración promedio anual de emisiones contaminantes por principales zonas urbanas según contaminante, 2008 y 2009.

Concentración promedio anual de emisiones contaminantes por principales zonas urbanas 2008 y 2009					Cuadro 2.9
Zonas urbanas	Monóxido de carbono (Partes por millón)	Bióxido de nitrógeno (Partes por millón)	Partículas suspendidas (Microgramos por metro cúbico) a/	Bióxido de azufre (Partes por millón)	Ozono (Partes por millón)
2008					
Zona metropolitana de la Ciudad de México	0.990	0.030	52.500	0.007	0.029
Zona metropolitana de Monterrey	1.220	0.018	83.300	0.006	0.026
Zona metropolitana de Guadalajara	1.310	0.022	41.400	0.004	0.026
Zona metropolitana del Valle de Toluca	1.280	0.028	73.200	0.006	0.026
Ciudad Juárez	1.610	ND	73.800	ND	0.029
2009					
Zona metropolitana de la Ciudad de México	0.920	0.030	51.880	0.006	0.029
Zona metropolitana de Monterrey	0.890	0.017	76.240	0.005	0.025
Zona metropolitana de Guadalajara	1.530	0.027	41.530	0.004	0.029
Zona metropolitana del Valle de Toluca	ND	ND	65.800	ND	ND
Ciudad Juárez	0.700	ND	69.860	ND	0.027
a/ Se refiere a partículas menores de 10 microgramos.					
Fuente: Para 2008: PR. <i>Tercer Informe de Gobierno, 2009. Anexo.</i> México, DF, 2009.					
Para 2009: SEMARNAT. En: www.semarnat.gob.mx (3 de septiembre de 2010).					

1. 2 Sistemas para el control de emisiones

Al iniciar el siglo XXI, enfrentamos no sólo el reto de conservar la biodiversidad y los recursos naturales sino detener y revertir el deterioro ambiental acumulado. Para enfrentar esta problemática ha habido necesidad de invertir más recursos económicos, los cuales, para países en vías de desarrollo podría significar invertir menos en otros sectores. Algunos reportes, dicen que cada vez se requiere más recursos para el tratamiento del medio ambiente, tan sólo en 1997 se invirtieron un poco más de nueve millones de pesos y en el paso de seis años esta cifra se ha quintuplicado [2]. La firma del Protocolo de Kyoto, en el que varios países se comprometen a mejorar, entre otras cosas, la calidad del medio ambiente haciendo reformas a las normas que rigen en cada país, habla de la necesidad de hacer algo urgentemente para disminuir las altas emisiones de gases contaminantes tanto en México como en el resto del mundo.

Gobiernos, empresas privadas, universidades y centros de investigación, en todo el mundo están haciendo esfuerzos cada día, para coadyuvar a la disminución de emisiones contaminantes y mejorar así nuestra calidad de vida. En este trabajo nosotros enfocaremos el estudio a las fuentes emisoras móviles, particularmente al tratamiento de algunos de los gases emitidos por los vehículos con motor de combustión interna. Los gases que emiten dichos motores, básicamente son: nitrógeno, N_2 , agua, H_2O , bióxido de carbono, CO_2 , monóxido de carbono, CO , oxígeno, O_2 , hidrógeno, H_2 , óxidos de nitrógeno, NO_x , hidrocarburos, HC , material particulado, PM , entre otros, como los compuestos de plomo, azufre, compuestos orgánicos volátiles, COV y halógenos. En un motor de combustión interna se produce, si se lleva a cabo la combustión completa, CO_2 y H_2O , sin embargo en la realidad la combustión se lleva a cabo como sigue: se produce CO en niveles que van del 1 y 2 % en volumen y en el caso del HC de 0.05 a 0.1 % en volumen, asimismo se emiten aproximadamente 0.3 moles de H_2 por un mol de CO . La emisión de NO_x entre 0.01 y 0.3 % en volumen son el resultado de

la reacción entre el N_2 y el O_2 del aire a la temperatura de combustión (aproximadamente 1500°C), hecho que se ilustra en la figura 1. La cantidad de estos contaminantes puede variar a las condiciones de operación del motor, del tipo de proceso de combustión, la composición del combustible, pero principalmente depende de la relación aire/combustible [7].

A raíz del descubrimiento de los mecanismos de formación de ozono troposférico debido a las altas concentraciones de bióxido de nitrógeno, NO_x , por los vehículos, una segunda generación de catalizadores fue necesaria para convertir los NO_x en los gases del escape, además de convertir hidrocarburos, HC y monóxido de carbono, CO. Los HC y NO_x favorecen las reacciones fotoquímicas por acción de la luz solar, generando “smog” y ozono en la tropósfera [8].

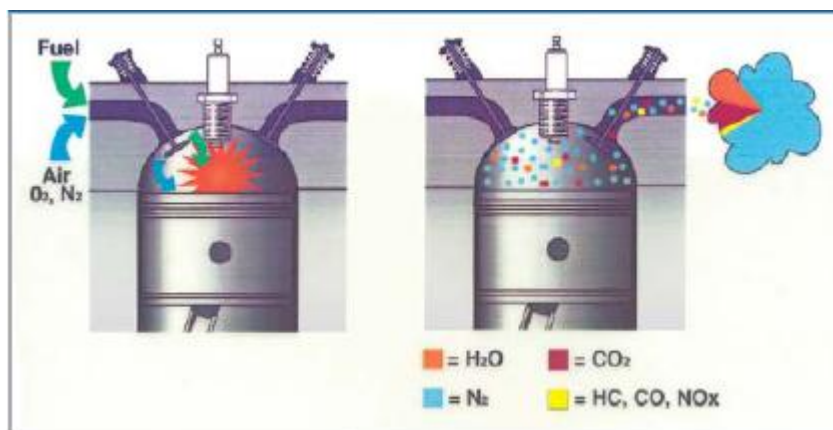


Figura 1. Cilindro de un motor en el proceso de combustión y emisión de gases.

Así, la concentración de NO_x como contaminante atmosférico, no debe sobrepasar el límite máximo permitido de 0.21 ppm o lo que es equivalente a $395\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, en una hora una vez al año, como protección a la salud de la población susceptible [8-10]. La emisión de óxidos nitrosos (N_2O), de las plantas de producción de fibras, se conoce también como responsable de los efectos de calentamiento global. El óxido nítrico y los compuestos denotados como SO_x , son componentes de la lluvia ácida.

1.3 Convertidores catalíticos de tres vías, TWC

En este año (2011), se cumplen 36 años del uso de los convertidores catalíticos en los automóviles para controlar las emisiones del tubo de escape [8, 10]. En la década de los años 1970, los fabricantes de automóviles exploraron una gran variedad de tecnologías, dando lugar a los primeros catalizadores de Pt y Pd (1975-1979). Para cumplir con las normas establecidas, la solución se encontró al modificar un motor con un sensor de oxígeno (ZrO_2) y la inclusión de un catalizador de tres vías, TWC (Three Way Catalysts, 1979-1986; por su sigla en inglés). La eficiencia de un TWC, depende de la química de salida del motor, particularmente de la relación aire/combustible. Cuando hay más aire que combustible el proceso de combustión es pobre, lo cual significa que tiene un exceso de aire. En contraste, cuando hay un exceso de combustible, la salida de combustible es rica. Bajo condiciones pobres, el TWC puede funcionar como oxidante para CO, e HC en CO_2 y H_2O . Bajo condiciones ricas, el TWC preferencialmente reduce NO_x a N_2 y oxígeno (O_2) [10].

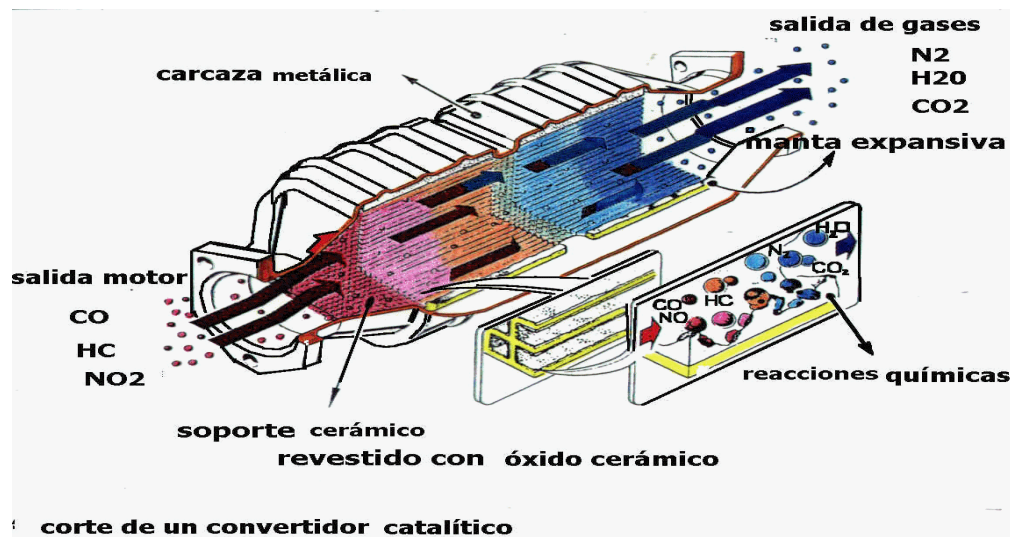
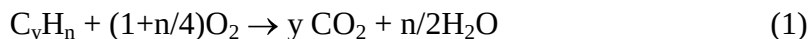


Figura 2. Convertidor catalítico de tres vías, TWC, y sus principales componentes.

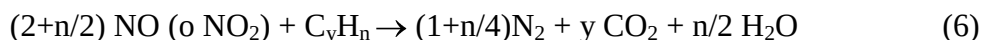
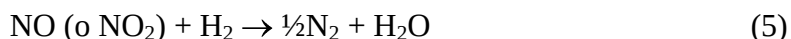
Como puede deducirse, la función principal de un TWC es la eliminación simultánea de los tres principales contaminantes (CO, HC y NO_x) de ahí el nombre de convertidor catalítico de tres vías

(ver figura 2). El resultado de la conversión se expresan en las siguientes reacciones [10], que van de la ec. (1) a la ec. (6):

Oxidación de CO y HC a CO₂ y H₂O



Reducción de NO/NO₂ a N₂



Dichas reacciones, son las que en forma principal se llevan a cabo simultáneamente en los catalizadores TWC.

1.4 Catalizadores a base de Paladio, Pd.

En el periodo comprendido entre agosto de 2006 y agosto de 2011, el precio promedio del Pd es muy cercano a los \$420/oz. Mientras que para el Pt, es de alrededor de \$1455/oz y para el Rh es muy cercano a los \$4000/oz, ver Figura 3. Dicha figura muestra los precios durante el periodo de 2006 a 2011 [11, 12], con ello nos podemos dar una idea de la demanda de estos tres metales, los cuales son usados en la industria automotriz como catalizadores y muestra una posible mayor demanda, debido a su precio económico, respecto de los otros dos metales preciosos.

A lo largo del desarrollo de los catalizadores automotrices, el Paladio, Pd, [13], ha sustituido al platino, Pt y/o Rodio, Rh ya que es más barato que los otros dos metales. Además es efectivo en la reducción de hidrocarburos, HC. Uno de los primeros cambios que se realizó a la tecnología convencional de TWC fue la sustitución de Pt por Pd, para tener el catalizador Pd/Rh que se empleó para diferentes usos automotrices comerciales. A inicios del año 1990, se redujo el costo de los TWC's ya que el Pd sustituyó al Rh, teniendo así un catalizador Pt/Pd. Los primeros convertidores catalíticos de tres vías que salieron al mercado utilizaban catalizadores basados en Pt, Rh y Pd. Este sistema presenta excelente eficiencia para la conversión simultánea de CO, HC y NO_x [14, 16-18, 20, 21]. El Pt y el Pd, generalmente se usan para controlar CO y HC, mientras que el Rh convierte NO_x. La tecnología del Pd, comparada con la del Pt/Rh fue muy similar, además presentaba la ventaja de no ser sensible al azufre [13-14, 21, 22]. El uso de los catalizadores de Pd, se ha extendido especialmente en automóviles que tienen altas temperaturas de operación. Sin embargo, el sistema Pd/Al₂O₃, se desactiva principalmente por efecto de la sinterización, lo que hace una disminución del área específica [23], así como de PdO a Pd⁰ a altas temperaturas [24].

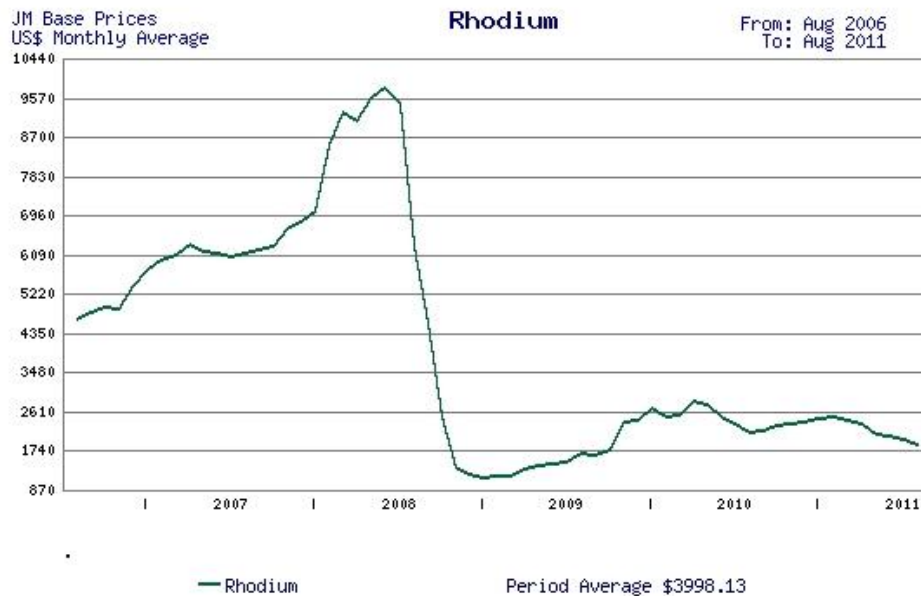


Figura 3a: Precio de Rodio (Rh), el cual es empleado en la industria automotriz como catalizador.

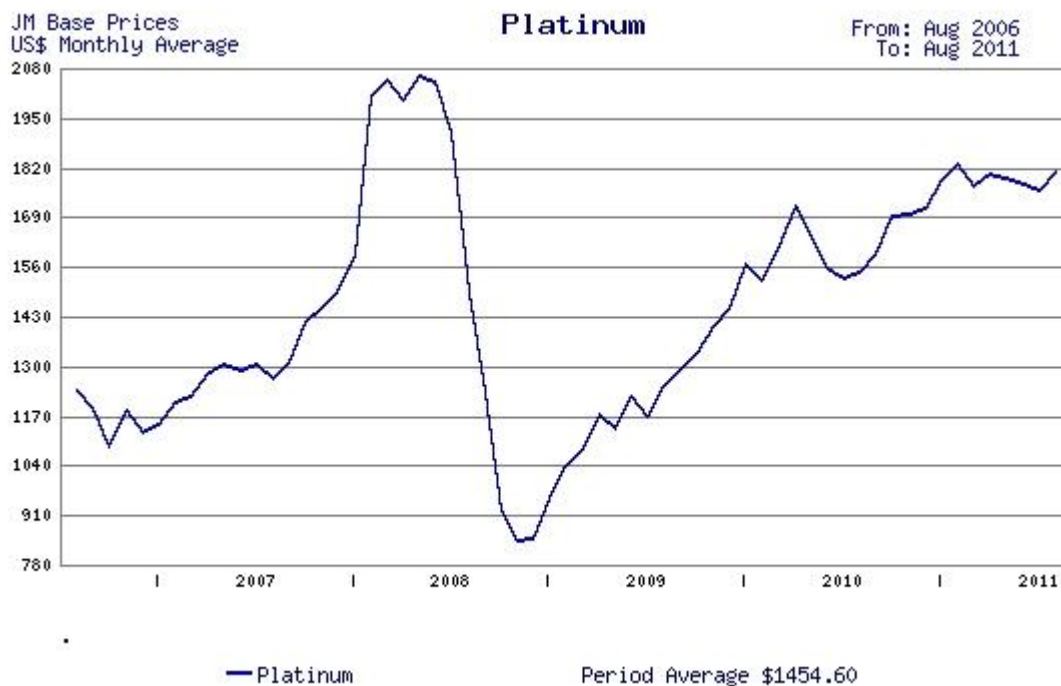


Figura 3b: Precio de Platino (Pt), el cual es empleado como catalizador en la industria automotriz.



Figura 3c: Precio de Paladio (Pd), el cual es empleado como catalizador en la industria automotriz.

Fuente: Johnson Matthey NY, [13]; www.moneyweek.com [14 (13 a)]

1.5 El sistema CeO₂-ZrO₂-La₂O₃.

El CeO₂ es el componente principal de los catalizadores TWC, debido a su reconocida capacidad de almacenamiento de oxígeno, conocido como oxygen storage capacity (OSC, por su sigla en inglés) en condiciones de operación, variando su estado de oxidación de acuerdo al mecanismo redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ [15,16]. Además, el CeO₂ actúa como estabilizador de la dispersión de la fase metálica y del soporte alúmina [17, 18], y promueve la reacción de desplazamiento de agua-gas [17-19]. Por otra parte, presenta una pobre estabilidad textural cuando se somete a tratamientos térmicos, especialmente bajo condiciones reductoras [20]. Sin embargo, numerosos óxidos de metales de transición han sido estudiados [25, 26], en presencia de zirconio y cerio y muestran un incremento considerable en OSC en comparación con cerio solo [27-29, 32]. Una de las razones por la cual prevalece la mezcla de óxidos, Ce_xZr_{1-x}O₂ es su fácil incorporación en la celda de cerio. Dependiendo de la preparación del catalizador, el ZrO₂ puede formar soluciones sólidas con CeO₂ en su estructura cristalina, con un contenido de CeO₂ entre 20 – 80% [26]. La incorporación de zirconio también aumenta la estabilidad térmica del cerio. Los óxidos de Ce_xZr_{1-x}O₂ son más resistentes a la sinterización y a la pérdida de área específica a altas temperaturas [33, 34]. En este sentido, otras investigaciones [35, 36] han demostrado que la incorporación de otros iones lantánidos (Tb³⁺⁴⁺, Y³⁺, Zr⁴⁺, La³⁺) a la red tipo fluorita del CeO₂ mejora notablemente el comportamiento redox de dicho óxido y no sólo el zirconio. La adición de La₂O₃ [37] y BaO [38] estabilizan el área específica de la Al₂O₃, la del CeO₂ [39] y la del NiO [40]. Narui et al. [41] reportan que al agregar ZrO₂ a Al₂O₃ también evita la transformación de PdO a Pd. Como resultado de la interacción entre los óxidos de lantano y el paladio los catalizadores soportados en La₂O₃/Al₂O₃, conservan su alta actividad, respecto a la reacción de conversión de CO/NO_x/C_nH_m por arriba de los tratamientos térmicos de 1000 °C, a pesar de las significativas pérdidas en el área específica [43].

Estudios de óxidos de Ce-Zr, han sido reportados en la literatura, estos involucran el estudio del efecto de los dopantes trivalentes tales como el Ytrio [44-47], Lantano [44, 45], y Praseodimio [48] sobre el comportamiento redox de los materiales Ce_xZr_{1-x}O₂ [49-50]. Se ha encontrado que es complicado mantener su comportamiento reductivo a bajas temperaturas después de la oxidación a altas temperaturas (> 900 °C), sin alúmina como soporte. Por lo tanto, se requiere el desarrollo de nuevos promotores con buenas propiedades redox a baja temperatura y alta estabilidad térmica.

En esta Memoria de Tesis Doctoral, proponemos la síntesis, por medio del método de Coprecipitación del sistema (Ce_{0.5}Zr_{0.5-y}La_y)O₂, con pequeñas cantidades de y, en donde y representa porcentajes en peso de La³⁺ en el intervalo $0 \leq y \leq 0.20$ % en peso. Una vez obtenido dicho sistema, se llevará a cabo un proceso de calcinación a 600 °C por un tiempo de 2 h en atmósfera de oxígeno. Este sistema se denominará soporte (Tabla 2).

Por el método de impregnación, se agrega Pd a los soportes obtenidos en el paso anterior, obteniendo lo que llamaremos catalizadores de Pd. En la tabla 2, especificamos la fórmula química de los soportes y catalizadores. Acto seguido este sistema es tratado a diferentes temperaturas de calcinación, en este caso de 650, 750, 850, 950 y 1050 °C.

Tanto soportes como catalizadores fueron caracterizados con diferentes técnicas espectroscópicas y de superficie para determinar, tanto su estructura como su morfología y tamaño de partícula, al igual que los estados electrónicos de los elementos. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: Difracción de rayos X (DRX), Adsorción de N₂ por el método BET, espectroscopia de reflectancia difusa, microscopia de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM), microscopia de electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) y por último, actividad catalítica en la reducción de NO.

Tabla 2: Soportes y catalizadores frescos y calcinados a diferentes temperaturas (°C), con una rampa de 1 °C/min.

		Código / Calcinación, °C					
% peso	Soportes frescos						
0	(Ce _{0.50} Zr _{0.50})O ₂	CZ600	CZ650	CZ750	CZ850	CZ950	CZ1050
0.10	(Ce _{0.50} Zr _{0.40} La _{0.10})O ₂	CZL10600	CZL10650	CZL750	CZL850	CZL950	CZL1050
0.15	(Ce _{0.50} Zr _{0.35} La _{0.15})O ₂	CZL15600	CZL15650	CZL750	CZL850	CZL950	CZL1050
0.20	(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	CZL20600	CZL20650	CZL750	CZL850	CZL950	CZL1050
	Catalizadores frescos						
0	Pd/ (Ce _{0.50} Zr _{0.50})O ₂	Pd/CZ600	Pd/CZ650	Pd/CZ750	Pd/CZ850	Pd/CZ950	Pd/CZ1050
0.10	Pd/ (Ce _{0.50} Zr _{0.40} La _{0.10})O ₂	Pd/CZL10600	Pd/CZL10650	Pd/CZL750	Pd/CZL850	Pd/CZL950	Pd/CZL1050
0.15	Pd/ (Ce _{0.50} Zr _{0.35} La _{0.15})O ₂	Pd/CZL15600	Pd/CZL15650	Pd/CZL750	Pd/CZL850	Pd/CZL950	Pd/CZL1050
0.20	Pd/ (Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	Pd/CZL20600	Pd/CZL20650	Pd/CZL750	Pd/CZL850	Pd/CZL950	Pd/CZL1050

1.6 Objetivo general

Estudiar los catalizadores Pd/(Ce_{0.5}Zr_{0.5-y}La_y)O₂ y sus propiedades estructurales, textuales y actividad catalítica en la reducción de NO_x.

1.6.1 Hipótesis

Es posible suponer que modificando la temperatura de calcinación, la estructura y la textura, así como las propiedades de los catalizadores de Pd presenten un cambio, esto debido al diferente contenido químico de los soportes, basados en óxidos mixtos de CeO₂, ZrO₂ y La₂O₃.

Capítulo 2

2. Materiales y métodos

2.1 Síntesis de soportes a base de óxidos para obtener el sistema (Ce_{0.50} Zr_(0.50-y) La_y)O₂

Se prepararon cuatro concentraciones diferentes del sistema, al que llamaremos *soporte* de (Ce_{0.50}Zr_(0.50-y)La_y)O₂, donde los precursores son sales que contiene los iones de Ce³⁺, Zr⁴⁺ y La³⁺ los cuales, se disolvieron en agua desionizada para formar cuatro soluciones con diferentes concentraciones para y = 0.0, 0.10, 0.15, 0.20 porcentaje en peso. Las soluciones fueron calentadas a 80 °C, manteniendo la agitación constante; después de una hora se agrega gota a gota hidróxido de amonio y se mantiene una agitación vigorosa a la misma temperatura. El precipitado resultante, se filtra y se lava varias veces con agua desionizada. Una vez lavado el precipitado se disuelve en ácido nítrico diluido por espacio de una hora y se precipita nuevamente agregando gota a gota hidróxido de amonio a 80 °C, manteniendo la agitación vigorosa. El pH de la solución final es de 9.

El hidróxido obtenido se filtra en vacío y se lava con agua desionizada. Enseguida la muestra se seca a 60 °C durante la noche. Una vez seca la muestra se calcina en flujo de N₂ a 600 °C en un horno tubular Thermoline 4600 usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Después de alcanzar la temperatura de 600 °C, se le hace pasar un flujo de O₂ por espacio de dos horas. Finalmente las muestras son sometidas a diferentes tratamientos térmicos a 650, 750, 850, 950 y 1050 °C, por dos horas en O₂.

2.2 Impregnación de soportes de (Ce_{0.50} Zr_(0.50-y) La_y)O₂ con paladio, Pd

Se incorporó al *soporte*, por impregnación húmeda, de (Ce_{0.5} Zr_(0.5-y)La_y)O₂ para diferentes valores de y, con PdCl₂ (AlfaAesar, 59.97 %) como fuente de paladio. La solución se preparó diluyendo la cantidad correcta de cloruro de paladio en agua desionizada acidificada con HCl. Por otra parte, se coloca en un vaso de precipitado 5.0 g del soporte (Ce_{0.5} Zr_(0.5-y) La_y)O₂ y se agrega la solución y se mantiene en agitación constante a 60° C hasta evaporar. Enseguida, se lava con agua desionizada por tres veces y después de ello se calcina a 600 °C en un flujo de N₂, usando una rampa de calentamiento de 1.0 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura de 600 °C, se mantiene un flujo constante de O₂ por un espacio de dos horas. De esta manera tenemos el *catalizador* de Pd 0.3% en peso, de la forma Pd/(Ce_{0.5} Zr_(0.5-y) La_y)O₂, donde y, toma valores de 0, .010, 0.15 y 0.20 % en peso de iones de La³⁺.

2.3 Caracterización de soportes y de catalizadores de Pd

Es de suma importancia caracterizar a los materiales obtenidos en laboratorio, ya que este hecho nos permitirá determinar sus propiedades físicas y químicas y así, poder plantear un posible mecanismo que explique dichas propiedades. En el caso de la catálisis, existe una amplia gama de técnicas de caracterización desarrolladas para investigar la relación que hay entre el estado (propiedades físicas y químicas) de un catalizador y sus propiedades catalíticas. Aunque se tienen varias técnicas que revelan resultados valiosos sobre las propiedades de los catalizadores, es mejor la combinación de diferentes técnicas y por ende, la información que arrojan es más útil y completa

2.3.1 Difracción de rayos X, DRX

Los análisis de difracción de rayos X, tanto de los soportes como de los catalizadores se realizaron en un equipo Philips X-Pert utilizando radiación que emite de un filamento de CuK α (λ = 0.154 nm), operado a 40 kV y 30 mA. La técnica se fundamenta en la difracción de un haz incidente sobre un conjunto de planos cristalográficos de una muestra. En este fenómeno una parte de haz se difracta elásticamente y la otra penetra y a su vez es difractada por otros planos. Si la diferencia del camino óptico recorrido es un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente, estará en fase y la superposición de las ondas difractadas será constructiva. Este concepto se aplica directamente a los materiales cristalinos, ya que tienen un arreglo periódico en sus átomos, por lo que se genera un patrón de difracción permitiendo la identificación del material, en el caso de ser cristalino producirá un patrón de difracción característico para cada material.

2.3.2 Área específica, BET

La información obtenida del parámetro de área específica, aplicando la ecuación Bunauer-Emmet-Teller (BET), es referente al área expuesta o de contacto entre un sólido y un fluido, el cual comúnmente está en estado gaseoso. En este caso el equipo utilizado para este fin es un Micromeritics Gemini 2360, el cual mide la accesibilidad de las moléculas hacia la superficie y esta directamente relacionada con la estructura porosa de los sólidos. Se determina aplicando el método BET usando N₂ como adsorbato y una temperatura constante de N₂ líquido (77 K). Previo al análisis, la muestra se desgasifica en atmósfera de argón a 400 °C por 4 horas.

2. 3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa, (DRS), UV-VIS

Los espectros de absorción uv-vis de los soportes y de los catalizadores se realizaron en un espectrofotómetro de UV-VIS, Cary 300 Scan Varian, en un intervalo de longitud de onda de 700-190 nm. Para tal objeto, las muestras se molieron finamente y se empaquetaron en una celda de cuarzo de 2 mm de apertura. Se utilizó un blanco de referencia de Teflón (PTTF) Varian.

2.3.4 Microscopia de barrido, SEM/EDS

En esta técnica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido, SEM, Jeol JSM-5300 con filamento de tungsteno operado a 10 kV, para obtener imágenes de morfología superficial de los soportes y de los catalizadores. Este instrumento posee dos tipos de detectores, el de electrones secundarios para producir imágenes y el de rayos x, el cual permitió obtener los análisis químicos por espectroscopia de dispersión de electrones (EDS).

2.3.5 Microscopia de transmisión de electrones, TEM

Las imágenes de TEM de los soportes y de los catalizadores se obtuvieron con un microscopio Jeol 2010 operado a 200 kV. Las muestras analizadas previamente se suspendieron en alcohol isopropílico y después se sometieron a ultrasonido por espacio de 10 min con el fin de dispersar las partículas sólidas en el medio después de ello se depositaron en unas rejillas de Cu (Lacey carbon, SPI supplies) y se llevó a cabo el análisis.

2.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los catalizadores y soportes fueron analizados por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) con un instrumento Leybold-Haraeus usando radiación AlK α (E = 1486.6 eV) como fuente y un vacío

en la cámara de análisis de 10⁻⁸ Torr. Los catalizadores y soportes se sometieron a un tratamiento previo de limpieza con 10⁻⁵ Torr de Ar por 10 min. El orden de análisis fue Ce 3d, Zr 3d, La 3d, Pd 3d y, O 1s y C 1s, con una energía de paso de 70 eV y con resolución de 0.8 eV. La señal de C 1s a 284.5 eV fue tomada como estándar interno de referencia.

2.4 Actividad catalítica para la reducción de NO

La actividad catalítica para la reducción del óxido de nitrógeno (NO) se realizó en el sistema catalítico construido en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN)-UNAM, ver Figura 4. Dicho sistema consiste en un microreactor de cuarzo en forma de U de lecho fijo. Un horno con un control sistemático de la temperatura y registrada durante la reacción. La entrada de gases, previamente calibrada, es controlada mediante un sistema de válvulas y controladores de flujo másico. La salida del reactor está conectada a un analizador de NO, ABB AO2020 y a un cromatógrafo de gases (CG) SRI 8610C, con una columna de 3' x 1/8" S.S empacada con tamiz molecular 13X y con un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de los productos de reacción, ambos están automatizados por un programa computacional, que a su vez guarda los datos para su posterior análisis.

Para la reducción de NO, se utilizaron ~100 mg de catalizador empacado dentro del microreactor de cuarzo en forma de U con una cama de fibra de cuarzo. Las muestras fueron tratadas previamente *in situ* en un flujo de O₂ ultra alta pureza (INFRA), a 550 °C por una hora. Enseguida, se enfrió hasta temperatura ambiente. Posteriormente se abrieron las válvulas para dar paso a los gases de 2.6% CO, 3300 ppm C₃H₆ en balance con N₂, así mismo, 4400 ppm NO en balance con N₂ y 4.4% O₂ en balance con N₂, pasando por la muestra con una velocidad total de flujo de 55 ml/min. La temperatura se aumentó gradualmente 3 °C/min hasta 550 °C.

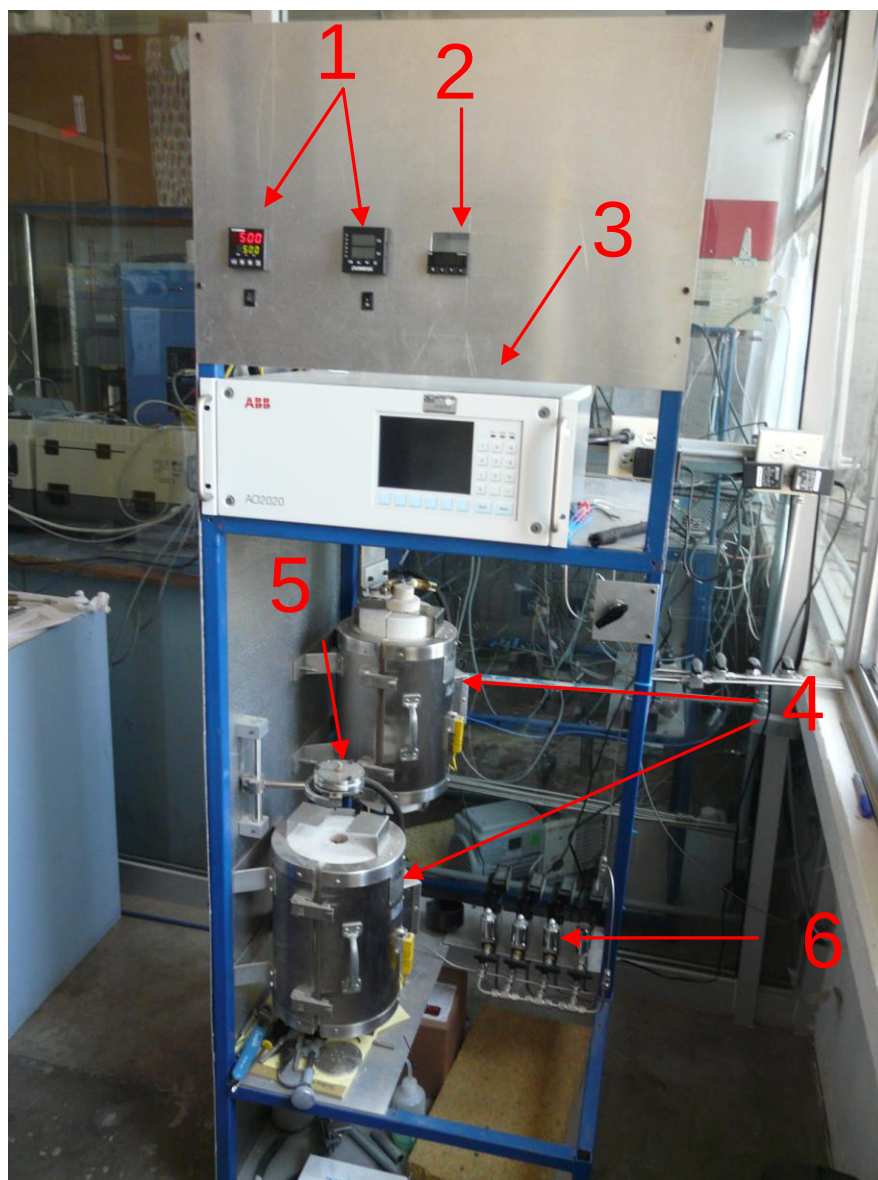


Figura 4. Sistema de medición de actividad catalítica.

- 1.-Controladores de temperatura
- 2.- Lector de temperatura
- 3.- Analizador de NO
- 4.-Hornos verticales de alta temperatura
- 5.- Soporte de reactor
- 6.- Controladores de flujo

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1 Caracterización de soportes $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{(0.50-y)}\text{La}_y)\text{O}_2$ y de catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{(0.50-y)}\text{La}_y)\text{O}_2$

3.1.1 Difracción de rayos X, DRX

3.1.1.1 Difractogramas para $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$ y $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$ a temperatura de calcinación variable.

La DRX, es una herramienta muy poderosa, ya que permite determinar la estructura de materiales sólidos mediante la determinación de fases cristalinas o amorfas según sea el caso a estudiar. En la figura 1a, se muestra el espectro de DRX del soporte $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$, para $y = 0$, a diferentes temperaturas de 650, 750, 850, 950 y 1050 °C bajo una atmósfera de O_2 , por espacio de 2 hrs. El difractograma de la muestra a 600 °C es nuestra referencia, ya que todos los soportes y catalizadores fueron tratados a dicha temperatura y posteriormente sometidos a diferentes temperaturas de calcinación como se menciona al inicio de esta sección. Para este caso, encontramos los picos principales de difracción en $2\theta = 30.14^\circ$ (111); 34.94° (200); 50.25° (220); 59.72° (311); 62.66° (222) y 73.80° (400), los cuales fueron identificados con la fase cúbica de óxido de circonio (c-ZrO_2) con ficha No. 72955 de la base de datos de la ICSD [75]. Otros autores reportan la existencia de fases cúbicas tipo CeO_2 [51, 52], la cual la atribuyen a la formación de soluciones sólidas de la forma $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Comparamos la muestra referencia, con los difractogramas de las muestras calcinadas a 650, 750, 850, 950 y 1050 °C y observamos, que conforme se aumenta la temperatura de calcinación, nuestro soporte tiende a formar la fase tetragonal tipo CeZrO_2 (t-CeZrO_2), identificada con la ficha No. 75478 de la base de datos de la ICSD [75]. No obstante, se observa una estabilización térmica de la fase c-ZrO_2 de 650 hasta 850 °C. En cambio, a partir de 950 a 1050 °C se rompe esa estabilidad de fase y pasa a la fase t-CeZrO_2 . Esto en parte, pudiera deberse a la presencia de O_2 en el proceso de

calcinación; Colon et al., reportan que cuando se hacen calcinaciones en presencia de O₂/Ar y CO₂/Ar se presenta una estabilidad o inestabilidad de las fases, dependiendo de la atmósfera presente en el proceso de calcinación [53-54]

Se sabe que el tamaño de cristal aumenta conforme aumenta la temperatura de calcinación. Dicho lo anterior, la muestra de referencia tiene un tamaño de cristal promedio de 77 Å (7.7 nm) a 600 °C, de 91 Å (9.1 nm) a 650 °C y de 241 Å (24.1 nm) a 1050 °C, ver tamaño evaluado en la figura 6, mediante el método de Scherrer. También tenemos presencia de óxido de cerio en su forma cúbica (c-CeO₂). Aunque esta en menor proporción es detectada por los picos de $2\theta = 28.54^\circ$ (111); 33.08° (200); 47.48° (220) y 56.34° (311). Rossignol et al., [55-57] reporta que para el sistema CeO₂-ZrO₂, en condiciones ricas en CeO₂, se obtiene una fase cúbica y si la concentración es rica en ZrO₂ entonces la fase mayoritaria es tetragonal [56-57, 67]. Para los sistemas tipo CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ se reportan comportamientos similares. Zhon et al., [51-52], encuentra que el método de preparación, puede influir en la obtención de fases distintas.

Por otro lado, sabemos que la forma del pico en DRX, esta relacionado con el grado de cristalinidad de la muestra en estudio, es decir, los picos pequeños y anchos nos dicen que los soportes son de baja cristalinidad, por lo que el tamaño de cristal es pequeño. A temperaturas mayores de 600 °C, los procesos de nucleación aumentan, esto conlleva a un crecimiento del tamaño de cristal, el cual se ve reflejado en picos más intensos y agudos. En la figura 5b, se muestra la DRX del catalizador de referencia y calcinado a diferentes temperaturas. Por otro lado, observamos que en el proceso de incorporación de 0.3% de paladio (Pd), se resalta la presencia de las tres fases identificadas previamente en los soportes de la figura 5a, y se van acentuando conforme se incrementa la temperatura de calcinación ya que el grado de cristalinidad aumenta con respecto a la temperatura, como ya lo hemos mencionado anteriormente. La presencia de las tres fases (identificadas

previamente) puede ser atribuida al método de incorporación de Pd, y no a la interacción del Pd en la estructura misma del soporte. En la literatura no hay reportes referentes a la incorporación del metal, que pudiera hacer aparecer fases nuevas. Cabe mencionar, que estos catalizadores no tienen iones de La³⁺, es decir, y = 0; sólo es el sistema Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.50}) O₂. La señal de Pd no se logra identificar, debido a que la concentración no es suficiente para poder ser identificada por el equipo de medición.

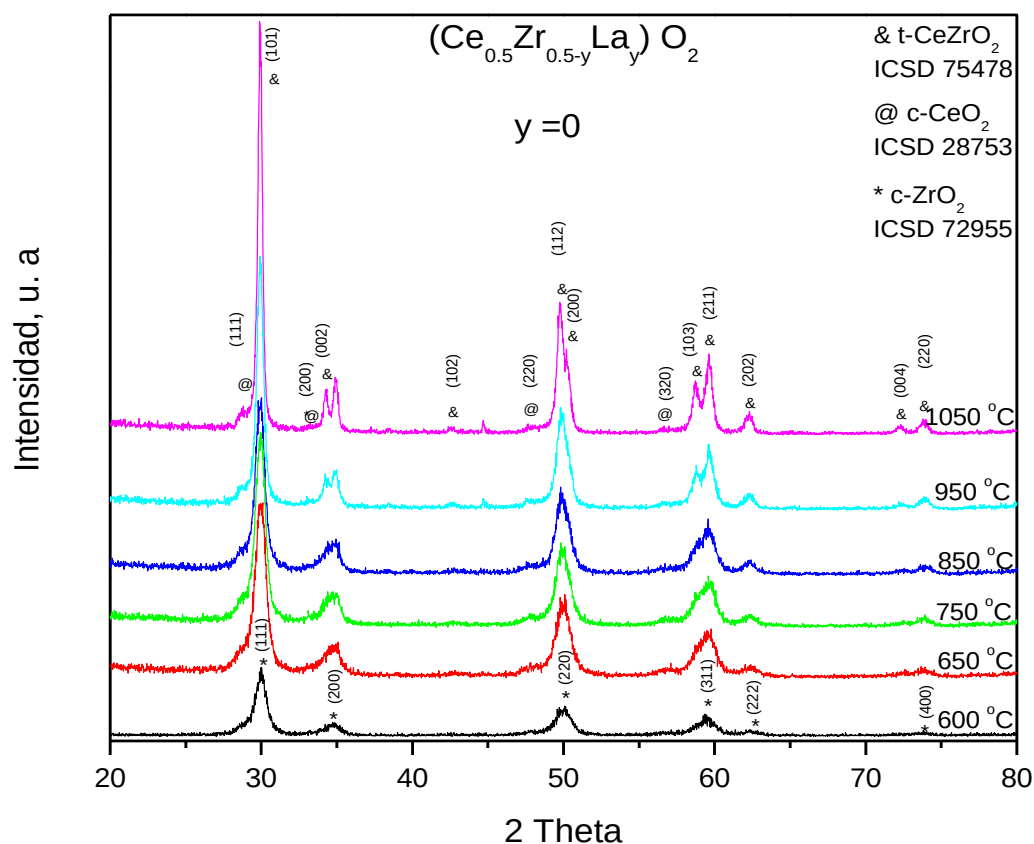


Figura 5a: Difracción de rayos X del soporte (Ce_{0.50}Zr_{0.50}) O₂.

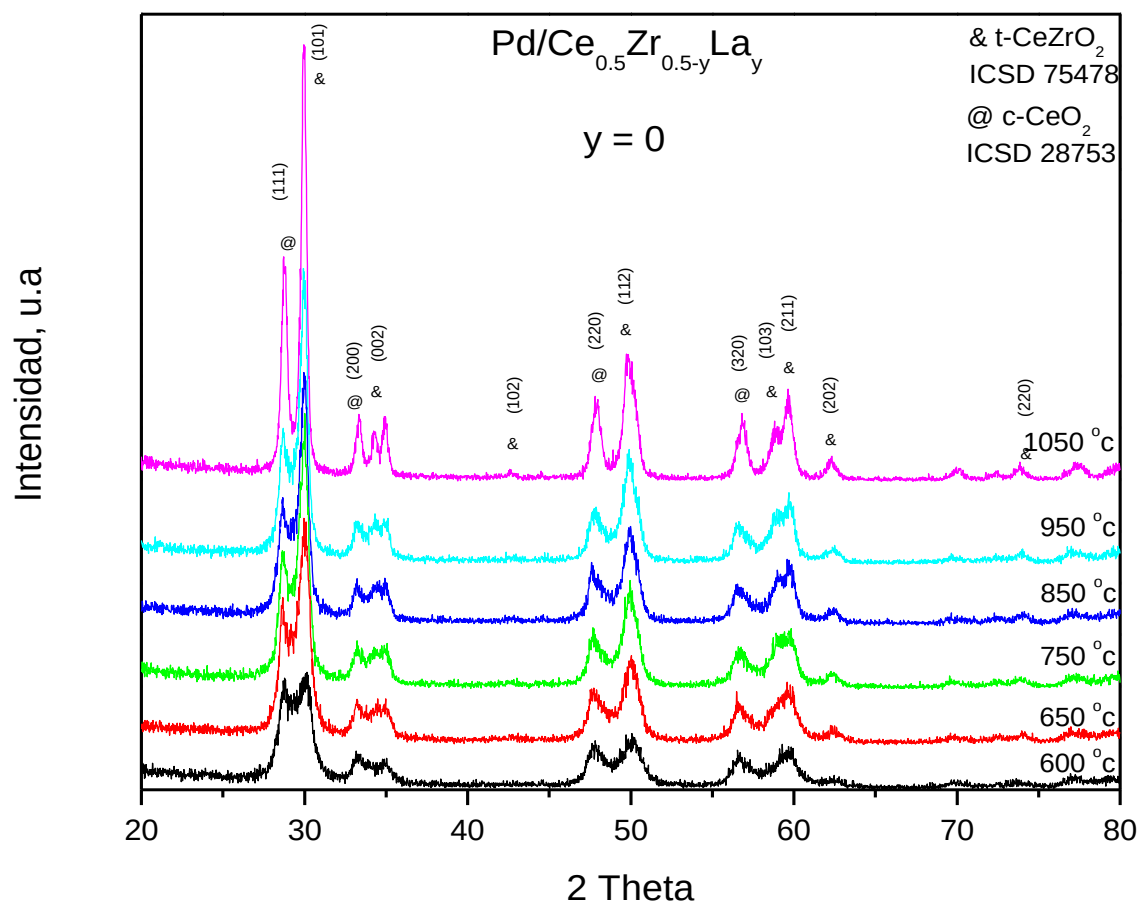


Figura 5b: Difracción de rayos X del catalizador $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$.

3.1.1.2 Difractogramas para $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ y $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ a temperatura de calcinación variable.

La figura 6a, muestra los difractogramas para el caso donde $y = 0.10$ formando el soporte $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ calcinado a diferentes temperaturas. En este caso el soporte de referencia es la fase tipo c- ZrO_2 . En el difractograma se encuentran solamente los picos en $2\theta = 29.61^\circ$ (101); 34.16° (002); 49.46° (112); 58.64° (103) y 61.91° (202). Cuando la temperatura de calcinación va en aumento, se logran definir otros picos correspondientes a la fase tipo t- CeZrO_2 . Los picos aparecen en 33.99° (002); 50.12° (200) y el 61.81° (202). Estos resultados muestran que cuando agregamos iones de La^{3+}

al soporte (Ce_{0.50}Zr_{0.50})O₂ en un 10 % en peso, se observa una transición de fase y cuando aumenta la temperatura, se pasa de la fase tipo c-ZrO₂ (600 °C) del soporte referencia a la fase tipo t-CeZrO₂ a la temperatura de 1050 °C. Cabe señalar que a temperaturas de calcinación elevadas, aparecen picos de difracción de mayor intensidad, logrando así definir los planos correspondientes a la fase tetragonal mismos que ya se identificaron en la figura 5a [52-53, 55-57].

Para los casos de los soportes sin La³⁺ (Ce_{0.50}Zr_{0.50})O₂ a temperaturas entre 600 y 850 °C, se nota un pequeño cambio de tamaño de cristal, de 14 nm y 19 nm respecto al soporte de referencia. En cambio a temperaturas de 950 y 1050 °C el tamaño de cristal pasa de 16 nm a 24 nm respectivamente, ver figura 9. Rao Richuan et al., [69] observó algo muy similar a temperaturas entre 800 y 1000 °C. Para el caso de (Ce_{0.50}Zr_{0.40}La_{0.10})O₂ la estabilidad en el tamaño de cristal es notoria hasta los 850 °C, en cambio para 950 °C, el tamaño de cristal se triplica, lo que quiere decir que los procesos de sinterización para este caso se inhibieron con la presencia de La³⁺. De ahí la importancia de la adición de iones de La³⁺. Ver la figura 10.

La incorporación de Pd en los soportes permite obtener los catalizadores Pd/(Ce_{0.5}Zr_{0.40}La_{0.10})O₂. En la figura 5b, se muestran los difractogramas de dichos catalizadores. Aquí podemos observar que el catalizador de referencia muestra picos correspondientes a la fase t-CeZrO₂, los cuales se van haciendo más agudos conforme la temperatura de calcinación va en incremento. A medida que el tamaño de cristal va aumentando, el grado de cristalinidad es mayor, lo que se refleja en picos de difracción más definidos.

En la figura 6a, aparece la fase t-CeZrO₂ mayoritariamente, así como las fases tipo c-CeO₂ y c-ZrO₂ en menor concentración. Cuando se incorpora Pd a los soportes, dichos soportes sufren una segregación de fases. De los difractogramas, observamos que en presencia de Pd, los patrones de difracción muestran dos fases, en donde la fase t-CeZrO₂ aparece a bajas temperaturas y cuando se va

incrementando la temperatura, aparecen picos de difracción muy bien definidos correspondientes a c-CeO₂; los picos identificados son: 28.52° (111); 33.04° (200); 47.38° (220); 56.22° (311) y 59.10° (222) los cuales se conservan a pesar de que la temperatura de calcinación aumente. Aparentemente, la forma en que segregan condujo a la reconstrucción.

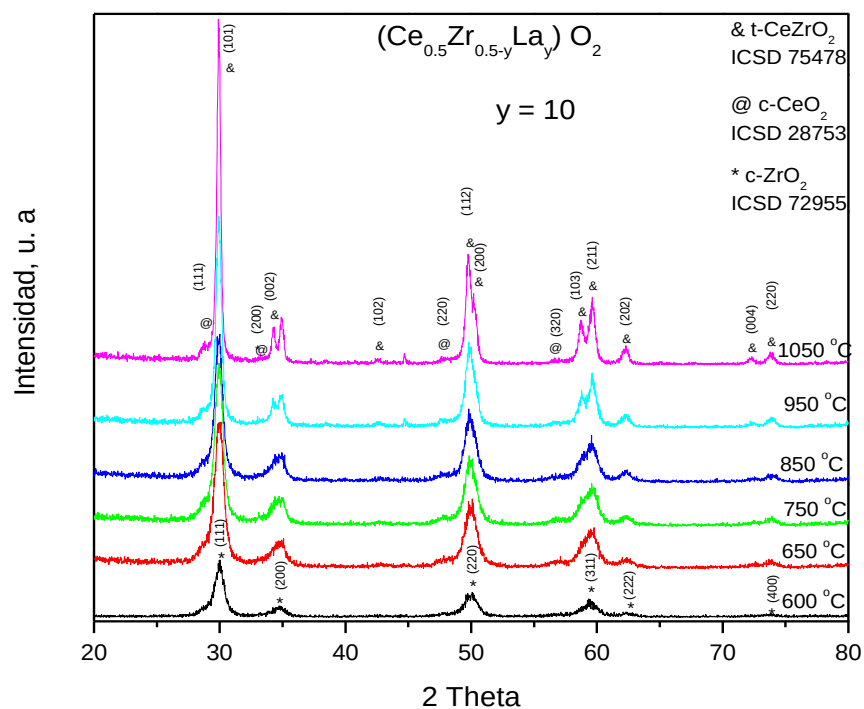


Figura 6a: Difracción de rayos X del soporte (Ce_{0.5}Zr_{0.40}La_{0.10})O₂.

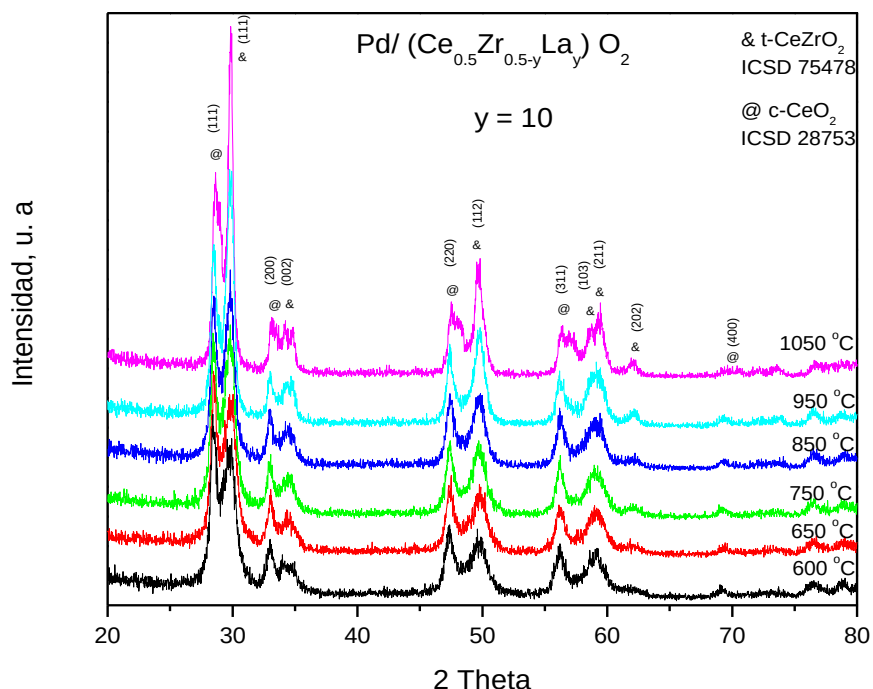


Figura 6b: Difracción de rayos X del catalizador $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$.

3.1.1.3 Difractogramas para $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ y $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ a temperatura de calcinación variable.

En este caso el difractograma de la figura 7 a, puede atribuirse a la fase tetragonal tipo t-CeZrO_2 , esto a pesar del aumento de la temperatura. Lo que se observa en este caso, para $y=0.15$, es un ligero desplazamiento de los picos principales hacia mayores ángulos, lo cual es mas evidente para los picos difractados a ángulos mayores de 50° . No obstante, se conserva la fase tetragonal en todo el proceso de calcinación. A mayor concentración de iones de La^{3+} , los picos se desplazan a menores ángulos de 2θ . Por otra parte el crecimiento de cristal se inhibe con el aumento de los iones La^{3+} , lo que quiere decir que los procesos de sinterización para los soportes permanecen sin cambios pese a ser tratados a temperaturas de calcinación elevadas. A la temperatura de calcinación de 950°C , se nota un ligero cambio en el tamaño de cristal respecto a la referencia; pero cuando tenemos una temperatura de

calcinación de 1050 °C, el tamaño de cristal crece abruptamente y pasa de un tamaño de cristal de 14.1 nm a 950 °C a un tamaño de 24.1nm a 1050 °C . Aquí se deja ver, que tenemos una temperatura crítica en 850 °C (T_c). Según las figuras 9 y 10, a temperaturas mayores de T_c, se inicia nuevamente el proceso de sinterización, lo que hace que el tamaño de cristal aumente significativamente. Esto puede deberse a que a esas temperaturas se observa segregación de fases, dándose mayormente a 1050 °C, lo que ocasiona que los iones de La³⁺ ya no participen en la conservación del tamaño de cristalito, por lo que el tamaño de cristal aumenta. Por DRX, se observa este fenómeno, en donde se ve claramente como se van separando las fases.

Con la incorporación de Pd en los soportes se generan los catalizadores Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.40}La_{0.10}) O₂. En este caso del catalizador, no observamos un efecto estructural del soporte a temperaturas de calcinación entre 600 y 750 °C, en cambio a partir de 850 °C en adelante, el pico que aparece a 35.07° y en 59.69° se desdobra apareciendo un doblete. Los picos extras se encuentran en 34.07° y en 58.8° y se atribuyen a la fase t-CeZrO₂. Además se logra ver una mayor agudeza de los picos de difracción, lo que quiere decir, que aumenta la cristalinidad respecto a los difractogramas de la figura 7a. Por lo tanto, el grado de sinterización del soporte es más grande para el catalizador que para el soporte.

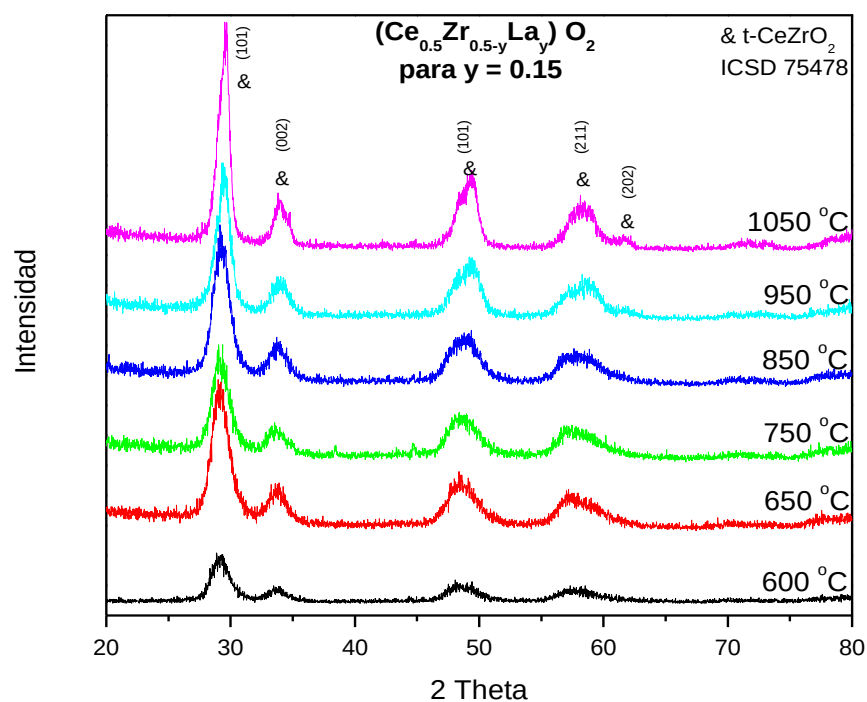


Figura 7a: DRX de los soportes $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ calcinados a diferentes temperaturas.

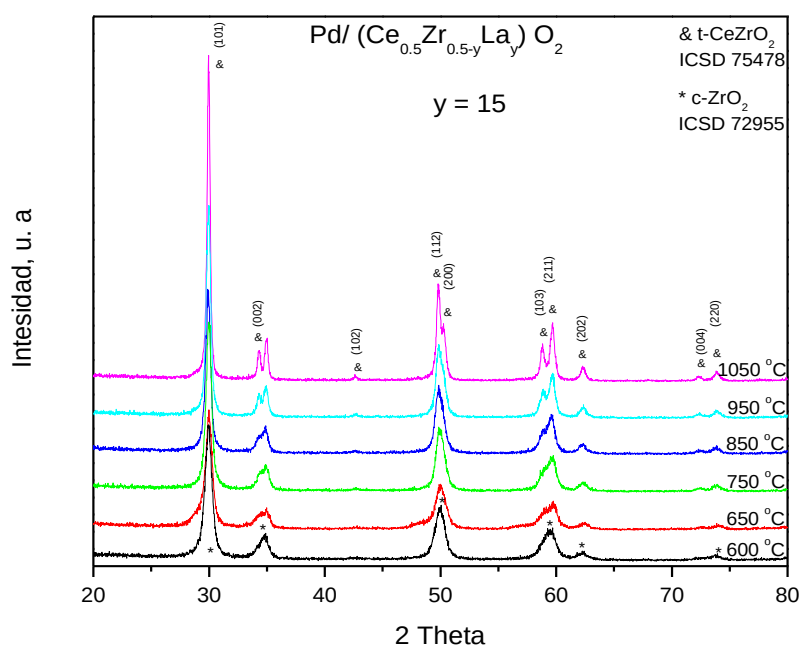


Figura 7b: DRX de los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ calcinados a diferentes temperaturas.

3.1.1.4 Difractogramas para (Ce_{0.50}Zr_{0.30}La_{0.20})O₂ y Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.30}La_{0.20})O₂ a temperatura de calcinación variable.

En este caso, también partimos de la fase tetragonal para nuestro soporte referencia, sin embargo, a partir de calcinar nuestro soporte a 650 °C, se nota la presencia de la fase c-CeO₂ a mayores ángulos de 2θ. Para 1050 °C, se nota claramente lo que podemos atribuir a una segregación de fases, tanto de c-CeO₂ como de t-CeZrO₂. Ver figura 8a.

Adicionando Pd al soporte para obtener los catalizadores se observa inicialmente que para el catalizador calcinado a 600 °C, la fase tipo c-CeZrO₂; al igual que para 650 y 750 °C. Sin embargo a partir de 850 °C, es notable la transición a la fase tipo t-CeZrO₂. Es importante enfatizar es que a partir de la temperatura de calcinación de 850 °C, existe una transición de fases de cúbica a tetragonal, como podemos observar en la figura 8a y 8b respectivamente.

El aumento en el tamaño de cristal, como ya hemos comentado en los casos anteriores, se inhibe con el aumento de los iones de La³⁺, lo que quiere decir que el proceso de sinterización para nuestros soportes se detiene pese a ser tratados a temperaturas de calcinación elevadas. Para el caso de 950 °C, se nota un ligero cambio en el tamaño de cristal de 16 unidades respecto al soporte referencia, sin embargo, no pasa lo mismo cuando tenemos una temperatura de calcinación de 1050 °C, dado que crece abruptamente el tamaño de cristal. La figura 9, muestra la dependencia que existe con la temperatura de calcinación de los soportes, donde claramente se nota una estabilización del tamaño de cristal con respecto a la temperatura hasta 850 °C. El tamaño de cristal respecto del aumento de la concentración de iones de La³⁺, como se muestra en la figura 10, se modifica drásticamente a partir de 850 °C, por lo que podemos llamarle el estado de transición para que se rompa el cuasi equilibrio en la cinética de crecimiento de los cristales y se incremente significativamente el cristal, triplicándose su valor respecto a los soportes de referencia.

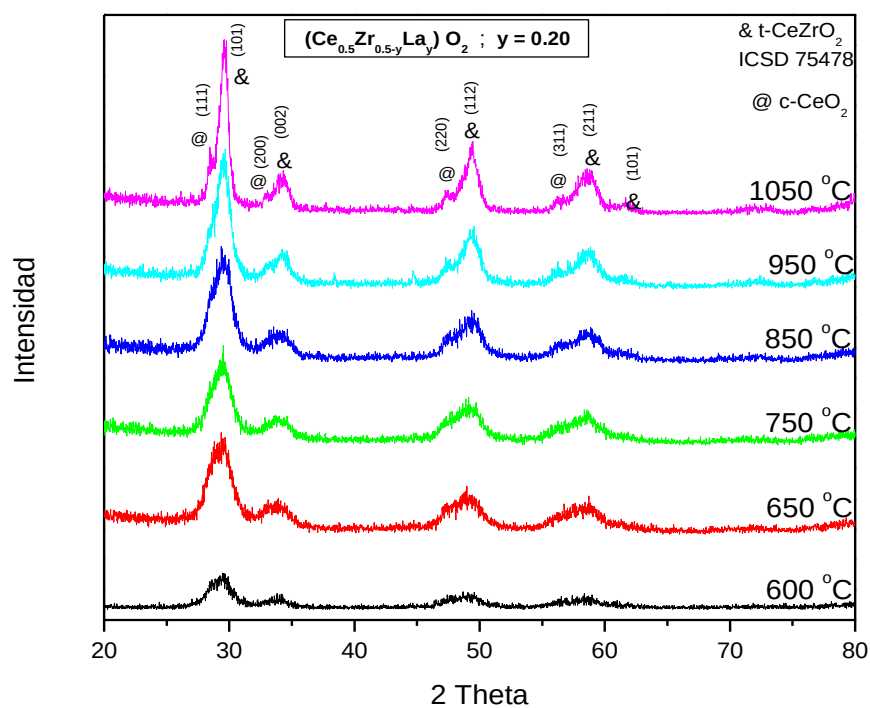


Figura 8a: DRX de los soportes $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$.

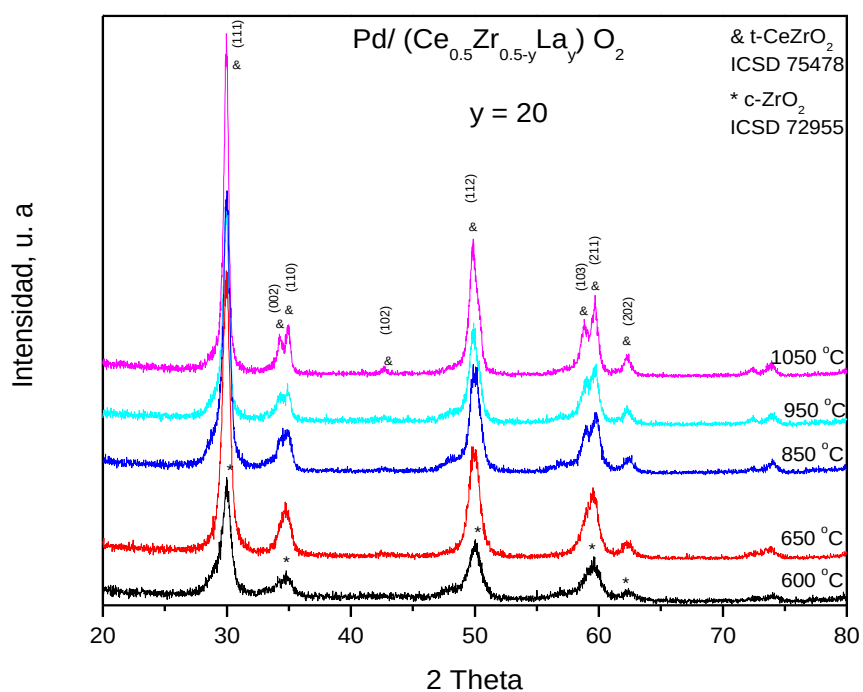


Figura 8b: DRX de los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$.

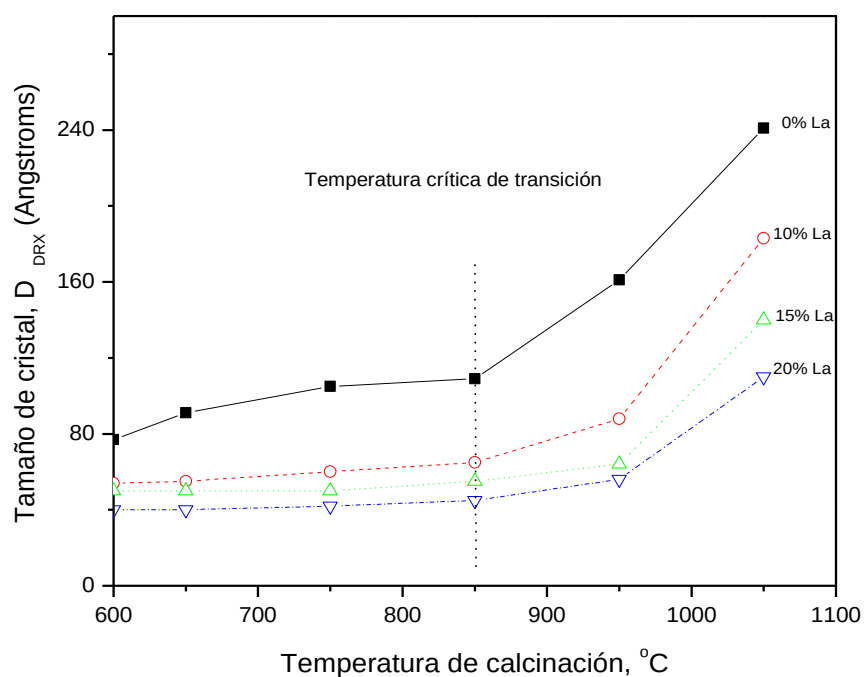


Figura 9: Tamaño de cristal vs Temperatura de calcinación de los soportes para $y = 0$, 0.10, 0.15 y 0.20 % en peso.

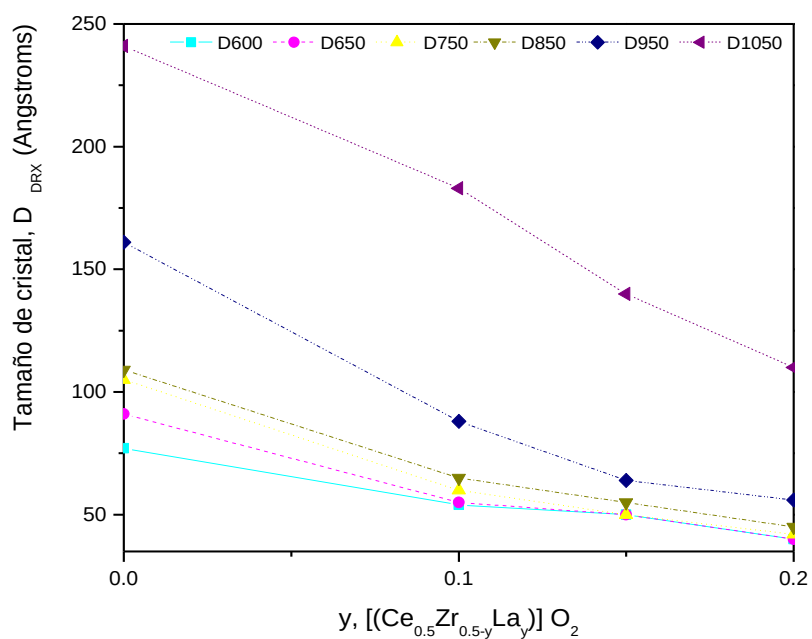


Figura 10: Tamaño de cristal vs diferentes concentraciones de iones de La^{3+} donde $y = 0$, 0.10, 0.15 y 0.20 % en peso.

3.1.1.5 Difractogramas para (Ce_{0.50}Zr_{0.50-y}La_y) O₂ a temperatura constante.

En las figuras 11 (a-f), se comparan los difractogramas de los soportes de referencia con respecto al aumento de la concentración porcentual de iones La³⁺. Cabe mencionar, que cuando se aumenta la temperatura de calcinación de 600 hasta 1050 °C, el desplazamiento de los picos de difracción cada vez es menor, al mismo tiempo, la presencia de La³⁺ le da estabilidad de fase a los soportes. A partir de 950 °C, es evidente la aparición de un doblete (desdoblamiento del pico) que aparece en aproximadamente 34°, sin embargo, la presencia de La³⁺ hace que dicho doblete desaparezca, proporcionando estabilidad al soporte, misma que se traduce en una disminución del grado de cristalinidad y a su vez, en mantener el área específica (ver figura 9).

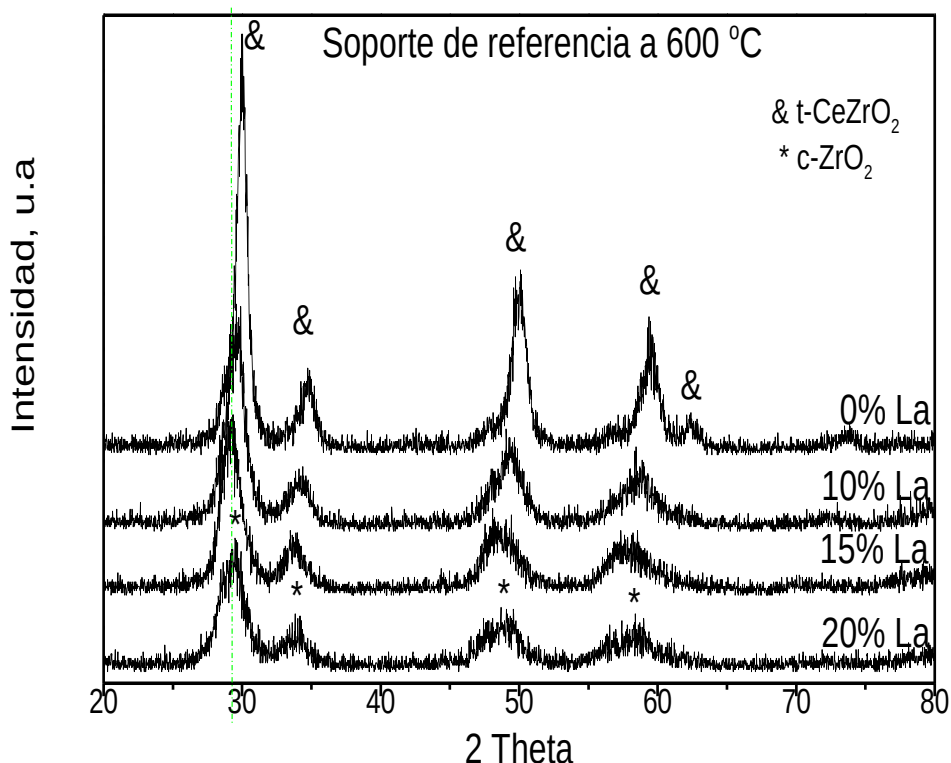


Figura 11 a: Difracción de rayos X del soporte calcinado a 600 °C en función a la influencia de la concentración de La³⁺ en % en peso.

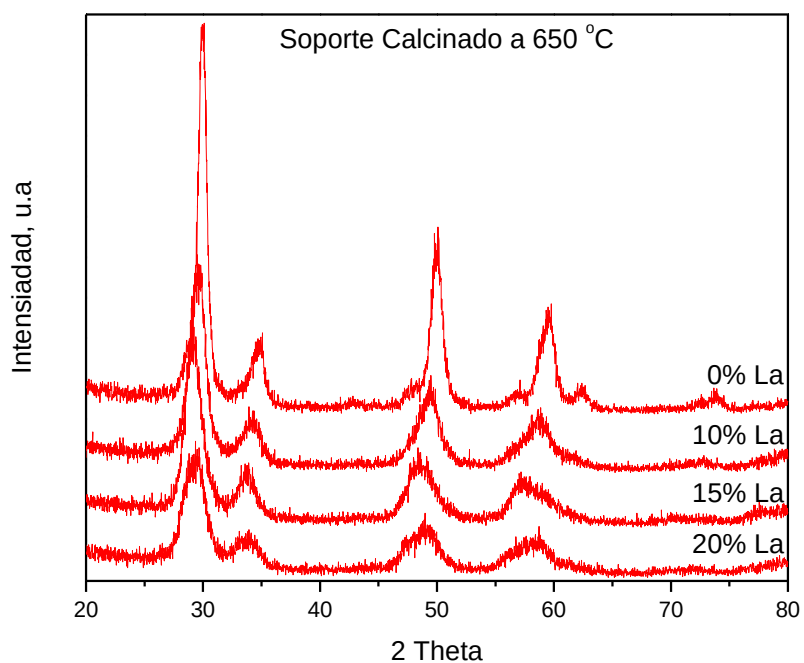


Figura 11 b: Difracción de rayos X del soporte calcinado a 650 °C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.

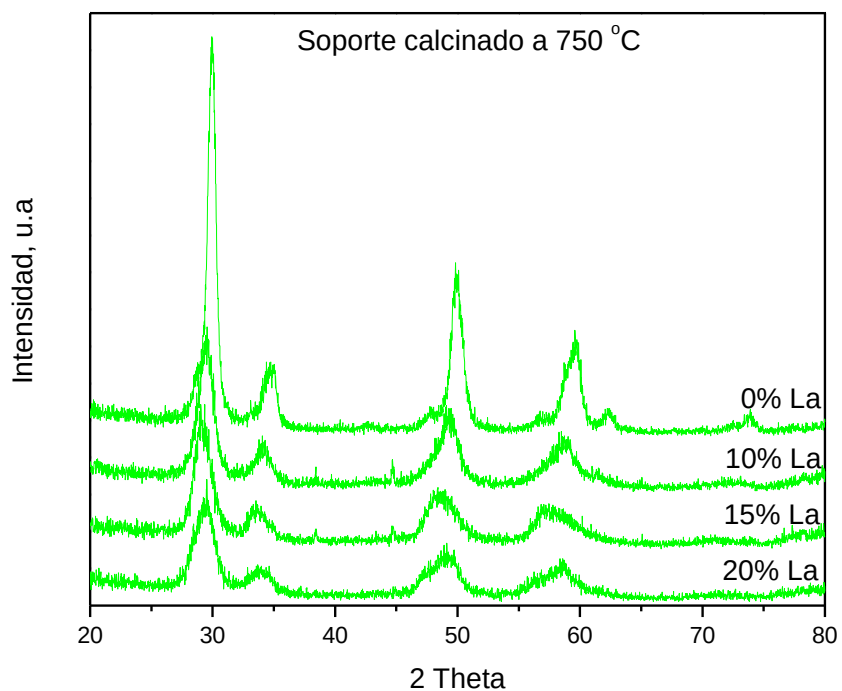


Figura 11 c: Difracción de rayos X del soporte calcinado a 750 °C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.

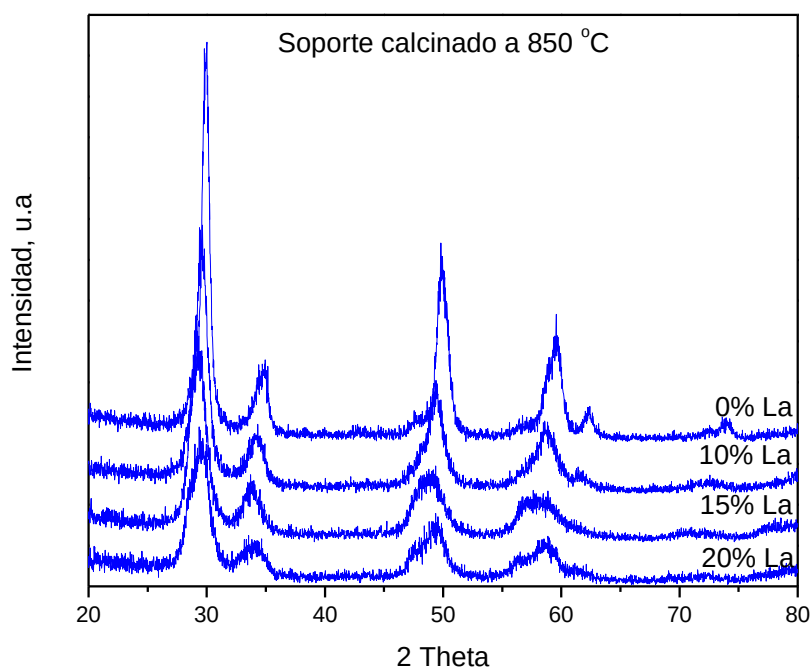


Figura 11 d: Difracción de rayos X del soporte calcinado a 650 °C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.

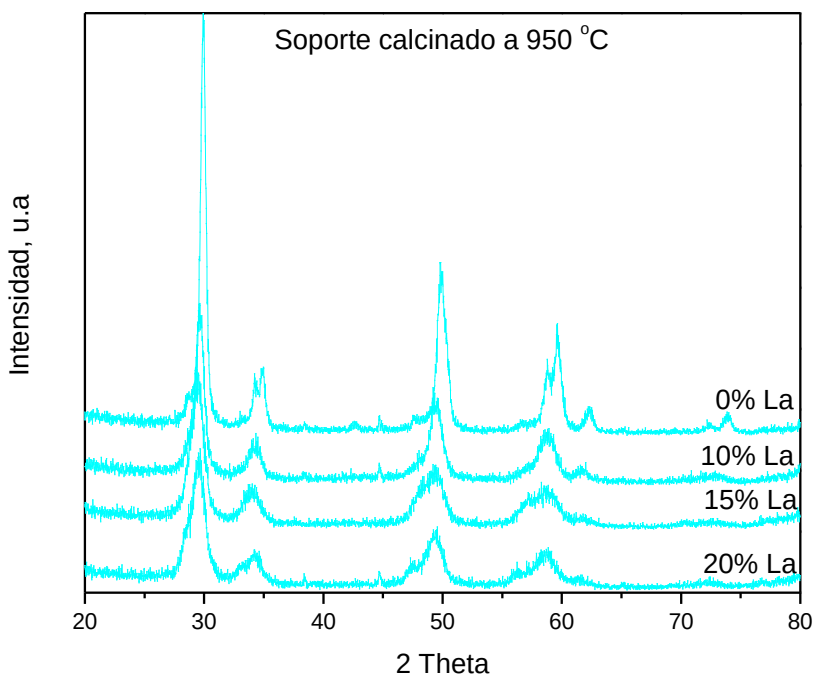


Figura 11 e: Difracción de rayos X del soporte calcinado a 950 °C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.

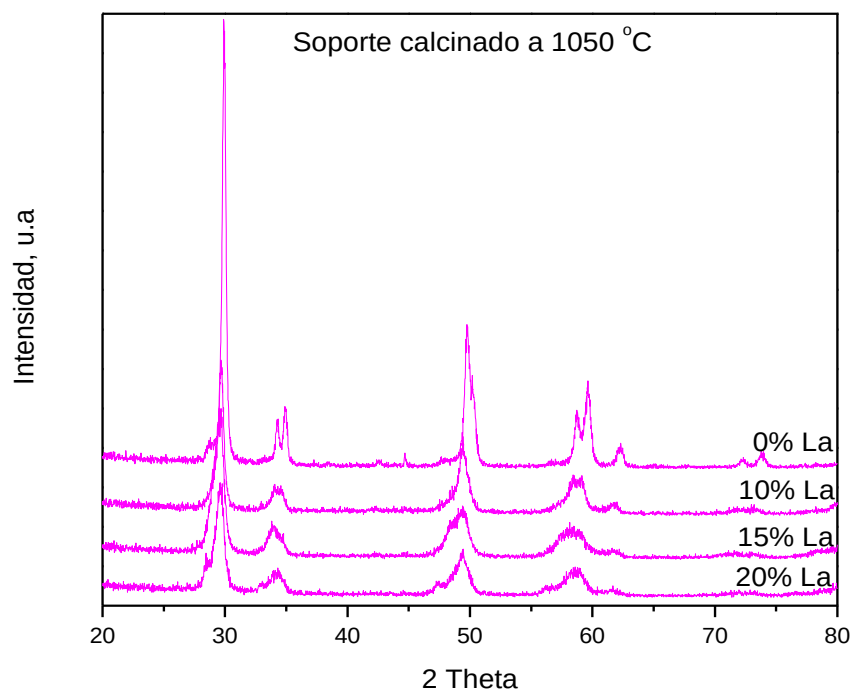


Figura 11 f: Difracción de rayos x del soporte calcinado a 1050 °C en función a la influencia de la concentración de La^{3+} en % en peso.

3.2 Área específica, BET

Se ha mostrado la influencia de la concentración de los iones de La^{3+} respecto a la temperatura y a su vez la relación que tiene con el tipo de fases presentes. También existe una relación entre el tamaño de cristal y el aumento o pérdida de área específica. Hay también, una relación directa entre el área específica y la temperatura de calcinación. Como se puede ver en la figura 12, es notable el cambio que existe entre la magnitud del área específica con la temperatura, y al mismo tiempo se observa que existe una correlación con respecto a la concentración de iones de La^{3+} .

La figura 13, nos da otra forma diferente de interpretar la influencia de iones de La^{3+} en el sistema $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$; y en el cual, para la concentración de La^{3+} al 0.15% se observa una anomalía. Es decir, que hay una pérdida súbita de S_{BET} . Sin embargo a concentración de 20% La^{3+} , el S_{BET} , se incrementa considerablemente. A 1050 °C de temperatura de calcinación el S_{BET} , tiende a

ceros, debido a que el proceso de sinterización del soporte ha hecho que los poros se cierren, reflejándose en una pérdida del área específica. De forma general, para cada temperatura de calcinación, el hecho de agregar La^{3+} , parece favorecer el incremento de área específica, sin embargo para La^{3+} al 0.15 % de parece ocurrir mas rápida la sinterización, es decir, la estabilidad textural es baja. Colón et al., encuentra algo similar para un sistema de $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}$ y encuentra que en un punto, sucede este fenómeno y es independiente de la atmósfera de tratamiento (Colón et al., 1999).

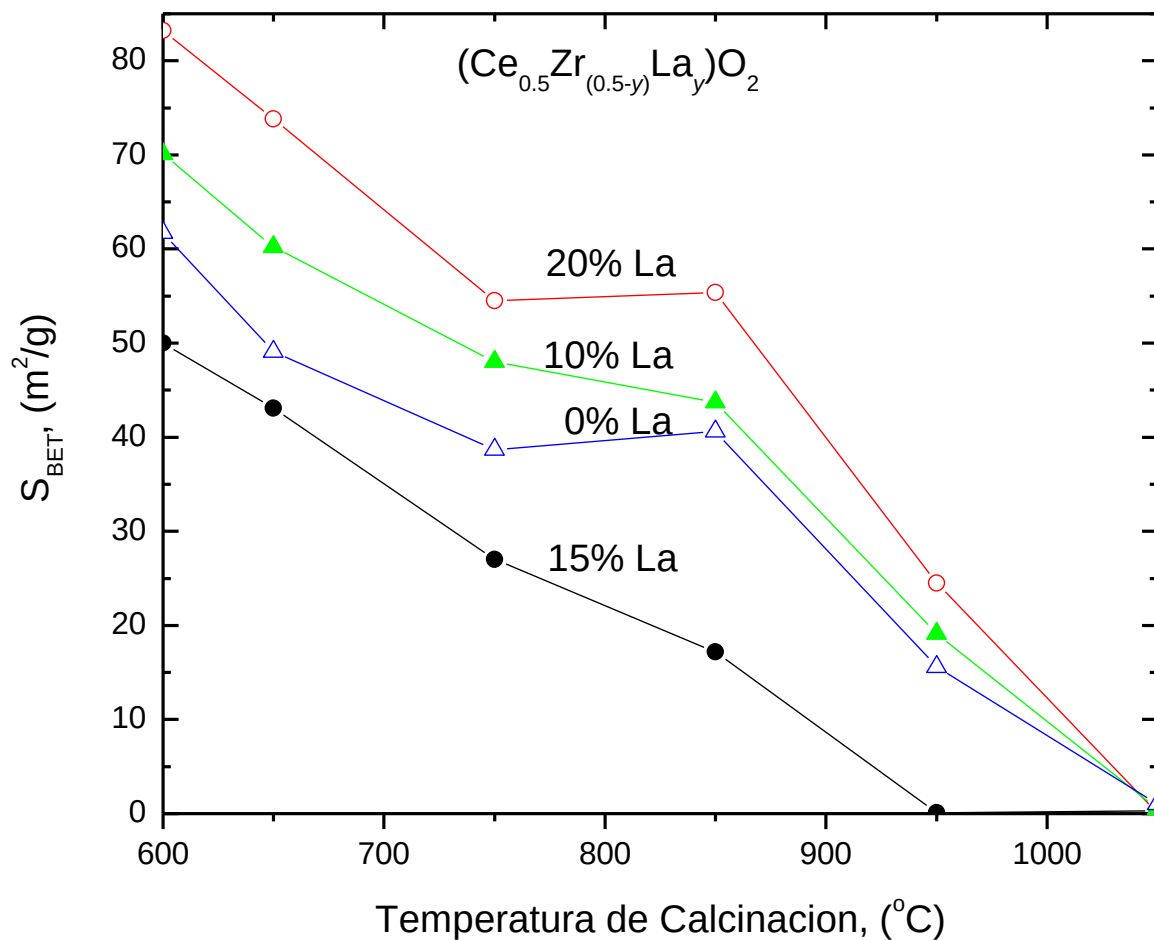


Figura 12: Área específica, S_{BET} , contra temperatura de calcinación.

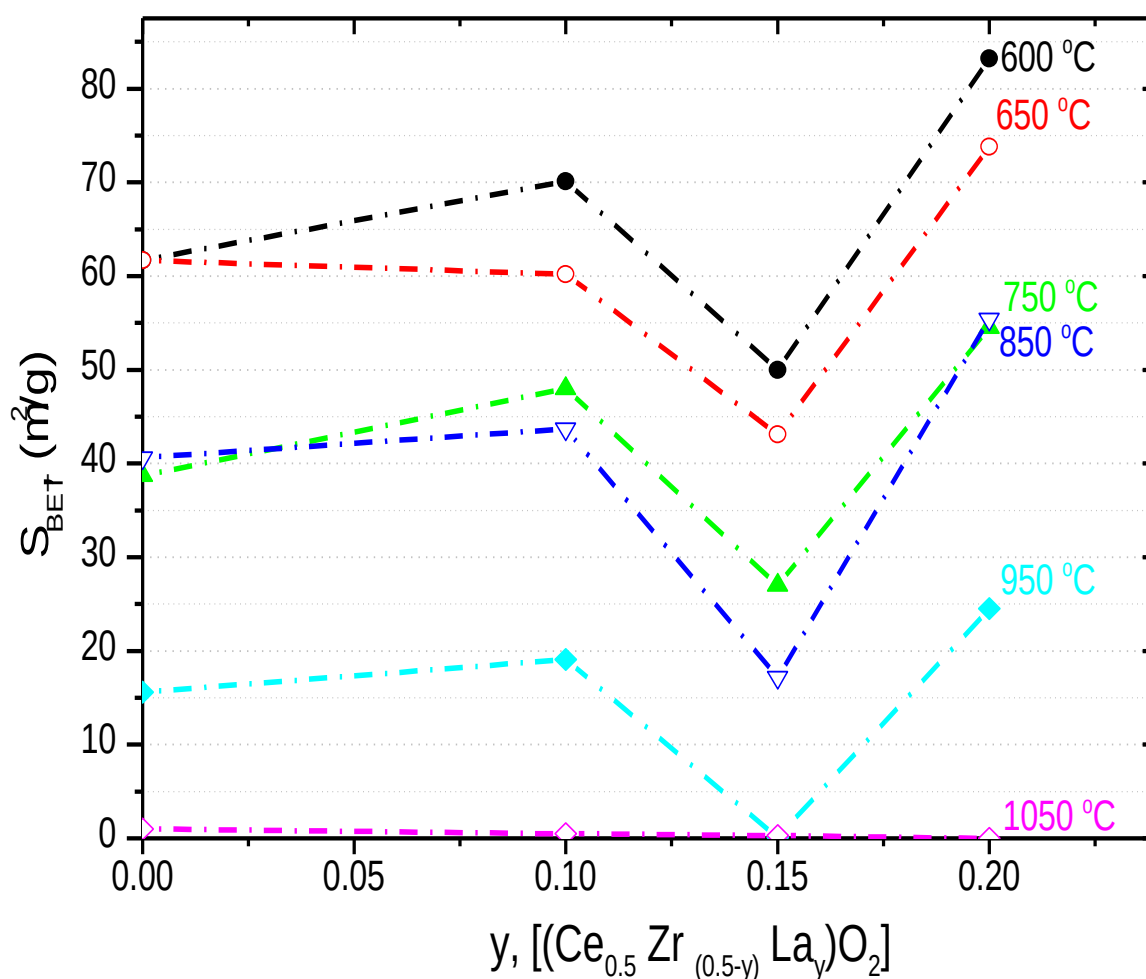


Figura 13: Área específica, S_{BET} , contra la concentración de iones La^{3+}

3.3 Microscopia de barrido, SEM/EDS

En las micrografías SEM, se muestran conglomerados irregulares de los soportes, tanto de los óxidos individuales como de los óxidos compuestos. Se observa que los óxidos individuales son de menor tamaño respecto a los óxidos compuestos, dado que el incremento de la temperatura, hace que los tamaños de los agregados de partículas aumenten del orden de varios micrómetros. Cuando se agrega el metal se espera que no cambie significativamente, dado a que la concentración del metal es muy

pequeña como para contribuir al crecimiento o al cambio de forma morfológica de los conglomerados de partículas. En acuerdo con esto, en soportes y en catalizadores no se nota una diferencia. Sin embargo, con respecto a la temperatura de calcinación se nota una diferencia en tamaño, ya que los procesos de sinterización son mayores a temperaturas elevadas, lo que hace que haya difusión de materia provocando así, crecimiento de conglomerados como puede notarse en la figura 14.

La composición química fue evaluada por la técnica de dispersión de energía (EDS, por su sigla en inglés) de los soportes $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$, y de los catalizadores $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$. Este análisis semicuantitativo se tabula en (% en peso) y (% atómico) cada uno de los elementos presentes en la muestra. La figura 15, presenta algunos espectros de EDS de cuatro muestras.

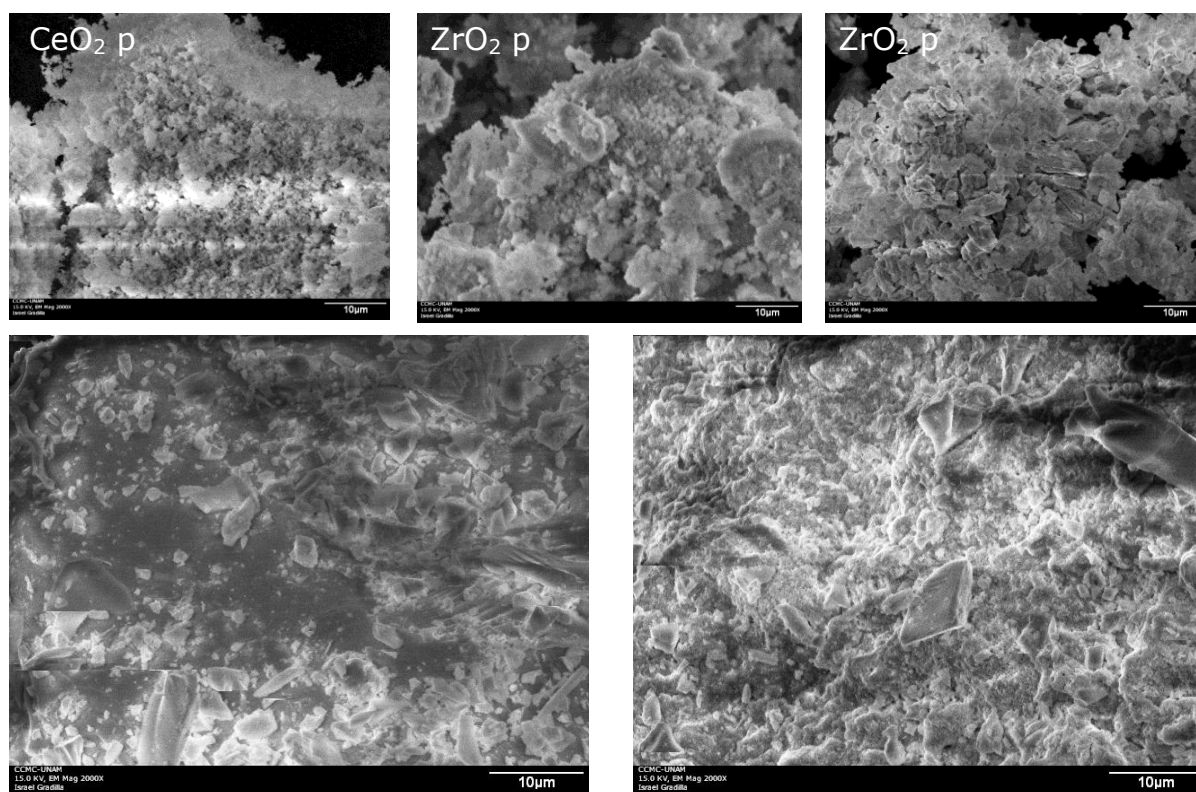


Figura 14: Micrografías SEM de los óxidos de Ce, Zr y La, así como del sistema $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ tratados a diferentes temperaturas.

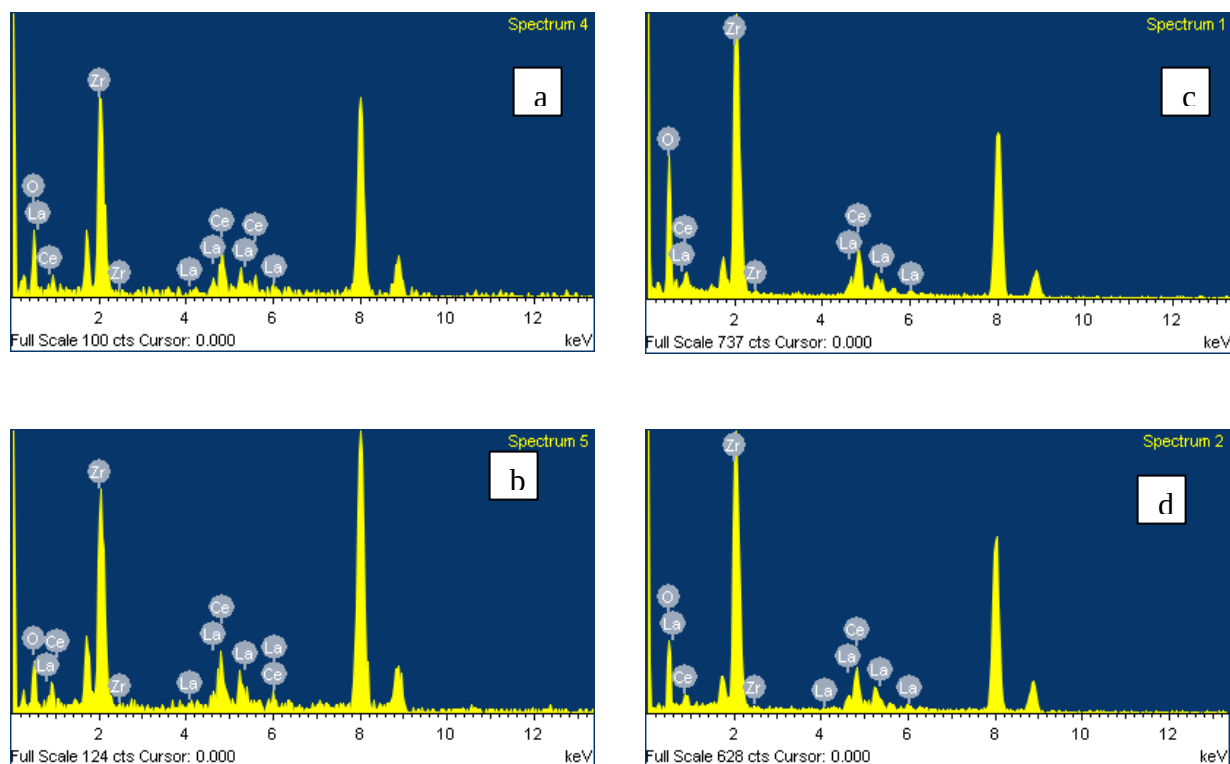


Figura 15: Espectros del análisis químico por EDS de los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ calcinados a 850 y 1050 °C.

La Tabla 3, permite observar los valores de (% en peso) y (% atómico) que en muchos de los casos se aproximan a los valores nominales, los cuales se presentan en la fórmula química propuesta en la tabla 1. Para el caso en donde tenemos una concentración del 0.10 % de iones de La^{3+} y temperaturas de calcinación de 600 y 1050 °C, las concentraciones porcentuales y atómicas no varían significativamente, Mientras que para 0.20 % de iones de La^{3+} , los valores cambian notablemente. Ver la tabla 3. Esto quiere decir que a temperaturas elevadas hay un reacomodo de la superficie del catalizador, lo cual esta de acuerdo con los estudios de XPS.

Tabla 3: Contenido superficial de Ce, Zr y La de soportes y catalizadores analizados por EDS.

	Soporte	O	Zr	La	Pd	Ce
% PESO	(Ce _{0.50} Zr _{0.40} La _{0.10}) O ₂ T _c = 600 °C	23.36	41.75	11.02	--	23.87
% ATOMICO		67.37	21.11	3.66	--	7.86
% PESO	(Ce _{0.50} Zr _{0.40} La _{0.10}) O ₂ T _c = 1050 °C	23.53	43.34	10.06	--	23.08
% ATOMICO		67.37	21.77	3.32	--	7.54
	Catalizador					
% PESO	Pd/(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20}) O ₂ T _c = 1050 °C	18.23	58.9	5.14	--	17.74
% ATOMICO		33.63	54.35	2.57	--	9.45

3.4 Estados electrónicos de soportes y de Pd por espectroscopia de reflectancia difusa, ERD-UV-vis

Según Sánchez-Escribano, et al. 2003, en la mezcla de óxidos la relación de los picos con respecto a la absorción es notable cuando esta se ve influenciada por la temperatura y la composición química [3-17]. En general, un bajo grado de cristalinidad, nos da un espectro con poca resolución. Los procesos de sinterización a temperaturas elevadas provocan una disminución de la reflectividad de la mezcla de óxidos.

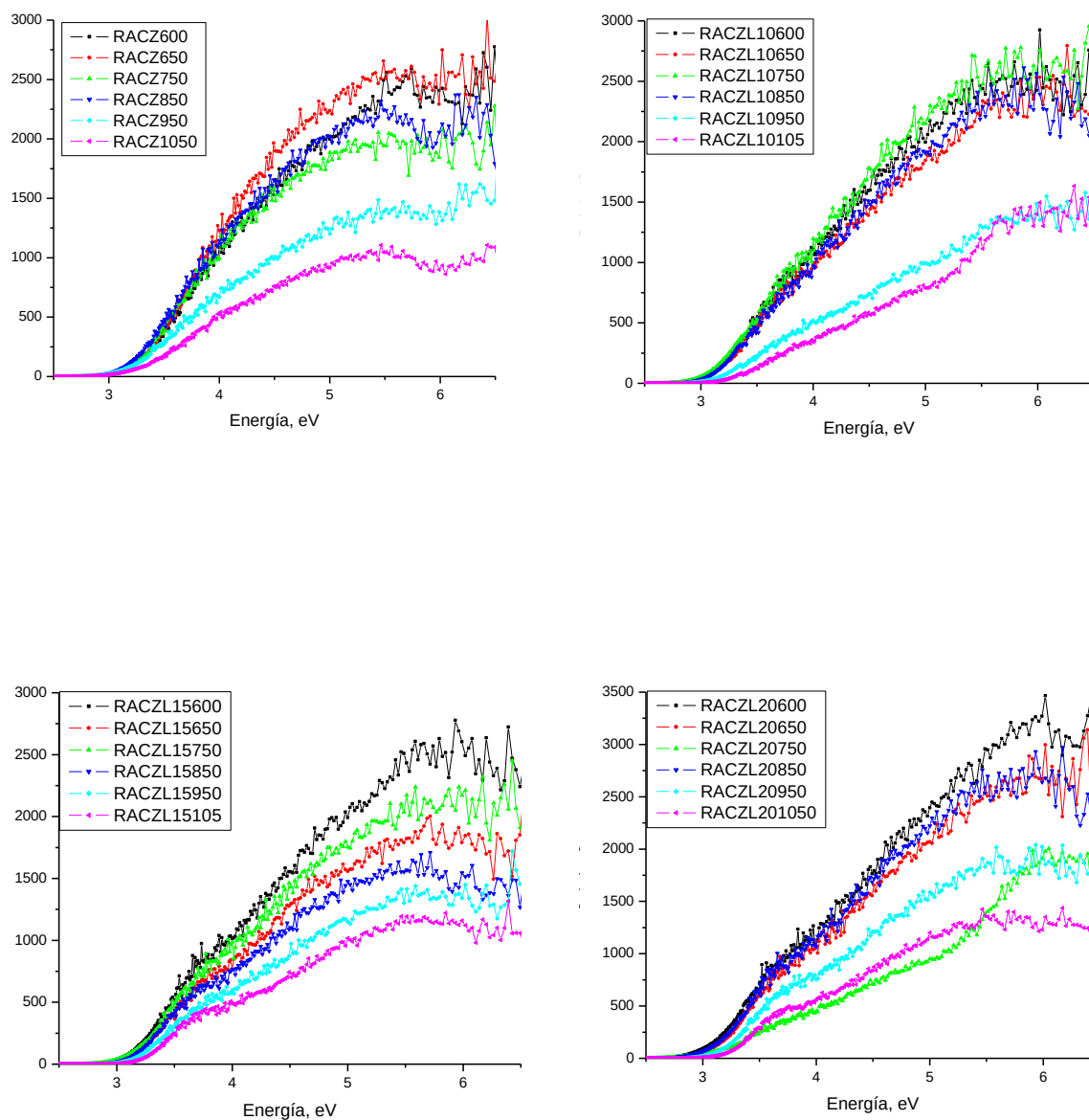


Figura16: Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis del sistema $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ para: $y = 0, 0.10, 0.15$ y 0.20 , de concentración de La^{3+} .

Por ejemplo, la fase de *t*-ZrO₂ tiene una energía prohibida, E_g de 5.1 eV (243.14 nm). Para la fase *c*-CeO₂, tenemos una E_g de 3.1 eV (400 nm). En general, cuando se dopa óxido de cerio o de zirconio cambia la longitud de onda de absorción dentro de la región visible y el borde de absorción cambia debido a la introducción de niveles de energía en la interbanda, es decir entre la banda de valencia y la banda de conducción. Las fluctuaciones del ancho de E_g son causadas entre otras cosas por cambios de estructura o la formación de vacancias de oxígeno. En la figura 17, se representa la E_g vs temperatura de calcinación. Nótese que partimos del sistema que no tiene La³⁺, es decir (Ce_{0.50}Zr_{0.50})O₂ que tiene una E_g de 3.198 eV, conforme va aumentando la temperatura de calcinación hasta 950 °C, esta tiene una caída de E_g hasta 3.132 eV, sin embargo, cuando la temperatura llega a 1050 °C, E_g tiene un valor de 3.181 eV, lo que refleja es que tiende al valor inicial de la banda de partida. Esto quiere decir que el compuesto tiende a una estabilización estructural. Por otro lado, para concentraciones de La³⁺ de 0.10 y 0.15 % en peso, a temperatura de calcinación de 600 °C, se parte de un valor de E_g muy cercano entre ellos, es decir de 3.082 y 3.092 eV respectivamente y conforme variamos la temperatura de calcinación los valores del compuesto de (Ce_{0.50}Zr_{0.40}La_{0.10})O₂, con respecto al compuesto (Ce_{0.50}Zr_{0.35}La_{0.15})O₂, muestran una notable variación (ver figura 17). El compuesto (Ce_{0.50}Zr_{0.30}La_{0.20})O₂, se comporta similarmente al compuesto que contiene La³⁺ al 0.10 % en peso. A temperatura de 950 °C, los compuestos con concentraciones de La³⁺ de 0, 0.10 y 0.15 empiezan a converger excepto el compuesto de concentración de La³⁺ de 0.20 % en peso. A la temperatura de 1050 °C todos los compuestos con La³⁺ tienden a converger al mismo valor de E_g de ~ 3.181 eV. Esto quiere decir que a pesar de la influencia los iones de La³⁺, la temperatura de calcinación juega un papel importante en la estabilización de la estructura. Al menos hasta 1050 °C que fue la temperatura máxima de trabajo reportada en esta tesis.

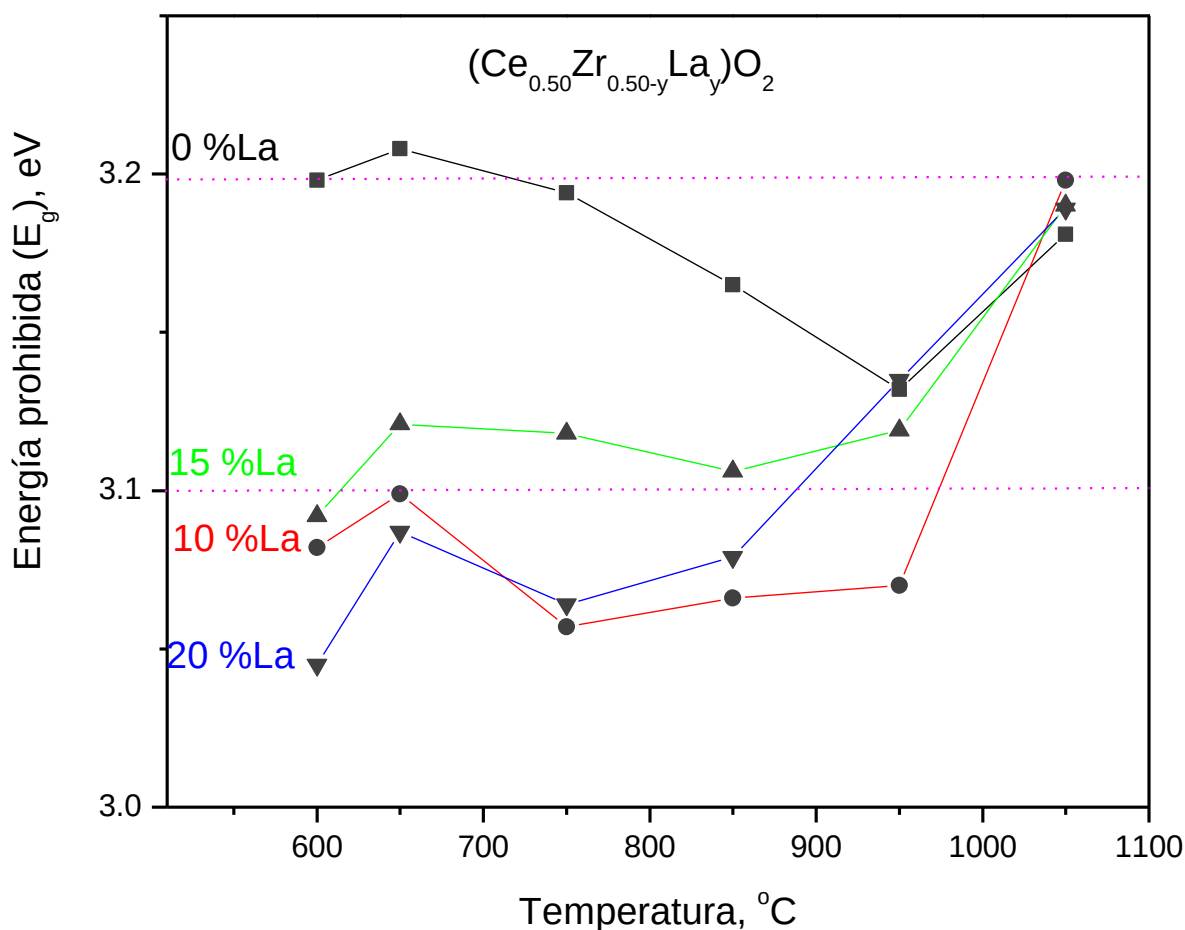


Figura 17: Cálculo de las E_g de los niveles electrónicos para el sistema $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y\text{O}_2$.

3.5 Microscopia de transmisión de electrones, TEM

Las micrografías de TEM mostradas en la figura 18, muestran las formas de partículas de los soportes para (a) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$, (b) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ y (c) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$, los cuales fueron calcinados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. En todos los casos se hizo una estimación de los tamaños de partícula los cuales oscilan entre ~ 4.0 y 5.0 nm . Estos resultados están de acuerdo con los mostrados por difracción de rayos X dados en las figuras 9 y 10.

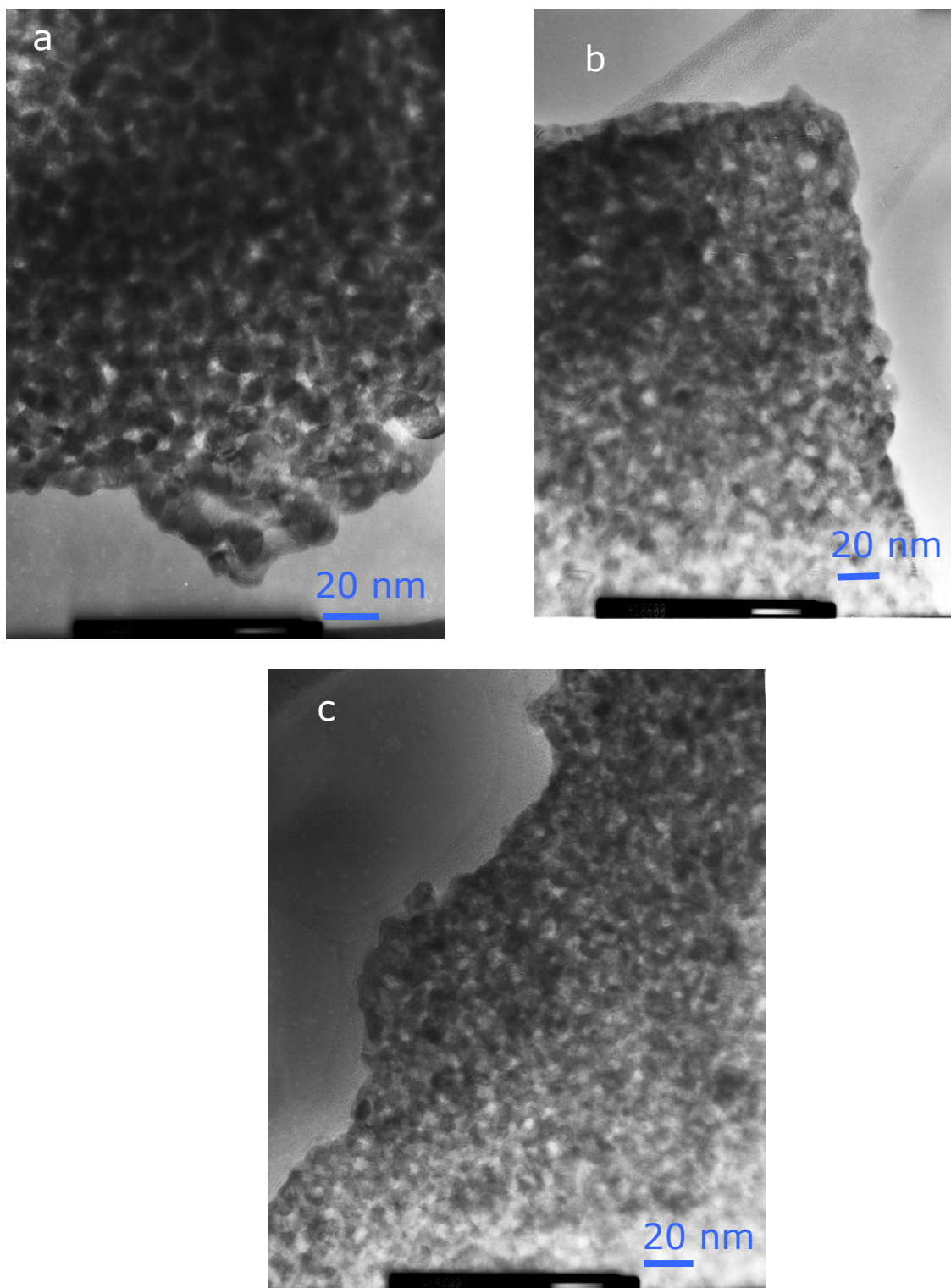
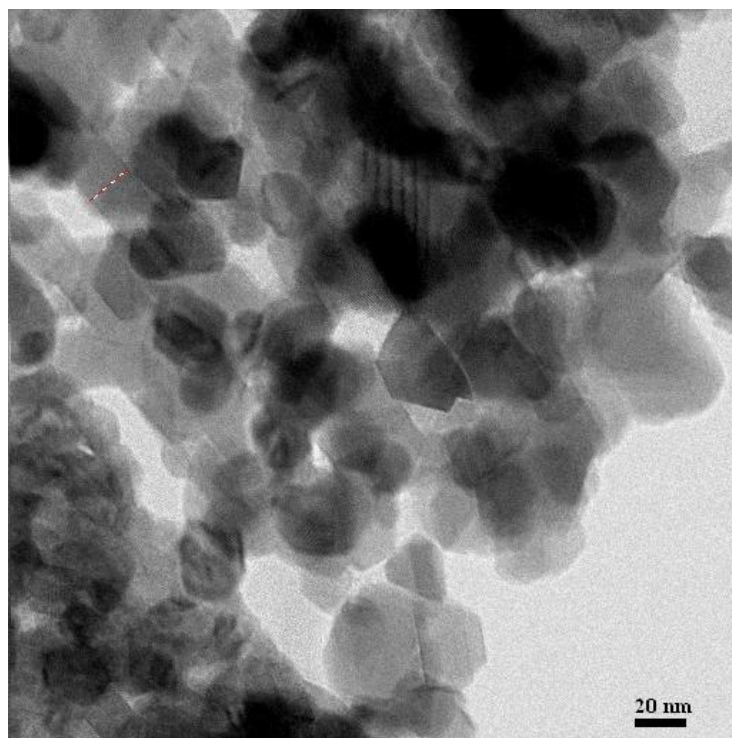
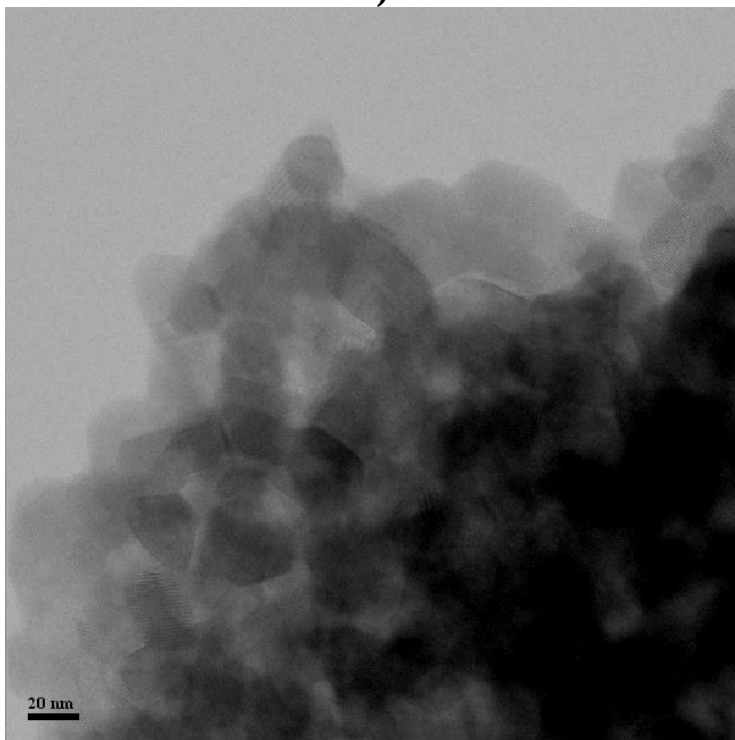


Figura 18: Micrografías de TEM, las cuales muestran partículas de: (a) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$, (b) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ y (c) $(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ calcinadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

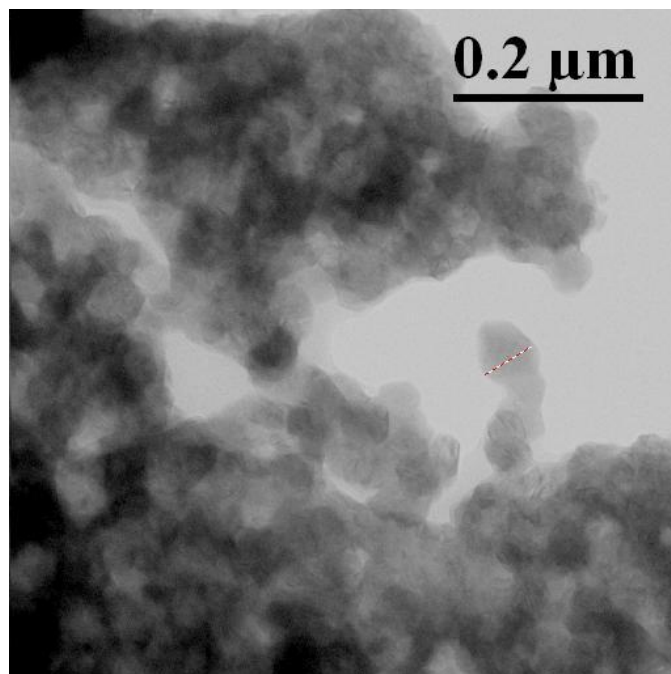


a)

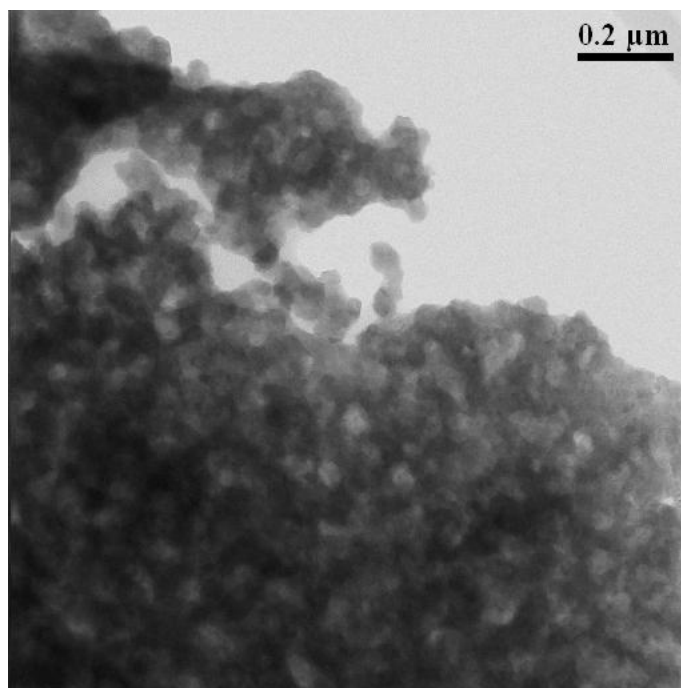


b)

Figura 19: Micrografías de TEM, las cuales muestran partículas de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. Dichas partículas fueron calcinadas a 850 °C,



c)



d)

Figura 19: Micrografías de TEM, las cuales muestran partículas de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. Dichas partículas fueron calcinadas a 1050 °C.

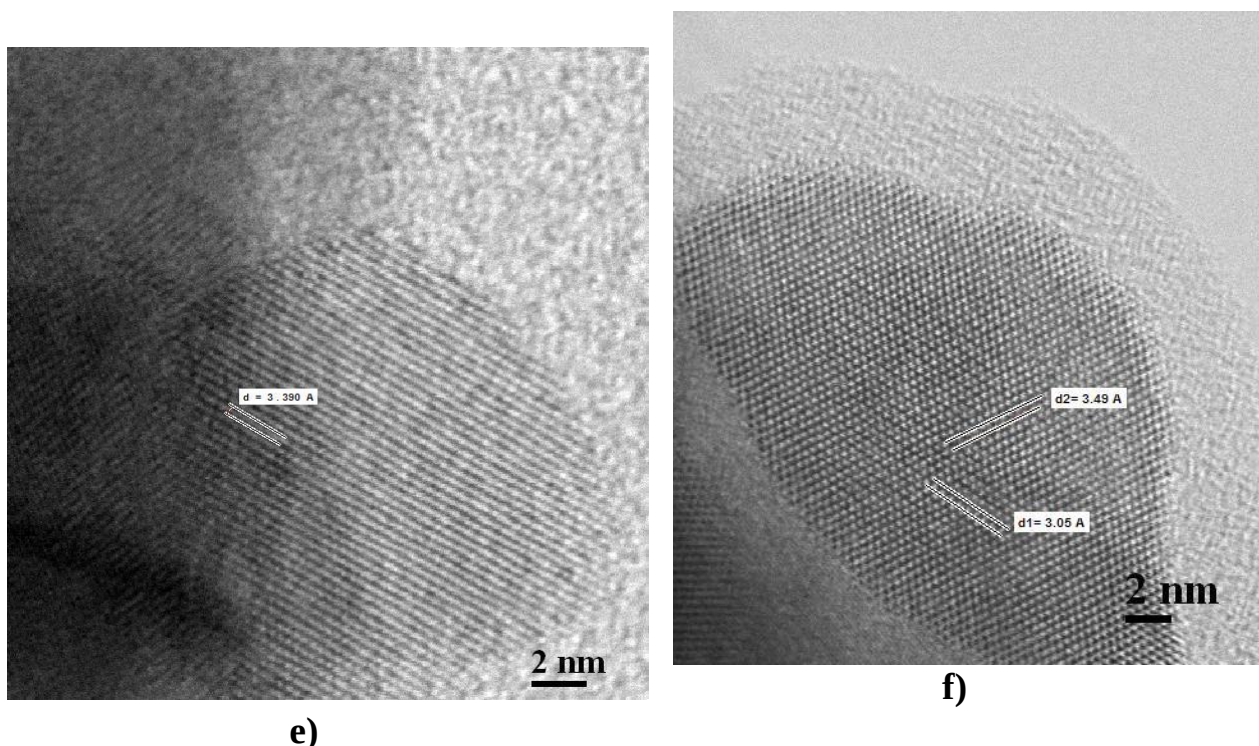


Figura 19: Micrografías de HRTEM, las cuales muestran partículas de Pd en los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. e) Calcinado a 850°C , asociado al plano (111) de la fase c-PdO. f) Calcinados a 1050°C , asociado al plano (100) de la fase t-PdO (d_1) y trigonal-romboédrica al La_2O_3 (d_2) asociado al plano (100).

En la figuras 19, se muestran las micrografías del catalizador, $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$. De los incisos (a, b y e) en las figuras, los catalizadores fueron calcinados a temperatura de 850°C y en los incisos (c, d y f) a 1050°C . Por otro lado, es importante hacer notar que, debido a la baja concentración de metal (0.3% en peso), es difícil ver las partículas de Pd^{2+} en la forma PdO. Sin embargo, logramos identificar, en las diferentes micrografías (e) y (f), de la figura 19, tres de las fases presentes en los catalizadores. En el inciso (e) la distancia interplanar, $d = 3.29 \text{ \AA}$, asignado al plano (111) de la fase cúbica de PdO (c-PdO), con número de ficha ICCD 46-1211. De la misma forma para el inciso (f), se identifican dos fases cristalográficas; una con distancia interplanar $d_1 = 3.05 \text{ \AA}$ (100), la cual se le asocia a una fase tetragonal de PdO (t-PdO), según la ficha ICCD 43-1024 y la otra fase corresponde a una fase trigonal-romboédrica de La_2O_3 con una $d_2 = 3.49 \text{ \AA}$ (100), según la ficha

cristalográfica ICCD 10-0205 [75]. En la figura 19 f, se observa una partícula de Pd y a su vez esta rodeada por una capa de ~4 nm de material amorfo.

3.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la Figura 20, se presentan los espectros típicos de baja resolución de algunos de los catalizadores sin La³⁺ y con 0.20 % en peso de La³⁺ y calcinados a 750, 850 y 950 °C. En este espectro, se observan los principales picos XPS de los elementos presentes en la superficies de los catalizadores, como son los picos de Ce 3d, Zr 3p y 3d, Pd, La 3d y O 1s. La señal XPS del carbono (C 1s) fue de 284.5 eV y fue tomada como base. El pico principal de O 1s, para el caso del catalizador en ausencia de La³⁺ aparece en 527.8, 528.4 y 528.3 eV el cual corresponde a los enlaces de oxígeno en los óxidos metálicos (oxígeno de la red) y oxígeno del monocromador de Al₂O₃.

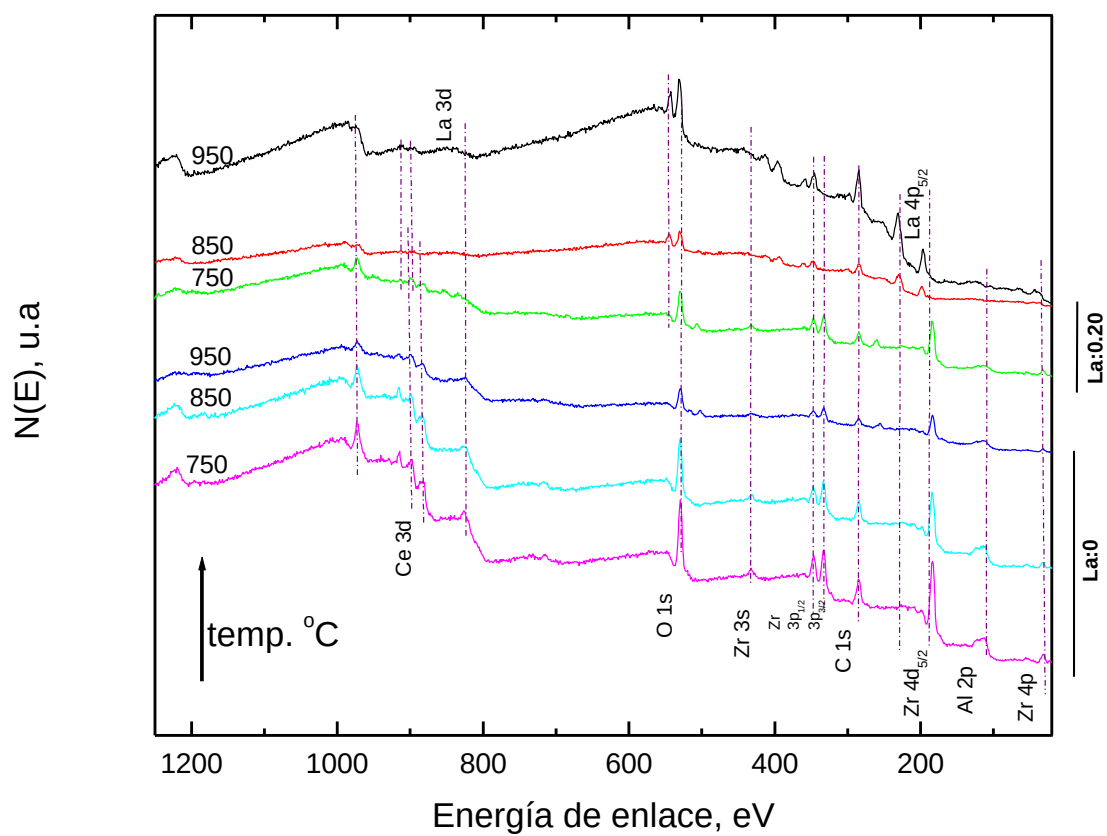


Figura 20: Espectro de XPS de baja resolución para los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$ y para los de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$.

Por otro lado, en presencia de La³⁺, la energía de enlace del oxígeno se desdobla conforme aumenta la temperatura de calcinación, lo que origina dos picos con ligeros desplazamientos según aumenta la temperatura de calcinación. Un primer pico (sin La³⁺), corresponde a 527.7, 527.9 y 528.3 eV el cual lo podemos asociar al oxígeno de los óxidos metálicos (oxígeno de la red) y al oxígeno del monocromador de Al₂O₃. Sin embargo, el segundo pico (con La³⁺), aparece con energías de 528.3, 529.4 y 530.5 eV (con $\Delta = 0.6, 1.5$ y 2.2 eV respecto al pico O 1s principal, respectivamente), el cual es atribuido a grupos hidroxilo (OH⁻) y/o carbonatos [16-19, 58-59,]. Tanto en ausencia como en presencia de La³⁺, los efectos están influenciados por la temperatura de calcinación, que es de 750, 850 y 950 °C. Este corrimiento sugiere que en la superficie del catalizador, el O 1s corresponde a la interacción CeO₂-ZrO₂-La₂O₃, así como también a CeO₂-ZrO₂ ya que en el caso de ausencia de La³⁺, no existe un desdoblamiento del pico de O 1s. Aquí la energía de enlace del oxígeno en la superficie es modificada por los cambios de la temperatura de calcinación. Cuando el La³⁺ está ausente, en la superficie de los catalizadores predominan las especies de Ce⁴⁺/Ce³⁺ según la energía de enlace 3d_(5/2, 3/2), y a medida que la temperatura de calcinación va en aumento se observa una disminución en la intensidad de los picos de estas dos especies de iones Ce⁴⁺/Ce³⁺. Sin embargo, la presencia de La³⁺ afecta el estado del Ce, ya que el Ce 3d se ve modificado en la intensidad de sus picos (lo cual esta relacionado directamente con la concentración de iones de Ce).

Para el estado del Zr 3p_(3/2) no se ve afectado y el Zr 3d_(5/2, 3/2) presenta un ligero corrimiento respecto de los catalizadores que no tienen La³⁺. Es decir, el corrimiento de los picos Zr 3d_{5/2} a energías de enlace mayores, con un $\Delta = 0.2$ eV, para el caso del Zr 3d_{3/2} el $\Delta = 2$ eV, a temperatura de 750 °C de calcinación. La presencia del ZrO₂ en la superficie, según sus energías de enlace 3p_(3/2) y 3d_(5/2, 3/2). Esto sugiere una mayor interacción entre CeO₂-ZrO₂, así como presencia de La₂O₃ en la superficie.

Además de la disminución de la intensidad del pico, también se puede observar que los picos a temperaturas de calcinación mayores se hacen más asimétricos y disminuyen su intensidad. A temperatura de calcinación de 850 °C, el ion La³⁺ afecta fuertemente a los estados Ce 3d_(5/2, 3/2) y Zr 3p_(3/2) y el Zr 3d_(5/2, 3/2). En los espectros de energía de enlace, prácticamente la intensidad de los picos disminuyen abruptamente y para el caso de Zr se hace indetectable. A temperatura de 950 °C, se ve un aumento en los picos de Ce 3d y se observa que solo predomina el estado Ce⁴⁺, lo que quiere decir que la presencia de La³⁺, modificó el estado electrónico de los iones de Ce. Por lo tanto la superficie del catalizador se modificó y se obtiene una superficie rica en Ce⁴⁺ y La³⁺. Por otra parte, a 850 y 950 °C se logra detectar Pd 3d_{3/2}, con una energía de enlace de 346.8 y 346.1 eV, respectivamente. Este sugiere que se encuentran pequeñas cantidades de Pd en el estado tetravalente como Pd⁴⁺ (PdO₂) [17, 62], lo que hace pensar que en la superficie del catalizador, se encuentra coordinado con las especies de Ce, Zr y La. En la Tabla 4 a, b, c se resumen las energías de enlace en eV, tanto en ausencia como en presencia de La³⁺ de las especies presentes en los catalizadores (Ce 3d y Zr 3p y Zr 3d, La 3d, Pd 3d y O1s) por medio de sus espectros de alta resolución. Los catalizadores son calcinados a temperaturas de 750, 850 y 950 °C.

Tabla 4a: Energías de enlace (eV), de las especies presentes en los catalizadores, a diferentes temperaturas de calcinación.

Catalizadores sin La ³⁺	Condición °C	Energía de enlace (eV)							
		Ce ⁴⁺		Ce ³⁺		Zr			O
		3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3p _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	1s
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.50})O ₂	750	912.1	896.1	902.5	884.5	332.1	182.7	182.9	527.8
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.50})O ₂	850	912.8	896.7	903.3	884.7	332.5	183.1	185.3	528.4
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.50})O ₂	950	913.1	896.5	903.5	885.1	332.7	183.1	185.3	528.3

Tabla 4 b: Energías de enlace (eV), de las especies presentes en los catalizadores, a diferentes temperaturas calcinación.

Catalizadores con La ³⁺	Condición °C	Energía de enlace (eV)						
		Ce ⁴⁺		Ce ³⁺		Zr		
		3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3p _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	750	912.5	896.9	903.4	894.7	332.1	182.9	184.9
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	850	909.4	896.2	902.7	894.6	--	--	--
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	950	907.8	897.0	904.3	892.1	--	--	--

Tabla 4 c (Continuación).

Catalizadores con La ³⁺	Condición °C	Energía de enlace (eV)				
		La		Pd	O	
		3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{3/2}	1s	
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	750	833.5	--	--	528.3	527.7
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	850	--	--	346.8	529.4	527.9
Pd(Ce _{0.50} Zr _{0.30} La _{0.20})O ₂	950	837.3	843.6	346.1	530.5	528.3

3.7 Actividad catalítica para la reducción de NO

3.7.1 Reducción de NO sobre Pd/CeO₂, Pd/ZrO₂ y Pd/La₂O₃.

El método empleado para la incorporación de Pd en el soporte, arrojó una excelente distribución y homogeneidad del tamaño de partícula, sin embargo, debido a la pequeña concentración de (0.3% en peso) Pd no pudimos identificarlo por XRD, ERD ni por EDS, sin embargo, logramos detectar una señal en XPS y en logramos una imagen de una nanopartícula de Pd, todo esto hace pensar que se obtuvo una buena dispersión del metal. Esto es importante dado que, la actividad catalítica esta relacionada con la distribución del metal en el catalizador.

Para llevar a cabo la medición se hizo lo siguiente: se abren las válvulas para dar paso a la mezcla de los gases 2.6% CO, 3300 ppm C₃H₆, 4400 ppm NO y 4.4% O₂ en balance con N₂, se ajusta

el flujo a velocidad total de flujo de 55 mL/min y se hace pasar por la muestra. La temperatura se aumenta gradualmente 3 °C/min hasta 550 °C. Las mezclas usadas son 4400 ppm NO y 2.6% CO/3300 ppm C₃H₆ en balance con N₂.

3.7.2 Evaluación de la reacción por reducción de NO vía CO.

En la figura 20 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores soportados en los óxidos individuales de Ce, Zr y La. Es de notarse que Pd/ZrO₂ y Pd/La₂O₃ se activan a temperaturas de aproximadamente 327 y 310 °C respectivamente; el Pd/CeO₂ se activa a 373 °C. Los dos primeros catalizadores, tienen una zona en donde el incremento de la actividad es más abrupta, iniciando en aproximadamente 462 °C; para el Ce, la activación es muy marcada en 374 °C y rápidamente aumenta la actividad. Los catalizadores de Zr y La, reducen al NO en 64 y 98 % de conversión respectivamente, sin embargo, después su actividad claramente tiende a disminuir, lo que quiere decir en primera instancia, que sufren una desactivación a estas temperaturas de reacción. El catalizador de CeZr, presenta dos procesos de activación, en el que primero presenta un punto de inflexión a 425.5 °C; después aparece un segundo punto máximo a 467 °C, alcanzando en este último punto el 100 % de conversión de NO y se mantiene constante, como se puede observar en las figuras 21 y 22. La temperatura de 50 % de conversión (T_{50%}) para los catalizadores de Zr y La son de 519 y 503 °C, mientras que para el catalizador de Ce es de 400 °C. Esto representa una gran diferencia entre los catalizadores con Ce, respecto a los que no tienen Ce de un poco más de 100 °C.

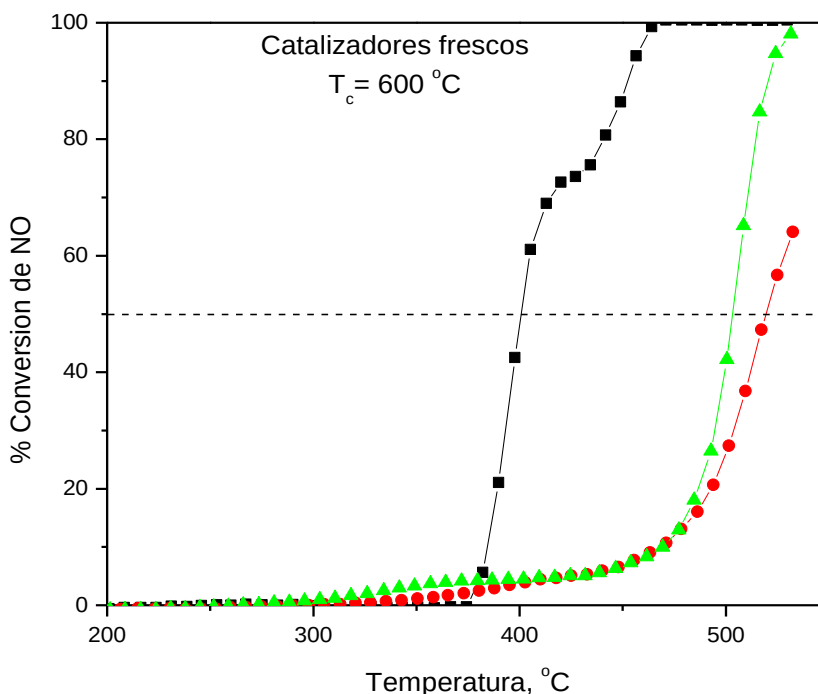


Figura 21: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de 0.3% en peso de Pd y soportados sobre los óxidos individuales; calcinados a 600 °C. (■) Pd/CeO₂; (●) Pd/ZrO₂ y (▲) Pd/La₂O₃.

3.7.3 Reducción de NO sobre $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$.

3.7.3.1 Influencia de La^{3+} en la reducción de NO.

Los catalizadores aquí mostrados con diferentes concentraciones de La^{3+} , muestran propiedades físicas y químicas complejas, así como también mecanismos de reacción complejos. Los catalizadores que fueron tratados a temperaturas de calcinación, de 750, 850 y 950, son los que se discutirán.

A 750 °C de tratamiento, variando las concentraciones de La^{3+} , como se muestra en la figura 22, observamos que el catalizador de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$, sin La^{3+} , muestra la mejor conversión de NO. Al introducir 0.10 se observa una caída drástica de la actividad, para después observar un rápido incremento tanto para 0.15 como para 0.20 % en peso de La^{3+} . En todos los casos se presentan dos etapas de conversión, es decir, aparecen picos en 436, 478, 468 y 450 °C para 0, 0.10, 0.15 y 0.20 %

en peso La^{3+} . El catalizador que no contiene La^{3+} sobresale, ya que el de 50 % de conversión de NO (medida en la que un catalizador se sabe que tan rápido convierte) se alcanza a poco menos de 402 °C. Cuando introducimos La^{3+} a 0.10, 0.15 y 0.20 %, la $T_{50\%}$ es de 526, 441 y 412 °C respectivamente. En las figuras 25 y 30, se representa gráficamente este efecto. Como podemos notar, hay una clara influencia de La^{3+} en la actividad catalítica de los catalizadores.

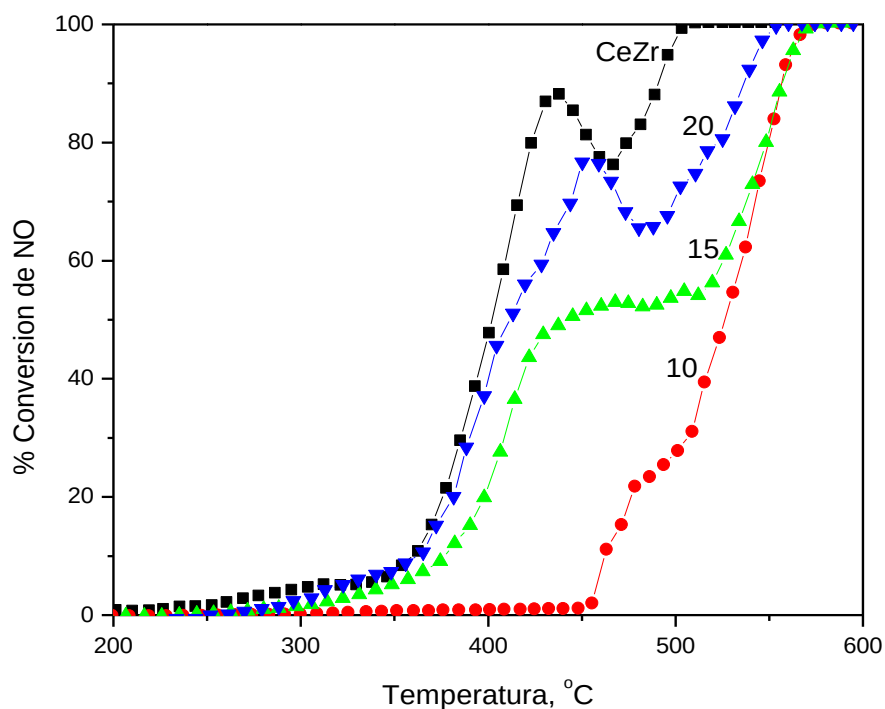


Figura 22: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. (■) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$; (●) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1})\text{O}_2$; (▲) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$; (▼) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2})\text{O}_2$. Catalizadores calcinados a temperatura de 750 °C.

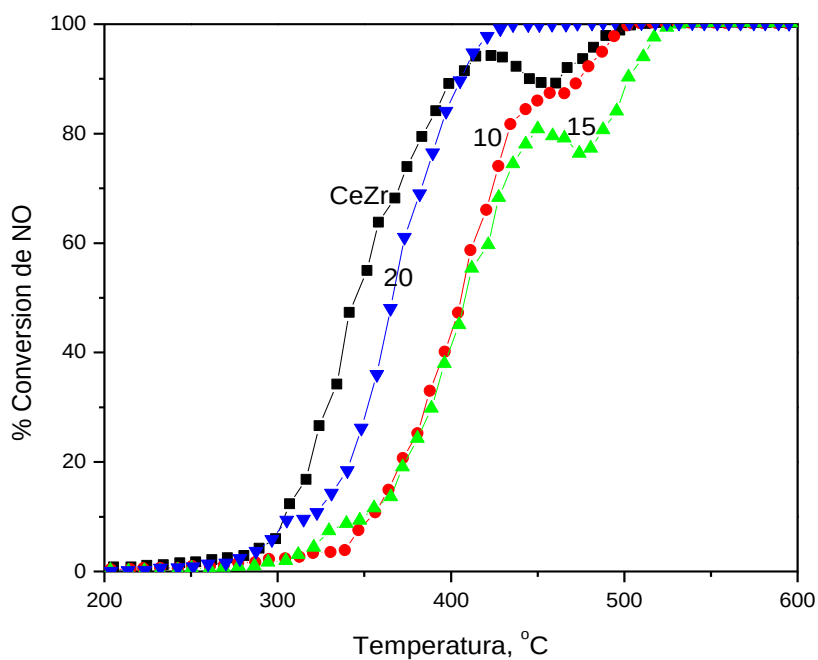


Figura 23: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. ($\blacksquare$) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$; ($\bullet$) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1})\text{O}_2$; ($\blacktriangle$) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$; ($\blacktriangledown$) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2})\text{O}_2$. Catalizadores calcinados a temperatura de 850 °C.

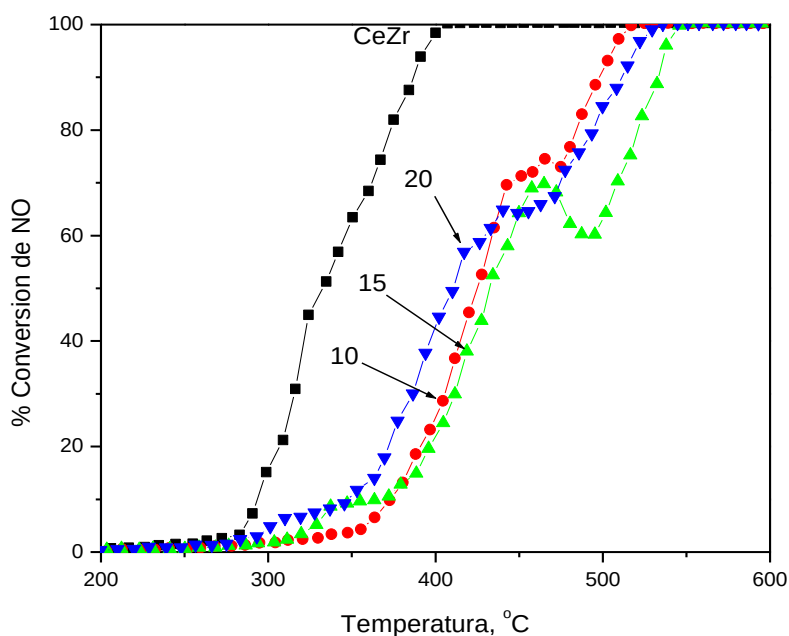


Figura 24: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. ($\blacksquare$) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$; ($\bullet$) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1})\text{O}_2$; ($\blacktriangle$) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$; ($\blacktriangledown$) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2})\text{O}_2$. Catalizadores calcinados a temperatura de 950 °C.

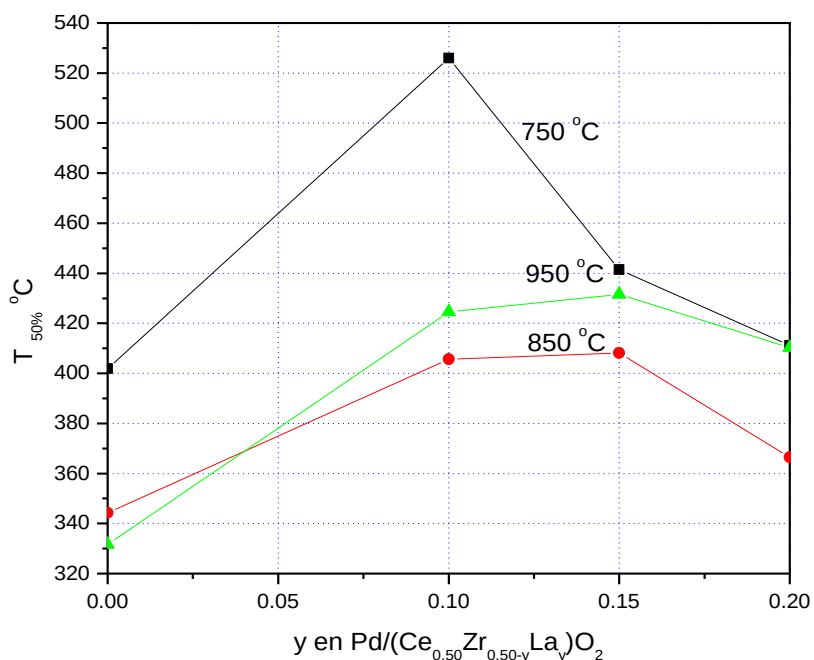


Figura 25: Temperatura del 50 % de conversión de NO vs la concentración de La^{3+} en los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% de Pd. Dichos catalizadores fueron calcinados a temperatura de 750, 850 y 950 °C.

La figura 23, muestra los resultados del catalizador de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ calcinados a 850 °C con diferentes concentraciones de La^{3+} . En concentraciones de 0, 0.10 y 0.15 % en peso de La^{3+} , aparece un pico intermedio en la conversión, sin embargo, estas muestras superan a las muestras tratadas a 750 °C; en cambio para 0.20 % de La^{3+} , el pico intermedio desaparece dando lugar a sólo un máximo de conversión, el cual ocurre a 430 °C manteniéndose estable hasta 600 °C. Debido a ello, el catalizador con 0.20 % de La^{3+} tiene mayor % de conversión que el de CeZr sin La^{3+} . Cabe destacar que la $T_{50\%}$ de conversión se encuentra a 345, 404, 408 y 366 °C para 0, 0.10, 0.15 y 0.20 % en peso de La^{3+} respectivamente (ver las figuras 25 y 30). El efecto de la concentración de La^{3+} es notoria en cada una de las curvas de conversión de NO. Para el caso de las muestras calcinadas a 950 °C, también se logra observar dicho efecto, sólo que aquí, llama la atención que a mayor temperatura de

calcinación, al igual que en los casos anteriores, el catalizador de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$, se activa cada vez a menor temperatura (figura 24).

3.7.3.2 Influencia de la temperatura de calcinación para la reducción de NO.

De la sección anterior se observa que hay una influencia de la temperatura de calcinación con respecto a la actividad catalítica, tal como se ve en las curvas “light off”, siguientes. En la figura 26, tenemos la conversión de NO sobre el catalizador $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50})\text{O}_2$. Se observa un aumento de la actividad con la temperatura de calcinación en el orden siguiente: $950\text{ }^{\circ}\text{C} > 850\text{ }^{\circ}\text{C} > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo mismo se observa en la figura 27 para el catalizador $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.40}\text{La}_{0.10})\text{O}_2$ con 0.10 % de La^{3+} . En cuanto a la $T_{50\%}$, para estos casos, se representa mejor en la figura 30.

Para los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ y de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.30}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$, representados en las figuras 28 y 29, la tendencia es diferente pues en ambos casos el catalizador calcinado a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, se va desplazando hacia temperaturas menores de activación de NO. También, se observa, la aparición, cada vez más pronunciada, de una protuberancia a bajas temperaturas ($337\text{ }^{\circ}\text{C}$), particularmente cuando la concentración de La^{3+} es de 0.20 % en peso, se hace más evidente, ya que aparece a una temperatura de activación de NO de $305\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 30, se representa gráficamente la $T_{50\%}$, donde observamos, como ya comentamos anteriormente, que los catalizadores que no contienen La^{3+} , tienen menores temperaturas de activación y a su vez, son mejores los calcinados a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para los catalizadores con concentración de La^{3+} de 0.10 y 0.15 % en peso, se tiene una $T_{50\%}$ muy similar en $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ y ligeramente diferente a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{50\%} = 424$ y $432\text{ }^{\circ}\text{C}$). En cambio, para los catalizadores que contiene 0.20 % de La^{3+} , su $T_{50\%}$ a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ de calcinación es de $410\text{ }^{\circ}\text{C}$; en cambio, para $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, su $T_{50\%}$ es de $366\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo cuando la temperatura de calcinación fue de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, su $T_{50\%}$ regresa al valor de $410\text{ }^{\circ}\text{C}$.

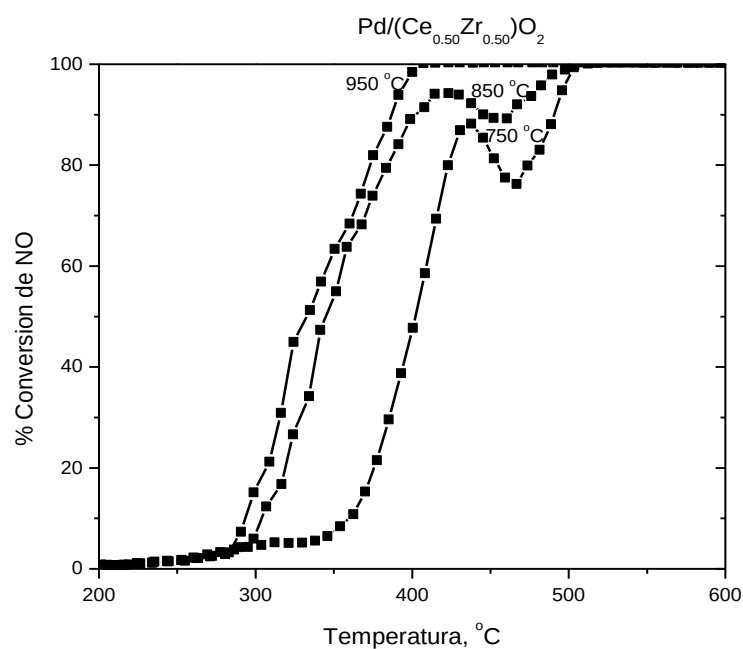


Figura 26: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores con 0.3% Pd. (■) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$.

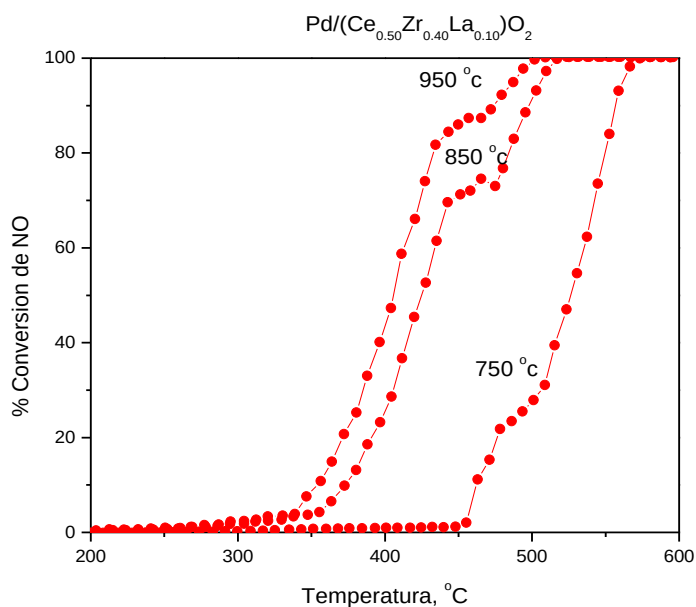


Figura 27: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores de con 0.3% Pd. (●) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1})\text{O}_2$ a diferente temperatura de calcinación del catalizador.

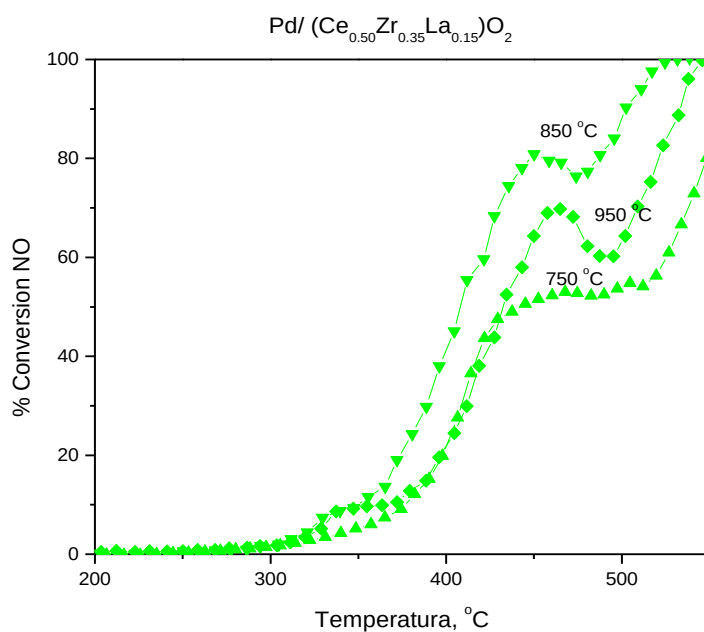


Figura 28: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores con 0.3% de Pd. (▲) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{La}_{0.15})\text{O}_2$ con diferente temperatura de calcinación del catalizador.

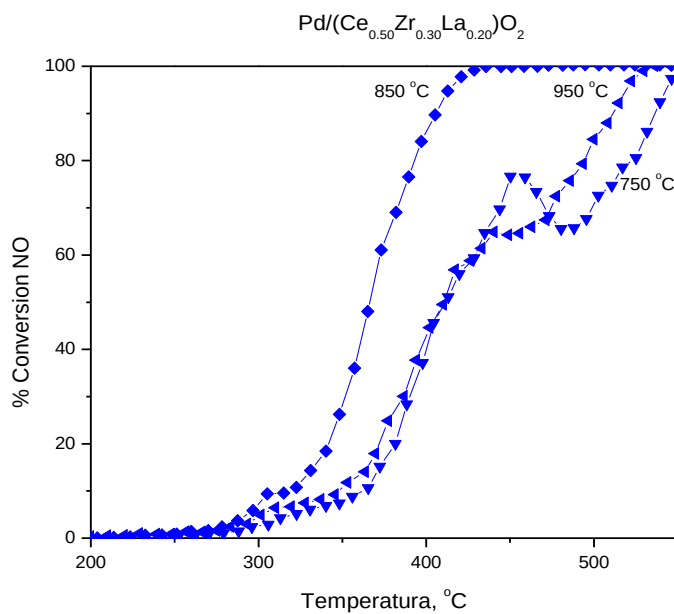


Figura 29: Conversión de NO vs temperatura sobre catalizadores con 0.3% de Pd. (▼) $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.20})\text{O}_2$ con diferente temperatura de calcinación del catalizador.

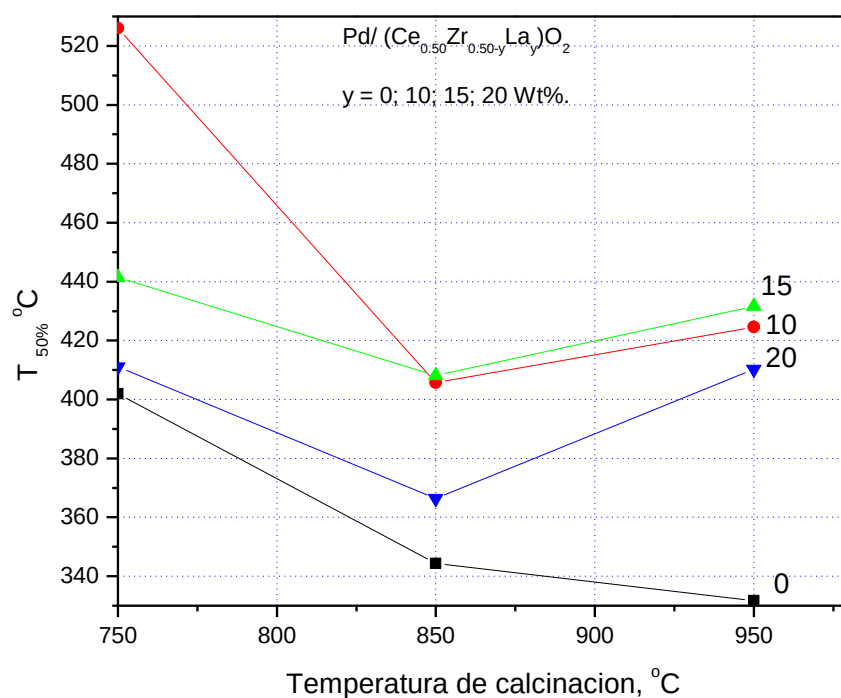


Figura 30: Temperatura del 50 % de conversión de NO vs la temperatura de calcinación de los catalizadores de $\text{Pd}/(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-y}\text{La}_y)\text{O}_2$ con 0.3% Pd y diferente contenido de La^{3+} , es decir, 0; 0.10; 0.15 y 0.20 % en peso.

Capítulo 4

4. Discusión

4.1 Efecto de la temperatura de calcinación (*Migración de los átomos/segregación de fases*)

Es bien sabido que el tratamiento térmico en los materiales, causa un efecto en su estructura y textura. Los soportes preparados por coprecipitación a partir de las sales inorgánicas como precursores, poseen una estructura policristalina, la cual por efecto de la temperatura de calcinación a permitido determinar segregación de fases, como se observó por difracción de rayos X. Kaspar y Fornasiero, 2002 explican mediante un diagrama de fases el sistema CeO₂-ZrO₂ que cuando existe contenido rico en ZrO₂, entonces puede presentar fases t-ZrO₂ y/o m-ZrO₂. En el caso contrario, cuando el contenido es rico en CeO₂, entonces se forma una fase c-CeO₂. Para composiciones intermedias existe una fuerte tendencia a la segregación de fases [31]. Éste mismo efecto se observó por DRX para (Ce_{0.5}Zr_(0.5-x)La_x)O₂ por efecto de la temperatura de calcinación. La fase c-ZrO₂ apareció a 600 °C, en la cual se observaron picos anchos de baja intensidad. A 750 °C, se observó un aumento en la intensidad de los picos c-ZrO₂. Si aumentamos a 850° C, los picos se desdoblan sugiriendo una segregación de fases [56-57, 67]. A 950° C (Fig. 11 (a-c)), es más evidente la formación de la fase cristalina tipo t-CeZrO₂. Finalmente, cuando se aumentó a 1050° C, se definió por completo la fase t-CeZrO₂. Esto quiere decir, que a temperaturas bajas se incorporó CeO₂ a la matriz de ZrO₂. Por otro lado, cuando se incorporó el 0.10% de La³⁺, se observó una disminución de la intensidad del pico principal (101). A 0.15 y 0.20% de La³⁺, se observó una aparente estabilidad de la fase c-ZrO₂, en el rango de 600 a 850 °C, sin embargo entre 950 y 1050° C, se obtuvo la fase t-CeZrO₂. Otros autores reportan que la incorporación de aniones trivalentes, como Y³⁺ y La³⁺, puede afectar sus propiedades [52, 60-61, 70, 74].

Por medio de los resultados de espectrofotometría de reflectancia difusa Uv-vis, se calculó la banda prohibida de energía, E_g , misma que apoya la idea de la estabilidad estructural, ya que la E_g final, calculada para los soportes a 1050° C, tendió al valor de la E_g , asociada a la fase tipo t-CeZrO₂.

Por el método de impregnación se incorporó de 0.3% wt Pd, y ocurrió segregación de fases, las cuales son mayoritariamente t-CeZrO₂ y c-CeO₂. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Wanga et al, 2010 [60].

4.2 Propiedades texturales (área específica, BET)

Como ya se mencionó anteriormente, la temperatura de calcinación y la incorporación de La³⁺, provocaron un efecto favorable en la estructura del sistema (Ce_{0.5}Zr_(0.5-x)La_x)O₂. Para el caso de (Ce_{0.5}Zr_{0.5})O₂, el tamaño de cristal se incrementó en un rango de ~80 y 90Å a temperaturas de calcinación de 600 y 850 °C y por arriba de esta última temperatura, el tamaño de cristal pasó de ~90 a 150Å. Sin embargo, la incorporación de iones de La³⁺, inhibió el crecimiento del tamaño de cristal del soporte (Ce_{0.5}Zr_{0.5})O₂, dado que se incorporaban más iones a la red del soporte, según la concentración, de La³⁺. Esto creó estabilidad térmica alta, misma que impidió la migración de especies de Ce y Zr, lo cual limitó el crecimiento de cristales entre 600 y 850 °C. Sin embargo, por arriba de 850 °C, se rompió la estabilidad, lo que provocó un abrupto crecimiento del cristal, misma que se observó por rayos X. Un aumento en la intensidad de los picos de difracción, se traduce en un mayor grado de cristalinidad. Las intensidades de los picos de difracción, están directamente relacionadas con el tamaño de cristal, tal como reportó Cal et al., 2009 [70]. En general, a mayor concentración de La³⁺, el crecimiento del cristal se retardó entre 600 hasta 950 °C, además, el crecimiento de cristal se inhibió de 245Å sin La³⁺ hasta ~90Å a 1050 °C con 20% de La³⁺. Por lo tanto, la presencia de La³⁺ retrasa los procesos de sinterización en nuestro sistema.

De acuerdo al efecto antes descrito, se logró establecer una relación entre el área específica BET, y el tamaño de cristal. Es decir, la presencia de La³⁺ provocó un aumento en el área específica BET a medida que aumentó la concentración de la misma, ello quiere decir que existen partículas pequeñas, lo que implica conservación del área específica. Los resultados de TEM, confirmaron que tenemos nanopartículas alrededor de ~20 nm. Este resultado no está de acuerdo con los cálculos hechos por el método de Scherrer, el cual nos dio alrededor de ~40 nm y para soporte (Ce_{0.50}Zr_{0.50})O₂ alrededor de 100 nm con área específica de 50 m²/g y decae rápidamente hasta 950 °C de calcinación y el área específica BET es <1, mientras que para los otros casos se conservó el área en un rango de 15 y 25 m²/g. De forma general, a mayor concentración de La³⁺, el área específica es mayor y conforme disminuyó la concentración de La³⁺, el área también lo hizo a excepción para 0.15% de La³⁺.

Por análisis de XPS, confirmó la presencia de las especies químicas en la superficie de los catalizadores. Para el caso de Pd/(Ce_{0.5}Zr_{0.5})O₂, las señales 3d correspondientes a Ce⁴⁺/Ce³⁺ y a la presencia de Zr 3d se encuentran en estado oxidado. Se observó que a 750 °C la señal es más intensa, sin embargo a 850 y 950 °C la señal disminuyó gradualmente. La señal de Pd 3d no se observó a ninguna temperatura de calcinación, ni por XPS ni por DRX, lo que confirmó la dispersión de las partículas de Pd en la superficie del soporte. Por otro lado, para Pd/(Ce_{0.50}Zr_{0.30}La_{0.20})O₂, las señales 3d correspondientes a Ce⁴⁺/Ce³⁺ son menos intensas. En cambio, las señales correspondientes a la de Zr 3d y a la de La 3d son significativamente detectables a temperatura de 750 °C. En cambio, las señales de Ce 3d se modificaron haciéndose apenas detectables y sin señal para Zr 3d, esto ocurrió a 850 y 950 °C. Por último, la señal de Pd se pudo apreciar sólo a 850 y 950 °C, lo cual confirmó la presencia de Pd⁴⁺ con una energía de enlace de 346.8 y 346.1 eV, respectivamente. HRTEM, confirmó que dichas partículas de Pd⁴⁺, se encuentran recubiertas parcialmente por una capa de La₂O₃, así como un tipo de material amorfo, el cual puede ser atribuido a CeO₂.

4.3 Desempeño catalítico

La actividad catalítica se realizó a partir de la mezcla de gases de 2.6% CO, 3300 ppm C₃H₆, 4400 ppm NO y 4.4% O₂ en balance con N₂; se ajustó el flujo a una velocidad de 80 mL/min. La temperatura de reacción aumentó con un gradiente de 3° C/min hasta 550° C. El catalizador se sometió “*in-situ*” en un flujo de O₂ a 550° C, por lo que todos sus componentes están totalmente oxidados. El buen desempeño catalítico depende en gran medida del desempeño de los soportes, de la concentración de los aditivos, método de síntesis, tratamientos térmicos, tamaño de partícula y lo más importante, de las condiciones de reacción.

Los catalizadores tienen de 0.3% de Pd soportados en CeO₂, ZrO₂ y La₂O₃ individualmente mostraron actividad catalítica al 100% de conversión de NO excepto para Pd/ ZrO₂. Los valores de T_{50%} son de 400, 503 y 519 °C respectivamente. En general, la reducción de NO para todos los catalizadores se llevó la conversión al 100%. También se observó que en todos los catalizadores con y sin La³⁺, presentan dos mesetas en un máximo y un mínimo, lo que quiere decir que hay presencia de dos sitios activos. En el rango de temperatura de calcinación de 750 a 950° C, el que se activo a menor temperatura de reacción es el que contiene 0.20 % de La³⁺, con respecto a los de 0.10 y 0.15 de contenido de La³⁺. Sin embargo, la ausencia de éste, mejoró considerablemente a la temperatura de activación del catalizador para la reducción de NO. Los responsables de la alta actividad catalítico es la dupla Ce⁴⁺/Ce³⁺, ya que promueven la reducción de NO. Por otro lado, XPS reveló que la adición de La³⁺ pudo haber ocupado los sitios vacantes, provocando cambios en el estado del Ce⁴⁺, asimismo para el estado del Zr⁴⁺, pero en menor medida. Cuando la temperatura de calcinación aumentó, el estado del Zr⁴⁺ cambió por completo, dejando en la superficie del catalizador la presencia de las especies de Ce³⁺, La³⁺ y Pd²⁺, lo que significa que la interacción entre las especies de Ce, Zr y La son más fuertes ya que todas están incorporadas en la red del bulto.

Los resultados de TEM, sugieren que las partículas Pd²⁺ están rodeadas de material amorfo de ~ 4nm espesor y por capas de soporte, por lo que, el catalizador respondió rápidamente a la reacción de conversión a temperaturas elevadas de calcinación. Se sabe que el contenido elevado de La³⁺ promueve la interacción metal-soporte, [70], aunado a ello, el efecto de la temperatura de calcinación de 1050° C, provocó que se segregara el La³⁺ sobre la superficie de la partícula de Pd, lo que causó una menor respuesta a la actividad catalítica.

Capítulo 5

5. Conclusiones

- Los siete catalizadores preparados con 0.3% de Pd soportados en Pd/(Ce_{0.5}Zr_{0.5-y}La_y)O₂, presentaron actividad catalítica al 100% de conversión de NO.
- El método de preparación de los catalizadores, tiene mucha influencia en relación a las propiedades físicas y químicas.
- La introducción de La³⁺ retarda los procesos de sinterización, en consecuencia, mantiene cuasi constante el tamaño de cristal. Las temperaturas a las que se llevó a cabo la sinterización van de 650 a 850 °C, y no modifican en gran medida el tamaño de cristal.
- Se obtuvieron fases cristalinas estables tipo t-ZrO₂ y t-CeZr.
- En general, el área específica se incrementó en relación al aumento del contenido de La³⁺.
- El La³⁺ inhibe la presencia de Zr⁴⁺ en la superficie de los catalizadores tratados a temperaturas de calcinación de 850 y 950 °C.

- En todos los difractogramas de rayos X, se obtuvieron picos anchos y con poca intensidad, lo que indica que el tamaño de partícula se mantiene, aún incrementando la temperatura de calcinación.
- Se obtiene una muy buena dispersión del Pd sobre la superficie del soporte.
- En los gráficos de conversión catalítica, se observan para la mayoría de los catalizadores (excepto para los catalizadores con 0.10 de La³⁺), un pico máximo y un mínimo, lo que posiblemente esté dando lugar a la formación de N₂O, entre otros intermediarios.
- Aparentemente al 0.10 de La³⁺, se disminuye considerablemente la presencia de intermediarios.
- Según la T_{50%} con respecto a la temperatura de calcinación, el mejor catalizador es el que tiene una carga de 0.20 de La, lo cual ocurrió a ~370 °C.

Capítulo 6

6 Referencias

1. INE, Instituto Nacional de Energía, 1997,
2. INEGI, Instituto nacional de estadística, geografía e informática. Sistema de cuentas económicas y ecológicas de México, 1998-2003; www.inegi.gob.mx
3. K. Wark y C. F. Warner: Air Pollution: Its Origin and Control, p. 111. Harper & Row, Cambridge, 1981.
4. Sholnn Freeman, New Report Cites U.S. Motorists For Production of Greenhouse Gases, Washington Post Staff Writer, Wednesday, June 28, 2006; Page D01
5. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Agenda Estadística de los Estados Unidos Mexicanos, 2010. p.p 37
6. <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnco.htm>
7. Heck R. y Farrauto R. Automobile exhaust catalysts. Applied Catalysis A: General 221: 443-457, 2001.
8. Environmental Protection Agency, EPA, www.epa.gov
9. Gobierno del Estado de Baja California. Programa para la mejora de la calidad del aire de Mexicali, 2000-2005. Primera edición, diciembre de 1999. p.p 51-54.
10. Heck R. y Farrauto R. Catalytic air pollution control, comertial technology. International Thomsom Publishing, ITP, 1995; pp. 86-11.
11. <http://www.jmny.com/priceChart/>
12. www.moneyweek.com
13. Summers J. C., and W. B. Williamson. 1994. Palladium-only catalysts for closed-loop control. En: Armar, J. N., (ed). Environmental Catalysis. ACS symposium series 552, Washington D. C., p. 94-113.
14. Sharma S., Hilaire S., Vohs J.M., Gorte R.J., Jen H-W. Journal of Catalysis 190: 199-204, 2000.
15. Nunan J. G. Physico-Chemical and Catalytic Properties of CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions Supported and Dispersed on γ -Al₂O₃. International Congress & Exposition. Detroit, Michigan (USA), pp. 10, 1997.
16. Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. Catal. Rev. Sci. Eng. 38: 439-517, 1996.
17. Fornasiero P., Di Monte 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.
18. Baldicci G., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. J. Phys. Chem. B 102: 557-561, 1998.
19. Finol D. Investigación de un óxido mixto de Ce/Tb como promotor alternativo al dióxido de cerio en catalizadores tipo TWC (Tesis Doctoral), Universidad de Cádiz, Cádiz (España), pp. 221, 1999.
20. Summers, J. Willianson, W. and Henk, M. 1988. Uses in palladium in automotive control catalysts. SAE 880281. Warrendale, Pa.; SAE nternational.
21. Summers, J. Willianson, W. 1993. Palladiuim-only catalysts for cosed loop control. A revió. ACS symposium series 552, J. Armor, ed. Environmental catálisis, 94-113.

22. H. Arai and H. Fukuzawa. Research and development on high temperature catalytic combustion Catal. Today 26 (1995), p. 217.
23. T. Furuya, K. Sasaki, Y. Hanakata, T. Ohhashi, M. Yamada, T. Tsuchiya and Y. Development of a hybrid catalytic combustor for a 1300°C class gas turbine Catal. Today 26 (1995), p. 345.
24. Zhang, Y., Andersson, S. and Muhammad, M., Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. App. Catal. B 6 (1995) 325-337.
25. Pijolat, M., Prin, M., Soustelle, M., Touret, O. and Nortier, P., Improvement of the thermal stability of ceria support. Stud. Surf. Sci. Catal. 96 (1995) 325-333.
26. Sugiura, M., Ozawa, M., Suda, A., Suzuki, T. and Kanazawa, T., Development of Innovative TWC containing ceria-zirconia solid solutions with high OSC. Bull. Chem. Soc. Jpn. 78 (2005) 752-767.
27. Tanaka, H. and Yamamoto, M., Improvement in Oxygen Storage Capacity. SAE paper # 960794 (1996)
28. Kaspar, J., Fornasiero, P. and Graziani, M., Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. Catal. Today 50 (1999) 285-298.
29. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergo, V., Gubitosa, G., Ferrero, A. and Graziani, M., Modification of the redox behavior of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂. J. Catal. 164 (1996) 173-183.
30. Ozawa, M., Kimura, M. and Isogai, A., The application of Ce-Zr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts. J. Alloys Compd. 193 (1993) 73-75.
31. Kaspar, J. and Fornasiero, P., Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials. In Catalysis by Ceria and Related Materials, A. Trovarelli, Eds. 2002; pp. 217-241.
32. Cuif, J., Blanchard, G., Touret, O., Seigneurin, A., Marczi, M. and Quemere, E., (Ce,Zr)O₂ Solid Solutions for Three-Way Catalysts. SAE paper # 970463 (1997) 35-47.
33. Tauster, S. J., Dettling, J. C. and Rabinowitz, H. N., Patent EP 427493 (1991)
34. Blanco G. Alternativas al CeO₂ como componente de catalizadores de tres vías: Óxidos mixtos de La/Ce, Y/Ce y Tb/Ce (Tesis Doctoral), Universidad de Cádiz, Cádiz (España), pp. 440, 1997.
35. Bernal S., Blanco G., Cifredo G.A., Perez-Omil J.A., Pintado J.M., Rodriguez-Izquierdo J.M. Journal of Alloys and Compounds 250: 449-454, 1997.
36. H. Shaper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen. Appl. Catal. 7 (1983), p. 211.
37. M. Machida, K. Eguchi and H. Arai. Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion J. Catal. 103 (1987), p. 385.
38. G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini and P. Forzatti. Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion Catal. Today 50 (1999), p. 399.
39. H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi and H. Arai. Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion Catal. Today 47 (1999), p. 95.
40. K. Narui, K. Furuta, H. Yata, A. Nishida, Y. Kohtoku and T. Matsuzaki. Catalytic activity of PdO/ZrO₂ catalyst for methane combustion Catal. Today 45 (1998), p. 173.
41. R.J. Farrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson and E.M. Waterman. Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects Appl. Catal. B 6 (1995), p. 263.
42. Do Heui Kim, Seong Ihl Woo, and Jin Man Lee, Catal. Lett., 70, No. 1/2, 35-41 (2000).
43. P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kaspar, G. Gubitosa, M. Graziani, J. Catal. 171 (1997) 160.

44. L.N. Ikryannikova, A.A. Aksenov, G.L. Markaryan, G.P. Muravieva, B.G. Kostyuk, A.N. Kharlanov, E.V. Lunina, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 225.
45. G.L. Markaryan, L.N. Ikryannikova, G.P. Muravieva, A.O. Turakulova, B.G. Kostyuk, E.V. Lunina, V.V. Lunin, E. Zhilinskaya, A. Aboukais, *Colloids Surf. A* 151 (1999) 435.
46. T. Settu, R. Gobinathan, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 1309.
47. C.K. Narula, L.P. Haack, W. Chun, H.-W. Jen, G.W. Graham, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3634.
48. Markaryan GL, Ikryannikova LN, Muravieva GP, Turakulova AO, Kostyuk BG, Lunina EV, Lunin VV, Zhilinskaya E, Aboukais A (1999) *Colloids Surf A* 153:435
49. Ikryannikova L. N, Aksenov A. A, Markaryan G. L, Murav'eva G. P, Kostyuk B. G, Kharlanov A. N, Lunina E. V. (2001). *Appl Catal A* 210:225
50. He H, Dai H. X, Wong K. W, Au CT (2003) *Appl Catal A* 251:61.
51. Fulan Zhong, Yihong Xiao, Ximing Weng, Kemei Wei Guohui Cai, Yong Zheng, Qi Zheng. Thermally Stable CeO₂–ZrO₂–La₂O₃ Ternary Oxides Prepared by Deposition–Precipitation as Support of Rh Catalyst for Catalytic Reduction of NO by CO. *Catal Lett* (2009) 133:125–133
52. Jun Fan, Xiaodong Wu, Lei Yang, Duan Weng. The SMSI between supported platinum and CeO₂–ZrO₂–La₂O₃ mixed oxides in oxidative atmosphere. *Catalysis Today* 126 (2007) 303–312.
53. G. Colon, F. Valdivieso, M. Pijolata, R.T. Bakerb, J.J. Calvino, S. Bernal. Textural and phase stability of CexZr1-yO2 mixed oxides under high temperature oxidising conditions. *Catalysis Today* 50 (1999) 271±284.
54. G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, E. Finocchio, M. Daturi, C. Benit, J.C. Lavalley, R.T. Baker, S.Bernal, Surface and structure characterization of CexZr1-xO2 CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 94 (1998) 3717.
55. S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez Preparation of zirconia±ceria materials by soft chemistry. *Catalysis Today* 50 (1999) 261±270.
56. S. Meriani, G. Spinolo, *Powder Diffraction* 2(4) (1987) 255
57. S. Meriani, G. Soraru, in: P. Vicenzini (Ed.), *Ceramic Powders*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1983, p. 547
58. Shingo Watanabe, Xiaoliang Ma, and Chunshan Song. Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂-CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 14249–14257
59. A. Trovarelli. *Catalysis Ceria and related materials*. Imperial College Press. Vo. 2, 2002
60. Qiuyan Wang^a, Guangfeng Li ^a, Bo Zhao^a, Meiqing Shen^b, Renxian Zhou. The effect of La doping on the structure of Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 150–159.
61. A. S. Ivanova. Structure, Texture, and Acid–Base Properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Earth Oxides, and Binary Oxide Systems. *Kinetics and Catalysis*, Vol. 46, No. 5, 2005, pp. 620–633. Translated from *Kinetika i Kataliz*, Vol. 46, No. 5, 2005, pp. 660–673.
62. William S. Epling and Gar B. Hoflund. Catalytic Oxidation of Methane over ZrO₂-Supported Pd Catalysts. *Journal of Catalysis* 182, 5–12 (1999)
63. Soichiro Sameshima*, Kenji Higashi and Yoshihiro Hirata. Sintering and grain growth of rare-earth-doped ceria particles. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 1, No. 1, pp. 27~33 (2000)

64. O.V. Mokhnachuk, S.O. Soloviev, A.Yu. Kapran. Effect of rare-earth element oxides (La₂O₃, Ce₂O₃) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/Al₂O₃ monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. *Catalysis Today* 119 (2007) 145–151
65. Zhuxian Yang a, Xiaoyin Chena;_, Guoxin Niu b, Yong Liu a, Mianyin Bian a, A-Di He. Comparison of effect of La-modification on the thermostabilities of alumina and alumina-supported Pd catalysts prepared from different alumina sources. *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 185–194.
66. A. Papavasiliou , A. Tsetsekou, V. Matsouka b, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis b, N. Boukos. Development of a Ce–Zr–La modified Pt/g-Al₂O₃ TWCs’ washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behaviour and thermal durability. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 162–174
67. SC Enzo, R Frattiniz, F. Delogu, A. Primaverat and A. Trovarellit. Neutron diffraction studies of ceria-zirconia catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *Neostuctmcd Materiels*, Vol. 12, pp. 673-676, 1999
68. M. Rumruangwong and S. Wongkasemjit. Synthesis of ceria–zirconia mixed oxide from cerium and zirconium glycolates via sol–gel process and its reduction property. *Appl. Organometal. Chem.* 2006; 20: 615–625
69. Richuan Rao, Lianyong Li and Fengyi Li. Effect of Sr on the properties of Ce–Zr–La mixed oxides. *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (3) 285–291 (2006).
70. Lei Cao, Changjun Ni, Zhongshan Yuan, Shudong Wang. Autothermal Reforming of Methane Over CeO₂–ZrO₂–La₂O₃ Supported Rh Catalyst. *Catal Lett* (2009) 131:474–479.
71. S. Bernal , G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado. Some major aspects of the chemical behavior of rare earth oxides: An overview. *Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006) 496–502
72. Papavasilioua, A. Tsetsekoua, V. Matsoukab, M. Konsolakisb, I.V. YentekakisAn investigation of the role of Zr and La dopants into Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO₁ enriched gammaAl₂O₃ TWC washcoats. *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 73–84
73. Tomoki Akita, Mitsutaka Okumura, Koji Tanaka, Masanori Kohyama, Masatake Haruta. Analytical TEM observation of Au nano-particles on cerium oxide. *Catalysis Today* 117 (2006) 62–68
74. Effect of Thermal Activation of Supported Catalysts Pt/MeO_x, Where MeO_x = Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, and ZrO₂, for Complete Oxidation. *Kinetics and Catalysis*, Vol. 43, No. 3, 2002, pp. 379–383. Translated from *Kinetika i Kataliz*, Vol. 43, No. 3, 2002, pp. 410–414.
75. Internacional Chrystallography Standard Diffraction No. 72955; No. 23928; No. 23928; No. 28753; No. 71-1866; ICCD 46-1211; ICCD 43-1024; 10-02205.
76. Jun Fan, Xiaodong Wu, Xiaodi Wu, Qing Liang, Rui Ran, Duan Weng. Thermal ageing of Pt on low-surface-area CeO₂–ZrO₂–La₂O₃ mixed oxides: Effect on the OSC performance. *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 38–48.