

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

Perovskitas ACoO_3 : papel del catión en posición A en las propiedades catalíticas y de superficie

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Miguel Antonio Peña Jiménez

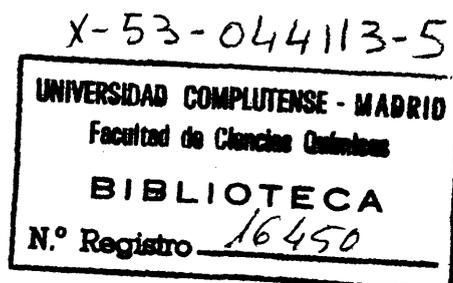
Madrid, 2015

T 546
PEN

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica



PEROVSKITAS $ACoO_3$.
PAPEL DEL CATION EN POSICION A EN LAS
PROPIEDADES CATALITICAS Y DE SUPERFICIE



Miguel Antonio Peña Jiménez

Madrid, 1990

Colección Tesis Doctorales. N.º 265/90

• **Miguel Antonio Peña Jiménez**

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria
Madrid, 1990
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-34305-1990**

MIGUEL ANTONIO PEÑA JIMENEZ

Perovskitas $ACoO_3$.

Papel del catión en posición A en las
propiedades catalíticas y de superficie

MEMORIA

para aspirar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

DIRECTOR:

Dr. D. JOSE LUIS GARCIA FIERRO

Profesor de Investigación

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C. S. I. C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

AÑO 1990

"No es rico el que *tiene* mucho, sino el que *da* mucho."

(*El arte de amar* .- Erich Fromm)

Dedicada a Luis G. Tejuca

Quiero expresar mi agradecimiento a todos los que me ayudaron directa o indirectamente en la realización de esta tesis, que han sido muchos y lo han hecho de muchas maneras. A unos por su constante apoyo y a otros por su inapreciable ayuda, gracias.

INDICE

	<u>Pags.</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
I.1. GENERALIDADES.....	2
I.2. OBJETIVOS.....	7
II. <u>ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS LnCoO₃</u>	9
II.1. ESTRUCTURA Y PREPARACION.....	10
II.2. PROPIEDADES DEL ESTADO SOLIDO Y DE SUPERFICIE.....	22
II.3. PROPIEDADES CATALITICAS.....	36
III. <u>TECNICAS Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	53
III.1. MATERIALES.....	54
III.1.a. Síntesis y caracterización de las perovskitas.....	54
III.1.b. Otros materiales.....	59
III.2. SISTEMA DE ACTIVIDAD CATALITICA.....	60
III.3. EQUIPO MICROGRAVIMETRICO.....	66
III.4. EQUIPO VOLUMETRICO DE ADSORCION.....	75
III.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE EMISION.....	84
III.5.a. Preparación de las muestras.....	90

III.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER.....	94
IV. <u>PROPIEDADES MASICAS Y DE SUPERFICIE DE LA SERIE LnCo₃.....</u>	99
IV.1. COMPORTAMIENTO CATALITICO.....	100
IV.1.a. Reactividad.....	100
IV.1.b. Especies superficiales en el PrCo ₃	114
IV.2. REDUCCION EN ATMOSFERA DE HIDROGENO.....	133
IV.2.a. Reducción Térmica Programada.....	133
IV.2.b. Cinéticas de reducción del PrCo ₃ y NdCo ₃ ...	138
IV.2.c. Especies superficiales en el LaCo ₃ por XPS..	164
IV.3. EQUILIBRIO DE ADSORCION DE OXIGENO.....	171
IV.4. ANALISIS DE SUPERFICIE POR XPS.....	178
V. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	195
VI. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	202
VII. <u>ANEXO</u>	219

I. INTRODUCCION.

I. INTRODUCCION.

I.1. GENERALIDADES.

La Catálisis es, sin lugar a dudas, una de las facetas de la Química-Física de mayor relevancia tecnológica, por lo que resulta importante aunar esfuerzos para desarrollar una teoría catalítica general. Esta importancia se pone de manifiesto al comprobar que los catalizadores son componentes imprescindibles en campos que van desde la síntesis de materiales de uso común, hasta el control de la contaminación, pasando por la puesta en marcha de nuevas fuentes alternativas de energía [1].

Uno de los caminos más adecuados que llevan a comprender el fenómeno de la catálisis heterogénea es la formulación de sistemas catalíticos que den lugar a datos experimentales de fácil generalización. La elección de tales sistemas modelo se debe basar en la versatilidad y variedad de propiedades fisicoquímicas que exhiben un conjunto dado de materiales relacionados entre si. Estos requerimientos se encuentran en gran parte en los óxidos con estructura tipo perovskita.

Este tipo de materiales es conocido desde hace tiempo, especialmente por sus propiedades físicas (eléctricas y magnéticas) y han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista del Estado Sólido [2,3]. Sin embargo, y a pesar de ello, las sorpresas que han dado en diferentes áreas de aplicación han sido grandes, como ha ocurrido recientemente con los superconductores de alta temperatura con estructura relacionada con la de perovskita [4,5]. De una manera similar, y con anterioridad a los años 70, se utilizaron escasamente como materiales catalíticos incluso a nivel de investigación básica [6-9]. Sin embargo, las publicaciones de Libby y Pedersen a principios de los años 70 [10,11], en las que se sugiere el uso de cobaltitas de tierras raras como catalizadores para reducir los niveles de contaminantes producidos por automóviles, supusieron un impacto enorme y favorecieron el desarrollo y rápido incremento de la investigación científica de los óxidos con estructura tipo perovskita en el campo de la Catálisis. Así, desde 1971, el número de publicaciones científicas en este área ha aumentado en los últimos años de una manera espectacular, dando lugar a varias revisiones [12-17]. Por otra parte, las expectativas que las perovskitas presentan en Catálisis se renuevan constantemente, como lo prueba el interés por la aplicación de estos óxidos en la dimerización oxidativa de metano, reacción de gran interés industrial aún en fase de investigación [18-20], o el estudio de los nuevos superconductores de alta temperatura con estructura de perovskita Y-Ba-Cu-O como catalizadores [21-23].

La estructura cristalina tipo perovskita, que es la más

abundante del reino mineral, se da en la mayoría de los óxidos de fórmula general ABO_3 . Mientras que una determinada estructura cristalina se asocia generalmente con una propiedad física específica, las perovskitas cubren toda una gama de propiedades diferentes. Así, desde el punto de vista de las propiedades eléctricas, se pueden obtener desde perovskitas aislantes hasta semiconductores, conductores superiónicos, conductores semejantes a los metales y superconductores de alta temperatura. Constituyen hoy en día la materia prima de una industria electrocerámica que mueve 20.000 millones de dólares anuales [24]. De una manera similar, las perovskitas se han aplicado, dando lugar a un gran número de patentes, en diferentes campos de la Catálisis, cubriendo un amplio espectro de reacciones. Las principales razones por las que las perovskitas presentan esta gran versatilidad son:

- Capacidad de estabilizar estados de valencia de metales de transición poco usuales. Estos estados pueden estar presentes en el sólido simultáneamente.

- Gama muy amplia de compuestos. El 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica son estables en la estructura de perovskita en forma de óxido, existiendo la posibilidad de sintetizar perovskitas multicomponentes por sustituciones parciales.

- Elevada movilidad de Oxígeno, conservando una estructura cristalina estable.

- Posibilidad de tener sistemas isoestructurales que permiten correlacionar, dentro de lo posible, propiedades fisicoquímicas del material en estudio con sus propiedades superficiales.

Estos compuestos han encontrado la mayor aplicación como catalizadores anticontaminación, como ya sugerían los primeros trabajos de Libby y Pedersen, ésto es, en la oxidación total de CO e hidrocarburos y la reducción de NO. De esta manera, las perovskitas serían catalizadores apropiados en reacciones tan relevantes como la reducción de óxidos de Nitrógeno en emisiones industriales y en la eliminación de los gases nocivos en los escapes de los automóviles. Específicamente, los óxidos LnCoO_3 (Ln= Lantánido) y en particular aquellos con sustituciones parciales tanto del lantánido (A) como del Cobalto (B) por otros metales, son los que presentan mayor actividad en este tipo de reacciones.

Al realizar el estudio básico sobre las aplicaciones catalíticas de este tipo de materiales, se ha recurrido frecuentemente al amplio conocimiento que ya existía sobre sus propiedades de Estado Sólido, como las eléctricas y magnéticas, correlacionando la actividad catalítica en una determinada reacción con el estado de oxidación y de spin del Cobalto, su conductividad eléctrica y otras propiedades colectivas del sólido. Este tipo de aproximaciones presentan la dificultad intrínseca de comparar una propiedad de la masa con la superficie de la perovskita, donde realmente se produce el fenómeno catalítico. La aproximación sería válida si la

superficie pudiera considerarse como una extensión de la red, pero realmente es un punto crítico de la estructura en el que los defectos puntuales y otras singularidades del sólido contribuyen decisivamente a la Catálisis.

Uno de los objetivos más importantes de estudio, especialmente en reacciones de oxidación-reducción, como las enumeradas anteriormente, es la actividad del Oxígeno de la perovskita y cómo actúa en la superficie. Gran parte de los trabajos realizados en este sentido estudian la capacidad de la red de intercambiar Oxígeno, su estequiometría (exceso de Oxígeno o formación de vacantes) y modificaciones estructurales. Por otra parte, la investigación del Oxígeno superficial a través de técnicas como la adsorción-desorción térmica de O_2 o la Espectroscopía Fotoelectrónica de Emisión, XPS, permiten un conocimiento más directo de las especies que intervienen en las reacciones que se producen en la superficie del óxido.

I.2. OBJETIVOS.

Las diferentes propiedades catalíticas de los óxidos tipo perovskita ABO_3 , son atribuidas fundamentalmente al catión en posición B. Los estudios realizados sobre las sustituciones catiónicas parciales se centran generalmente en estado de oxidación, coordinación y otras propiedades locales del catión B, así como en las vacantes iónicas y defectos extensos producidos por tales sustituciones en la estructura. Sin embargo, el efecto que tiene el catión A como tal en dichas propiedades no se ha estudiado en detalle, asignándose a este catión un papel meramente estabilizador y controlador de la estructura deseada, o una influencia en la geometría cristalina que incide en las propiedades catalíticas.

El objetivo principal de este trabajo es realizar la síntesis y estudio sistemático de la serie de perovskitas $LnCoO_3$, con $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ y Dy , con el fin de llegar a conclusiones sobre la influencia que el catión lantánido tiene sobre las propiedades catalíticas y de superficie. A tal efecto, se ha medido su actividad catalítica en la reacción de combustión de isobuteno, y se ha realizado un estudio detallado de las propiedades superficiales de los óxidos.

Se ha intentado correlacionar la actividad de estos compuestos en la oxidación de isobuteno con las propiedades de estado sólido, como la reducibilidad en atmósfera de Hidrógeno, mediante la cual se obtiene información sobre la actividad del Oxígeno de red. Igualmente se han realizado experimentos

cinéticos de reducción con el fin de indagar en el mecanismo de esta reacción, así como en las fases cristalinas que se forman durante la propia reducción.

Se ha estudiado también la termodinámica de la adsorción de Oxígeno sobre las muestras, con la finalidad de determinar si el Oxígeno superficial y el de red ejercen papeles diferentes en la actividad catalítica. En este mismo sentido se han realizado espectros fotoelectrónicos de emisión para obtener información sobre los estados superficiales tanto del Cobalto como del Oxígeno, al someter al óxido a diferentes temperaturas en diferentes atmósferas (alto vacío, vapor de agua).

En el capítulo II se ha intentado dar una visión lo más general posible de los antecedentes bibliográficos sobre cobaltitas de lantánidos así como de la influencia que el catión lantánido tiene en diferentes propiedades de estos óxidos, sobre todo en lo referente a estructura, preparación, estado químico del Cobalto, reducibilidad, actividad del Oxígeno superficial y de red, estudios por XPS y actividad catalítica en las reacciones ya comentadas de oxidación-reducción.

Cabe señalar, finalmente, que parte del trabajo presentado en la presente memoria se encuentra publicado en revistas internacionales especializadas tanto en Catálisis como de Química de Superficies [25,26].

II. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS LnCO_3 .

II. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS LnCoO_3 .

II.1. ESTRUCTURA Y PREPARACION.

Las perovskitas constituyen una familia de compuestos de estructura cristalina similar a la del mineral del mismo nombre, CaTiO_3 . Las perovskitas más abundantes son óxidos iónicos con estequiometría ABO_3 , donde A es un catión de gran tamaño y B es otro catión más pequeño.

La estructura ideal de perovskita consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de iones O y A, en proporción 3:1 (capas AO_3), con los iones B ocupando la cuarta parte de los intersticios octaédricos no adyacentes a los cationes A. La celdilla unidad cúbica, perteneciente al grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, se muestra en la Figura 1. Convencionalmente, el origen se suele centrar en los iones B (Figura 1.a), que ocupan los vértices del cubo, estando el ion A en el centro y los iones Oxígeno en los puntos medios de las aristas. Puede observarse que el ion B está hexacoordinado y el ion A dodecacoordinado por iones Oxígeno. El esqueleto de la estructura está formado, de esta manera, por

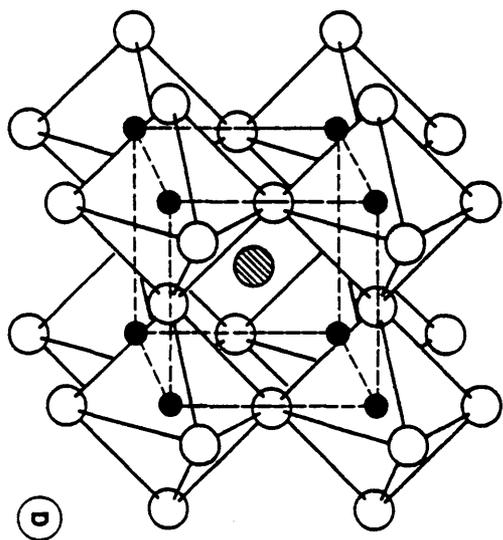
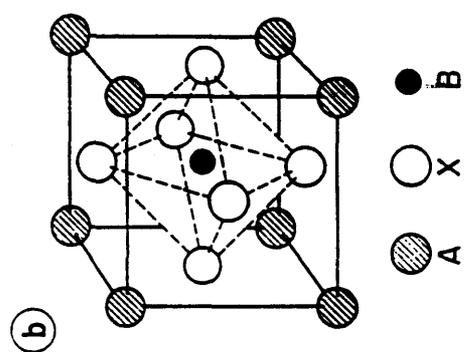


FIGURA 1

octaedros BO_3 que comparten vértices en una disposición cúbica, con los iones A en los huecos dodecaédricos. En la Figura 1.b, en la que se muestra la celdilla unidad centrada en los iones A, se distingue el empaquetamiento cúbico centrado en las caras de los octaedros BO_3 .

La estabilidad de la estructura de perovskita proviene, fundamentalmente, de la energía electrostática de Madelung debida a los cationes B situados en los huecos octaédricos, y viene determinada por la tendencia de este ion hacia una coordinación octaédrica y una carga iónica fuerte. El segundo requisito de estabilidad es que el catión A, que ocupa los huecos dodecaédricos, tenga un tamaño grande.

De esta manera, los límites inferiores de los radios catiónicos son $r_A > 0.9 \text{ \AA}$ y $r_B > 0.51 \text{ \AA}$. Si el radio de B es menor, este catión no alcanza la distancia óptima de separación con respecto al Oxígeno, por lo que los octaedros no son estables y la estructura, en el caso de un óxido sencillo, se estabilizaría mediante una coordinación menor.

Si los radios iónicos cumplen estas condiciones mínimas, es necesario, para que se dé una estructura cúbica ideal, que estos radios guarden una relación entre ellos. En base a la celdilla unidad de la Figura 1, deben cumplir la siguiente relación:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

En estructuras reales, y para alcanzar una longitud de enlace óptima A-O, el conjunto debe, generalmente, distorsionarse. Esta distorsión tiene ciertos márgenes, definidos por un factor de tolerancia (t) que Goldschmidt introdujo en la ecuación anterior

$$r_A + r_O = t \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

La estructura de perovskita se da dentro del intervalo $0.75 < t < 1.0$, con valores del factor de tolerancia más habituales entre 0.8 y 0.9. Para $t < 0.75$, la estructura estable es tipo ilmenita, mientras que para $t > 1.0$ se dan las estructuras de calcita y aragonito. Dentro del intervalo de estabilidad de la estructura de perovskita, aparecen distorsiones siendo la Ortorrómbica y la Romboédrica las más comunes y mejor caracterizadas. Para valores de t en el rango $0.75 < t < 0.9$, se produce una distorsión cooperativa de los octaedros dando lugar a una simetría Ortorrómbica (Figura 2.a). En el intervalo $0.9 < t < 1.0$, tiene lugar una ligera deformación de la celdilla cúbica, pasando a ser Romboédrica (Figura 2.b).

Otro alejamiento de la estructura ideal se produce por desviaciones de la estequiometría, que son debidas fundamentalmente a deficiencia catiónica (en las posiciones A ó B), deficiencia de Oxígeno o exceso de Oxígeno. Existen revisiones recientes sobre no-estequiometría en perovskitas que tratan ampliamente este tema [27,28].

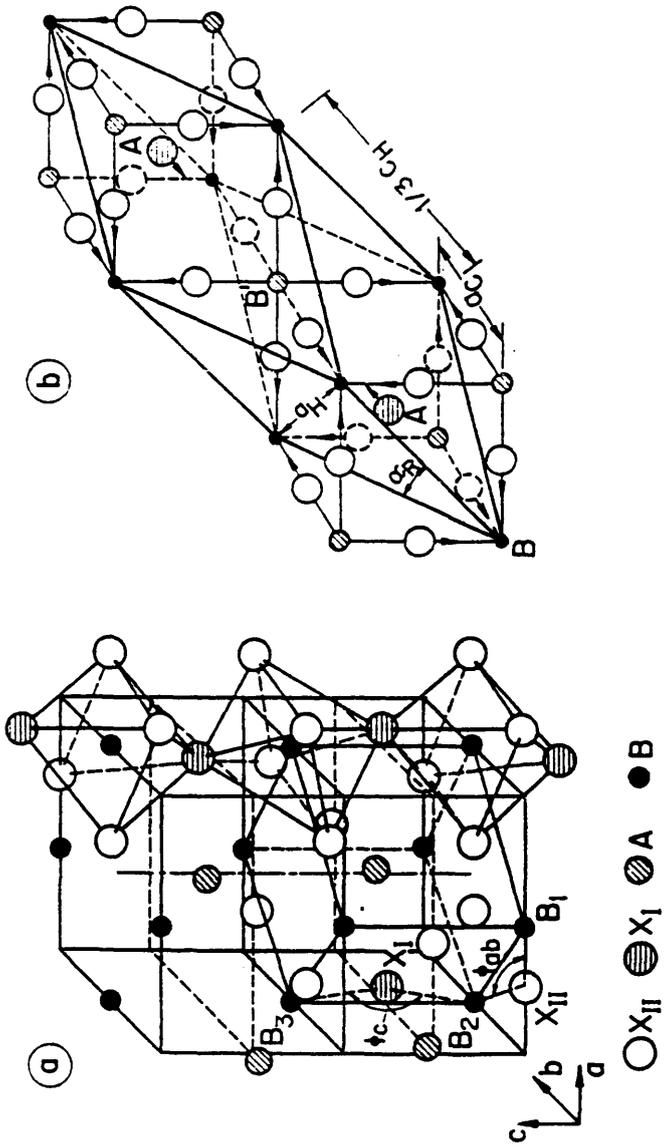


FIGURA 2

La deficiencia catiónica en las posiciones A se produce fácilmente, dado que el esqueleto estructural de octaedros BO_3 permanece inalterado. El ejemplo más típico lo constituyen los bronceos de Wolframio A_nWO_3 . La deficiencia catiónica en las posiciones B no está energéticamente favorecida, y únicamente se da cuando los cationes A y el Oxígeno (capas AO_3) se estructuran en un empaquetamiento hexagonal compacto, lo que da lugar a octaedros BO_3 que comparten caras. Los empaquetamientos cúbicos y hexagonales intercrecen dando lugar a politipos diferentes según su proporción y ordenamiento.

Las vacantes de Oxígeno son las más comunes en los óxidos tipo perovskita. En los óxidos ABO_{3-x} , a diferencia del WO_{3-x} , ReO_{3-x} y TiO_{2-x} , no se encuentran planos de deslizamiento ("Crystallographic Shear Planes", CSP), sino una gran variedad de superestructuras debidas al ordenamiento de las vacantes. El exceso de anión, mucho menos común, puede ser debido a vacantes de catión o a la aparición de estructuras nuevas relacionadas con la de perovskita, como es el caso de la familia $A_nB_nO_{3n+2}$. Se da también no-estequiometría por intercrecimiento no ordenado de fases de diferente composición con estructura tipo perovskita o relacionada.

Pasamos ahora a dar algún detalle estructural de las perovskitas $LnCoO_3$, con $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ y Dy . En la Tabla 1 se dan los valores de los factores de tolerancia de estos óxidos.

TABLA 1

Factores de tolerancia de las perovskitas LnCoO_3 .

	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
XII	0.98	(0.96)	0.95	0.94	(0.93)	(0.92)
VI	0.87	0.85	0.85	0.84	0.83	0.82
	0.93	0.91	0.90	0.89	0.88	0.87

Para su cálculo se han utilizado los radios iónicos dados por Shannon [29]. En todos los casos se ha tomado un radio iónico para el Oxígeno de 1.40 Å. Se ha supuesto que la población de Cobalto de alto y bajo spin era similar, siendo los radios iónicos correspondientes de 0.55 Å para bajo spin y 0.61 Å para alto spin. Los valores de t de la primera fila se han calculado suponiendo un número de coordinación 12 para el Lantánido y los de la segunda con un número de coordinación 6. La tercera fila corresponde a la media de los dos valores. Los radios iónicos utilizados se recopilan en la Tabla 2.

TABLA 2

Radios iónicos (Å) del catión Ln^{3+} en las perovskitas LnCoO_3 .

	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
XII	1.36	(1.31)	1.27	1.24	(1.22)	(1.19)
VI	1.03	0.99	0.98	0.96	0.94	0.91

Los valores entre paréntesis indican que se han obtenido por extrapolación de la variación del radio iónico con el número de coordinación [29].

En las perovskitas con estructura distorsionada, la coordinación dodecaédrica del Lantánido se pierde parcialmente, siendo hexacoordinado en el caso límite. Por esta razón se ha considerado este número de coordinación en el cálculo de los factores de tolerancia. Teniendo en cuenta el valor medio obtenido de este factor, podría esperarse una distorsión Romboédrica para el La, Pr y Nd ($0.9 < t < 1.0$) y Ortorrómbica para el Sm, Gd y Dy ($0.75 < t < 0.9$). Esto es así excepto para el caso del Pr y Nd, que tienen estructura Cúbica según se indica en la Tabla 3.

TABLA 3

Estructura cristalina de la familia de perovskitas LnCoO_3 .

		a	b	c
La	Romboédrica	5.441		13.088
Pr	Cúbica	7.572		
Nd	Cúbica	7.546		
Sm	Ortorrómbica	5.285	5.352	7.492
Gd	Ortorrómbica	5.217	5.388	7.446
Dy	Ortorrómbica	5.160	5.400	7.374

Estos datos se han tomado de las fichas A.S.T.M. con las que se han comparado los difractogramas obtenidos de las perovskitas sintetizadas, según se describe en el apartado III.1.a, aunque diferentes autores han asignado otras estructuras de simetría diferente para estos mismos óxidos [15]. Las presentadas aquí concuerdan bastante bien con las dadas por Demazeau et al. [30], Arakawa et al. [31], Futai et al. [32,33], Chakrabarty y Rao [34] y Nitadori et al. [35].

Desde el punto de vista de su aplicación como catalizadores, la síntesis de las perovskitas requiere métodos que den lugar a sólidos de alta área y gran homogeneidad. Por otra parte, las propiedades de estos sistemas óxidos dependen en gran medida del camino de síntesis, especialmente su textura y superficie específica [36,37], estequiometría de Oxígeno [38-40] y actividad catalítica [41-44]. Por ello, se deben buscar métodos que, dando lugar a óxidos de excelentes cualidades catalíticas, sean altamente reproducibles, de forma que permitan comparar propiedades de diferentes sistemas [45,46]. La preparación de estas perovskitas, y de óxidos mixtos en general, puede llevarse a cabo mediante una gran variedad de métodos. Courty y Marcilly [47] han dado una clasificación sistemática de tales métodos, según se indica en la Tabla 4. A continuación se describen muy brevemente los métodos de síntesis indicados.

TABLA 4

Clasificación de los métodos de preparación de perovskitas [47].

Reacción	Método	
	Físico	Químico
Sólido-Sólido	—	Cerámico
Líquido-Sólido	Evaporación Explosión Aerosol Liofilización	Cristalización Coprecipitación Complejación

En el método cerámico se parte de una mezcla mecánica de los óxidos simples componentes, o de otros precursores adecuados. Posteriormente se someten a una reacción en estado sólido a alta temperatura, siendo la difusión en la interfase uno de los factores controlantes más importantes del proceso. Por esta razón, son necesarias temperaturas muy altas, lo que da lugar a muy bajas áreas específicas. Por otra parte, los materiales obtenidos son altamente heterogéneos.

En los demás métodos, basados en la reacción Líquido-Sólido, se parte de una disolución de precursores adecuados del óxido mixto a sintetizar. El objetivo es eliminar el disolvente, preservando en lo posible la dispersión que los componentes tienen en la disolución, ésto es, manteniendo la homogeneidad de la disolución en el sólido resultante. El sólido se calienta a continuación a temperaturas adecuadas para descomponer los

precursores y obtener el óxido mixto. El método más directo es la evaporación por calentamiento hasta sequedad. Los resultados son similares a los del método cerámico, aunque se obtienen áreas mayores y una mayor homogeneidad del material resultante.

Una primera variante es el método de explosión, que consiste en añadir nitrato amónico a la disolución. Aprovechando las propiedades explosivas de este compuesto, es posible dispersar en gran medida los precursores, obteniendo de esta manera una mayor homogeneidad.

Otra forma de obtener altas dispersiones es mediante la formación de un aerosol de la disolución que es lanzada sobre un recinto en donde se produce la eliminación del disolvente por calentamiento ("Spray-drying"). En la liofilización ("Freeze-drying") la disolución de partida es congelada y posteriormente se realiza vacío sobre ella. De esta manera, el disolvente sublima, manteniendo congelada la homogeneidad de la disolución en el sólido precursor. Estos dos métodos físicos dan lugar a óxidos de muy alta área, pero precisan de un equipo especializado relativamente complejo.

Los métodos químicos se han utilizado con cierta profusión en la síntesis de perovskitas. La cristalización de complejos orgánicos da lugar a una alta homogeneidad pero precisa una temperatura de tratamiento elevada, por lo que los óxidos obtenidos son de baja área. La coprecipitación puede dividirse en dos grandes grupos: la de un único compuesto y la de mezclas. En la coprecipitación de un único compuesto que

contiene los diferentes cationes componentes, se obtienen sólidos de muy alta homogeneidad y baja temperatura de síntesis, dando lugar a una alta área. Un ejemplo de ello es la precipitación de cianuros. Tiene la limitación de que se debe mantener la relación estequiométrica de cationes en el precursor y en el óxido final. No existe esta limitación cuando se realiza la coprecipitación de mezclas de compuestos. Estos pueden ser hidróxidos, carbonatos y oxalatos. Sin embargo, la homogeneidad y área obtenidas son muy pobres.

Por último, en el método de complejación se forma un complejo en disolución de los cationes componentes con un hidroxiaácido, normalmente ácido cítrico, y posteriormente se elimina el disolvente a sequedad, dando lugar a un precursor citrato amorfo. A pesar de su simplicidad, los óxidos resultantes son de una homogeneidad y área relativamente altas.

En general, se puede decir que es posible obtener perovskitas muy homogéneas con alta área superficial mediante procedimientos que requieren un equipo especializado, como la liofilización o la formación de aerosoles. Pero, aunque los métodos químicos de coprecipitación y complejación dan lugar a óxidos de mayor calidad, es posible obtener buenos resultados, comparables a los obtenidos por los métodos físicos, mediante un control adecuado de las condiciones de preparación. Además, como los métodos químicos requieren un equipo de laboratorio mucho más simple, resultan bastante más atractivos.

II.2. PROPIEDADES DE ESTADO SOLIDO Y DE SUPERFICIE.

Las perovskitas son sistemas ideales para estudiar la forma en que las propiedades de estado sólido, tanto colectivas (eléctricas, magnéticas, funciones termodinámicas) como locales (defectos, campo cristalino), influyen sobre su actividad catalítica. Esto es debido, fundamentalmente, al amplio conocimiento que existe de estas propiedades [2,3] y a la versatilidad que presentan estos sólidos, como ya se comentó en la Introducción.

La energía de desdoblamiento del campo cristalino (CFSE) es un factor importante que determina si el ion de transición M, que se encuentra en un entorno octaédrico de iones Oxígeno en óxidos LnMO_3 , está en un estado de alto o de bajo spin, dependiendo de la forma en que se ocupan los niveles t_{2g} y e_g , en que se desdobra la energía de los orbitales d del catión central. De esta manera, cuando la energía de desdoblamiento Δ_{cf} es mayor que la energía de intercambio spin-spin, Δ_{ex} , el estado estable es el de bajo spin, como ocurre en perovskitas como LaTiO_3 y LaNiO_3 . En cambio, cuando $\Delta_{cf} < \Delta_{ex}$, el metal de transición existe en el estado de alto spin, y este es el caso del LaCrO_3 , LaMnO_3 y LaFeO_3 . En el caso que Δ_{cf} y Δ_{ex} sean similares, la coexistencia del estado de alto y bajo spin es posible. Esto se da en el LaCoO_3 , en el que los estados de bajo spin $\text{Co}^{\text{III}} (t_{2g}^6 e_g^0)$ y alto spin $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^4 e_g^2)$ difieren en energía únicamente 0.08 eV. Varios autores han investigado la coexistencia de estos estados de spin en el LaCoO_3 [48,49] encontrando que el estado de más baja energía es el Co^{III} , por lo que predomina a temperaturas

cercanas al cero absoluto. En el intervalo 0-200 K se da una transformación parcial de Co^{III} en Co^{3+} . A temperaturas mayores, los pares Co^{III} , Co^{3+} intercambian un electrón entre sí, apareciendo estados del Cobalto en diferentes estados de oxidación y spin, como son Co^{II} ($t_{2g}^6 e_g^1$), Co^{IV} ($t_{2g}^5 e_g^0$), Co^{IV} ($t_{2g}^4 e_g^1$) y Co^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^2$). A medida que aumenta la temperatura, la transferencia electrónica ocurre en una mayor extensión, hasta que a 1210 K aparecen electrones itinerantes en el conjunto del sólido. Los iones Co^{3+} tienden a ordenarse, según aumenta la temperatura, con respecto a los Co^{III} , en octaedros alternativos, siendo los octaedros del Cobalto de bajo spin de dimensiones menores que los de Cobalto de alto spin, debido al diferente valor de sus radios iónicos.

La distribución de estados de oxidación y spin del Cobalto es diferente en la serie LnCoO_3 , dependiendo de la naturaleza del lantánido [30,50-54]. Viswanathan [15] ha recogido diferentes datos de NMR, espectroscopia Mósbauer y propiedades eléctricas y magnéticas de estas cobaltitas con $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}$. Como ya se indicó, la relación $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{\text{III}}$ aumenta con la temperatura. Sin embargo, la población de Cobalto de alto spin disminuye a partir de temperatura ambiente debido a la aparición de estados de Cobalto diferentes por transferencia electrónica entre dos cationes vecinos:



Esto fué observado en el La, Nd, y Gd. Sin embargo, en el Ho la relación $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{\text{III}}$ aumenta con la temperatura, tendiendo a un

valor constante. Este diferente comportamiento fué explicado por el diferente grado de distorsión estructural de estas perovskitas. En las tres primeras, la distorsión no es demasiado intensa, y las cadenas Co-O-Co son casi lineales, facilitando con ello la transferencia electrónica del Co^{3+} al Co^{III} . En cambio, en el HoCoO_3 , la distorsión cristalina es mayor, con el ángulo Co-O-Co lo suficientemente alejado de π radianes como para que la transferencia de un electrón a través de él no sea posible.

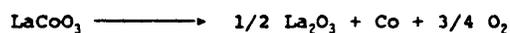
En óxidos tipo perovskita, los orbitales 2p del Oxígeno y los orbitales s y p exteriores del metal B forman una banda de valencia y una banda antienlazante de alta energía respectivamente, con los estados d del ion B ocupando una zona intermedia de energía. Los estados d son, por lo tanto, los responsables en principio de las propiedades de transporte electrónico. Dado que la distancia entre dos átomos B vecinos es muy grande (unos 5.5 Å), el solapamiento entre sus orbitales es muy pequeño, y la interacción se produce a través de Oxígeno intermedio. Con respecto al enlace B-O-B, los orbitales d se dividen en orbitales σ^* (e_g) y π^* (t_{2g}), siendo la integral de transferencia para dicho enlace mayor para los orbitales σ^* que para los π^* . Esto da lugar a que los electrones situados en orbitales t_{2g} sean localizados, mientras que los e_g tienen cierto carácter itinerante. La transferencia electrónica entre átomos de Cobalto vecinos se da, de esta manera, por interacción de orbitales e_g a través de los 2p del Oxígeno. Por ello, la geometría del enlace B-O-B determina el carácter localizado o itinerante de los electrones de B.

Cuando las perovskitas LnCoO_3 , o cualquier óxido en general, son estudiadas desde el punto de vista catalítico, la actividad del Oxígeno de la red, la capacidad de cederlo o captarlo, su estequiometría y las diferentes fases generadas en estos procesos, son factores muy importantes. Uno de los parámetros más usados a nivel teórico, cuando se realizan correlaciones entre propiedades catalíticas y este tipo de propiedades del óxido, es la energía de ligadura del Oxígeno a los cationes de la red, que viene dada por la ecuación

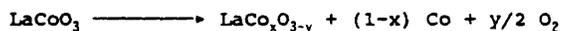
$$\Delta(\text{Me-O}) = (H_f - H_s \cdot m - n \cdot D_o/2)/(C_n \cdot m) \quad (1)$$

donde H_f es la Entalpia de Formación del óxido Me_mO_n , H_s la Energía de Sublimación del metal, D_o la Energía de Disociación del O_2 y C_n el Número de Coordinación del catión. La forma más inmediata de investigar todos los puntos expuestos es la realización de medidas sobre la estabilidad de estos sólidos en atmósfera de Hidrógeno. Estudios de este tipo han sido efectuados fundamentalmente en perovskitas LnMO_3 , siendo M un elemento de transición. Dentro de la serie LaMO_3 (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni), se ha encontrado que la facilidad para la reducción se incrementa al, avanzar en la serie, del Cr al Ni, siendo el LaCoO_3 y LaNiO_3 los más fácilmente reducibles [55-58]. Por otra parte, las perovskitas de Fe, Co y Ni son más estables en atmósfera de Hidrógeno que los óxidos simples correspondiente, NiO , Fe_2O_3 y Co_3O_4 [40], lo que muestra un incremento en la estabilidad del metal de transición en la estructura de perovskita.

Sis et al. [59] estudiaron la reducibilidad del LaCoO_3 en una atmósfera de 10% (V/V) de H_2 en N_2 , en sistema estático, encontrando dos pasos de reducción y un proceso global que puede ser representado por



Comprobaron que la reducción se da a través de la formación de especies deficientes en Oxígeno y Cobalto metálico a grados de reducción pequeño, en el intervalo de pérdida de peso de 0 a 3.25 %, correspondiente a una reducción inferior a 1 e⁻ por molécula, siguiendo el esquema



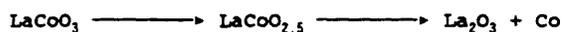
La estructura Romboédrica original de la perovskita pasa a ser Monoclínica ($\text{LaCo}_x\text{O}_{3-y}$, con Co^{2+} y Co^{III}). Este proceso continúa hasta alcanzar la proporción $x=0.92$, $y=0.5$, a un grado de reducción de 1 e⁻ por molécula (3.25% de pérdida de peso), momento en que se descompone, volviendo a dar la estructura Romboédrica de partida



donde $x=0.92$. Un tercer paso de la reacción supondría una reducción de la perovskita por otra vía



desapareciendo nuevamente la estructura Romboédrica, en el intervalo 5.5-6.5% de pérdida de peso, a un grado de reducción de 2 e⁻ por molécula. Arakawa et al. [60,61] no detectaron exactamente este tipo de cambios estructurales. Análogamente, encontraron que la reducción se produce a través de perovskitas con vacantes de Oxígeno de estequiometría LaCoO_{3-x} de simetría diferente según el valor de x. Así, partiendo de la simetría Romboédrica (x=0) se llega a una Cúbica (I) (x= 0.2) y de aquí a Ortorrónica y Cúbica (II) (x= 0.9). En la región x= 1.0-1.3 consideran que se forman clusters de Co²⁺-Co⁰ ó Co⁺-Co⁰ incorporados en la estructura de la perovskita reducida. Realizaron también estudios de reducibilidad en la serie LnCO₃ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu), encontrando resultados similares, aunque las estructuras cristalinas difieren de unos lantánidos a otros. Por otra parte, existen también diferencias en la reducibilidad, ya que ésta aumenta al avanzar en la serie lantánida del La al Eu (la cantidad de H₂ consumido a 673 K es mayor al pasar del La al Eu). Esta tendencia se correlacionó con la energía de ligadura del Oxígeno dada por la ecuación (1). Crespín et al. [58] encontraron sólo estructuras correspondientes a los pasos de reducción de Co³⁺ a Co²⁺ y de Co²⁺ a Co⁰, produciéndose el paso de unas a otras sin especies intermedias. El esquema general sería:



La estructura LaCoO_{2.5} presenta una modificación no muy profunda de la perovskita original. El Cobalto metálico no se detectó directamente en la muestra reducida por medio de la difracción

de rayos X, sino que apareció después de realizar una sinterización en Helio, lo que indica una alta dispersión del Co en el La_2O_3 . La reoxidación de las fases reducidas da lugar nuevamente a la estructura de perovskita de partida, mostrando la alta reversibilidad de los ciclos de reducción-oxidación. Sin embargo, si se realiza una sinterización después de efectuar la reducción, no es posible obtener la perovskita pura en la reoxidación, apareciendo otras fases como Co_3O_4 , debido al aumento del tamaño de partícula del La_2O_3 y el Cobalto que dificulta la reacción posterior.

Lombardo et al. [62,63] han seguido la evolución del Cobalto superficial del LaCoO_3 y $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Th}$) a diferentes grados de reducción. Estos autores encontraron que se forma Cobalto metálico incluso a grados de reducción bajos, y que la reducción en la superficie se da en una extensión mucho mayor que en la red. Así, cuando el conjunto del óxido se ha reducido 1.5 e⁻ por molécula, la superficie puede alcanzar un grado de reducción de 3 e⁻ por molécula, esto es, los iones Co^{3+} se reducen cuantitativamente a Co^0 .

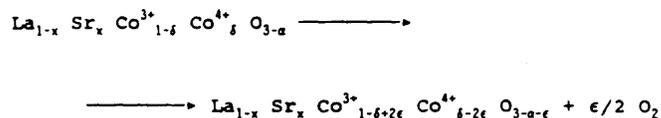
Futai et al. [32,33] han estudiado la reducción de la serie LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ y Dy) mediante la medida del consumo de H_2 en reducción térmica programada (TPR), encontrando dos pasos de reducción. El pico de consumo de Hidrógeno correspondiente al segundo paso de reducción aparece a diferente temperatura dependiendo de la naturaleza del lantánido. Esta temperatura disminuye según se avanza del La al Eu, en donde se da un mínimo, aumentando ligeramente para el Gd,

Tb y Dy. Estos autores correlacionaron esta temperatura, de manera similar a Arakawa et al. [61], con la energía de ligadura del Oxígeno de la red dada por la ecuación (1). Un estudio similar fué realizado por Katsura et al. [64] en el sistema LnFeO_3 , correlacionando la estabilidad del óxido con la energía libre de formación de Gibbs (ΔG^0) y el factor de tolerancia (t). Todos estos parámetros disminuyen al avanzar en la serie lantánida.

Patil et al. [65] han estudiado la pérdida o ganancia de Oxígeno que se produce en perovskitas $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$) cuando se someten a diferentes presiones de O_2 . Ambos procesos se producen fácilmente, siendo perfectamente reversibles, lo que indica que son compuestos no-estequiométricos y que esta no-estequiometría es muy variable. La pérdida de Oxígeno que se produce es mayor cuanto mayor es la temperatura y el contenido de Bario, y menor es la presión parcial de Oxígeno. Para un mismo contenido de Bario, la pérdida de Oxígeno se da con mayor facilidad, dependiendo de Ln, en el sentido $\text{Nd} > \text{Sm} \approx \text{La} >> \text{Dy}$.

Un efecto similar fué observado en el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [66-68]. En esta perovskita, según se aumenta el contenido de Estroncio, aumenta el número de vacantes de Oxígeno y aparece una cantidad cada vez mayor de Cobalto en estado de oxidación 4+. Paralelamente, el pico de desorción de Oxígeno, en experimentos de Desorción Térmica Programada, aumenta con x. La aparición de vacantes se debe a la inestabilidad del Co^{4+} que se forma al realizar la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} . Por esta misma razón,

la cantidad de Oxígeno desorbido, procedente de la red, es mayor cuando el grado de sustitución aumenta, pudiendo representarse esta pérdida de Oxígeno por



Al aumentar x , aumentan también δ , α y ϵ .

Teraoka et al. [69] estudiaron la semipermeabilidad al O_2 de perovskitas LnCoO_3 con sustituciones parciales tanto del lantánido por Ba, Ca, Sr, Na como del Cobalto por Cu, Ni, Fe, Cr, Mn. En general, observaron una mayor difusión del Oxígeno a través del sólido cuando el número de vacantes Oxígeno es mayor. Pero además en la serie $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) la difusión disminuye al aumentar el radio iónico del catión Ln^{3+} . Estos autores asignaron tal efecto a una disminución en la barrera de potencial de migración del ion Oxígeno, en concordancia con los resultados de Kilner y Brook [70] que mostraron una mayor difusión de Oxígeno en perovskitas $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ al disminuir el tamaño de A cuando se fija B.

Todos los estudios comentados hasta el momento se refieren fundamentalmente al Oxígeno de la red del óxido. Sin embargo, y sin restar importancia a la actividad del Oxígeno de red, las propiedades catalíticas vienen condicionadas por el Oxígeno de la superficie. Una de las formas de obtener información sobre el Oxígeno superficial es mediante el estudio

de la interacción del O_2 gaseoso con el óxido, analizando el equilibrio y cinética de la adsorción, así como la coadsorción con otros gases. De esta manera, Kremeníć et al. [71] encontraron dos máximos en la cantidad de Oxígeno adsorbido en la serie $LaMO_3$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) situados en el Mn y el Co, y que coinciden con los observados por Iwamoto et al. [72] para los óxidos simples MO_x correspondientes, y, como se verá en el apartado II.3., se corresponden también con los máximos de actividad catalítica en oxidación de estas perovskitas. La cantidad de Oxígeno adsorbido reversiblemente representa una fracción muy pequeña de la adsorción total, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Nakamura et al. [67].

La coadsorción de gases permite obtener información tanto sobre la competencia por los sitios de adsorción como sobre el mecanismo de reacción de los gases en la superficie del óxido. Cuando se realiza la adsorción sucesiva de $CO-O_2$ [73] e isobuteno- O_2 [71,74] sobre $LaCoO_3$, la cantidad de O_2 adsorbido se incrementa respecto a observada sobre la superficie limpia. Este incremento de la adsorción es mayor en perovskitas que adsorben gran cantidad de isobuteno [71]. En otros casos, el efecto observado fué el opuesto, como ocurre en la preadsorción de CO_2 sobre $LaCoO_3$, que reduce la posterior adsorción de Oxígeno [73]. Este tipo de datos, combinado con datos cinéticos sobre la oxidación de CO e hidrocarburos, permite conocer mejor el mecanismo de la reacción catalítica. La adsorción de Oxígeno ha sido también investigada mediante Espectroscopía de Spin Electrónico (ESR), detectando especies O_2^- después de la adsorción, que rápidamente cambian a otras especies

diamagnéticas [73]. Sazonov et al. [75] han investigado el intercambio homomolecular de Oxígeno en la superficie de perovskitas LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), concluyendo que los centros Ln^{3+} actúan a baja temperatura, mientras que a altas temperaturas los Co^{3+} son los centros activos. La diferenciación realizada entre Oxígeno de red y Oxígeno adsorbido y de superficie es, en general, difícil de encontrar en la práctica, ya que varios autores han señalado que, en estos sistemas, el equilibrio entre las diferentes especies de Oxígeno es muy rápido y por lo tanto no es posible llegar a una distinción entre ellas [76-78].

Resulta igualmente interesante estudiar la adsorción de otras moléculas que tienen un papel importante en las reacciones de oxidación-reducción en que intervienen las perovskitas, como son NO , CO , CO_2 , H_2O e hidrocarburos. La adsorción de NO sobre la serie de óxidos LaMO_3 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) presenta, de manera similar a lo que ocurre con el O_2 , dos máximos para el Mn y el Co [79], dando lugar su adsorción a especies dinitrosilo, nitratos bidentados y monodentados y nitritos [80,81]. La adsorción de CO sobre estas mismas perovskitas presenta un máximo para el LaFeO_3 [79]. Las especies formadas en superficie son diferentes tipos de carbonatos junto con CO lineal y puentado [73,79-81]. Así, el CO y el NO interaccionan tanto con el Oxígeno superficial como con los iones metálicos. El NO se adsorbe más fuertemente y en mayor cantidad que el CO sobre estas perovskitas [79,80-83], por lo que ha sido sugerida como molécula sonda en la caracterización de este tipo de óxidos para la determinación de centros metálicos. En la coadsorción de NO y CO en LaMO_3 , se detectaron especies isocianato en la

superficie, y además grupos nitrosilos en el caso del LaCoO_3 [79].

Las adsorciones sucesivas de CO_2 -CO y O_2 -CO muestran que los dos óxidos de Carbono compiten por el mismo centro de adsorción, mientras que el O_2 y el CO se adsorben en centros diferentes. Las adsorciones sucesivas O_2 - CO_2 y CO - CO_2 son consistentes con los resultados ya comentados, esto es, muestran una adsorción no competitiva y competitiva respectivamente [84]. Existe, igualmente, una adsorción no competitiva entre el isobuteno y el CO_2 , no afectando la preadsorción del primero a la subsiguiente adsorción del segundo [74]. De una manera similar a lo encontrado en la adsorción de CO, la adsorción de CO_2 da lugar a carbonatos monodentados, bidentados y puenteados [84].

La adsorción de agua genera en la superficie del LaCoO_3 una población de grupos hidroxilo muy abundante, que disminuye al incrementarse la temperatura [58]. La adsorción y disociación del agua se supone que tiene lugar en pares de centros superficiales ácido-base, como son las vacantes aniónicas- O^{2-} , dando lugar por un lado a un OH ácido sobre una vacante de anión situada entre un La^{3+} coordinativamente insaturado y un ion Cobalto reducido (Co^{2+}), y por otro a un OH básico en un ion Oxígeno insaturado enlazado a un La ó Co [55].

La adsorción de isobuteno presenta, igual que ocurría con el CO, un máximo en el LaFeO_3 dentro de la serie LaMO_3 [71]. Esta perovskita es, por otra parte, la que tiene una menor actividad

catalítica en la oxidación de CO e hidrocarburos. Solo CO_2 y carbonatos pueden ser detectados en la superficie cuando se lleva a cabo la adsorción de hidrocarburos. Tanto la adsorción sucesiva de O_2 -isobuteno como CO_2 -isobuteno sobre LaCoO_3 no muestran competencia de estos gases por los centros de adsorción [71,74].

Una de las formas más directas de estudiar la superficie de los catalizadores es mediante la Espectroscopia Fotoelectrónica de Emisión. Chakrabarty et al. [85] estudiaron por esta vía la interacción del CO con el Oxígeno de la superficie del LaCoO_3 . Tabata et al. [86-91] investigaron mediante esta técnica la superficie de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (A= Sr, Ce, Th) correlacionando algunas de sus propiedades de superficie con la actividad catalítica en oxidación total de CO e hidrocarburos. Encontraron una gran diferencia entre la composición estequiométrica de la superficie y la del conjunto del óxido, que varía acusadamente con x. Fierro y Tejuca [92] encontraron esta diferencia en perovskitas LaMO_3 (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh) para la estequiometría de Oxígeno. Estos óxidos presentan no-estequiometría tanto oxidativa (Cr, Mn, Fe) como reductiva (Co), que es mucho más marcada en la superficie. Así, la superficie de las perovskitas de Cr y Co puede ser representada por $\text{LaCrO}_{4.06}$ y $\text{LaCo}_{1.32}$ respectivamente. Siguiendo la misma metodología de análisis, Tabata et al. encontraron cambios en la relación Co/La+A en función de x, siendo las perovskitas con mayor contenido en Cobalto en la superficie las de mayor actividad en oxidación total de CH_4 [86,87,89,91]. Las segregaciones de La_2O_3 ó A (en forma de óxido o de metal) a la

superficie disminuyen en general la actividad del óxido.

El estado de oxidación del Cobalto en estas perovskitas puede seguirse igualmente. El Co^{3+} da lugar a una línea correspondiente al $\text{Co}2p_{3/2}$ a una energía de ligadura (BE) de 779.6 eV [62] con un desdoblamiento spin-órbita de 15.3 eV [93]. Tabata et al. [87,91] han encontrado Co^{2+} en la superficie de las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$, que presenta una BE de 780.3 eV [94] y un desdoblamiento spin-órbita de 15.5 a 16.0 eV [95,93]. Encuentran que la actividad disminuye en sistemas donde el Co^{2+} se encuentra en superficie. Obtienen también información sobre el estado de spin del Cobalto a partir del espectro de la Banda de Valencia de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (A= Ce, Th), siendo el Co^{3+} de alto spin dominante en superficie a valores de $x= 0.02$ [86,91].

En los óxidos tipo perovskita, aparecen dos picos en el espectro de XPS, que han sido descritos por varios autores [62,63,66,86-93]. Ichimura et al. [93] y Yamazoe et al. [66] han asignado el pico de BE más bajo del O1s a Oxígeno de la red O^{2-} , mientras que el de BE mayor corresponde a Oxígeno superficial, bien adsorbido débilmente o correspondiente a grupos hidroxilo asociados al La ó Sr [96]. Marcos et al. [63] y Fierro y Tejuca [92] han observado que en la reducción de LaCoO_3 a alta temperatura el pico correspondiente al valor de BE más alto aumenta considerablemente su intensidad, explicando este comportamiento por la formación de grupos hidroxilo generados en la superficie a partir del agua procedente de la reducción del óxido. Tabata et al. [87-89,91] han correlacionado

la actividad en oxidación total con la presencia de éste tipo de Oxígeno en superficie.

A partir de los espectros XPS es posible obtener información del tipo de enlace entre los cationes y el Oxígeno de la red del óxido. Frost et al. [95] han indicado que la diferencia entre las energías de ligadura del Cobalto y el Oxígeno de la red, $\Delta BE(\text{Co}2p_{3/2}-\text{O}1s)$, da una medida del carácter iónico del enlace Co-O. Esta información deducida de los espectros fotoelectrónicos resulta muy útil para interpretar los datos de actividad catalítica. Así, Tabata et al. [88-91] encontraron que la actividad catalítica para la oxidación de CO de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (A= Sr, Ce, Th) aumenta al aumentar el carácter iónico de dicho enlace.

III.3. PROPIEDADES CATALITICAS.

Las perovskitas se han usado como catalizadores fundamentalmente de oxidación-reducción en una gama muy amplia de reacciones [14-16]. Sin embargo, uno de los campos en que han encontrado una extensa aplicación es en el de la eliminación de contaminantes procedentes de los gases de escape de motores de explosión: CO, hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno. Los catalizadores usados actualmente con este fin son de Pt-Pd, Pt-Rh y Pt-Pd-Rh soportados sobre monolitos de cordierita o pastillados [97]. El precio de los metales componentes es elevado, lo que encarece enormemente esta solución anticontaminante; por otra parte no son resistentes al

envenenamiento por Pb, por lo que la presencia de éste en las gasolinas no permite el uso de convertidores catalíticos en los automóviles. Por estas razones resulta interesante la búsqueda de catalizadores sustitutivos que no presenten estos problemas; como son las perovskitas, dada su estabilidad térmica y química. Los trabajos de Libby y Pedersen [10,11] que, como ya se comentó en el capítulo 1, supusieron el inicio de una producción científica muy elevada en Ciencia de Superficies y Catálisis, ya sugieren el uso de las perovskitas LnCoO_3 como sustitutos de los metales nobles. Este ha sido, igualmente, el campo más estudiado, dentro de muchas aplicaciones que presentan estos óxidos.

La eliminación simultánea de CO e hidrocarburos por oxidación y de NO por reducción, se lleva a cabo por dos procedimientos [97]:

1.- Sistema de doble lecho, en el que tiene lugar primero la reducción de NO con CO, para después oxidar el exceso de CO y los hidrocarburos, en exceso de aire, en un segundo lecho catalítico.

2.- Sistema de tres vías. Se fija la preparación de agentes oxidantes y reductores en la mezcla gaseosa dentro de un estrecho intervalo de estequiometría, mediante adiciones controladas de aire, para producir la conversión simultánea de NO, CO e hidrocarburos a N_2 , CO_2 y H_2O .

En ambos sistemas, las perovskitas han presentado

actividades similares a las de los catalizadores comerciales, siendo los más utilizados los de La-Co y La-Mn con sustituciones parciales del La por cationes divalentes y del catión de transición por Pt y Ru.

En las reacciones de oxidación-reducción en las que intervienen perovskitas, como son las expuestas anteriormente, se han buscado correlaciones entre el fenómeno catalítico y las propiedades de estado sólido de los óxidos. Voorhoeve et al [98] sugirieron una sistematización del tipo de correlación que se puede realizar, distinguiendo dos tipos de procesos:

1.-**Intrafacial.** El catalizador participa como un reactante que es parcialmente consumido y regenerado en un ciclo redox continuo.

2.-**Suprafacial.** La superficie del catalizador proporciona un conjunto de orbitales de energía y simetría adecuados para enlazar los reactantes dando lugar a un estado activado.

De esta manera, la oxidación de CO ha sido asignada a un proceso suprafacial, buscando, ya en las primeras investigaciones realizadas [6,7], una correlación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las perovskitas y su actividad catalítica. Parkash et al. [41] investigaron la oxidación de CO sobre perovskitas de Cobalto con diferentes tierras raras, LnCoO_3 con Ln= La, Pr, Nd, Gd, Ho, encontrando que la máxima actividad se da en las perovskitas de Nd y Ho. Estos autores descartaron efectos debidos a una diferente estructura

cristalina ó cambios en el área superficial de los óxidos, correlacionando las propiedades catalíticas con el estado de spin del Cobalto. En el caso del Nd y Ho la relación Co^{3+} (alto spin) a otros estados del Cobalto es la unidad, mientras que en los demás sistemas es mayor. Esto se ha interpretado como si el Co^{3+} facilitara la adsorción de CO, mientras que otros estados, especialmente el Co^{III} (bajo spin), dan una conductividad electrónica suficiente para favorecer el proceso $\text{CO} + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ en la superficie. Sin embargo, no se ha encontrado una correlación entre la actividad catalítica y la conductividad eléctrica en estos sistemas [15].

Otros autores han encontrado, al estudiar sistemas LaMO_3 , una relación entre la actividad para la oxidación de CO y la configuración electrónica del metal de transición M [12,13,99,100]. En la representación de la actividad frente a la ocupación electrónica de los niveles atómicos d de acuerdo con la clasificación de Goodenough [101], se encontró un máximo que aparece a un nivel de ocupación e_g^x en el rango $0 < x < 1$, estando los niveles t_{2g} llenos o semillenos, dándose esta situación con el Co^{III} y Mn^{3+} . La explicación de este comportamiento se ha dado suponiendo que el CO se adsorbe sobre los centros metálicos en forma de carbonilo, con donación del par libre de electrones del Carbono al orbital vacío $3d_{z^2}$ de M, formando un enlace σ , y retrodonación de electrones t_{2g} al orbital π antienlazante del CO. El orbital $3d_{z^2}$ es el nivel e_g más bajo para los iones M^{3+} en superficie, y, para tener parcialmente vacío el nivel d_{z^2} y poder aceptar los e^- del CO, la ocupación del conjunto de orbitales e_g debe estar por debajo de la unidad, estando los t_{2g} llenos o

semillenos. Shimizu [99] realizó además una correlación entre el esquema de ocupación electrónica de Goodenough y la energía del enlace entre los cationes de la red y el Oxígeno $\Delta(\text{Me-O})$, calculado por la ecuación (1). Cuando el valor de $\Delta(\text{La-O}) + \Delta(\text{M-O})$ es bajo, las vacantes de Oxígeno en el óxido se pueden dar con mayor facilidad, y las perovskitas estudiadas con valor mínimo de esta energía de ligadura del Oxígeno son las que presentan mayor actividad. Shimizu consideró que los factores determinantes de la actividad son, por una parte, un efecto de ocupación electrónica en el catión de transición, que facilita la adsorción y activación del CO, y por otra, las vacantes de Oxígeno, que dan lugar a sitios de adsorción de O_2 .

Chakrabarty y Rao [34] encontraron otro efecto electrónico al estudiar la oxidación de CO sobre LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Dy}$) y $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$. El Cobalto está presente en estas perovskitas en una variedad de estados de spin y de oxidación, y aunque la estructura es predominantemente iónica, la covalencia se incrementa por el solapamiento entre los orbitales del Cobalto y del Oxígeno. Es posible, de esta manera, un intercambio de carga neta entre dos iones Cobalto enlazados a través de un Oxígeno



Este mecanismo, conocido como doble intercambio Zener, se produce por transferencia electrónica entre los orbitales e_g del cobalto y los 2p del Oxígeno, siendo más efectivo cuanto mayor es su solapamiento. Este es máximo, cuando el ángulo catión-

anión-cación es de π radianes, esto es, en las estructuras Cúbicas [48]. Siguiendo este tipo de análisis, Chakrabarty y Rao encontraron que la actividad catalítica es más alta en perovskitas con estructura Cúbica, disminuyendo a medida que la estructura se desvía de ésta con una secuencia en la actividad Nd>La>Sm>Dy. Sugirieron además que el mecanismo de intercambio de carga Zener proporciona al Cobalto un estado de oxidación medio [41], al menos en la escala de tiempos de la reacción. Este estado de oxidación medio facilita la adsorción-desorción de los reactantes, mientras que iones Cobalto individuales, con su estado de oxidación y de spin discreto, dan lugar a una adsorción demasiado débil o fuerte como para ser la óptima.

Viswanathan y George [102,76] han estudiado la interacción de CO y O₂ sobre perovskitas LnCoO₃ (Ln= La, Nd, Sm, Gd), así como la cinética de la reacción de ambos gases adsorbidos sobre la superficie de los óxidos. Encontraron cambios bruscos en las representaciones de Arrhenius en el mismo rango de temperatura en el que se dan máximos o mínimos en la adsorción de CO y O₂ [73,100], lo que pone de manifiesto la relación entre la actividad catalítica y la adsorción de los reactantes. Por otra parte, observaron que la constante cinética es prácticamente independiente del componente lantánido. De esta forma, concluyeron que el catión en posición A no participa como centro activo, y que el estado de spin del Cobalto no afecta al proceso, dada la diferencia en la distribución de estados entre los diferentes óxidos estudiados. Asignaron los aniones O²⁻ como centros de activación del CO, y los iones Cobalto del O₂, siendo la etapa controlante la reacción estequiométrica entre estas

especies adsorbidas, para formar carbonatos que posteriormente se descomponen dando lugar a CO_2 .

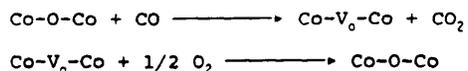
Uno de los efectos más estudiados en las perovskitas de Cobalto es la influencia que tiene la sustitución parcial del catión en posición A por cationes de diferente estado de oxidación en las propiedades catalíticas, como la oxidación de CO, que modifican el estado electrónico del Cobalto. De esta manera, Voorhoeve et al. [12] encontraron que, en el LaCoO_3 , la sustitución parcial de La^{3+} por Ce^{4+} da lugar a la aparición de Co^{2+} , incrementándose la velocidad de oxidación de CO, mientras que la presencia de Co^{4+} , originado al sustituir La^{3+} por Sr^{2+} , reduce la velocidad. Una explicación de este comportamiento puede ser el efecto que la ocupación electrónica de los metales de transición ejerce sobre la activación de CO enlazado en forma de carbonilo sobre el Cobalto. Sin embargo, Rao y Chakrabarty [34,103] muestran cómo en la bibliografía aparecen resultados contradictorios, ya que otros autores encontraron efectos contrarios a los observados por Voorhoeve et al. [41]. En la serie de perovskitas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$ y Th) Rao y Chakrabarty [103] encontraron que la actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO aumenta al realizar la sustitución parcial del lantánido, independientemente de la valencia de M y de la naturaleza del lantánido, por lo que se descarta una correlación entre la actividad catalítica y el estado de oxidación del Cobalto. Sin embargo, la actividad sí que aumenta cuando se incrementa la deficiencia de Oxígeno, como muestran tratamientos en O_2 , experimentos de Análisis Térmico Diferencial y medidas de Conductividad Eléctrica. Por otra

parte, la sustitución de Ln^{3+} por M (divalente o tetravalente) aumenta el número de vacantes aniónicas en las perovskitas. Los sistemas $\text{Ba}_x\text{Ln}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$) estudiados por Patil et al. mediante Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial en atmósfera de CO [65] presentan este mismo efecto. Se observó cómo el aumento en el contenido de Ba aumenta la deficiencia de Oxígeno, y cómo ésta deficiencia se relaciona con la oxidación de CO, dado que la reacción transcurre a través de la captación de Oxígeno lábil de la red del óxido. En un sistema parecido, $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$, la actividad catalítica parece correlacionarse, como ya se comentó, con la estructura cristalina, siendo máxima en estructuras más cercanas a la simetría Cúbica [34]. Tabata et al. estudiaron la oxidación de CO sobre perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Th}$), encontrando que la actividad catalítica tiene un máximo en $x = 0.02$ para $\text{A} = \text{Ce}, \text{Th}$ [88,89], y que disminuye con x para $\text{A} = \text{Sr}$ [88]. En este caso, el carácter iónico del enlace Co-O es responsable de la actividad, y ésta aumenta cuando la densidad electrónica de cada ion, $\text{Co}^{f+}-\text{O}^{f-}$, está más definida. Adicionalmente, en el caso del Ce y Th, la actividad es mayor cuando la relación $\text{O}(\text{ads})/\text{O}(\text{red})$ en superficie aumenta.

Nakamura et al. [67] han investigado la oxidación de CO e hidrocarburos en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, encontrando un máximo de actividad a $x = 0.2$. En este caso suponen un mecanismo intrafacial red-ox, en el que la formación de vacantes de Oxígeno sería un factor importante. De esta manera, al aumentar el valor de x se incrementa la reducibilidad del óxido, pero disminuye la capacidad de reoxidación, dándose un óptimo de ambos componentes del proceso red-ox a $x = 0.2$. Este aumento de

la reducibilidad de la perovskita al aumentar x , relacionado directamente con la reactividad del Oxígeno de la red, se ha explicado por la formación de Co^{4+} , cuya inestabilidad da lugar a una reducción facilitada [104]. Sin embargo, a bajos valores de x , el reactante que interviene en la reacción es el Oxígeno adsorbido, lo que conlleva un mecanismo suprafacial. Varios autores han encontrado evidencia espectroscópica de estos dos tipos de Oxígeno [85,66,93] al asignar los dos picos que aparecen en los espectros XPS en la zona del O1s a Oxígeno de red y Oxígeno adsorbido. Chakrabarty et al. [85] han mostrado cómo a bajas temperaturas el Oxígeno activo en la oxidación de CO es el Oxígeno adsorbido, mientras que a altas temperaturas pasa a serlo el Oxígeno de red.

Futai et al. [32,33] han estudiado la actividad de la serie de perovskitas LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$) en la oxidación de CO, encontrando una relación entre la energía de activación para la oxidación y la energía de ligadura del Oxígeno a la red. Midiendo la reducibilidad por TPR, encontraron igualmente que la temperatura a la que se produce el segundo paso de reducción de los dos que encontraban (correspondiente a la reducción $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$), sigue un orden inverso al de la actividad en la reacción de oxidación. La actividad disminuye en el sentido $\text{Eu} > \text{Sm} > \text{Dy} > \text{Gd} > \text{Tb} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{La}$. Con todo ello concluyen que el Oxígeno de red es el que interviene en la reacción, siguiendo un proceso intrafacial:

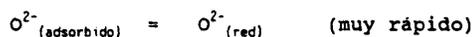


donde V_o es una vacante de Oxígeno. De una manera similar, al estudiar el efecto del catión en posición A en perovskitas LnMnO_{3-x} en la oxidación de CO [105], se encontraron resultados similares, con el orden de actividad $\text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Eu} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy}$, y realizando la correlación con la temperatura del primer pico de TPR, correspondiente a la reducción $\text{Mn}^{4+} \longrightarrow \text{Mn}^{3+}$.

En un estudio sobre el desarrollo de sensores químicos de estado sólido, Arakawa et al. [106] investigaron la sensibilidad de la serie de perovskitas LnCO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) al CO, relacionándola directamente con su actividad para la oxidación catalítica de CO. La sensibilidad disminuye en el sentido $\text{Nd} > \text{Sm} > \text{Eu} > \text{La}$, siendo diferente a la sensibilidad al metanol, como se verá más adelante [77]. Esta se produce por oxidación del CO en la superficie,



dando lugar los electrones liberados a un cambio en la conductividad del sólido. Estos autores plantean, de esta manera, el papel primordial del Oxígeno de la red, aunque a través del Oxígeno adsorbido, proponiendo un equilibrio muy rápido entre ambas especies [77]



La segunda reacción importante en los procesos de control de la contaminación y que se ha estudiado también sobre perovskitas de Cobalto, es la de oxidación total de hidrocarburos. Yao [42], en oxidación de eteno, y Jhaveri et al. [107], en oxidación de propileno, encontraron una actividad menor en perovskitas de Cobalto que en otros compuestos de este mismo elemento (Co_3O_4 u otros óxidos dobles). Le Coustumer et al. [108] estudiaron la oxidación de metano sobre LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) y Co_3O_4 . La actividad de los tres óxidos resultó muy similar, y asignaron al Co^{3+} en coordinación octaédrica, presente en todos los sistemas, la participación en la propia reacción. Sin embargo, la actividad varió al someter las muestras a pretratamientos en Oxígeno, disminuyendo a medida que aumentaba la duración del tratamiento. Estos hechos permitieron concluir que la no-estequiometría y la presencia de defectos tienen una gran influencia en el comportamiento catalítico.

Esta misma reacción fué investigada por Arai et al. [109] sobre $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Ce}$), encontrando que las perovskitas más activas son las que tienen, como catión M: Mn, Co y Fe. De hecho, encontraron, que el sistema $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ era casi tan activo como $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Del estudio cinético de la reacción llegaron a concluir que a baja temperatura participa el Oxígeno adsorbido, mientras que a altas temperaturas participa únicamente el Oxígeno de red, siendo la reoxidación en el ciclo red-ox tan rápida, que la velocidad de reacción depende únicamente de la presión parcial de metano. Así, se produce un cambio de mecanismo al aumentar la temperatura, pasando de suprafacial a intrafacial similarmente

a lo observado por Chakrabarty et al. [85] en la oxidación de CO. Esto da lugar a una dependencia compleja de la velocidad de reacción con la temperatura.

Misono et al. [35,67,68,78,104,110,111] estudiaron la oxidación de propano sobre perovskitas $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Sm}$; $\text{B} = \text{Co, Fe, Mn}$) mostrando la actividad para esta reacción una fuerte dependencia del catión B ($\text{Co} \gg \text{Mn} \gg \text{Fe}$), mientras que la variación de la naturaleza de Ln, tiene una influencia muy pequeña. Se han centrado fundamentalmente en la influencia que tiene la sustitución parcial del catión Lantánido tanto en la actividad catalítica, como en la desorción térmica de Oxígeno, reducibilidad e intercambio isotópico de Oxígeno, comparando diferentes cationes B. En el caso del Cobalto y el Hierro, encontraron un máximo en actividad a $x = 0.1-0.2$, que para el Hierro coincide con el máximo de intercambio de Oxígeno. Estos resultados les permitieron concluir que el Oxígeno que actúa fundamentalmente es el superficial. Para el Manganeso llegaron a una conclusión similar, aunque con intervención parcial del Oxígeno de red. En cambio, para el Cobalto, tanto la desorción e intercambio de Oxígeno como la reducibilidad aumentan con x. Sobre esta base, se propuso un mecanismo red-ox similar al expuesto para la oxidación de CO, con una transferencia de Oxígeno red = superficie = gas muy rápida, lo que hace difícil la distinción entre Oxígeno de red y Oxígeno adsorbido. Tabata et al. [86,87] estudiaron la oxidación de CH_4 sobre $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr, Ce}$), encontrando, en el caso del Sr, el mismo máximo para la actividad catalítica a $x=0.2$. La actividad puede correlacionarse con el contenido de Cobalto de la superficie,

siendo mayor cuando aumenta la relación Co/La+Sr. El $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ preparado a diferentes temperaturas presenta una actividad mayor cuando en la superficie existe Cobalto en estado de oxidación Co^{3+} que cuando existe Co^{2+} . Estos datos permiten concluir que el Cobalto es el responsable de las propiedades catalíticas de estos materiales.

Las diferencias encontradas entre las diferentes perovskitas LnCoO_3 son, como ya se ha comentado, pequeñas, pero suficientemente definidas como para poder ser comparadas [35]. De esta manera, se observa que no hay una correspondencia entre la actividad catalítica, la desorción de Oxígeno y la reducibilidad. Así, la cantidad de Oxígeno desorbida en el $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{Gd} > \text{Sm} > \text{La}$) no va en paralelo con la actividad catalítica ($\text{La} > \text{Gd} > \text{Sm}$), ni con la reducibilidad ($\text{Sm} > \text{La} > \text{Gd}$). La razón de estas discrepancias no está clara, aunque se relacionan parcialmente con diferencias de composición o de velocidad de procesos químicos, entre la red y la superficie.

Kremeníć et al. [71], realizaron un estudio sistemático de la oxidación de propeno e isobuteno sobre la serie de perovskitas LaMO_3 , con $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni , correlacionando los máximos de actividad catalítica, en el Mn y Co, similares a los encontrados por Seiyama et al. [112] en la oxidación de propileno, con los máximos de adsorción de Oxígeno.

Dowden y Wells [113] y Boreskow [114] han encontrado dos máximos en actividad catalítica para otras reacciones en óxidos de la primera serie de transición. Este comportamiento ha sido

explicado en términos de la energía de desdoblamiento del campo cristalino (CFSE), resultante del cambio en la coordinación del ion M^{3+} , que muestra dos máximos al pasar de configuración d^0 a d^9 [115]. Los máximos experimentales y los previstos por la teoría CFSE no coinciden exactamente, siendo atribuida esta desviación a otros efectos paralelos como pueden ser los defectos superficiales. Sin embargo, Nitadori et al. [35] indicaron que este tipo de comportamiento pudiera ser diferente al descrito por Dowden [115].

Arakawa et al. [31,77,116-118] han estudiado la oxidación de metanol sobre perovskitas $LnBO_3$ y Ln_2CuO_4 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$; $B = Mn, Fe, Co$), encontrando que los óxidos más activos son $EuCoO_3$ y $SmCoO_3$. Las tendencias, fijando un catión B determinado, son diferentes al cambiar el Lantánido. Así, en óxidos Ln_2CuO_4 , la actividad se correlaciona con la temperatura de desorción de Oxígeno, siguiendo el orden $Eu > Gd > Pr = La > Sm$. Para $B = Fe$ la actividad aumenta al disminuir la covalencia del enlace $Fe-O$, lo que permite al óxido ceder Oxígeno con mayor facilidad, en el orden $Gd > Eu > Sm > Nd > Pr > La$, esto es, disminuye la actividad al aumentar el tamaño de Ln^{3+} . Este orden es el contrario para $B = Mn$, en donde la actividad se correlaciona con la aparición de huecos en los orbitales $Mn^{3+}:d^4$ y con la facilidad de intercambiar Oxígeno del sólido que aumenta al aumentar la distancia $Mn-Mn$. En el caso del Cobalto, el orden de actividad es $Sm > Eu > Pr = Nd > La$, y se relaciona con la población de Co^{III} (bajo spin) a temperatura ambiente. Si se fija uno de los Lantánidos, la actividad, en función de la ocupación electrónica de B, siguiendo la clasificación de Goodenough ya comentada, presenta un máximo en

el Co, teniendo la curva la misma forma que la observada por Voorhoeve et al., Shimizu y Tascón et al. [12,13,99,100]. Es posible correlacionarla igualmente con la energía de ligadura Metal-Oxígeno, siendo más activos los óxidos que presentan un valor menor de esta energía, y por tanto una mayor facilidad de intercambiar Oxígeno.

La última reacción de interés, en procesos anticontaminación, es la reducción de NO, estudiada fundamentalmente por Voorhoeve et al. [12,13,98,119]. El mecanismo por el que se produce la reducción en la superficie de los óxidos es suprafacial, del tipo Mars-van Krevelen. Así, cuando la reducción se lleva a cabo con CO, se puede esquematizar por el ciclo red-ox:



donde V_0 es una vacante de Oxígeno. Las perovskitas que han mostrado una actividad especialmente alta en la reducción de NO han sido las manganitas. Voorhoeve et al. han investigado series de óxidos $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_{3-x}$, donde A y A' son La, Bi, Pb, Sr, Na, K, Rb. El contenido de Mn^{3+} y Mn^{4+} , ambos presentes en estos óxidos no estequiométricos, se mantiene constante con el fin de que no sea un factor que influya en el fenómeno catalítico, mientras que la variación de la energía de ligadura del Oxígeno, definida cuando se comentó la oxidación de CO [99], varía al cambiar la naturaleza de A y A'. Encontraron que la actividad se correlaciona con la energía de ligadura entre el Oxígeno y los

cationes A y A', por lo que la tendencia a ceder Oxígeno superficial es el factor que determina la actividad para esta reacción.

La formación de óxidos de Cobalto con una gran cantidad de vacantes de Oxígeno, pero que mantienen esencialmente la estructura de perovskita, LaCoO_{3-y} , ha sido ya comentada en el apartado 2.II [58-61]. Este proceso es perfectamente reversible, recuperando el contenido inicial de Oxígeno con gran facilidad. Esto hace que las perovskitas puedan ser unos buenos catalizadores en reacciones intrafaciales como lo es la reducción de NO. Así, Sorenson et al. [120] y Bauerle et al. [121] han encontrado un gran paralelismo entre la reducción de NO y el grado de reducción de perovskitas LaCoO_3 .

Las perovskitas de Cobalto han sido usadas también en la hidrogenación de hidrocarburos y CO_2 [122-127], en la que la aparición de algunos centros de Cobalto metálico muy disperso condiciona la actividad; hidrogenolisis de alquenos y alcanos [93], en donde se ha asignado el papel de centro activo al Co^{3+} ; oxidación parcial de hidrocarburos [128]; reducción de SO_2 por CO [129] y electrocatálisis [130].

La influencia del lantánido en la reducción, isomerización e hidrogenolisis de cis-2-buteno sobre LnCoO_3 fue también investigada por Katzman et al. [131], llegando a la conclusión que el catión Ln^{3+} no cambia la actividad. Radha y Swamy [132] encontraron que en la deshidrogenación de 2-propanol en la serie $\text{Ln}_2\text{MnNiO}_6$, con Ln= La, Nd, Sm, Gd, el lantánido no

interviene como centro activo, pero sí afecta a la densidad electrónica sobre el metal de transición, aumentándola al aumentar el tamaño de Ln^{3+} , con lo que la actividad catalítica también aumenta.

III. TECNICAS Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

III. TECNICAS Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

III.1. MATERIALES

III.1.a. Síntesis y caracterización de las perovskitas.

Para la preparación de la serie de perovskitas LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy}$) se utilizaron los siguientes productos comerciales :

- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck p.a.
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Fluka AG, purum
- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ventron
- $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ventron
- $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Ventron
- $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Ventron
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haën AG, p.a.
- Acido cítrico monohidratado, Merck, p.a.

La pureza de los nitratos suministrados por Ventron, expresada como tanto por ciento del óxido lantánido respectivo,

fué del 99.99%.

Los óxidos con estructura de perovskita se prepararon por descomposición térmica de precursores amorfos, obtenidos por complejación de los cationes componentes, lantánido y cobalto, con ácido cítrico, método ya comentado en el apartado II.1, y que Tascón et al. utilizaron para sintetizar LaCoO_3 [133].

Para ello se preparó una disolución concentrada de los nitratos de cobalto y del lantánido correspondiente con una relación Co:Ln de 1:1. A continuación se preparó una segunda disolución de ácido cítrico concentrada con una cantidad de ácido cítrico tal que la relación R de equivalentes-gramo de ácido a equivalentes-gramo del total de metales de la primera disolución fuera igual a 1, de forma que todos los metales fueron complejados por el ácido. Posteriormente, ambas disoluciones se mezclaron en un reactor cilíndrico de vidrio Pirex de 1 litro de capacidad, diseñado de forma que permitió hacer simultáneamente vacío y tratamientos térmicos. La disolución resultante se evaporó en dicho reactor a 343 K y una presión residual aproximada de 10 Torr, hasta que el precipitado adquirió el aspecto de un jarabe viscoso. Este producto se introdujo a continuación en una estufa a 383 K durante 15 horas para eliminar el agua residual y proceder a la descomposición de la mayor parte del ácido nítrico liberado en la complejación. En esta primera fase se obtienen los citratos precursores, totalmente amorfos como muestra la difracción de Rayos X.

La posterior calcinación en aire de los precursores

obtenidos da lugar a una única fase de perovskita. Las condiciones de tratamiento fueron las mismas, calentando durante 5 horas a 973 K, excepto en el caso del Dy. Aunque es posible obtener por el método descrito una única fase de perovskita a temperaturas más bajas, se eligió esta temperatura común con el fin de evitar sinterizaciones incontroladas de las muestras en tratamientos térmicos (de hasta 773 K) posteriores a la síntesis. En el caso del Dy, es imposible obtener una única fase de perovskita hasta el tratamiento a 1173 K, apareciendo a temperaturas inferiores tanto la fase deseada como otras de los óxidos simples. Por esta razón, el tratamiento final en este caso se realizó a 1173 K durante 5 horas.

Los materiales obtenidos se analizaron mediante difracción de Rayos X con el fin de determinar las fases cristalinas formadas en la síntesis, y si efectivamente se obtenía únicamente perovskita. La caracterización de las fases se realizó comparando la posición de los picos y su intensidad con las que dan las correspondientes fichas de la A.S.T.M.. Los difractogramas de las perovskitas LnCoO_3 , se dan en la Figura 3.

Los difractogramas se registraron en un difractómetro Philips PW 1716/30, utilizando la radiación K_α del Cu y un filtro de Ni, en el intervalo de ángulos de Bragg (2θ) de 5 a 70 grados. Este mismo difractómetro se empleó igualmente para obtener los datos de difracción de las muestras reducidas, reoxidadas y sinterizadas que se dan en el apartado IV.3.b.

Se determinó también la superficie específica de las

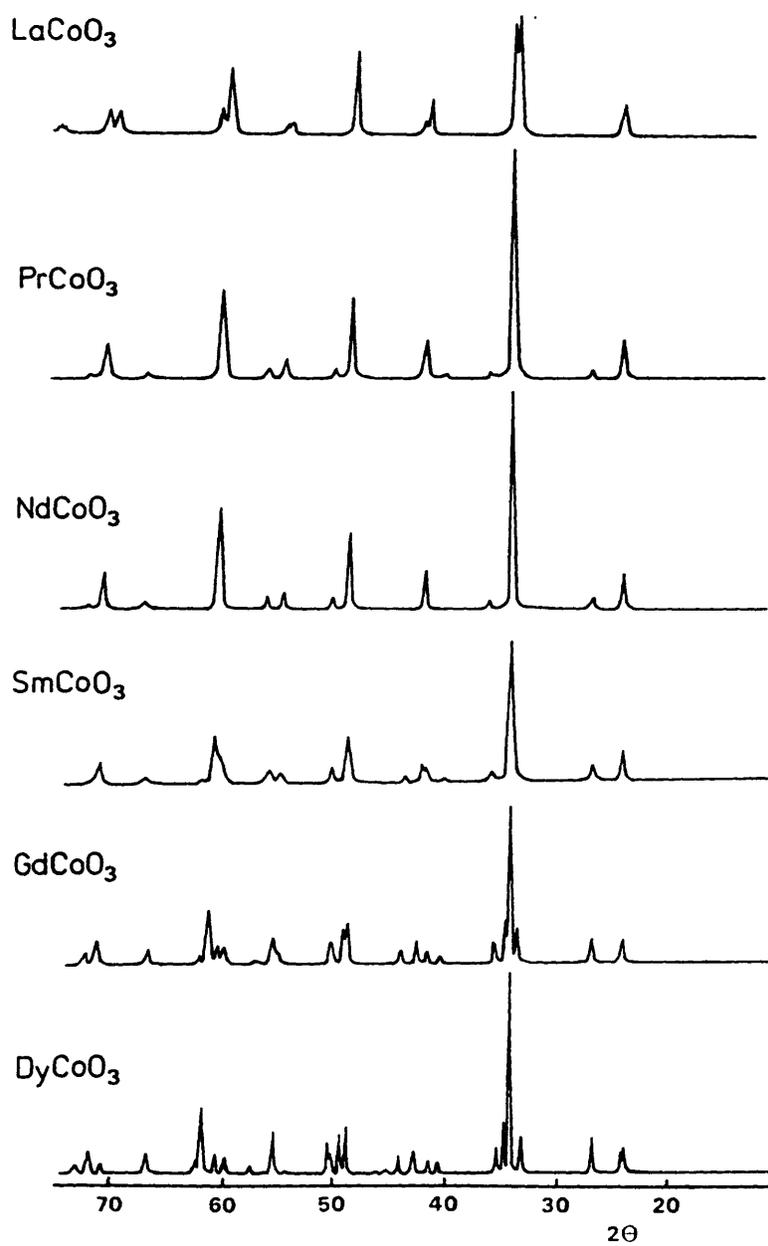


FIGURA 3

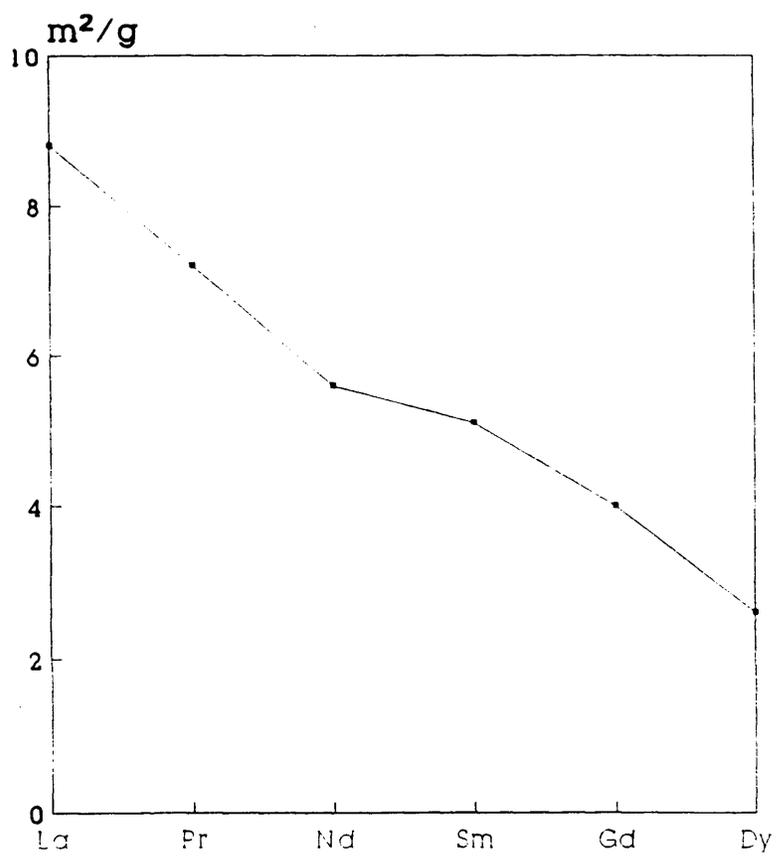


Figura 4

muestras aplicando el método B.E.T. a las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, utilizando un valor de 0.162 nm^2 para la sección transversal de la molécula de N_2 adsorbida. Cada una de las muestras se desgasificó previamente a 773 K durante 15 horas. Detalles del equipo para realizar las medidas de adsorción se dan en el apartado III.4. Las superficies específicas obtenidas se recogen en la Tabla 5.

TABLA 5
Superficie específica de las perovskitas LnCoO_3 .

Muestra	Temperatura de preparación (K)	S_{BET} (m^2/g)
LaCoO_3	973	8.6
PrCoO_3	973	7.2
NdCoO_3	973	5.6
SmCoO_3	973	5.1
GdCoO_3	973	4.0
DyCoO_3	1173	2.6

En la Figura 4 se representa el área de las diferentes muestras.

III.1.b. Otros materiales.

Los gases usados, tanto en las medidas de actividad catalítica como en las de adsorción y tratamientos en atmósfera controlada, fueron suministrados por la Sociedad Española del

Oxígeno (S.E.O.). Se usaron los siguientes gases : Helio N48 (99.998 % de pureza), Isobuteno N20 (99.0 %), Oxígeno N38 (99.98 %), Hidrógeno U (99.995 %), Aire Sintético Puro (99.995 %) y Nitrógeno U (99.99 %).

Los gases usados como adsorbatos en las líneas de vacío se purificaron previamente. Los gases no condensables a 77 K fueron trasvasados lentamente a un balón de almacenamiento a través de una trampa sumergida en nitrógeno líquido, con el fin de eliminar las impurezas de punto de ebullición mayor. Los gases condensables a dicha temperatura fueron condensados en la trampa de nitrógeno líquido y destilados, almacenando en un balón-reserva únicamente la fracción media con el fin de eliminar las impurezas más y menos volátiles que el gas almacenado. Antes de realizar el almacenamiento, la línea de vacío y el balón se lavaron varias veces con el gas a almacenar.

El agua utilizada en la síntesis de las perovskitas y en las adsorciones fue del tipo III/IV de la clasificación A.S.T.M. (calidad "Laboratorio").

III.2. SISTEMA DE ACTIVIDAD CATALITICA.

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en sistema dinámico con un reactor de lecho fijo, cuyo esquema se da en la Figura 5. Está constituido por un sistema de alimentación de reactantes, un conjunto de reactor y horno de calefacción, un dispositivo de recogida de muestras y el

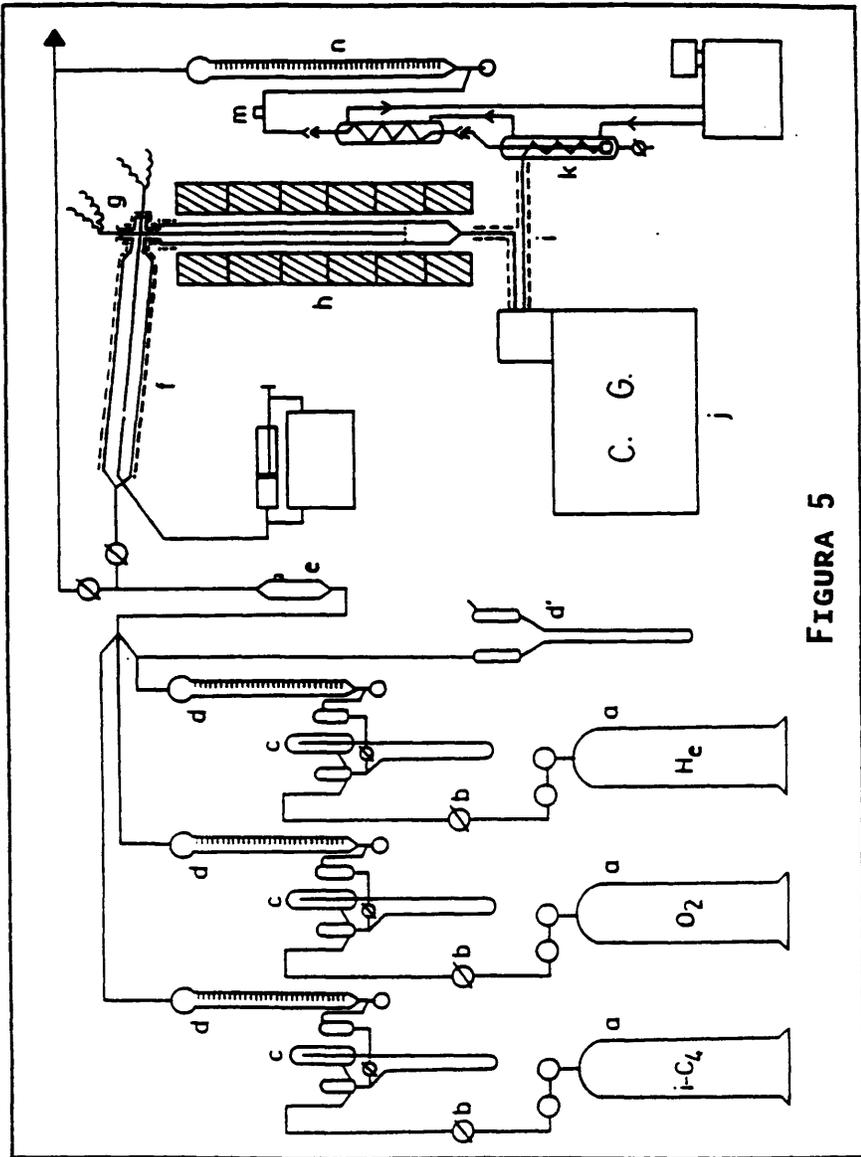


FIGURA 5

análisis cuantitativo de los efluentes por cromatografía gaseosa. Cada una de estas partes se describe con detalle a continuación.

Sistema de alimentación.

La presión de los gases que se alimentan, procedentes de los cilindros de alta presión (a), se regula por manorreductores de diafragma. El flujo se regula por válvulas micrométricas de aguja (b) y se mide mediante caudalímetros de burbuja (d). A la salida de estos últimos está situada una de las tomas de un manómetro de mercurio en U (d'), mientras que la otra toma se conecta a presión ambiente. Este manómetro permite medir la pérdida de carga del sistema.

Todos los gases pasan por el mezclador (e), cilindro de acero inoxidable de 15 cm de largo y 3.4 cm de diámetro externo, relleno de anillos Rasching. La mezcla gaseosa pasa al precalentador (f), también relleno de anillos Rasching, de acero inoxidable, 3.4 cm de diámetro externo y 60 cm de longitud, calefactado por una resistencia eléctrica enrollada de 30 Ω . La introducción de agua en el precalentador se realiza mediante un tubo de acero de 10 cm de longitud, y se impulsa por una bomba perfusora. En el lado opuesto del precalentador se encuentra situada una funda para un termopar cromel-alumel que mide la temperatura en el punto de salida de los líquidos.

Reactor y horno.

El diseño del reactor (g) es tal que impide la difusión longitudinal de reactantes y consigue un flujo de pistón [134]. Consiste en un tubo vertical de acero inoxidable de 15 mm de diámetro interno y 75 cm de longitud. A 55 cm de la entrada se sitúa una rejilla de acero inoxidable sobre la que se coloca el lecho catalítico de una longitud de unos 4 cm. Desde la entrada hasta la rejilla se sitúa coaxial al reactor una funda interior que permite la colocación de un termopar cromel-alumel que mide la temperatura del lecho.

El lecho catalítico está formado de unos 0.25 g de catalizador (aproximadamente 0.1 cm³) tamizado a un tamaño de partícula entre 0.59 y 0.42 mm, y que ha sido compactado bajo una presión de 4 Ton/cm² durante 3 minutos. Esta cantidad de catalizador se diluye con 0.9 cm³ de CSi de tamaño de partícula de 1 mm (dilución 1:9). Con el fin de reducir el volumen muerto del reactor desde la entrada hasta el lecho, se rellena con 50 cm³ de CSi de tamaño de partícula de 2 mm.

La calefacción del reactor se realiza mediante seis hornos independientes (h), cada uno de 33 Ω , 500 W, y regulados mediante resistencias de platino PT100. Esto permite crear un perfil de temperaturas para evitar que se dé reacción homogénea fuera del lecho catalítico.

Sistema de recogida y análisis de productos.

A la salida del reactor los productos pasan por un tubo de 1/6 de pulgada y 10 cm de longitud calefactado (i) hacia una válvula de seis vías automática, que se usa para la toma de muestras del cromatógrafo (j). De aquí sigue, mediante un tubo de características similares, a un sistema de condensación de líquidos con agua a 273 K (k). Los líquidos condensados se pesan en un granatario, y el flujo de gases a la salida del sistema se mide mediante un caudalímetro de burbuja (n), con el fin de realizar balances de materia del sistema. Los gases tienen, finalmente, salida a la atmósfera.

Análisis de productos.

Para realizar el análisis de los productos se utilizó un cromatógrafo de gases (j) Hewlett Packard 5840A colocado en línea, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un integrador-programador. Igualmente posee dos válvulas automáticas: una de seis puertos, con un bucle de 2 cm³, para la toma de muestras; y otra de 4 puertos, que permite la selección entre dos columnas analíticas. Las características de las dos columnas son :

- 3 m de longitud, 1/8 de pulgada de diámetro externo, relleno de Porapak Q de 100-200 mallas. Helio como gas portador a un flujo de 35 cm³/min. Mediante un programa de temperatura separa: O₂+CO, CO₂, H₂O, formaldehído, isobuteno, acetona y metacroleína.

- 3 m de longitud, 1/8 de pulgada de diámetro externo, relleno de zeolita 13X. Helio como gas portador a un flujo de 25 cm³/min. A una temperatura constante de 355 K separa: O₂ y CO.

Los análisis se realizaron una vez que el estado en el sistema era estacionario, ésto es, cuando los flujos de gas y las temperaturas reguladas se mantenían constantes con el tiempo.

Definición de los parámetros usados.

Conversión total.

$$x_T = \frac{n^\circ \text{ moles isobuteno transformados} \cdot h^{-1}}{n^\circ \text{ moles isobuteno alimentados} \cdot h^{-1}} \cdot 100$$

Rendimiento a producto i.

$$x_i = \frac{n^\circ \text{ átomos C de } i \cdot n^\circ \text{ moles formados de } i \cdot h^{-1}}{4 \cdot n^\circ \text{ moles isobuteno alimentados} \cdot h^{-1}} \cdot 100$$

Selectividad a producto i.

$$S_i = \frac{n^\circ \text{ átomos C de } i \cdot n^\circ \text{ moles formados de } i \cdot h^{-1}}{4 \cdot n^\circ \text{ moles isobuteno transformados} \cdot h^{-1}} \cdot 100$$

Tiempo de residencia.

$$W/F = \frac{g \text{ catalizador}}{n^\circ \text{ moles isobuteno alimentados} \cdot h^{-1}} \left(\frac{g \cdot h}{\text{mol isobuteno}} \right)$$

Actividad intrínseca o velocidad de reacción específica.

$$A_T = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles isobuteno transformados} \cdot \text{h}^{-1}}{\text{área B.E.T.} \cdot \text{g catalizador}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{x_T}{\text{área B.E.T.} \cdot W/F} \left(\frac{\text{mol isobuteno}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \text{ catalizador}} \right)$$

III.3. EQUIPO MICROGRAVIMETRICO.

Los experimentos microgravimétricos (apartado IV.2.) se realizaron en una electrobalanza CAHN 2000 adaptada para trabajar con las muestras en atmósfera controlada.

La electrobalanza es un instrumento de medida del peso muy sensible. Está diseñada para muestras de hasta 3.5 gramos y tiene una sensibilidad de 0.1 microgramos. En la Figura 6 se da un esquema del núcleo central de la balanza. La cruz lleva suspendido en el lado izquierdo una cestilla (de vidrio o cuarzo según la temperatura de tratamiento) que contiene la muestra, mientras que en el lado derecho lleva suspendido un contrapeso. La balanza de brazos se encuentra montada a, sujeta por, y girando alrededor de un cinta tirante. Una bobina eléctrica, introducida en un campo magnético permanente, se encuentra montada también a la cinta tirante, solidaria con la cruz de la balanza. Por último, en el extremo exterior del brazo izquierdo, se sitúa un sistema sensor de la posición del brazo.

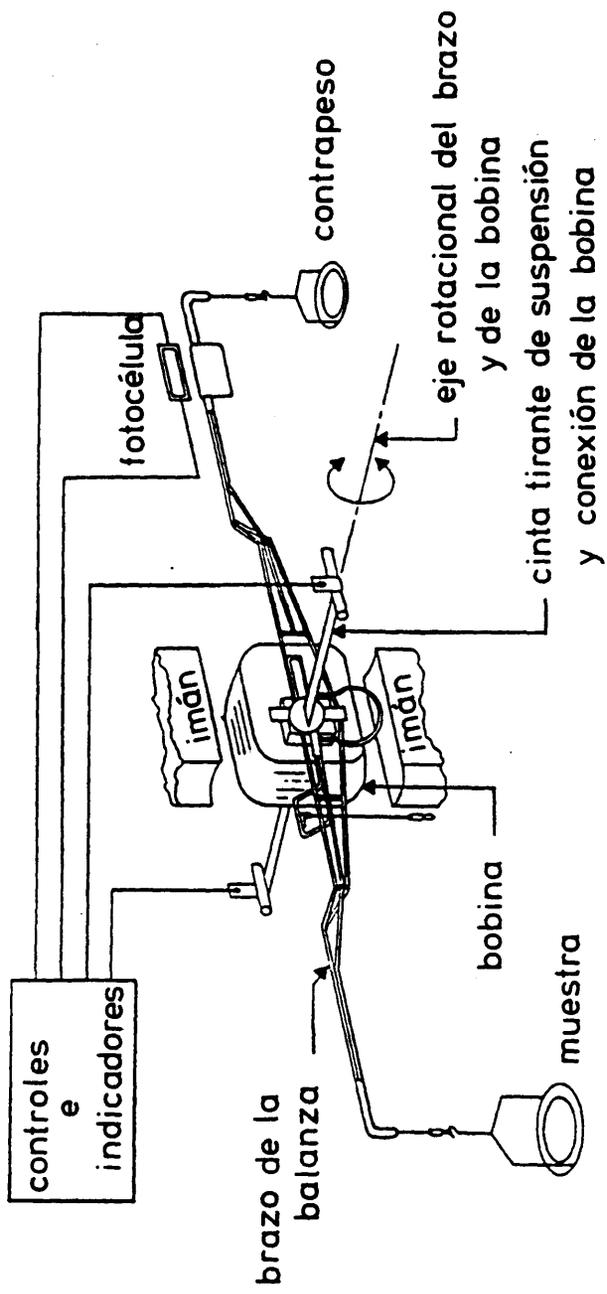


FIGURA 6

El par resultante de las fuerzas, por un lado del peso de la muestra y el contrapeso, y por otro de la cinta tensa de suspensión, es compensado por una corriente eléctrica en la bobina para mantener los brazos en una posición horizontal nula (posición cero). Cuando la muestra cambia de peso, la cruz tiende a desviarse de su posición inicial. Este desplazamiento es detectado por el transductor de posición del brazo (fotocélula) que envía una señal eléctrica amplificada a la bobina para recuperar el brazo a su posición cero. El cambio de corriente eléctrica es proporcional a la fuerza que tiende a desviar el brazo, y por ello proporcional al cambio de peso de la muestra. La señal producida por la corriente que pasa por la bobina da, de esta manera, una medida de los cambios de peso que experimenta la muestra. Un tratamiento electrónico adecuado de la señal, que incluye un ajuste del cero y un calibrado (CONTROL en la Figura 7), permite la pesada directa con la balanza, pudiendo seleccionarse diferentes rangos de medida y de sensibilidad. El sistema da una salida analógica de 0 a 10 mV en el intervalo de la escala completa elegida, con lo que se realizan en papel registros gráficos de la pesada frente al tiempo mediante un registrador x-t Hewlett Packard 7100 BM (R en la Figura 7). Todas las medidas presentadas se realizaron con una sensibilidad de 10 microgramos.

Con el fin de trabajar en atmósfera controlada, el conjunto de la balanza se encuentra situado en el interior de una botella de vidrio Pirex con tres bocas esmeriladas, según se indica en la Figura 7 (E). Las bocas A, B y C tienen cierres cónicos con grasa. La boca B es la toma de vacío, usada cuando

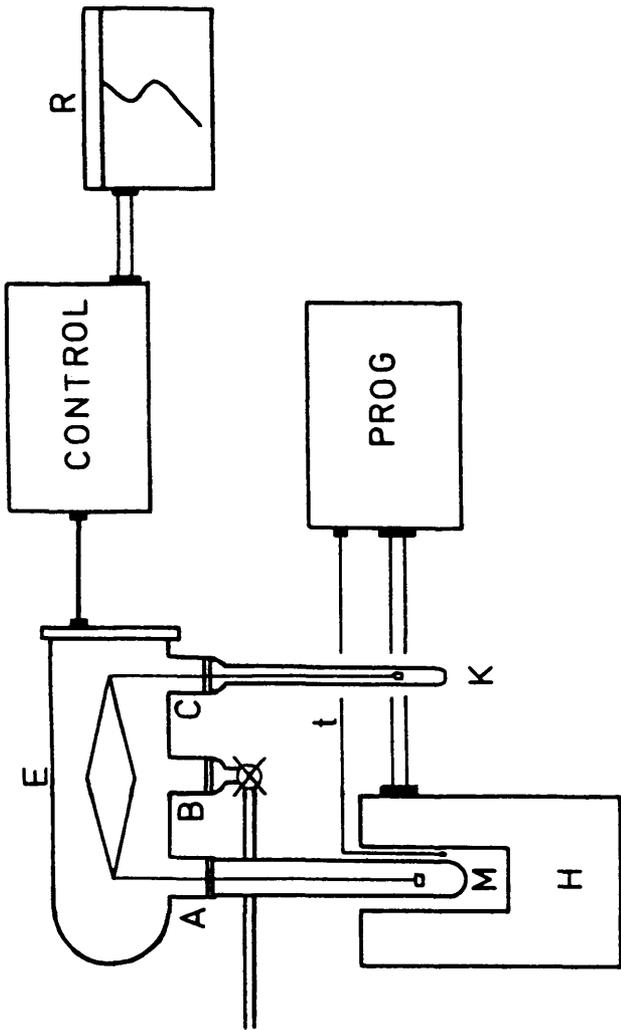


FIGURA 7

hay que evacuar el volumen de la balanza. La muestra y el contrapeso se encuentran suspendidos de un hilo de 50 cm de longitud, siendo de nichrome en el caso de la muestra (M) y de vidrio pirex en el contrapeso (X). El recinto del contrapeso se cierra con un tubo de vidrio de 25 mm de diámetro exterior. Respecto al tubo que cierra el recinto de la muestra, en la Figura 8 se da un esquema del mismo. El tubo, de 40 mm de diámetro exterior, tiene dos partes, la superior de vidrio pirex y la inferior de cuarzo, unidas por una escala pirex-cuarzo de Jencons (E). Interiormente presenta dos vainas tubulares. Una de ellas (G), de 8 mm de diámetro externo, llega hasta la parte inferior del tubo, estando abierta en este extremo (e). Tiene como misión conducir los gases, cuando los tratamientos se realizaron en flujo, hasta un punto inferior a la cestilla (C), y que el flujo sea así ascendente a su paso por la muestra. La otra (T), de 5 mm de diámetro externo, llega hasta la altura de la cestilla y está cerrada. Tiene como misión introducir un termopar de cromel-alumel (t) que es el que nos da la medida de la temperatura experimental a la que se somete la muestra. Por último, presenta un entrada de gases (A) unida a la primera vaina mencionada, y una salida (B) unida a la parte superior del tubo. Ambas conexiones disponen de llaves con grasa (L) en el caso de que sea necesario aislar el recinto de la balanza. El flujo de los gases utilizados, procedentes de cilindros de alta presión provistos de manorreductores de diafragma, son regulados por dos llaves de aguja entre las que se sitúa un rotámetro. El flujo es medido, a la salida de la balanza, mediante un flujómetro de burbuja antes de su salida a la atmósfera.

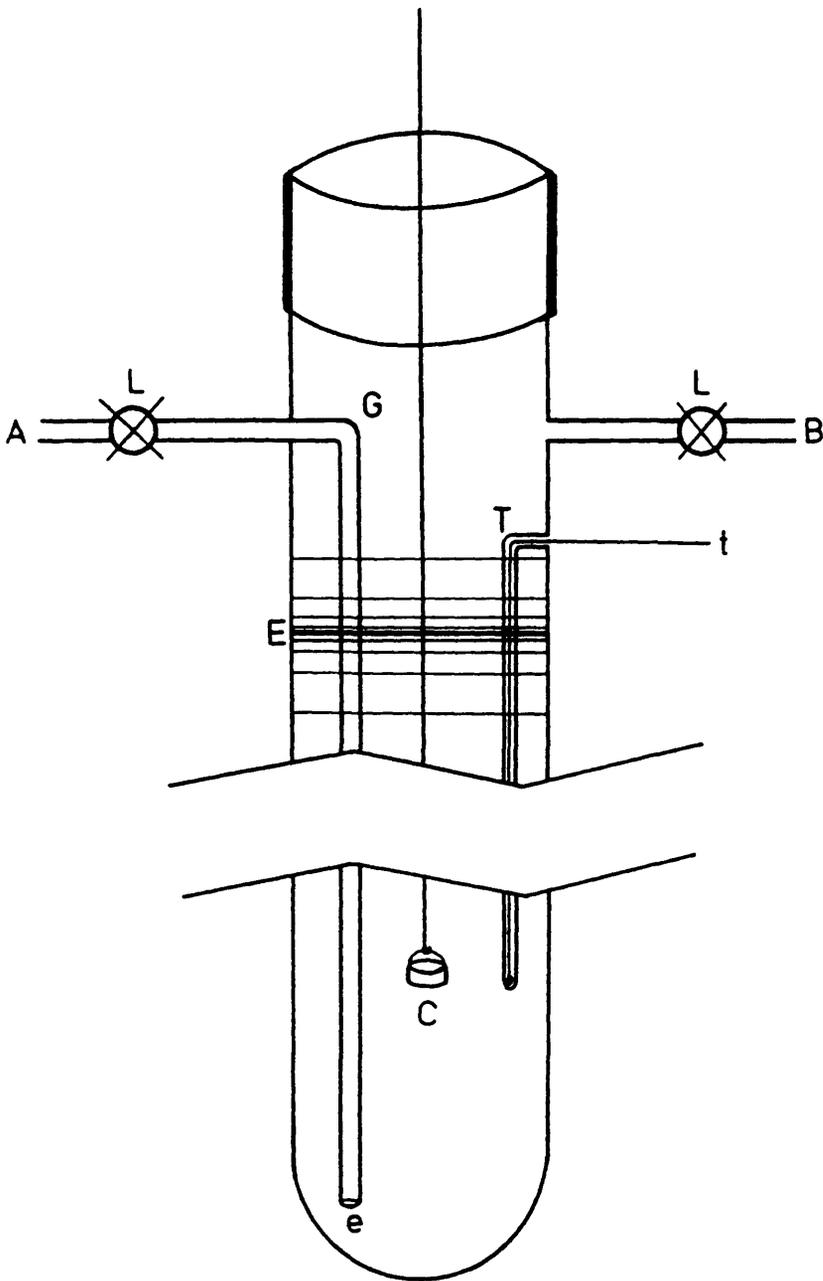


FIGURA 8

La muestra se calienta mediante un horno de 30 Ω (H en la Figura 7). Los programas de temperatura se controlan por un programador Stanton Redcroft, que permite realizar programas de calentamiento y enfriamiento lineales con una velocidad entre 0.2 y 4 K/min. (PROG en la Figura 7). El termopar de regulación de este programador, de Pt/Pt-Rh, se sitúa entre la pared del horno y el exterior del tubo de la balanza (t en la Figura 7).

El conjunto de la balanza se encuentra anclado, a través de la botella E (Figura 7), a un soporte metálico que se atornilla a una base de gran masa, para amortiguar vibraciones, especialmente diseñado para este fin.

En todos los casos se usaron muestras de 40 mg de peso, que dan una pérdida máxima de 4 mg en las reducciones totales en hidrógeno. Se usó de esta manera la escala de 1 mg (cambiando el origen electrónicamente cuando era preciso) con una sensibilidad de 10 microgramos.

Las cestillas de muestra usadas tenían un diámetro de 15 mm. Teniendo en cuenta que el diámetro del tubo era de unos 40 mm, se usó un flujo volumétrico de gas de 90 cm³/min. Estas condiciones nos permiten [135]:

- Eliminar el ruido aerodinámico que se produce a velocidades lineales muy altas (superiores a 100 cm/min) y con hilos de mucha longitud.
- Eliminar el "drag" o ganancia aparente de peso

producida por el flujo de gas ascendente, y que varía drásticamente con la temperatura por encima de los 425 K.

En las condiciones experimentales usadas, la velocidad lineal era de unos 10 cm/min a temperatura ambiente, subiendo hasta 40 cm/min a 1100 K, con lo que se mantenía por debajo de los niveles críticos. La sección efectiva de la cestilla era menor de un tercio de la sección del tubo, lo que elimina ruido e impide que se de efecto pistón en el interior. Por último, el diámetro de la cestilla y los flujos lineales usados mantienen el "drag" por debajo del límite de sensibilidad usado. Experimentos en blanco en las condiciones experimentales usadas confirmaron este diseño, manteniendo el ruido (sólo se midió el azaroso producido por parásitos eléctricos externos) y el "drag" (no se detectó) por debajo de la sensibilidad usada.

Se realizaron cuatro tipos diferentes de tratamiento (apartado IV.2), según se describe a continuación. En todos ellos los flujos fueron de 90 cm³/min. y las velocidades de calentamiento de 4 K/min.

TPR (Reducción Térmica Programada).

Se calentó la muestra en flujo de Helio desde temperatura ambiente hasta unos 500 K fundamentalmente con el fin de eliminar el agua adsorbida. A continuación se enfrió en el propio flujo de Helio hasta unos 350 K y se inició la TPR en flujo de Hidrógeno calentando hasta unos 800 K.

Cinéticas de reducción.

Se calienta la muestra en flujo de Helio hasta la temperatura deseada. Una vez estable dicha temperatura, se cambia el flujo de Helio por el de Hidrógeno, momento que se toma como instante inicial, $t=0$.

Sinterizaciones.

Los sinterizaciones se realizaron después de la reducción de las muestras. Al completarse ésta, se hace vacío en la balanza con el fin de eliminar totalmente el Hidrógeno. A continuación, se introduce Helio hasta presión atmosférica y se inicia el calentamiento en flujo de Helio hasta 1123 K, temperatura que se mantiene durante una hora en dicho flujo.

Reoxidaciones.

Las reoxidaciones de las muestras reducidas se realizaron, igualmente, con un vacío previo para eliminar el Hidrógeno e introducción posterior de Oxígeno hasta presión atmosférica. Se inicia entonces el calentamiento en flujo de oxígeno hasta 973 K, manteniendo esta temperatura durante una hora en el mismo flujo.

Las reoxidaciones de las muestras sometidas a sinterización se realizaron inmediatamente después de ésta, bajando la temperatura de 1123 K hasta 973 K en flujo de Helio, y sustituyendo a continuación el Helio por Oxígeno durante una

hora a esta temperatura.

III.4. EQUIPO VOLUMETRICO DE ADSORCION

Tanto para realizar las medidas de adsorción cuantitativas siguiendo el método volumétrico (apartado IV.3) como para realizar los tratamientos de las muestras bajo atmósfera controlada (apartado IV.4 y IV.5), fué puesto a punto un equipo de alto vacío construido en vidrio Pyrex y dotado de llaves sin grasa Young con juntas de vitón. Un esquema del equipo se da en la Figura 9. El conjunto se soportó en un entramado angular de acero con un enrejado central. A continuación se describe detalladamente el equipo.

Sistema de producción y medida de alto vacío.

El sistema de producción de alto vacío consiste en una bomba rotatoria conectada a V1, una bomba difusora de aceite refrigerada por aire, construida enteramente en vidrio Pyrex (B), una trampa de condensación (T1) sumergida en nitrógeno líquido, y una línea lateral de vacío primario (VP). Se usó una bomba rotatoria Edwards modelo E2M2, con la que se conseguía una presión residual, a través de la línea de vacío primario (VP), de 10^{-2} Torr. El alto vacío final del equipo, del orden de 10^{-6} Torr, se consiguió mediante la adición de la bomba difusora de aceite (B). La trampa T1 evita el paso de impurezas al equipo, fundamentalmente de vapores de aceite de la difusora, y además mejora el vacío creando un flujo hacia ella, por difusión

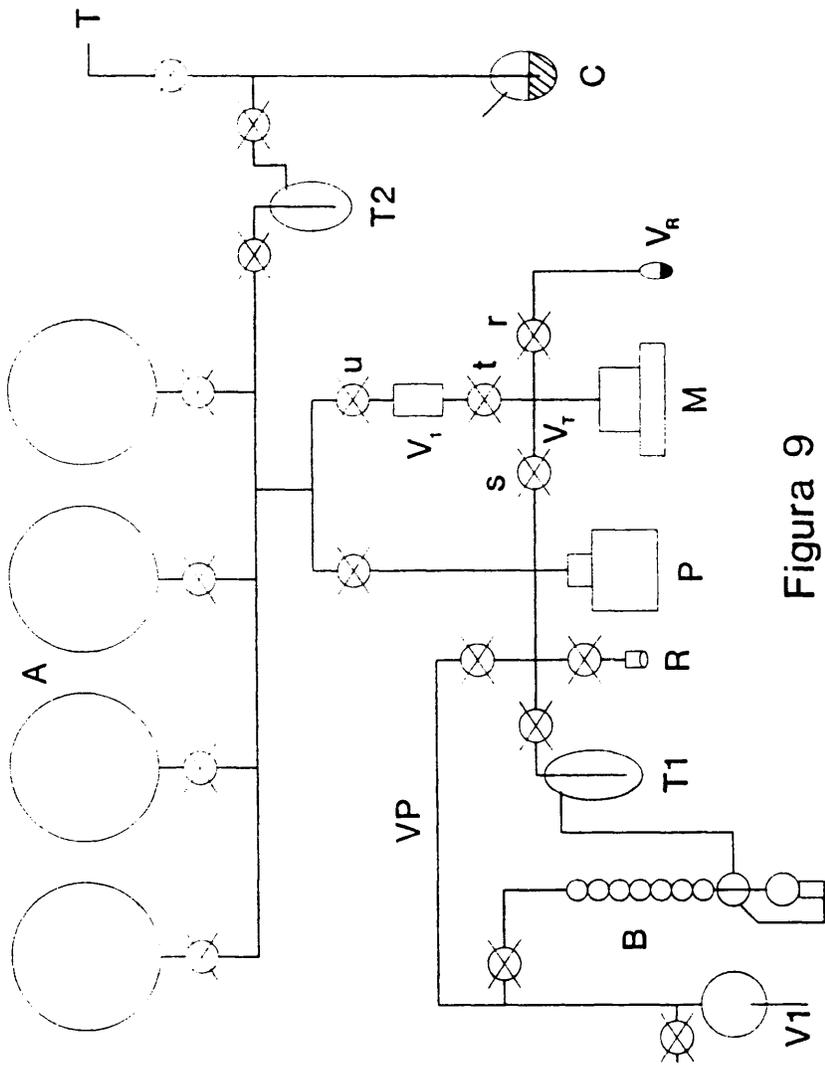


Figura 9

térmica, de las moléculas de gas residual. El vacío es medido por un vacuómetro tipo Penning (P) de Edwards, modelo Penning 8, con un rango de medida de 10^{-2} - 10^{-7} Torr.

Sistema de entrada, almacenamiento y manejo de gases.

Los gases utilizados se introdujeron en el sistema conectando los cilindros de alta presión a la línea T, provista de un borboteador de mercurio (C) como protección contra sobrepresiones, y una trampa de condensación (T2) sumergida en nitrógeno líquido, usada para la purificación de gases según se detalla en III.1.b. Para el almacenamiento se usaron cuatro balones de vidrio (A) de cuatro litros de capacidad cada uno, separados individualmente de la línea principal por una llave.

Célula de medida.

La célula de medida (V_R) donde va situada la muestra es un cilindro de vidrio de, aproximadamente, 1 cm de diámetro y 3 a 4 cm de longitud, cerrado por un extremo y prolongado por el otro mediante un tubo capilar de 0.2 cm de diámetro interno hasta la llave r, que lo conecta con el volumen V_T donde se encuentra el elemento sensible del transductor de presión. El volumen V_T está separado de la toma directa de vacío por la llave s, y del volumen V_1 y de la toma de gases por la llave t. Este último volumen se utiliza, como se explicará más adelante, para calibrar el volumen V_T .

Se usó un transductor de presión MKS con una cabeza

sensora (M) de presión absoluta modelo 310 BHS, que cubre un rango de presiones de 10^{-3} - 10^3 Torr, y una unidad electrónica digital de control modelo 270 B, con salida analógica de 0 a 10 V. Esta salida se adquirió en un registro x-t Hewlett Packard 7100 BM, para seguir la variación de la presión con el tiempo.

Control y medida de la temperatura.

Los tratamientos térmicos de la muestra a temperaturas superiores a la ambiente (373 a 773 K) se realizaron en un horno consistente en un tubo cilíndrico de vidrio que lleva externamente un arrollamiento de cinta Khantal de 20 Ω , protegida por un segundo tubo coaxial con el primero. Entre ambos, y en los extremos, se colocaron dos bandas de cinta de fibra de vidrio entretejida, que inmovilizan los tubos. El conjunto se rodeó de papel de aluminio. El horno dispone de una resistencia variable de platino PT 100 en contacto con la cara externa del tubo interior, que actúa como elemento sensor de un regulador automático de temperatura. Con ello se logra un control de la temperatura de la muestra dentro del rango de ± 0.5 K. La temperatura real de la muestra se midió mediante un termopar cromel-alumel adosado a la pared de vidrio de la célula de medida.

Calibrado de volúmenes del equipo.

El calibrado del volumen V_1 se llevó a cabo por pesada con mercurio antes de su colocación en el aparato. El valor medio obtenido en una serie de medidas fué de $V_1 = 17.71 \text{ cm}^3$. El

calibrado del volumen V_T se realizó a partir del volumen ya calibrado V_1 , por expansión de Helio. La razón de que no se mida directamente V_T por pesada con mercurio está en la existencia en su interior de las partes metálicas sensibles del transductor de presión. Para ello se admitió Helio a presión conocida P_1 en el volumen V_1 , y con V_T en vacío, se abrió la llave t. Puesto que en la región de presiones bajas estudiadas se cumple la ley de Boyle, se obtiene:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot (V_1 + V_T)$$

donde P_2 es la presión medida tras la expansión. El valor promedio obtenido en una serie de medidas fué $V_T = 7.23 \text{ cm}^3$.

Una vez conocido el volumen V_T , sólo queda determinar V_R , volumen de la célula de medida (donde está la muestra) más volumen del tubo de unión, para realizar medidas de adsorción. Se debe tener en cuenta que las isotermas de adsorción se realizaron colocando la célula con la muestra a la temperatura de la isoterma, mientras que el volumen V_T y parte del tubo de unión permanecían a temperatura ambiente. Por ello, si se tomara el volumen real V_R , los cálculos de expansiones a temperatura constante no serían sencillos al estar a distintas temperaturas distintas zonas del recinto de expansión.

Para solucionar este problema, se toma un volumen aparente, V_R' , que se define como el volumen de gas a temperatura ambiente que, a la temperatura a la que se encuentra la célula, sería admitido en una expansión (sin adsorción de ese gas),

encontrándose la célula en vacío. Este volumen sería el que ocuparía el gas si todo el conjunto estuviese a temperatura ambiente. La presión en la célula y en V_T es la misma (despreciando el efecto de transpiración térmica, ya que las medidas se realizaron a presiones superiores a 1 Torr), pero si la célula está a mayor/menor temperatura que la ambiente (que es la temperatura de V_T), el número de moléculas de gas que ejercen esa presión en la célula, por unidad de volumen, es menor/mayor que en V_T . Por ello V_R' varía para cada temperatura de la célula.

La medida de V_R' es sencilla, ya que según la definición dada, basta expandir Helio a una presión P_1 desde V_T al recinto de la célula, a una temperatura determinada, encontrándose la célula en vacío. Suponiendo que todo el conjunto está a temperatura ambiente, y que se cumple la ley de Boyle en el rango de presiones estudiado, se obtiene:

$$P_1 \cdot V_T = P_2 \cdot (V_T + V_R')$$

donde P_2 es la presión medida tras la expansión.

Es importante mantener la célula durante la isoterma en las mismas condiciones (introducida en el horno en la misma posición, aislamiento similar, etc...) pues un cambio en estas condiciones de temperatura de una zona de la célula modifica V_R' . Este cambio es además muy sensible a la temperatura cuando ésta es baja, ya que como puede verse en la Figura 10, en la que se representa el volumen aparente frente a la temperatura, cambios pequeños en la temperatura cuando ésta es baja, dan lugar a

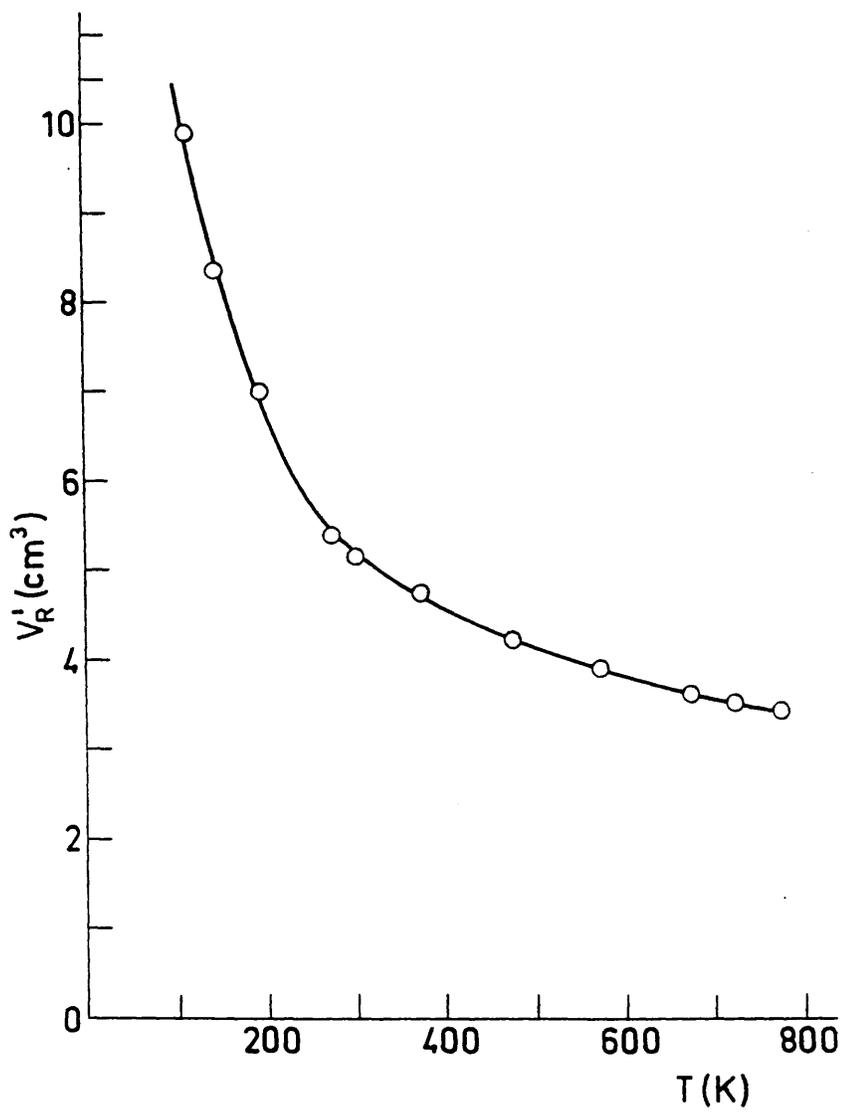


FIGURA 10

grandes cambios en V_p' , debido a la gran pendiente de la curva, en contraste con la zona de temperaturas altas.

Determinación de una isoterma de adsorción.

Antes de llevar a cabo una isoterma, se desgasificó la muestra en alto vacío dinámico ($\approx 10^{-6}$ Torr) a 773 K durante 15 horas. Este tratamiento resultó idóneo para desorber las moléculas de la superficie del sólido, adsorbidas en experimentos previos o en contacto con el aire. De esta forma se obtiene también una superficie bien definida (que viene determinada por el método de preparación y el tratamiento), sobre la cual se podrán realizar medidas reproducibles de cualquier tipo. Por tanto, estas condiciones de desgasificación se usaron en cualquier otro experimento de adsorción.

Una vez realizada la desgasificación, se termostató la célula a la temperatura de trabajo de la isoterma y se inició ésta. Para ello, con el sistema aún en vacío, se cierran las llaves r, v y s, permaneciendo abiertas las llaves u y t con el fin de admitir el gas a adsorber desde el balón de almacenamiento al volumen V_1 hasta una presión dada, medida mediante el transductor. Se cierra a continuación la llave t y, una vez que la presión es estable (no existen fugas), se mide como presión de admisión P_a . Una vez hecho esto, se abre la llave r. La presión disminuye tanto por expansión como por adsorción sobre la superficie del sólido hasta que se alcanza un valor constante de presión cuando la superficie está saturada, denominada presión de equilibrio P_e . La diferencia entre la caída

de presión debida sólo a la expansión y la realmente registrada nos da la cantidad de gas adsorbido. Se consideró que la presión permanecía estable, ésto es, que el sistema adsorbato-adsorbente se encontraba en equilibrio, cuando la variación de presión observada en 0.5 horas se encontraba entre el 1 y 2 % de la presión de equilibrio.

Para realizar la siguiente medida, se cierra la llave r y se vuelve a abrir t, introduciendo en V_T una presión de admisión algo mayor de gas, llevando a cabo una nueva expansión sobre el gas encerrado en la célula hasta una nueva presión de equilibrio. Se continuó así hasta alcanzar presiones de unos 400 Torr. La duración de una isoterma es de unos cinco días.

La técnica volumétrica proporciona, por tanto, tablas de valores de presión inicial de admisión y de presión final de equilibrio. Teniendo en cuenta lo expuesto, se deduce fácilmente a partir de las leyes de los gases ideales que la cantidad de gas adsorbido en una admisión n, viene dada por la expresión:

$$q_n = \left[V_T \cdot P_a(n) + V_R' \cdot P_e(n-1) - (V_T + V_R') \cdot P_e(n) \right] \cdot N / (W \cdot S)$$

donde:

q_n : moléculas de gas adsorbidas por m^2 de superficie de adsorbente.

$P_a(n)$: presión de admisión en la admisión n.

$P_e(n)$: presión de equilibrio en la admisión n.

$P_e(n-1)$: presión de equilibrio en la admisión n-1.

V_T : volumen del recinto del transductor.

V_R' : volumen aparente de la célula de adsorción.

- W : peso en gramos del adsorbato en la célula.
 S : superficie específica en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ del adsorbato.
 N : número de moléculas de gas por centímetro cúbico y Torr a la temperatura T, en Kelvin.

$$N = \frac{N_A}{R \cdot T}$$

R = $6.232 \cdot 10^4 \text{ Torr} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: constante de los gases.

$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$: número de Avogadro.

La cantidad total Q_n de gas adsorbido en un punto n de la isoterma es la suma de las cantidades adsorbidas en las n primeras admisiones. La tabla de valores de cantidades de gas adsorbido en equilibrio a temperatura constante (Q_n) para las presiones de equilibrio $P_e(n)$ constituye la isoterma de adsorción.

III.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE EMISION.

La espectroscopia fotoelectrónica de emisión (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) es una de las técnicas de análisis químico englobadas bajo el nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) y posiblemente la más extendida, por lo que los términos XPS y ESCA son habitualmente usados como sinónimos. En el conjunto de técnicas ESCA (XPS, UPS, Auger, ...) se analizan los electrones procedentes de la ionización de la muestra, y tal medida da lugar a la obtención de información sobre el estado químico de los elementos que la

componen. Sobre las bases y aplicaciones de estas técnicas han sido publicadas en los últimos años varias revisiones [136-141]. A continuación se describen brevemente los fundamentos de la técnica XPS.

Esta técnica se basa en el bombardeo de la muestra con un haz monocromático e intenso de rayos X que arranca electrones de los niveles atómicos más profundos y en el análisis de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, esto es, de los electrones producidos debido a la ionización provocada. Se obtiene así un espectro que es la representación del número de electrones emitidos por intervalo de energía, frente a su energía cinética. Aunque resulta versátil para estudiar los diferentes estados de agregación de la materia, lo que sigue se refiere a muestras sólidas, como lo son los catalizadores heterogéneos. El análisis se realiza en una cámara de ultra alto vacío, donde el sólido se irradia con rayos X blandos procedentes bien de la emisión K_{α} del Magnesio (1253.6 eV) o bien de la K_{α} del Aluminio (1486.6 eV). El poder penetrante de estos fotones en un sólido es del orden de 1-10 μm . Al interaccionar con los átomos de esta región, por efecto fotoeléctrico, causan la emisión de electrones, cuya energía cinética (KE) viene dada por:

$$KE = h \cdot \nu - BE - \phi_s$$

donde $h \cdot \nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de ligadura del electrón en el orbital atómico y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de ligadura puede ser considerada como la energía de ionización de un átomo para un orbital determinado. Puesto que son posibles varios tipos de iones para un mismo átomo, según el orbital donde se forma la vacante electrónica, se emiten fotoelectrones con diferentes energías cinéticas. La probabilidad o sección transversal es diferente para cada proceso de ionización, por lo que también lo es el número de fotoelectrones procedentes de un orbital determinado. Por otra parte, las energías de ligadura o potenciales de ionización medidos son características de cada átomo, y por ello esta espectroscopia es un método directo de análisis elemental.

Una segunda característica y muy importante en muestras sólidas, es que el análisis se restringe únicamente al estudio de la superficie. Esto es debido a que, mientras la ionización se produce hasta una profundidad de unos cuantos μm dado el poder penetrante de los fotones, sólo aquellos fotoelectrones que se originan dentro de un rango de unos pocos nm bajo la superficie pueden abandonar ésta sin pérdida de energía. Esto se debe a que el camino libre medio de los electrones en el interior de un sólido es de este orden. De esta manera, los fotoelectrones más energéticos generados, del orden de la energía del fotón incidente (10^3 eV) tienen una profundidad de escape de unos 2 nm, mientras que en los menos energéticos medidos en XPS es de 0.5 nm. Estas primeras capas atómicas son las que pueden considerarse como superficie, y es por lo que el análisis restringido a esta zona resulta especialmente útil en catálisis, que está confinada a la superficie de los catalizadores heterogéneos.

Por último, una característica extremadamente importante de esta espectroscopía es la posibilidad de poder identificar el estado químico de una especie atómica. Así, mientras que la energía de ligadura de un determinado electrón de los orbitales internos es característica de un átomo dado, si el espectro se obtiene de un compuesto en el que el átomo está presente, el pico correspondiente a ese fotoelectrón no aparece siempre exactamente a la misma energía de ligadura; hay un ligero desplazamiento que depende del tipo de compuesto, debido a la influencia de los electrones de valencia. Este desplazamiento es el que nos permite determinar la densidad electrónica en el entorno del átomo de interés, y por ello su estado de oxidación y entorno químico.

Todos los espectros fotoelectrónicos de emisión fueron obtenidos con un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10 equipado con una fuente de rayos X con ánodo de aluminio y de magnesio que opera a 12 KV y 10 mA. La presión residual en la cámara de análisis fué de $1 \cdot 10^{-8}$ Torr. Para obtener los espectros que se presentan más adelante se seleccionó un intervalo de 20 ó 50 eV de energía en el que se encuentra el pico de interés. Esta zona del espectro se barre un número de veces que varía entre 50 y 200 dependiendo de la intensidad del pico concreto, acumulándose los espectros sucesivos. Esto permite mejorar la relación señal-ruido de esa zona del espectro. Esta mejora es proporcional a la raíz cuadrada del número de acumulaciones o barridos. Los espectros fueron acumulados en un ordenador personal Katson y grabados en ficheros de disco flexible.

El tratamiento de datos se llevó a cabo en un ordenador PC/AT compatible siguiendo el esquema de la Figura 11. Primeramente se transfieren los datos del ordenador Katson a un disco flexible del ordenador PC mediante una conexión RS-232-C y el programa CMITODSK. Cabe señalar que la medida precisa de la energía de ligadura requiere algunos refinamientos. Durante el análisis de una muestra concreta en el espectrómetro, se producen acumulaciones de carga eléctrica positiva que desplazan los picos de sus posiciones exactas. Por ello es necesario calibrar el eje de abscisas de los espectros de la muestra analizada. Con este fin, se registra el espectro correspondiente al fotoelectrón del Carbono 1s. Todas las muestras sometidas al ambiente de laboratorio presentan contaminación por hidrocarburos adsorbidos, por lo que siempre es posible este calibrado. La línea C1s aparece a 284.6 eV, por lo que las desviaciones de este valor del máximo del pico de este espectro son una medida del efecto de carga, δ . De esta manera, el programa REFEXPS permite el cálculo de δ . Con este valor ya calculado, el resto de los espectros de la muestra correspondiente se corrige, y se normaliza según el número de acumulaciones, mediante el programa XPS. Posteriormente, los espectros son suavizados siguiendo el algoritmo de Savitzky-Golay [142], permitiendo cinco grados de suavizado (programa SMOOTH). Finalmente, el programa GRAFXPS permite disponer varios espectros en la misma figura, reescalándolos de manera automática o individualmente si así se requiriera, corrigiendo la inclinación de la línea base, eliminando colas de esa línea base corregida y colocando en cada espectro una curva tipo "spline" de grado cinco. Paralelamente, es posible calcular el

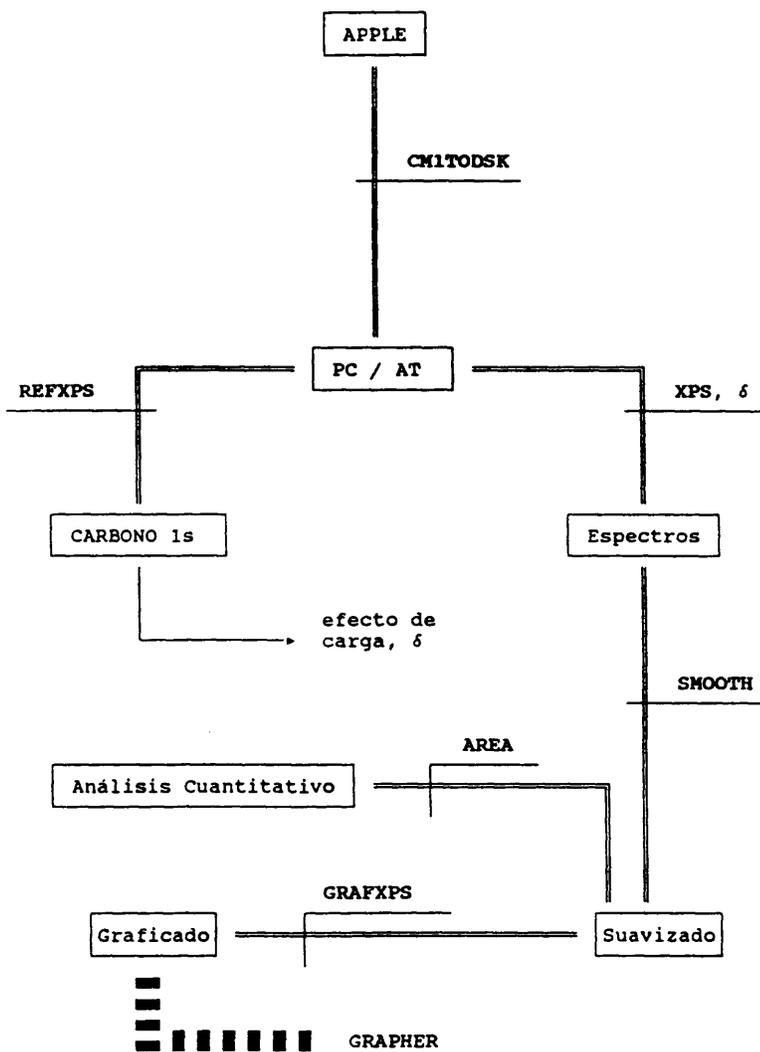


FIGURA 11

área bajo la curva de un pico determinado mediante el programa AREA, obteniendo de esta manera un análisis cuantitativo de la superficie.

Los espectros definitivos se dibujan mediante el paquete GRAPHER Versión 1.51 de Golden Software, Inc. Todos los programas mencionados, excepto el último paquete comercial GRAPHER, están escritos en Turbo Basic Versión 1.1 de Borland International, Inc., y sus listados se presentan en el ANEXO.

III.5.a. Preparación de las muestras.

Los óxidos en forma de polvo se introducen en la cámara de análisis en un portamuestras de Inox 18/8, cuyo aspecto se da en la Figura 12. En el hueco A con forma de cilindro achatado (8 mm de diámetro y 1 mm de altura) se deposita la muestra, que se somete a una presión aproximada de 0.5 Ton/cm^2 mediante un pequeño disco de Teflon colocado sobre la muestra. Esta operación es muy importante en cuanto que produce una superficie bastante plana y homogénea de la muestra sólida, al mismo tiempo que evita el arrastre durante la etapa de desgasificación previa. La muestra resultante presenta una superficie de aproximadamente 0.5 cm^2 . Las muestras que fueron sometidas a una atmósfera controlada, fueron tratadas en el sistema de alto vacío que se describe en III.4, de dos formas diferentes que se comentan a continuación.

Reducción en Hidrógeno.

Se realizaron dos tipos de tratamientos:

- (a) Reducción en condiciones estáticas, sometiendo la muestra a 700 Torr de Hidrógeno durante una hora, a diferentes temperaturas. Posteriormente se realizó una desgasificación en alto vacío durante dos horas a 773 K. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se introdujo Helio hasta una presión de 760 Torr, superior a la presión ambiente.

- (b) Reducción en condiciones dinámicas, pasando un flujo de Hidrógeno de 100 cm³/min durante una hora, a diferentes temperaturas. A continuación se desgasificó pasando un flujo de Helio de 100 cm³/min durante dos horas a 773 K, enfriando después e introduciendo Helio a 760 Torr.

En ambos casos, las muestras se transfirieron posteriormente del sistema de alto vacío al portamuestras, realizándose dicha operación bajo iso-octano para evitar la reoxidación de la superficie. De la misma forma se compactó y se introdujo en la cámara de análisis.

Desgasificación y adsorción de agua.

Las diferentes muestras se compactaron primeramente en el portamuestras y se colocaron después en el recinto A del dispositivo cuyo esquema se da en la Figura 13. Consiste en un conjunto acodado de tubos de vidrio Pirex unidos por rótulas (a,b,c) con juntas tóricas de vitón y llaves sin grasa Young (r,s). Mediante este dispositivo, es posible realizar tratamientos tanto en vacío como en una atmósfera controlada, uniéndolo al equipo volumétrico de la Figura 9 a través de R. Las muestras se sometieron a diferentes temperaturas calentando el recinto A con el horno y el controlador descritos en el apartado III.4. Se coloca una pequeña cantidad de agua en la ampolla B, que se congela y desgasifica para eliminar el aire disuelto. Esta operación se realizó tres veces consecutivas. Al poner en contacto este volumen acuoso con A a través de las llaves r y s, manteniendo el conjunto del equipo en vacío, se produce la adsorción de agua a su presión de vapor a temperatura ambiente (unos 25 Torr) o a una presión inferior si se regula la entrada de agua mediante la llave r.

Una vez realizada la desgasificación o la adsorción de agua sobre la muestra, se enfrió hasta temperatura ambiente. En el caso de las muestras tratadas con agua, se realizó un desgasificación durante 0.5 horas. A continuación se introdujo Helio a presión de 760 Torr y se transfirió el portamuestras a la cámara de análisis.

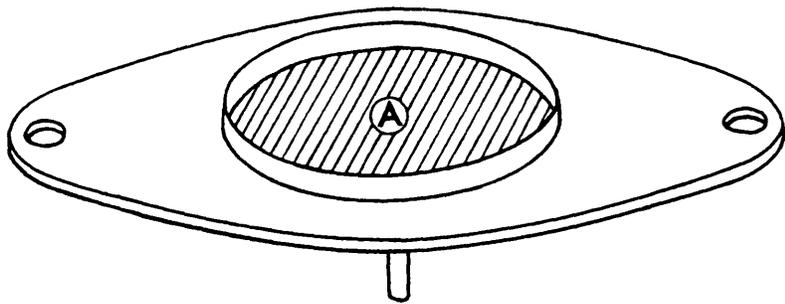


FIGURA 12

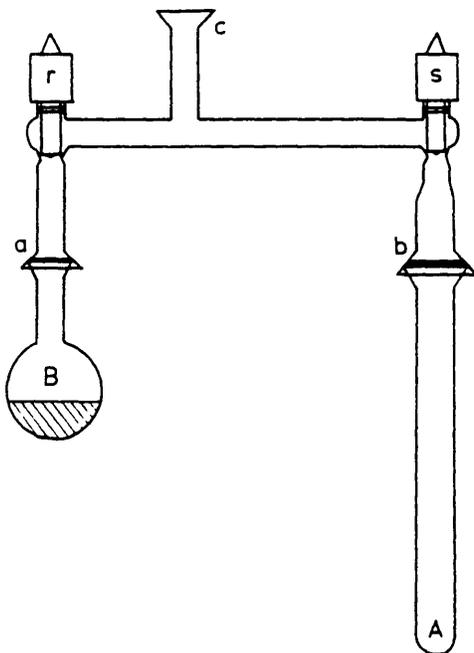


FIGURA 13

III.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER.

Las especies superficiales formadas en la oxidación catalítica de isobuteno (apartado IV.1.b) se estudiaron mediante esta técnica.

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier está siendo en los últimos años cada vez más usada, frente a la tradicional espectroscopia dispersiva, fundamentalmente debido a tres grandes ventajas que tienen nombre propio:

- Ventaja de Fellgett. Los barridos espectroscópicos en los sistemas dispersivos tienen lugar en un tiempo del orden de varios minutos, mientras que en los sistemas de transformada de Fourier el tiempo de barrido es de alrededor de un segundo. Esto nos permite, por una parte, disponer del espectro IR completo en ese tiempo, con la importancia que ello tiene en estudios cinéticos. Pero por otra parte, la medida puede ser repetida y acumulada, y en muy corto espacio de tiempo, es posible aumentar la relación señal-ruido, S/N, que como ya se ha comentado anteriormente es proporcional a la raíz cuadrada del número de espectros acumulados. De esta manera se obtiene una mayor sensibilidad, detectando cantidades del orden de nanogramos, mientras que los espectrómetros dispersivos están limitados a microgramos.

- Ventaja de Jaquinot. La rendija de los espectrómetros

dispersivos limita la energía que llega al detector. En los espectrómetros de transformada de Fourier, en cambio, toda la luz es detectada, por lo que la señal es más alta, del orden de 75 a 100 veces mayor. Esto nos permite obtener espectros de buena calidad cuando existe una limitación de energía, como ocurre en muestras de baja transmitancia o cuando se usan técnicas de reflectancia.

- Ventaja de Connes. Los espectrómetros dispersivos requieren un calibrado en frecuencias con una referencia externa, que suele ser poliestireno o indeno. Los espectrómetros de transformada de Fourier disponen de un láser de He Ne que es usado como referencia interna. La precisión y exactitud con que se da la medida de la longitud de onda vienen dadas por el grado de monocromaticidad del láser, y éste viene a ser de 0.01 cm^{-1} .

Las dos primeras ventajas señaladas (Felgett y Jaquinot) son especialmente útiles en estudios sobre catalizadores [143] y concretamente en el caso de las perovskitas objeto de este trabajo.

Por una parte, la concentración de las especies superficiales formadas en la interacción de los gases reactivos con el catalizador suele ser bastante baja en comparación con el conjunto del sólido, especialmente en casos de una relativamente baja área específica del catalizador. De ahí que sea

imprescindible una alta relación señal-ruido. Por otro lado, muchos catalizadores una vez pastillados, resultan muy opacos a la radiación infrarroja, presentando una transmitancia muy baja. La intensidad que llega al detector presenta un problema de limitación de energía que es disminuido por la ventaja de Jaquinot.

En los estudios realizados en el presente trabajo se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier NICOLET modelo 5ZDX, con un rango espectral de $4800-400\text{ cm}^{-1}$ y una resolución de 2 y 4 cm^{-1} . El detector es tipo DTGS con una ventana de KBr y una velocidad del espejo móvil del interferómetro de 0.32 cm/seg .

Se prepararon pastillas autosoportadas de las perovskitas realizando un secado previo en una estufa a 383 K durante unas 15 horas. Se tomaron unos 40 mg de muestra que se repartieron uniformemente entre dos láminas de mica y se sometieron a una presión de 1.5 ton/cm^2 durante 3 minutos. Para realizar los tratamientos de la pastilla en atmósfera controlada, se diseñó una célula óptica cuyo esquema se da en la Figura 14. La célula de infrarrojo propiamente dicha (C) consiste en una cámara cilíndrica de 4 cm de longitud, construida en vidrio Pirex, a la que se sueldan cristales de NaCl en las bases de unos 2.5 cm de diámetro. En su interior se colocan dos aros paralelos de vidrio (a) que sirven de guía al bastidor porta-pastilla (B). Esta celda central se prolonga perpendicularmente en un tubo de vidrio Pirex de 5 cm de diámetro. Este presenta un punto de apertura formado por dos escalas Pirex-Kovar (K) en cuyo extremo

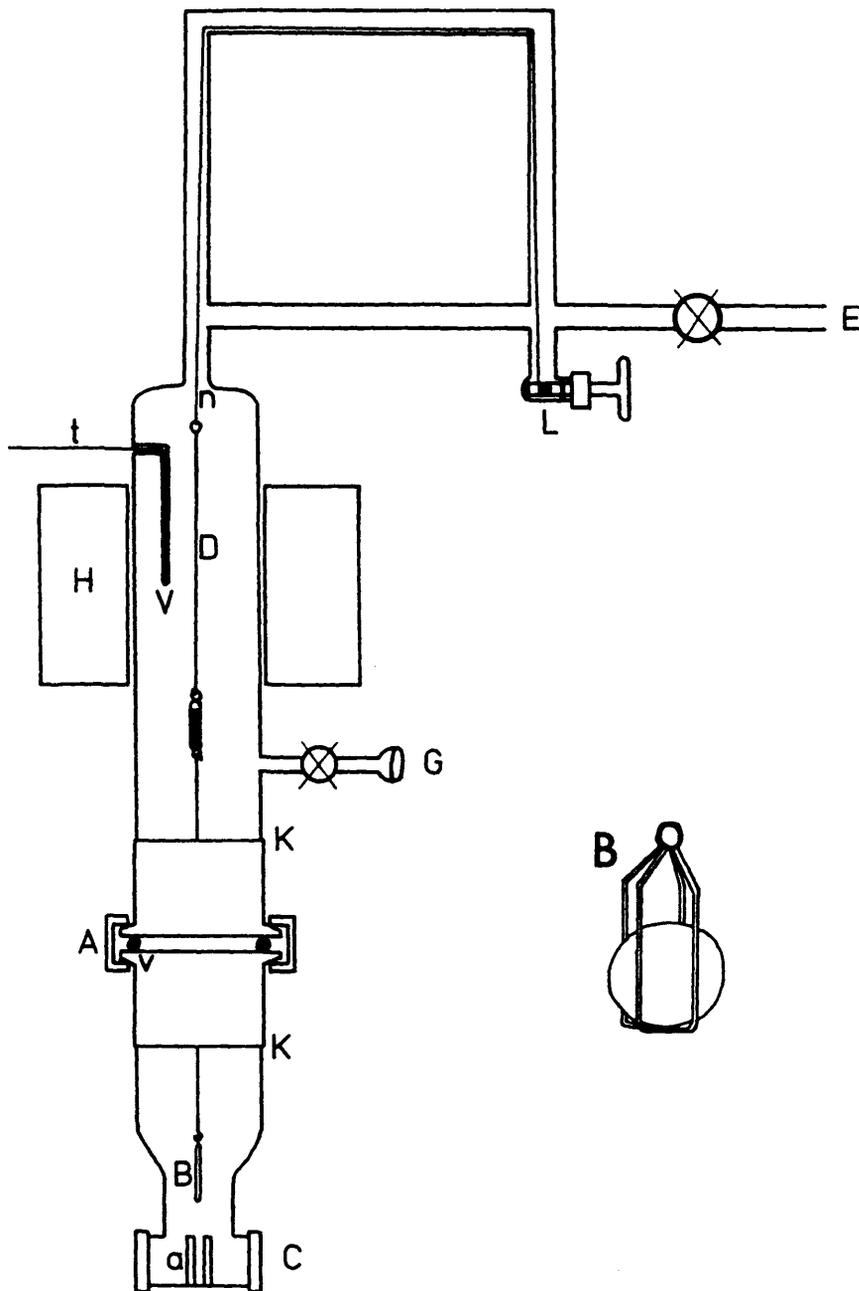


FIGURA 14

metálico presentan una junta plana que cierra perfectamente mediante un anillo tórico de vitón (v) y una abrazadera (A). Por encima de esta posición se encuentra un horno (H) de 100 Ω, cuya tensión se regula mediante un reostato. Una vaina interior de vidrio Pirex (V) permite colocar un termopar (t) que mide la temperatura del interior del sistema. Por último, existe una conexión (E) a través de la cual se conecta a un equipo de alto vacío similar al descrito en III.4, que permite tanto evacuar el recinto como introducir gases. Es posible realizar tratamientos en flujo de gas introduciendo éstos a través de la entrada G.

La muestra, que se encuentra situada en un bastidor de vidrio Pirex B, se sitúa alternativamente a la altura del horno, para realizar los tratamientos térmicos, o en la célula, para realizar los espectros. Esto se lleva a cabo mediante un tubo macizo de vidrio Pirex de 2 mm de diámetro (D), y un hilo tractor de nylon (n) que va unido a una llave Young modificada (L) que actúa como torno alrededor del cual se arrolla el hilo.

IV. PROPIEDADES BASICAS Y DE SUPERFICIE DE LA SERIE LnCO₃.

IV. PROPIEDADES MASICAS Y DE SUPERFICIE DE LA SERIE LnCoO₃.

IV.1. COMPORTAMIENTO CATALITICO.

IV.1.a Reactividad.

Las medidas de actividad catalítica para la oxidación total de isobuteno se llevaron a cabo en el sistema descrito en el apartado III.2, en un lecho catalítico fijo formado por partículas de la perovskita a analizar (0.25 g, 0.59-0.42 mm) diluidas en carburo de Silicio (1mm, relación perovskita:CSi=1:9), utilizando las condiciones descritas en dicho apartado. El reactor se calentó de tal manera que se generase un perfil longitudinal de temperatura, con el lecho catalítico a las diferentes temperaturas de reacción y los volúmenes pre y post-catalíticos mantenidos a temperaturas inferiores a 473 K. En estas condiciones, se consigue que la posible reacción homogénea de oxidación en fase gaseosa, en el rango de temperaturas en que se han realizado las medidas, sea despreciable [134].

Con el fin de comparar el comportamiento de los óxidos

tipo perovskita objeto de estudio, se realizaron medidas sobre todos ellos en las mismas condiciones de reacción, siendo éstas las siguientes:

Alimentación: Flujo molar total: $0.167 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$

Composición molar: 10% isobuteno, 40% Oxígeno
10% Helio, 40% agua.

Presión: Atmosférica.

Tiempo de residencia: 15 g·h/mol

Los resultados obtenidos de conversión y selectividades a diferentes productos se resumen en las Tablas 6 a 11. El producto mayoritario de la reacción fue CO_2 , indicando la alta actividad que presentan estos óxidos en oxidación total. Se detectó también metacroleína, aunque en cantidades mucho menores, siendo la selectividad hacia este producto muy baja, excepto a valores de conversión inferiores a 0.5% para los que se incrementa claramente, como ocurre con el DyCoO_3 (Tabla 11). Además, se encontraron otros productos minoritarios como CO , acetaldehído y acetona, pero únicamente a nivel de trazas, sin que hayan podido cuantificarse sus rendimientos y selectividades. Estos últimos compuestos, junto con la metacroleína, son productos de oxidación parcial de isobuteno.

En la Figura 15 se representa la conversión total de isobuteno x_1 , en función de la temperatura de reacción para cada una de las perovskitas. Se observan diferencias considerables entre ellas, aunque no tan marcadas como las obtenidas por Kremeníc et al. [71] entre los diferentes componentes de la

TABLA 6

LaCoO₃

T' (K)	x _T	x _i		S _i	
		CO ₂	Metacroleina	CO ₂	Metacroleina
521	1.90	1.83	0.06	96.67	3.33
538	4.27	4.20	0.07	98.33	1.56
544	5.54	5.43	0.07	97.86	1.24

TABLA 7

PrCoO₃

T' (K)	x _T	x _i		S _i	
		CO ₂	Metacroleina	CO ₂	Metacroleina
514	1.43	1.37	0.06	95.94	4.06
533	3.74	3.66	0.03	97.87	0.79
542	5.26	5.20	0.06	98.82	1.16
544	6.70	6.65	0.04	99.37	0.61

TABLA 8

NdCoO₃

T' (K)	x _T	x _i		S _i	
		CO ₂	Metacroleina	CO ₂	Metacroleina
500	0.79	0.74	0.05	93.80	6.04
524	2.86	2.86	0.01	99.96	0.03
537	4.93	4.92	0.01	99.85	0.15
543	6.48	6.42	0.04	99.07	0.59

TABLA 9

SmCoO_3		x_i		S_i	
$T' \text{ (K)}$	x_T	CO_2	Metacroleina	CO_2	Metacroleina
510	0.79	0.70	0.08	88.36	9.81
532	2.19	2.15	0.04	98.29	1.68
547	4.62	4.57	0.05	98.88	0.99
555	6.36	6.31	0.05	99.17	0.79
557	7.75	7.70	0.05	99.30	0.67

TABLA 10

GdCoO_3		x_i		S_i	
$T' \text{ (K)}$	x_T	CO_2	Metacroleina	CO_2	Metacroleina
510	0.45	0.37	0.08	81.54	18.30
530	1.42	1.37	0.05	96.68	3.27
549	3.00	2.96	0.05	98.45	1.52
557	4.66	4.61	0.04	99.09	0.87
567	6.41	6.36	0.05	99.28	0.71

TABLA 11

DyCoO_3		x_i		S_i	
$T' \text{ (K)}$	x_T	CO_2	Metacroleina	CO_2	Metacroleina
540	0.12	0.06	0.06	50.89	46.09
552	0.25	0.16	0.09	62.67	35.29
568	0.56	0.47	0.09	84.04	15.86
588	1.48	1.36	0.09	91.95	6.13
609	3.57	3.36	0.12	94.34	3.35

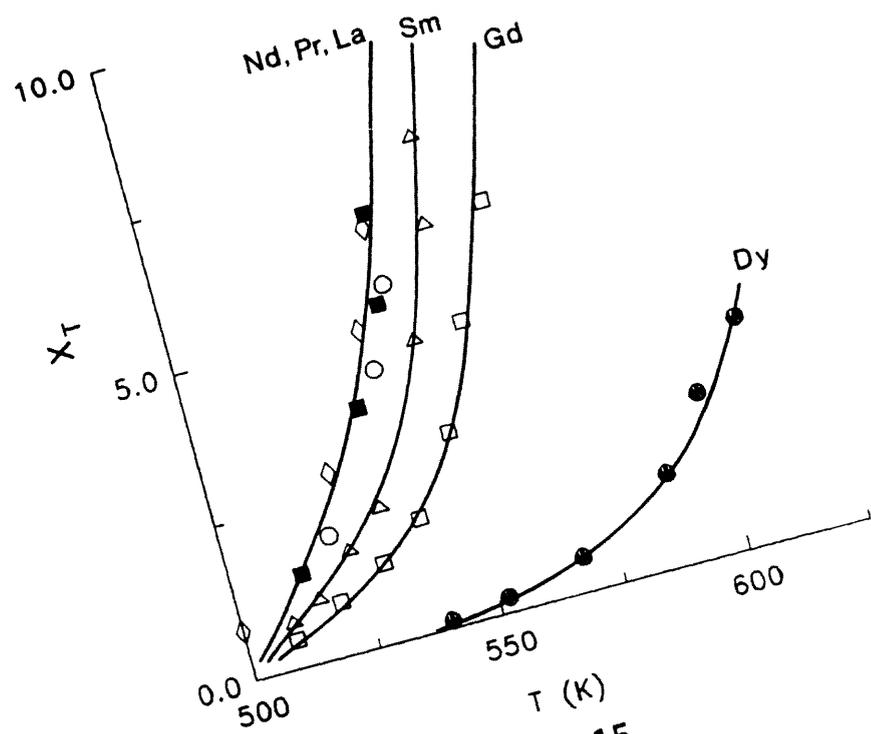


FIGURA 15

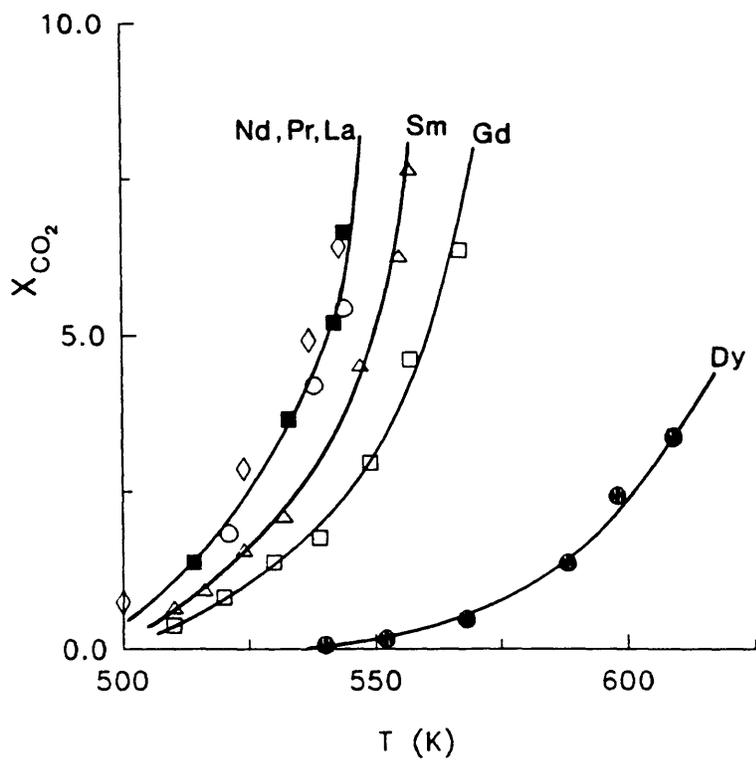


FIGURA 16

serie $LaMO_3$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) para la oxidación de isobuteno y propeno. De esta manera, a partir de los datos presentados, se puede concluir que la naturaleza del catión en posición A, en la serie $ACoO_3$ ($A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$), tiene una influencia algo menor en oxidación total de hidrocarburos que la del catión en posición B con diferentes metales de la primera serie de transición. Sin embargo, el papel que juega el lantánido no es tan secundario como el que se le atribuye en el trabajo de Nitadori et al. [35] sobre oxidación de propano y metanol sobre perovskitas $LnMO_3$, en el que varían de manera similar ambos cationes encontrando que la influencia del metal de transición M es mucho mayor que del catión en posición A. Se puede concluir que el catión en posición B tiene un efecto determinante en las propiedades catalíticas, pero que la variación del catión A, en este caso usando diferentes lantánidos, tiene también un efecto que no se puede despreciar y que puede llegar a ser, en algunos óxidos, del mismo orden de magnitud que el que produce la variación en la naturaleza de B.

En la Figura 16 se representa la conversión a CO_2 en función de la temperatura de reacción. Esta figura coincide prácticamente con la correspondiente a conversión total (Figura 15). Este resultado indica claramente que el proceso de oxidación total es el que domina el proceso de oxidación del hidrocarburo, con selectividades para el CO_2 cercanas al 100%. Por esta razón, el análisis de las selectividades hacia otros productos es difícil, dado que se trata de valores muy bajos o calculados sobre conversiones muy bajas. En la Figura 17 se representa la selectividad a CO_2 frente a la temperatura de

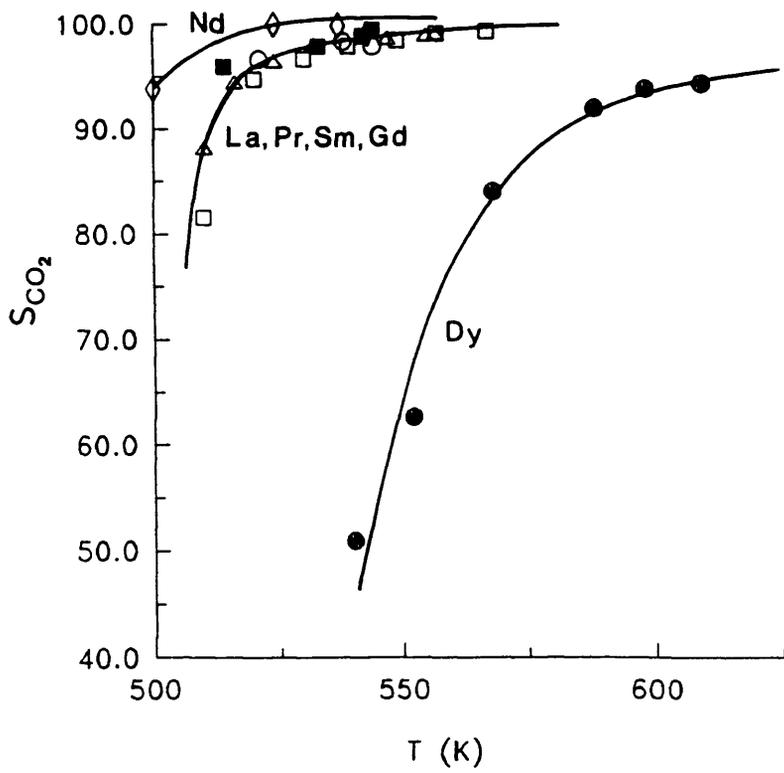


FIGURA 17

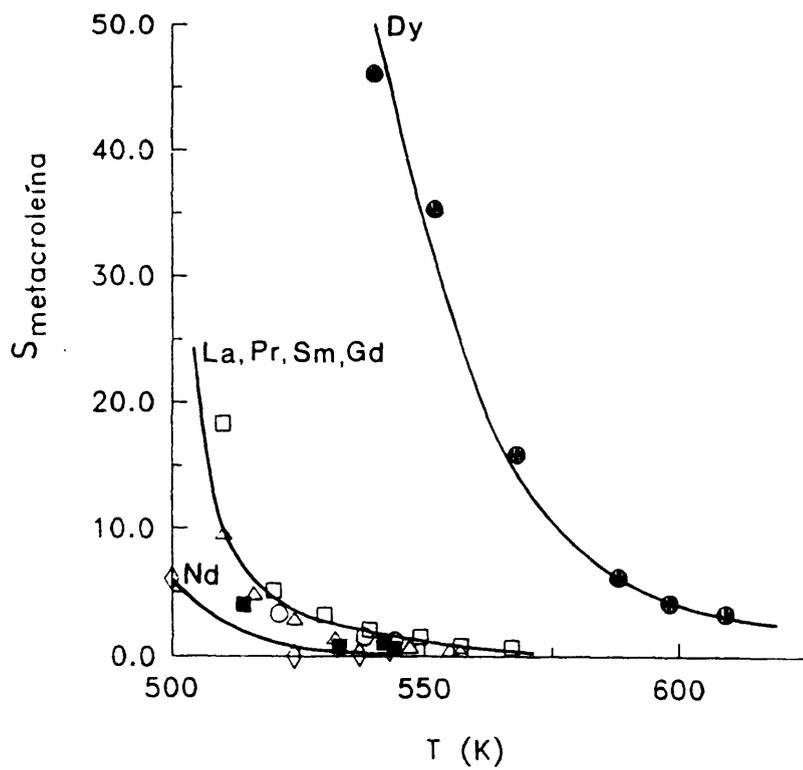


FIGURA 18

reacción. En todos los óxidos tiende, como ya se ha comentado, hacia el 100% a medida que aumenta la temperatura. En este mismo sentido se incrementa la conversión total, y para valores de x_1 superiores al 5% se puede considerar que la selectividad para el CO_2 es del 100%. Las diferencias entre los óxidos, apreciadas en esta figura, son paralelas a las de las figuras anteriores. Al comparar selectividades de diferentes catalizadores a un mismo grado de conversión, no se observan diferencias apreciables, teniendo en cuenta el error que presentan los valores de S_1 calculados. No se puede decir, por ello, que alguno de los óxidos analizados difiera de los demás en cuanto a selectividad en oxidación parcial. La selectividad a metacroleína disminuye al aumentar la temperatura, en paralelo con el aumento de la selectividad a CO_2 , como se observa en la Figura 18. Este paralelismo tan cercano nos permite suponer que la metacroleína es, al menos, en alguno de los pasos del esquema de reacción, un producto intermedio en la oxidación total de isobuteno, produciéndose en primer lugar la oxidación parcial de isobuteno a metacroleína y posteriormente la combustión de la metacroleína. De una manera similar, el CO , acetaldehído y acetona detectados en los análisis pueden ser productos intermedios de esta reacción. A pesar de ello, las cantidades detectadas, incluso de metacroleína, son tan pequeñas en las condiciones comparativas usadas, que no es posible obtener un esquema fiable de reacción.

Con el fin de comparar entre sí la actividad catalítica de los distintos catalizadores estudiados, es más útil usar la actividad intrínseca o velocidad de reacción específica

(apartado III.2), con lo que se tiene en cuenta las diferencias entre las superficies específicas de los sólidos. En la Figura 19 se representan las velocidades de reacción específicas frente a la temperatura para las perovskitas estudiadas. Aunque sigue un comportamiento similar al obtenido en la Figura 15, aparecen algunas diferencias, especialmente en el LaCoO_3 . A partir de estos datos se puede realizar una comparación adecuada. Se observa de esta manera que el orden de actividad de la serie ACoO_3 (A= Lantánido) es $\text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{La} > \text{Gd} > \text{Dy}$. Este perfil de actividades se representa en la Figura 20, donde en el eje de ordenadas se tiene la velocidad específica a 540 K para cada perovskita. Parkash et al. [41], Chakrabarty y Rao [34] y Arakawa et al. [106] encontraron perfiles similares a éste para la oxidación de CO sobre estas mismas perovskitas, si bien estos resultados difieren de los de Futai et al. [32,33] para oxidación de CO y de Arakawa et al. [31] para oxidación de metanol. Analizando en detalle estos resultados se encuentra una estrecha relación entre la actividad catalítica y la simetría de la estructura cristalina, siendo más activas las perovskitas con estructura cúbica (Nd, Pr) y disminuyendo la actividad a medida que la estructura se aleja de la cúbica ideal. Una mayor distorsión, que viene dada por los datos cristalográficos presentados en el apartado II.1, conduce a una menor actividad. Este efecto se puede visualizar de una manera gráfica al comparar las Figuras 20 y 3, teniendo en cuenta que distorsiones de la estructura cúbica (ésta se da en las muestras de PrCoO_3 y NdCoO_3) dan lugar a desdoblamientos de los picos de difracción de rayos X, siendo éstos muy acusados en la muestra de DyCoO_3 .

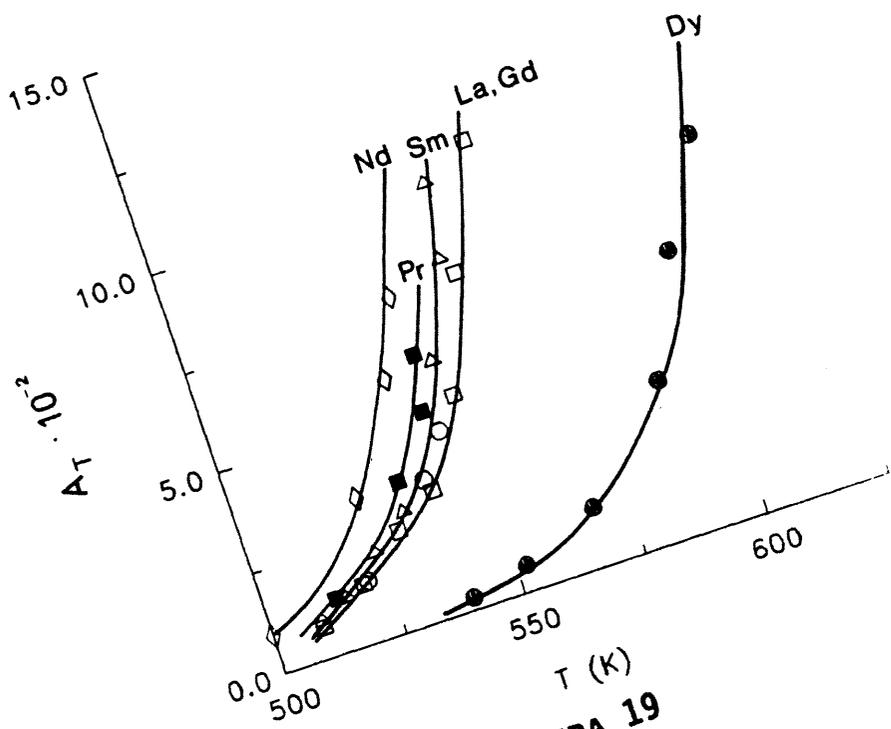


FIGURA 19

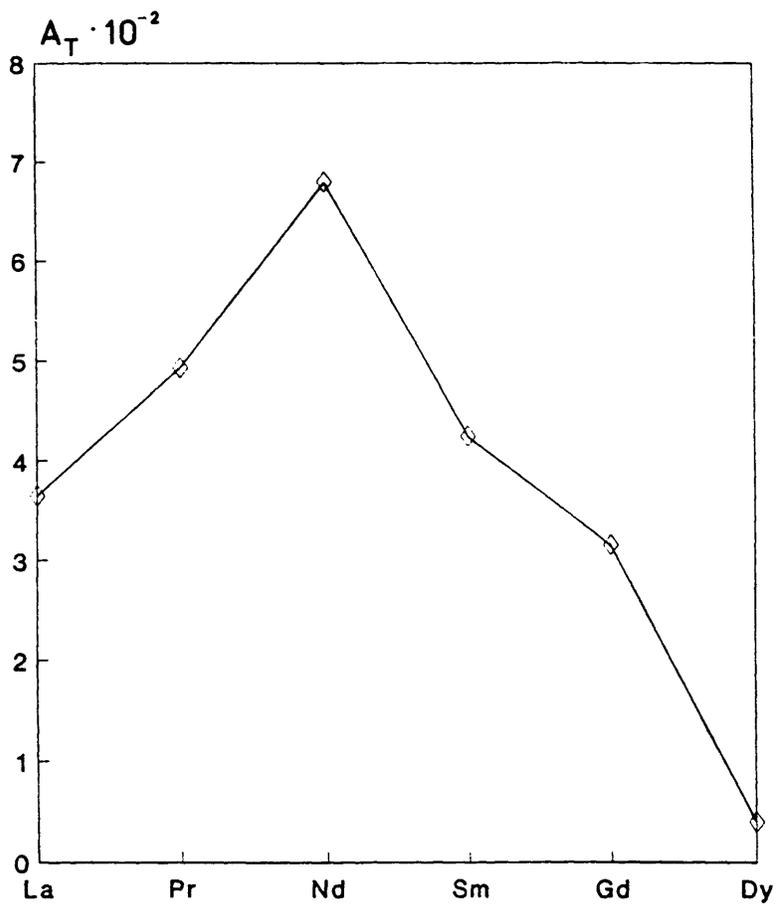


Figura 20

Al aumentar la distorsión de la estructura, el ángulo del enlace Co-O-Co se hace inferior a π radianes. Como consecuencia de ello, el intercambio electrónico entre cationes Cobalto vecinos disminuye igualmente. Viswanathan [15] ha concluido que la distorsión de la estructura dificulta la transformación de spin:



Análogamente, Chakrabarty y Rao [34] relacionaron la actividad en oxidación con la estructura Cúbica de los catalizadores, explicando este fenómeno a través de un doble intercambio Zener entre dos átomos de Cobalto vecinos en estado de oxidación diferente, esto es:



que de la misma manera se ve dificultado cuando la estructura se distorsiona y las cadenas Co-O-Co son menos lineales. En general, en las estructuras Cúbicas se facilita la conducción electrónica a lo largo de dichos enlaces, dando lugar a un estado de oxidación medio del Cobalto que es el apropiado para que se produzca la oxidación total del isobuteno en la superficie del catalizador.

IV.1.b. Especies superficiales en el PrCoO₃.

Se realizó un estudio por espectroscopia infrarroja de muestras sometidas a atmósferas de isobuteno y Oxígeno similares a las que se dan en las medidas de actividad catalítica. El análisis de este tipo de espectros nos permite obtener información sobre las especies que se forman en la superficie del catalizador y que intervienen en la reacción. El estudio se realizó sobre el PrCoO₃, ya que este óxido es el que da lugar a pastillas autosoportadas con mejor transmitancia dentro de la serie LnCoO₃, que son además relativamente consistentes. Esto último es importante ya que, en general, es difícil obtener pastillas de perovskitas LnCoO₃ con buena resistencia mecánica. Por otra parte, este óxido es de los más activos en oxidación total dentro de la serie estudiada.

En la Figura 21 se da el espectro de la perovskita en el intervalo 4000 - 400 cm⁻¹. La transmitancia de la muestra es suficientemente alta como para considerar variaciones en el intervalo 900 - 2000 cm⁻¹. El espectro presentado en la figura corresponde a PrCoO₃ sin ningún tratamiento previo, expuesto al aire durante largo tiempo después de su preparación. Con el fin de limpiar la superficie, se realizaron dos pretratamientos a la pastilla preparada, usando el sistema descrito en III.6. En la Figura 22 se presentan los espectros de la pastilla recién preparada (a), oxidada a 773 K durante 1 hora con 100 Torr de O₂ (b) y, posteriormente, desgasificada en alto vacío (10⁻⁵ Torr) a 773 K durante 15 horas (c). Después de estos tratamientos, permanecen inalteradas bandas a 855, 1095, 1370, 1475 y 1495

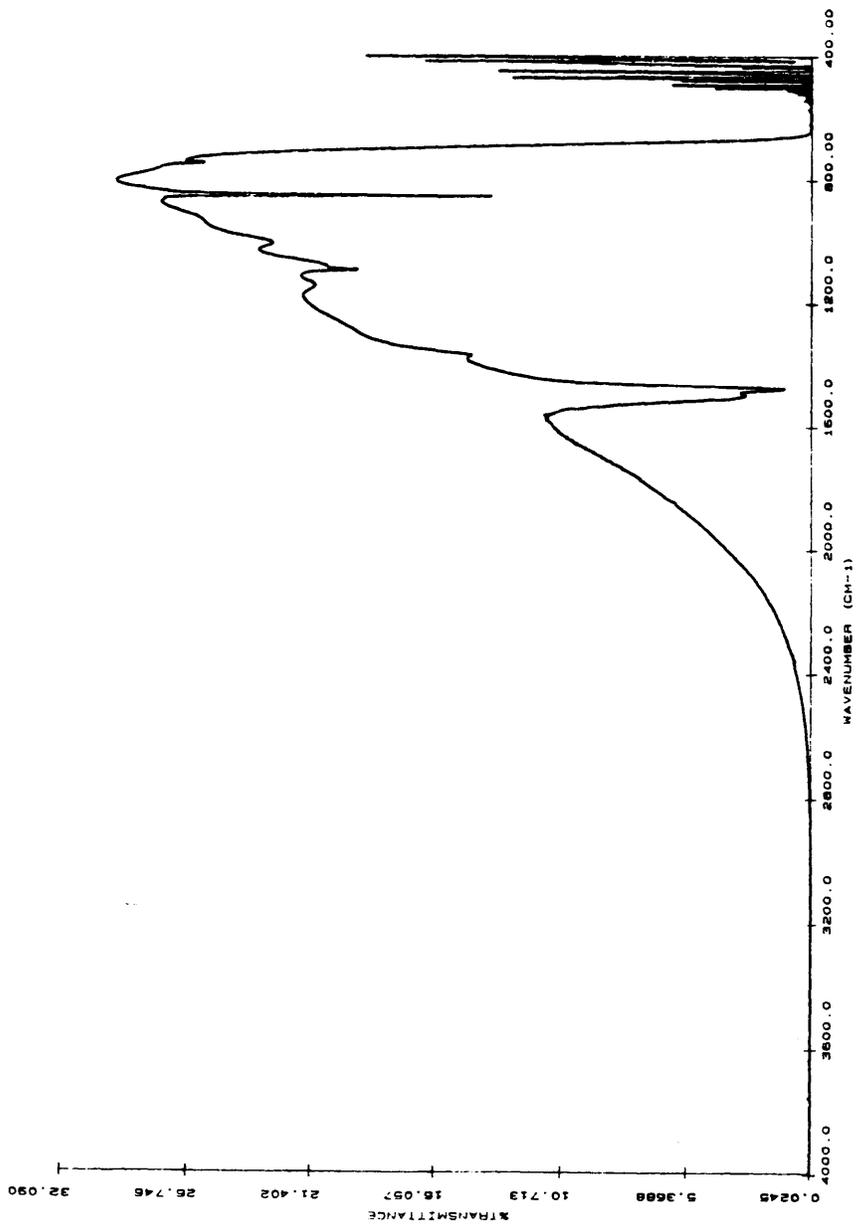


FIGURA 21

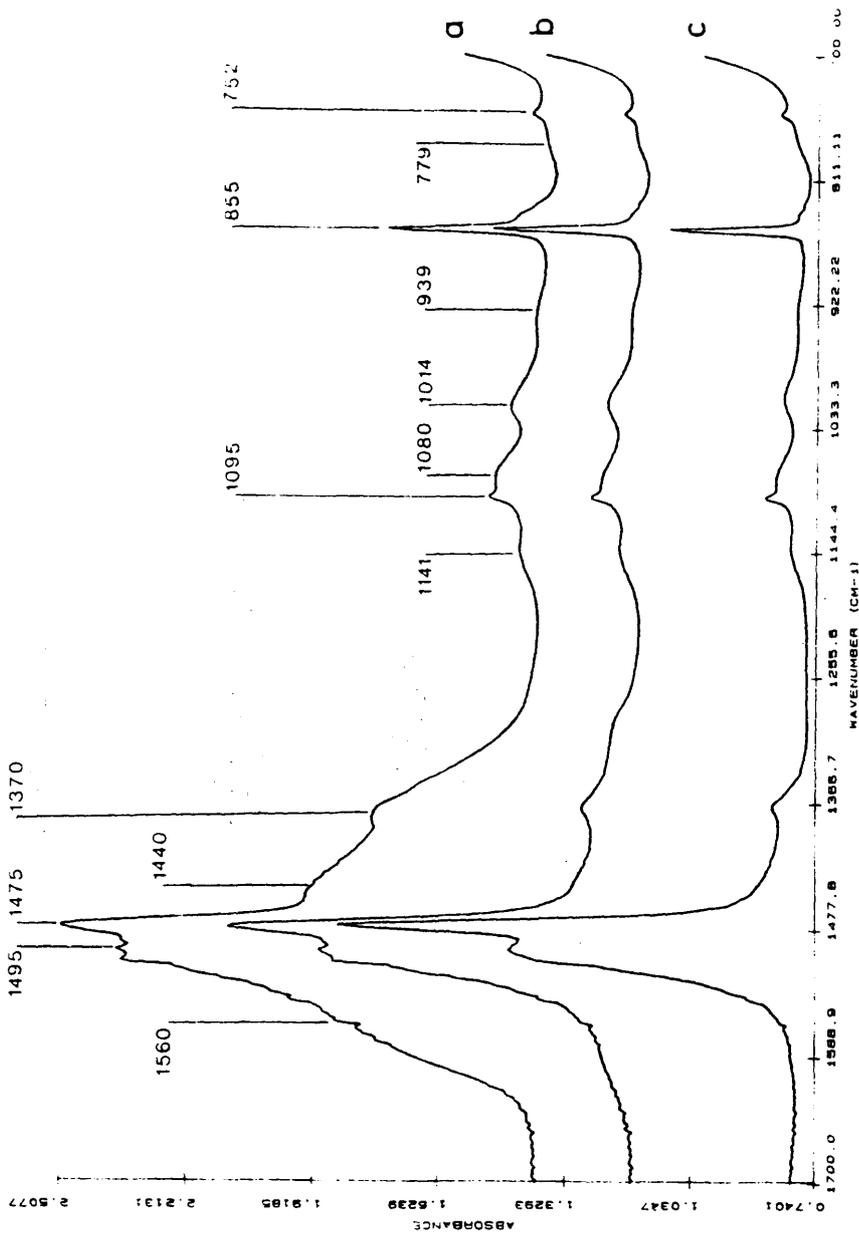
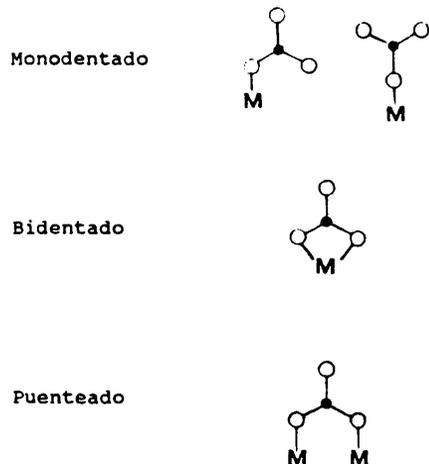


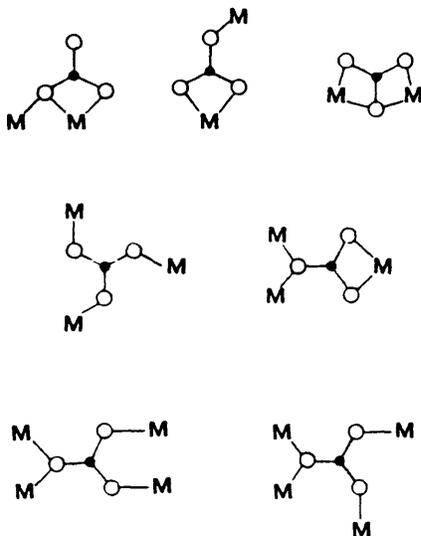
FIGURE 22

cm^{-1} , junto con bandas muy anchas a 1141, 1080, 1014, 939 y 779 cm^{-1} . El primer grupo de bandas se puede asignar a carbonatos formados tanto en la síntesis, realizada en aire a alta temperatura, como en la prolongada exposición a la atmósfera. El ion carbonato libre, debido a su simetría D_{3h} , tiene una vibración activa en Raman a 1063 cm^{-1} (ν_1 (A'_1); tensión CO simétrica); una vibración activa en infrarrojo a 879 cm^{-1} (ν_2 (A'_2); deformación fuera del plano); y dos vibraciones E, a 1415 cm^{-1} (ν_3 ; tensión CO asimétrica) y a 680 cm^{-1} (ν_4 ; deformación en el plano), que son ambas activas en infrarrojo y Raman. Cuando su simetría disminuye debido a que el ion se encuentra coordinado a un metal M, las vibraciones ν_3 y ν_4 se desdoblan, debido a que pierden su degeneración energética, y la vibración ν_1 resulta entonces activa en infrarrojo.

Las posibles coordinaciones de los iones carbonato en la superficie de un óxido pueden representarse por las estructuras siguientes:



El desdoblamiento de la banda ν_3 ($\Delta\nu_3$) es frecuentemente usado para identificar las diferentes especies carbonato [144]. De esta manera, $\Delta\nu_3$ tiene un valor de $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ para los carbonatos monodentados, $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ para los bidentados y $\geq 400 \text{ cm}^{-1}$ para los puenteados. Sin embargo este criterio no debe tomarse de una manera estricta, ya que $\Delta\nu_3$ se ve influenciado por otros factores como el poder polarizante del catión M o el campo debido a moléculas y/o cationes externos a la esfera de coordinación. Por otra parte, el ion carbonato CO_3^{2-} es un ligando muy versátil que puede dar lugar a un gran número de estructuras puenteadas "polidentadas" más complejas, que pueden ser representadas como sigue:



Estos carbonatos polidentados dan lugar a un $\Delta\nu_3$ incluso menor que el correspondiente a los bidentados.

Sobre la base de la argumentación precedente, se puede concluir que un $\Delta\nu_3$ grande ($\geq 300 \text{ cm}^{-1}$) puede ser asignado a carbonatos bidentados o puenteados, pero un $\Delta\nu_3$ bajo no implica inequívocamente la existencia de un carbonato monodentado, especialmente en óxidos de metales de bajo poder polarizante. Consideraciones de estabilidad térmica pueden ayudar en la asignación, ya que un carbonato monodentado es mucho menos estable que los bidentados y puenteados. Los polidentados presentan una mayor resistencia a la descomposición.

Teniendo en cuenta todos estos factores, las bandas que presentan los espectros a 855 y 1095 cm^{-1} pueden ser asignadas a las vibraciones ν_2 y ν_1 respectivamente de las especies carbonato. En la zona de ν_3 , aparecen tres bandas resueltas a 1370 , 1475 y 1495 cm^{-1} (Figura 22.c), aunque en el rango $1370 - 1470 \text{ cm}^{-1}$ posiblemente existan otras bandas cuya resolución no es posible. Rosynek y Magnuson [145] asignaron dos bandas en esta zona, a 1500 y 1390 cm^{-1} , a carbonatos monodentados formados en la adsorción de CO_2 sobre La_2O_3 . Las bandas encontradas en el PrCoO_3 tienen un $\Delta\nu_3$ del mismo orden de magnitud, pero no es muy probable que sean debidas a carbonatos monodentados, dada la alta estabilidad térmica que presentan (permanecen sin alterarse después de dos tratamientos a 773 K , uno de oxidación y otro de desgasificación). Parece más lógico que sean debidas a carbonatos polidentados, ya que estos presentan una estabilidad mucho mayor. Por otra parte, y por similitud con los resultados de Rosynek y Magnuson para el óxido de Lantano, los carbonatos polidentados responsables de estas bandas deben estar coordinados con cationes Praseodimio. Un examen en detalle de

los espectros de la Figura 22 revela que, junto a las bandas ya comentadas, aparecen otras muy amplias centradas alrededor de 1560 y 1440 cm^{-1} , que se eliminan con los tratamientos térmicos descritos, por lo que en este caso debe tratarse de carbonatos de menor estabilidad. Goodsel [146] encontró bandas a 1545 y 1324 cm^{-1} después de la adsorción de CO_2 y CO sobre Co_3O_4 , que asignó a carbonatos bidentados, y a 1440 y 1408 cm^{-1} que asignó a carbonatos monodentados. De manera similar, la banda a 1560 cm^{-1} puede ser debida a un carbonato bicoordinado a un catión Cobalto y la de 1440 cm^{-1} a un carbonato monocoordinado al catión Cobalto. En ambos casos no se observa la banda correspondiente a menor número de ondas, producida por el desdoblamiento $\Delta\nu_3$, debido, sin lugar a dudas, a su menor intensidad. Estos carbonatos asociados al Cobalto presentan una menor estabilidad y es posible descomponerlos mediante los tratamientos térmicos empleados en este estudio. Las bandas a 1141, 1080, 1014, 939 y 779 cm^{-1} son asignadas a vibraciones metal-oxígeno características de la red por las razones que se comentarán más adelante. Por último, la banda a 752 cm^{-1} podría tratarse de una de las precedentes del desdoblamiento de la ν_4 de las especies carbonato.

En la Figura 23 se dan los espectros de la muestra de PrCoO_3 tratada bajo una atmósfera equimolar de 200 Torr de isobuteno y O_2 en la zona 1200 - 1700 cm^{-1} . El espectro 23.a corresponde a la muestra sometida al pretratamiento descrito anteriormente (oxidación en O_2 y desgasificación a 773 K). Los siguientes corresponden al tratamiento con la mezcla isobuteno y O_2 a temperatura ambiente (b) 373 K (c) y 473 K (d). En el

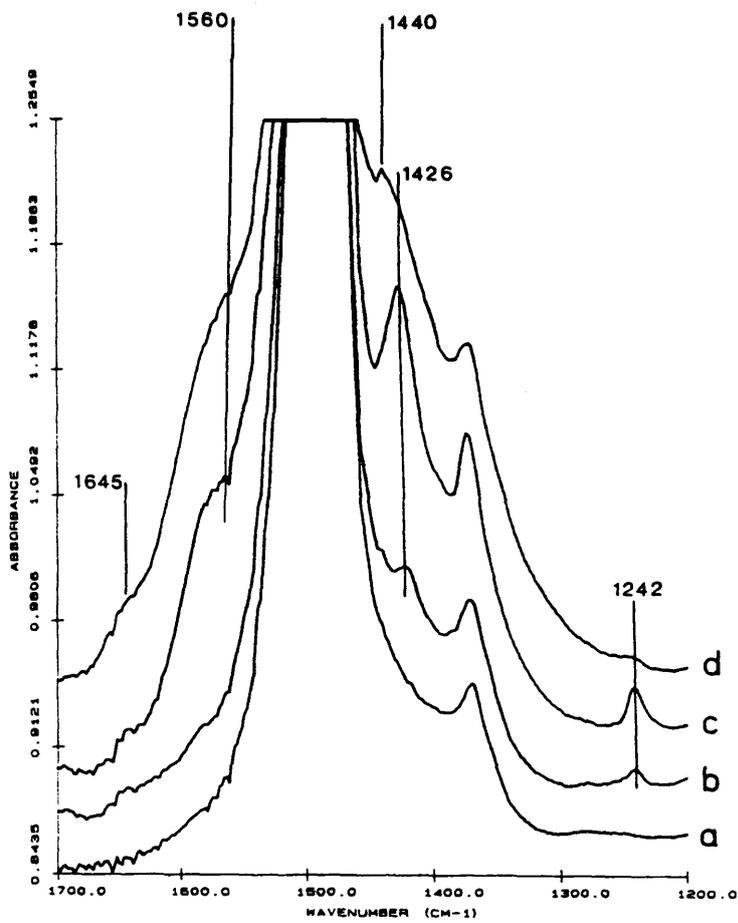


FIGURA 23

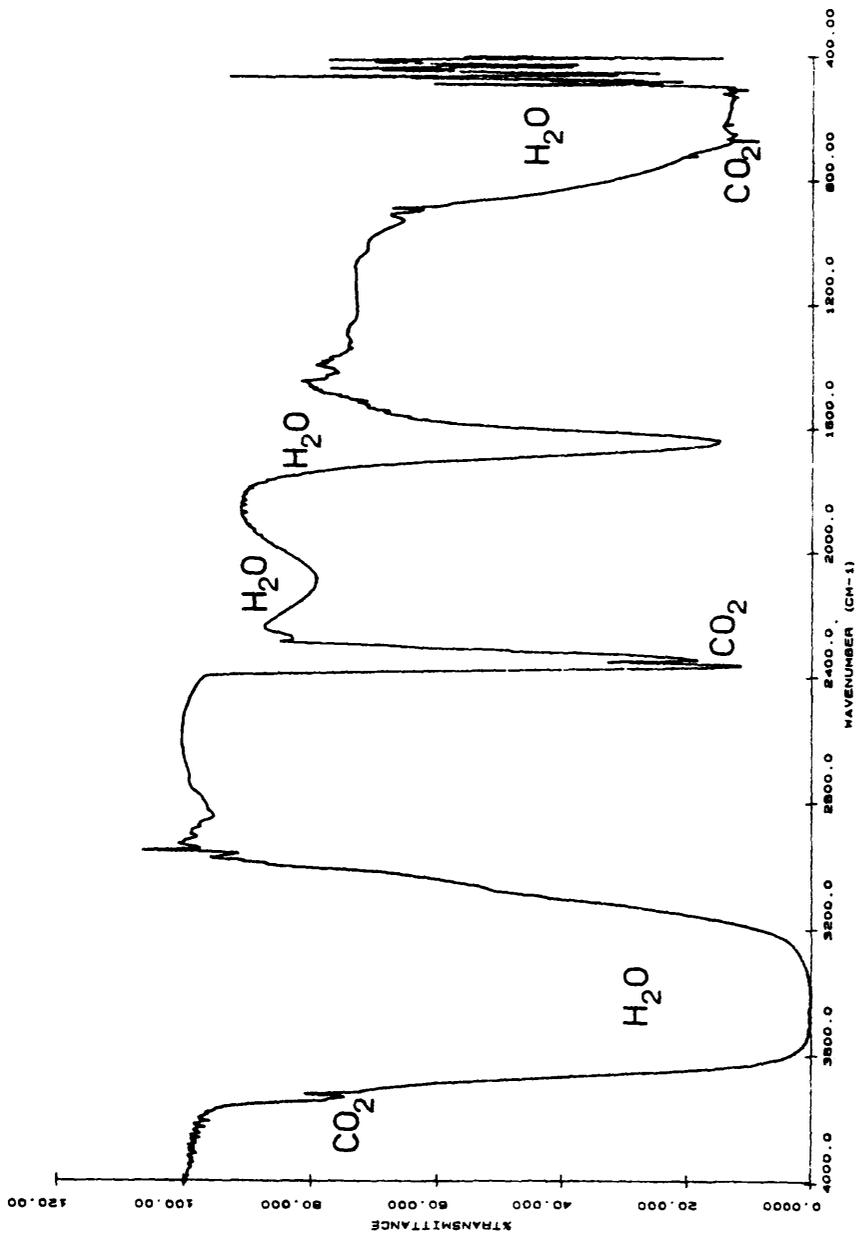


FIGURA 24

último de los espectros, a 473 K, se observa que las bandas a 1440 y 1560 cm^{-1} , asignadas anteriormente a carbonatos monodentados y bidentados coordinados con Cobalto, vuelven a aparecer. A esta temperatura se inicia aproximadamente la reacción heterogénea (Figura 15), por lo que parece que la formación de estos carbonatos en la superficie del catalizador constituye uno de los pasos del mecanismo de reacción. Estos carbonatos se descomponen posteriormente dando lugar a la formación de CO_2 . Junto con estas bandas, aparece otra situada en 1645 cm^{-1} debida a la vibración de deformación H-O-H del agua molecular formada en la superficie durante la combustión del hidrocarburo. Al poner en contacto el óxido con la mezcla reactante a temperatura ambiente, aparecen dos bandas a 1242 y 1426 cm^{-1} , que alcanzan un máximo de intensidad a 373 K, para después desaparecer prácticamente al alcanzar los 473 K. La especie responsable de estas bandas debe ser, por ello, un intermedio que se forma en la superficie como paso previo a la formación de carbonatos. En procesos de oxidación total sobre óxidos metálicos de Cobre, Cromo, Cobalto y Molibdeno [146-148] se detectaron, además de carbonatos de diferente tipo, especies carboxilato y formiato. Sin embargo, y a partir de los espectros obtenidos, debe descartarse la presencia de estos compuestos en la superficie del PrCoO_3 , pues no aparecen sus bandas características. Aunque la dispersión de los datos espectroscópicos es muy grande y no hay criterios claros para realizar las asignaciones, se puede decir, en general, que ambas especies presentan dos bandas características: las del formiato situadas en los intervalos 1650 - 1570 y 1380 - 1355 cm^{-1} , y las del carboxilato en 1580 - 1545 y 1380 - 1335 cm^{-1} [144]. En

ninguno de los dos casos coinciden con las mostradas en el espectro 23.c. En cambio, si es posible, teniendo en cuenta la alta basicidad de los óxidos lantánidos, que sean debidas a un bicarbonato asociado con el Praseodimio. La especie bicarbonato presenta bandas características a 1670 - 1590, 1445 - 1420 y 1235 - 1220 cm^{-1} . Suponiendo que la primera de ellas solapa con la correspondiente al carbonato bidentado sobre el Cobalto a 1565 cm^{-1} , las presentes a 1426 y 1240 cm^{-1} pueden ser asignadas a este tipo de bicarbonato.

Considerando esta interpretación, la oxidación de isobuteno sobre PrCoO_3 pasaría por la formación de bicarbonatos asociados al Praseodimio, la posterior formación de carbonatos coordinados al Cobalto y la final descomposición de éstos. No es posible obtener espectros por encima de 473 K, ya que a temperaturas superiores a ésta la pastilla se rompe. Sin embargo, el espectro de la fase gaseosa (excluyendo las bandas debidas al isobuteno) obtenido después de someter la mezcla reactante a 523 K (Figura 24) muestra cómo se forma CO_2 y H_2O como paso final de la oxidación total.

En la Figura 25 se dan espectros similares a los de la Figura 23, pero en este caso la muestra oxidada y desgasificada (a) se trató a continuación con 100 Torr de isobuteno a 573 K (b) y posteriormente con la mezcla reactante isobuteno y oxígeno a temperatura ambiente (c), 373 K (d) y 473 K (e). El comportamiento es muy similar al del caso anterior, apareciendo las mismas bandas ya descritas, aunque con menor intensidad, y siguiendo la misma evolución. Únicamente no se detecta la banda

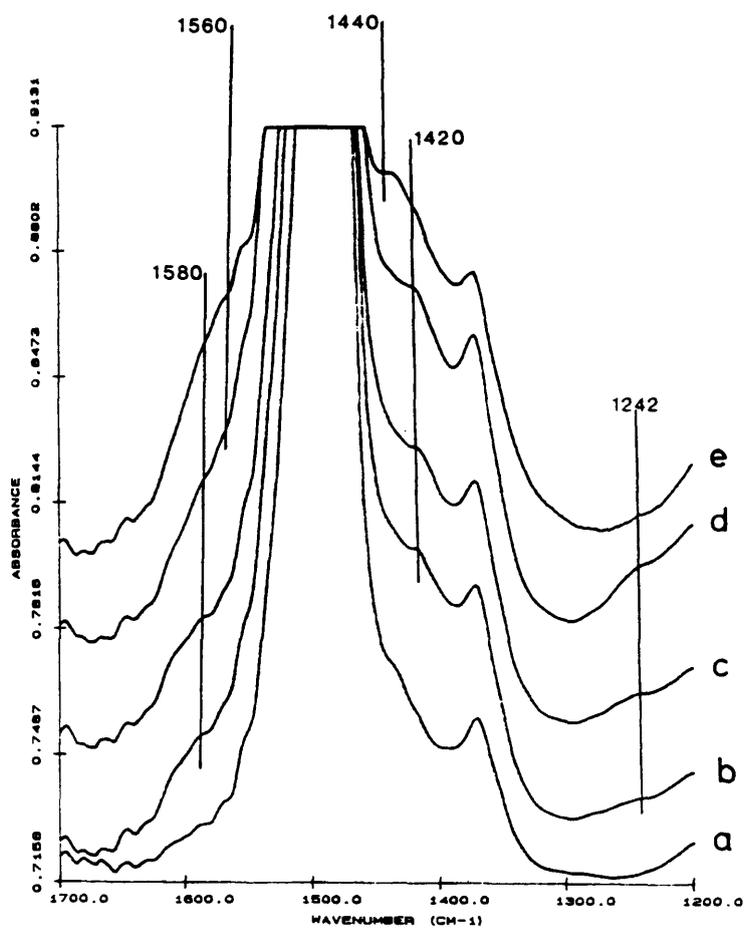


FIGURA 25

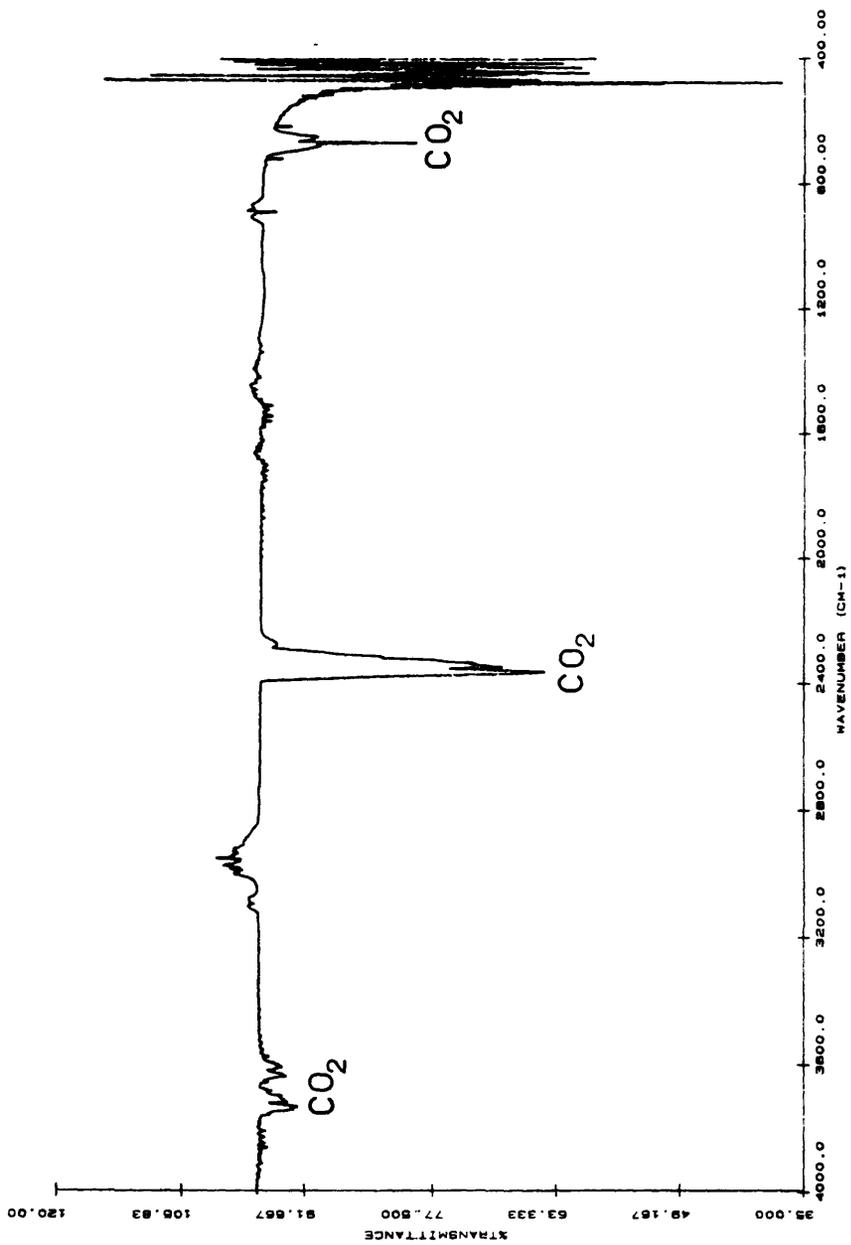


FIGURA 26

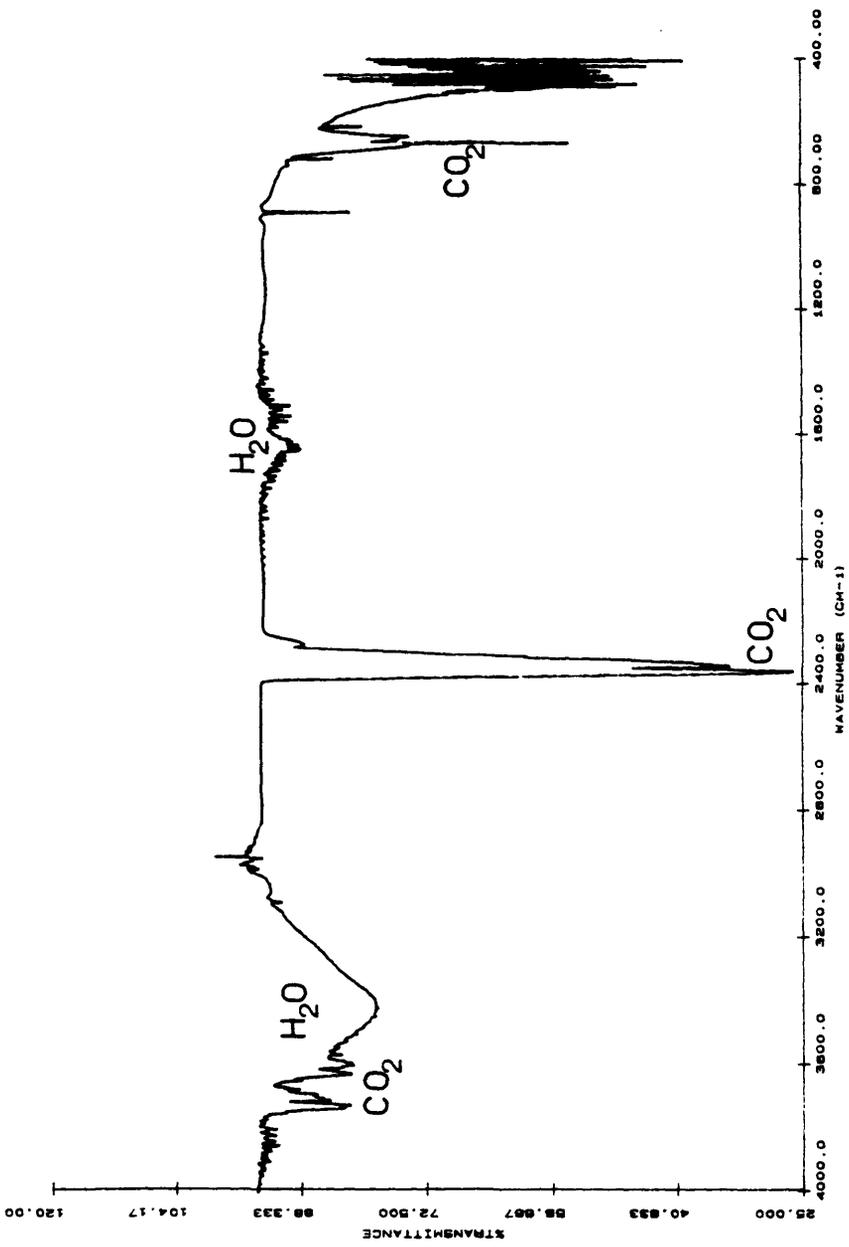


FIGURA 27

a 1645 cm^{-1} correspondiente al agua adsorbida. El tratamiento con isobuteno a 573 K en ausencia de Oxígeno da lugar a la aparición de las bandas asignadas anteriormente a bicarbonatos (1425 cm^{-1} y, débilmente, 1240 cm^{-1}) y una banda a 1580 cm^{-1} , que se mantiene al elevar la temperatura, y que puede atribuirse a un carbonato bidentado o puenteado (banda ν_3 a mayor número de ondas). Podría tratarse también de un formiato o un carboxilato, pero la desactivación que se produce en el catalizador, como se verá a continuación, descarta esta posibilidad. Las especies activas superficiales se forman, de esta manera, en ausencia de oxígeno gaseoso, lo que implica la participación, al menos de forma parcial, del oxígeno de red. Sin embargo, el pretratamiento con isobuteno a 573 K desactiva de alguna manera la superficie, como podemos comprobar en las Figuras 26 y 27. En ellas se dan los espectros de la fase gaseosa después de someter la muestra a 523 y 573 K respectivamente. En la primera se observa cómo únicamente se produce la aparición de CO_2 , debido a la descomposición de los carbonatos formados en la superficie, y es necesario subir hasta 573 K para detectar H_2O , y en mucha menor concentración que en la Figura 24, correspondiente a la muestra sin pretratamiento de isobuteno.

Se realizó un estudio similar pero con pretratamiento en 100 Torr de O_2 a 573 K en lugar de isobuteno, y los resultados se presentan en la Figura 28, correspondiendo los espectros señalados a la muestra oxidada y desgasificada (a), pretratada con O_2 a 573 K (b) y en contacto con la mezcla reactante isobuteno y Oxígeno a temperatura ambiente (c), 373 K (d) y 473 K (e). En este caso no existen apenas diferencias con los

espectros presentados en la Figura 23, por lo que el Oxígeno preadsorbido por esta vía parece no influir en la reacción catalítica.

Por último, se ha realizado el tratamiento de las muestras en 100 Torr de isobuteno a diferentes temperaturas. En la Figura 29 se dan los espectros correspondientes al intervalo $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, y en la Figura 30 al $700 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. En ambas figuras se dan los espectros de la muestra oxidada y desgasificada (a) y tratada en isobuteno a 373 K (b), 573 K (c), 623 K (d), 673 K (e) y 773 K (f). Como ya se ha comentado anteriormente, el tratamiento con isobuteno hasta 573 K da lugar a bandas correspondientes a bicarbonato (1426 y 1242 cm^{-1}) y carbonato (en la zona $1560 - 1590 \text{ cm}^{-1}$). A partir de esta temperatura, aumenta la intensidad en esta última zona y en el intervalo $1410 - 1440 \text{ cm}^{-1}$, desapareciendo la banda a 1242 cm^{-1} . De esto, se puede concluir que los bicarbonatos desaparecen dando lugar a carbonatos de diferentes tipos. Por otra parte, en la Figura 30 se observa como las bandas a 1141, 1080, 1014, 939 y 779 cm^{-1} empiezan a disminuir en intensidad a partir de 623 K, desapareciendo totalmente a 773 K. El espectro 30.f coincide con el correspondiente a una muestra de PrCoO_3 tratada en flujo de H_2 a 623 K, condiciones en las que el Cobalto se reduce cuantitativamente a Co^{2+} (Figura 31, apartado IV.2.a). Cuando la muestra de PrCoO_3 tratada en isobuteno a 773 K se reoxida en 100 Torr de O_2 a 773 K, se recupera el espectro 30.a, apareciendo nuevamente estas bandas. Por ello, y como ya se indicó anteriormente, este conjunto de bandas se asigna a vibraciones características de la red del óxido.

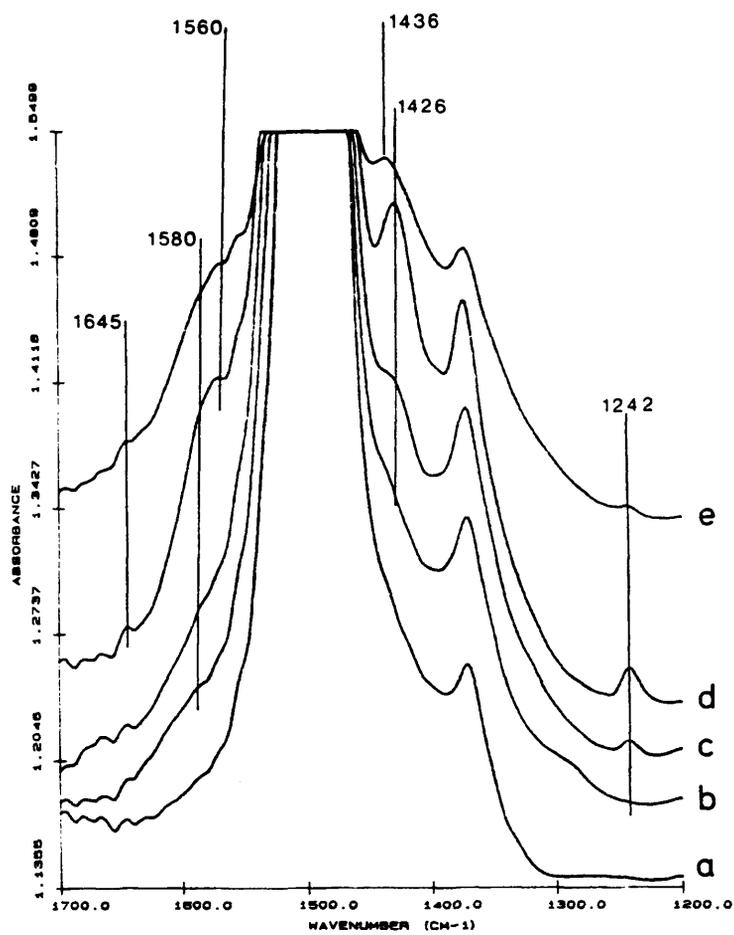


FIGURA 28

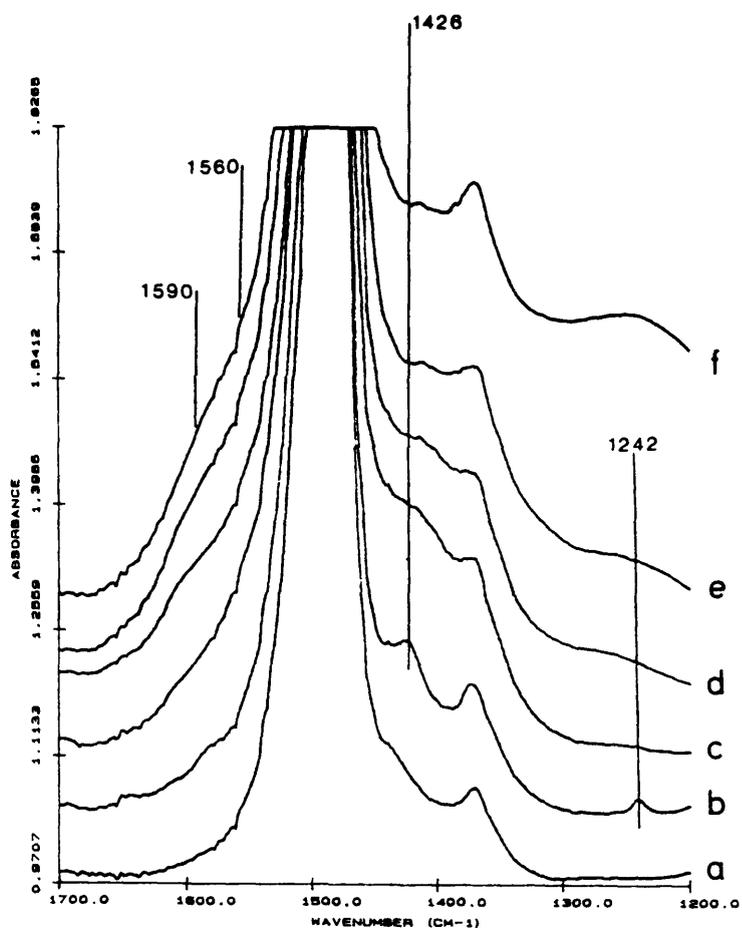


FIGURA 29

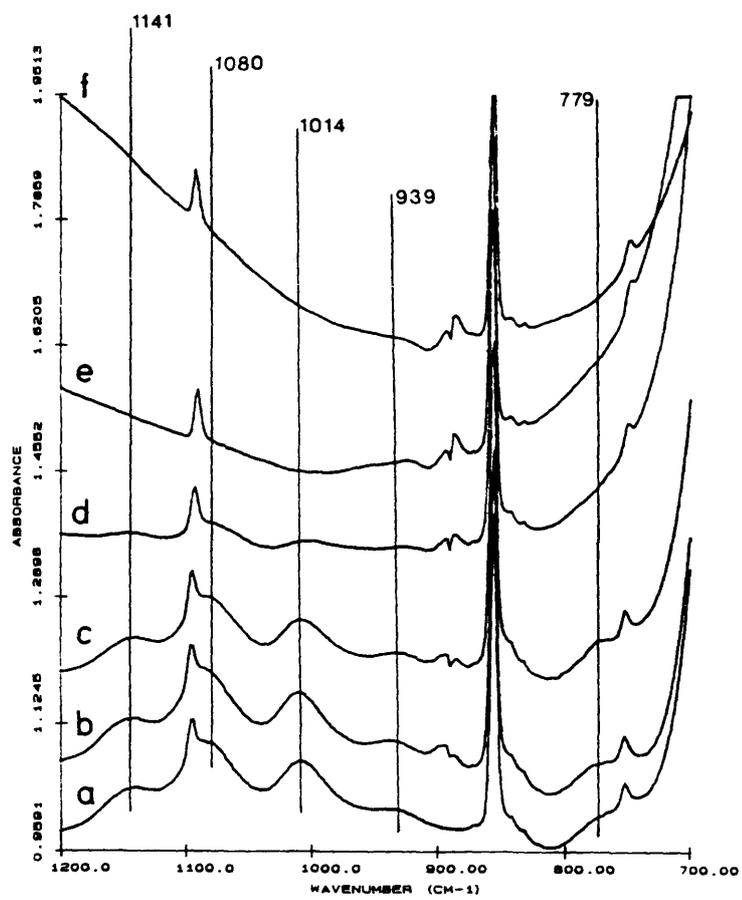


FIGURA 30

IV.2. REDUCCION EN ATMOSFERA DE HIDROGENO.

IV.2.a. Reducción Térmica Programada.

Los experimentos microgravimétricos de Reducción Térmica Programada se realizaron con el equipo y metodología que se describe en el apartado III.3. Se obtienen de esta forma representaciones de la variación de peso del óxido frente a la temperatura. Por simplicidad, se han utilizado en el eje de ordenadas unidades de e⁻ por molécula, que equivalen a los electrones que toma cada peso-fórmula de perovskita LnCoO₃. La conversión de unidades de pérdida de peso del óxido a e⁻ por molécula es sencilla si se supone que, en el intervalo de temperaturas utilizado, el proceso global se puede escribir como:



en el que se generan 1.5 moles de vapor de agua durante la reducción en atmósfera de Hidrógeno, y que corresponden a una pérdida de 1.5 átomos-gramo de oxígeno por cada mol de óxido mixto. Esta suposición se basa en que los óxidos de los elementos lantánidos no se reducen hasta temperaturas muy superiores a las utilizadas, por lo que únicamente se reducen los iones Cobalto de la red. El cambio del estado de oxidación $\text{Co}^{3+} \longrightarrow \text{Co}^0$, reducción a 3 e⁻ por molécula, corresponde a la pérdida de [1.5 O²⁻] expresado en gramos por mol de perovskita. A partir de la estequiometría de la reacción, se puede calcular el grado de reducción en e⁻ por molécula que corresponden a una

determinada pérdida de peso. En la Figura 31 se representa el grado de reducción frente a la temperatura para las diferentes perovskitas LnCoO_3 . En todos los casos aparecen dos etapas de reducción claramente diferenciadas, que corresponden a dos diferentes grados de reducción alcanzados, $\text{Co}^{3+} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$ el primero y $\text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^0$ el segundo. Para la primera etapa de reducción, el comportamiento es similar en las diferentes perovskitas, excepto en las de Gd y Dy que presentan una reducibilidad menor. Por otra parte, como ya se indicó en el apartado IV.1.a, el GdCoO_3 y especialmente el DyCoO_3 son los catalizadores con menor actividad. No obstante, la variación en la magnitud de ambas propiedades no se da de la misma manera, de forma que la correlación directa entre ambas no resulta posible. A pesar de ello, el Oxígeno de la red parece tener cierta influencia en el fenómeno catalítico, como ya sugirieron Arakawa et al. [106] para explicar la oxidación de CO sobre estas mismas perovskitas. De una manera similar, existe una correlación entre la actividad para la oxidación de isobuteno y la movilidad del Oxígeno de la red en perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$. Patil et al. [65] encontraron que la movilidad del Oxígeno en estos sólidos sigue el orden $\text{Nd} > \text{La} \approx \text{Sm} > \text{Dy}$. Todos estos datos parecen indicar que el Oxígeno de red interviene de alguna manera en la reacción, aunque no de forma decisiva.

En la segunda etapa de reducción, las diferencias globales son menos acusadas. Futai et al. [32,33] encontraron una variación en la temperatura a la que se produce este tránsito que relacionan con la energía del enlace metal oxígeno $\Delta(\text{Co-O}) + \Delta(\text{Ln-O})$ calculado por la ecuación (1) (apartado II.2).

Los datos que se presentan en esta Memoria se correlacionan con este parámetro sólo de una manera muy aproximada. Así, el LaCoO_3 es el que presenta mayor dificultad para la reducción en este rango de temperaturas y también el de mayor energía de ligadura del Oxígeno de red, pero los óxidos restantes no se ajustan de una manera exacta a este comportamiento. En los datos de actividad catalítica, que se dan en la apartado IV.1.a, no se observa un paralelismo con estos valores de energía. Es poco probable que exista una relación entre la actividad en oxidación total y la reducibilidad del sólido medida a este grado de reducción ($\text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^0$). Es más lógico pensar, como ya se ha comentado, que tenga cierta relación con el primer paso de reducción ($\text{Co}^{3+} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$), ya que la movilidad del Oxígeno de red dependerá de procesos de oxidación-reducción en los que esté involucrada esta variación en el estado de oxidación del Cobalto.

A partir de las curvas TPR se puede medir la estequiometría del Oxígeno del óxido teniendo en cuenta el grado de reducción final alcanzado. Los valores obtenidos son:



y son representados en la Figura 32, en la que, suponiendo una estequiometría $\text{LnCoO}_{3-\beta}$, se da el valor de β para cada perovskita. En general se observa un aumento de β al desplazarnos en la serie del La al Dy, sin que en el LaCoO_3 se haya encontrado la no-estequiometría reductiva que presentan el resto de las muestras.

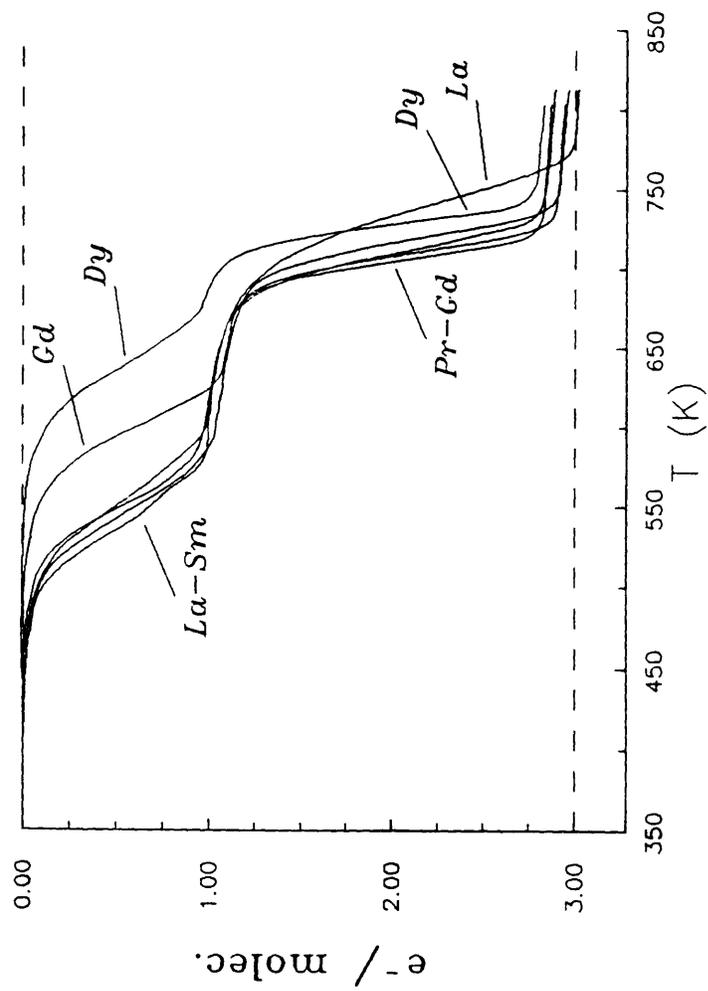


FIGURA 31

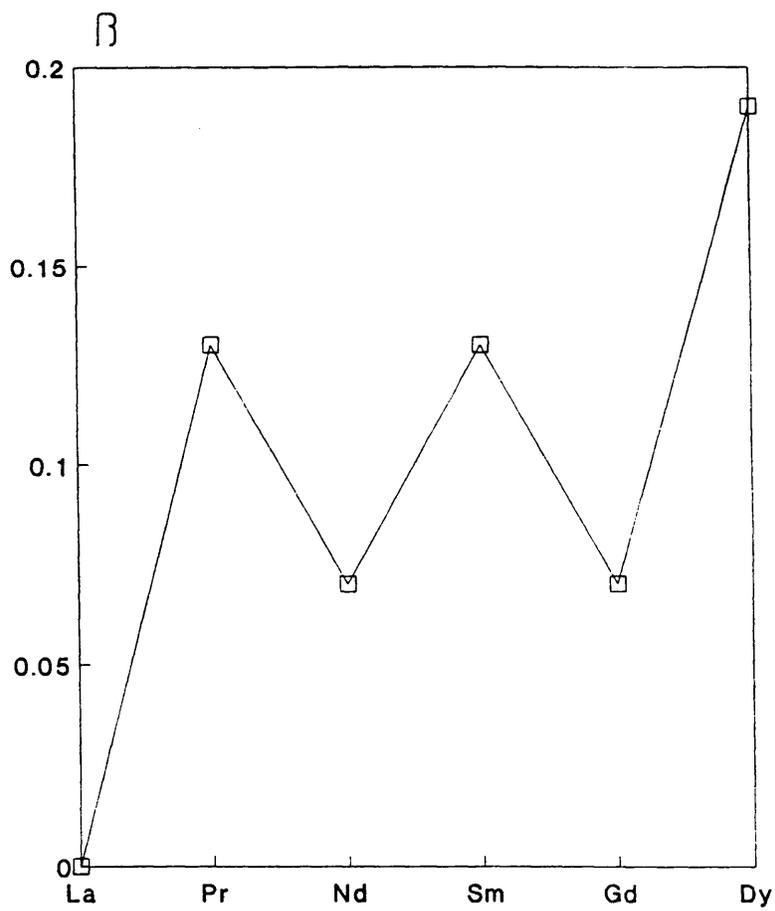


Figura 32

IV.2.b. Cinéticas de reducción del PrCoO_3 y NdCoO_3 .

Se han realizado estudios isotérmicos de reducción en intervalos de temperatura que coinciden con las dos etapas que aparecen claramente diferenciadas en las curvas de TPR. Es posible, de esta manera, analizar la cinética y el mecanismo de la reducción en estos dos procesos.

En la reducción de un óxido metálico se han establecido dos modelos cinéticos [149-151]: el de nucleación y el de esfera que se contrae. En ambos se considera una partícula de óxido de forma esférica que se reduce a metal en un flujo de Hidrógeno. A una temperatura dada, el grado de reducción α (que es el tanto por uno de avance de la reducción desde un estado inicial a un estado final) es una función del tiempo.

En el modelo de nucleación (Figura 33.a), existe un tiempo de inducción, t_1 , hasta que se forman núcleos de la fase nueva suficientemente grandes como para que tengan una estabilidad termodinámica y puedan comenzar a crecer. A partir de ese momento, la superficie de la interfase entre el metal y el óxido aumenta constantemente, debido al crecimiento de los núcleos y a la aparición de otros nuevos, pasando la velocidad de reacción, $d\alpha/dt$, por un máximo. A un determinado grado de reducción, los núcleos entran en contacto entre si, cubriendo toda la parte exterior del grano, de manera que la interfase va disminuyendo, y, con ella, la velocidad de reacción. Este proceso continúa hasta que la reducción se completa llegando al centro del grano. En la Figura 33.a se da la relación entre α y

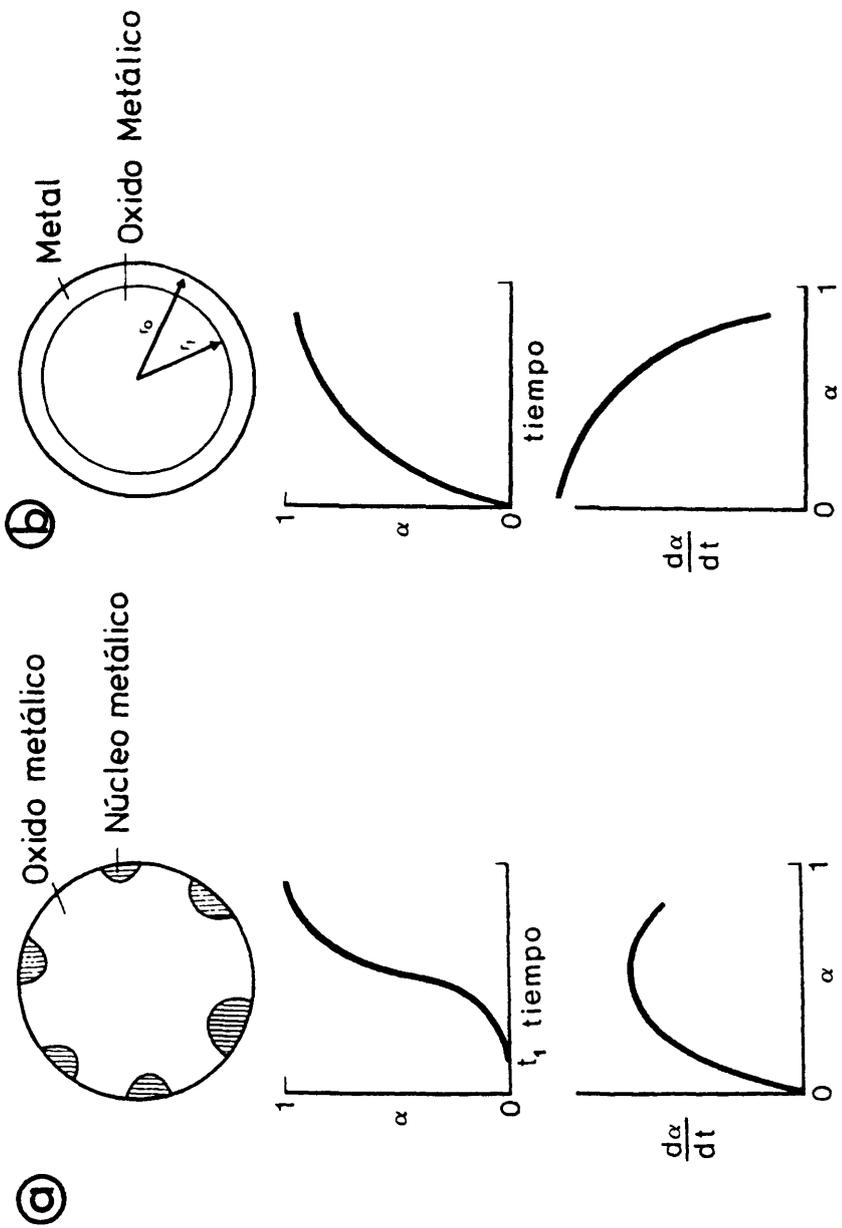


FIGURA 33

t y su derivada en un proceso que sigue este modelo.

En el modelo de la esfera que se contrae, se parte de una nucleación muy rápida que da lugar a que el grano de óxido se recubra con una fina capa del producto en los primeros instantes de la reacción. A partir de este momento la interfase disminuye constantemente a medida que la reacción avanza hacia el interior del grano de óxido (Figura 33.b). Esto da lugar a que el máximo de velocidad se dé al principio de la reacción y disminuya constantemente hasta completarse.

Ambos modelos representan situaciones muy idealizadas del proceso en los que la velocidad está controlada por la reacción en la interfase. La distinción entre ambos procesos es, de esta manera, algo artificial, ya que el modelo de la esfera que se contrae se inicia con una nucleación muy rápida, y el de nucleación finaliza esencialmente con una esfera que se contrae.

Para realizar los experimentos isotérmicos de reducción en el equipo microgravimétrico, se siguió el procedimiento experimental descrito en el apartado III.3. Se estudiaron las cinéticas de reducción del PrCoO_3 y del NdCoO_3 , que son las perovskitas de actividad catalítica máxima.

PrCoO_3

Las cinéticas isotérmicas de reducción se llevaron a cabo en los intervalos de temperatura de 563 a 623 K y de 716 a 784 K, que corresponden a los rangos donde ocurren el primero y

segundo paso de reducción, respectivamente. La representación del grado de reducción, expresado en α por molécula, frente al tiempo correspondiente al primer paso se da en la Figura 34. Se observa como la velocidad de reducción disminuye continuamente con el tiempo, indicando que el proceso de reducción se puede representar por el modelo de la esfera que se contrae. Este modelo es descrito matemáticamente por la ley de Mampel [151]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = Kt + b$$

donde K y b son constantes dependientes de la temperatura, siendo α el tanto por uno (10^{-2} %) de reducción en este primer paso. Esta ecuación es válida, al aplicarla a nuestro modelo, en un rango intermedio de valores de α . Es posible obtener una ecuación similar a la dada suponiendo que la etapa controlante de la velocidad es la reacción química en la interfase PrCoO_3 - fase reducida, y no la difusión de Hidrógeno de la fase gaseosa hasta dicha interfase [149]. En la Figura 35 se da la representación lineal de esta ecuación para $n=3$, $[(1 - \alpha)^{1/3}]$ frente a t. Los resultados experimentales se ajustan adecuadamente en el rango de α de 0.35 hasta 0.5 (a la temperatura más baja, 563 K) ó 1.0 (a la temperatura más alta, 623 K). El valor de $n=3$ indica un crecimiento tridimensional de la interfase hacia el interior del grano. Los ajustes a esta ecuación con $n=2$ (crecimiento bidimensional) son también lineales, pero el intervalo de valores de α en que son posibles tales ajustes es más estrecho.

Es posible calcular la energía de activación del proceso

E_a usando la ecuación de Arrhenius. Si denominamos $t_{0.5}$ al tiempo en que la reducción completa los 0.5 e⁻ por molécula, esto es, cuando $\alpha=0.5$, tenemos entonces, sustituyendo en la ecuación de Mampel:

$$1 - (0.5)^{1/3} = K \cdot t_{0.5} + b$$

$$\ln [1 - (0.5)^{1/3} - b] = \ln K + \ln t_{0.5}$$

$$\ln K = \ln (1/t_{0.5}) + \ln [1 - (0.5)^{1/3} - b]$$

Suponiendo que b no varía sustancialmente con la temperatura, el último término es constante en cada curva cinética, con lo que

$$\ln K = \ln (1/t_{0.5}) + C$$

Usando ahora la ecuación de Arrhenius, que nos da la variación de la constante cinética con la temperatura

$$K = A \cdot \exp [-E_a/(RT)]$$

$$\ln K = \ln A - E_a/(RT)$$

sustituyendo el valor obtenido anteriormente de $\ln K$, tendremos

$$\ln (1/t_{0.5}) + C = \ln A - E_a/(RT)$$

con lo que (englobando $\ln A - C = C'$)

$$\ln (1/t_{0.5}) = -(E_a/R) \cdot (1/T) + C'$$

De esta manera, obtenemos E_a a partir de la pendiente de

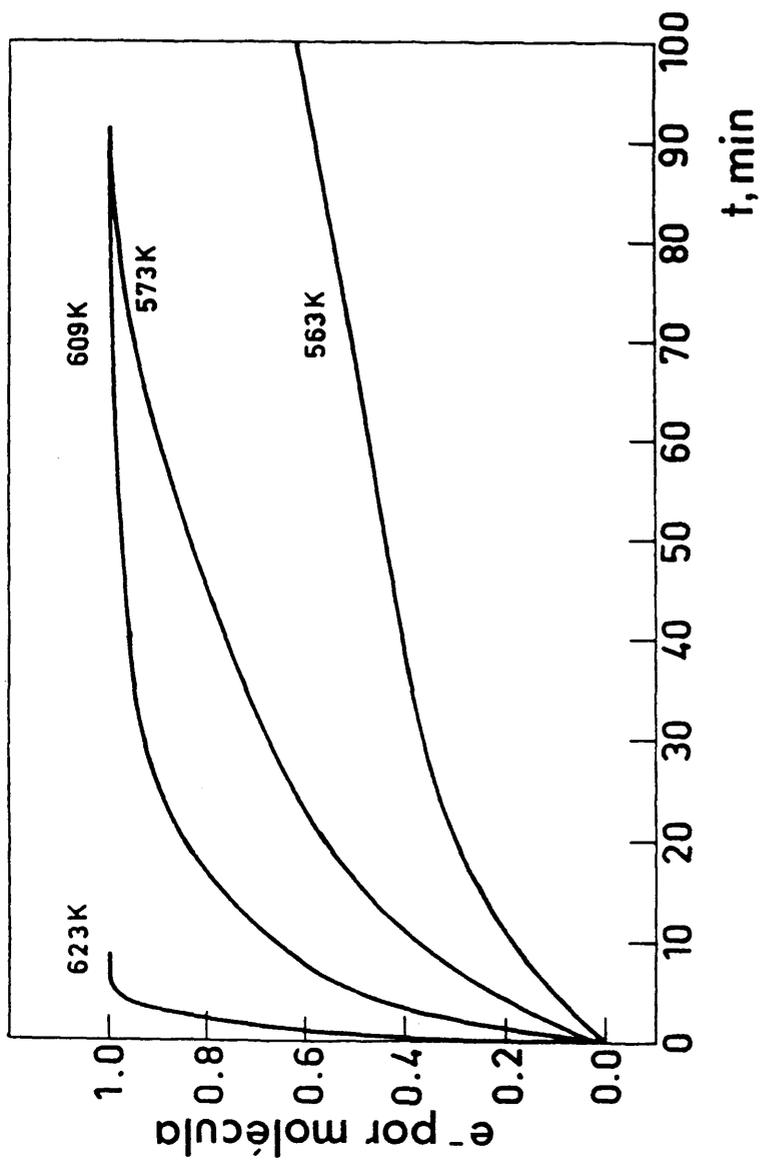


FIGURA 34

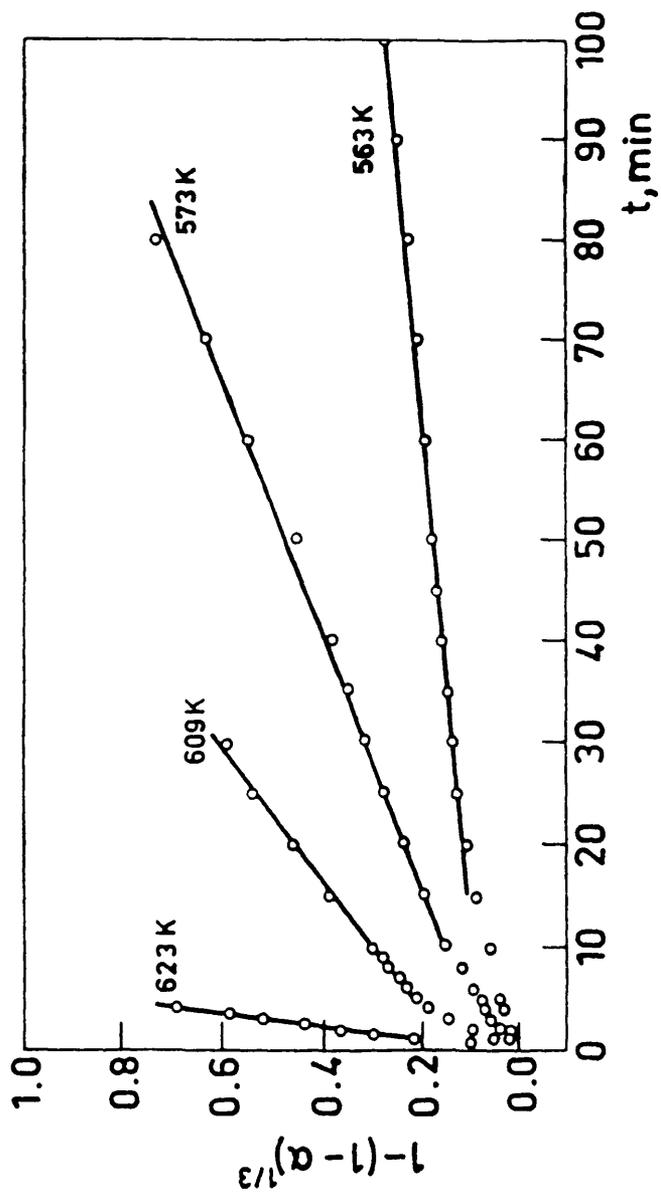


FIGURA 35

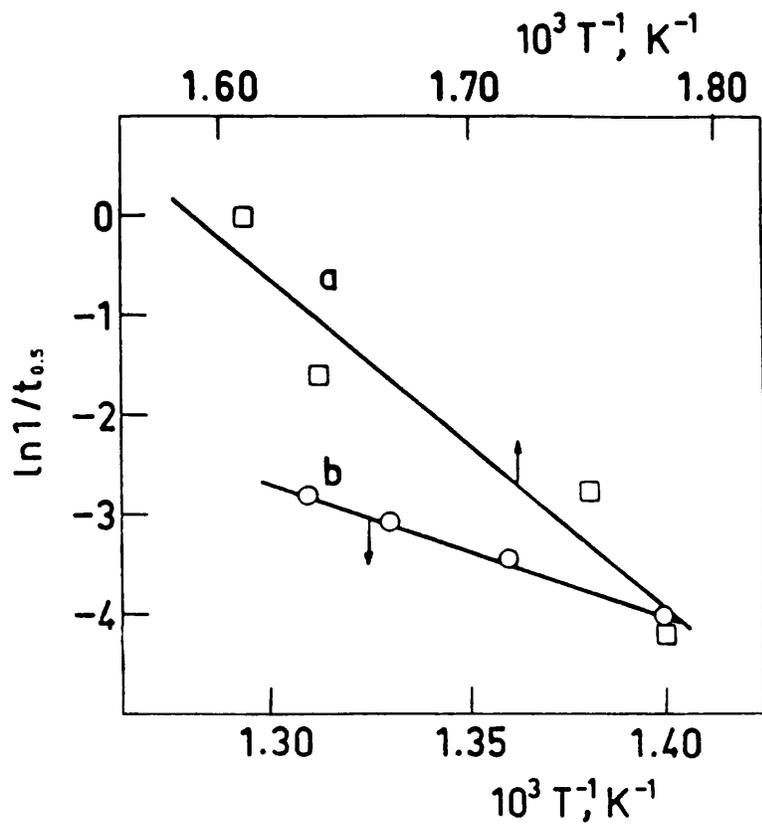


FIGURA 36

la representación de $\ln (1/t_{0.5})$ frente a $1/T$ (Figura 36.a), pudiendo medir $t_{0.5}$ directamente en las curvas cinéticas (Figura 34). El valor encontrado para E_a es de $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las curvas cinéticas del segundo paso de reducción (desde 1 a 3 e⁻ por molécula) se dan en la Figura 37. Son de forma sigmoideal, lo que indica que la reducción sigue un mecanismo de nucleación. Los datos cinéticos correspondientes a este modelo de reducción pueden ajustarse a la ecuación de Avrami-Erofeev:

$$1 - \alpha = \exp (-K \cdot t^n)$$

donde α vuelve a ser el tanto por uno y K la constante cinética. Esta ecuación es aplicable en el intervalo de α de 0.05-0.90, siendo posible su linearización en la forma

$$\ln [-\ln (1 - \alpha)] = \ln K + n \cdot \ln t$$

En la Figura 38 se da la representación de $\ln [-\ln (1 - \alpha)]$ frente a $\ln t$. A partir de las pendientes de estas rectas es posible obtener un valor medio de $n=2.1$, lo que nos da en esta ocasión un crecimiento bidimensional de los núcleos formados, suponiendo que la nucleación se da en un sólo paso.

Podemos utilizar la ecuación de Arrhenius de una forma similar a la del primer paso de reducción. Para este segundo paso, se llega a un valor de $\alpha=0.5$ cuando la reducción completa los 2 e⁻ por molécula, quedando la ecuación de Avrami-Erofeev como:

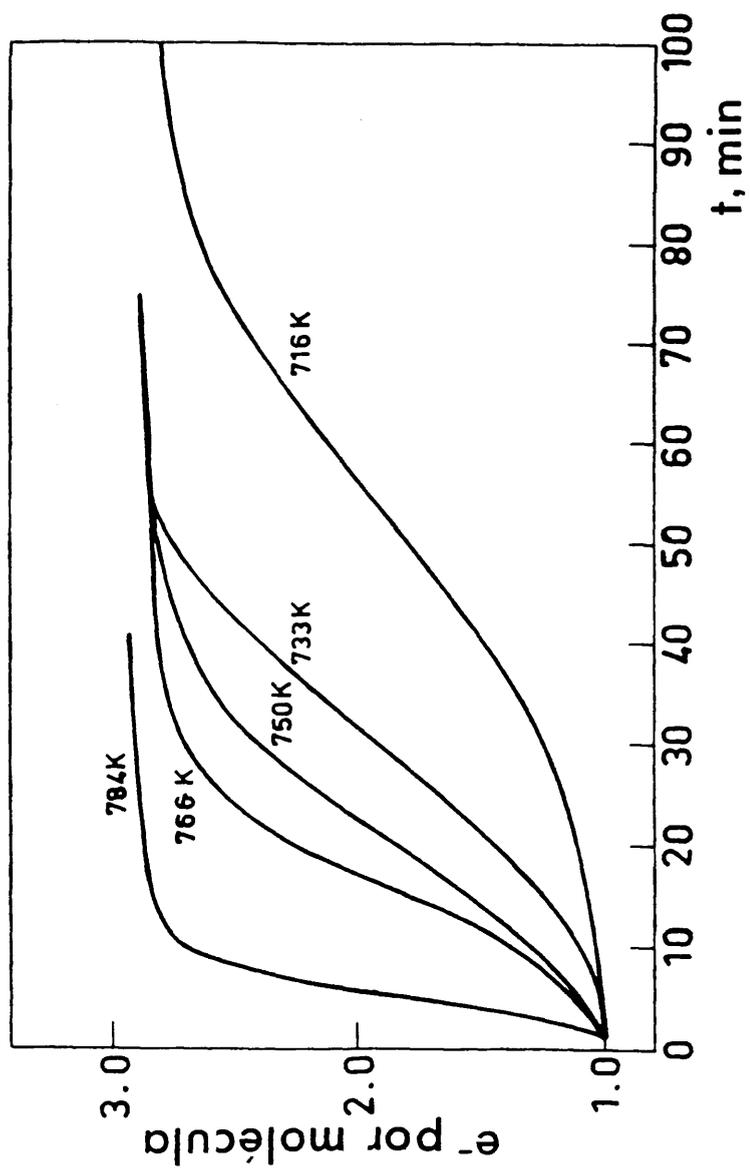


FIGURA 37

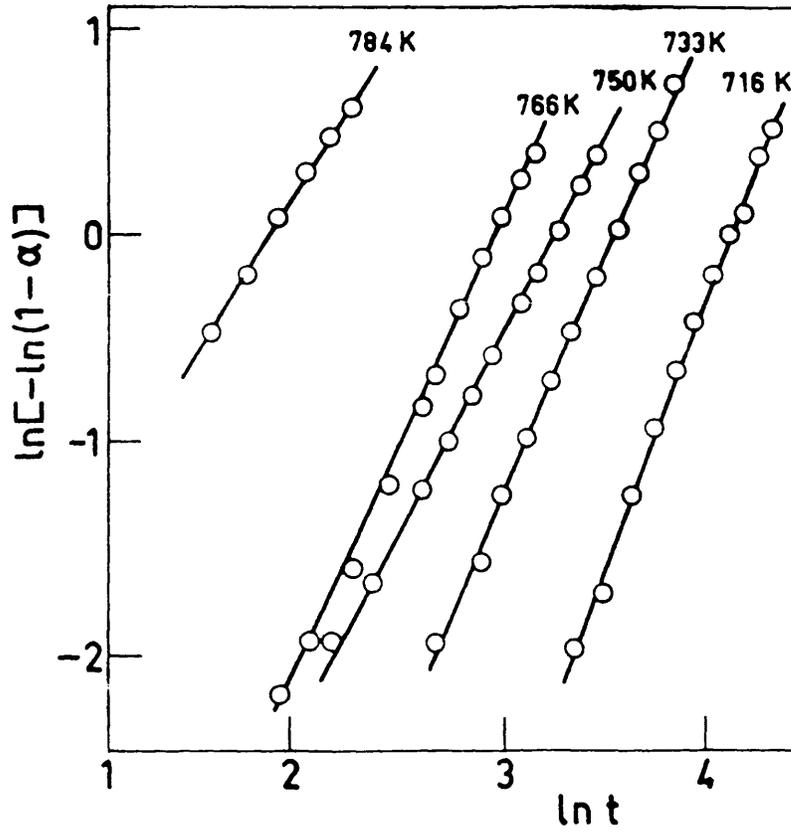


FIGURA 38

$$\begin{aligned}
 1 - 0.5 &= \exp(-K \cdot t_{0.5}^n) \\
 \ln 0.5 &= -K \cdot t_{0.5}^n \\
 \ln(-\ln 0.5) &= \ln K + n \cdot \ln t_{0.5} \\
 \ln K &= n \cdot \ln(1/t_{0.5}) + \ln(-\ln 0.5)
 \end{aligned}$$

Pasando ahora a la ecuación de Arrhenius, tenemos:

$$\begin{aligned}
 K &= A \cdot \exp[-E_a/(RT)] \\
 \ln K &= \ln A - E_a/(RT) \\
 n \cdot \ln(1/t_{0.5}) + \ln(-\ln 0.5) &= \ln A - E_a/(RT)
 \end{aligned}$$

Con lo que (englobando $(1/n) \cdot [\ln A - \ln(-\ln 0.5)] = C$)

$$\ln(1/t_{0.5}) = -[E_a/(nR)] \cdot (1/T) + C$$

Nuevamente, la pendiente de la representación de $\ln(1/t_{0.5})$ frente a $1/T$ (Figura 36.b) proporciona un valor de la energía de activación, aunque en este caso hay que suponer algún valor para n . Usando el calculado de $n=2.1$, se obtiene una energía de activación de $230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Por último, se ha seguido mediante difracción de rayos X la evolución de las diferentes fases que se forman en los procesos de reducción y reoxidación de esta perovskita. Para ello, después de realizar el tratamiento de reducción, sinterización o reoxidación correspondiente tal como se describe en el apartado III.3, se enfrió la muestra rápidamente hasta la temperatura ambiente en flujo del gas usado en dicho tratamiento (Hidrógeno, Helio u Oxígeno), con el fin de congelar las fases

obtenidas a alta temperatura ("quenching"). A continuación se realizó el análisis de la muestra por difracción. Se podría esperar que las muestras reducidas se reoxidaran de nuevo durante la exposición al aire en el montaje en el difractómetro; sin embargo, la presencia de fases metálicas en el espectro permite concluir que las muestras se han pasivado durante el enfriamiento.

En la Figura 39 se dan los difractogramas obtenidos. El 39.a corresponde a la estructura de perovskita PrCoO_3 . Después de realizar la reducción hasta 1 e⁻ por molécula, no se observaron cambios significativos en el difractograma, presentando únicamente picos correspondientes a la fase de perovskita. Después de la reducción hasta 3 e⁻ por molécula (Figura 39.b) sí que se detecta un cambio estructural, dando lugar al sesquióxido de Praseodimio Pr_2O_3 (B) y Cobalto metálico (C). La reoxidación de estas fases a temperatura elevada da lugar nuevamente a la estructura de perovskita (Figura 39.c), mostrando de esta manera la reversibilidad del proceso. En cambio, si después de la reducción a 3 e⁻ por molécula la muestra se sinteriza en Helio a 1123 K, la posterior reoxidación sólo da lugar a una formación parcial de perovskita. Esto se muestra en la Figura 39.d, que presenta, junto a picos de PrCoO_3 (A), los correspondientes a los óxidos Pr_6O_{11} (D) y Co_3O_4 (E).

En la Tabla 12 se dan los tamaños de partícula de las diferentes fases que han aparecido, PrCoO_3 , óxidos simples y Cobalto metálico, calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

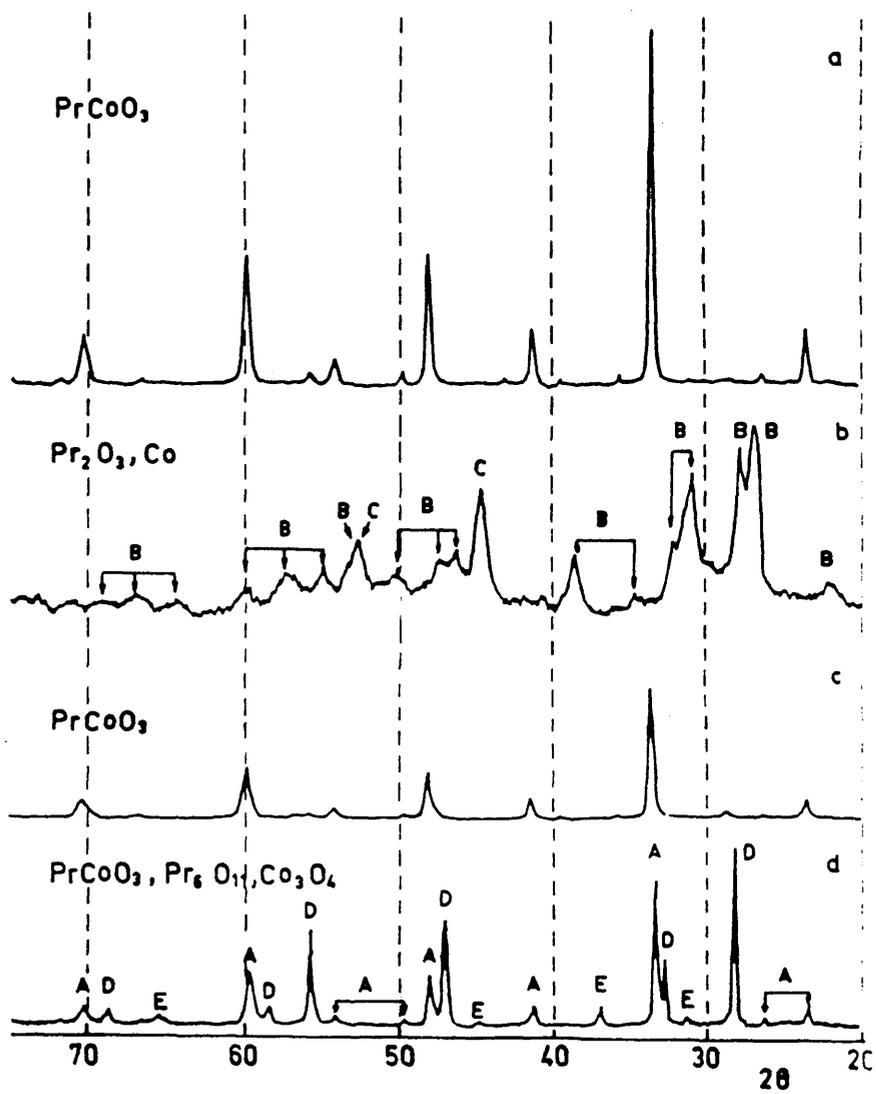


FIGURA 39

TABLA 12

Tratamiento	Especies químicas	Plano cristalográfico y estructura	B (grados)	d (nm)
-----	PrCoO ₃	(2 2 0), Cúbica	0.30	33.6
Reducción a 3 e por molécula.	Pr ₂ O ₃	(1 1 1), Monoclinica	0.75	11.2
Reducción a 3 e por molécula.	Co	(1 1 1), Cúbica	0.85	10.3
Reducción a 3 e por molécula y reoxidación.	PrCoO ₃	(2 2 0), Cúbica	0.35	27.1
Reducción a 3 e por molécula, sinterización en Helio y reoxidación.	PrCoO ₃	(2 2 0), Cúbica	0.32	30.6
Reducción a 3 e por molécula, sinterización en Helio y reoxidación.	Pr ₆ O ₁₁	(1 1 1), Cúbica	0.27	39.1
Reducción a 3 e por molécula, sinterización en Helio y reoxidación.	Co ₃ O ₄	(3 1 1), Cúbica	0.40	23.1

La corrección de anchura debida al instrumento fue constante con un valor de $b = 0.17$.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

donde:

K : es una constante que se toma igual a 0.9 si la anchura B (ver β) es medida a mitad de altura del pico (FWHM) y no se hace ninguna suposición sobre la forma de la partícula [152].

λ : es la longitud de onda de los rayos X usados.

θ : es el ángulo de difracción de la línea considerada.

$$\beta^2 = B^2 - b^2$$

B : es la anchura de la línea elegida en el difractograma correspondiente a una fase cristalina cuyo tamaño de partícula se quiere calcular.

b : es la anchura de una línea correspondiente a una muestra de SiO₂ con un tamaño de partícula superior a 100 nm, que aparece al mismo valor del ángulo de difracción θ que la línea de interés.

Las muestras primeramente reducidas a 1 e⁻ por molécula y posteriormente reoxidadas presentan el mismo tamaño de partícula que la muestra de partida PrCo₃, 33.6 nm. Este resultado, junto con los difractogramas obtenidos, parecen indicar que los cambios estructurales y texturales en el primer paso de reducción son mínimos, presentando este proceso una gran reversibilidad. Los tamaños de partícula del Pr₂O₃ y Co que se forman en el segundo paso de reducción fueron de 11.2 y 10.3 nm, respectivamente. Aunque indican que la dispersión no es muy alta (en la reducción del LaCo₃ a 3 e⁻ por molécula no se detectan líneas correspondientes al Co, por lo que su tamaño de partícula

debe ser inferior a 5 nm [58]) el tamaño es relativamente bajo, y favorece la reacción del Co con el Pr_2O_3 para formar PrCoO_3 en la reoxidación, como confirma la Figura 39.c. La reducción y reoxidación de muestras hasta 3 e⁻ por molécula son, por tanto, procesos reversibles, aunque la perovskita obtenida después de la reoxidación es menos cristalina que el material de partida (las líneas del difractograma son menos intensas) y el tamaño de partícula es también menor (27.1 nm).

Sin embargo, después de la reducción a 3 e⁻ por molécula, la sinterización en Helio y posterior reoxidación, da lugar a las fases Pr_6O_{11} y Co_3O_4 con tamaños de partícula de 39.1 y 23.1 nm respectivamente. Estos valores son suficientemente altos como para que la formación de perovskita a partir de los óxidos simples se vea dificultada (Figura 39.d).

NdCoO_3

Se realizaron experimentos cinéticos de reducción en condiciones isotérmicas en los intervalos de temperatura de 551 a 623 K (primer paso de reducción) y 719 a 778 K (segundo paso de reducción).

En la Figura 40 se dan las curvas correspondientes a la reducción hasta 1 e⁻ por molécula. Son del mismo tipo que las presentadas en el primer paso de reducción del PrCoO_3 , esto es, se ajustan al modelo de la esfera que se contrae y siguen la ecuación de Mampel. El ajuste lineal a esta ecuación para $n=3$ se da en la Figura 41, siendo el intervalo de α donde es posible

dicho ajuste 0.1-0.8. En esta ocasión, la diferencia entre los ajustes con $n=3$ y $n=2$ es menor que en el caso del PrCoO_3 .

Partiendo de los valores $t_{0.5}$ medidos en las curvas cinéticas (Figura 40), es posible calcular el valor de la energía de activación de este proceso, como ya se ha explicado anteriormente, usando la ecuación de Arrhenius a través del ajuste de $\ln(1/t_{0.5})$ frente a $1/T$ (Figura 42.a). Se obtiene de esta forma un valor de $E_a=105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las curvas cinéticas del segundo paso de reducción (Figura 43) son, al igual que en el PrCoO_3 , de forma sigmoideal, lo que sugiere de nuevo que el proceso se ajusta al mecanismo de nucleación y, con ello, a la ecuación de Avrami-Erofeev. El ajuste de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ frente a $\ln t$ se da en la Figura 44. Los valores de n obtenidos a partir de la pendiente de estas rectas tiene una dispersión relativamente grande. El valor de n obtenido para cada temperatura se recoge en la tabla siguiente:

T (K)	n
719	4.0
736	2.8
743	2.3
753	2.2
778	2.4

La dispersión es fundamentalmente debida a la curva correspondiente a la temperatura más baja. Si no se tiene en cuenta el valor de n correspondiente a ese ajuste, se obtiene un

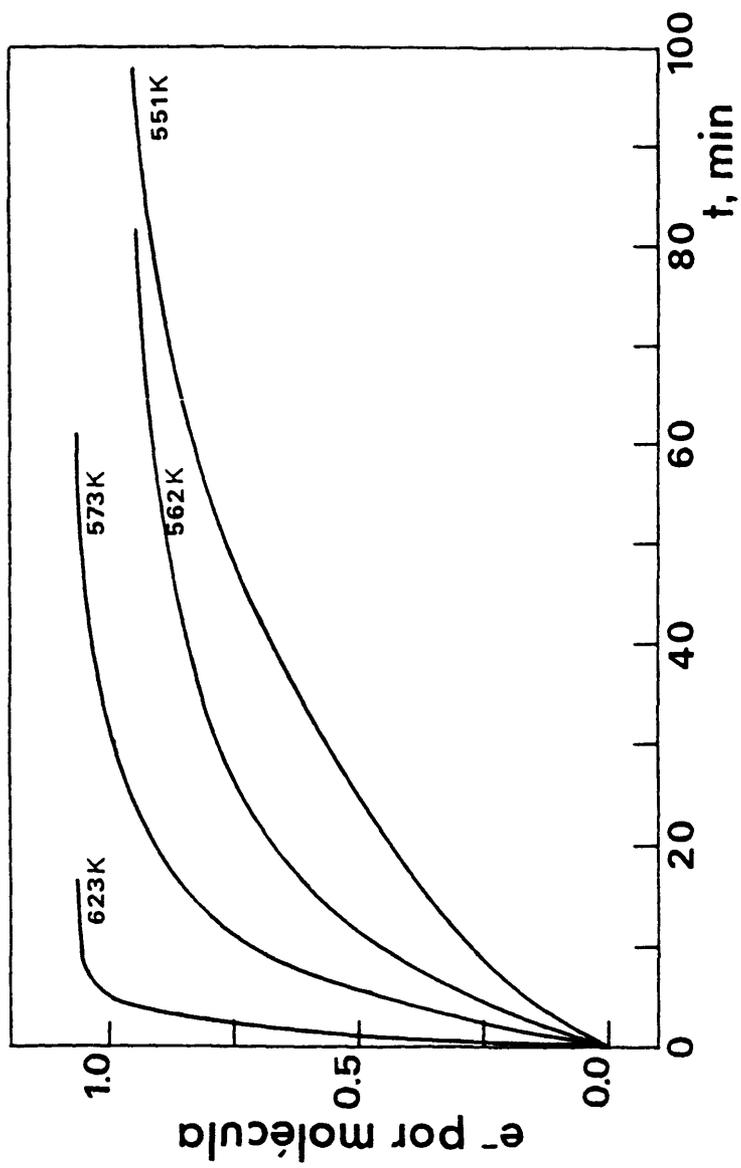


FIGURA 40

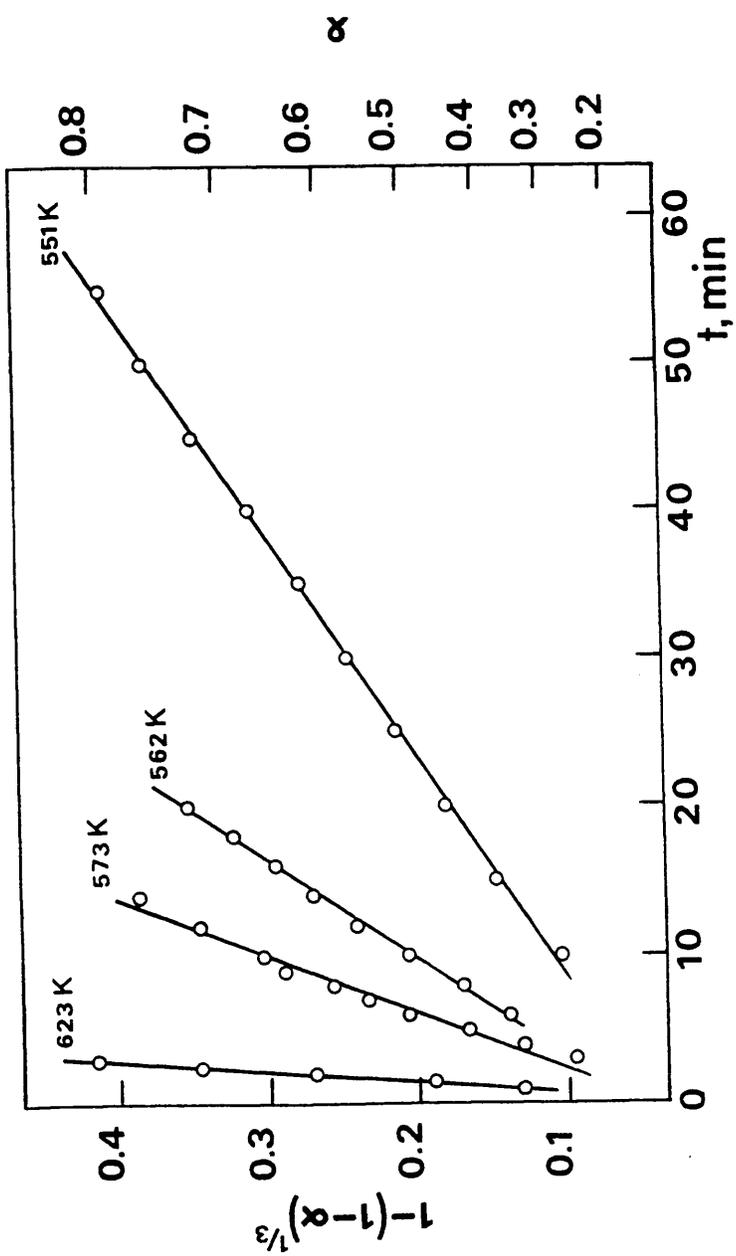


FIGURA 41

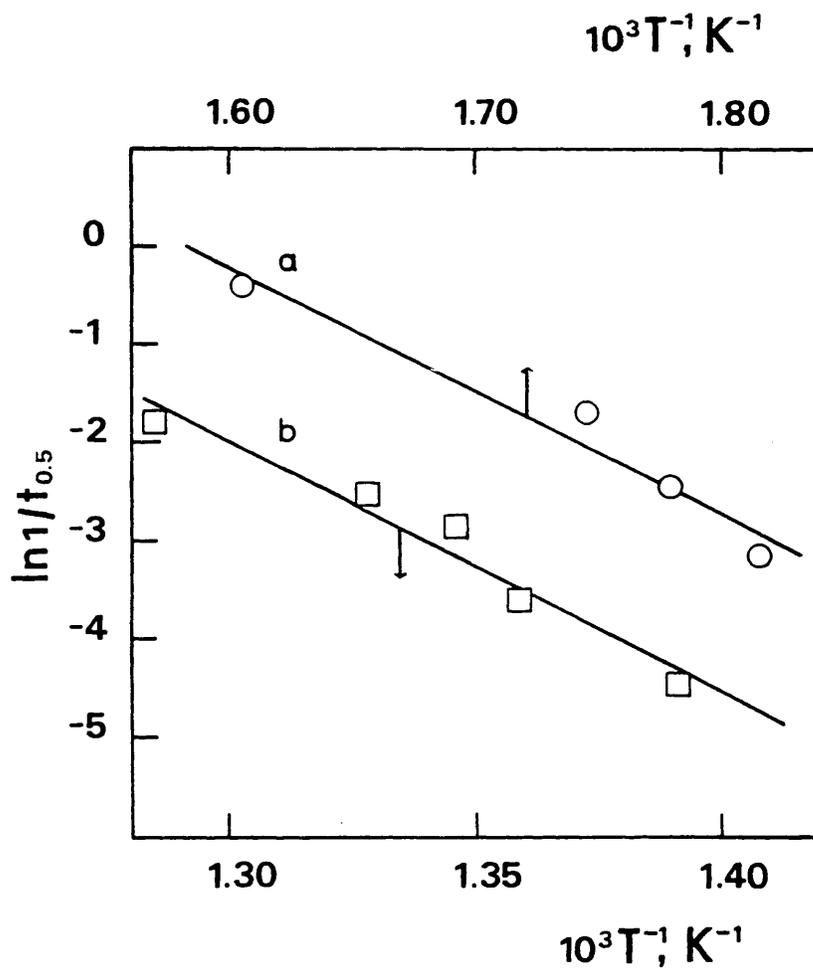


FIGURA 42

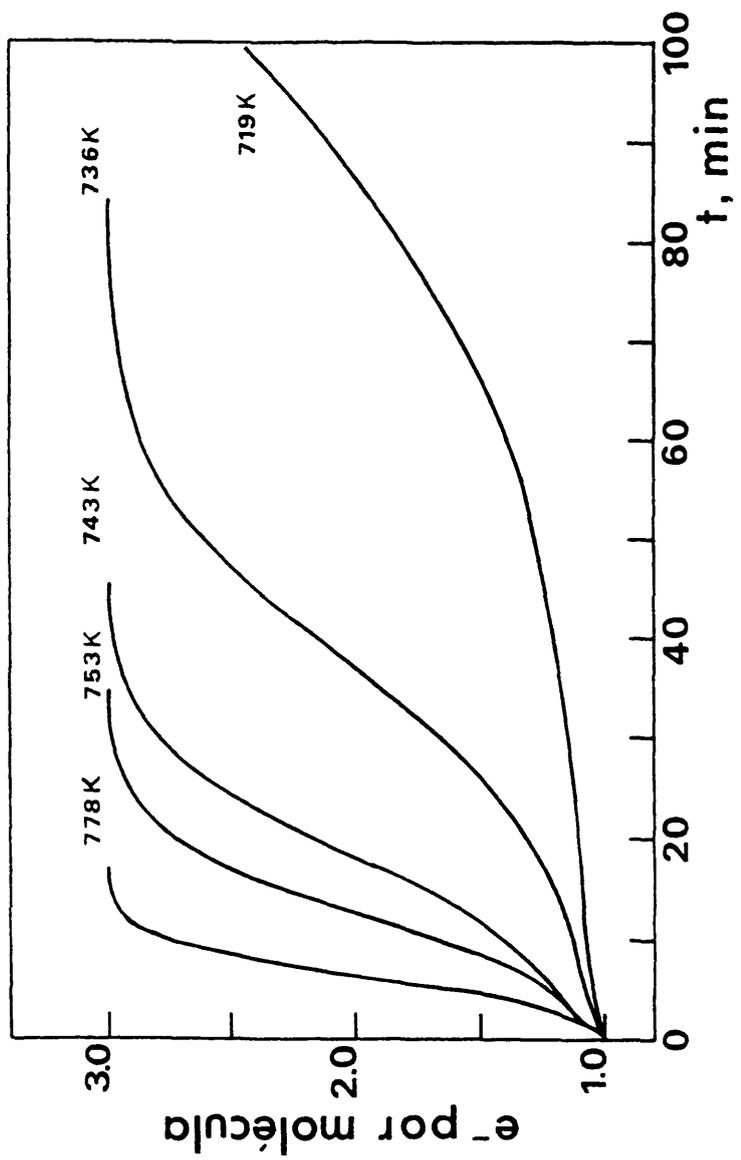


FIGURA 43

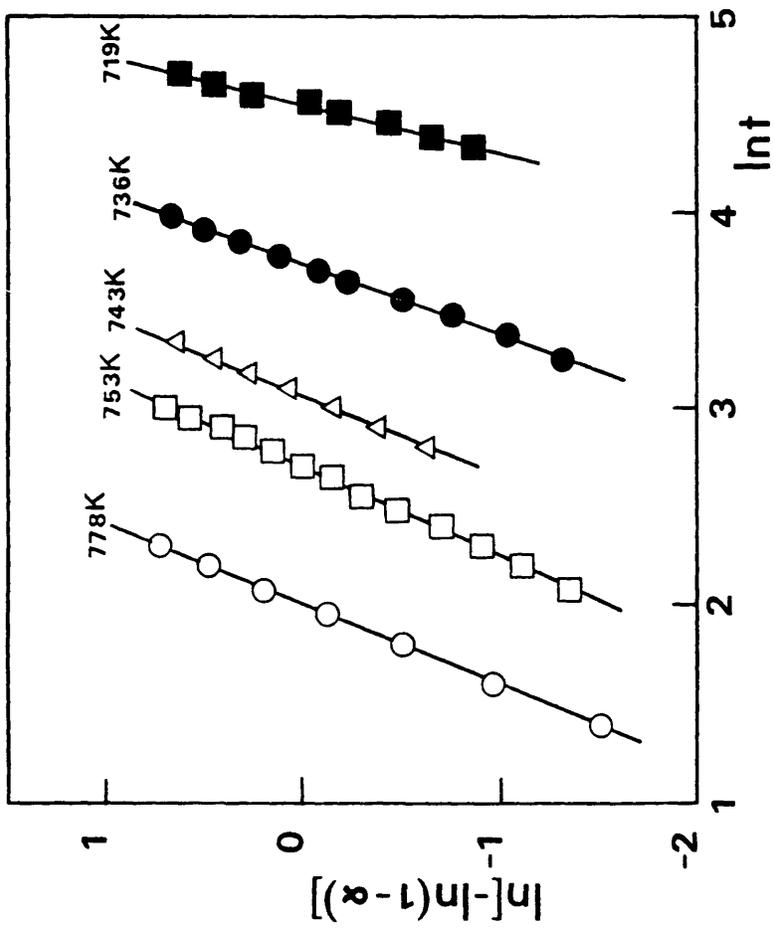


FIGURA 44

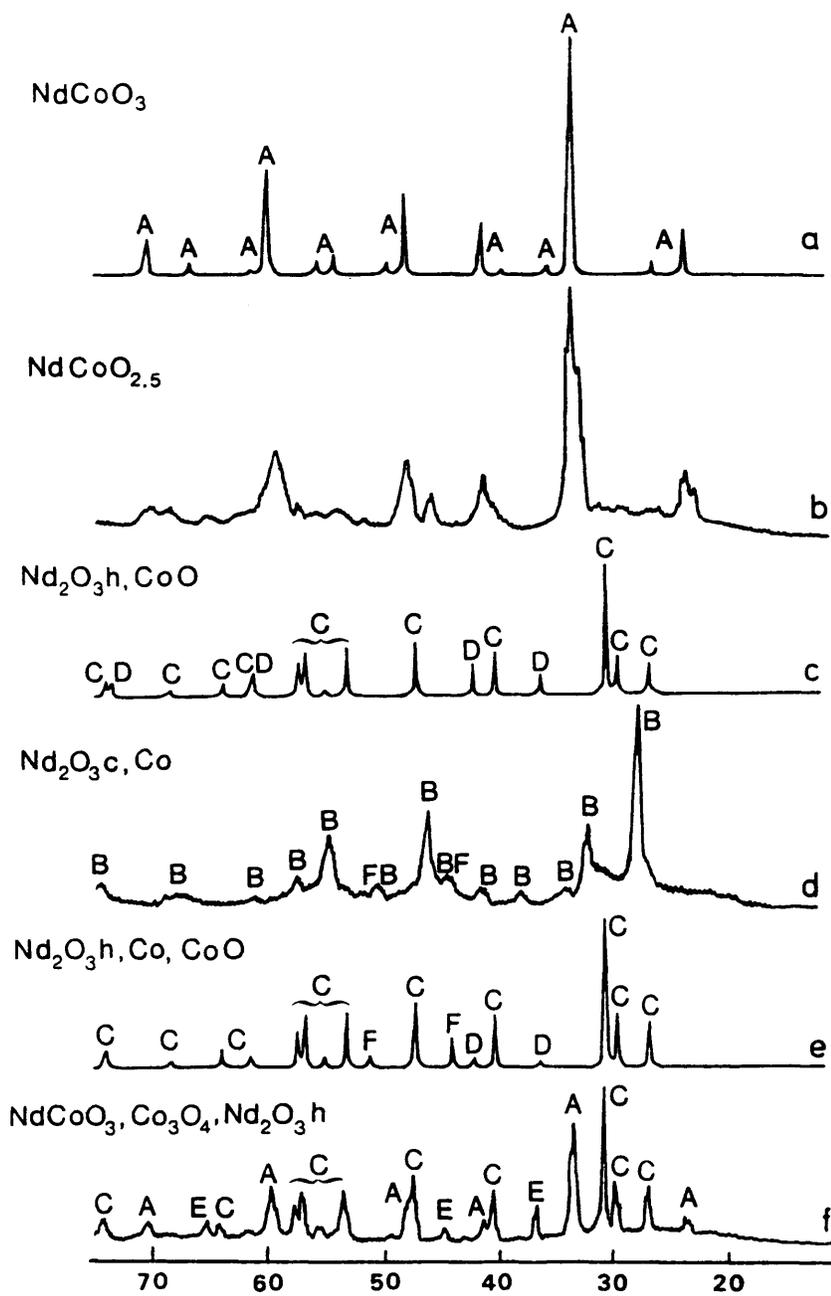


FIGURA 45

valor medio de $n=2.4$.

Utilizando la ecuación de Arrhenius y los tiempos de $t_{0.5}$, podemos llegar a un valor de la energía de activación, utilizando el valor de $n=2.4$ (Figura 42.b). Se obtiene de esta manera $E_a = 506 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta energía de activación es especialmente alta, y puede ser resultado de un alejamiento del modelo de nucleación de las curvas cinéticas obtenidas. Este es, sin embargo, el modelo encontrado en la literatura que mejor se adapta a los resultados obtenidos [151] y ha sido, por ello, el que se ha aplicado.

Se han analizado las muestras reducidas, sinterizadas y reoxidadas por difracción de rayos X de una manera similar a como se hizo para el PrCoO_3 . Los difractogramas se recopilan en la Figura 45. En esta figura el difractograma 45.a corresponde a la estructura de perovskita NdCoO_3 . La reducción a $1 e^-$ por molécula (Figura 45.b) da lugar a un difractograma cuyas líneas están situadas esencialmente en las mismas posiciones que el anterior, pero marcadamente ensanchadas, y desdobladas en algunos casos. De esta manera, la aparición de vacantes oxígeno que se producen en este primer paso de reducción no destruyen la estructura de perovskita, aunque sí que existe una pérdida de simetría de dicha estructura (indicado por el desdoblamiento de líneas). La estequiometría de la fase resultante puede ser representada por lo tanto como $\text{NdCoO}_{2.5}$. De manera similar al PrCoO_3 , la reoxidación de esta fase da lugar nuevamente a la perovskita, mostrando el alto grado de reversibilidad de este proceso. La fase $\text{NdCoO}_{2.5}$ no es, sin embargo, estable a alta

temperatura, ya que, al realizar su sinterización, se segregan dos fases, CoO (D) y Nd_2O_3 Hexagonal (C) (Figura 45.c).

La reducción hasta 3 e⁻ por molécula da lugar a Nd_2O_3 Cúbico (B) y Cobalto metálico (F), aunque éste último no se detecta fácilmente en el difractograma (Figura 45.d) debido posiblemente a que la dispersión sea mayor que la encontrada en la reducción del PrCoO_3 . En el difractograma correspondiente a la sinterización de esta muestra, se observan claramente los picos de estas dos fases (Figura 45.e) junto con unas líneas débiles correspondientes a CoO (D), producto de la oxidación del Cobalto metálico por Oxígeno o vapor de agua producto de la reducción no eliminados totalmente antes de realizar la sinterización. La reoxidación de la fase reducida a 3 e⁻ por molécula (antes de la sinterización) da lugar a la estructura de perovskita, no detectándose diferencias entre su difractograma y el correspondiente al material de partida.

Sin embargo, la reoxidación de las fases generadas en la sinterización tanto del primer como del segundo paso de reducción, no dan lugar a una fase pura de perovskita, sino a una mezcla de ésta con los óxidos simples Co_3O_4 (E) y Nd_2O_3 Hexagonal (C) (Figura 45.f), a semejanza de lo que ocurría con la reoxidación de las fases formadas en la reducción y posterior sinterización del PrCoO_3 . Se comprobó que sí es posible la obtención total de perovskita a partir de estos estados, pero para ello son necesarias temperaturas de reoxidación en flujo de oxígeno del orden de 1100 K.

IV.2.c. Especies superficiales en el LaCoO₃ por XPS.

Por último, se han estudiado mediante espectroscopia fotoelectrónica de emisión las especies superficiales que se forman al llevar a cabo la reducción de estos óxidos. Mediante esta técnica, se ha seguido la evolución del Oxígeno y el Cobalto de la superficie de los óxidos cuando se reducen en Hidrógeno a diferentes temperaturas en condiciones tanto estáticas como dinámicas, según se describe en el apartado III.5.a. De esta manera es posible obtener información sobre las dos especies de Oxígeno superficiales que se detectaron en perovskitas similares y que se asignaron a Oxígeno de la red y a Oxígeno adsorbido [93,66].

Espectros O(1s).

En la Figura 46 se dan los espectros XPS correspondientes al nivel de fotoemisión O(1s) después de la reducción de la muestra a las temperaturas 373 (b), 473 (c), 573 (d), 673 (e) y 773 K (f) en condiciones estáticas. También se incluye el espectro del LaCoO₃ sin reducir, desgasificado a alto vacío y 773 K durante 2 horas (a). Se observan en todos los espectros dos líneas de fotoemisión claramente diferenciadas a energías de ligadura de 528.2 y 531.3 eV. La primera de estas dos líneas, a energía de ligadura menor, es característica de Oxígeno de la red [93,66]. La segunda línea es típica de especies menos ricas en electrones, por ejemplo, O⁻ y OH⁻. Si se tiene en cuenta que la especie O⁻ es extremadamente inestable por su elevada reactividad, parece razonable asignar la especie de elevada BE

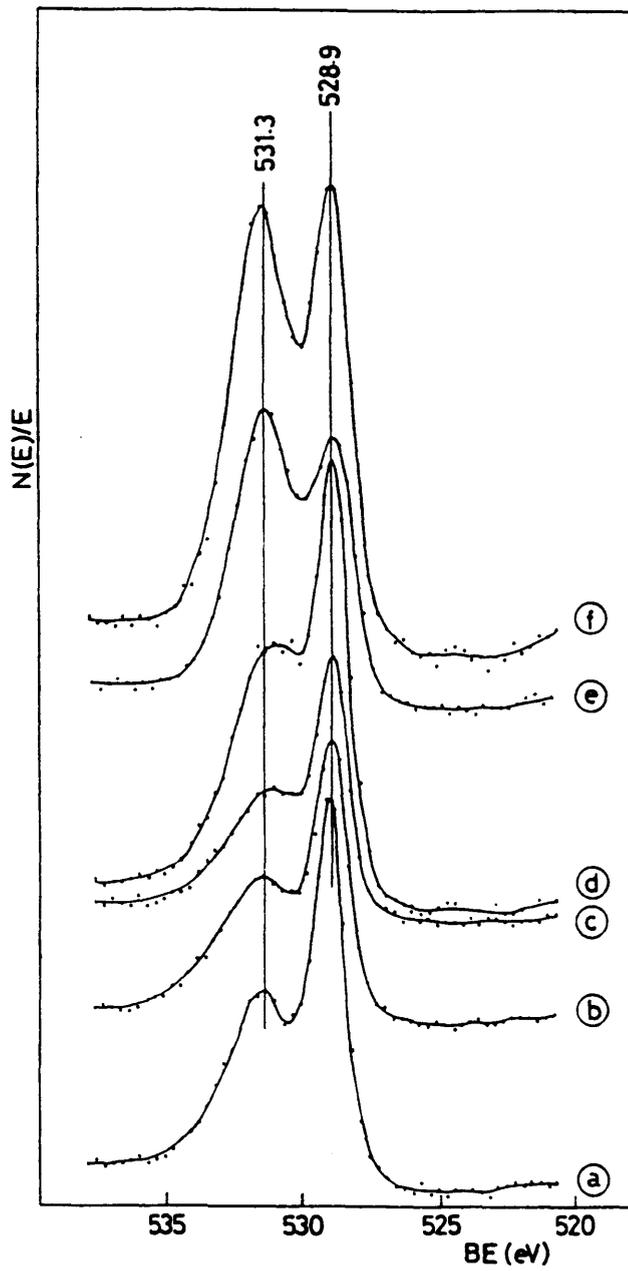


FIGURA 46

a grupos OH⁻.

Con relación a la línea a 528.2 eV, debida al Oxígeno de red, la línea a 531.3 eV es menos intensa en la muestra desgasificada (Figura 46.a) que en la muestra sin desgasificar (no mostrada en esta figura). Por otra parte, la línea a 531.3 eV es más ancha que la correspondiente al Oxígeno de la red. Esto sugiere que los grupos hidroxilo están presentes en la superficie en una amplia distribución de estados, por lo que presentan una gran heterogeneidad.

Comparando ahora la evolución del Oxígeno con la temperatura de reducción, se nota que la intensidad de la línea a 531.3 eV se incrementa significativamente cuando la temperatura alcanza los 673 y 773 K (Figuras 46.e y 46.f). Los espectros de las muestras reducidas en condiciones dinámicas siguen una evolución similar, presentando igualmente los dos tipos de Oxígeno descritos anteriormente, y aumentando la intensidad relativa de la línea a 531.3 eV a temperaturas de 573 K y superiores.

Estos resultados se pueden interpretar suponiendo que ocurre una destrucción parcial de la estructura cuando tiene lugar la reducción de la perovskita, y una posterior formación hidrotermal de oxo-hidróxido de Lantano (LaO(OH)) en presencia del vapor de agua generado en el proceso de reducción. La alta basicidad del ion La³⁺ favorecería la formación del LaO(OH), cuyos grupos hidroxilo (que no pueden ser eliminados por desgasificación a 773 K) serían los responsables del incremento

de la intensidad de la línea del O(1s) a 531.3 eV. La formación de este compuesto, con preferencia sobre el $\text{La}(\text{OH})_3$, es la más probable en estas condiciones experimentales [153].

Espectros Co(2p).

En la Figura 47 se dan los espectros XPS de los niveles Co(2p) de las muestras reducidas en condiciones estáticas, a las mismas temperaturas que las indicadas para la Figura 46.

El espectro del nivel Co(2p) de la muestra de LaCoO_3 desgasificada (Figura 47.a) presenta el desdoblamiento de multiplete de 15.4 eV, con la línea 780.8 eV del $\text{Co}(2p_{3/2})$ y la 796.2 eV del $\text{Co}(2p_{1/2})$ para el ion Co^{3+} . Se detecta la formación de Co^{2+} después de la reducción de la perovskita de partida por la aparición de dos picos satélites situados a una energía de ligadura 4.7 eV por encima de las líneas del Co^{3+} [93]. Estas líneas satélites son característicos de los iones Co^{2+} en estado de alto spin y pueden utilizarse con seguridad para identificar estos iones, ya que las líneas espectrales de los multipletes correspondientes al Co^{3+} y Co^{2+} son prácticamente coincidentes. Se observa además que los picos satélites están presentes incluso en el espectro de la muestra de LaCoO_3 sin reducir (Figura 47.a). La reducción parcial de los iones Co^{3+} superficiales de la muestra a Co^{2+} es debida al tratamiento de desgasificación (a 773 K) llevado a cabo previamente a la adquisición del espectro. Los picos satélites se observan en todos los espectros y llegan a ser más intensos en el correspondiente a la reducción a 773 K (Figura 47.f).

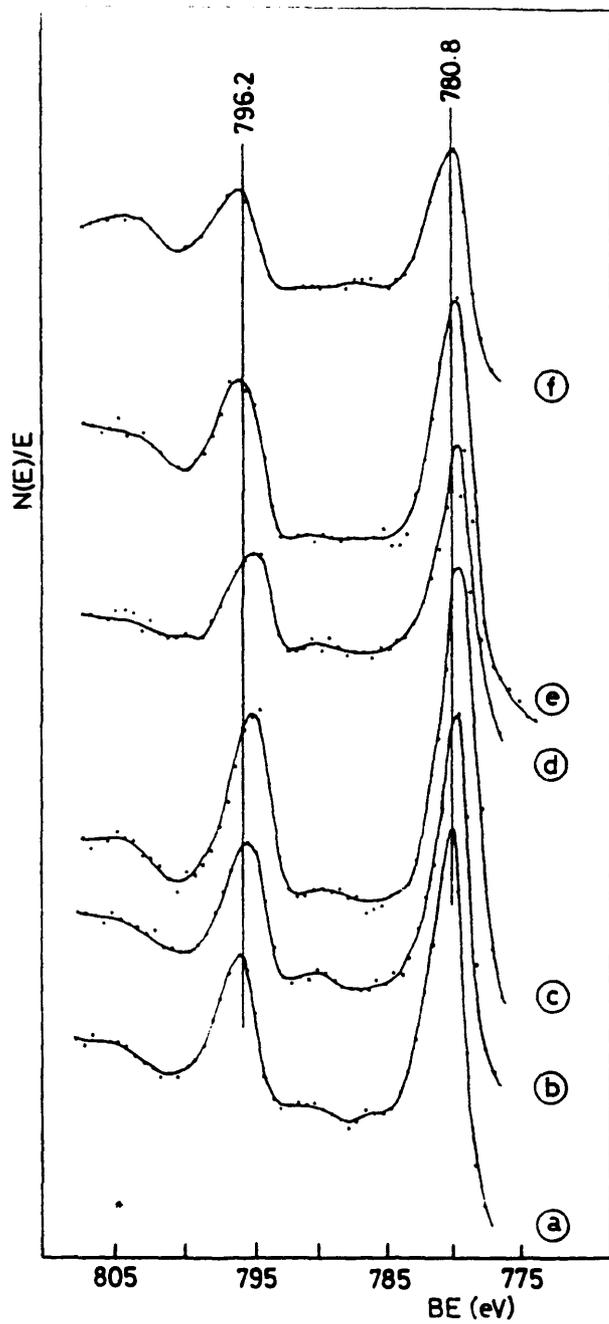


FIGURA 47

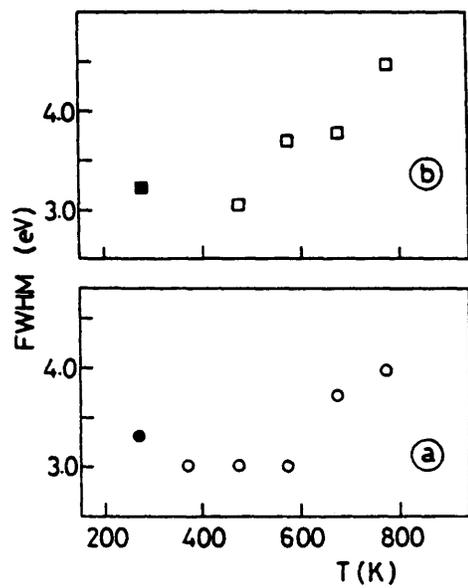


FIGURA 48

Los espectros de los niveles $\text{Co}(2p)$ de las muestras reducidas en condiciones dinámicas presentan picos similares a los de la Figura 47, pero con una mayor anchura de línea a mitad de altura (FWHM). Por otra parte, las intensidades de los picos satélites son menores que las correspondientes a las muestras reducidas en condiciones estáticas. La FWHM de las líneas $\text{Co}(2p_{3/2})$ de las muestras reducidas en condiciones dinámicas y estáticas, en función de la temperatura de tratamiento, se da en la Figura 48. En esta misma figura, los símbolos llenos (círculo y cuadrado), representan la muestra desgasificada (sin reducir). La FWHM correspondiente a muestras reducidas en condiciones estáticas (Figura 48.a) es esencialmente constante hasta la temperatura de 573 K y se incrementa a más altas temperaturas de reducción, mientras que la FWHM correspondiente a muestras reducidas en condiciones dinámicas (Figura 48.b) se incrementa a partir de la temperatura de reducción de 473 K. Además, el incremento de FWHM observado a 773 K fue mayor para las líneas de las muestras reducidas en condiciones dinámicas. El Cobalto metálico presenta los picos $\text{Co}(2p_{3/2})$ y $\text{Co}(2p_{1/2})$ desplazados unos 2 eV hacia energía de ligadura menor respecto de las líneas del Co^{3+} y Co^{2+} . Por ello, el incremento de FWHM con la temperatura de reducción puede ser tomado como un indicativo de la aparición de Cobalto metálico en la superficie de la muestra.

Se puede concluir, por tanto, que después de la reducción bajo condiciones estáticas o dinámicas, una fracción del Cobalto permanece en la superficie como iones Co^{3+} y Co^{2+} (aislados probablemente) sobre un sustrato de $\text{LaO}(\text{OH})$. Estos iones son muy difíciles de reducir debido a la presencia de vapor de agua

generado tanto en la reducción como en la descomposición térmica parcial del LaO(OH) . Únicamente la reducción a altas temperaturas y especialmente en condiciones dinámicas da lugar a la formación de Cobalto metálico.

IV.3. EQUILIBRIO DE ADSORCION DE OXIGENO.

En los procesos catalíticos en los que participan catalizadores óxidos se puede producir una participación en la reacción tanto del Oxígeno superficial de red del sólido como del Oxígeno adsorbido durante la reacción. En el apartado IV.2, y mediante una serie de experimentos de reducibilidad, se presentaron datos sobre la actividad del oxígeno de la red del óxido, encontrando una cierta correlación entre la movilidad de este Oxígeno y la actividad catalítica en la combustión del hidrocarburo. De una manera similar se ha estudiado el Oxígeno adsorbido realizando isotermas de adsorción de este gas sobre las perovskitas estudiadas, según el método descrito en III.4.

En la Figura 49 se presentan las isotermas de adsorción de Oxígeno a temperatura ambiente sobre cada uno de los óxidos LnCoO_3 . Apenas se observan diferencias entre ellos, coincidiendo tanto en la forma como en la cantidad de gas adsorbido, con excepción del PrCoO_3 y el DyCoO_3 . Las isotermas, a excepción de la del DyCoO_3 , pertenecen al tipo I de la clasificación de Brunauer, destacando dentro de la serie el PrCoO_3 , ya que la cantidad adsorbida sobre esta perovskita es más del doble que en las demás. La isoterma de adsorción de O_2 sobre DyCoO_3 , que

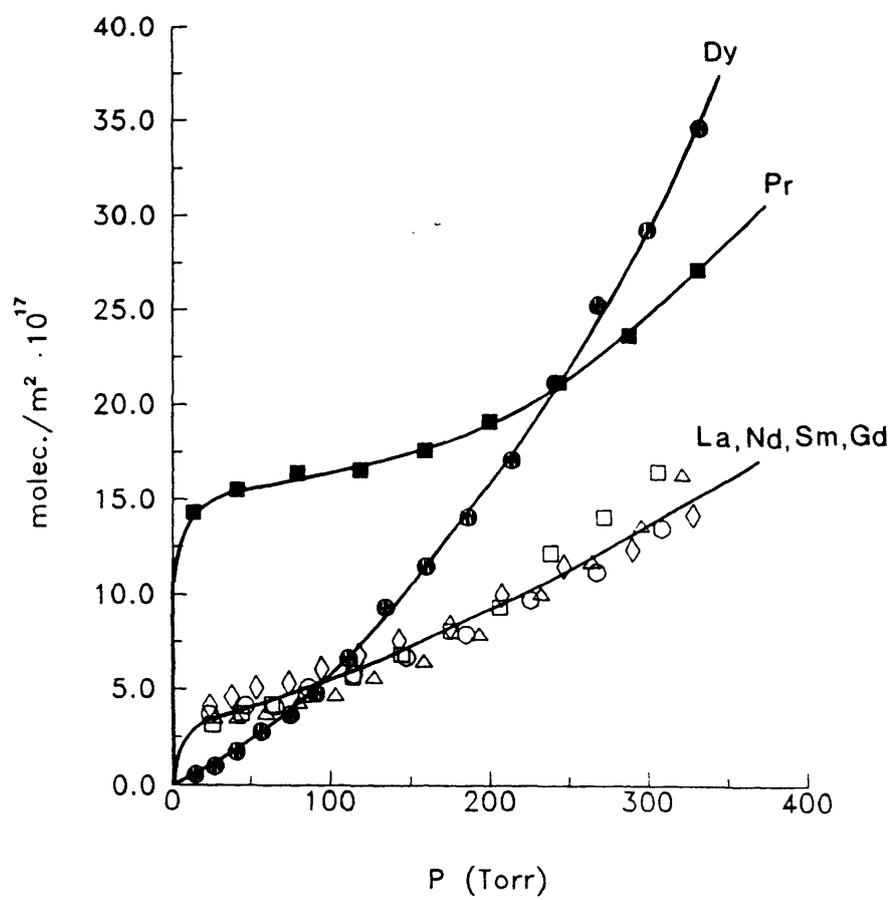


FIGURA 49

indica una muy débil interacción de este gas con la superficie, pertenece formalmente al tipo III de la clasificación de Brunauer. Sin embargo, conviene aclarar que este tipo de isoterma se da en procesos de fisisorción a muy baja temperatura, siendo el aumento de la cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión una consecuencia de la condensación del gas, en forma de líquido, sobre la superficie del sólido. Este no es, evidentemente, el caso de la adsorción de Oxígeno a temperatura ambiente.

De acuerdo a la interacción Oxígeno-catalizador, se tienen dos óxidos que destacan dentro de la serie. El PrCoO_3 está dentro del comportamiento general de la mayoría de los óxidos estudiados respecto a su reducibilidad, y presenta un máximo de actividad catalítica en la combustión del hidrocarburo junto con el NdCoO_3 . Este último, sin embargo, no se diferencia en su capacidad de adsorción de Oxígeno. Por tanto, parece que esta gran capacidad de adsorber Oxígeno del PrCoO_3 no está correlacionada con sus propiedades catalíticas. Es posible explicar el comportamiento de este óxido por la tendencia del Praseodimio a estabilizar el estado de oxidación Pr^{4+} , lo que da lugar a una gran variedad de óxidos de diferente estequiometría [153]. Se puede suponer que el tratamiento con Oxígeno produce un cambio red-ox parcial en la superficie del sólido $\text{Pr}^{3+} \longrightarrow \text{Pr}^{4+}$, con el consiguiente consumo de Oxígeno gaseoso en la reacción.

Un caso diferente es el del DyCoO_3 , que muestra una muy baja interacción con el Oxígeno. De una manera similar, este

catalizador es el que presenta un mínimo de actividad catalítica y de reducibilidad. Estos datos permiten concluir que tanto el oxígeno adsorbido como el de red participan en la reacción catalítica, junto con el factor electrónico comentado en IV.1.a. Sin embargo, por encima de cierto nivel de adsorción, el Oxígeno adsorbido no parece tener influencia en el proceso. Con estos datos, se puede proponer un esquema del proceso catalítico red-ox, en el que el Oxígeno gaseoso se adsorbe sobre el óxido, produciéndose un equilibrio muy rápido entre el oxígeno superficial formado en la adsorción y el oxígeno de red, proceso ya propuesto por Arakawa et al. en este tipo de sólidos [77]. Este equilibrio vendría determinado por la facilidad de transferencia electrónica entre cationes Cobalto y su estado de oxidación medio. En este esquema, tanto la adsorción de Oxígeno como la movilidad del de la red son factores importantes, siendo controlada la actividad de ambos por la influencia electrónica del Cobalto debida a factores estructurales.

En la Figura 50 se dan las isotermas de adsorción de Oxígeno sobre PrCoO_3 , a diferentes temperaturas. La forma de las isotermas se mantiene, así como, de una manera aproximada, la cantidad adsorbida, excepto a 373 K, temperatura a la que se produce un aumento considerable. En la Figura 51 se presentan las isotermas de adsorción de Oxígeno sobre DyCoO_3 , a las mismas temperaturas de la Figura 50. La forma de la isoterma correspondiente a 573 K cambia ligeramente en la zona de bajas presiones (<100 Torr) con respecto al resto, pasando a ser de tipo I de la clasificación de Brunauer en este intervalo. Las isobaras de adsorción de Oxígeno sobre ambas perovskitas (Figura

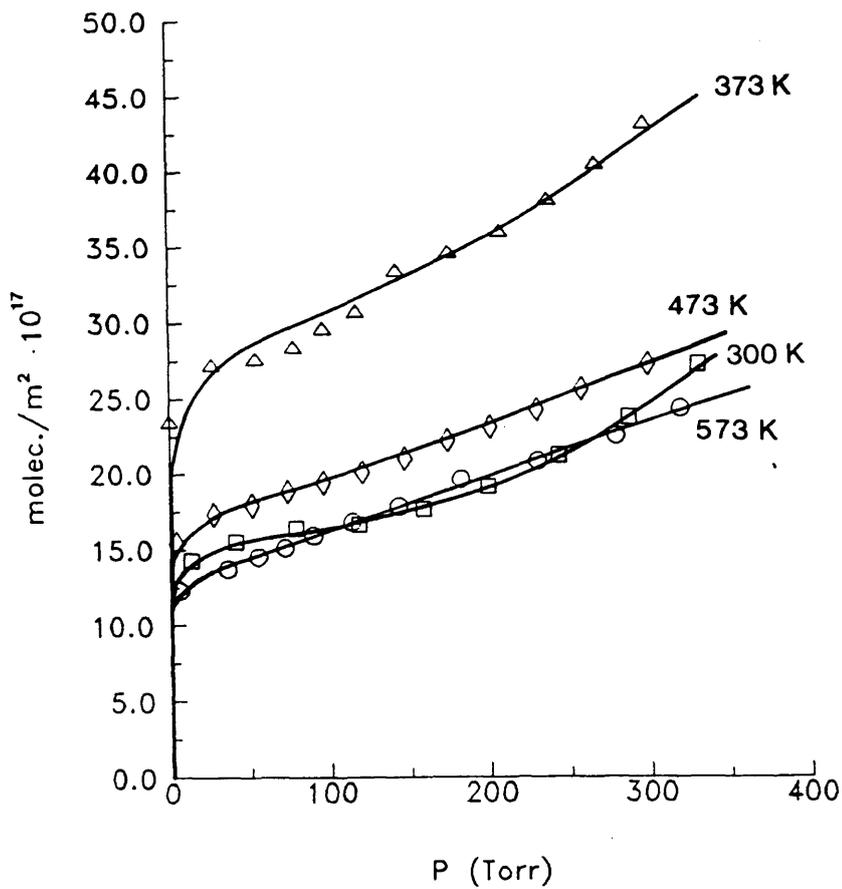


FIGURA 50

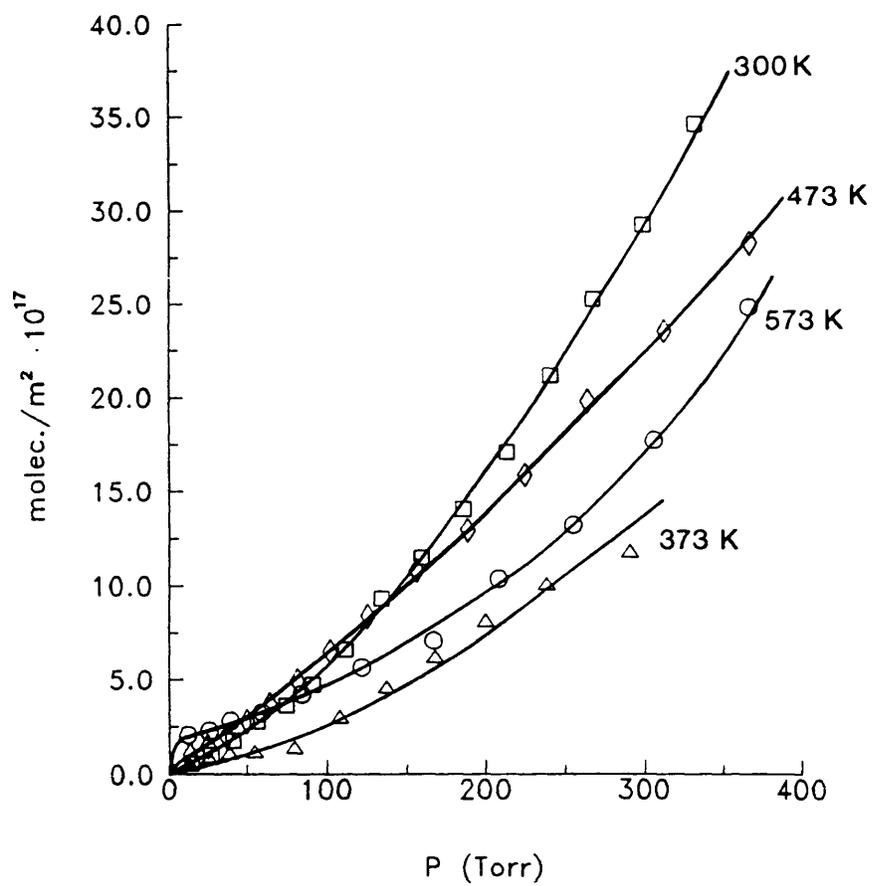


FIGURA 51

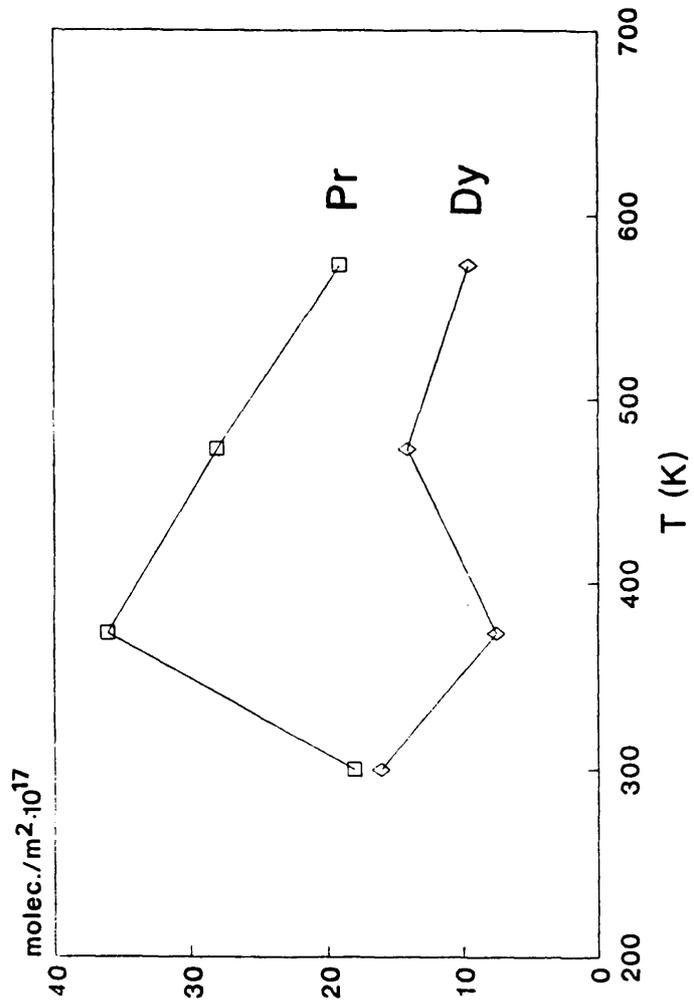


FIGURA 52

52) presentan un punto de adsorción activada, a unos 373 K el PrCoO_3 y a unos 473 K el DyCoO_3 .

IV.4 ANALISIS DE SUPERFICIE POR XPS.

En el apartado IV.2.c, se presentaron resultados de XPS que permitieron obtener conclusiones sobre el estado superficial de la perovskita LaCoO_3 sometida a diferentes grados de reducción en atmósfera de H_2 . De una manera similar, se realizaron espectros fotoelectrónicos de emisión de la serie completa de óxidos con el fin de llegar a conclusiones generales sobre su estructura superficial. Se registraron los espectros de las muestras sin ningún tratamiento (en contacto con la atmósfera largo tiempo tras su preparación) y de las muestras sometidas tanto a desgasificación a 773 K, tratamiento realizado en otros estudios, como a una atmósfera de 25 Torr de vapor de agua a 473 K durante 1 hora. El método mediante el que se realizaron estos tratamientos bajo atmósfera controlada se describe en III.5.a.

En la Figura 53 se resumen los espectros correspondientes al nivel O1s de las perovskitas LnCoO_3 sin ningún tratamiento previo. Se observan dos picos perfectamente resueltos, como ya se indicó en el apartado IV.2.c, y a semejanza de lo encontrado por otros autores, según se describe en el capítulo II (II.2). El pico a 528.2 eV corresponde a Oxígeno de red y el pico a 530.6 eV a grupos hidroxilo (OH). A pesar de que no es posible otra asignación, el valor de 528.2 eV es muy bajo con respecto

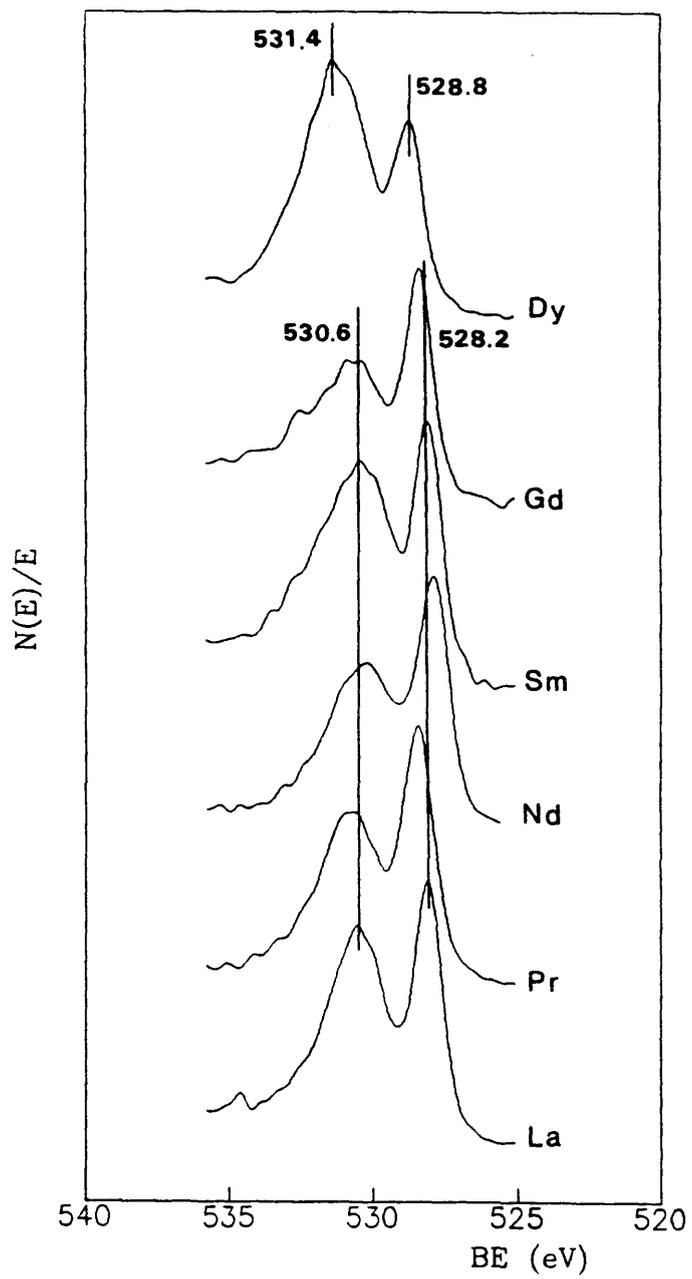


FIGURA 53

a los encontrados en la bibliografía para Oxígeno de red en óxidos metálicos, y que suele encontrarse en el rango 529-530 eV [141]. La posición de los picos y la relación de intensidades entre ellos es muy similar en todas las perovskitas, a excepción del DyCoO_3 . En este óxido, ambos picos se encuentran desplazados unos 0.6 eV hacia mayor BE con respecto a los demás, y la intensidad del pico correspondiente a grupos hidroxilo, con respecto al oxígeno de red, es mucho mayor que en el resto de los óxidos.

En la Figura 54 se dan los espectros correspondientes al nivel $\text{Co}2p$ de las mismas muestras de la Figura 53. Los dos picos se deben al desdoblamiento de spin-órbita de este nivel, siendo el de una energía de ligadura de unos 794.5 eV el correspondiente al $\text{Co}2p_{1/2}$, y el de unos 779.2 eV al $\text{Co}2p_{3/2}$. Como ya se comentó en IV.2.c, la pequeña diferencia de energía entre los niveles $\text{Co}2p$ de los iones Co^{3+} y Co^{2+} dificulta seriamente la diferenciación entre estas especies en función de la posición de estos picos. Sin embargo, la aparición de dos picos satélite situados a una energía de ligadura 4.7 eV por encima de las líneas principales es característico del Co^{2+} . En los espectros presentados no se observa esta línea satélite en ninguna de las muestras. Por otra parte, el desdoblamiento de las líneas principales, de unos 15.3 eV, es característico del Co^{3+} . Estos dos hechos llevan a concluir que la especie mayoritaria de Cobalto en la superficie de estas perovskitas es Co^{3+} . No hay diferencias significativas entre los óxidos, a excepción del DyCoO_3 , que muestra el doblete $\text{Co}2p$ desplazado, a semejanza de lo que ocurría en los niveles $\text{O}1s$, unos 0.6 eV hacia BE mayores

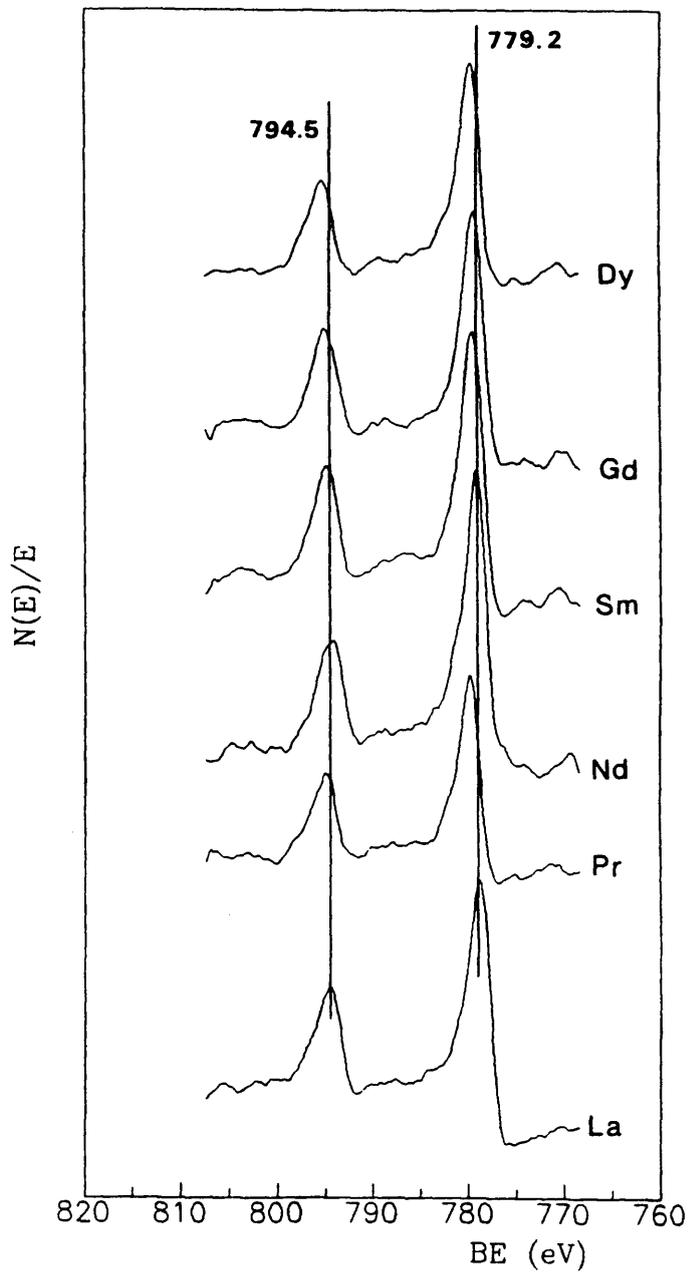


FIGURA 54

respecto al resto de las perovskitas.

Las muestras se desgasificaron en alto vacío (unos 10^{-5} Torr) durante 15 horas a 773 K. Este mismo pretratamiento es el usado en los experimentos de adsorción (apartados IV.1.b y IV.3). En la Figura 55 se presentan los espectros correspondientes a las muestras de PrCoO_3 (a) y NdCoO_3 (b) sin tratamiento alguno y se comparan con las de las muestras desgasificadas respectivas (a' y b'). Se observa como el pico a 528.2 eV se desplaza hasta una energía de ligadura de 529.6 eV. Este valor está ya dentro del intervalo indicado anteriormente y característico del Oxígeno de red. Este fenómeno se interpreta como una reestructuración de la superficie, que se produce después de la desgasificación, desplazando el pico O1s unos 1.5 eV hacia mayor BE. Conforme a esta interpretación, la exposición al aire durante un período largo de tiempo produce una relajación de los enlaces del Oxígeno de red presente en la superficie, que da lugar a que la energía de ligadura de fotoelectrones del nivel O1s sea menor. La desgasificación a alta temperatura produce la reestructuración mencionada, dando lugar a distancias de enlace características de la red del óxido y, por ello, a un pico O1s a una BE del orden de la esperada.

Por otra parte, en la Figura 55 se observa cómo después de la desgasificación, el pico correspondiente OH^- aumenta de intensidad. Esto se debe, sin duda, al método de transferencia de la muestra desde el sistema de tratamiento (Figura 13) a la cámara de análisis del espectrómetro XPS. Durante esta transferencia, la superficie del óxido está durante unos

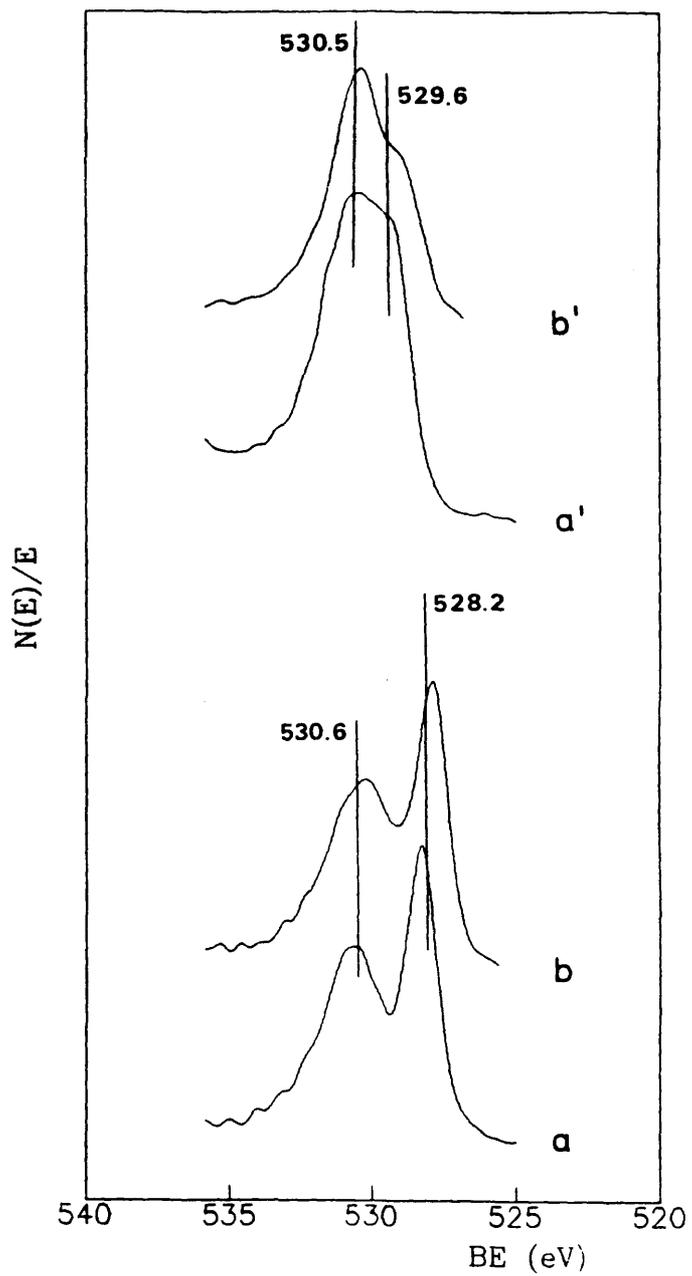


FIGURA 55

segundos en contacto con el aire. Por otra parte, el tratamiento de desgasificación a alta temperatura debe generar una superficie muy reactiva, con gran cantidad de vacantes aniónicas. Ambos factores dan lugar a que el vapor de agua atmosférico se adsorba sobre el óxido dando lugar a una gran cantidad de grupos hidroxilo. Este problema experimental hace que los resultados obtenidos de las muestras desgasificadas no sean concluyentes. En la Figura 56 se dan los espectros del nivel O1s correspondientes a las perovskitas LnCoO_3 desgasificadas a alta temperatura. En general, el pico a BE mayor aumenta de intensidad respecto a las muestras no tratadas, excepto en el caso del La y Dy. Por otra parte, al avanzar en la serie lantánida del La al Dy, los picos se encuentran cada vez a mayor BE. Estas características generales muestran excepciones, como las ya comentadas del La y Dy, o la de la forma del pico del SmCoO_3 , que no permiten que los datos obtenidos sean concluyentes. La razón de esto se encuentra en la falta de reproducibilidad del método usado para realizar este tratamiento. Para ilustrarla, en la Figura 57 se dan los espectros del nivel O1s de dos muestras de LaCoO_3 desgasificadas a alta temperatura. Aunque la posición de los picos extremos es similar, la forma del conjunto varía ostensiblemente.

Sin embargo, es posible utilizar los espectros de las muestras desgasificadas correspondientes al nivel Co2p, y que se presentan en la Figura 58. En todos se observa el desplazamiento de las líneas principales, con respecto a las muestras sin tratamiento (Figura 54), unos 2 eV hacia energías de ligadura mayores, una separación entre ambas de 16 eV y la aparición de

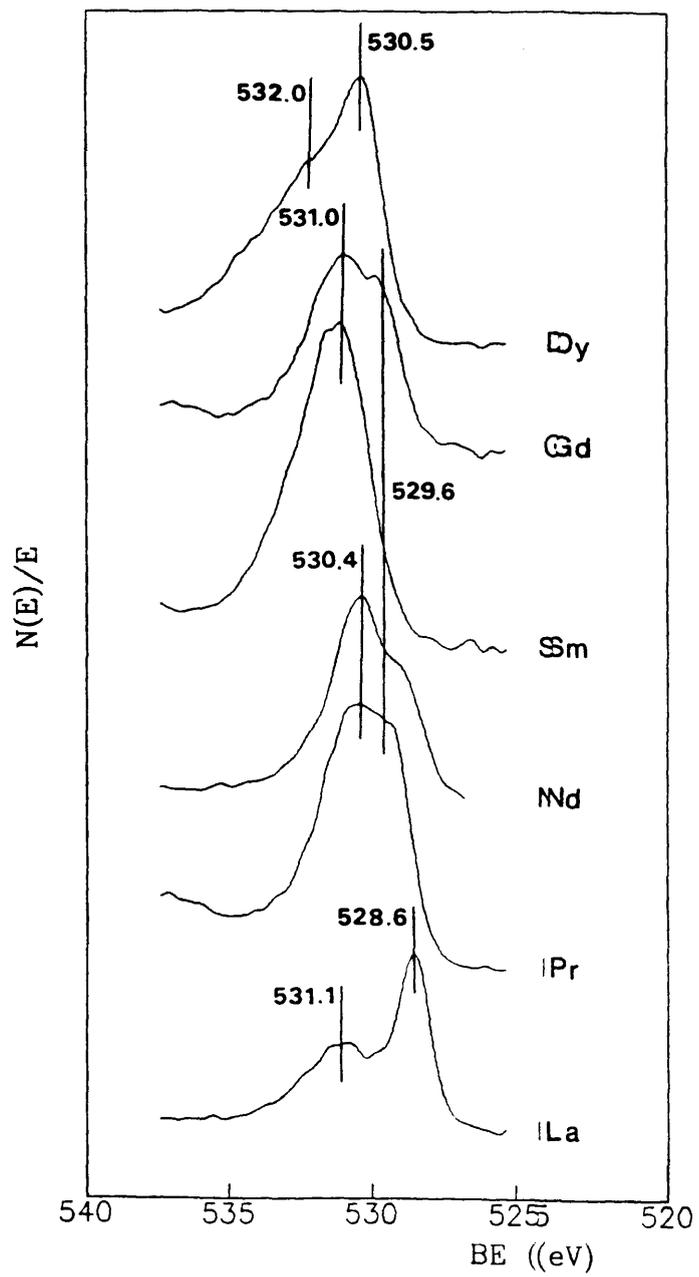


FIGURA 56

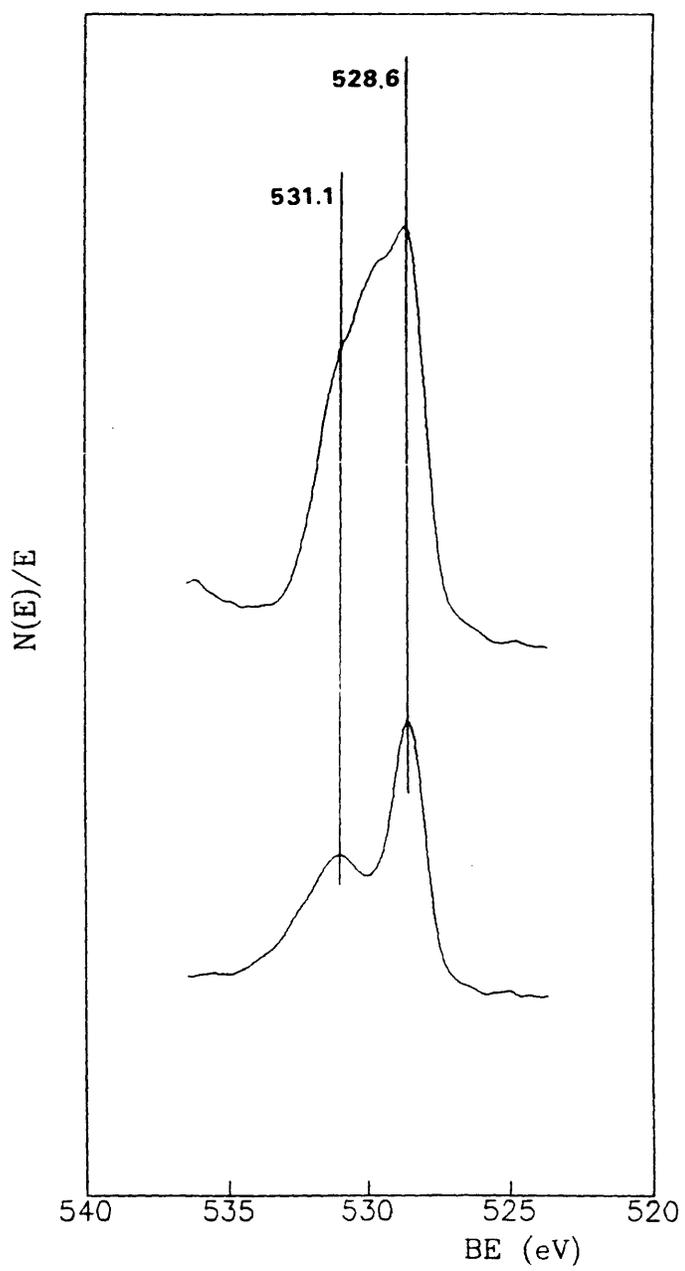


FIGURA 57

picos satélite a 4.7 eV de ellas. Estos últimos son debidos, como ya se ha indicado, a la aparición de Co^{2+} . También es característico de esta especie el aumento del desdoblamiento de spin-órbita del nivel $\text{Co}2p$ desde 15.3 a 16.0 eV. Sin embargo, el desplazamiento de las líneas principales es mayor que el esperado para este cambio en el estado de oxidación del Cobalto, dada la práctica coincidencia de las señales de Co^{3+} y Co^{2+} [62,93,154]. Este fenómeno sí se puede explicar suponiendo una coordinación del Co^{2+} por iones hidroxilo, que da lugar a líneas a BE mayor [155]. Igualmente, la anchura de línea a mitad de altura (FWHM) es del orden de 4 eV, cercana a la dada por McIntyre y Cook [155] para $\text{Co}(\text{OH})_2$, y que es mayor que la correspondiente a los óxidos simples. La gran anchura de la línea es además debida a la gran variedad de especies Cobalto presentes en la superficie después de efectuar este tratamiento, entre las que se encuentra sin duda el Co^{3+} de la estructura de partida. En la Figura 59 se da la comparación entre los espectros del nivel $\text{Co}2p$ de una muestra de NdCoO_3 , sin tratamiento (a) y una desgasificada a alta temperatura (b). En base a los datos comentados se puede deducir que la formación de grupos hidroxilo se produce, al menos parcialmente, asociados al Cobalto. En la Figura 58 se observa cómo las líneas correspondientes al DyCoO_3 están desplazadas, como en casos anteriores, hacia mayores energías de ligadura con respecto al resto de las perovskitas.

Por último, se realizó el tratamiento en vapor de agua a 473 K durante una hora, con una desgasificación previa a alta temperatura, tal y como se describe en III.5.a. En la Figura 60

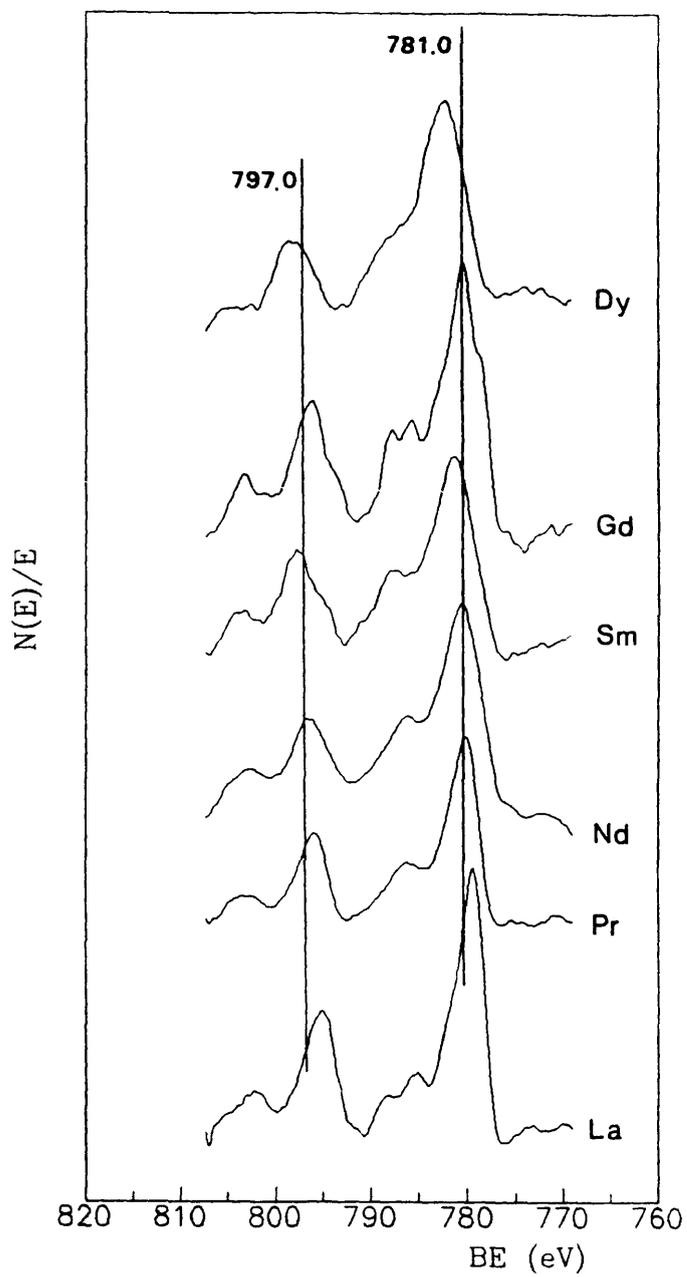


FIGURA 58

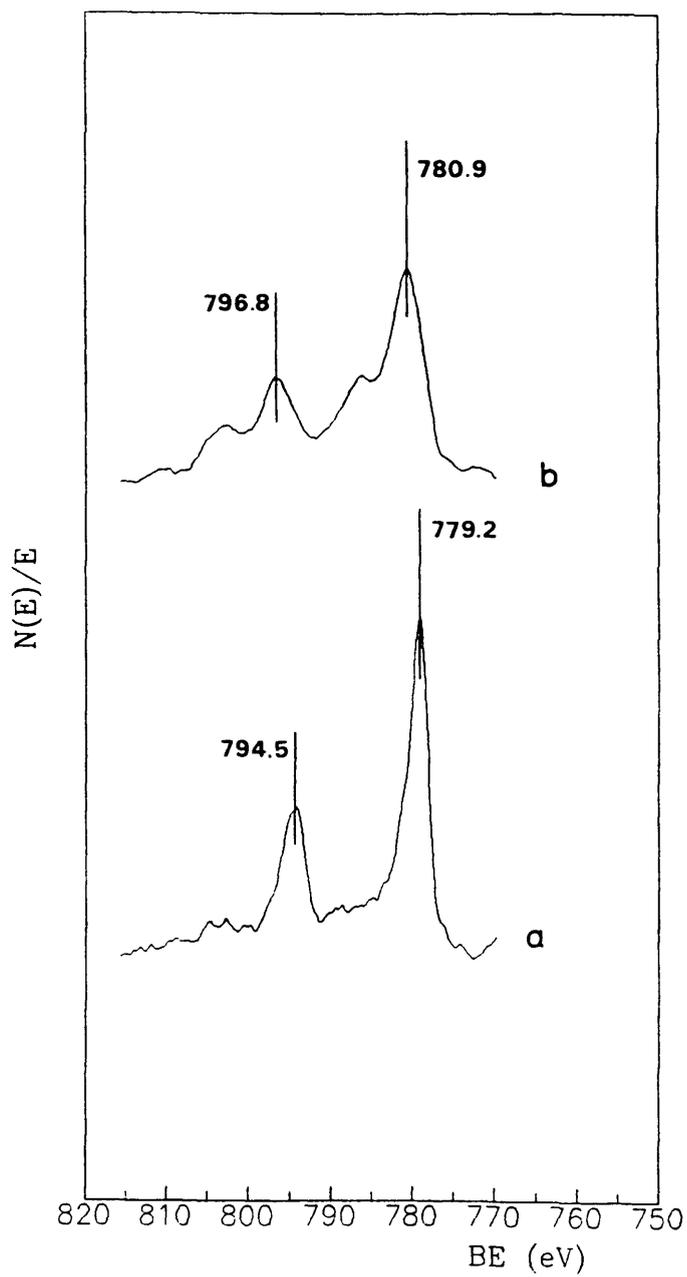


FIGURA 59

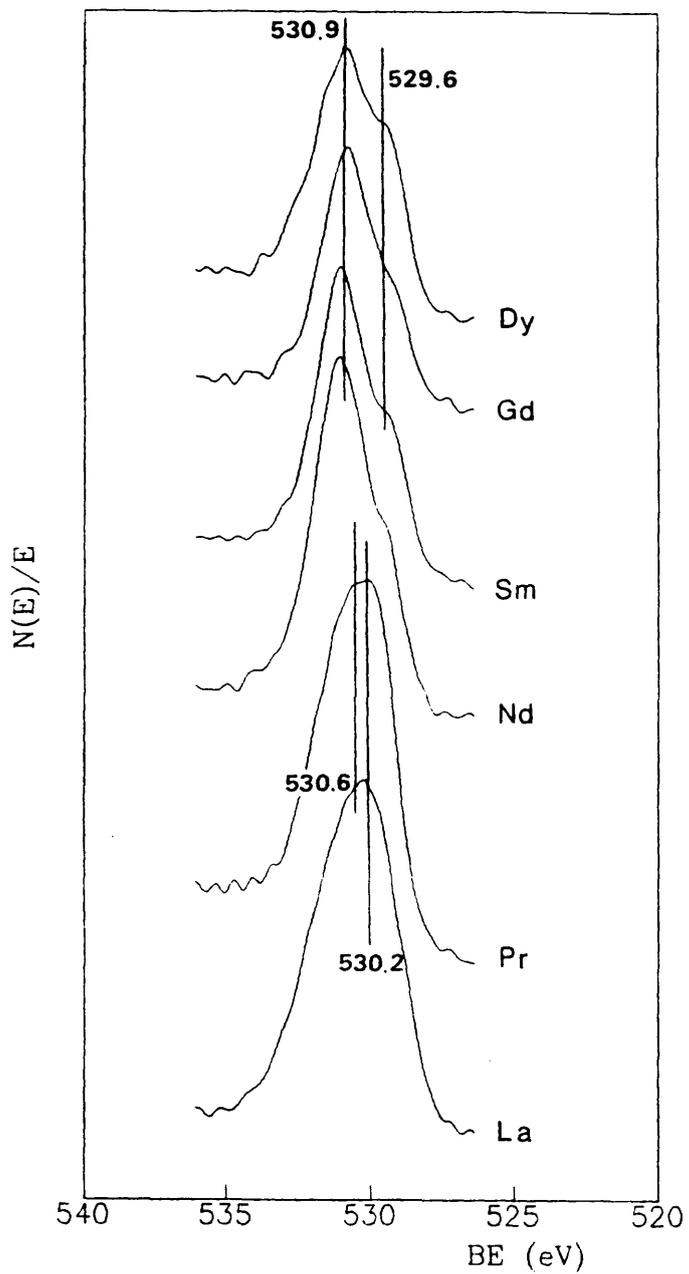


FIGURA 60

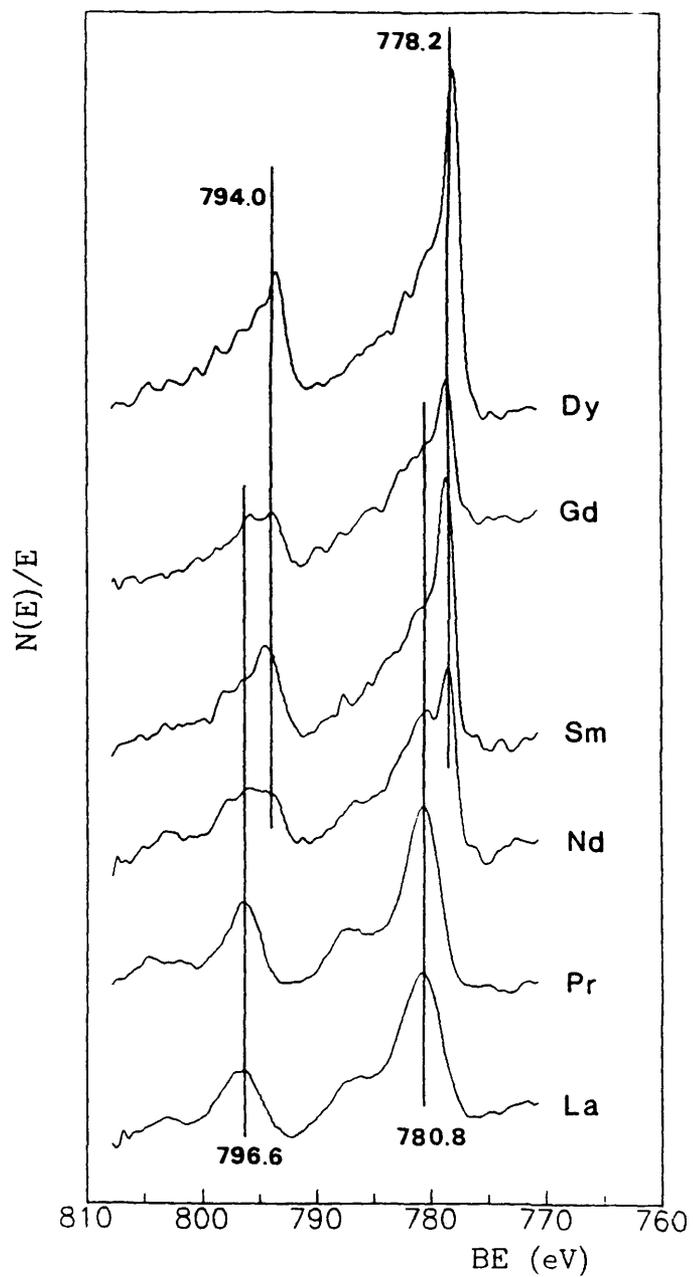


FIGURA 61

se dan los espectros correspondientes al nivel O_{1s} de las diferentes perovskitas. Se observa un cambio gradual según se avanza en la serie lantánida del La al Dy. En el $LaCoO_3$ se tiene prácticamente un sólo pico muy ancho a unos 530.4 eV, mientras que en el $DyCoO_3$ se tiene cierta resolución entre dos picos a 529.6 y 530.9 eV. Una evolución paralela se observa en el nivel Co_{2p} , cuyos espectros se presentan en la Figura 61. En el $LaCoO_3$ se tienen únicamente los picos anteriormente asignados a $Co(OH)_2$, en el $SmCoO_3$ se da un estado intermedio y en el $DyCoO_3$ aparece claramente diferenciado un pico muy estrecho, que para el $Co_{2p_{3/2}}$ se sitúa a unos 778.2 eV. Este dato, y el bajo valor de la anchura a mitad de altura, parecen coincidir bastante bien con los que aparecen en la bibliografía para el Cobalto metálico [62,155]. Sin embargo, la reducción del Co^{2+} (formado en la desgasificación) a Co^0 , no se puede esperar en las condiciones usadas. Por otra parte, el tratamiento con vapor de agua a 473 K es oxidante, y no reductor, independientemente del mecanismo disociativo que se suponga para el agua en la superficie del sólido. A esto se debe añadir el hecho de que las perovskitas de Gd y Dy, en las que más claramente se observa la aparición de este pico, son las más difícilmente reducibles de la serie, como se mostró en IV.2.a. El proceso que probablemente ocurre es la segregación de una fase de óxido u oxohidróxido de Cobalto diferenciada de la estructura de perovskita y muy dispersa en la superficie de ésta. Por tanto, el pico a 778.2 eV sería debido a Co^{3+} que estaría asociado a esta nueva fase segregada en la superficie, siendo su nivel $Co_{2p_{3/2}}$ característico diferente del encontrado para el Co^{3+} presente en la estructura de perovskita (779.2 eV, Figura 54). Esta interpretación viene

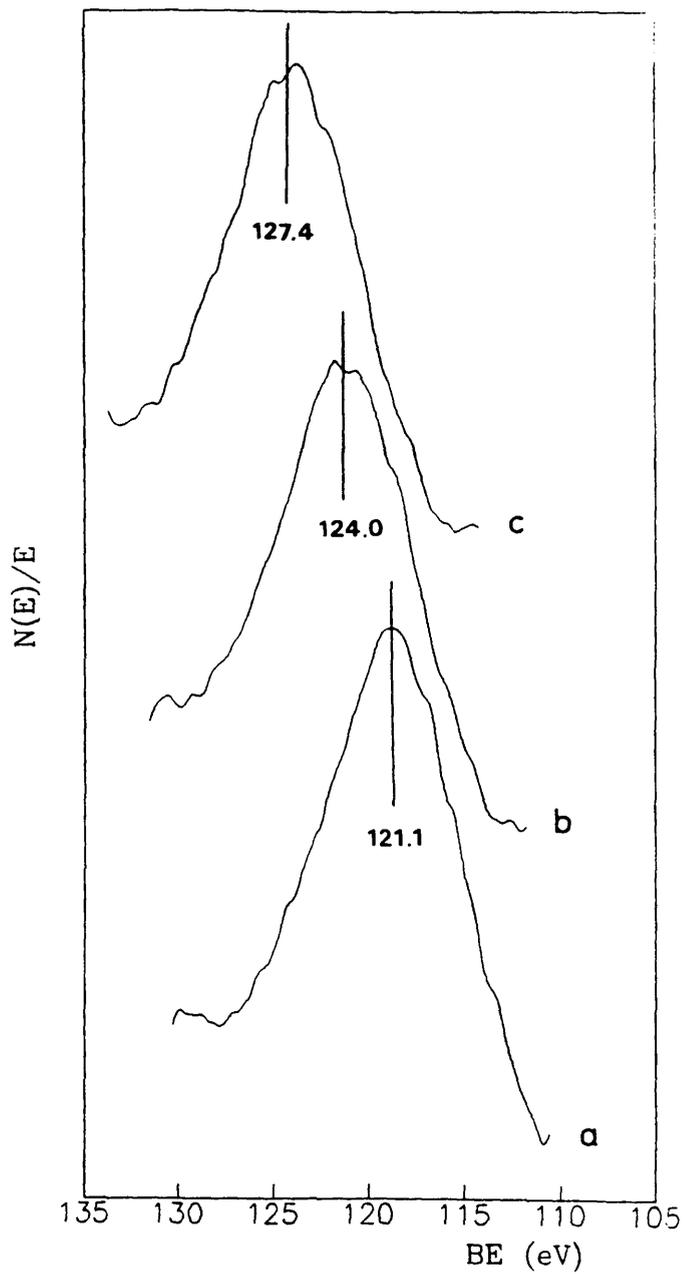


FIGURA 62

apoyada por el hecho de que, al avanzar en la serie lantánida, el factor de tolerancia disminuye, por lo que la estabilidad de la estructura es menor, siendo mínima en el DyCoO_3 (apartado II.1). De esta manera se podrían explicar igualmente los espectros del nivel $\text{O}1s$. En los primeros miembros de la serie, La y Pr, la desgasificación a alta temperatura y el posterior tratamiento con agua, dan lugar a una gran población de grupos hidroxilo en superficie, asociados tanto al lantánido como al Cobalto. En el espectro correspondiente del nivel $\text{O}1s$ sólo obtenemos un sólo pico a unos 530.4 eV debido al Oxígeno de estos grupos OH, siendo este pico muy ancho, dado que no todos son equivalentes. En cambio, al avanzar hacia el Dy, se distinguen dos picos, uno de ellos debido a los grupos OH asociados al lantánido (530.9 eV) y otro al Oxígeno de la fase de óxido de Cobalto segregada (529.6 eV).

La evolución del lantánido se puede seguir mediante los espectros del nivel $\text{Ln}4d$. En la Figura 62 se dan los espectros del nivel $\text{Nd}4d$ de la muestra sin tratamiento (a), desgasificada a alta temperatura (b) y tratada con agua (c). Se observa un desplazamiento del pico hacia mayores energías de ligadura. Como ya se ha comentado en el caso del Co^{2+} , la coordinación del catión con iones hidroxilo da lugar a este tipo de desplazamiento con respecto al óxido correspondiente. De esta manera, el contacto de la muestra con la atmósfera durante un breve espacio de tiempo, después de la desgasificación a alta temperatura, da lugar a la formación parcial de grupos hidroxilo sobre el catión lantánido. El posterior tratamiento con agua a alta temperatura hace que este fenómeno se dé en mayor extensión.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

El objetivo principal del presente trabajo ha sido la investigación sistemática acerca de las propiedades catalíticas y de superficie de la serie de óxidos con estructura tipo perovskita $ACoO_3$ ($A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$). En general, los estudios encontrados en la bibliografía acerca de las propiedades superficiales y catalíticas de óxidos tipo perovskita, con estequiometría ABO_3 , inciden fundamentalmente en el papel del catión en posición B, usualmente un metal de transición, y atribuyen a éste las características catalíticas del sólido. Sin embargo, el catión en posición A no se ha estudiado en detalle, siendo escasos los datos existentes sobre la influencia de esta posición estructural en el fenómeno catalítico. Con el fin de aportar evidencia experimental sobre el papel del ion lantánido, se ha fijado el componente de la posición B, eligiéndose como catión el Cobalto, dado que perovskitas de este tipo son las que presentan alta actividad catalítica en gran número de reacciones, especialmente en eliminación de contaminantes gaseosos, en tanto que el catión A

se ha cambiado usando diferentes lantánidos, dada la gran semejanza química de los componentes de la serie.

Se sintetizaron las perovskitas indicadas, caracterizándolas estructuralmente mediante difracción de rayos X, y midiendo su superficie específica para posteriormente realizar una comparación entre ellas. Se midió su actividad catalítica en la reacción de combustión de isobuteno, y se realizó un análisis espectroscópico de las diferentes especies producidas en la superficie durante la reacción. Con la finalidad de obtener información acerca de la actividad del oxígeno de la red se estudió la reducibilidad, al mismo tiempo que se profundizó en el estudio de las cinéticas de reducción y de las diferentes fases que se forman en el proceso, así como de las especies superficiales. Se analizó la interacción del sólido con Oxígeno gaseoso, mediante la obtención de los datos del equilibrio de adsorción, y finalmente, se estudió la estructura superficial de los óxidos sometidos a diferentes tratamientos. A partir de los resultados obtenidos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1.- La actividad en oxidación total de isobuteno de la serie estudiada sigue el orden:



Estas variaciones son algo inferiores a las encontradas cuando, fijando el catión en posición A, se varía B, aunque son considerables y no deben ser despreciadas.

2.- El producto mayoritario de la reacción de oxidación de isobuteno es CO_2 , apareciendo únicamente en cantidades muy pequeñas y a baja conversión productos de oxidación parcial como metacroleína. Por esta razón, este tipo de óxidos son catalizadores excelentes de combustión de hidrocarburos.

3.- La diferencia de actividad catalítica de los miembros de la serie se correlaciona con la estructura cristalina del catalizador. Los óxidos ACoO_3 más activos resultaron ser aquellos que presentan estructura cúbica (A= Nd y Pr) mientras que el menos activo fue el A= Dy con una estructura más distorsionada. Este comportamiento se puede explicar en función de la geometría del enlace Co-O-Co, que es lineal en estructuras cúbicas, alejándose de esta linealidad cuando la estructura se distorsiona, e impidiendo de esta manera la movilidad electrónica entre cationes Cobalto vecinos a lo largo de los enlaces Co-O-Co.

4.- En la estructura de los óxidos aparecen carbonatos polidentados muy estables asociados al catión lantánido, y otros carbonatos superficiales asociados al Cobalto que pueden eliminarse mediante oxidación y desgasificación. Al poner en contacto la superficie con la mezcla hidrocarburo + Oxígeno se produce, en primer lugar, la formación de bicarbonatos asociados al lantánido, la posterior formación de carbonatos coordinados al Cobalto y la final descomposición de éstos para dar lugar a los productos de oxidación total.

5.- El pretratamiento de la superficie con isobuteno a alta temperatura inhibe en cierta medida el proceso de oxidación, dando lugar a los productos de la reacción, CO_2 y H_2O , a temperaturas mayores. Los intermedios superficiales, bicarbonatos y carbonatos, se forman aún en ausencia de Oxígeno gaseoso, aunque en menor medida, lo que implica la participación, de forma parcial, del Oxígeno de la red. El pretratamiento a alta temperatura con Oxígeno gaseoso no da lugar a cambios en el comportamiento catalítico de los óxidos.

6.- No existen grandes diferencias en cuanto a reducibilidad entre las perovskitas estudiadas, con excepción de las de Gd y Dy que son más difíciles de reducir. Este dato se puede correlacionar parcialmente con la actividad catalítica, influyendo en cierta medida la movilidad del Oxígeno de la red en la reacción de oxidación.

7.- La reducción en atmósfera de Hidrógeno se produce en dos etapas claramente diferenciadas, correspondiendo la primera a la transformación $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, y la segunda a $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Suponiendo que en la reducción se alcanza cuantitativamente este estado final, es posible calcular la estequiometría de los óxidos de partida, siendo ésta

LaCoO_3 $\text{PrCoO}_{2.87}$ $\text{NdCoO}_{2.93}$ $\text{SmCoO}_{2.87}$ $\text{GdCoO}_{2.93}$ $\text{DyCoO}_{2.81}$

8.- El análisis de las cinéticas de reducción en las etapas mencionadas permite concluir que la primera

($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) se produce según el modelo de la esfera que se contrae, descrito por la ley de Mampel, y la segunda ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$) por el mecanismo de nucleación, descrito por la ecuación de Avrami-Erofeev. La reducción en la primera etapa da lugar a una perovskita vacante ($\text{LnCoO}_{2.5}$) y en la segunda etapa a Cobalto metálico más o menos disperso en una matriz del óxido lantánido (LnO_x). Ambas etapas son perfectamente reversibles produciéndose la reoxidación de la perovskita de partida a temperaturas relativamente bajas (<773 K). Únicamente la sinterización a alta temperatura produce un crecimiento de los granos de las fases individuales obtenidas después de la reducción, lo que impide la posterior reacción en estado sólido durante la reoxidación.

9.- La reducción se produce en menor extensión, en la superficie del sólido, debido a la acumulación del agua producida. Esto da lugar a un tratamiento hidrotermal del La_2O_3 resultante de la reducción del óxido ACoO_3 , produciendo un oxohidróxido del ion lantánido y la oxidación parcial del Cobalto metálico producido a Co^{2+} .

10.- La adsorción de Oxígeno es similar en todos los óxidos, destacando únicamente el PrCoO_3 y el DyCoO_3 . En el primero, la cantidad de Oxígeno adsorbida es mayor que en el resto de las perovskitas, debido a la tendencia del Praseodimio a estabilizar el estado de oxidación Pr^{4+} . En el caso del Disprobio se da una interacción muy débil con la superficie, lo que indica una desactivación de la superficie en su interacción con los gases reactivos. La correlación entre el oxígeno

adsorbido y la actividad catalítica no es total, al igual que ocurría con el oxígeno de red, sugiriendo una participación de ambos en el fenómeno catalítico a través de un equilibrio rápido entre ambas especies, controlado por el factor electrónico debido al Cobalto (conclusión 3).

11.- A partir de los datos de XPS presentados, se puede tener un esquema apropiado de la superficie de las perovskitas LnCoO_3 . Las muestras preparadas y sometidas a larga exposición al aire presentan fundamentalmente Co^{3+} , Oxígeno de red con enlaces muy relajados con respecto al interior del sólido y una concentración superficial importante de grupos hidroxilo. La desgasificación produce una gran cantidad de vacantes aniónicas y la consiguiente reducción del Co^{3+} a Co^{2+} . Junto a ello se da una reestructuración del Oxígeno de red superficial, pasando a ser del mismo tipo que el Oxígeno del interior del sólido. La exposición de esta superficie, muy reactiva, al vapor de agua, genera gran cantidad de grupos hidroxilo ligados tanto al lantánido como al Cobalto. Cuando la estructura de perovskita no es muy estable, como ocurre en los últimos miembros de la serie lantánida estudiada, el tratamiento hidrotermal produce la segregación superficial de un óxido de Cobalto diferenciado de la fase de perovskita.

VI. BIBLIOGRAFIA.

VI. BIBLIOGRAFIA.

1. A.T. Bell, Chem. Eng. Progress 83(2) (1987) 23.
2. J.B. Goodenough y J.M. Longo, en "Landolt-Börnstein New Series" (K.H. Hellwege y A.M. Hellwege, editores), Vol. 4, Parte a, p. 126. Springer-Verlag, Berlín 1970.
3. S. Nomura, en "Landolt-Börnstein New Series" (K.H. Hellwege y A.M. Hellwege, editores), Vol. 12, Parte a, p. 368. Springer-Verlag, Berlín 1978.
4. J.G. Bednorz y K.A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
5. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
6. G. Parravano, J. Chem. Phys. 20 (1952) 342.

7. G. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1497.
8. P.G. Dickens y M.S. Whittingham, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1226.
9. D.B. Meadowcroft, *Nature* 226 (1970) 847.
10. W.F. Libby, *Science* 171 (1971) 499.
11. L.A. Pedersen y W.F. Libby, *Science* 176 (1972) 1355.
12. R.J.H. Voorhoeve, en "Advanced Materials in Catalysis", (J.J. Burton y R.L. Garten, editores), p.129. Academic Press, NY 1977.
13. R.J.H. Voorhoeve, D.W. Johnson Jr., J.P. Remeika y P.K. Gallagher, *Science* 195 (1977) 827.
14. J. Happel, M. Hnatow y L. Bajars, en "Base Metal Oxide Catalysts", Marcel Dekker Inc., NY 1977.
15. B. Viswanathan, *J. Scient. Ind. Res.* 43 (1984) 151.
16. L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro y J.M.D. Tascón, *Adv. Catal* 36 (1989) 237.
17. L.G. Tejuca, *J. Less-Common Met.* 146 (1989) 251; 146 (1989) 261.

18. J.E. France, A. Shamsi y M.Q. Ahsan, *Energy and Fuels* **2** (1988) 235.
19. H. Nagamoto, K. Amanuma, H. Nobutomo y H. Inoue, *Chem. Lett.* (1988) 237.
20. K.C.C. Kharas y J.H. Lunsford, *J. Amer. Chem. Soc.* **111** (1989) 2336.
21. M.L. Rojas, M.J. Franco y M.A. Peña, "Superconductores de Alta Temperatura. Algunas consideraciones Catalíticas". Programa de Doctorado de Q. Inorgánica, Materiales III. U. Complutense de Madrid, 1988.
22. D. Sutcliffe, *Chem. Britain* **24** (1988) 31.
23. I. Hálasz, *Appl. Catal.* **47** (1989) L17.
24. R.M. Hazen, *Sci. Amer.*, Junio 1988, p. 52.
25. J.L.G. Fierro, M.A. Peña y L.G. Tejuca, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 1018.
26. L.G. Tejuca, A.T. Bell, J.L.G. Fierro y M.A. Peña, *Appl. Surf. Sci.* **31** (1988) 301.
27. C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan y K. Vidyasagar, *Indian J. Chem.* **23A** (1984) 265.

28. D.M. Smyth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 329.
29. R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
30. G. Demazeau, M. Pouchard y P. Hagenmuller, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* 277 (1973) 109; *J. Solid State Chem.* 2 (1974) 202.
31. T. Arakawa, A. Yoshida y J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 269; 15 (1980) 347.
32. M. Futai, C. Yonghua y L. Hui, en "New Frontiers in Rare Earth Science Applications", *Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl.* (X. Guangxiang y X. Jimei, editores) 1 (1985) 667. Science Press, Beijing 1985.
33. M. Futai, C. Yonghua y L. Hui, *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1986) 47.
34. D.K. Chakrabarty y D.Y. Rao, *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (1987) 131.
35. T. Nitadori, T. Ichiki y M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 621.
36. L. Wachowski, S. Zieliński y A. Burewicz, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 104 (1980) 141.
37. L. Wachowski, *Surf. Coat. Tech.* 29 (1986) 303.

38. B.C. Tofield y W.R. Scott, *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 183.
39. E.M. Vogel, D.W. Johnson, Jr. y P.K. Gallagher, *J. Amer. Ceram. Soc.* 60 (1977) 31.
40. L. Wachowski, S. Zieliński y A. Burewicz, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 106 (1981) 217.
41. O. Parkash, P. Ganguly, G.R. Rao, C.N.R. Rao, D.S. Rajoria y V.G. Bhide, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1173.
42. Y.F.Y. Yao, *J. Catal.* 36 (1975) 266.
43. D.W. Johnson, Jr., P.K. Gallagher, F.J. Schnettler y E.M. Vogel, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 56 (1977) 785.
44. L. Wachowski, *Z. Phys. Chem. L.* 269 (1988) 743; *Acta Chim. Hung.* 125 (1988) 745.
45. C.N.R. Rao y J. Gopalakrishnan, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 228.
46. G. Centi, F. Trifirò y A. Vaccari, *Chim. Ind.* 71 (1989) 57.
47. P. Courty y C. Marcilly, en "Preparation of Catalysts, I" (B. Delmon, P.A. Jacobs y G. Poncelet, editores), p. 119. Elsevier, Amsterdam 1976.

48. P.M. Raccah y J.B. Goodenough, Phys. Rev. 155 (1967) 932;
J. Appl. Phys. 39 (1968) 1209.
49. V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G.R. Rao y C.N.R. Rao, Phys. Rev.
B 6 (1972) 1021.
50. D. Rajoria, V.G. Bhide, G.R. Rao y C.N.R. Rao, J. Chem.
Soc. Faraday II 70 (1974) 512.
51. A. Casalot, P. Dougier y P. Hagenmuller, J. Phys. Chem.
Solids 32 (1971) 407.
52. P. Spacu, S. Plostinaru, L. Patron, A. Contescu, D. Crisan
y N. Stănică, Rev. Roumaine Chim. 32 (1987) 877.
53. I.G. Main, J.F. Marshall, G. Demezeau, G.A. Robins y
C.E. Johnson, J. Phys. C 12 (1979) 2215.
54. B.W. Veal y D.J. Lam, J. Appl. Phys. 49 (1978) 1461.
55. J.L.G. Fierro y L.G. Tejuca, J. Catal 87 (1984) 126.
56. J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca, J. Catal 89
(1984) 209; 93 (1985) 83.
57. J.M.D. Tascón, J.L.G. Fierro y L.G. Tejuca, J. Chem. Soc.
Faraday I 81 (1985) 2399.
58. M. Crespin y W.K. Hall, J. Catal. 69 (1981) 359.

59. L.B. Sis, G.P. Wirtz y S.C. Sorenson, J. Appl. Phys. 44
(1973) 5553.
60. T. Arakawa, N. Ohara y J. Shiokawa, Chem. Lett. (1984)
1467.
61. T. Arakawa, N. Ohara y J. Shiokawa, J. Mater. Sci. 21
(1986) 1824.
62. E.A. Lombardo, K. Tanaka y I. Toyoshima, J. Catal. 80
(1983) 340.
63. J.A. Marcos, R.H. Buitrago y E.A. Lombardo, J. Catal 105
(1987) 95.
64. T. Katsura, K. Kitayama, T. Sugihara y N. Kimizuka, Bull.
Chem. Soc. Jpn. 48 (1975) 1809.
65. S.B. Patil, A. Bandyopadhyay, D.K. Chakrabarty y H.V. Keer,
Thermochim. Acta 61 (1983) 269.
66. N. Yamazoe, Y. Teraoka y T. Seiyama, Chem. Lett. (1981)
1767.
67. T. Nakamura, M. Misono y Y. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Jpn.
55 (1982) 394.
68. T. Nakamura, M. Misono y Y. Yoneda, J. Catal. 83 (1983)
151.

69. Y. Teraoka, T. Nobunaga y N. Yamazoe, Chem. Lett. (1988) 503.
70. J.A. Kilner y R.J. Brook, Solid State Ionics 6 (1982) 237.
71. G. Kremeníć, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca, J. Chem. Soc. Faraday I 81 (1985) 939.
72. M. Iwanoto, Y. Yoda, N. Yamazoe y T. Seiyama, J. Phys. Chem. 82 (1978) 2564.
73. J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca, Z. Phys. Chem. N.F. 121 (1980) 63; 121 (1980) 79.
74. J.M.L. Nieto, J.M.D. Tascón, G. Kremeníć y L.G. Tejuca, Z. Phys. Chem. N.F. 151 (1987) 201.
75. L.A. Sazonov, Z.V. Moskuina y E.V. Artamonov, Kinet. Catal. 15 (1974) 100.
76. B. Viswanathan y S. George, Indian J. Chem. 22A (1983) 1026.
77. T. Arakawa, H. Kurachi y J. Shiokawa, J. Mater. Sci. 20 (1985) 1207.
78. M. Misono y T. Nitadori, en "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces" (M. Che y G.C. Bond, editores), p. 409. Elsevier Scientific Publishers B.V. Amsterdam 1985.

79. J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca y C.H. Rochester, *J. Catal.* 95 (1985) 558.
80. M.A. Peña, Tesis de Licenciatura, U. Complutense de Madrid, 1985.
81. M.A. Peña, J.M.D. Tascón, J.L.G. Fierro y L.G. Tejuca, *J. Colloid Interface Sci.* 119 (1987) 100.
82. M.A. Peña, J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 591.
83. A.M.O. Oliván, M.A. Peña, J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca, *J. Mol. Catal.* 45 (1988) 355.
84. J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca, *J. Chem. Soc. Faraday I* 77 (1981) 591.
85. D.K. Chakrabarty, D.Y. Rao y P.D. Prabhawalkar, *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1986) 413.
86. K. Tabata y S. Kohiki, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 1030.
87. K. Tabata, I. Matsumoto y S. Kohiki, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1882; 22 (1987) 3037.
88. K. Tabata y S. Kohiki, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3781.

89. K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki y M. Misono, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 4031.
90. K. Tabata y S. Kohiki, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 343; **23** (1988) 1056.
91. K. Tabata, Tesis Doctoral, Universidad de Tokyo 1988.
92. J.L.G. Fierro y L.G. Tejuca, *Appl. Surf. Sci.* **27** (1987) 453.
93. K. Ichimura, Y. Inoue e I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 3044; **54** (1981) 1787; **55** (1982) 2313.
94. Y. Okamoto, H. Nakano, T. Imanaka y S. Taranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 1163.
95. D.C. Frost, C.A. Mc Dowel e I.S. Woolsey, *Molec. Phys.* **27** (1974) 1473.
96. L. Richter, S.D. Bader y M.B. Brodsky, *Phys. Rev.* **B22** (1980) 3059.
97. K.C. Taylor, *Chemtech* (1990), en prensa.
98. R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika y L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **272** (1976) 3.
99. T. Shimizu, *Chem. Lett.* (1980) 1.

100. J.M.D. Tascón y L.G. Tejuca, *React. Kinet. Catal. Lett.* 15 (1980) 185.
101. J.B. Goodenough, "Progress in Solid State Chemistry", p. 145. Pergamon Press, Oxford 1971.
102. S. George y B. Viswanathan, *Surf. Tech.* 12 (1983) 217.
103. D.Y. Rao y D.K. Chakrabarty, *Indian J. Chem.* 23A (1984) 375.
104. T. Nakamura, N. Misono y Y. Yoneda, *Chem. Lett.* (1981) 1589.
105. C. Yonghua, M. Futai y L. Hui, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 37.
106. T. Arakawa, K.I. Takada, Y. Tsunemine y J. Shiokawa, *Sensors and Actuators* 14 (1988) 215; *Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 395.
107. N.C. Jhaveri, L.S. Caretto y K. Nobe, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 14 (1975) 142.
108. L.R. LeCoustumer, J.P. Bonnelle, J. Loriers y F. Clerc, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* 285 (1977) 49.
109. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi y T. Seiyama, *Appl. Catal.* 26 (1986) 265.

110. T. Nitadori y M. Misono, *J. Catal.* 93 (1985) 459.
111. T. Nitadori, S. Kurihara y M. Misono, *J. Catal.* 98 (1986) 221.
112. T. Seiyama, N. Yamazoe y K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 19.
113. D.A. Dowden y D. Wells, *Actes Congr. Int. Catal. 2nd, Paris* 2 (1961) 1499.
114. G.K. Boreskov, *Kinet. Catal.* 14 (1973) 2.
115. D.A. Dowden, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 5 (1972) 1.
116. T. Arakawa, S. Takeda, G. Adachi y J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 507.
117. T. Arakawa, S. Tsuchi-ya y J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 97; *J. Catal.* 74 (1982) 317.
118. T. Arakawa, N. Ohara, H. Kurachi y J. Shiokawa, *J. Coll. Interface Sci.* 108 (1985) 407.
119. R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika y L.E. Trimble, en "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides" (R.L. Klimisch y L.G. Larson, editores), p. 215. Plenum Press Inc., NY 1976.

120. S.C. Sorenson, J.A. Wronkiewicz, L.B. Sis y G.P. Wirtz, *Ceram. Bull.* 53 (1974) 446.
121. G.L. Bauerle, N.T. Thomas y K. Nobe, "Air Pollution Control by Catalysis", Tech. Rep. Univ. of California, LA 1971.
122. J.N. Nudel, B.S. Umansky, R.O. Piagentini y E.A. Lombardo, *J. Catal.* 82 (1984) 362.
123. J.N. Nudel, B.S. Umansky y E.A. Lombardo, *Appl. Catal.* 26 (1986) 339; 31 (1987) 275.
124. J.O. Petunchi, J.L. Nicastro y E.A. Lombardo, *Chem. Commun.* (1980) 467.
125. J.O. Petunchi, M.A. Ulla, J.A. Macros y E.A. Lombardo, *J. Catal.* 70 (1981) 356.
126. M.A. Ulla y E.A. Lombardo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 2311.
127. M.A. Ulla, R.A. Migone, J.O. Petunchi y E.A. Lombardo, *J. Catal.* 105 (1987) 107.
128. K.L. Madhok, *React. Catal. Lett.* 30 (1986) 185.
129. J.G.I. Bazes, L.S. Caretto y K. Nobe, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 14 (1975) 264.

130. J. O'M. Bockris y T. Otagawa, J. Electrochem. Soc. 131
(1984) 290.
131. H. Katzman, L. Pandolfi, L.A. Pedersen y W.F. Libby,
Chemtech (1976) 369.
132. R. Radha y C.S. Swamy, React. Kinet. Catal. Lett. 28 (1985)
75.
133. J.M.D. Tascón, S. Mendioroz y L. González Tejuca, Z. Phys.
Chem. N.F. 124 (1981) 109.
134. V. Cortés Corberán, Tesis Doctoral, Universidad Complutense
de Madrid, 1983.
135. J. Weil, "Planning a flowing gas experiment", CAHN
Technical notes, November 1983.
136. M.J. Kelley, Chemtech (1987) 98.
137. P.K. Ghosh, "Introduction to Photoelectron Spectroscopy",
John Wiley & Sons, 1983.
138. M.W. Roberts, Adv. Catal. 29 (1980) 55.
139. S. Narayanan y B. Viswanathan, J. Scientific Ind. Res. 48
(1989) 229.

140. W.N. Delgass, G.L. Haller, R. Kellerman y J.H. Lunsford, "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Academic Press, N.Y. 1979.
141. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder y G.E. Muilenberg, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
142. A. Savitzky y M.J.E. Golay, Anal. Chem. 36 (1964) 1627.
143. A.T. Bell, en "Vibrational Spectroscopies for Adsorbed Species" (A.T. Bell y M.L. Hair, editores), Cap. 2, p. 13. American Chemical Society, Washington D.C. 1980.
144. G. Busca y V. Lorenzelli, Mater. Chem. 7 (1982) 89.
145. M.P. Rosynek y D.T. Magnuson, J. Catal. 48 (1977) 417.
146. A.J. Goodsel, J. Catal. 30 (1973) 175.
147. E.V. Rozhkova, S.V. Gerei y Y.B. Gorokhovatsky, J. Catal. 29 (1973) 1.
148. A.A. Davydov, V.G. Mikhaltchenko, V.D. Sokolovskii y G.K. Boreskov, J. Catal. 55 (1978) 299.
149. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones y B.D. McNicol, Catal. Rev. - Sci. Eng. 24 (1982) 233.

150. W.E. Brown, D. Dollimore y A.K. Galwey en "Comprehensive Chemical Kinetics" (C.H. Bamford y C.F.H. Tipper, editores), p. 49-65. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
151. C.J. Keatch y D. Dollimore, "An Introduction to Thermogravimetry", 2ª edición, Heyden & Sons Ltd., 1975.
152. J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, Londres 1975.
153. M.P. Rosynek, Catal. Rev. - Sci. Eng. 16 (1977) 111.
154. K.S. Kim, Phys. Rev. B11 (1975) 2177.
155. N.S. McIntyre y M.G. Cook, Anal. Chem. 47 (1975) 2208.

VII. ANEXO.

VII. ANEXO.

A continuación se dan los listados de los programas usados para el tratamiento de los espectros fotoelectrónicos de emisión. Como ya se indicó en el apartado III.5, están escritos en Turbo Basic para PC compatible. Un esquema de la forma de usarlos se da en la Figura 11. Los ficheros que recoge el programa CM1TODSK procedentes del APPLE consisten en una lista de números que dan el valor, por este orden, de: el número de puntos del espectro (N), $N(E)/E$ de cada punto (A(I)), la fecha de realización (L\$), el cátodo de la fuente de rayos X (R\$), voltaje de la fuente (KV), intensidad eléctrica de la fuente (MA), energía inicial de los electrones del espectro (E0), intervalo de energía de los electrones del espectro (DE), número de acumulaciones (NB), número de intervalos de energía de los electrones del espectro (NI) y tiempo de cada barrido (TB). Estos ficheros son transformados en simples ficheros X-Y que representan al espectro.

CMITODSE

```
10 CLS
20 LOCATE 12,25:INPUT "Nombre del espectro (Maximo 8 caracteres)"
   ;AR$
25 IF AR$="" THEN END
30 CO$=""
32 CG$=CHR$(7)
35 R$=CHR$(13)
38 LF$=CHR$(10)
40 ARCH$=CO$+AR$+CO$
45 CLS
50 OPEN "COM1:600,n,7,2,RS,CS,DS" FOR INPUT AS #1
57 OPEN ARCH$ FOR OUTPUT AS #2
70 X$=INPUT$(1,#1)
73 IF X$=CG$ THEN GOTO 110
95 PRINT#2,X$;
98 IF X$=R$ THEN PRINT#2,LF$;:PRINT ".";
100 GOTO 70
110 CLOSE#1
160 CLOSE#2
165 PRINT:PRINT"transferencia concluida"
170 GOTO 20
```

REFXPS

```

1 DIM A(200),E(200),X(200),Y(200),AM(2,200),H(200),AA(200),B(200)
,C(200),D(200)
2 CLS:INPUT "GENERADOR DE PULSOS AL 98.5%?",G$
3 IF G$="N" OR G$="n" THEN INPUT "%.....",TRN
:PRINT
4 INPUT "CATODO BIEN?",C$
5 INPUT "ENERGIA INICIAL BIEN?",E$
6 IF E$="N" OR E$="n" THEN INPUT "Incremento de energia.....",ERN
7 CLS:INPUT "PATH DE LECTURA.....",DL$
9 CLS
10 INPUT "NOMBRE DEL FICHERO.....",F$:IF F$="" THEN END
15 FF$=DL$+F$
20 OPEN "I",#1,FF$
30 INPUT #1,N
40 FOR I=1 TO N:INPUT #1,A(I):NEXT I
50 INPUT #1,L$:INPUT #1,R$:INPUT #1,KV:INPUT #1,MA:INPUT #1,E0
60 INPUT #1,DE:INPUT #1,NB:INPUT #1,NI:INPUT #1,TB
80 CLOSE #1
81 IF G$="N" OR G$="n" THEN DE=DE*TRN/100:GOTO 100
90 DE=DE*9.85D-01
100 IF R$="MG" THEN V=1253.6
101 IF R$="AL" THEN V=1486.6
102 IF C$="N" OR C$="n" THEN GOSUB 3000
103 FOR I=1 TO N:E(I)=V-E0-I*DE/N
104 IF E$="N" OR E$="n" THEN E(I)=E(I)+ERN
105 NEXT I

```

```
110 N1=N-1
115 YMAX=A(N):YMIN=A(N)
120 FOR I=1 TO N:X(I)=E(N+1-I):Y(I)=A(N+1-I)
130 IF Y(I)>YMAX THEN YMAX=Y(I)
133 IF Y(I)<YMIN THEN YMIN=Y(I)
160 NEXT I
170 SCREEN 10
180 ADD=0.1*(YMAX-YMIN):YMAX=YMAX+ADD:YMIN=YMIN-ADD
190 WINDOW (X(1),YMIN)-(X(N),YMAX)
200 FOR I=1 TO N:PSET(X(I),Y(I)):NEXT I
205 GOSUB 1000
210 FOR J=1 TO N1
220 FOR XX=X(J) TO X(J+1) STEP H(J)/20
230 GOSUB 2010
240 PSET (XX,YY)
250 NEXT XX
260 NEXT J
785 LOCATE 1,71:PRINT "E ="
811 XCU=X(1):LOCATE 1,75:PRINT USING "###.#";XCU
812 XN=(X(N)-X(1))/500:YN=(YMAX-YMIN)/50
813 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PSET (XCU,YPO):NEXT I
814 FAC=60
820 WHILE NOT INSTAT:WEND
830 A$=INKEY$:AR$=RIGHT$(A$,1)
840 IF LEN(A$)=2 THEN GOTO 850
841 VL=ASC(A$)
842 IF VL<49 OR VL>57 THEN GOTO 845
843 FAC=(VL-48-0.9)*10:GOTO 820
845 IF VL<>27 THEN BEEP:GOTO 820
```

```

846 SCREEN 0:GOTO 9
850 VL=ASC(AR$)
860 IF VL=75 OR VL=77 THEN GOTO 870
865 BEEP:GOTO 820
870 IF VL=75 AND XCU-XN*FAC<X(1) THEN BEEP:GOTO 820
880 IF VL=77 AND XCU+XN*FAC>X(N) THEN BEEP:GOTO 820
912 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PRESET (XCU,YPO):NEXT I
914 IF VL=77 THEN XCU=XCU+XN*FAC
915 IF VL=75 THEN XCU=XCU-XN*FAC
916 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PSET (XCU,YPO):NEXT I
917 LOCATE 1,75:PRINT USING "###.#":XCU:GOTO 820
1000 FOR I=1 TO N1:H(I)=X(I+1)-X(I):NEXT I
1010 FOR I=2 TO N1:AA(I)=H(I-1)/(H(I-1)+H(I))
1015 B(I)=1-AA(I):C(I)=(Y(I)-Y(I-1))/H(I-1):NEXT I
1020 C(N)=(Y(N)-Y(N1))/H(N1)
1030 FOR I=2 TO N1:D(I)=6*(C(I+1)-C(I))/(H(I-1)+H(I)):NEXT I
1040 AM(1,1)=0.0:AM(1,N)=0.0:AM(2,1)=0.0:AM(2,N)=0.0
1050 FOR I=2 TO N1:AM(1,I)=D(I)/2:NEXT I
1060 LONT=0
1070 FOR I=2 TO N1
      :AM(1,I)=D(I)/2-AA(I)/2*AM(1,I-1)-B(I)/2*AM(1,I+1):NEXT I
1080 IF LONT <>0 THEN GOTO 1100
1090 FOR I=2 TO N1:AM(2,I)=AM(1,I):NEXT I:LONT=LONT+1:GOTO 1070
1100 FOR I=2 TO N1:IF ABS(AM(1,I)-AM(2,I))>=1.E-02 THEN GOTO 1090
1110 NEXT I
1120 RETURN
2000 FOR J=1 TO N1:IF XX>=X(J) AND XX<=X(J+1) THEN GOTO 2010
2005 NEXT J
2010 C1=AM(2,J)*((XX-X(J+1))^3-H(J)*H(J)*(XX-X(J+1)))/6

```

```
2020 YY=Y(J+1)*(XX-X(J))-C1:YY=YY-Y(J)*(XX-X(J+1))
2030 YY=YY+AM(2,J+1)*((XX-X(J))^3-H(J)*H(J)*(XX-X(J)))/6
2035 YY=YY/H(J)
2040 RETURN
3000 IF R$="AL" THEN V=1253.6
3010 IF R$="MG" THEN V=1486.6
3020 RETURN
```

XPS

```
1 DIM A(200),E(200)
2 CLS:INPUT "GENERADOR DE PULSOS AL 98.5%?",G$
3 IF G$="N" OR G$="n" THEN INPUT "%.....",TRN
   :PRINT
4 INPUT "CATODO BIEN?",C$
5 INPUT "ENERGIA INICIAL BIEN?",E$
6 IF E$="N" OR E$="n" THEN INPUT "Incremento de energia.....",ERN
7 CLS:INPUT "PATH DE LECTURA.....",DL$
8 INPUT "PATH DE ESCRITURA.....",DE$
9 CLS
10 INPUT "NOMBRE DEL FICHERO.....",F$:IF F$="" THEN END
15 FF$=DL$+F$
20 OPEN "I",#1,FF$
30 INPUT #1,N
40 FOR I=1 TO N:INPUT #1,A(I):NEXT I
50 INPUT #1,L$:INPUT #1,R$:INPUT #1,KV:INPUT #1,MA:INPUT #1,E0
60 INPUT #1,DE:INPUT #1,NB:INPUT #1,NI:INPUT #1,TB
80 CLOSE #1
85 INPUT "EFECTO DE CARGA.....",EC
89 IF G$="N" OR G$="n" THEN DE=DE*TRN/100:GOTO 100
90 DE=DE*9.85D-01
100 IF R$="MG" THEN V=1253.6
110 IF R$="AL" THEN V=1486.6
111 IF C$="N" OR C$="n" THEN GOSUB 1000
120 FOR I=1 TO N:E(I)=V+EC-E0-I*DE/N:A(I)=A(I)/NB
121 IF E$="N" OR E$="n" THEN E(I)=E(I)+ERN
```

```
122 NEXT I
130 FF$=DE$+F$+".DAT"
140 OPEN "O",#1,FF$
150 FOR I=1 TO N:PRINT #1,USING "###.##";E(I):PRINT #1,",":
    PRINT #1,USING "#####";A(I):NEXT I
160 CLOSE #1:GOTO 9
1000 IF R$="AL" THEN V=1253.6
1010 IF R$="MG" THEN V=1486.6
1020 RETURN
```

SMOOTH

```
1 DEFINT I-N:DEFDBL A-H,O-Z
5 DIM Y(500),YY(500),P(9),X(500),COF(5)
10 CLS:INPUT "PATH DE LECTURA.....",DL$
15 INPUT "PATH DE ESCRITURA.....",DE$
20 CLS:INPUT "NOMBRE DEL FICHERO .....",F$:FF$=DL$+F$+".DAT"
30 IF F$="" THEN END
40 OPEN "I",#1,FF$
50 I=1
60 IF EOF(1) THEN 90
70 INPUT #1,X(I),Y(I)
80 I=I+1:GOTO 60
90 N=I-1
100 CLOSE #1
110 CLS:PRINT "GRADO DE SUAVIZADO :":PRINT
115 PRINT "    0.- Sin suavizado."
120 PRINT "    1.- Cúbico, 5 puntos."
130 PRINT "    2.- Grado quinto, 7 puntos."
140 PRINT "    3.- Cúbico, 7 puntos."
150 PRINT "    4.- Grado quinto, 9 puntos."
155 PRINT "    5.- Cúbico, 9 puntos.;"
160 INPUT ".....",LE
165 IF LE>5 OR LE<0 THEN GOTO 110
170 ON LE GOTO 190,200,210,220,230
180 CLS:GOTO 500
190 NP=5:COF(1)=17:COF(2)=12:COF(3)=-3:COF(4)=0:COF(5)=0:ANO=35:
    GOTO 240
```

```

200 NP=7:COF(1)=131:COF(2)=75:COF(3)=-30:COF(4)=5:COF(5)=0:
    ANO=231:GOTO 240
210 NP=7:COF(1)=7:COF(2)=6:COF(3)=3:COF(4)=-2:COF(5)=0:ANO=21:
    GOTO 240
220 NP=9:COF(1)=179:COF(2)=135:COF(3)=30:COF(4)=-55:COF(5)=15:
    ANO=429:GOTO 240
230 P=9:COF(1)=59:COF(2)=54:COF(3)=39:COF(4)=14:COF(5)=-21:
    ANO=231:GOTO 240
240 NP1=NP-1:M=N-NP1
250 FOR I=2 TO NP:J=I-1:P(I)=Y(J):NEXT I
260 FOR I=1 TO M:J=I+NP1
270 FOR K=1 TO NP1:KA=K+1:P(K)=P(KA):NEXT K
280 P(NP)=Y(J):NPM=(NP+1)/2
290 SUM=COF(1)*P(NPM)+COF(2)*(P(NPM-1)+P(NPM+1))+COF(3)*
    (P(NPM-2)+P(NPM+2))+COF(4)*(P(NPM-3)+P(NPM+3))+COF(5)*
    (P(NPM-4)+P(NPM+4))
300 YY(I)=SUM/ANO:NEXT I
310 YMAX=Y(1):YMIN=Y(1)
320 FOR I=2 TO N
330 IF Y(I)>YMAX THEN YMAX=Y(I)
340 IF Y(I)<YMIN THEN YMIN=Y(I)
350 NEXT I
360 FOR I=1 TO M
370 IF YY(I)>YMAX THEN YMAX=YY(I)
380 IF YY(I)<YMIN THEN YMIN=YY(I)
390 NEXT I
400 SCREEN 10
410 WINDOW (X(1),YMIN)-(X(N),YMAX)
420 FOR I=1 TO N:PSET (X(I),Y(I)):NEXT I

```

```
430 PSET (X(NPM),YY(1)):FOR I=2 TO M:PSET(X(I+NPM-1),YY(I)):
    LINE (X(I+NPM-2),YY(I-1))-(X(I+NPM-1),YY(I)):NEXT I
440 WHILE NOT INSTAT:WEND
450 SCREEN 0
460 CLS:INPUT "ES VALIDO EL SUAVIZADO?",P$
470 IF P$="S" OR P$="s" THEN GOTO 490
480 IF P$="N" OR P$="n" THEN GOTO 110
485 GOTO 460
490 FOR I=NPM TO N-NPM+1:Y(I)=YY(I-NPM+1):NEXT I
500 PRINT:INPUT "NOMBRE DEL NUEVO FICHERO .....",F$
505 F$=DE$+F$+".DAT"
510 OPEN "O",#1,F$
520 FOR I=1 TO N:PRINT #1,USING "###.##";X(I):PRINT #1,",":
    PRINT #1,USING "#####";Y(I):NEXT I
530 CLOSE #1:GOTO 20
```

GRFXPS

```
10 DIM ANTI(10),F$(10),A(10,200),E(10,200),N(10),NM(10),
    AF(10,500),H(200),AM(2,200),AA(200),B(200),C(200),D(200),
    X(200),Y(200)
20 CLS:INPUT "PATH DE LECTURA.....",DL$
25 INPUT "PATH DE ESCRITURA.....",DE$
30 CLS
40 INPUT "NUMERO DE ESPECTROS...",M:PRINT
50 PRINT "NOMBRE DE LOS FICHEROS (de abajo hacia arriba)":PRINT
60 FOR I=1 TO M
70 INPUT "      ",F$(I)
80 FF$=DL$+F$(I)+".DAT"
90 OPEN "I",#1,FF$
100 J=1
110 IF EOF(1) THEN 140
120 INPUT#1,E(I,J),A(I,J)
130 J=J+1:GOTO 110
140 N(I)=J-1
150 CLOSE#1
160 NEXT I
161 LOCATE 16,1:INPUT "CORECCION AUTOMATICA DE LA LINEA BASE?",P$
162 IF P$="S" OR P$="s" THEN GOSUB 7000:GOTO 169
163 IF P$="N" OR P$="n" GOTO 169
164 GOTO 161
169 ANTO=0
170 FOR I=1 TO M
180 AMIN=A(I,1):AMAX=A(I,1)
```

```
190 FOR J=2 TO N(I)
200 IF A(I,J)<AMIN THEN AMIN=A(I,J)
201 IF A(I,J)>AMAX THEN AMAX=A(I,J)
210 NEXT J
211 ANTI(I)=AMAX-AMIN
212 IF ANTI(I)>ANTO THEN ANTO=ANTI(I)
220 FOR J=1 TO N(I):A(I,J)=A(I,J)-AMIN:NEXT J
230 NEXT I
231 LOCATE 18,1:INPUT "AUTOESCALAJE AUTOMATICO?",P$
232 IF P$="S" OR P$="s" THEN GOSUB 5000:GOTO 240
233 IF P$="N" OR P$="n" GOTO 240
234 GOTO 231
240 FOR I=1 TO M-1
245 IF E(I,N(I))>E(I+1,1) OR E(I,1)<E(I+1,N(I)) THEN GOTO 410
250 EINI=E(I,N(I)):EFIN=E(I,1)
260 IF E(I+1,N(I+1))>EINI THEN EINI=E(I+1,N(I+1))
270 IF E(I+1,1)<EFIN THEN EFIN=E(I+1,1)
280 EN=(EFIN-EINI)/200:K1=N(I):K2=N(I+1):AMAX=0
290 FOR J=0 TO 200
300 EBU=EINI+EN*J
310 FOR K=K1 TO 2 STEP -1
320 IF EBU>=E(I,K) AND EBU<=E(I,K-1) THEN K1=K:GOTO 340
330 NEXT K
340 FOR K=K2 TO 2 STEP -1
350 IF EBU>=E(I+1,K) AND EBU<=E(I+1,K-1) THEN K2=K:GOTO 370
360 NEXT K
370 IF (A(I,K1)-A(I+1,K2))>AMAX THEN AMAX=A(I,K1)-A(I+1,K2)
380 NEXT J
400 FOR J=1 TO N(I+1):A(I+1,J)=A(I+1,J)+AMAX:NEXT J
```

```
410 NEXT I
411 LOCATE 20,1
412 INPUT "LINEAS BASE EQUIDISTANTES?",P$
413 IF P$="S" OR P$="s" THEN FIC=0.025:GOTO 420
414 IF P$="N" OR P$="n" GOTO 416
415 GOTO 411
416 LOCATE 22,1:PRINT "SEPARACION ENTRE ESPECTROS":
      INPUT "(ACONSEJABLE 7%).....":FIC
417 FIC=FIC/100
420 LOCATE 25,1:
      PRINT "INICIO DEL CORTE DE COLAS -----"
425 AMAX=A(M,1)
430 FOR J=2 TO N(M)
440 IF A(M,J)>AMAX THEN AMAX=A(M,J)
450 NEXT J
460 FAC=FIC*AMAX
470 FOR I=2 TO M:FOR J=1 TO N(I)
480 A(I,J)=A(I,J)+FAC*(I-1):NEXT J:NEXT I
481 IF P$="N" OR P$="n" THEN GOTO 700
490 AMAX=A(2,1)-A(1,1):W=2:Q=1
500 FOR I=2 TO M-1
510 IF (A(I+1,1)-A(I,1))>AMAX THEN AMAX=A(I+1,1)-A(I,1):W=I+1:Q=1
515 NEXT I
520 FOR I=1 TO M-1
530 IF (A(I+1,N(I+1))-A(I,N(I)))>AMAX
      THEN AMAX=A(I+1,N(I+1))-A(I,N(I)):W=I+1:Q=2
535 NEXT I
540 FOR I=2 TO M
550 IF Q=1 THEN Z=AMAX-(A(I,1)-A(I-1,1))
```

```
560 IF Q=2 THEN Z=AMAX-(A(I,N(I))-A(I-1,N(I-1)))
570 FOR J=1 TO N(I):A(I,J)=A(I,J)+Z:NEXT J
580 NEXT I
700 XMAX=E(1,1):XMIN=E(1,1):YMAX=A(1,1):YMIN=A(1,1)
710 FOR I=1 TO M:FOR J=1 TO N(I)
720 IF E(I,J)>XMAX THEN XMAX=E(I,J)
730 IF E(I,J)<XMIN THEN XMIN=E(I,J)
740 IF A(I,J)>YMAX THEN YMAX=A(I,J)
750 IF A(I,J)<YMIN THEN YMIN=A(I,J)
760 NEXT J:NEXT I
770 SCREEN 10
780 WINDOW (XMIN,YMIN)-(XMAX,YMAX)
785 LOCATE 1,71:PRINT "E ="
790 FOR I=1 TO M
800 PSET(E(I,1),A(I,1)):FOR J=2 TO N(I):PSET (E(I,J),A(I,J)):
      LINE (E(I,J-1),A(I,J-1))-(E(I,J),A(I,J)):NEXT J
810 NEXT I
811 XCU=XMIN:LOCATE 1,75:PRINT USING "###.#";XCU
812 XN=(XMAX-XMIN)/500:YN=(YMAX-YMIN)/50
813 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PSET (XCU,YPO):NEXT I
814 ZON1=0:ZON2=0:FAC=60
820 WHILE NOT INSTAT:WEND
830 A$=INKEY$:AR$=RIGHT$(A$,1)
835 IF ASC(A$)=27 THEN GOTO 6000
840 IF LEN(A$)=2 THEN GOTO 850
841 VL=ASC(A$)
842 IF VL<49 OR VL>57 THEN BEEP:GOTO 820
843 FAC=(VL-48-0.9)*10:GOTO 820
850 VL=ASC(AR$)
```

```
860 IF VL=71 OR VL=75 OR VL=77 OR VL=79 THEN GOTO 870
865 BEEP:GOTO 820
870 IF VL=75 AND XCU-XN*FAC<XMIN THEN BEEP:GOTO 820
880 IF VL=77 AND XCU+XN*FAC>XMAX THEN BEEP:GOTO 820
890 IF VL=79 AND ZON2=0 THEN BEEP:GOTO 820
900 IF VL=71 AND ZON2=1 THEN BEEP:GOTO 820
910 IF VL<>77 AND VL<>75 THEN GOTO 920
911 IF ZON1=1 THEN GOTO 913
912 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PRESET (XCU,YPO):NEXT I
913 ZON1=0
914 IF VL=77 THEN XCU=XCU+XN*FAC
915 IF VL=75 THEN XCU=XCU-XN*FAC
916 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PSET (XCU,YPO):NEXT I
917 LOCATE 1,75:PRINT USING "###.#";XCU:GOTO 820
920 IF VL<>71 THEN GOTO 930
921 ZON1=1:ZON2=1:XINI=XCU:GOTO 820
930 IF VL<>79 THEN BEEP:BEEP:GOTO 820
931 XFIN=XCU
932 IF XCU<XINI THEN XFIN=XINI:XINI=XCU
940 LOCATE 1,1:INPUT "CREACION DE UN FICHERO GIGANTE?",P$
950 IF P$="N" OR P$="n" THEN GOTO 980
960 IF P$="S" OR P$="s" THEN GOTO 2000
970 BEEP:GOTO 940
980 FOR I=1 TO M:FF$=DE$+F$(I)+".DAT"
990 FOR J=N(I) TO 1 STEP -1
1000 IF E(I,J)>=XINI THEN J1=J:GOTO 1020
1010 NEXT J
1020 FOR J=J1+1 TO 1 STEP -1
1030 IF E(I,J)>XFIN THEN J2=J-1:GOTO 1050
```

```
1040 NEXT J
1050 OPEN "O",#1,FF$
1060 FOR J=J1 TO J2 STEP -1
1070 PRINT #1,USING "###.##";E(I,J):PRINT #1,",":
      PRINT #1,USING "#####";A(I,J):NEXT J
1075 CLOSE#1
1080 NEXT I
1090 GOTO 2200
2000 EN=(XFIN-XINI)/499
2010 FOR I=1 TO M
2020 N1=N(I)-1
2030 FOR J=1 TO N(I):X(J)=E(I,N(I)+1-J):Y(J)=A(I,N(I)+1-J):NEXT J
2040 GOSUB 3000
2050 FOR J=1 TO 500
2060 XX=XINI+EN*(J-1)
2070 IF XX<X(1) OR XX>X(N(I)) THEN AF(I,J)=-1:GOTO 2100
2080 GOSUB 4000
2090 AF(I,J)=YY
2100 NEXT J
2110 NEXT I
2120 FOR I=1 TO M
2130 FF$=DE$+F$(I)+".DAT"
2140 OPEN "O",#1,FF$
2150 FOR J=1 TO 500
2160 IF AF(I,J)=-1 THEN GOTO 2180
2170 E=XINI+EN*(J-1):PRINT #1,USING "###.##";E:PRINT #1,",":
      PRINT #1,USING "#####";AF(I,J):PRESET (E,AF(I,J))
2180 NEXT J
2190 CLOSE#1:NEXT I
```

```

2200 SCREEN 0
2210 PRINT "LIMITES DE LA GRAFICA ":"PRINT:PRINT
2220 PRINT "      N(E)/E :      " ;:PRINT USING "####.";YMIN;:
      PRINT "      -      " ;:PRINT USING "####.";YMAX:PRINT
2230 PRINT "      BE(eV) :      " ;:PRINT USING "###.#";XINI;:
      PRINT "      -      " ;:PRINT USING "###.#";XFIN
2240 END
3000 FOR K=1 TO N1:H(K)=X(K+1)-X(K):NEXT K
3010 FOR K=2 TO N1:AA(K)=H(K-1)/(H(K-1)+H(K))
3015 B(K)=1-AA(K):C(K)=(Y(K)-Y(K-1))/H(K-1):NEXT K
3020 C(N(I))=(Y(N(I))-Y(N1))/H(N1)
3030 FOR K=2 TO N1:D(K)=6*(C(K+1)-C(K))/(H(K-1)+H(K)):NEXT K
3040 AM(1,1)=0:AM(1,N(I))=0:AM(2,1)=0:AM(2,N(I))=0
3050 FOR K=2 TO N1:AM(1,K)=D(K)/2:NEXT K
3060 LONT=0
3070 FOR K=2 TO N1:
      AM(1,K)=D(K)/2-AA(K)/2*AM(1,K-1)-B(K)/2*AM(1,K+1):NEXT K
3080 IF LONT <>0 THEN GOTO 3100
3090 FOR K=2 TO N1:AM(2,K)=AM(1,K):NEXT K:LONT=LONT+1:GOTO 3070
3100 FOR K=2 TO N1:IF ABS(AM(1,K)-AM(2,K))>=.01 THEN GOTO 3090
3110 NEXT K
3120 RETURN
4000 FOR K=1 TO N1:IF XX>=X(K) AND XX<=X(K+1) THEN GOTO 4010
4005 NEXT K
4010 C1=AM(2,K)*((XX-X(K+1))^3-H(K)*H(K)*(XX-X(K+1)))/6
4020 YY=Y(K+1)*(XX-X(K))-C1:YY=YY-Y(K)*(XX-X(K+1))
4030 YY=YY+AM(2,K+1)*((XX-X(K))^3-H(K)*H(K)*(XX-X(K)))/6
4040 YY=YY/H(K)
4050 RETURN

```

```

5000 FOR I=1 TO M:FFF=ANTO/ANTI(I)
5010 FOR J=1 TO N(I):A(I,J)=A(I,J)*FFF:NEXT J
5020 NEXT I
5030 RETURN
6000 SCREEN 0
6010 CLS:PRINT "MENU AUXILIAR.":PRINT
6015 PRINT "      1.- REESCALAJE DE ESPECTROS.":
      PRINT "      2.- CORRECCION DE LA LINEA BASE."
6016 PRINT "      3.- SALIR.":PRINT
6017 INPUT "      .....",OPA
6018 ON OPA GOTO 6040,6100,6030
6020 GOTO 6010
6030 END
6040 CLS:PRINT:INPUT "NUMERO DE ESPECTROS A REESCALAR.....",NNN
6050 PRINT:PRINT "      NUMERO DEL ESPECTRO      FACTOR"
6055 PRINT "(DE ABAJO HACIA ARRIBA)"
6060 FOR I=1 TO NNN:LOCATE I+7,10:INPUT "",NIN:
      LOCATE I+7,35:INPUT "",FFF
6070 FOR J=1 TO N(NIN):A(NIN,J)=A(NIN,J)*FFF:NEXT J
6080 NEXT I
6090 GOTO 161
6100 CLS:INPUT "NUMERO DEL ESPECTRO A CORREGIR (DE ABAJO HACIA
      ARRIBA)...",NIN
6110 PRINT:PRINT "FACTOR":PRINT "      Positivo -->
      antihorario."
6120 PRINT "      Negativo --> horario."
6130 PRINT "      Factor = 1 ----> diagonal de la pantalla."
6140 PRINT:INPUT "      .....",FFF
6150 AMED=(E(NIN,1)+E(NIN,N(NIN)))/2

```

```
6160 FOR J=1 TO N(NIN)
6170 A(NIN,J)=A(NIN,J)+FFF*YMAX*(AMED-E(NIN,J))/2/(AMED-E(NIN,1))
6180 NEXT J
6190 GOTO 161
7000 FOR I=1 TO M
7010 FOR J=1 TO N(I)
7020 A(I,J)=A(I,J)-(E(I,J)-E(I,1))*(A(I,N(I))-A(I,1))/
      (E(I,N(I))-E(I,1))
7030 NEXT J:NEXT I
7040 RETURN
```

AREA

```
1 DEFINT I-N:DEFDBL A-H,O-2
5 DIM Y(500),X(500),A(500),E(500),AM(2,500),H(500),AA(500),
  B(500),C(500),D(500)
10 CLS:INPUT "PATH DE LECTURA.....",DL$
20 CLS:INPUT "NOMBRE DEL FICHERO .....",F$:FF$=DL$+F$+".DAT"
30 IF F$="" THEN END
40 OPEN "I",#1,FF$
50 I=1
60 IF EOF(1) THEN 90
70 INPUT #1,X(I),Y(I)
80 I=I+1:GOTO 60
90 N=I-1:N1=N-1
100 CLOSE #1
101 FOR I=1 TO N1
102 FOR J=I+1 TO N:IF X(J)>X(I) THEN GOTO 104
103 TT=X(I):X(I)=X(J):X(J)=TT:TT=Y(I):Y(I)=Y(J):Y(J)=TT
104 NEXT J
105 NEXT I
106 YMAX=Y(1):YMIN=Y(1)
110 FOR I=2 TO N
115 IF Y(I)>YMAX THEN YMAX=Y(I)
120 IF Y(I)<YMIN THEN YMIN=Y(I)
125 NEXT I
130 ADD=0.1*(YMAX-YMIN):YMAX=YMAX+ADD:YMIN=YMIN-ADD
135 SCREEN 10
140 WINDOW (X(1),YMIN)-(X(N),YMAX)
```

```
145 FOR I=1 TO N:PSET (X(I),Y(I)):NEXT I
205 GOSUB 1000
210 FOR J=1 TO N1
220 FOR XX=X(J) TO X(J+1) STEP H(J)/20
230 GOSUB 2010
240 PSET (XX,YY)
250 NEXT XX
260 NEXT J
785 LOCATE 1,71:PRINT "E ="
811 XCU=X(1):LOCATE 1,75:PRINT USING "###.##";XCU
812 XN=(X(N)-X(1))/500:YN=(YMAX-YMIN)/50
813 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PSET (XCU,YPO):NEXT I
814 FAC=60:ZON1=0:ZON2=0:LUISA=0
820 WHILE NOT INSTAT:WEND
830 A$=INKEY$:AR$=RIGHT$(A$,1)
840 IF LEN(A$)=2 THEN GOTO 850
841 VL=ASC(A$)
842 IF VL<49 OR VL>57 THEN GOTO 845
843 FAC=(VL-48-0.9)*10:GOTO 820
845 IF VL<>27 THEN BEEP:GOTO 820
846 SCREEN 0:GOTO 20
850 VL=ASC(AR$)
860 IF VL=71 OR VL=75 OR VL=77 OR VL=79 THEN GOTO 870
865 BEEP:GOTO 820
870 IF VL=75 AND XCU-XN*FAC<X(1) THEN BEEP:GOTO 820
880 IF VL=77 AND XCU+XN*FAC>X(N) THEN BEEP:GOTO 820
890 IF VL=79 AND ZON2=0 THEN BEEP:GOTO 820
900 IF VL=71 AND ZON2=1 THEN BEEP:GOTO 820
910 IF VL<>77 AND VL<>75 THEN GOTO 920
```

```
911 IF ZON1=1 THEN GOTO 913
912 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PRESET (XCU,YPO):NEXT I
913 ZON1=0
914 IF VL=77 THEN XCU=XCU+XN*FAC
915 IF VL=75 THEN XCU=XCU-XN*FAC
916 FOR I=1 TO 50:YPO=I*YN+YMIN:PSET (XCU,YPO):NEXT I
917 LOCATE 1,75:PRINT USING "###.#";XCU:GOTO 820
920 IF VL<>71 THEN GOTO 930
921 ZON1=1:ZON2=1
922 IF LUISA=0 THEN XINI=XCU:GOTO 820
923 IF LUISA=1 THEN XINR=XCU:GOTO 820
930 IF VL<>79 THEN BEEP:BEEP:GOTO 820
931 IF XCU=XINI THEN BEEP:GOTO 820
932 IF LUISA=0 THEN XFIN=XCU:IF XCU<XINI THEN XFIN=XINI:XINI=XCU
933 IF LUISA=1 THEN XFIR=XCU:IF XCU<XINR THEN XFIR=XINR:XINR=XCU
934 IF LUISA=1 THEN GOTO 964
940 X1=XINI:X2=XFIN:GOSUB 3000
941 XX=XINI:GOSUB 2000:YINI=YY
942 XX=XFIN:GOSUB 2000:YFIN=YY:LINE (XINI,YINI)-(XFIN,YFIN)
943 AI=AI-(XFIN-XINI)*(YINI+YFIN)/2
950 LOCATE 12,30:PRINT "AREA = ";:PRINT USING"#####.#####";AI
960 WHILE NOT INSTAT:WEND
961 A$=INKEY$:AR$=RIGHT$(A$,1)
962 IF LEN(A$)=2 AND ASC(AR$)=59 THEN LUISA=1:ZON1=1:ZON2=0:
    FAC=61:GOTO 820
963 GOTO 970
964 XX=XINR:GOSUB 2000:YINR=YY
965 XX=XFIR:GOSUB 2000:YFIR=YY:LINE (XINR,YINR)-(XFIR,YFIR)
```

```

966 PEND=(YFIR-YINR)/(XFIR-XINR):ORDE=(YINR*XFIR-YFIR*XINR)/
      (XFIR-XINR)
967 YFINR=PEND*XFIR+ORDE:YINIR=PEND*XINI+ORDE
968 AI=AI+(XFIR-XINI)*((YINI-YINIR)+(YFIN-YFINR))/2
969 LOCATE 12,30:PRINT "AREA = ";:
      PRINT USING"#####.#####";AI:GOTO 960
970 SCREEN 0:GOTO 20
1000 FOR I=1 TO N1:H(I)=X(I+1)-X(I):NEXT I
1010 FOR I=2 TO N1:AA(I)=H(I-1)/(H(I-1)+H(I))
1015 B(I)=1-AA(I):C(I)=(Y(I)-Y(I-1))/H(I-1):NEXT I
1020 C(N)=(Y(N)-Y(N1))/H(N1)
1030 FOR I=2 TO N1:D(I)=6*(C(I+1)-C(I))/(H(I-1)+H(I)):NEXT I
1040 AM(1,1)=0.0:AM(1,N)=0.0:AM(2,1)=0.0:AM(2,N)=0.0
1050 FOR I=2 TO N1:AM(1,I)=D(I)/2:NEXT I
1060 LONT=0
1070 FOR I=2 TO N1:
      AM(1,I)=D(I)/2-AA(I)/2*AM(1,I-1)-B(I)/2*AM(1,I+1):NEXT I
1080 IF LONT <>0 THEN GOTO 1100
1090 FOR I=2 TO N1:AM(2,I)=AM(1,I):NEXT I:LONT=LONT+1:GOTO 1070
1100 FOR I=2 TO N1:IF ABS(AM(1,I)-AM(2,I))>=1.E-02 THEN GOTO 1090
1110 NEXT I
1120 RETURN
2000 FOR J=1 TO N1:IF XX>=X(J) AND XX<=X(J+1) THEN GOTO 2010
2005 NEXT J
2010 C1=AM(2,J)*((XX-X(J+1))^3-H(J)*H(J)*(XX-X(J+1)))/6
2020 YY=Y(J+1)*(XX-X(J))-C1:YY=YY-Y(J)*(XX-X(J+1))
2030 YY=YY+AM(2,J+1)*((XX-X(J))^3-H(J)*H(J)*(XX-X(J)))/6
2035 YY=YY/H(J)
2040 RETURN

```

```
3000 FOR J=1 TO N1:IF X1>=X(J) AND X1<=X(J+1) THEN GOTO 3010
3005 NEXT J
3010 J1=J+1
3020 FOR J=J1 TO N1:IF X2>=X(J) AND X2<=X(J+1) THEN GOTO 3030
3025 NEXT J
3030 J2=J
3040 AI=0:J2C=J2-1
3050 FOR J=J1 TO J2C:AI=AI+(Y(J)+Y(J+1))*H(J)/2:NEXT J
3060 J1C=J1-1:J2M=J2+1:IF X1=X(J1) THEN GOTO 3110
3070 AI=AI+Y(J1)*H(J1C)/2-AM(2,J1)*H(J1C)^3/24-
      Y(J1)*(X1-X(J1C))^2/2/H(J1C)
3080 AI=AI+AM(2,J1C)*((X1-X(J1))^4/4-
      H(J1C)*H(J1C)*(X1-X(J1))^2/2)/6/H(J1C)
3090 AI=AI+Y(J1C)*(X1-X(J1))^2/2/H(J1C)
3100 AI=AI-AM(2,J1)*((X1-X(J1C))^4/4-
      H(J1C)*H(J1C)*(X1-X(J1C))^2/2)/6/H(J1C)
3110 IF X2=X(J2) THEN RETURN
3120 AI=AI+Y(J2)*H(J2)/2-AM(2,J2)*H(J2)^3/24+
      Y(J2M)*(X2-X(J2))^2/2/H(J2)
3130 AI=AI-AM(2,J2)*((X2-X(J2M))^4/4-
      H(J2)*H(J2)*(X2-X(J2M))^2/2)/6/H(J2)
3140 AI=AI-Y(J2)*(X2-X(J2M))^2/2/H(J2)
3150 AI=AI+AM(2,J2M)*((X2-X(J2))^4/4-
      H(J2)*H(J2)*(X2-X(J2))^2/2)/6/H(J2)
3160 RETURN
```