



---

## Caracterización de catalizadores de $Ce_{1-x}Pd_xO_{2-\delta}$ usados en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua

Yésica Torres<sup>1</sup>, Ignacio O. Costilla<sup>1</sup>, Martín Piqueras<sup>2</sup>, Carlos E. Gigola<sup>2</sup> y Miguel D. Sánchez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física del Sur (IFISUR) y Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur - (CONICET), Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) y Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur - (CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

\*[msanchez@uns.edu.ar](mailto:msanchez@uns.edu.ar)

Catalizadores Pd-Ce, Catalizadores atómicamente dispersos, RWGS

---

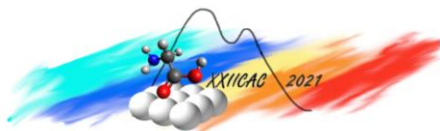
### Resumen

Se sintetizaron catalizadores del tipo  $Ce_{1-x}Pd_xO_{2-\delta}$  (con  $x = 0.01, 0.03$  y  $0.05$ ) y se ensayaron en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Los catalizadores frescos, pretratados y post-reacción se analizaron mediante XPS y XRD. Nuestros resultados muestran que existen tres sitios de paladio diferentes, en la superficie del catalizador, con una fuerte interacción metal-soporte que permite una notable estabilidad de conversión después de 5 horas de reacción. Todas las muestras pre tratadas en reducción seguida de calcinación, mostraron un aumento en la conversión de  $CO_2$  en comparación con las tratadas solo en reducción. Así mismo, se encontró, en todos los casos, una baja selectividad a  $CH_4$  que, sin embargo, se vio incrementada con el aumento de la carga metálica de los catalizadores.

---

### Abstract

$Ce_{1-x}Pd_xO_{2-\delta}$  catalysts (with  $x = 0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) were synthesized and tested in the reverse water-gas shift reaction (RWGS) at  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . The fresh, pretreated and reacted catalysts were analyzed by XPS and XRD. Our results show that there are three different palladium sites, at the catalyst surface, with a strong metal-support interaction that allows remarkable conversion stability after 5 hours on stream. All samples pre-treated in reduction followed by calcination showed an increase in  $CO_2$  conversion compared to those treated only in reduction. Likewise, a low  $CH_4$  selectivity was found in all cases. However, increased with the increase in the metallic load of the catalysts.



## Introducción

La conversión de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS, de sus siglas en inglés) ha sido explorada ampliamente debido a que el  $\text{CO}$  producido se puede convertir en productos químicos y combustibles de alto valor mediante los procesos de Fischer-Tropsch o de síntesis de metanol. Sin embargo, la reacción RWGS compite con la reacción de Sabatier (metanación de  $\text{CO}_2$ ) dando como resultado una disminución en el rendimiento de  $\text{CO}$  [1].

La reacción de RWGS también requiere temperaturas  $\sim 200$  °C más bajas que otras tecnologías de conversión que podrían cumplir con las demandas de producción de  $\text{CO}$ . Sin embargo, a temperaturas de reacción bajas, la reacción de metanación (fuertemente exotérmica,  $\Delta H = -164.7$  kJ/mol) es termodinámicamente más favorable que la reacción de RWGS (levemente endotérmica,  $\Delta H = 41.3$  kJ/mol). En este sentido, el desafío para el uso de la RWGS para la síntesis de combustibles se ha orientado fundamentalmente al diseño de catalizadores que puedan lograr una alta selectividad a  $\text{CO}$  (baja selectividad a  $\text{CH}_4$ ) a bajas temperaturas de reacción.

Los estudios realizados hasta el momento indican que la adaptación estructural de los materiales en combinación con soportes reducibles, serían las direcciones a seguir para obtener catalizadores altamente activos y selectivos para la reacción RWGS.

Este enfoque tiene como objetivo maximizar el rendimiento catalítico específico de la fase metal, lo que se logra maximizando la dispersión de la especie metálica sobre el soporte que, a su vez, contribuye a mejorar el desempeño del catalizador [2]. En el caso límite de la dispersión se encuentran los sistemas catalíticos con especies de metales atómicamente dispersas en la superficie del soporte, denominados catalizadores de un solo átomo (SAC, de sus siglas en inglés) [3].

En cuanto a la síntesis de estos materiales, se han propuesto varias estrategias como la deposición de capas atómicas, la impregnación húmeda, la coprecipitación y la complejación de cationes, entre otros [4]. Estos métodos se han utilizado con éxito en la síntesis de una variedad de SACs para reacciones de oxidación del  $\text{CO}$ , hidrogenación y desplazamiento de gas de agua.

En este sentido se sintetizaron catalizadores de ceria dopada con Pd que fueron ensayados en la reacción RWGS a 600 °C. Muestras en los diferentes estados: frescas, reducidas, reducidas seguidas de calcinación, y usadas en reacción, fueron caracterizadas por XPS y XRD.

## Experimental

Los catalizadores empleados en este trabajo se sintetizaron siguiendo el método de complejación de cationes mediante ácido cítrico (Anhidro 99.5%, Cicarely), usando como precursores  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma Aldrich) y  $\text{PdCl}_2$  (99%, Sigma Aldrich). Cada precursor fue disuelto en agua tridestilada por separado y una vez solubilizados, se mezclaron obteniendo las proporciones Ce: Pd apropiadas. A estas soluciones se les agregó ácido cítrico (AC) disuelto en agua en una relación molar, AC:Cationes de 2:1. La mezcla se dejó bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 12 h y luego se calentó hasta 80 °C en placa calefactora. El gel así obtenido, se calcinó en aire a 250 °C y luego a 500 °C (en ambos casos durante 1 h a 2 °C/min). De esta forma, se obtuvieron tres soluciones sólidas de la forma  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$  con composición atómica nominal de  $x = 0.01, 0.03$  y  $0.05$ . Los contenidos de Pd fueron determinados por ICP. Así mismo, se sintetizó una muestra de ceria sin dopar, CeSD, como material de referencia. La denominación y sus respectivos contenidos de metal se detallan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1:** Características de los catalizadores.

Catalizador	Pd %at nom.	Pd %at*	Pd %p/p*
(0.5%)PdCe	1	0.8	0.5
(1.5%)PdCe	3	2.5	1.5
(2.4%)PdCe	5	4.0	2.4

Las muestras se ensayaron en la reacción RWGS a 600 °C por 5 h en un reactor tubular horizontal con una mezcla de  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  (33/37/30) utilizando un caudal total de 100 ml/min y una presión absoluta de 1.3 bar. Se utilizaron cargas de catalizador de 0.050 g en la

\*determinado por ICP

sección central de un tubo de cuarzo de 1 m de largo y 4 mm de diámetro interno, en un horno eléctrico horizontal. Las muestras se dividieron en dos lotes de acuerdo a su pre tratamiento, reducidas en  $H_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min y, reducidas seguidas de calcinación en aire cromatográfico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min cada una. En ambos casos, previo a la reacción los catalizadores se calentaron en Ar a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

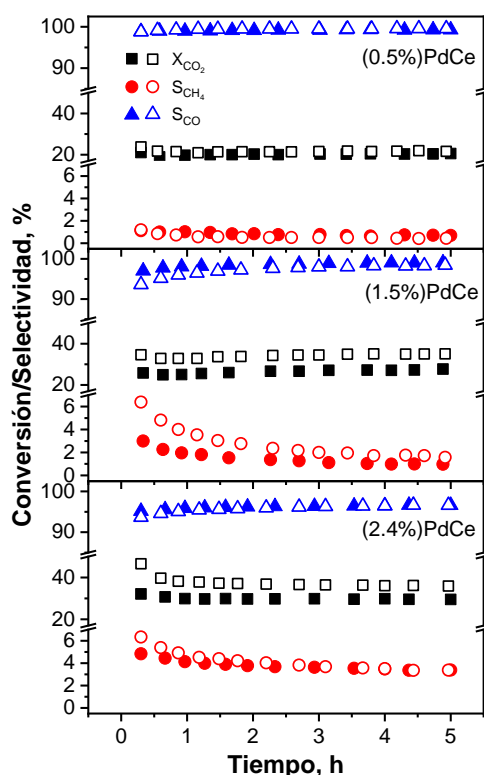
Los patrones de XRD de polvos fueron obtenidos en un difractor Malvern Panalytical Empyrean III, con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  operado a 45 kV y 40 mA en geometría Bragg-Brentano, y equipado con una cámara de alta temperatura, Anton Paar HTK 1200N. Los difractogramas se obtuvieron en un rango  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  (paso,  $p = 0.05^\circ$  y  $t/p = 160\text{ s/p}$ ).

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo ESCA/Auger PHI 548, usando la radiación de  $\text{Mg K}\alpha$  a 250 W (12,5 kV y 20 mA), con precámara para tratamientos en flujo de gases. Los espectros de resolución se tomaron a una energía de paso de 50 eV, permitiendo una resolución  $\sim 0.2\text{ eV}$ , a una presión base en el rango de  $10^{-10}$  Torr. Los espectros obtenidos se deconvolucionaron usando funciones producto Gauseanas-Lorentzianas y sustracción de fondo de tipo Shirley.

## Resultados y discusión

En la **Figura 1** se muestran los resultados de conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad de CO y  $\text{CH}_4$ , para los tres catalizadores estudiados, sometidos a los pretratamientos de reducción y reducción seguido de calcinación. Como puede observarse, los catalizadores exhiben una alta estabilidad de conversión luego de 5 h en reacción. La muestra (0.5%)PdCe, independientemente del pretratamiento, alcanza valores de  $\sim 20\%$  durante el período de reacción. Por su parte, las muestras (1.5%)PdCe y (2.4%)PdCe pretratadas en reducción alcanzaron valores de 27% y 30% respectivamente, los que aumentaron significativamente cuando se pretrataron en reducción seguida de calcinación (35 y 36% respectivamente). En cuanto las selectividades, puede observarse que el incremento del contenido de metal genera un consecuente aumento (disminución) de la selectividad de  $\text{CH}_4$  (CO). No obstante, los catalizadores de mayor contenido metálico presentan una elevada selectividad inicial a  $\text{CH}_4$  (entre 3 a 6% dependiendo del pretratamiento) que decrece con el tiempo de reacción, llegando a valores  $\sim 1\%$  para la muestra (1.5%)PdCe similares al obtenido con el catalizador de menor contenido de Pd.

Con el fin de estudiar el estado de la superficie de estos materiales se llevaron a cabo análisis de XPS para las distintas condiciones de tratamiento de los catalizadores “pre” y “post” reacción. Los espectros de resolución de  $\text{Ce3d}$  (no mostrado) se deconvolucionaron utilizando cinco dobles de acoplamiento espin-órbita, tres correspondientes al Ce en estado de oxidación +4 y dos al estado de oxidación +3. A partir de estos, se determinaron las concentraciones atómicas de  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$  y Ce total,  $\text{Ce}_{\text{tot}}$ , presentes en la superficie de los catalizadores [5]. En el análisis de la región correspondiente al  $\text{Pd3d}$  (no mostrado) se pudieron identificar tres especies distintas del metal con energías de ligadura entre 335.1-335.6 eV, asignada al estado metálico,  $\text{Pd}^0$ , en clústeres o pequeñas nanopartículas; entre 336.4-336.7 eV, asignado a  $\text{Pd}^{+2}$  en

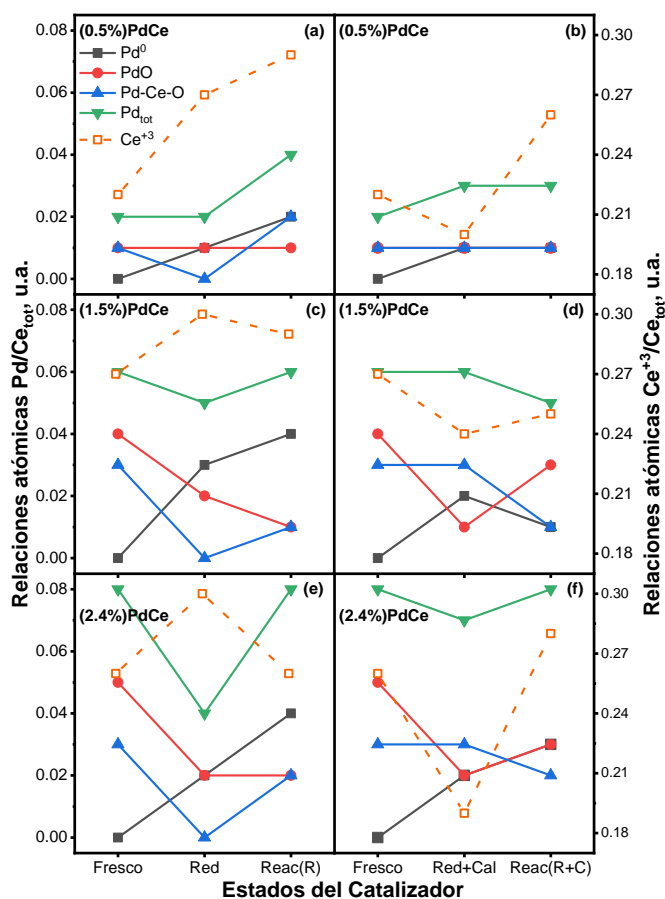


**Figura 1.** Conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividades de CO y  $\text{CH}_4$  en función del tiempo de reacción para los catalizadores ensayados, según se indica. Símbolos llenos y vacíos corresponden respectivamente con las muestras reaccionadas post tratamiento de reducción y reducción seguido de calcinación.

PdO fuertemente ligado; y en  $\sim 338.0$  eV para Pd<sup>+2</sup> en sustitución en la red fluorita de la ceria, Pd-Ce-O [6].

Los resultados de las concentraciones atómicas obtenidas a partir de los espectros de resolución de las señales de Pd3d y Ce3d en función de los distintos estados del catalizador, se muestran en la **Figura 2** donde, los gráficos (a), (c) y (e) corresponde a las muestras pre tratadas en reducción (Red) y (b), (d) y (f) a las muestras pre tratadas en reducción seguida de calcinación (Red+Cal). Para un mejor análisis se graficaron, para cada caso, los valores respectivos de concentración atómica relativos a la concentración atómica total de Ce3d (Ce<sub>tot</sub>). El estado identificado como “Fresco” se refiere a los catalizadores post síntesis, cuyos respectivos valores de concentración fueron repetidos en todas las gráficas (**Figura 2(a-f)**) para facilitar su interpretación. Para el análisis, los tratamientos se realizaron *in situ* en precámara del instrumento sobre los catalizadores “Frescos”, bajo las mismas condiciones que en el reactor (300 °C de H<sub>2</sub> y 300 °C aire cromatográfico, ambos en flujo de 100 ml/min por 30 min). “Reac(R)” y “Reac(R+C)” hacen referencia a las muestras analizadas post reacción dependiendo del pre tratamiento realizado. Como puede observarse, las concentraciones atómicas totales del metal, Pd<sub>tot</sub>, en los catalizadores “Frescos” crece consecuentemente con el aumento del contenido de Pd. Esto implica que el metal se encuentra, en principio, atómicamente disperso en la superficie de los catalizadores y no formando partículas. En estas muestras, no se observó la presencia de Pd<sup>0</sup> mientras que sí se identificaron las especies oxidadas, PdO y Pd-Ce-O. Para el caso de las muestra (2.4%)PdCe se aprecia que el crecimiento de Pd<sub>tot</sub> se logra a expensas de aumento de PdO cuando se la compara con la muestra (1.5%)PdCe. Este resultado es consistente con lo observado por los estudios de DRX (ver más adelante) e implica que se ha alcanzado el límite de solubilidad del metal en la ceria. También se aprecia que la concentración de Ce<sup>+3</sup> aumenta con el incremento del contenido de Pd de 0.23 a 0.27, siendo este último valor mayor al encontrado para la muestra de referencia CeSD de 0.24. Cabe recordar aquí que el último tratamiento de la síntesis se corresponde con una oxidación a 500 °C (ver sección **Experimental**).

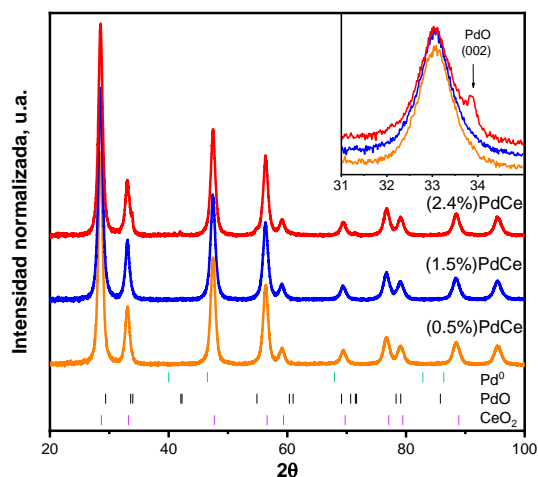
Las muestras reducidas (**Figura 2a, 2c, 2e**) exhibieron un decrecimiento en la concentración de Pd<sub>tot</sub> con el aumento de la carga de Pd. Este cambio se debe fundamentalmente a la disminución de la especie PdO, dado que la desaparición del Pd de sustitución (Pd-Ce-O) es compensado por el aumento de la especie Pd<sup>0</sup>. Esta situación es levemente distinta para la muestra (2.4%)PdCe en la cual el aumento de la especie Pd<sup>0</sup>, en principio, compensa parcialmente la disminución de Pd-Ce-O, lo que puede deberse a la formación de pequeñas nanopartículas metálicas. Este comportamiento de las distintas especies de



**Figura 2.** Relaciones atómicas Pd/Ce<sub>tot</sub> y Ce<sup>+3</sup>/Ce<sub>tot</sub>, obtenidas a partir de los espectros de resolución de XPS, en función del estado del catalizador: como se sintetizó (Fresco); reducido en H<sub>2</sub> a 300 °C (Red); reducido seguido de calcinación en aire cromatográfico a 300 °C (Red+Cal) y post-reacción (RWGS) 5 horas a 600 °C (Reac). Se grafican por separado los distintos estados del Pd y Pd<sub>tot</sub>, (eje izquierdo) y Ce<sup>+3</sup> (eje derecho) según se indica. (a, b) (0.5%)PdCe. (c, d) (1.5%)PdCe. (e, f) (2.4%)PdCe.

Pd, está acompañado por una marcada reducción de la ceria quien aporta el oxígeno para mantener la oxidación de los átomos de Pd. Dando cuenta a su vez de la fuerte interacción de la especie PdO con el sustrato de ceria, en acuerdo con la elevada energía de ligadura observada para esta especie  $\sim 336.6$  eV [6,7]. La aparición de átomos (o pequeñas nanopartículas) explica el aumento observado en la selectividad inicial a  $\text{CH}_4$  (del 1% al 5%) conforme aumenta el contenido de metal (ver **Figura 1**). Luego de 5 h de reacción (estado Reac(R)), las superficies de los catalizadores muestran un aumento de  $\text{Pd}_{\text{tot}}$  a consecuencia del aumento de Pd-Ce-O y de  $\text{Pd}^0$  respecto del estado inicial (Red). No obstante la muestra (1.5%)PdCe presenta una disminución de la especie PdO.

Las muestras reducidas seguidas de calcinación (**Figura 2b, 2d, 2f**) mostraron un aumento de  $\text{Pd}_{\text{tot}}$  respecto de las tratadas en reducción debido al incremento del Pd de sustitución. Otro aspecto a destacar es que el tratamiento de oxidación no altera la concentración atómica de  $\text{Pd}^0$ . Este efecto puede deberse, por un lado, a que el oxígeno disponible es utilizado en la oxidación de la ceria, como lo marca la notable disminución de la concentración atómica de  $\text{Ce}^{+3}$ , y por otro, a la fuerte interacción de los átomos metálicos con el sustrato, como lo indican las altas energías de ligadura observadas para  $\text{Pd}^0 \sim 335.5$  eV. Así mismo, la concentración atómica de la especie Pd-Ce-O se mantiene inalterada respecto de los catalizadores “Frescos”. Durante la reacción (estado Reac(R+C)), las muestras de mayor carga metálica aumentan la concentración de la especie PdO a expensas de la disminución de la especie Pd-Ce-O. Por su parte, el catalizador (1.5%)PdCe disminuye la concentración de  $\text{Pd}^0$  en contraposición a lo que ocurre con el catalizador de mayor carga de Pd, lo que explicaría la mayor selectividad final a metano de éste último (ver **Figura 1**). La **Figura 3** muestra los patrones de difracción de RX para las muestras “Frescas” evidenciando que en todos los casos se ha alcanzado la fase fluorita característica de la ceria [8]. Para el

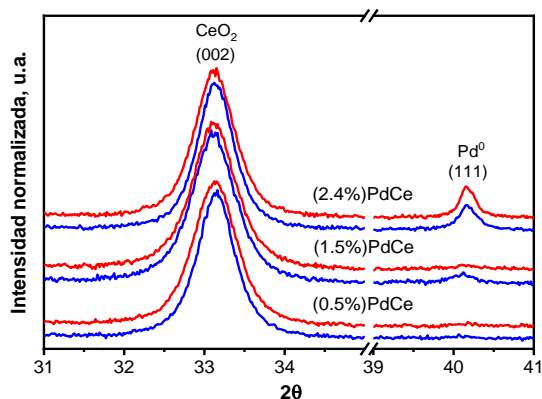


**Figura 3.** Patrones de difracción de RX para las muestras “Frescas” según se indican. En el recuadro superior se muestra la existencia de la fase PdO presente en la muestra (2.4%)PdCe. Las marcas en la parte inferior hacen referencia a las posiciones cristalográficas de las fases  $\text{CeO}_2$  (fluorita), PdO y  $\text{Pd}^0$  extraídas de referencia [13-15].

caso de la muestra (2.4%)PdCe se encontró la presencia de la fase PdO [9] sugiriendo que a estas concentraciones metálicas no es posible la sustitución de todo el Pd en la estructura de la ceria. Así mismo, se comprueba que no existe fase metálica [10] para el estado “Fresco” de los catalizadores. Ambos resultados en acuerdo con lo observado por XPS (**Figura 2**).

El detalle de los patrones de difracción de RX para las reflexiones de  $\text{CeO}_2$  (002) y  $\text{Pd}^0$  (111) para los catalizadores post-reacción se muestra en la **Figura 4**. Como se observa, luego de la reacción e independientemente del pre tratamiento realizado, no se encontró la formación de fases PdO aún para el caso de la muestra de mayor contenido metálico. Este resultado junto con los de XPS indican que esta fase se encuentra altamente dispersa. Con respecto a la fase metálica, se observa que la muestra de menor carga de Pd no presenta esta fase independientemente del pre tratamiento, al igual que la muestra (1.5%)PdCe en su estado Reac(R+C). Sin embargo, en ésta última muestra en su estado Reac(R), se evidencia la presencia de estructuras cristalinas

metálicas. Únicamente para el caso de la muestra (2.4%)PdCe esta fase ya se encontraba presente en las muestras analizadas luego de los pre tratamientos de reducción y reducción seguido de calcinación. Este resultado es consistente con la alta selectividad a metano observada para esta muestra en comparación con las de menor contenido de Pd.



**Figura 4.** Detalle de los patrones de DRX de las secciones correspondientes a las reflexiones (002) de la  $\text{CeO}_2$  y (111) del  $\text{Pd}^0$  correspondientes a las muestras reaccionadas. Línea azul para el estado Reac(R) y línea roja para el estado Reac(R+C)

oxidadas de  $\text{Pd}^{+2}$ :  $\text{PdO}$  y  $\text{Pd}$  de sustitución en la superficie ( $\text{Pd-Ce-O}$ ). En todos los casos se encontró una fuerte interacción de estas especies con el sustrato revelada por el aumento en las energías de ligadura obtenidas por XPS respecto de los valores esperados para dichas especies. La caracterización estructural de los catalizadores frescos, tratados y post-reacción ha mostrado la existencia de  $\text{Pd}$  solubilizado en la red fluorita. Cuando se superó el límite de solubilidad del metal, se observó la presencia de fases cristalinas compatibles con  $\text{PdO}$  en el catalizador fresco, que probablemente dio origen a la presencia de una fase metálica estable luego de los pre tratamientos y la reacción. No obstante, no se ha podido concluir sobre el origen específico del aumento en la conversión de  $\text{CO}_2$  observado, los resultados preliminares aquí mostrados dan cuenta que la coexistencia de las especies oxidadas de  $\text{Pd}$ , en fuerte interacción con el sustrato, son las responsables del excelente desempeño catalítico de estos materiales altamente dispersos.

## Agradecimientos

Este trabajo fue cofinanciado por el Proyecto de Unidades Ejecutoras PUE: 22920160100025CO, IFISUR (UNS-CONOCET) y el Proyecto Grupo de Investigación PGI-24F082 UNS.

## Referencias

- [1] P. Kaiser, R. Unde, C. Kern, et al; *Chemie Ingenieur Tech* 85(4) (2013) 489-499.
- [2] B.C. Gates, M. Flytzani-Stephanopoulos, D.A. Dixon, A. Katz; *Catalysis Science & Technology* 7(19) (2017) 4259-4275.
- [3] K. Kaiser, Z. Chen, D.F. Akl, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez; *Chemical Reviews* 120(21) (2020) 11703-11809.
- [4] N. Cheng, L. Zhang, K. Doyle-Davis, X. Sun; *Electrochemical Energy Reviews* 2 (2019) 539-573.
- [5] C.E. Gigola, M.S. Moreno, I. Costilla, M.D. Sanchez. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 325-329.
- [6] E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, A.V. Zadesenets, O.A. Stonkus, V.I. Zaikovskii, Yu. V. Shubin, S.V. Korenev, A.I. Boronin. *Appl. Catal. B: Environ.* 166-167 (2015) 91-103.
- [7] V. Muravev, G. Spezzati, Y. Q. Su, A. Parastayev, F. K. Chiang, A. Longo, E. J. Hensen. *Nat. Catal.* 4(6) 2021 469-478.
- [8] G. Brauer, H. Gradinger; *Z. anorg. allg. Chem.*, 277 (1954) 89-95.
- [9] J. Häglund, A. F. Guillermet, G. Grimvall, M. Körling; *Phys. Rev. B* 48(16) (1993) 11685.
- [10] O. Glemser, G. Peuschel; *Z. anorg. allg. Chem.*, 281 (1955) 44-53.

## Conclusiones

En el presente trabajo se estudiaron catalizadores de ceria dopada con  $\text{Pd}$  al 0.5, 1.5 y 2.4 %p/p, obtenidos por el método de complejación de cationes. Los catalizadores se ensayaron en la reacción RWGS a  $600^\circ\text{C}$  encontrando una baja selectividad a  $\text{CH}_4$  (elevada selectividad a  $\text{CO}$ ), mostrando una notable estabilidad en la conversión de  $\text{CO}_2$  luego de 5 horas de reacción. Para los catalizadores de mayor contenido de  $\text{Pd}$ , se observó un aumento relativo en la conversión para las muestras reaccionadas luego de un tratamiento de reducción seguido de oxidación respecto de las muestras reaccionadas luego de un tratamiento de reducción. La caracterización superficial de los catalizadores en los distintos estados -post-síntesis, tratados y post-reacción-evidenció la presencia de  $\text{Pd}$  metálico y dos especies