



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SUR



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUIMICA

“Catalizadores basados en carburo de molibdeno para la producción de hidrógeno a partir de etanol. Estudio combinado teórico-experimental”

María Nilda Chasvin Orradre

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta u otra Universidad. La misma contiene resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y Departamento de Física, durante el período entre el 01/10/2012 y el 17/04/2019, bajo la dirección de la Dra. María Alicia Volpe, Profesor Adjunto en el Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Principal del CONICET y la Dra. Carolina Pistonesi, Profesor Asociado en el Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Adjunto del CONICET.

María Nilda Chasvin Orradre



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el...../...../....., mereciendo la calificación de(.....)

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a mis directoras de tesis:

A la Dra. Carolina Pistonesi por iniciarme desde cero en un área de conocimiento alejada a lo que estaba acostumbrada. Las horas de trabajo y su enorme paciencia para conmigo, su calidez humana y comprensión.

A la Dra. María Alicia Volpe por su compromiso con mi formación, estar abierta a mis ideas, compartir sus criterios y experiencias los cuales valoro mucho. Por tener buena predisposición para conmigo y adecuarse a mis necesidades. Y especialmente por demostrarme ser una buena persona y muy generosa con su conocimiento.

A ambas por abrirme las puertas de su hogar, compartir momentos con sus familias y compañeros de trabajo para que me sienta como en mi casa cada vez que viajaba y alentarme a realizar la pasantía al exterior, muchas gracias!

A la Dra. Alejandra Diez por enseñarme y tener buena predisposición a trabajar juntas en los temas de esta tesis, ayudarme con el trabajo en el laboratorio y acercarme al mundo de la cristalografía.

A la Dra. Victoria Gutiérrez que colaboró con el trabajo de laboratorio y siempre me recibía con una sonrisa.

A mi compañero de posgrado el Dr. Andrés Casoni que me enseñaba el trabajo en Plapiqui y me alentaba en mis ideas a veces un poco traídas de los pelos. Por las largas charlas en todo este tiempo y por ver siempre el vaso medio lleno y transmitirme esa confianza.

A todo el equipo de Plapiqui que siempre estuvo atento a lo que necesitaba, gracias a ellos aprendí y pude realizar este trabajo.

A mis compañeros de oficina en el departamento de física por acompañarme todo este tiempo y alentarme a continuar. Especialmente a Romina Luna, Luján Freije y Mario Sandoval que me hicieron sentir casi como de su familia, muchísimas gracias.

A todo el personal de UNS que cada uno desde su lugar facilitaron mi estadía en Bahía Blanca, siempre con una atención amable hacia mi persona.

A los investigadores y tesistas del Departamento de Ciencias de la Superficie y Plasma de la Universidad de Charles, Praga, República Checa; quienes me recibieron y enseñaron en mi estadía su trabajo, el uso de equipamiento y seguimos trabajando en colaboración.

A la Dra. María Inés Cervellini que si no fuera por ella no hubiera iniciado este proyecto. Gracias por su confianza y apoyo.

Al Dr. Alfredo Juan quien me recibió y orientó en los inicios y se mantuvo atento al desarrollo del posgrado, me brindó un espacio físico donde trabajar en mi estancia en Bahía Blanca, y por compartir su conocimiento como docente.

A la Dra. María Cristina Martín que ofició de chofer y compañera de ruta, compartiendo largas charlas, fines en Pehuencó y me ofreció su hospitalidad siempre. Gracias por alentarme a seguir y dar el ejemplo con su propia experiencia.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNLPam por el aporte financiero y permitirme poder viajar a Bahía Blanca.

A mis compañeros y compañeras de cátedra, de oficina y de grupo de investigación por alentarme para hacer este posgrado y suplirme en mis tareas de docencia e investigación.

A mis padres por acompañarme y animarme en todo momento a que cumpla mis metas personales y profesionales, sin su aporte no hubiera podido avanzar.

A mis amigas por estar siempre presentes, gracias por su cariño.

Y a todas las personas que de una forma u otra colaboraron a llevar adelante este trabajo.

RESUMEN

Fueron preparadas muestras de β - Mo_2C por métodos térmicos a partir de sales de Mo y fuentes de carbón vegetal, y también una muestra con una baja carga de platino ($<0.1\%$ p/p). Ambos tipos de muestras fueron caracterizadas por sortometría de N_2 a 77K, reacción a temperatura programadas (TPRx), difracción de rayos X y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La desorción de hidrógeno molecular fue detectada para ambos catalizadores donde previamente se había adsorbido etanol, indicando que estos sistemas serían activos para la producción de H_2 a partir de este alcohol. Para ambos catalizadores se observó que la producción de H_2 aumenta apreciablemente a partir de los 530K y que a temperaturas más elevadas el catalizador de carburo de molibdeno dopado con platino sigue siendo activo, mientras que el β - Mo_2C libre de metal noble presenta una notable desactivación. Se comprobó que la presencia de platino introduce importantes variaciones en el estado de oxidación del molibdeno tanto antes como luego de la descomposición del etanol.

En forma complementaria, se efectuó un detallado estudio teórico basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y fueron encontrados los sitios más favorables para la adsorción de etanol en los diferentes de modelos de catalizadores. Se concluyó a partir de los cálculos, que se produce una transferencia de densidad electrónica desde la superficie del catalizador al etanol adsorbido. Las variaciones en los valores de frecuencias calculadas están de acuerdo con la modificación de la geometría del sistema. En concordancia con los resultados experimentales se encontró que la disociación de etanol en etoxi es energéticamente favorable y fueron modelados posibles caminos para la disociación en la especie etoxi. Se destaca que los valores calculados para las energías de activación correspondientes a la disociación de etanol resultan en excelente acuerdo con los valores experimentales de TPRx.

ABSTRACT

A combined theoretical-experimental study was carried out, in order to characterize the different phenomena engaged in the adsorption and reactivity of ethanol in catalyst surfaces based on molybdenum carbide.

Samples of β -Mo₂C catalyst and of β -Mo₂C with a low platinum loading (<0.1%) were prepared and characterized by N₂ sorptometry at 77 K, temperature programmed reaction of H₂, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Desorption of molecular hydrogen was detected for both catalysts following a pre adsorption of ethanol, showing that these systems would be active for producing H₂ from this alcohol. For both catalysts it was observed that H₂ production increases appreciably from 530K, and at even higher temperatures the molybdenum carbide with a load loading of Pt is still active. On the other hand pure β -Mo₂C becomes inactive. It was found that the doping of molybdenum carbide with platinum introduces important variations in the oxidation state of molybdenum both before and after the decomposition of ethanol.

Complementary, a theoretical study based on the Density Functional Theory (DFT) was carried out, finding the most favourable sites for ethanol adsorption on the different catalysts. A transfer of electron density from the surface to adsorbed ethanol was concluded from calculations. The variations in the calculated frequency values are in accordance with the modification of the geometry of the system. In agreement with the experimental results, it was found that the dissociation of ethanol to ethoxy is energetically favourable and plausible reaction pathways for dissociation to ethoxy species were modelled. It is important to note that calculated activation energy barriers corresponding to ethanol dissociation result in excellent agreement with the experimental values of TPRx.

INDICE

1. Introducción.....	1
1.1 El hidrógeno como combustible del futuro	1
1.2. Tecnologías Industriales actuales de producción de hidrógeno	3
1.3. Descomposición de alcoholes para la obtención de hidrógeno.	8
1.4. La importancia de los catalizadores heterogéneos	14
1.5 Objetivo del trabajo.....	16
1.5.1 Objetivos específicos del Estudio Teórico	16
1.5.2 Objetivos específicos experimentales	16
1.6 Referencias	17
2. Metodología experimental y teórica	20
2.1 Metodología Experimental	20
2.2.1 Métodos de síntesis	21
2.2.2 Caracterización de los catalizadores.....	22
2.2.2.1 Sortometría.....	23
2.2.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	23
2.2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	23
2.2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)	23
2.2.2.5 Reacción a temperatura programada (TPRx)	25
2.2.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	25
2.2.2.7 Microscopia Electrónica de Barrido (MES)	26
2.2 Metodología teórica.....	26
2.3.1 Aplicación a sistemas extendidos espacialmente	30
2.3.2 Cálculos DFT para superficies	33
2.3.3 Análisis de cargas de Bader	34
2.3.4 Método de la Banda Elástica (NEB)	34
2.3.5 Parámetros utilizados en los sistemas estudiados.....	35
3. β -Mo ₂ C como catalizador para la producción de H ₂ a partir de etanol	39

3.1	Introducción	39
3.2	Preparación y Caracterización experimental de las muestras de Mo_2C y Mo_2C soportadas. 39	
3.2.1	Preparación y Caracterización de Mo_2C	39
3.3	Estudio teórico de la interacción de etanol con superficies $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	54
3.3.1	Modelado del carburo de molibdeno másico y su superficie	54
3.3.2	Adsorción de etanol.....	57
3.3.3	Disociación de etanol a etoxi.....	62
3.4	Análisis teórico de Frecuencias vibracionales.....	67
3.5	Conclusiones parciales	69
3.6	Referencias	70
4.	Catalizador de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ dopado con Pt para la producción de H_2 a partir de etanol....	72
4.1.	Introducción	72
4.2	Síntesis y caracterización del catalizador Pt- Mo_2C	74
4.3	Caracterización teórica del Pt- Mo_2C	88
4.3.1	Localización de Pt sobre superficie Mo_2C	88
4.3.2	Adsorción de etanol sobre el Pt- Mo_2C	92
4.3.3.	Disociación del etanol a etoxy.....	97
4.3.4	Análisis teórico de Frecuencias vibracionales.....	104
4.4	Conclusiones parciales	106
4.5	Referencias	107
5.	Conclusiones.....	108
5.1	Aportes de esta tesis	109
5.2	Contribuciones científicas publicadas	110
5.3	Trabajo a futuro.....	111

1. Introducción

1.1 El hidrógeno como combustible del futuro

En los últimos años el hidrógeno ha adquirido una destacada notoriedad como combustible del futuro, tanto en su utilización directa como para la alimentación de las pilas de combustible. Además, el hidrógeno es ampliamente utilizado en las refinerías de petróleo; se lo emplea en la síntesis de amoníaco y en la fabricación de peróxido de hidrógeno; la industria de alimentos lo utiliza para los procesos de hidrogenación; y en menor medida tiene aplicaciones en las industrias farmacéutica y electrónica.

En el ámbito nacional la importancia de la producción de hidrógeno como vector energético es elevada. Esto se evidencia en que la temática ha sido declarada prioritaria por el plan Argentina 2020. Además a partir de la Ley Nacional de Hidrógeno (Ley N° 26.123), aprobada en el 2006 por el Congreso de la Nación, a la espera de su reglamentación por el Poder Ejecutivo; existe un grupo de iniciativas de estímulo al desarrollo de las tecnologías del hidrógeno (es decir, producción, almacenamiento, transporte y sus aplicaciones). En noviembre de 2017 se presentó en el senado un proyecto de ley que plantea modificaciones a la ley 26.123. Uno de los aspectos de las reformas planteadas es que se habilita a la autoridad de aplicación tanto para la investigación como para la aplicación del almacenamiento masivo del hidrógeno para la producción y el suministro de electricidad al mercado eléctrico [1,2].

En el marco de las energías renovables el hidrógeno juega un rol preponderante. En el año 2000, la Secretaría de Ciencia y Tecnología define el desarrollo de áreas prioritarias y en ese sentido apoya proyectos de I + D relacionados con las energías renovables, entre éstos la construcción de una planta piloto de producción y purificación de hidrógeno a partir de la biomasa en dependencias de la FIUBA. En el 2005 el Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable (IEDS) dependiente de la CNEA organizó el primer congreso sobre Hidrógeno y Fuentes sustentables de Energía (HYFUSEN), luego le siguieron los de 2007 y 2009 [3,4].

El consumo de hidrógeno en Argentina se estima en unos 146757Nm³/h. (datos del año 2004).

Las empresas que producen hidrógeno en la Argentina no son muy numerosas. Las mismas, junto con algunas de sus características se indican en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Plantas productoras de Hidrógeno en la Argentina. (Datos 2010)

Empresa	Localización	Producto final	Capacidad	Producción de H₂ (Nm³/h)
Profértil	Bahía Blanca	Amoníaco, urea	690000 t/a	186000
PASA S.A.	Campana	Amoníaco, urea	115000 t/a	1145
Fábrica Militar	Río Tercero	Amoníaco	12000 t/a	122
YPF S.A.	Ensenada	Metanol	25000 t/a	3600
YPF S.A.	Plaza Huincul	Metanol	400000 t/a	57500
Resinfor Metanol S.A.	Gral. San Martín	Metanol	50000 t/a	7190
YPF S.A.	Luján de Cuyo	JP		
Siderca	Campana	Hierro esponja		70200
Siderar	San Nicolás	Hierro esponja		
Air Liquide		Gases especiales		
AGA		Gases especiales		

Los usos más importantes corresponden a la síntesis de amoníaco, a la fabricación de hierro esponja y a la síntesis de metanol. Por ejemplo, Luján de Cuyo YPF posee una planta de hidrogenación de querosén con el fin de producir combustible para aviones (JP). Otra de las aplicaciones es en la industria de la alimentación que lo utiliza para producir margarina, además existen también plantas productoras de gases especiales que suministran al mercado hidrógeno de elevada pureza [4].

1.2. Tecnologías Industriales actuales de producción de hidrógeno

Algunas de las tecnologías actuales de producción de hidrógeno en Argentina se resumen en los esquemas de las Figs.1.2 y 1.3. Las tecnologías utilizadas son dos, reformado con vapor cuando la materia prima es de bajo peso molecular (metano, etano, LPG y naftas) y oxidación parcial en los casos en que la materia prima es de composición incierta o alto peso molecular [5].

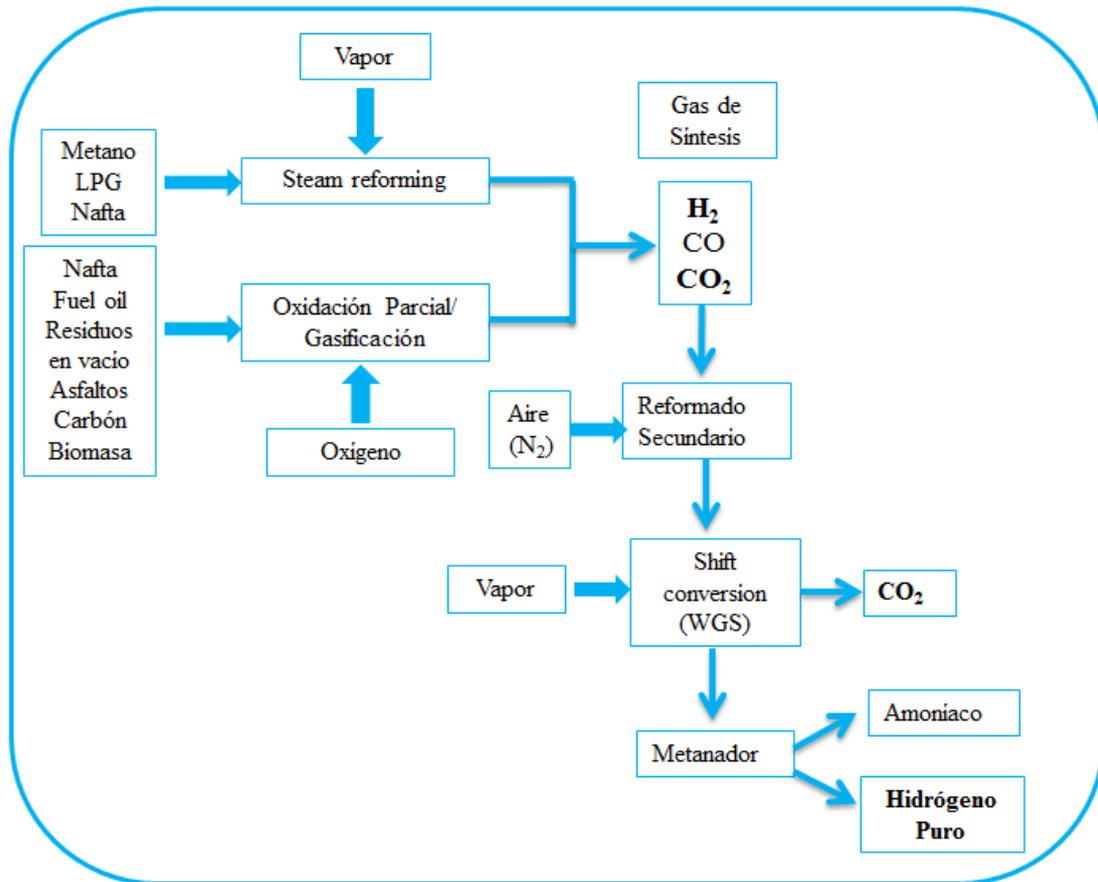


Figura 1.2 Tecnologías actuales de producción de H₂.

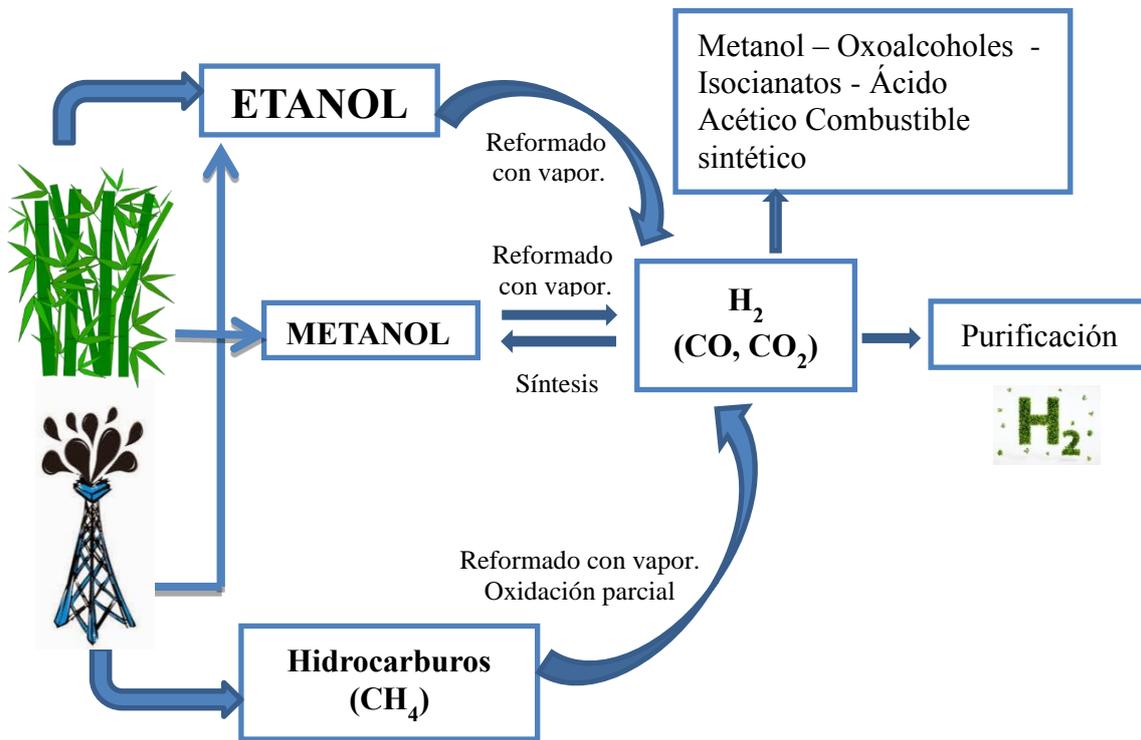
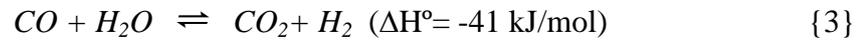


Figura 1.3 Algunas fuentes alternativas a los hidrocarburos, utilizadas como materias primas en la producción de hidrógeno.

El reformado de hidrocarburos con vapor es uno de los procesos más utilizados en el mundo, en particular, cuando se requieren grandes producciones de hidrógeno y cuando la materia prima es el gas natural [5,6]. Es una tecnología ampliamente madura y consolidada, con una eficiencia de 70-80%, aunque las plantas modernas pueden alcanzar hasta un 90%. El reactor donde ocurre el reformado con vapor del gas natural se llama horno-reformador y las transformaciones químicas que en él ocurren se pueden interpretar por las siguientes reacciones [6]:



Desplazamiento con vapor o WCS:



En el reformado seco de metano, el CO₂ se encuentra aprovechable en considerables cantidades y a un bajo costo [7]. El reformado seco es el reformado de metano con CO₂, se considera una tecnología promisorio con la finalidad de producir Gas de Síntesis [8].



Este proceso usa CO₂ residual para producir gas de síntesis del gas natural. Debido a que el gas de síntesis producido por reformado con vapor tiene una relación H₂/CO alta, ésta no es apropiada para la síntesis Fisher- Tropsch en la producción de hidrocarburos de larga cadena, por el exceso de hidrógeno que anula el crecimiento de la cadena y disminuye la selectividad a hidrocarburos más largos.

En cambio, el reformado seco de metano posee un rol importante en las industrias como resultado de la producción de gas de síntesis con una tasa baja de H₂/CO el cual puede ser usado en la producción de hidrocarburos líquidos en una red de síntesis de Fisher- Tropsch específicamente las cuales están basadas en catalizador de hierro [9].

El reformado con vapor de alcoholes se origina en la aplicación del hidrógeno en las pilas de combustible. En el caso de fuentes móviles, la aplicación típica de las pilas PEM, la eficiencia del proceso se vería resentida debido a las altas temperaturas que el reformado de gas natural requiere. Los alcoholes, en particular metanol y etanol, surgen entonces como una alternativa al gas natural [10]. En los últimos años aparecen trabajos que consideran el reformado del glicerol. En cuanto al empleo de glicerol, la principal ventaja es que este alcohol representa un residuo muy abundante de la producción de biodiesel. En nuestro país se exportaron 173.490 toneladas de glicerol en el año 2016 y de Enero a Mayo de 2017, 63.927 toneladas. Sin embargo existen varios inconvenientes que deben subsanarse antes de que pueda emplearse esta tecnología [11].

En la Fig.1.2 se muestra un esquema del proceso de obtención de H₂ a partir de alcoholes. El metanol, si bien antiguamente se obtenía de la destilación de la madera, hoy día se obtiene a partir del gas natural, por lo que no sería un recurso no renovable.

El etanol, en cambio, si bien se lo puede obtener a partir de un hidrocarburo, en mayor parte se produce a partir de la biomasa [11] (caña de azúcar, maíz, etc.)

Las ventajas de utilizar etanol son las siguientes: facilidad de transporte y almacenamiento, facilidad de apagado en caso de incendio, no es un producto tóxico y se obtiene a partir de recursos renovables. Esta última característica es la más destacada, ya que por cada tonelada de etanol usado en lugar de los combustibles fósiles tradicionales, la emisión de CO₂ disminuye en 2,3 toneladas. Más aún en Argentina, las plantaciones de caña de azúcar y de maíz son significativas. Teniendo en cuenta éstos cultivos la producción anual en Argentina de bioetanol es del orden de 1,2 millones de m³. La producción en el año 2017 junto al consumo interno de bioetanol fue del orden de 2182 millones de litros. Para el año 2018 si se considera los insumos utilizados en la producción de etanol, el 55% es debido al aporte en base a maíz y el 45% es contribución de la caña de azúcar. Para el mismo año el país contaba para la producción de etanol con 10 plantas industriales en base a azúcar, distribuidas en las provincias de Tucumán, Salta y Jujuy. Además existen 5 plantas que lo hacen en base a granos, principalmente maíz, en el centro del país [12].

En el siguiente cuadro se muestra la distribución geográfica de las fábricas de biocombustibles de acuerdo a información proporcionada por del Ministerio de Agroindustria correspondiente al mes de agosto de 2018 (Fig. 1.4).

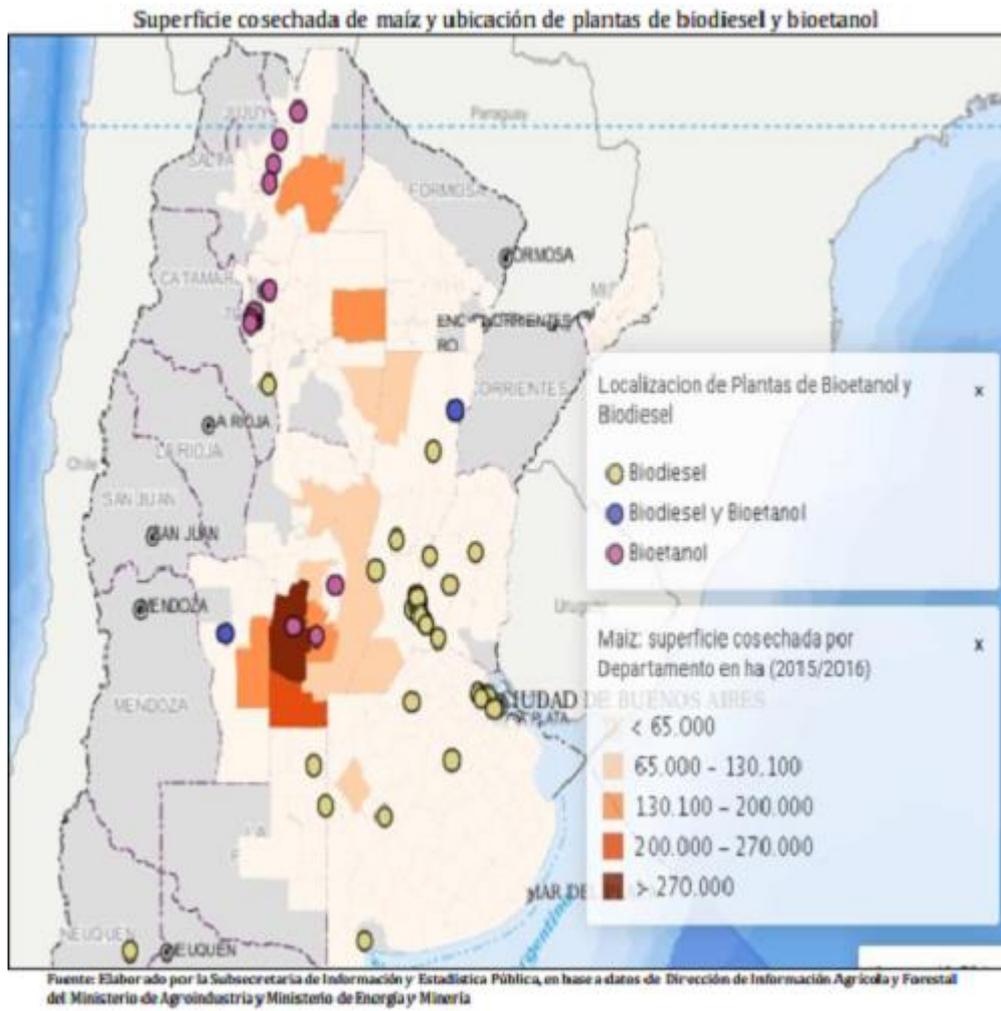


Figura 1.4 Distribución geográfica de fábricas de bioetanol en el Argentina.

En la Tabla 1.3 se muestra el balance de Argentina del Etanol utilizado como combustible y en otros usos de la industria química [12].

Tabla 1.3 Cuadro del empleo de etanol en Argentina como combustible y en otros usos de la industria química. (Datos del Dpto. de Agricultura de los EEUU. Agosto de 2018)

	Datos en millones de litros.									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Stocks iniciales	0	20	27	36	48	45	53	64	44	72
Producción	23	125	174	250	472	671	815	890	1.105	1.150
Importaciones	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
Exportaciones	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Consumo	3	118	165	238	475	663	804	910	1.077	1.155
Stocks Finales	20	27	36	48	45	53	64	44	72	72
Capacidad Productiva (en millones de litros)										
Cantidad de Refinerías	3	9	9	11	12	14	14	14	14	14
Capacidad Teórica	120	215	355	600	680	880	950	950	1.200	1.270
Uso capacidad (%)	19%	58%	49%	42%	69%	76%	86%	94%	92%	91%
Producción de Coproductos (1.000 MT)										
Destilería	0	0	0	0	125	280	360	370	415	475
Materia prima utilizada para la producción de etanol (1.000 MT)										
Granos (Maíz)	0	0	0	49	400	890	1.150	1.175	1.325	1.515
Melazas/jugos (Caña de Azúcar)	93	510	705	935	1.240	1.220	1.365	1.625	2.250	2.100
Penetración del mercado (millones de litros)										
Uso de Etanol como combustible	3	118	165	238	475	663	804	910	1.077	1.155
Consumo nafta en parque automotor arg.	5.760	6.240	6.970	7.470	8.160	8.080	8.510	8.750	9.300	9.800
Tasa de corte	0,1%	1,9%	2,4%	3,2%	5,8%	8,2%	9,4%	10,4%	11,6%	11,8%

1.3. Descomposición de alcoholes para la obtención de hidrógeno.

Una reacción muy conocida en el ámbito de la química orgánica es la obtención de hidrógeno a partir del etanol con metales (sodio, potasio y calcio). Estos metales reemplazan el hidrógeno del grupo hidroxilo del etanol por su forma metal alcóxido mediante la reacción:



Sin embargo este proceso es estequiométrico y por lo tanto no está alineado con las nuevas tendencias del empleo de procesos catalíticos.

Los procesos catalíticos presentan varias ventajas frente a los estequiométricos. Algunas de dichas ventajas se alinean con los postulados de la Química Verde. La aplicabilidad de un proceso catalítico tendría alto impacto tecnológico en el desarrollo de productos alta demanda en el presente. La catálisis gas/sólido es la más extendida en los procesos catalíticos a gran escala y sería la de interés en la producción de hidrógeno a partir de etanol.

En la Tabla 1.4 se mencionan los procesos catalíticos heterogéneos más difundidos que corresponden al sistema reactantes/productos gaseosos – catalizador sólido.

Tabla 1.4 Ejemplos de mayores procesos industriales usando catálisis heterogénea

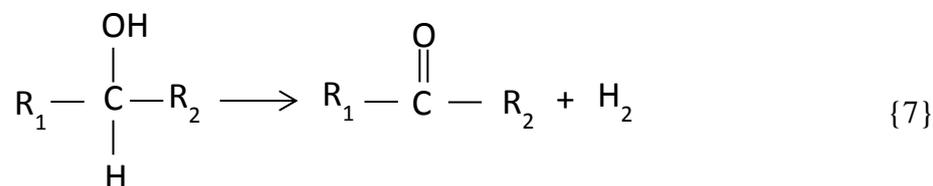
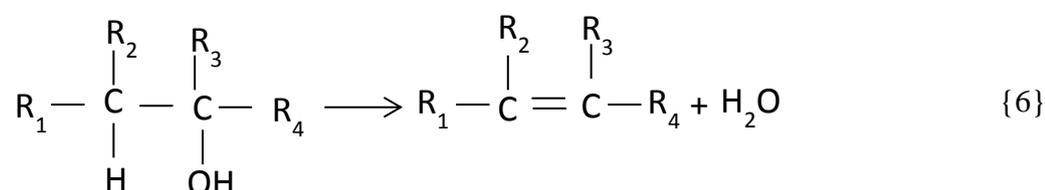
Procesos	Catalizador	Reactivos	Productos	Uso final
síntesis Haber-Bosch NH₃	Magnetita (Fe)	H ₂ , N ₂	NH ₃	Fertilizantes, explosivos, pólvora
Síntesis de metanol	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	CO, CO ₂ , H ₂	CH ₃ OH	Químicos a granel, combustible
Fischer-Tropsch	Co, Fe	carbón, gas natural	hidrocarburos C ₅ - C ₁₁	Combustible automóvil
Cracking	arcillas	Alcanos de cadena larga, C ₁₂ +	Alcanos C ₇ -C ₉	Combustibles, detergentes
Alquilación	zeolitas, arcillas, silicatos	Alcanos C ₃ -C ₅	Isoalcanos C ₇ -C ₉	Combustible de alto octanaje
Dehidrogenación/reformado	Pt/Al ₂ O ₃	alcanos	alquenos	Polímeros, químicos a granel
Hidrodesulfuración	Co/Mo sulfuro	Combustible diesel	Diésel libre de azufre	Combustible para automóvil
Hidrocracking	Pt en zeolitas o aluminosilicatos	Mezcla de aromáticos	Hidrocarburos saturados	Combustible automóvil/aviación
Isomerización	H-ZSM-5 zeolitas	Xileno, tolueno	<i>p</i> -xileno	Polímeros, químicos a granel
Polimerización	Ti, Ziegler-Natta	eteno	poli(etileno)	Polímeros, químicos a granel
Oxidación	Oxido de vanadio	xilenos	Ácido ftálico	polímeros

En general, la descomposición catalítica de alcoholes produce, además de hidrógeno, cetonas, olefinas y agua. En cuanto a la descomposición de alcoholes para obtener H₂, podría decirse, en forma general que los catalizadores más empleados son óxidos, metales, metales nobles soportados o catalizadores basados en carburos. En el siguiente apartado se detallarán algunos de estos procesos catalíticos.

Se ha estudiado la reacción de la deshidrogenación del etanol para producir hidrógeno sobre catalizador constituido por nanopartículas de cobalto sintetizadas por combustión [13]. Sobre este catalizador, a 400°C, además de H₂ se observó la producción de aldehídos, acetatos, H₂O, CO₂ y metano. Además se detectó que las

partículas de Co sufrían un fenómeno de sinterizado durante la reacción y una deposición de especies carbonosas que envenenan la superficie.

La descomposición de alcoholes sobre óxidos puede darse por dos reacciones competitivas, la deshidrogenación y la deshidratación. La naturaleza química de los óxidos juega un rol importante en la selectividad hacia una u otra reacción. En un trabajo publicado por Kibby y Hall se observaron reacciones de deshidratación y de deshidrogenación de alcoholes empleando hidroxiapatitas [14]. Los autores prepararon un catalizador de hidroxiapatita estequiométrico, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y otro con una relación Ca/P subestekiométrica de 1.58. Sobre el primer catalizador, se observaron ambas reacciones (ver reacciones {6 y 7}), pero sobre la muestra no estequiométrica solo tuvo lugar la deshidratación



Unos de los catalizadores más empleados son los basados en Pt. La descomposición de propanol y butanol en la industria química se lleva a cabo empleando diversos catalizadores, incluyendo el $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual ha demostrado tener una buena actividad y selectividad hacia la formación de H_2 [15]. Un estudio desarrollado por Mostafa y col. [16] respecto a la actividad y la selectividad de Pt/ZrO_2 , el 2-propanol presenta cierta actividad de descomposición a hidrógeno, a menos de 200°C , la misma aumenta al elevarse la temperatura hasta 325°C . A dicha temperatura se observa como desventaja que las reacciones de conversión de alcohol conducen a la desactivación, debido a envenenamiento por deposición de carbón. La desactivación de los catalizadores a base de Pt por envenenamiento con coque es un inconveniente importante que lleva a buscar un reemplazo de estos catalizadores por otros novedosos.

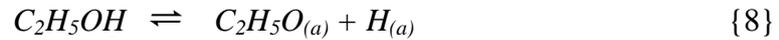
Una manera de evitar el envenenamiento es emplear soportes que contengan ceria, ya que se conoce que ésta puede inhibir la desactivación por coque. Específicamente se emplean los óxidos mixtos de alúmina-ceria, debido a que combinan un área superficial específica alta de la alúmina [17] con la capacidad de almacenamiento/liberación de oxígeno de ceria [18], además de que presentan una estabilidad térmica mayor que los correspondientes óxidos simples.

Los autores Hwu y Chen llevaron a cabo una extensa revisión sobre el empleo de carburos de metales de transición tempranos como catalizadores, haciendo hincapié en que estos compuestos presentan propiedades similares o mejoradas a los metales nobles, entre las que se destacan la dureza de los carburos, la resistencia al envenenamiento por coque, o por azufre [19]. La revisión se focaliza en monocapas de carburos preparadas sobre monocristales, su preparación, caracterización y evaluación para una gran cantidad de reacciones entre las que recopilan los resultados de la descomposición de etanol y 2-propanol utilizando superficies de carburos de TiC(100) y VC(100). Se observó que ambas superficies son activas para la adsorción seguida de la descomposición de las moléculas de alcohol a 100K, detectándose como intermediario el alcoholóxido proveniente de la descomposición de etanol a 153K. A mayor temperatura se produce la deshidratación del alcoholóxido con intermediarios gaseosos (alquenos). Los mismos investigadores informaron sobre la interacción de las superficies C/Mo(110) y C/W(111) con el hidrógeno, usando como técnica TPD. El hidrógeno se adsorbe disociativamente en éstas superficies a la temperatura del nitrógeno líquido y se recombina para desorber como hidrógeno en un rango de temperatura entre 200-400K.

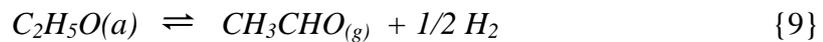
Szechenyi y Solymosi estudiaron un catalizador efectivo para la descomposición de metanol y etanol: el Mo₂C [20]. La muestra se prepara por la carburización del óxido de molibdeno a 900K, obteniéndose una muestra de elevada área superficial específica (110m²/g). Si bien los autores no se refieren a la fase formada, la elevada temperatura empleada indicaría que el carburo corresponde a la hexagonal (α).

La producción de hidrógeno en la descomposición de etanol posee una selectividad de 40-45% a 723K, siendo los otros productos de reacción etileno y acetaldehído. Una característica relevante de éste catalizador es su estabilidad termal ya que muestra actividad aún a 723K (de todas formas se detecta desactivación). El porcentaje de hidrógeno decrece hasta 623K y luego vuelve a incrementarse. La selectividad por la formación de hidrógeno fue de aproximadamente 50% a 723K [20].

Las mediciones con High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopic (HREELS) y experimentos FTIR en Mo_2C muestran que el primer paso de activación de etanol es la formación de especies etoxi formado a partir de la ruptura del enlace O-H según la reacción:



El que podría descomponerse a acetaldehído:



Los autores suponen que los sitios deficientes en carbono en la superficie Mo_2C son centros activos para la activación de etanol y para la reacción de deshidrogenación. .

En otro trabajo del mismo período y del mismo grupo de investigación que la ref recién comentada número [20], se estudia $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ [21]. En este caso se especifica claramente que la preparación de la muestra lleva a la obtención de la fase β del carburo.

Este mismo grupo también ha estudiado reacciones similares en catalizadores de carburo de molibdeno sintetizados sobre soportes carbonosos como el Carbon Norit y CNT (nanotubos de carbono). También dopan el Carbono Norit con especies de K. Comparan las diferentes muestras para la descomposición de etanol y concluyen que el Mo_2C preparado sobre materiales carbonosos es catalíticamente efectivo, remarcándose su estabilidad térmica [22]. También concluyen que el dopaje con K mejora notablemente la producción de hidrógeno. Si bien los autores indican que el carburo preparado correspondería a la fase β , ortorrómbica, basándose en otros estudios, el detallado análisis de este aspecto indica que las muestras de la ref [22] corresponden a la fase α hexagonal. Además se destaca que si hacemos una comparación entre los resultados que el mismo grupo obtuvo sobre catalizadores no soportados [20], las mejoras debidas al efecto de soportar el carburo no son notables.

Otros autores experimentaron con diferentes concentraciones de platino que corresponde a la fase cúbica, α , del carburo de Molibdeno, para la reacción de metanol y

agua a bajas temperaturas para la formación de hidrógeno. En dicha investigación se utilizó además un catalizador 2% Pt sobre el carburo de molibdeno, β -Mo₂C donde se midió una producción de hidrógeno pequeña comparada con la de MoC a 190°C [23].

En este párrafo haremos comentarios en cuanto a la estructura cristalina de los carburos de molibdeno, como se tratan estos aspectos en la bibliografía y como se llevará en esta tesis. Primero es importante aclarar que se observa discrepancia en la literatura en cuanto a la notación de las estructuras hexagonal y ortorrómbica a las fases α y β . Se remarca que la notación definida por el Joint Committee of Powder Diffraction Standards, JCPDS, indica que las fases hexagonal y ortorrómbica del carburo de molibdeno se denotan como α -Mo₂C y β -Mo₂C respectivamente. Sin embargo, algunos autores definen estas estructuras a la inversa, siguiendo la definición de Christensen. Cuando estos casos aparezcan en el texto, se harán las aclaraciones correspondientes. En esta tesis se seguirá la nomenclatura propuesta por JCPDS.

A pesar de todos los avances desde el punto de vista experimental quedan muchos interrogantes para poder comprender, desde el punto de vista submicroscópico, los mecanismos de adsorción y reactividad en los catalizadores mencionados previamente. En la actualidad, los métodos teóricos de cálculo son ampliamente aplicados en múltiples áreas de la química y la catálisis, los cuales proveen una herramienta alternativa para comprender las reacciones catalíticas a nivel molecular.

Específicamente, han sido realizados diversos estudios en base a cálculos dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) vinculados con las propiedades químicas de los carburos de metales de transición (TMC). Kitchin y col. [24] han investigado las propiedades y la adsorción de hidrógeno en superficies TiC, VC, NbC, TaC y también de Mo₂C. Sus resultados indican que el hidrógeno se adsorbe más fuertemente en las superficies terminadas en el metal del carburo, que en las correspondientes estructuras compactas de las superficies del metal puro.

Ren y col. han estudiado la adsorción de O₂, H, CH₂ y C₂H₂ en α -Mo₂C (0001) (fase ortorrómbica), encontrando que la adsorción es más fuerte en las superficies terminadas en Molibdeno que en las terminadas en carbono [25,26]. Se aclara que los autores emplean la nomenclatura de Christensen para definir la fase α . Ciertas reacciones de reformado en superficies β -Mo₂C(001) han sido reportadas por Tominaga y Nagai, quienes hallaron caminos de reacción para la formación de CO₂ [27], también analizaron el reformado de metanol en la misma superficie modelando la formación de

etileno o etanol [28]. También estos autores definen las estructuras cristalinas de acuerdo a Christensen.

Pistonesi y col. estudiaron la adsorción y disociación de metanol sobre β - Mo_2C (001) también mediante cálculos DFT. Encontraron que la molécula de metanol se adsorbe más fuertemente en las superficies terminadas en Mo, ligándose el átomo O con un átomo de Molibdeno superficial y que la formación de la especie metoxy, como un primer paso en la disociación, es energéticamente favorable [29]. Estos mismos autores también investigaron el efecto del potasio en la adsorción del metanol en la misma superficie. Observaron que los sitios de adsorción más favorables corresponden a sitios Top del átomo de potasio. La distancia del enlace C-O se incrementa mientras el enlace O-H disminuye sugiriendo un mecanismo de disociación diferente en la superficie dopada con potasio que en la superficie sin dopar [30].

Sobre la superficie α - Mo_2C (100) se realizó un estudio teórico sistemático utilizando DFT de la reacción de descomposición de etanol [31]. En general, el proceso se inicia con la ruptura del enlace O-H y luego, se detallan los diferentes mecanismos de reacción para los principales productos de reacción a saber, acetaldehído, hidrógeno y etileno, además de otros productos como metano, etano y CO que se estudiaron con detalle. Los investigadores proponen que la formación de especies O/OH podrían actuar como agentes oxidantes que promueven la ruptura del enlace O-H de la molécula de etanol completando el proceso de reacción. Se halló que la barrera para la ruptura del enlace C-C disminuye con la pérdida del átomo de H como intermediario, esto indica que la ruptura del enlace C-C podría convertirse en un paso de deshidrogenación en el proceso de reacción. También reportaron que la formación de hidrógeno mediante la reacción $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ posee una barrera energética de 0.76 eV según sus cálculos.

1.4. La importancia de los catalizadores heterogéneos

Como hemos visto hasta ahora, muchos de los procesos para la producción de hidrógeno se basan en el empleo de catalizadores heterogéneos.

Podemos denominar a éste proceso, como aquel por el cual una sustancia, que no es ni reactivo ni producto, acelera la velocidad de una reacción y se designa como

catalizador. El catalizador disminuye la energía de activación (E_a) del paso limitante de la reacción.

Para conocer la eficiencia de un catalizador se pueden utilizar tres parámetros: la selectividad, la actividad y la estabilidad, que como hemos visto en la Introducción son notablemente importantes en el caso de la descomposición del etanol. También surge de la lectura que en algunas situaciones, se usa otra sustancia dopante para mejorar la actividad del catalizador, que tiene un efecto promotor.

Se denomina selectividad del catalizador a la capacidad que tiene éste de direccionar una reacción a unos determinados productos, debido a que existen caminos de reacción que forman productos secundarios. Como hemos visto del análisis de la literatura, la formulación del catalizador tiene un notable efecto en la selectividad a la formación de H_2 , por lo cual es de fundamental importancia analizar este aspecto.

Por último, la estabilidad define la vida útil del catalizador en las condiciones de reacción. Las formas frecuentes de perder la actividad de un catalizador son el desgaste mecánico, químico, la adsorción de impurezas o venenos, anulando la actividad del catalizador. De la lectura de los antecedentes referidos a la descomposición de alcoholes para obtener hidrógeno, se concluye que las temperaturas de reacciones son relativamente elevadas por lo tanto es indispensable lograr estabilidad térmica. Además generalmente se produce envenenamiento por especies carbonosas que disminuyen la actividad del catalizador durante la reacción.

1.5 Objetivo del trabajo

El objetivo general de esta tesis pretende contribuir al conocimiento básico relacionado con los sistemas catalíticos gas-sólido, específicamente procesos de descomposición de alcoholes para la producción de hidrógeno.

Se pretende aportar mayor conocimiento tanto desde un enfoque experimental como teórico, de los diferentes fenómenos de adsorción y reactividad de etanol en superficies de β -Mo₂C.

Se desarrollará un contacto estrecho entre la información experimental y los cálculos teóricos, la cual es fundamental para que los modelos teóricos sean realistas y representen eficazmente las superficies catalíticas y su reactividad.

1.5.1 Objetivos específicos del Estudio Teórico:

- Realizar el modelado teórico del catalizador a base de β -Mo₂C.
- Identificar sitios de adsorción del etanol y llevar a cabo cálculos de energías de reacción de la descomposición del etanol.
- Realizar el modelado de posibles mecanismos de disociación del etanol sobre la superficie catalítica.

1.5.2 Objetivos específicos experimentales:

- Sintetizar β -Mo₂C y caracterizarlo.
- Sintetizar catalizadores eficientes para la reacción de estudio.
- Estudiar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.
- Seleccionar el catalizador más efectivo para la reacción de estudio.

1.6 Referencias

- [1] Ley Nacional de Hidrógeno N° 26123.
- [2] Proyecto de ley modificatorio de la Ley N° 26123.
<http://www.senado.gov.ar/parlamentario/comisiones/verExp/4328.17/S/PL>
- [3] IEDS. Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable. www.cab.cnea.gov.ar/ieds/
- [4] Asociación Argentina del Hidrógeno. www.aah2.org.ar/
- [5] Gutiérrez Ortiz, M.A., González Marcos, M.P., Laborde, M.A., Ayastuy, J.L., Gutiérrez Ortiz J.I., (1994). *Información Tecnológica*, 5(2), 19
- [6] Laborde, M. A., & Rubiera, F. (2010). La energía del hidrógeno. *Ediciones CYTED, Madrid*.
- [7] Olsbye U., Wurzel T., Mleczk L., (1997). *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 5180
- [8] Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética. Coord. Guillermo San Miguel y Fernando Gutiérrez. Univ. Politécnica de Madrid. Ed. Mundi-Prensa. 2015.
- [9] Luna, A.E.C. and Iriarte, M.E. (2008) Carbon Dioxide Reforming of Methane over a Metal Modified Ni-Al₂O₃ Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 343, 10-15.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.041>.
- [10] Mariño, F.J., Reformado de etanol con vapor. Preparación y caracterización de catalizadores. Tesis Doctoral, FI, UBA, 2001.
- [11] Biocombustibles 06/17. Dirección de Agroenergía. Ministerio de Agroindustria. Presidencia de la Nación. Argentina
- [12] <https://www.albardonbio.com/novedades/se-espera-un-record-historico-en-la-produccion-de-bioetanol-en-argentina-en-el-2018>
- [13] Ashok, A., Kumar, A., Bhosale, R., Saad, M. A. S., AlMomani, F., & Tarlochan, F. (2017). Study of ethanol dehydrogenation reaction mechanism for hydrogen production on combustion synthesized cobalt catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23464-23473.

- [14] Kibby, C. L., & Hall, W. K. (1973). Studies of acid catalyzed reactions: XII. Alcohol decomposition over hydroxyapatite catalysts. *Journal of Catalysis*, 29(1), 144-159.
- [15] Pérez-Pastenes, H., Núñez-Correa, S., Morales-López, G., Viveros-García, T. (2016). Descomposición de alcoholes en catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃-CeO₂. XXV Congreso Iberoamericano de catálisis. Uruguay.
- [16] Mostafa, S., Croy, J. S., Heinrich, H., Roldan-Cuenya, B. (2009) Catalytic decomposition of alcohols over size-selected Pt nanoparticles supported on ZrO₂: A study of activity, selectivity, and stability. *Appl. Catal. A: General*. 366, 353-362.
- [17] Knözinger, H., & Ratnasamy, P. (1978). Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 17(1), 31-70.
- [18] Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 38-4 (1996) 439.
- [19] Hwu, H. H., & Chen, J. G. (2005). Surface chemistry of transition metal carbides. *Chemical reviews*, 105(1), 185-212.
- [20] Szechenyi, A., & Solymosi, F. (2007). Production of hydrogen in the decomposition of ethanol and methanol over unsupported Mo₂C catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(26), 9509-9515.
- [21] Farkas, A. P., & Solymosi, F. (2007). Adsorption and reactions of ethanol on Mo₂C/Mo (100). *Surface science*, 601(1), 193-200.
- [22] Barthos, R., Széchenyi, A., Koós, Á., & Solymosi, F. (2007). The decomposition of ethanol over Mo₂C/carbon catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 327(1), 95-105.
- [23] Lin, L., Zhou, W., Gao, R., Yao, S., Zhang, X., Xu, W., ... & Shi, C. (2017). Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts. *Nature*, 544(7648), 80.
- [24] Kitchin, J. R., Nørskov, J. K., Barteau, M. A., & Chen, J. G. (2005). Trends in the chemical properties of early transition metal carbide surfaces: a density functional study. *Catalysis Today*, 105(1), 66-73.

- [25] Ren, J., Huo, C. F., Wang, J., Li, Y. W., & Jiao, H. (2005). Surface structure and energetics of oxygen and CO adsorption on α -Mo₂C (0001). *Surface science*, 596(1-3), 212-221.
- [26] Ren, J., Huo, C. F., Wang, J., Cao, Z., Li, Y. W., & Jiao, H. (2006). Density functional theory study into the adsorption of CO₂, H and CH_x (x= 0–3) as well as C₂H₄ on α -Mo₂C (0001). *Surface science*, 600(11), 2329-2337.
- [27] Tominaga, H., & Nagai, M. (2005). Density Functional Theory of Water– Gas Shift Reaction on Molybdenum Carbide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43), 20415-20423.
- [28] Tominaga, H., & Nagai, M. (2007). Theoretical study of methane reforming on molybdenum carbide. *Applied Catalysis A: General*, 328(1), 35-42.
- [29] Pistonesi, C., Juan, A., Farkas, A. P., Solymosi, F., (2008) DFT study of methanol adsorption and dissociation on β -Mo₂C (001), *Surf. Sci.* 602, 2206–2211
- [30] Pistonesi, C., Juan, A., Farkas, A. P., & Solymosi, F. (2010). Effects of potassium on the adsorption of methanol on β -Mo₂C (001) surface. *Surface Science*, 604(11-12), 914-919.
- [31] Xing, S. K., & Wang, G. C. (2013). Reaction mechanism of ethanol decomposition on Mo₂C (100) investigated by the first principles study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 377, 180-189

2. Metodología experimental y teórica

En el presente capítulo se describirán las metodologías experimentales y teóricas empleadas en el presente trabajo de tesis.

2.1 Metodología Experimental

En la Introducción de ésta tesis se explicaron los motivos que guiaron el trabajo. Teniendo en cuenta estos objetivos, se prepararon catalizadores con características similares a los industriales. Con éste criterio, en los métodos de síntesis, se buscó preparar muestras con elevadas áreas superficiales y estables en condiciones de reacción, que implican elevadas temperaturas.

Las muestras de catalizadores a base de Mo_2C fueron sintetizadas en el laboratorio de Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS-CONICET y en dependencias de la UNS, en el laboratorio de Química Inorgánica del Área I, del Dpto. de Química.

En la siguiente Tabla se enumeran las muestras estudiadas, junto con su método de preparación. Se siguieron rutas clásicas de síntesis tradicionales en catálisis heterogénea.

Tabla 2.1 Descripción de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Fase Activa/Soporte	Método de Preparación
Mo_2C	Mo_2C	Mezcla física. Seguida por reducción con H_2
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$	Mezcla física seguida de reducción H_2
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$	$\text{Mo}_2\text{C}/$ Carbón Vegetal	Mezcla física seguida de reducción H_2
$\text{Pt}/\text{Mo}_2\text{C}$	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Platino}$	Impregnación de Mo_2C con sales de Pt. Seguida por reducción H_2

Se prepararon una serie de muestras constituidas por Mo_2C , Mo_2C soportado sobre nanotubos de carbono ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$), Mo_2C soportado sobre carbón vegetal ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$) y Mo_2C dopado con una baja carga de Pt (0.1%p/p), ($\text{Pt}/\text{Mo}_2\text{C}$). La elección de soportes carbonosos para el carburo de molibdeno se basa en que dichos materiales han sido los más estudiados en la literatura (ver introducción). En cuanto al platino también es el metal que ha sido más empleado para la descomposición de alcoholes (ver introducción). Además, en todos los casos el objetivo fue obtener la fase beta ortorrómbica ya que la mayoría teórico como experimentales se basan en ésta estructura (ver introducción).

En el caso de la muestra de Mo_2C se pretende obtener una elevada área superficial con la finalidad de aumentar el número de sitios activos. Para las dos muestras soportadas se procura obtener una alta dispersión de los cristales de Mo_2C , con el mismo objetivo. En el caso de la muestra decorada con Pt se procura disminuir el efecto por envenenamiento que es típico en los catalizadores de carburos [1].

2.2.1 Métodos de síntesis

A continuación, se detallan las diferentes síntesis de los catalizadores antes mencionados.

- Mo_2C

La muestra de Mo_2C fue preparada a partir de ácido molíbdico (Sigma, 98.98%), molibdato de amonio (Sigma, 98.98%) y carbón vegetal (Anedra). 0,22 g de ácido molíbdico, 0,23 g de sal de amonio y 0,55 g de carbón Anedra se redujeron en un horno tubular bajo flujo de una mezcla reductora de hidrógeno en argón, H_2 (5%)/Ar (5%), con caudal (5 ml/min) a 650°C , durante 4 horas. La mezcla gaseosa es comercial (Praxair) y de calidad cromatográfica. El material se enfrió *in situ* a temperatura ambiente en flujo de N_2 .

- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ y $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$

Para estas muestras, donde se pretendió dispersar especies de carburo de molibdeno en nanotubos de carbono y C activado (Cicarelli) respectivamente se impregnaron los soportes con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio

(Aldrich). Luego de 24 horas de contacto, las muestras se secaron a 110°C durante 12 hs y posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 500°C durante 2 hs., con flujo de nitrógeno (20 cm³/min) en un horno tubular. Se postula que el material carbonoso provocará la reducción de especies molibdato, formando carburo altamente disperso en el soporte.

-Pt/Mo₂C

Este catalizador se preparó mediante el método de impregnación a humedad incipiente [2], impregnando el Mo₂C preparado anteriormente. El objetivo fue obtener una muestra con una carga de 0.1% de platino.

Se pesó 0.0064 g de ácido cloroplatínico, H₂PtCl₆ · 6H₂O (Aldrich), para preparar una solución de esta sal en 6 ml de agua. Esta solución se puso en contacto con 2.4194 g de Mo₂C preparado de acuerdo a lo descrito anteriormente. Luego de 24 horas, la muestra se filtró y se dejó secar bajo campana a temperatura ambiente. El precursor del catalizador fue calcinado a 300°C en flujo de aire y luego reducido a esa misma temperatura bajo un flujo de H₂/Ar (5%) con un caudal de 16 ml/s.

2.2.2 Caracterización de los catalizadores

Las muestras de catalizadores, tanto de Mo₂C, Mo₂C/CNT, Mo₂C/C y Pt/Mo₂C fueron caracterizadas en el laboratorio de Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS/CONICET y en el Departamento de Ciencia de Superficie y Plasma, Charles University, Praga, Republica Checa.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: sortimetría de N₂ (isotermas de adsorción de N₂ a 77K), Difracción de Rayos X (DRX), Temperatura Programada de Reacción (TPRx), XPS (Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MES) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

A continuación, se detalla el equipamiento empleado en el uso de cada técnica, así como también la metodología del análisis.

2.2.2.1 Sortimetría

El área superficial específica se determinó utilizando isotermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K en un equipo Nova 1200e Quantachrome equipado con una bomba de tipo mecánica, empleando la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller) [3]. El volumen de poro se calculó empleando la ecuación de Dubinin–Radushkevich [4].

2.2.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros IR fueron registrados en la región de 4000 a 400 cm⁻¹ en un espectrofotómetro Nicolet Nexus FTIR, operando con transformada de Fourier, empleando una celda de cuarzo con ventanas de CaF₂.

2.2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se analizaron las muestras mediante MET para observar las propiedades morfológicas de los catalizadores en escala nanométrica. Para ello se utilizó un equipo JEOL 100X2 (Tokio, Japan). Se preparó con cada una de las muestras una suspensión en alcohol etílico, y se depositó una gota de la respectiva suspensión en grillas de carbono para lograr una mejor distribución de la muestra.

Se buscaba hallar las características que presenta la fase ortorrómbica del carburo de molibdeno que es la que presenta interés en este estudio. Se analizaron y compararon en una primera instancia un carburo de molibdeno comercial, luego se fueron observando las muestras de diferentes síntesis y los catalizadores soportados.

2.2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización de los catalizadores fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX), tanto para determinar la pureza de las muestras, las fases cristalinas presentes, y mediante la aproximación de Scherrer el tamaño de los cristales de las muestras [5].

Además se llevó a cabo un análisis de los picos de difracción de las especies de molibdeno mediante la aproximación de Rietveld, para calcular los parámetros cristalográficos. El método Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones en la red, etc., así como factores experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma de polvo suponiendo que el

difractograma es la suma de un gran número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros recogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

En la determinación de la estructura cristalina, el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan, entre otros. En este trabajo de tesis se ha utilizado Fullprof.

Mediante el empleo de los datos de difracción, se determinó el tamaño promedio de cristal, utilizando la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{K \lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos \theta} \quad \{1\}$$

donde:

K = constante que depende del factor estructural, en los casos de moléculas esféricas se usa un valor de 0.9.

λ = longitud de onda de la radiación incidente, en este caso como el cátodo es de Cu, $\lambda = 0.15406$ nm.

B_M = El ancho a la altura media del pico de la muestra, expresado en radianes.

B_S = El ancho a la altura media del pico del Standard, expresado en radianes.

θ = Es el ángulo del pico máximo

El equipo empleado fue un difractómetro Philips PW1710 BASED, operando a 45 Kv y 30 mA y provisto de un monocromador de grafito, de modo de obtener la radiación α_1 del Cu, (0.15406 nm). Se realizó un barrido con una velocidad de barrido de 1.2 °/min colectando los datos en un intervalo de 2θ de 20–110°.

2.2.2.5 Reacción a temperatura programada (TPRx)

Mediante Temperatura Programada de Reacción (TPRx) fue estudiado el proceso de descomposición del etanol. Para ello la muestra de β -Mo₂C se intercaló entre un calentador resistivo en la parte inferior para lograr una eficaz distribución de vapor de etanol sobre la superficie de la muestra. La pre-adsorción se realizó a una presión total de vapor de 1 bar y a temperaturas de 300- 630K. El reactor con la muestra de β -Mo₂C se alimentó con etanol en forma de vapor generado por un saturador de helio a 303K, lleno con etanol líquido (Penta, 99.5% de pureza). Luego de la pre-adsorción, la muestra se calentó a temperatura programada con una velocidad de calentamiento de 2 K/min. La corriente de salida del reactor fue monitoreada para determinar los productos formados, a través de una válvula dosificadora manual y analizada por un espectrómetro de masas tetrapolar (QMS, Pfeiffer Prisma 200) instalado en una cámara de vacío (10⁻⁶Pa). Se puso en la línea una trampa fría para evitar la potencial condensación de sustancias.

2.2.2.6 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

A diferencia de otras espectroscopias de electrones, ésta proporciona no solo información respecto de la composición atómica de la muestra sino además de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos que se están analizando. Se puede realizar la identificación cualitativa de los elementos presentes en la superficie de un sólido. Los principios de esta técnica y su aplicación en Catálisis Heterogénea están ampliamente difundidos. Para más detalle, pueden verse las ref. [6-7]

En la presente tesis se empleó XPS con la finalidad de determinar las especies químicas de Mo, O y C presentes en las muestras preparadas. Además el objetivo fue estudiar la estabilidad de las muestras respecto a la temperatura. Las muestras se caracterizaron en un equipo Specs XR50, utilizando una fuente de rayos X proveniente de la radiación de Al K α de 1486.6 eV y un analizador semiesférico VSW HA100 con detector multicanal. Los espectros de fotoelectrones de rayos X de las capas internas de C1s, Mo3d y O1s fueron medidas en condiciones de alto ultra vacío.

2.2.2.7 Microscopia Electrónica de Barrido (MES)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Dado que esta técnica y su aplicación a la caracterización de materiales es muy conocida, no se darán detalles de la misma en profundidad. Para más información ver ref [7].

El equipo empleado en la caracterización por MES fue un Scanning Electron Microscopy MIRA Tescan, operado con un haz de electrones 30 KeV .

2.2 Metodología teórica

Se pretende modelar básicamente dos sistemas, por un lado, los catalizadores a base de β - Mo_2C , tratando de encontrar una concordancia entre estos modelos teóricos y los resultados de la caracterización experimental. Por otro lado, el modelado de la interacción de etanol con las superficies catalíticas de β - Mo_2C estudiadas previamente. Dicha interacción se analiza a partir de la adsorción y la disociación del etanol, ya que ambos son pasos fundamentales en la producción de hidrógeno a partir de este alcohol.

El modelado de los catalizadores heterogéneos y de la adsorción y disociación del etanol se lleva a cabo basándose en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT por su sigla en inglés). Dicha teoría surge de la necesidad de implementar soluciones aproximadas para sistemas complejos, como los estudiados en esta tesis, con el fin de poder predecir propiedades y comportamientos de los materiales. La teoría DFT permite reemplazar la función de onda de N electrones originadas en la aproximación de Hartree [8] y la ecuación de Schrödinger asociada [9], por una función de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, mucho más simple. El objetivo es calcular la energía electrónica del estado fundamental de un sistema de N electrones únicamente por medio de su

densidad, sin necesidad de conocer previamente la función de onda del sistema. De esta manera un problema de $3N$ dimensiones espaciales se reduce a uno tridimensional.

La densidad electrónica en una posición determinada del espacio, $\rho(\mathbf{r})$, puede ser expresada en términos de las funciones de onda individuales de los electrones como:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad \{2\}$$

Donde la suma corresponde a todas las funciones de onda ocupadas por electrones, tal que el término dentro de la sumatoria es la probabilidad que un electrón, cuya función de onda individual es $\psi_i(\mathbf{r})$, esté en la posición \mathbf{r} . El factor 2 se debe a que los electrones poseen spin, y el principio de exclusión de Pauli establece que cada función de onda electrónica puede ser ocupada por dos electrones, siempre y cuando posean distinto spin.

La teoría DFT se basa en dos teoremas matemáticos fundamentales demostrados por Kohn y Hohenberg [10] y la derivación de una serie de ecuaciones realizadas por Kohn y Sham (K-S) [11]. En el grupo de trabajo donde se realizó parte de esta tesis existen numerosos antecedentes de la aplicación de DFT al modelado de catalizadores heterogéneos y de interacciones de moléculas y superficies catalíticas [12]. En estos trabajos se encuentran detalles de los teoremas de Hohenberg y Kohn y de las derivaciones de K-S.

Para utilizar las ecuaciones de K-S, es preciso conocer de manera explícita la forma del funcional de **intercambio y correlación**. La interacción de intercambio es un efecto descrito por la mecánica cuántica que ocurre entre electrones desapareados del mismo o de diferentes átomos o iones, cuando solapan sus funciones de onda, esto es, cuando están relativamente próximos. De forma simplificada, los electrones con el mismo espín tratan de apartarse unos de otros como lo indica el principio de exclusión de Pauli. Este comportamiento resulta en una disminución en la energía total del sistema y a esta disminución se la denomina **energía de intercambio**. Por su parte los electrones con distinto espín tienden a apartarse para disminuir la mutua repulsión coulombica; este comportamiento resulta en una disminución de la energía del sistema denominada **energía de correlación**.

Con este fin, desde el nacimiento de la teoría del Funcional de la Densidad, se han desarrollado varias aproximaciones para este término, siendo las más utilizadas en el área de la física de Materia Condensada la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), las cuales se describirán a continuación.

La aproximación LDA fue propuesta por Hohenberg y Kohn [10] en el año 1964. En esta aproximación se asume que **la energía de intercambio** y la de **correlación** pueden ser obtenidas aproximando localmente la densidad del sistema no homogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad \{3\}$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ representa la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ puede ser expresado como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad \{4\}$$

El término correspondiente al intercambio puede ser expresado como

$$\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad \{5\}$$

Para el término correspondiente a la correlación $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ no hay una expresión explícita. Sin embargo, existen cálculos bastante precisos realizados utilizando el método Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, los cuales pueden ser parametrizados para ser utilizados en DFT [13].

A pesar de parecer una aproximación no muy realista, el método LDA ha sido utilizado ampliamente en el campo de la Física del Estado Sólido y regularmente

conduce a resultados muy exactos [11]. Los resultados obtenidos mediante el método LDA generalmente disminuyen su precisión a medida que aumenta la no homogeneidad del sistema, como es el caso de los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Por lo general, en la aproximación LDA, las energías son sobrestimadas y por lo tanto las distancias de enlace, subestimadas. Sin embargo, el método constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación utilizados hoy en día.

En la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales; es decir, solo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso consiste en introducir información acerca de cómo varía la densidad alrededor de cada punto. Esta información adicional se consigue considerando además de la densidad, el comportamiento con el gradiente de la misma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) dr \quad \{6\}$$

A esto se lo denomina *aproximación de gradiente generalizada* (GGA) [11]. Al igual que en la aproximación anterior, el funcional usualmente se divide en una parte debida al intercambio E_x^{GGA} y otra debida a la correlación E_c^{GGA} , las cuales se tratan de manera separada. Existen varios tipos de aproximaciones del tipo GGA. Las mismas pueden clasificarse en dos grupos principales que se diferencian principalmente en el tipo de información en la que se basan para realizar las aproximaciones. De esta manera se tiene por un lado las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de PBE [14]) y por otro lado se tienen aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como es el caso de los funcionales B3LYP [15]). Los funcionales con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y para la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser menos precisos que los obtenidos mediante el método LDA. En esta tesis se empleará la aproximación GGA, principalmente por su precisión frente a LDA.

2.3.1 Aplicación a sistemas extendidos espacialmente

La representación de la fase condensada de la materia puede hacerse mediante modelos periódicos. Entonces al modelar un sólido, los cálculos DFT se aplican sobre arreglos de átomos que se repiten en el espacio. Para esto sólo se especifican las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad, estableciendo reglas para repetir a esta celda en todo el espacio para recrear el sólido en su totalidad. A la celda unidad de menor volumen se la denomina celda primitiva.

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para este tipo de sistemas, la solución debe satisfacer el teorema de Bloch. Dicho teorema establece que la solución puede ser expresada como una suma de términos que tienen la siguiente forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \{7\}$$

Donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es una función que tiene la misma periodicidad espacial que el sólido, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ representa a una onda plana y \mathbf{k} se denomina vector de onda. Aunque nos referimos a este resultado en términos de las soluciones de la ecuación de Schrödinger, esto también se aplica a cantidades que derivan de las soluciones a dicha ecuación, como la densidad electrónica.

El espacio formado por los vectores \mathbf{r} se llama espacio real, mientras que el espacio formado por los vectores \mathbf{k} , se denomina espacio recíproco. Análogamente al concepto de la celda primitiva en el espacio real, se define un concepto similar en el espacio recíproco; la celda primitiva en el espacio recíproco, es conocida como la primera zona de Brillouin. Entonces vector de onda \mathbf{k} de la ecuación {7} se halla confinado a la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y toma valores continuos.

De acuerdo al teorema de Bloch las funciones de onda de un electrón pueden expandirse en una combinación lineal de ondas planas. Pero para realizar un cálculo exacto de la formulación de las ecuaciones de K-S utilizando el teorema de Bloch, se necesitaría en principio un número infinito de ondas planas, lo cual no es posible de implementar. Sin embargo este número de ondas planas se puede acotar a las que tienen menor energía, ya que son las más importantes físicamente. El límite superior para la energía cinética de dichas ondas, se define como la Energía de Corte (E_{cut}); cuanto más alto sea este valor, más ondas planas se incluyen en el cálculo. El valor de este

parámetro se determina mediante test de convergencia que conduzcan a un valor de, por ejemplo la energía del sistema, el cual no varíe sustancialmente al seguir incrementando este parámetro.

Al considerar los electrones más ligados al núcleo, cuyas funciones de onda tienen muchas oscilaciones, deben utilizarse numerosas ondas planas, por lo que se requiere una energía de corte muy alta para representarlas y por lo tanto un elevado costo computacional. Desde el punto de vista físico, sin embargo, estos electrones no son especialmente relevantes para describir las propiedades de los materiales, ya que las mismas están vinculadas a los electrones de valencia, los cuales están más débilmente ligados al núcleo. Entonces, para que los cálculos sean más eficientes, se utiliza lo que se denomina aproximación de pseudopotenciales. Esta aproximación propone reemplazar el fuerte potencial iónico en la región contigua al núcleo por un pseudopotencial más débil. Para los electrones externos las funciones de onda obtenidas a partir de pseudopotenciales y las verdaderas funciones de onda del sistema, tienen un comportamiento semejante. Sin embargo, en la parte interior, las funciones de onda obtenidas presentan una forma más suave en comparación con las versiones verdaderas. Esta diferencia facilita que se necesiten menos cantidad de ondas planas para representar el sistema en ese contexto. Las propiedades de los electrones internos (core electrons, en inglés) no cambian al implementar esta aproximación, la cual se denomina en inglés “frozen core approximation”.

Los pseudopotenciales más utilizados son los pseudopotenciales ultra suaves (USPP por sus siglas en inglés) y el método *Projector Augmented-Wave* (PAW) [11], siendo este último el que se utilizó en el desarrollo de esta tesis.

La aplicación de DFT requiere de calcular integrales en el espacio recíproco sobre los valores de \mathbf{k} dentro de la primer zona de Brillouin. El método de Monkhorst-Pack [16], el cual fue utilizado en la tesis, permite encontrar los puntos \mathbf{k} distribuidos de forma homogénea en filas y columnas que siguen la forma de la zona de Brillouin. Comúnmente, se utiliza el conjunto de operaciones de simetría contenido en el grupo puntual del cristal (se llaman así a las operaciones de simetría, como por ejemplo rotaciones, que no alteren la estructura del cristal) para reducir aún más el número de puntos \mathbf{k} .

Para ciertos casos, como el de los metales, la zona de Brillouin puede dividirse en regiones que están ocupadas y desocupadas por los electrones. La superficie en el

espacio \mathbf{k} que separa estas dos regiones se llama superficie de Fermi. Desde el punto de vista del cálculo de integrales en el espacio \mathbf{k} , esto es una complicación importante porque las funciones que se integran cambian discontinuamente de valores distintos de cero, a cero en la superficie de Fermi. Si no se realizan esfuerzos especiales para el cálculo de estas integrales, se necesitaría una gran cantidad de puntos \mathbf{k} para obtener resultados que realmente converjan. Uno de los algoritmos utilizados para resolver este problema se llama el método del tetraedro. Este método consiste en utilizar el conjunto discreto de puntos \mathbf{k} para definir un conjunto de tetraedros que llenan el espacio recíproco y de esta manera definir la función a integrarse en todos los puntos de un tetraedro mediante interpolación. Un enfoque diferente para resolver las integrales discontinuas que aparecen para los metales son los métodos de *smearing*. La idea de estos métodos es forzar a la función que se integra a ser continua en el entorno de la discontinuidad.

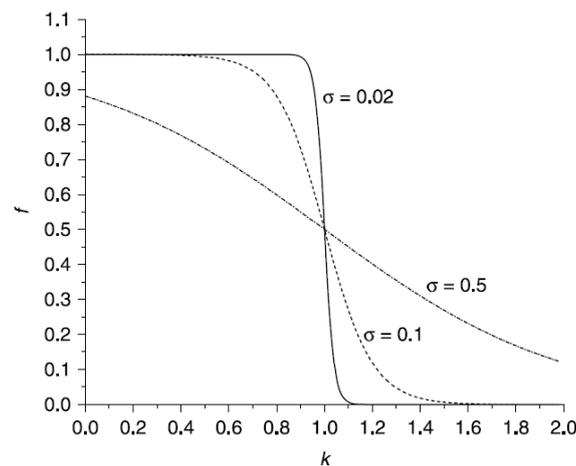


Figura 2.1 Función de Fermi-Dirac y algunos valores del parámetro σ

El método de *smearing* para evaluar integrales consiste en reemplazar cualquier función escalón por una función suave ya que ésta define una función continua que puede ser integrada utilizando métodos estándar. Idealmente, el resultado del cálculo debe obtenerse utilizando algún método que extrapola el resultado final hasta el límite donde la curva suave (el ancho de *smearing*, representado por un parámetro llamado σ) se elimina (es decir, σ tiende a 0). En la Figura 2.1 se muestra el caso de la función de Fermi-Dirac para diversos valores σ .

2.3.2 Cálculos DFT para superficies

Al estudiarse la superficie de un catalizador determinado, podría pensarse en un modelo ideal que sea infinito en dos dimensiones, pero finito lo largo de la dirección perpendicular a la superficie. Sin embargo la mayoría de los códigos utilizados que implementan DFT aplican condiciones de borde periódicas en las tres dimensiones. Para modelar esto se utiliza lo que se denomina una "supercelda". El concepto básico se ilustra en la Fig. 2.2.a, donde la supercelda contiene átomos a lo largo de solamente una fracción en la dirección vertical. Los átomos en la parte inferior de la supercelda llenan la misma en las direcciones paralelas a la superficie (dirección x e y), pero se ha dejado un espacio vacío por encima de los átomos en la parte superior de la supercelda. Este modelo se denomina modelo de *slab*, ya que, cuando la supercelda se repite en las tres dimensiones, se define una serie de rebanadas de material sólido separado por espacios vacíos, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.2.b.

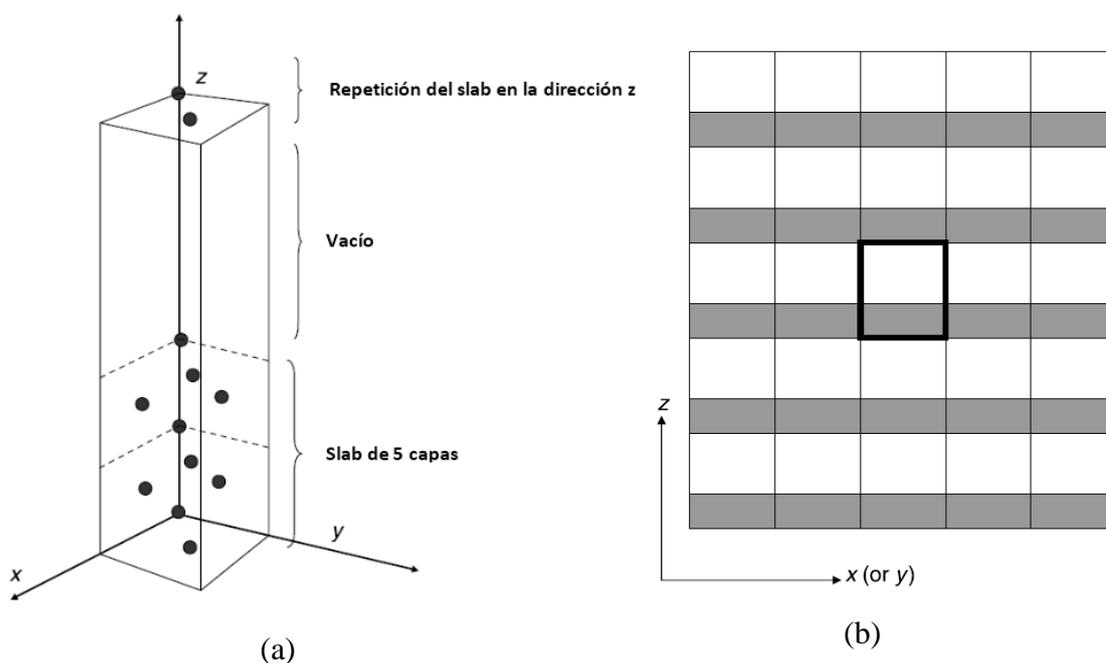


Figura 2.2: (a) Esquema de supercelda utilizada para modelo de slab, (b) repetición de la supercelda (enmarcada en negro) en el espacio, las zonas grises (blancas) indican regiones del espacio ocupadas por átomos (vacío)

2.3.3 Análisis de cargas de Bader

El cálculo de las cargas asociadas a cada átomo se basó en el análisis propuesto por Bader [17,18], el cual se fundamenta puramente en la densidad de carga electrónica. El método de Bader divide al espacio en regiones, mediante superficies divisorias situadas en los mínimos de la densidad de carga. Específicamente en estas superficies divisorias, el gradiente de densidad electrónica no tiene componente normal a la superficie. Dichas regiones se denominan regiones de Bader. En general, cada región de Bader contiene un núcleo, aunque no siempre es necesariamente así. Mediante la integración de la densidad electrónica dentro de la región Bader donde se encuentra el núcleo de un átomo, se obtiene la carga electrónica total de dicho átomo.

2.3.4 Método de la Banda Elástica (NEB)

El método de la Banda Elástica (en inglés Nudged Elastic Band Method - NEB) [19], es un método para hallar caminos de mínima energía entre dos configuraciones estables de un sistema (por ejemplo una configuración podría corresponder a una molécula adsorbida en una superficie y la otra a la molécula disociada en la misma superficie), el cual también sirve para hallar estados de transición y barreras de activación.

Partiendo de los estados inicial y final ya conocidos, se genera una serie de imágenes intermedias entre los mismos. El método optimiza estas imágenes a lo largo de la coordenada de reacción. Cada imagen corresponde a un estado con la menor energía posible mientras se mantiene equidistante a las imágenes vecinas. Esta optimización restringida se efectúa incluyendo una interacción del tipo elástica entre las imágenes adyacentes para asegurar la continuidad de la trayectoria, imitando así una banda elástica. Es decir, que las imágenes están unidas como con resortes.

El máximo de energía sobre este camino corresponde al punto de ensilladura o estado de transición y nos proporciona la barrera energética que se debe superar para que se produzca la reacción (energía de activación) y poder estudiar así, la reactividad de un sistema.

Una modificación del método NEB, lo constituye el CI-NEB (Climbing Image – NEB) [20], en el cual la imagen de mayor energía, es llevada hacia el punto de ensilladura. Esto se logra porque sobre esta imagen no actúan las fuerzas elásticas en la

dirección de la banda, así la imagen trata de maximizar su energía a lo larga de la banda y la minimiza en la dirección perpendicular a esta.

Para comprobar que el máximo es un punto de ensilladura, es decir, que realmente corresponde al estado de transición del sistema, es necesario realizar un cálculo de frecuencias de vibración. En este punto sólo una frecuencia debe ser imaginaria y corresponder al modo de vibración en la dirección del camino de reacción donde la energía disminuye.

2.3.5 Parámetros utilizados en los sistemas estudiados

Los cálculos computacionales de esta de tesis fueron implementados mediante el programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [21], el cual usa ondas planas como funciones base y se aplicó el método de supercelda periódico para estudiar el carburo de molibdeno β -Mo₂C. Se utilizaron funcionales tipo PBE que incluyen correcciones por gradiente (GGA). Fueron incluidas, además, interacciones de van der Waals entre pares mediante el método de Grimme [22]

En una primera etapa, fueron optimizados los parámetros de cálculo (valor de la energía de corte E_{cut} , conjunto de puntos \mathbf{k} del espacio recíproco, smearing) para el Mo₂C másico calculando propiedades conocidas para el estado basal y comparando estos resultados con datos experimentales de la literatura.

Para hallar la energía de corte E_{cut} se procedió de la siguiente manera: para cada conjunto de puntos \mathbf{k} , se evaluó la energía del carburo de molibdeno másico para distintos valores de energía de corte. En la Figura 2.3, en la cual cada color corresponde a un único conjunto de puntos \mathbf{k} , se observa que el valor de la energía del sistema permanece prácticamente invariante para energías de corte mayores a 750 eV, por esto se toma $E_{cut}= 750$ eV, ya que un valor por encima de este no generaría cambios en los resultados, e implicaría un mayor costo computacional. Este valor de E_{cut} constituye el valor límite de energía de las ondas planas consideradas para el cálculo (cuanto más alto es este valor, más ondas planas se incluyen en el cálculo).

Ya fijado el valor de la energía de corte, se graficó la energía del sistema para distintos valores de conjuntos de puntos \mathbf{k} observándose que a partir de conjuntos de 7x7 x7 puntos \mathbf{k} se estabilizaba la energía del sistema (no se observaban fluctuaciones).

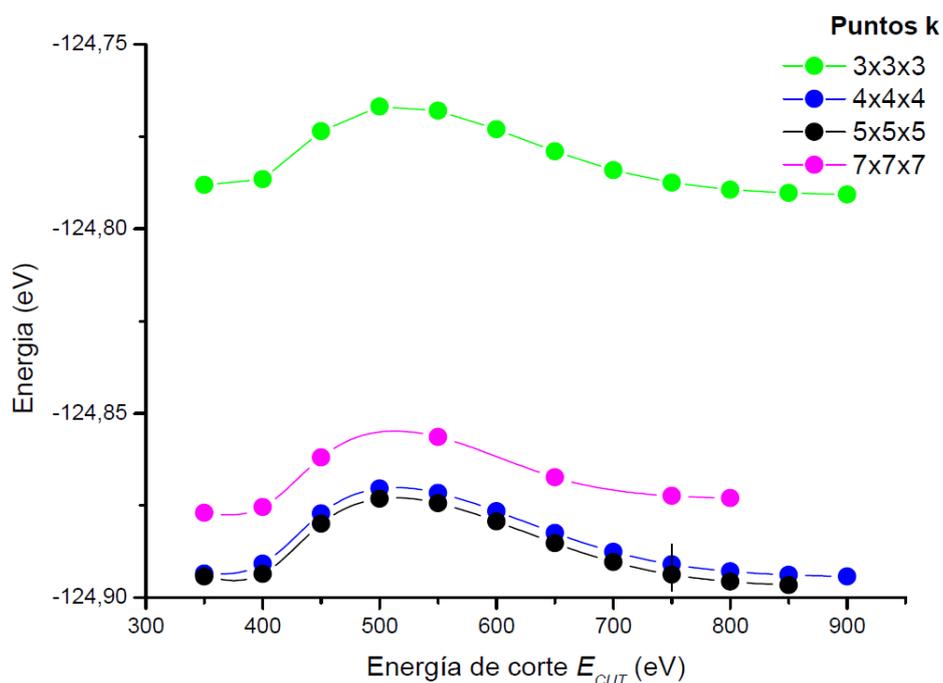


Figura 2.3. Variación de la energía del sistema con la energía de corte, para diferentes conjuntos de puntos k

Luego se procedió a las optimizaciones de geometría. Los parámetros de red del carburo de molibdeno másico correspondientes a la fase β - Mo_2C , se obtuvieron minimizando la energía total de la red al relajar los iones y considerando una grilla de puntos k de $7 \times 7 \times 7$. Fueron consideradas superficies (001) terminadas en átomos de Mo y en átomos de C, las cuales se modelaron empleando slabs de cinco capas de espesor y usando los parámetros de red DFT, previamente obtenidos de la optimización del carburo de molibdeno másico. Durante esta optimización, se permitió la relajación de las primeras dos capas del slab y se usó una grilla de puntos k de $3 \times 3 \times 1$.

El análisis de cargas electrónicas sobre los átomos, se realizó empleando el método de Bader.

También se investigó el mecanismo de la disociación de etanol a etoxi y se calculó la Energía de Activación, aplicando el método CI-NEB. Es importante remarcar que el cálculo CI-NEB realizado en esta tesis, no fue previamente aplicado a casos de catálisis heterogénea en el grupo donde se desarrolló este trabajo.

2.3 Referencias

- [1] Lin, L., Sheng, W., Yao, S., Ma, D. y Chen, J. G. (2017). Pt/Mo₂C/C-cp as a highly active and stable catalyst for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 345, 182-189
- [2] Patente de invención: The Dow Chemical Company, Estados Unidos de América, Inventor Molzahn, D, Diani, W., 1/4
- [3] Ostwald, W. (1894). Definition der Katalyse. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 15, 705-706.
- [4] Somorjai, G. A., & McCrea, K. (2001). Roadmap for catalysis science in the 21st century: a personal view of building the future on past and present accomplishments. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2), 3-18.
- [5] (a) C. Barret “Structure of Metals” , Mc Graw Hill Company , N. Y, 1957, (b) J. Egbert, J. Lopez-Ruiz a , S. Prodinge, J. Holladay, D. Mans, C. Wade, R. Weber, *J. Catal.* 365 (2018) 405-410
- [6] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Sexta Edición.
- [7] Ambrusi, R. Tesis Doctoral “Procesos de Formación de nanoestructuras metálicas con aplicación tecnológica”, Dpto. de Ing. Qca., UNS, 2015.
- [8] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part III Term values and intensities in series an optical spectra. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24(03):426– 437 (1928).
- [9] Levine, I. N. (2000). *Quantum chemistry* 27, 33.
- [10] Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, vol. 136(3B): B864-B871
- [11] Sholl, D., Steckel, J., (2009) “Density Functional Theory. A. Practical Introduction”, Wiley,.
- [12] Tesis Doctorales, UNS Dpto. de Física, de Estela Pronsato (2003), Estefanía Germán (2010), Pablo Bertchhold (2013), Mario Sandoval (2017), Carla Luna (2013), Valeria Orazi (2017) y Ruben Ambrusi (2015)

- [13] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
- [14] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77(18):3865–3868
- [15] Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*
- [16] H. Monkhorst, M. Pack, (1976) *Phys. Rev. B*, 13 5188-5192
- [17] Bader, R., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, 1990
- [18] Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. (2009) A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 84204–84210.
- [19] Jonson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. *Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. In classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; Berne, Ciccotti, Coker Eds; World Scientific: River Edge, NJ, 1998; p 385
- [20] Henkelman, G., Uberuaga, B., Jónsson, H. A. (2000) A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113, 9901-9904
- [21] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- [22] Grimme, S., (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 1787.

3. β - Mo_2C como catalizador para la producción de H_2 a partir de etanol

3.1 Introducción

Como se comentó en la Introducción de esta tesis, en el Cap. 1, el carburo de molibdeno es un material que presenta potencialidades para ser empleado como catalizador para la descomposición del etanol para producir H_2 .

En este capítulo se describirá cómo se llevó a cabo el estudio combinado teórico experimental del carburo de molibdeno. En una primera parte se presentarán los resultados de la preparación y caracterización de la muestra de carburo de Mo másico preparado por co-reducción de sales de Mo y una fuente de carbono. Si bien se prepararon varias muestras soportadas, los principales resultados y discusión se refieren a la muestra másica sin soportar, ya que fue la que aportó la mayor cantidad de datos experimentales.

En una segunda etapa se presentarán los resultados teóricos en los que se modelan superficies catalíticas del carburo y se estudia la interacción de dichas superficies con el etanol, comentando los resultados que tienen un correlato con las mediciones experimentales ya sean propios o de la literatura.

3.2 Preparación y Caracterización experimental de las muestras de Mo_2C y Mo_2C soportadas.

En primer lugar, se describirán los resultados correspondientes a la muestra másica sin soportar. Y luego se pasará a presentar y discutir los resultados de las muestras soportadas.

3.2.1 Preparación y Caracterización de Mo_2C .

La muestra carburo de molibdeno preparada, según lo descrito en el Capítulo 2 (brevemente por co-reducción de sales de Mo y carbón vegetal como fuente de carbono) presentó un aspecto homogéneo luego de ser retirada del horno. Este catalizador fue

caracterizado lo más ampliamente posible y además se consideró importante determinar su estabilidad térmica, una propiedad de suma importancia para los catalizadores en general.

La caracterización mediante Difracción de Rayos X, DRX se llevó a cabo principalmente para determinar la fase cristalina de la muestra. Esto es de fundamental importancia, ya que luego los modelos teóricos se construyen basándose en estos resultados.

El patrón de difracción se muestra en la Fig. 3.1, donde también se observa el patrón calculado a partir de los refinamientos por el método Rietveld y la diferencia entre ambos perfiles.

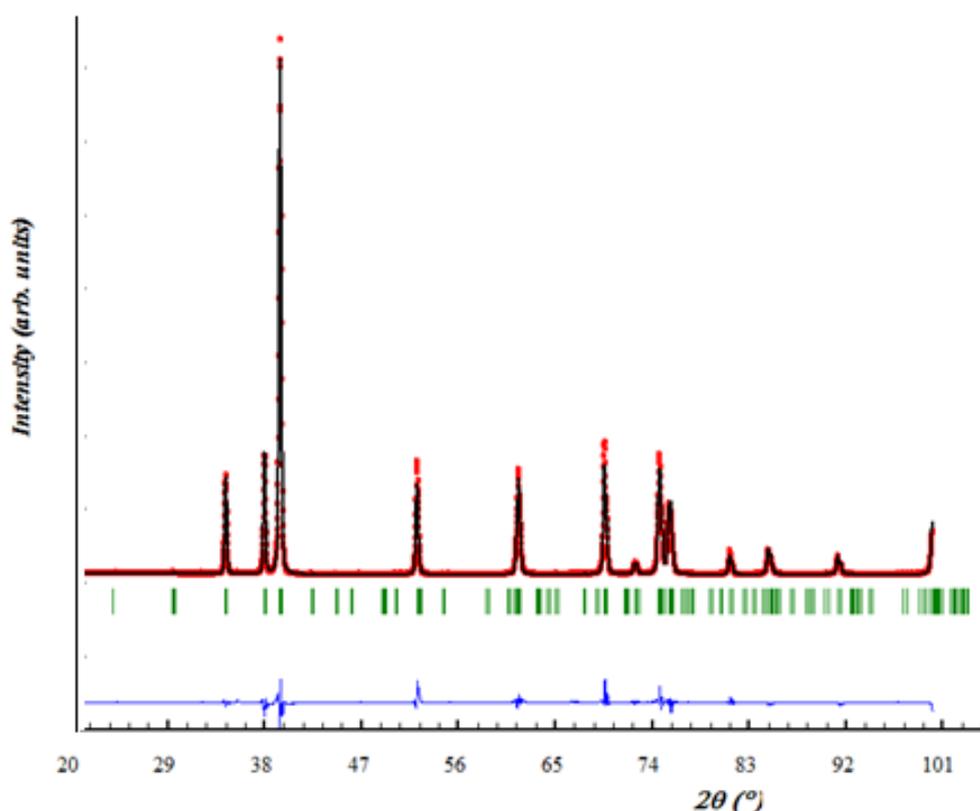


Figura 3.1: DRX del β - Mo_2C . (▪) dato experimental, (—) calculo Rietveld, (|||) posición de Bragg, (—) diferencias entre experimental y teórico.

La posición de los picos está en concordancia con la fase ortorrómbica β - Mo_2C , donde los átomos de molibdeno se encuentran en posiciones conformando un empaquetamiento compacto levemente distorsionado y los átomos de carbono ocupando los sitios intersticiales octaédricos. La similitud entre el valor experimental y el

calculado por el método Rietveld es significativa para los picos de difracción a bajo ángulo. En cambio, para ángulos 2θ altos el acuerdo es levemente bajo. Esto podría estar asociado a cuestiones instrumentales, originado por tener slit fijo del difractómetro. **Se puede concluir entonces, de acuerdo a los resultados, que la muestra analizada se corresponde a la fase ortorrómbica de carburo de molibdeno (β -Mo₂C).**

Los parámetros cristalográficos están informados en la Tabla 3.1 y son similares a los obtenidos por Parthé y colaboradores ($a = 4.725$, $b = 6.022$ Å, $c = 5.195$ Å), a partir de estudios por difracción de neutrones [1].

Tabla 3.1 Parámetros cristalinos y posiciones atómicas correspondientes a la muestra Mo₂C (sintetizada por co-reducción de carbón vegetal y sales de molibdeno).

Fase		β -Mo ₂ C			
Sistema Cristalino		ortorrómbico			
Grupo Espacial		<i>Pbcn</i>			
a (Å)		4.73373			
b (Å)		6.02935			
c (Å)		5.20613			
V (Å ³)		148.5895			
Tamaño del cristal (nm)		42.37*			

Sitio	Átomo	x	y	z	W _{Posición}
Mo	Mo ⁺²	0.24617	0.12796	0.07926	8d
C	C ⁻⁴	0.00000	0.38546	0.25000	4c

*Estimado a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer.

En cuanto a la caracterización por sortometría de N₂, el área superficial específica de la muestra sintetizada (calculada por aproximación BET) fue de 34 m²/g y el volumen de poro de 0.03 cm³/g (ver Tabla 3.2). A efectos comparativos se caracterizó también una muestra de Mo₂C comercial (Anedra, 99,8%). La misma mostró un área superficial específica mucho menor que la muestra sintetizada en esta tesis (ver Tabla

3.2). Si bien puede considerarse el valor de $34 \text{ m}^2/\text{g}$ es bajo, sobre todo si se compara con otras muestras reportadas en la literatura (ver ref. 20 de la introducción) debe tenerse en cuenta que la temperatura de síntesis de éste catalizador fue baja para evitar la formación de la fase alfa no buscada.

Se propuso analizar la estabilidad térmica de la muestra Mo_2C , que es un parámetro de suma importancia para la reacción que se lleva a cabo a temperaturas mayores de 573 K (ver introducción). El catalizador se sometió a una calcinación en flujo de aire cromatográfico, a 673K . La muestra tratada presentó valores similares tanto de área BET como de volumen de poro. Esto estaría indicando que la muestra es relativamente estable a un tratamiento térmico.

Tabla 3.2 Propiedades Morfológicas de los catalizadores a base de Mo_2C medidas por sortometría de N_2 a 77K .

Catalizadores y soportes	Área BET (m^2/g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro (cm^3/g)	Tamaño de cristalita (nm)
Muestra comercial	8	-	-	>100
Mo_2C (másico)	34	-	0.03	42.37*
CNT	9	3.6	0.025	-
Carbón Vegetal	806.22	3.6	0.701	-
Pt/ Mo_2C	35	-	0.03	41.37*

*Estimado a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer.

El catalizador Mo_2C fue analizado por Microscopía Electrónica de Barrido, MES. Las imágenes obtenidas se muestran en la Fig. 3.2. Se pueden distinguir las caras hexagonales de las partículas y su estado de agregación.

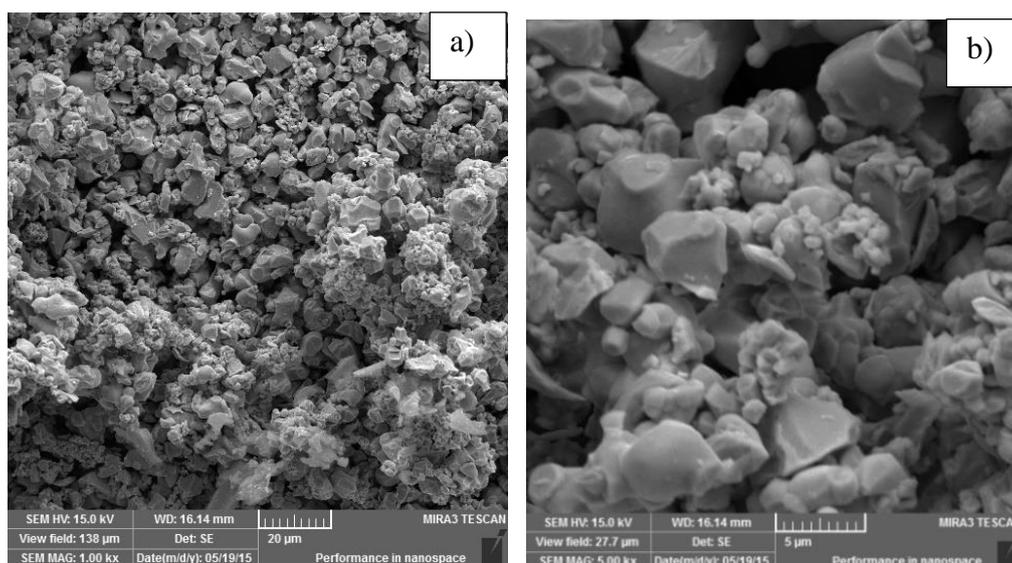


Figura 3.2 Imágenes MES del Mo₂C, con aumentos: a) 1000x y b) 5000x.

La performance catalítica del Mo₂C másico se analizó indirectamente a partir de una caracterización por Reacción a Temperatura Programada, TPRx. Se estudió la disociación de etanol sobre el catalizador efectuando una previa adsorción, para luego efectuar un calentamiento a temperatura programada detectando los productos que evolucionan.

Los resultados se muestran en la Fig. 3.3. En este experimento fueron detectados los productos, H₂, CO₂, CH₄ y C₂H₄, sin observarse compuestos orgánicos oxigenados como por ejemplo aldehídos, que si fueron reportados por otros autores (ver ref. 13 en la introducción). Se destaca que si hubiese existido formación de agua, la misma no se detecta por cuestiones de diseño experimental (el agua queda atrapada en filtros previos al detector).

La formación de CO₂ presenta un máximo alrededor de los 450K y se observa que cuando este máximo va disminuyendo, hacia los 500K, se produce un fuerte incremento en la formación de etileno.

Las curvas de la Fig. 3.3 sugieren un comportamiento catalítico a temperaturas menores a aproximadamente 500K, diferente al que ocurre a temperaturas superiores. En las bajas temperaturas prevalece la producción de hidrógeno y en las altas, la de etileno. Además, a partir de alrededor de los 500K la producción de hidrógeno está acoplada a la del metano, presentando una diferencia constante, fenómeno que no ocurre a temperaturas menores. Esto indicaría que a alta temperatura existe un sitio

catalíticamente activo sobre el que el etanol se descompone en H_2 y CH_4 . En otro sitio del Mo_2C se formaría etileno. En base a lo expuesto anteriormente puede decirse que existe un mecanismo a bajas temperaturas y otro a altas temperaturas.

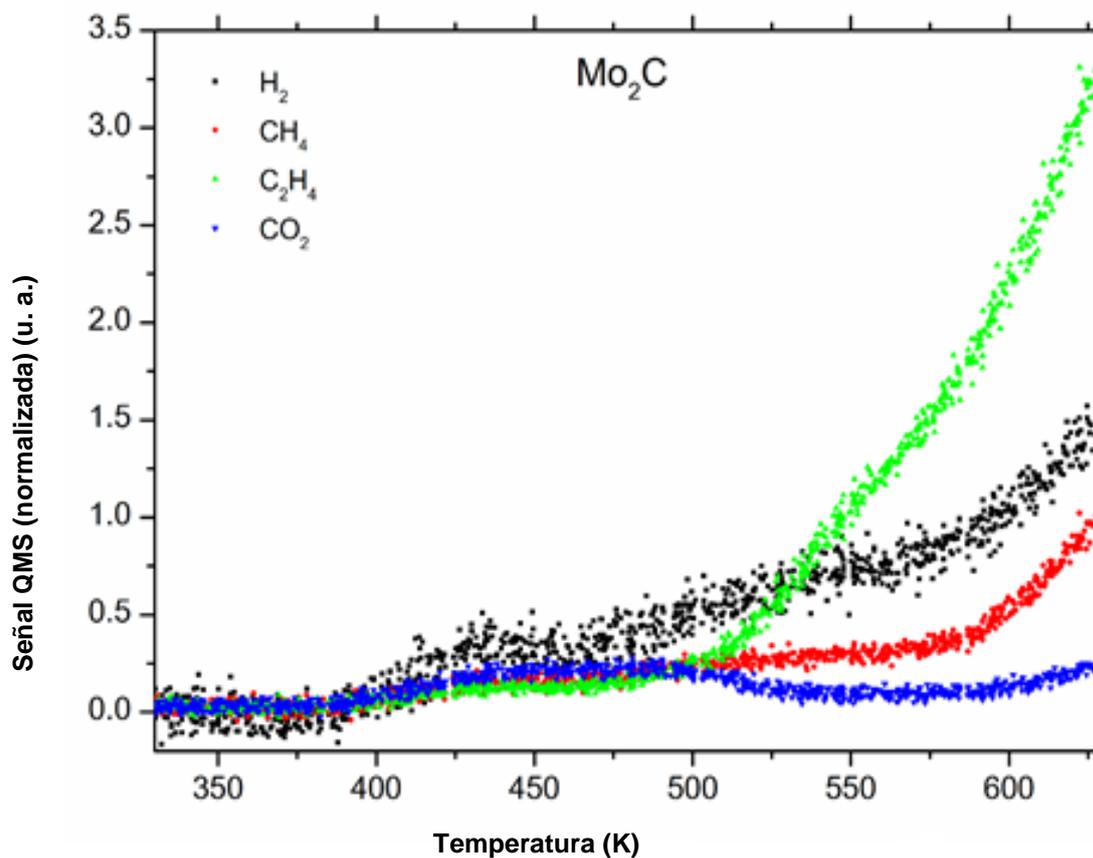


Figura 3.3 Perfil de TPRx de etanol pre-adsorbido sobre Mo_2C .

La caracterización mediante XPS del catalizador másico se realizó para efectuar un análisis químico de la muestra. Además, se estudió la superficie catalítica luego de la experiencia TPRx, para analizar los cambios químicos provocados por la adsorción/desorción de etanol.

En la Fig. 3.4 se muestran los picos $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ XPS del Mo para la muestra de Mo_2C .

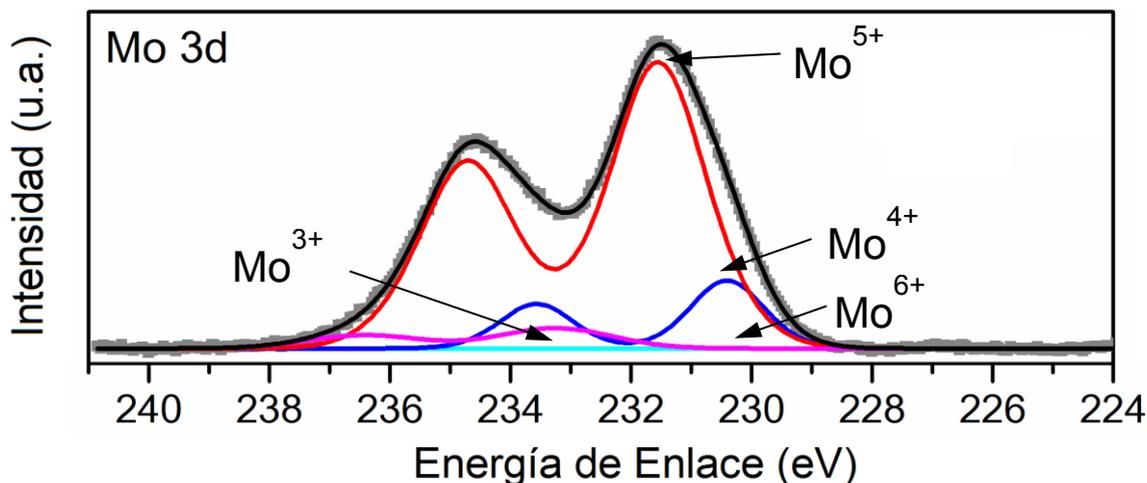


Figura 3.4 Espectro XPS de las transiciones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Mo en el Mo_2C fresco.

Se llevó a cabo una deconvolución de los picos 3d, empleando el tradicional programa CASA. Se observó que cada transición 3d está compuesta por tres picos, que se deben a diferentes estados de oxidación del Mo. Es difícil adjudicar una especie determinada a cada transición, principalmente porque la bibliografía es contradictoria. La asignación se muestra en la Tabla 3.3 y fue hecha en base a las referencias [2-4].

Tabla 3.3 Energías de Enlace, BE, (eV) y áreas de picos $3d_{5/2}$ correspondientes a las diferentes especies de Mo en Mo_2C fresco y luego de la reacción de descomposición de etanol (usado).

Estado de Oxidación	BE (eV)	Área relativa		Especie
		Fresco	Usado	
Mo^{2+}	227.9	0	425	Mo_2C
$\text{Mo}^{3+}, \text{Mo}^{4+} \text{ S}^*$	229.1	0	7557	Mo_2O_3
Mo^{4+}	230.4	9111	12614	MoO_2
Mo^{5+}	231.4	50862	13717	óxido no estequiométrico
Mo^{6+}	233.2	4070	3756	MoO_3

S* Especies de molibdeno con carácter metálico presentando electrones deslocalizados.

Es importante señalar que las áreas bajo los picos de cada especie (que se reporta en la Tabla 3.3) no pueden ser empleadas para comparar la concentración de las especies de molibdeno en diferentes muestras. Los análisis que se efectuarán serán solo cualitativos.

Se observa que, para el Mo_2C recién preparado (fresco), el principal estado de oxidación es el Mo^{5+} , indicando que la muestra debe ser tratada como un óxido no estequiométrico. Dada la complejidad del análisis, se definirá un estado de oxidación promedio (que llamaremos EOP), definido como la fracción de área de cada especie multiplicada por el número de oxidación de dicha muestra. El valor de EOP para el Mo_2C fue de 4.9.

A fin de estudiar la naturaleza catalítica de las especies de Mo, se llevó a cabo la caracterización mediante XPS del catalizador Mo_2C luego de ser sometido al experimento TPRx. Este catalizador “usado” presentó picos de Mo 3d que se muestran en la Fig. 3.5. El principal cambio después de la reacción es que aparecen especies con estados de oxidación que no estaban presentes en el Mo_2C fresco. Se observa una transición adjudicada a Mo con estado de oxidación +2 (227.9 eV), correspondiente al carburo de Mo. Además aparece un pico en 229.1 eV que correspondería a Mo^{3+} , aunque también ha sido asignado a Mo con estado de oxidación +4 con alto carácter metálico y electrones deslocalizados. La aparición de estas especies de menor estado de oxidación hace que el valor de EOP para la muestra luego de reacción disminuya a 4.3. Por lo tanto, podemos concluir que durante la reacción ocurre una disminución del estado de oxidación global del catalizador de Mo_2C , indicando que este se reduce luego de la descomposición del etanol.

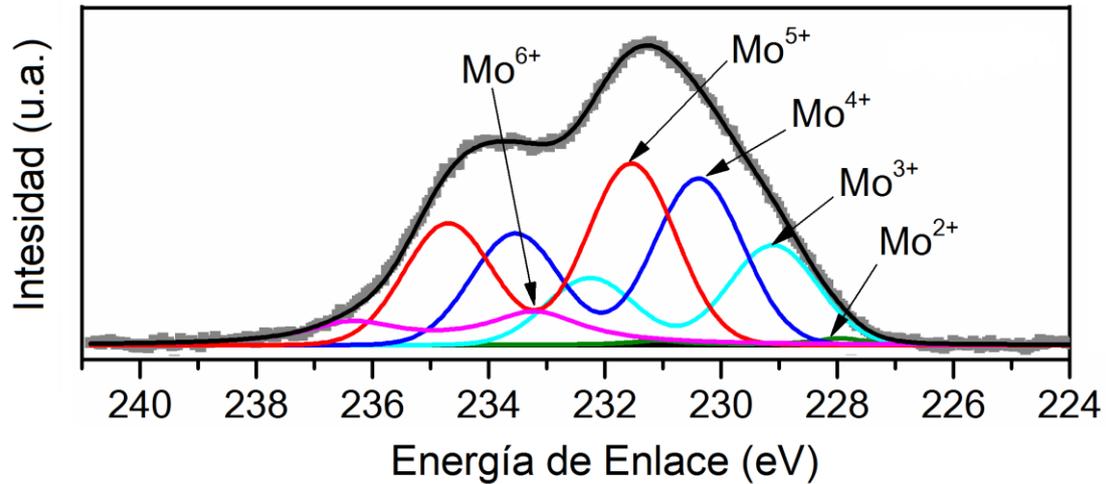


Figura 3. 5 Espectro XPS de las transiciones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Mo en el Mo_2C usado

Finalmente, mediante XPS se efectuó un análisis de la muestra de Mo_2C fresca sometida a un tratamiento de calcinación en aire a diferentes temperaturas. Se hace notar que una característica general de los catalizadores empleados para la descomposición de etanol es que se envenenan con especies carbonosas durante la reacción (ver ref. 15-17 de la introducción). Por ello se prevé que cualquier catalizador debería ser regenerado para un posible reuso y que dicha regeneración se basaría en una oxidación de los menos carbonosos a alta temperatura. Este es el fundamento de estos estudios.

Se observa en la Fig. 3.6, que el valor de BE del $\text{Mo}3d_{5/2}$ sin deconvolucionar, no se modifica para temperaturas inferiores a 673K (inclusive), sugiriendo una estabilidad relativamente elevada del carburo ante tratamientos de calcinación.

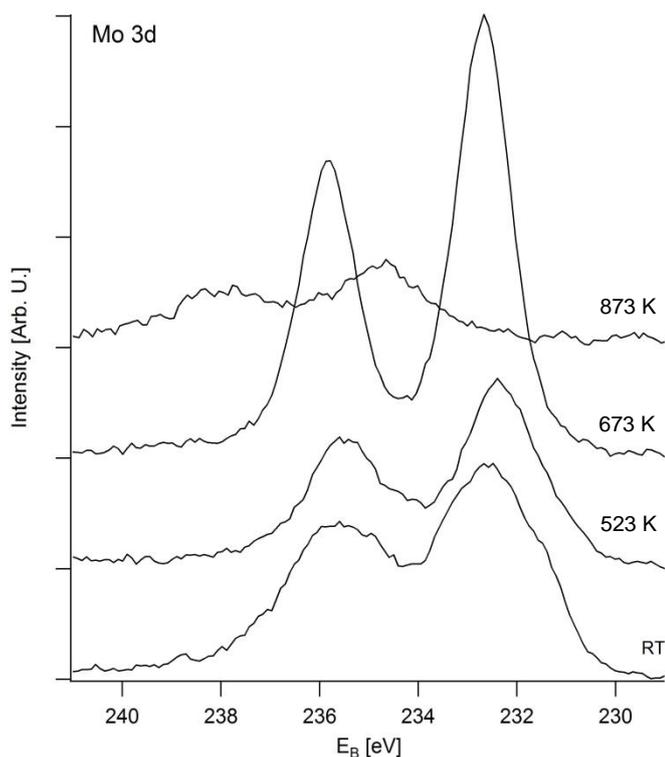


Figura 3.6. Transiciones XPS del Mo3d del catalizador Mo₂C sometido a diferentes temperaturas de calcinación.

Se observó una importante disminución de intensidad en los picos a partir de los 873K, acompañado con un desplazamiento en los valores de energía de enlace. Ambos fenómenos podrían estar asociados a la volatilización de MoO₃. Este fenómeno ocurre en condiciones oxidativas a temperaturas mayores a 973.15K, esto podría ser la razón de la disminución de los picos de XP de molibdeno [5-6]. Se puede concluir que el catalizador es bastante estable, hasta 673K. Este resultado es coincidente con los resultados de estabilidad del área superficial específica determinada por sortometría con N₂. Esta es una importante propiedad del catalizador que indica que se puede regenerar mediante un tratamiento por calcinación recobrando las propiedades catalíticas originales.

Pasando ahora a analizar los espectros de carbono los mismos aparecen para el carbono 1s en la Fig. 3.7, tanto para el Mo₂C fresco como para la muestra usada sometida a la Reacción con etanol (TPRx).

Para la muestra fresca se observan tres especies de carbono que son las siguientes: (i) en valores de BE de 283.2 - 283.3 eV, que corresponden a carbono en Mo₂C (fase carbídica), (ii) en 284.2 - 284.5 eV correspondientes a carbono grafítico (C=O o C-C;

probablemente localizado cerca de la superficie) y (iii) en 287.2 – 287.5 eV que se asigna a carbono del grupo carbonilo, que se originaría en átomos de carbono de carbonato que podrían provenir de las impurezas sobre superficie oxidada de Mo_2C (durante la preparación de la muestra o al transferirla en el aire). La asignación de las especies de C se realizó en base a la referencia [6].

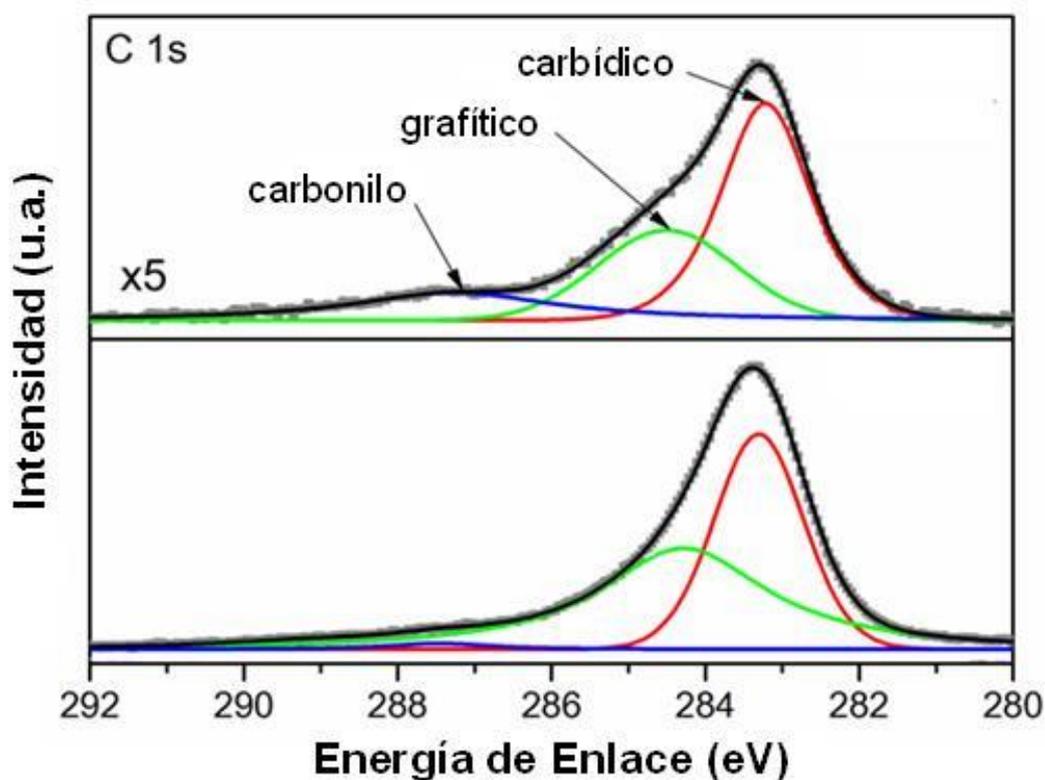


Figura 3.7. Espectro XPS de las transiciones 1s del C en el Mo_2C fresco (superior) y usado (imagen inferior)

El pico correspondiente al carbono carbonilo luego de la reacción desaparece, indicando la descomposición de los carbonatos.

La diferencia más importante entre el catalizador fresco y el usado es la concentración de carbono superficial, que es 5 veces menor en la primera muestra que en la segunda. Indudablemente existe una deposición de carbono luego de la descomposición del etanol, que provocaría un envenenamiento (ya comentado en la introducción). Este hecho indicaría que el catalizador se envenena durante la reacción y que debería perder actividad en el transcurso de la misma.

La transición 1s del oxígeno se muestra en la Fig. 3.8 para ambas muestras antes y luego de la reacción TPRx.

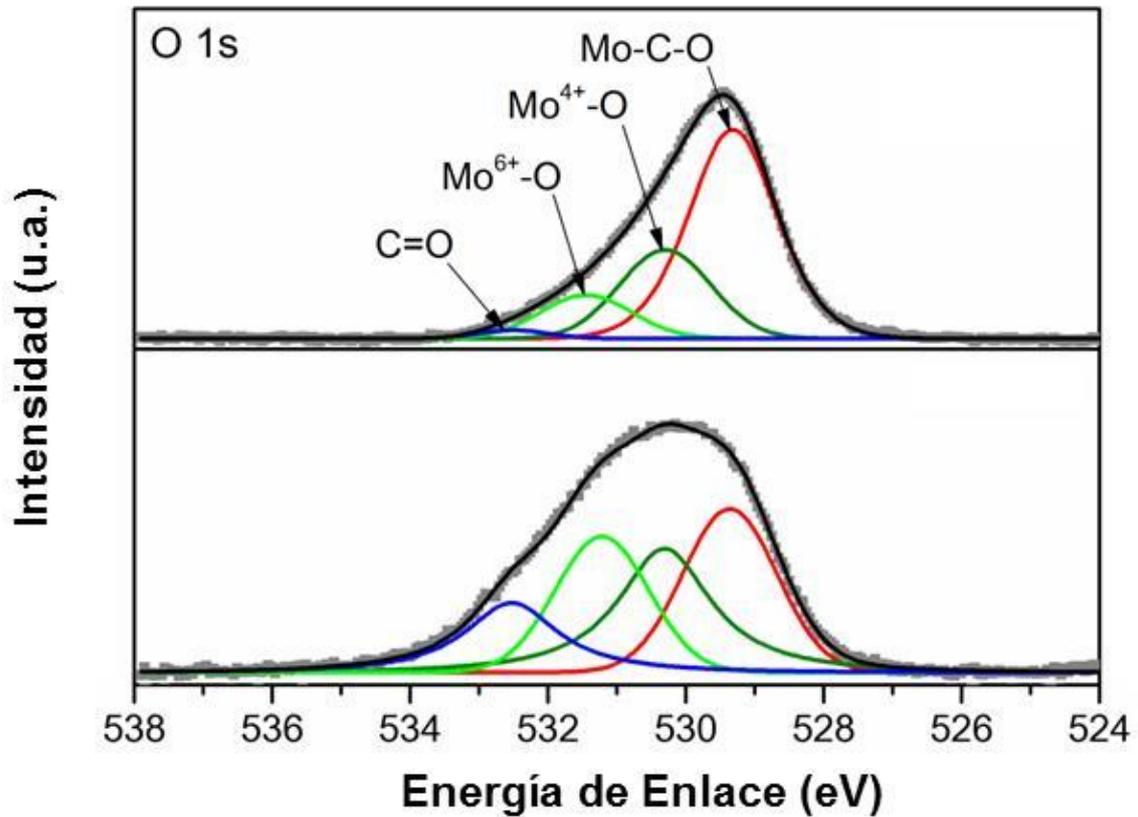


Figura 3.8. Espectro XPS de las transiciones 1s del O en el Mo₂C fresco (superior) y usado (imagen inferior)

En la Tabla 3.4 se presentan las especies de molibdeno que estarían asociadas a cada pico 1s del O, de acuerdo a la literatura [2-4].

Tabla 3.4 Energía de enlace, BE (eV) del pico O1s y las especies correspondientes al catalizador fresco y luego de la descomposición de etanol (usado) (según referencias 2-4)

BE (eV)	Especie
529.3 - 529.4	oxidada Mo ₂ C (Mo-O-C)
530.5 - 530.6	Oxígeno de red asociado a Mo ⁴⁺
531.2 - 531.4	Oxígeno de red asociado a Mo ⁶⁺
532.5	Carbonilo (C=O)

Del análisis de la Tabla 3.4 se pueden asociar los estados de oxidación del oxígeno al Mo en estado de oxidación +4 y +6, pero no se encontraron especies de oxígeno asociadas a otros estados de oxidación del Mo, como el +2, +3 o +5, que sí se detectaron en los espectros XPS del Mo 3d (ver Fig. 3.4 y 3.5).

Este aparente desacuerdo podría deberse a errores en la asignación de los picos, que como se dijo se realizaron de acuerdo a la literatura. En contraposición con la misma, podría asignarse la transición O 1s 529.3 - 529.4 eV a oxígeno asociado a Mo⁵⁺ y de esta forma existiría un acuerdo con los resultados observados para el Mo3d. Ante esta certeza en la adjudicación del pico debido a Mo en estado de oxidación +5 no se hará un análisis más detallado y se volverá a discutir estos resultados en el capítulo siguiente.

Las siguientes son algunas **conclusiones parciales** que surgen del análisis global de todos los resultados de caracterización del Mo₂C másico:

La muestra preparada de Mo₂C a partir de la co-reducción de sales de Mo y una fuente de carbono corresponde a la fase β, de acuerdo a los datos de DRX. Se estableció que la muestra másica recién preparada se encuentra altamente oxidada a nivel superficial al menos (no se encontró Mo²⁺ de Mo₂C en las muestras estudiadas).

El Mo₂C se enriquece en carbono después de la descomposición del alcohol, indicando una posible desactivación en condiciones de reacción.

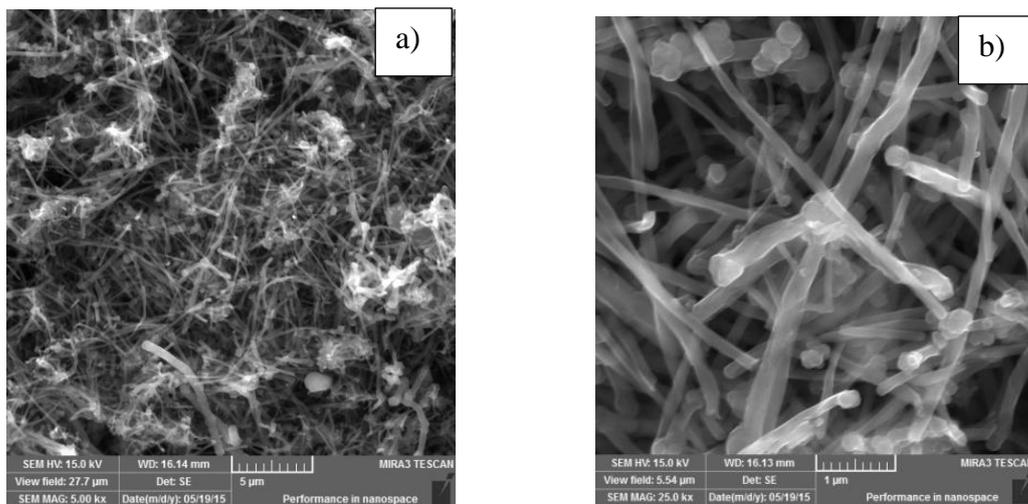
El catalizador presenta un importante cambio en su comportamiento catalítico en el transcurso de la reacción a partir de los 530-550K.

3.2.2 Preparación y caracterización de las muestras soportadas de Mo_2C .

En la Tabla 2.1 del Cap. 2 se listaron todos los catalizadores soportados preparados en esta tesis.

Para el caso de la muestra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ no se logró fijar una cantidad suficiente de especies de Mo sobre los nanotubos por dificultades en la preparación en cuanto a que los tubos no pudieron abrirse. Este hecho se observa en las fotos MES de la muestra que aparecen en la Fig. 3.9, donde se detectan los extremos de los tubos cerrados.

Dada la baja carga de especies de Mo, las técnicas de caracterización empleadas (XPS, DRX) no fueron efectivas para esta muestra.



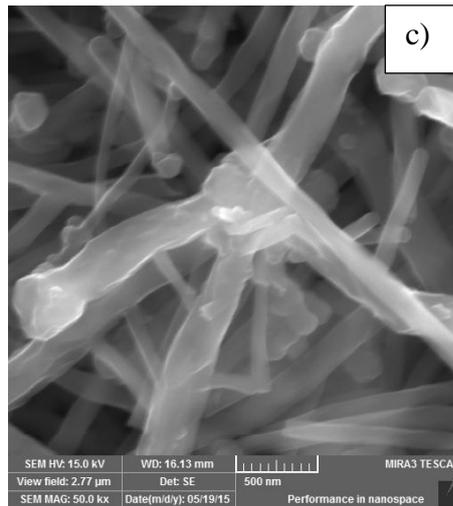


Figura 3.9: Imágenes de MES Mo₂C/CNT, con aumentos: a), 5000x b) 25000x y c) 50000x

Para la muestra de Mo₂C/carbón vegetal, se observa en las fotos MES que aparecen en la Fig. 3.10; el análisis preliminar por XPS indicó que la especie superficial de molibdeno correspondía a óxidos de este metal. Por razones de tiempo no se continuó con el análisis de esta muestra.

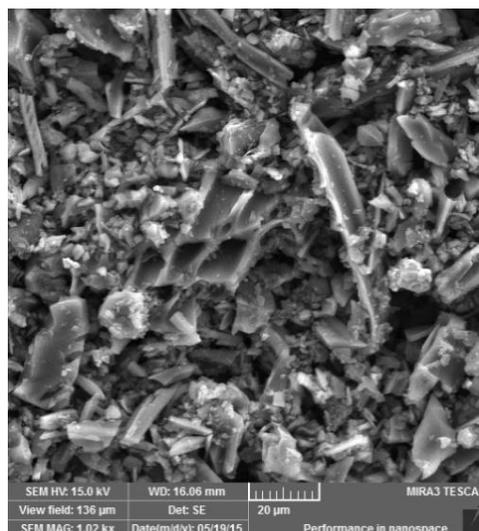


Figura 3.10 Imágenes de MES Mo₂C/C, con aumento de 1000x.

Debe agregarse que, para ambas muestras, Mo₂C/CNT y Mo₂C/C, los análisis por TPRx no dieron resultados cuantitativos apreciables, no detectándose la descomposición del etanol pre-adsorbido. Esto se adjudica a la baja carga de Mo₂C sobre los soportes.

Como conclusión parcial podría indicarse que los métodos explorados en esta tesis para soportar el Mo₂C no fueron exitosos, principalmente porque no logró depositarse una concentración apreciable de especies de Mo. La búsqueda de otras metodologías para lograr este fin está fuera del alcance de esta tesis, por cuestiones de tiempo.

3.3 Estudio teórico de la interacción de etanol con superficies β -Mo₂C

La disociación de etanol (C₂H₆O) a la especie etoxi (C₂H₅O) es un primer paso plausible en la descomposición del alcohol para producir hidrógeno. Este paso se analizó con aproximaciones teóricas, mediante cálculos dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En primer lugar se modelaron superficies de carburo de molibdeno, específicamente las de la fase β (recordemos que la caracterización de la muestra másica indicó que esa era la fase cristalina obtenida para el catalizador bajo estudio). Luego se evaluó la adsorción del etanol sobre dichas superficies. Después de considerar la eliminación del H del grupo OH, para formar la especie etoxi, se encontraron los sitios más favorables de adsorción preferencial para el H realizando optimizaciones de geometría completa y mapeando la energía en diferentes lugares de la superficie.

3.3.1 Modelado del carburo de molibdeno másico y su superficie

La fase β -Mo₂C del carburo de molibdeno tiene una estructura cristalina ortorrómbica con átomos de molibdeno levemente distorsionados en un empaquetamiento compacto y con los átomos de carbono ocupando los sitios octaédricos intersticiales. La celda unidad está compuesta por ocho átomos de molibdeno y cuatro de carbono.

Se realizó una optimización de geometría para determinar los parámetros de red de la estructura de carburo de molibdeno. Como resultado los parámetros de red calculados, mediante DFT, fueron: $a = 4.76 \text{ \AA}$, $b = 6.08 \text{ \AA}$ y $c = 5.23 \text{ \AA}$, que están en

concordancia con los valores experimentales de la caracterización por DRX (ver Tabla 3.1). También, como ya se comentó en la discusión de los resultados experimentales propios DRX, estos parámetros de red coinciden con los reportados en la literatura [1].

Con el fin de comprobar que en el modelado del sistema es adecuado, fueron calculadas algunas propiedades del carburo de molibdeno y comparadas con datos experimentales.

La energía de formación de carburo de molibdeno E_f fue calculada a partir de la energía del carburo de molibdeno másico E_{bulk} y la energía de molibdeno con estructura cúbica centrada en las caras E_{Mo} y de la estructura de carbono con estructura de grafito (E_C) según la ecuación:

$$E_f = -\frac{(n_{Mo}E_{Mo}+n_C E_C)-E_{bulk}}{n_{Mo}+n_C} \quad \{1\}$$

Dónde n_{Mo} y n_C son los números de átomos de elementos especificados por celda unidad. El valor calculado para la E_f es de 0.45 eV, muy cercano al experimental de 0.49 eV, determinado por [7].

También fue calculado el módulo de compresibilidad

$$K = -V_0 \frac{dP}{dV} \quad \{2\}$$

donde P es la presión del sistema, V es el volumen de la celda y V_0 es el volumen de la celda correspondiente los parámetros de red de la celda optimizados. Dicho valor se obtiene variando los parámetros de red ligeramente a valores mayores y menores del valor optimizado, y posteriormente calculando la pendiente de la recta P vs. V . El valor obtenido para el módulo de compresibilidad fue 307,1 GPa en muy buen acuerdo con el valor experimental de 307 GPa [8].

El buen acuerdo en todos estos valores calculados y los experimentales indican que la parametrización de los cálculos DFT (energías de corte, funciones de suavizado, etc.) es adecuada.

La estructura de la superficie del β - $\text{Mo}_2\text{C}(001)$ incluye una serie de capas alternadas de átomos de Mo y C. Se modelaron dos superficies, las terminadas en átomos de Mo y las terminadas en átomos de C con slabs de 6.08 \AA por 10.46 \AA de superficie y un espesor de cinco capas. El espaciado entre slabs consecutivos fue de 15.23 \AA , para asegurar que no haya interacción entre slabs consecutivos. Durante la optimización las primeras dos capas se relajaron, resultando una disminución de aproximadamente 17% en la distancia interplanar superficial con respecto a la del sólido másico (capas más profundas del slab). En la Fig. 3.11 se muestra la supercelda correspondiente a la superficie terminada en molibdeno (la terminada en carbono, es similar).

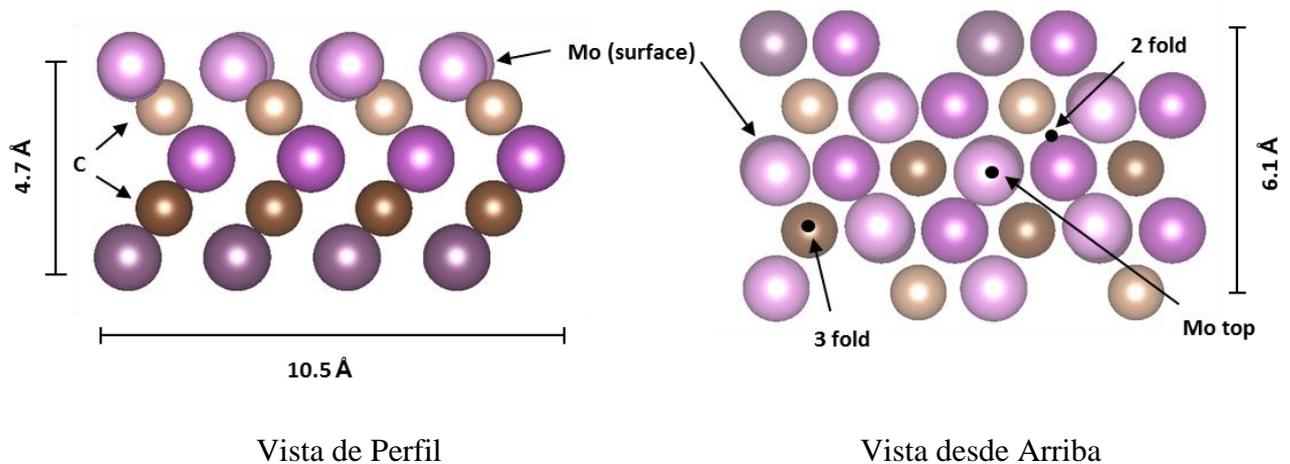


Figura 3.11. Dos vistas del modelo de la superficie terminada en molibdeno. Están indicadas las posiciones de los sitios de adsorción seleccionados.

3.3.2 Adsorción de etanol

La adsorción de etanol fue estudiada tanto en las superficies terminadas en Mo como en las terminadas en C. La energía de adsorción de etanol se calculó como:

$$E_{\text{ads}}(\text{etanol}) = E(\text{etanol/superficie}) - E(\text{etanol}_{\text{gas}}) - E(\text{superficie}) \quad \{3\}$$

donde $E(\text{etanol/superficie})$ corresponde a la energía del sistema con el etanol adsorbido, $E(\text{etanol}_{\text{gas}})$ representa la energía del etanol en fase gas y $E(\text{superficie})$ es la energía de la superficie libre de adsorbato. Con esta definición una energía de adsorción negativa corresponde a una adsorción estable sobre la superficie.

La adsorción de etanol fue analizada en diversos sitios de las superficies estudiadas, algunos de los cuales están indicados en la Fig. 3.11. La tabla 3.5 muestra los valores de las energías de adsorción, distancias y ángulos de equilibrio correspondientes a los sitios que resultaron de menor energía. De acuerdo a los cálculos, y para ambas superficies, la molécula de etanol se adsorbe preferentemente en los sitios Mo top, en los cuales el átomo de oxígeno de la molécula de etanol se aproxima a un átomo de Molibdeno de la superficie. Resultando los valores de energía de adsorción de -0.92 eV en la superficie terminada en Mo y -0.43 eV en la superficie terminada en C. El valor calculado para la energía de adsorción sobre la superficie terminada en Mo está en muy buen acuerdo con el valor experimentales de -0.89 eV obtenido mediante de TPD [9]

La Fig. 3.12 muestra vistas esquemáticas de la molécula de etanol adsorbida en un sitio Mo top de la superficie terminada en Mo y en un sitio Mo top de la superficie terminada en C, respectivamente. En ambos casos el enlace C-C molecular está orientado casi paralelo a la superficie.

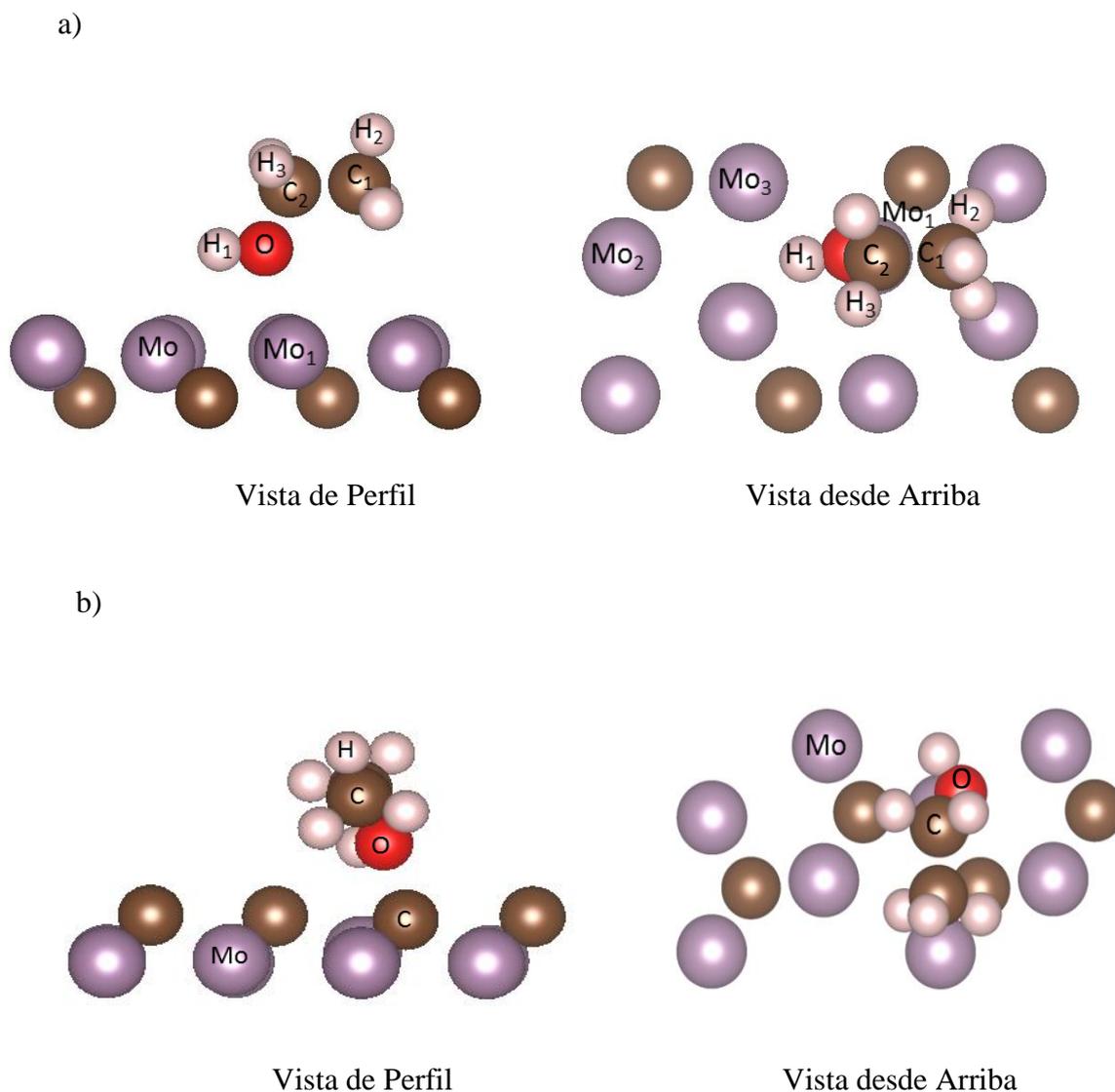


Figura 3.12 Etanol adsorbido en el sitio Mo top sobre la superficie terminada en molibdeno (a) y terminada en carbono (b) (para mayor claridad, se muestran solamente las dos capas superficiales)

Para el caso de la superficie terminada en molibdeno, la distancia O-Mo es menor en el sitio Mo Top que en los sitios 2 fold (2F) y tri-coordinado (3F) (ver Tabla 3.5). Con respecto a la molécula de etanol, las distancias intermoleculares se mantienen similares a las de la molécula aislada en los tres sitios, produciéndose una muy pequeña elongación en los enlaces CO y OH. Luego de la adsorción sobre la superficie terminada en molibdeno, se produce un incremento en el ángulo CCO, siendo el mayor en el sitio Top (6%).

En la superficie terminada en carbono, considerando la adsorción en el sitio Mo top, la distancia Mo-O y el ángulo CCO son mayores que los correspondientes valores sobre la superficie terminada en molibdeno. Para los sitios C Top y tri-coordinado, la molécula de etanol se encuentra más alejada de la superficie que en la superficie terminada en molibdeno. Nuevamente, las distancias intramoleculares de la especie adsorbida son parecidas a las de la molécula aislada.

Tabla 3.5 Energías de adsorción (E_{ads}), distancias y ángulos para la molécula de etanol aislada y adsorbida. En la última columna se incluye información sobre la disociación en la superficie terminada en Mo (partiendo de un sitio Top)

	Etanol Aislado	Etanol adsorbido						Etoxi + H en superficie	
		Superficie terminada en Mo			Superficie terminada en C				
		Top	2F	3F	Mo Top	C Top	3F		
E_{ads} (eV)	-	-0.92	-0.83	-0.65	-0.43	-0.17	-0.21	-	
Distancia (Å)	Mo _{Sup} – O		2.26	2.90	2.86	2.50	-	-	1.91
	C _{Sup} – O					2.80	2.93	4.16	-
	C – O	1.44	1.46	1.46	1.48	1.47	1.44	1.44	1.41
	O – H	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98	0.98	0.97	-
	C – C	1.52	1.51	1.51	1.51	1.52	1.52	1.52	1.52
Ángulo (°)	COH	108.5	111.8	110.8	108.4	108.1	108.8	108.4	-
	CCO	107.1	113.4	108.4	111.0	115.1	108.7	108.7	112.1

Obs.: Mo_{Sup} y C_{Sup} se refiere a los átomos de la superficie más próximos a la molécula de etanol.

La Tabla 3.6 presenta las cargas calculadas para la superficie y la molécula de etanol antes y después de la adsorción para el caso del sitio Mo Top en la superficie terminada en molibdeno. Cuando el etanol es adsorbido en un sitio top, la carga del átomo de Mo al cual se liga la molécula, Mo₁ (indicado en la Fig. 3.12-a), varía desde (0.203 *e*) a (0.448 *e*), es decir, la carga disminuye en 0.245 *e* (un incremento de carga positiva significa una disminución de la densidad electrónica, comparar las columnas uno y tres en la Tabla 3.6).

Tabla 3.6 Cargas netas para átomos específicos sobre la superficie de Mo₂C limpia terminada en molibdeno, para el etanol aislado, adsorbido en un sitio Top (sobre Mo₁) y luego de la disociación (última columna). Los átomos de C y Mo están indicados en la Fig. 3.12 a.

Carga	Aislado		Etanol adsorbido	Etoxi +H
	Superficie	Etanol		
Mo ₁	0.203	-	0.448	0.681
Mo ₂	0.203	-	0.194	0.355
Mo ₃	0.499	-	0.487	0.673
C ₁	-	0.080	0.060	0.028
C ₂	-	0.662	0.547	0.715
O	-	-1.749	-1.749	-1.294
H ₁ (OH)	-	1.000	1.000	-0.485
H ₂	-	0.006	0.012	-0.003
H ₃	-	-0.005	0.013	0.019
			q _{etanol} = 0.00	q _{etanol} = -0.08
				q _{etoxi} = -0.52 q _H = -0.48

Más específicamente, la carga de toda la superficie (considerando la suma de la carga de todos los átomos de molibdeno de la primera capa de la superficie) disminuye en un 5% luego de la adsorción. Al comparar la especie adsorbida y aislada de etanol, la carga sobre el átomo de carbono, cerca del grupo OH (C₂), muestra un incremento de

(0.115 e). Como consecuencia de esto, la carga total de la molécula de etanol resulta ser (-0.08 e). Se puede concluir que la superficie transfiere densidad electrónica a la molécula, cargándola negativamente.

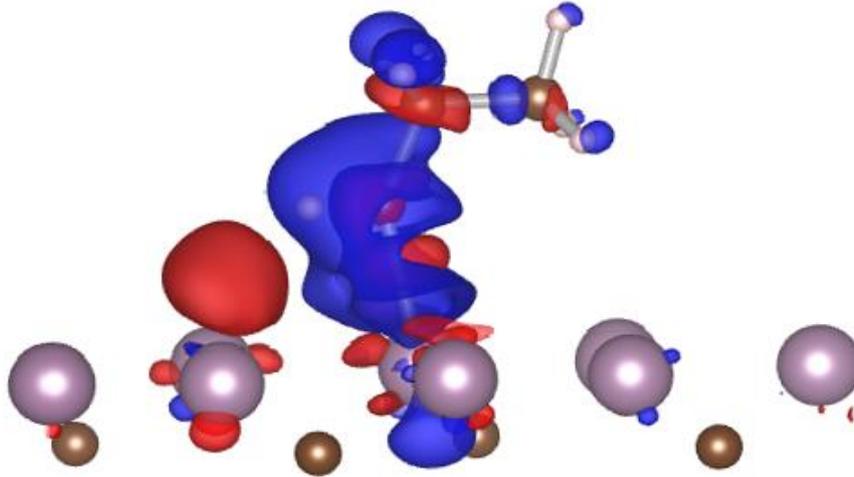


Figura 3.13 Gráfico de diferencia de densidad de carga para el etanol adsorbido sobre Mo₂C (001), el color azul corresponde a la acumulación de carga (negativa) mientras que el color rojo a la disminución de carga (positiva). La condición de isosuperficie se toma como 0.013 $e/\text{Å}^3$

En la Fig. 3.13 se muestra la diferencia de densidad de carga para el etanol adsorbido sobre la superficie en el sitio Mo top. La isosuperficie de diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$), fue calculada mediante la ecuación siguiente:

$$\Delta\rho = \rho(\text{etanol/superficie}) - \rho(\text{superficie}) - \rho(\text{etanol}) \quad \{4\}$$

Dónde “ $\rho(\text{etanol/superficie})$ ” es la densidad de carga del etanol sobre la superficie, “ $\rho(\text{superficie})$ ” es la de la superficie después de la adsorción pero sin el adsorbato y “ $\rho(\text{etanol})$ ” es la del etanol con la geometría de adsorción, pero sin el substrato. En la Fig. 3.13 se puede observar una acumulación de densidad de carga negativa alrededor de la molécula de etanol (color azul), mientras que se produce una disminución de carga sobre los átomos de Mo superficiales cercanos a la molécula adsorbida (color rojo), consistente con el análisis de cargas de Bader.

3.3.3 Disociación de etanol a etoxi

Se estudió la disociación de etanol partiendo de la molécula adsorbida en un sitio top de la superficie de Mo₂C terminada en Molibdeno. Luego de la ruptura del enlace OH, se consideran diversos sitios de adsorción para el átomo de H sobre la superficie, partiendo del etoxi próximo a su posición original y realizando una optimización de geometría completa del sistema (relajando las especies adsorbidas y las dos primeras capas superficiales).

En la Fig. 3.14 se muestra los diferentes sitios considerados para la adsorción del átomo de hidrógeno luego de la disociación del etanol. Para cada sitio se indica en la Tabla 3.7 la disminución en energía del sistema calculada como:

$$\Delta E = E(\text{etoxi} + \text{H} / \text{superficie}) - E(\text{etanol} / \text{superficie}) \quad \{5\}$$

Estos valores muestran que los sitios tri-coordinados (3 fold), que son segundos vecinos a la molécula de etanol (sitios 1, 2 y 3), son los sitios más estables para el átomo de H. Los siguientes más estables son sitios tri-coordinados cercanos al etanol (4, 5 y 6) y los sitios bi-coordinados (2 fold, 9 y 10). Por último los menos favorables son los tri-coordinados, con un átomo de carbono subsuperficial por debajo (sitios 7 y 8) y los sitios Mo Top (11).

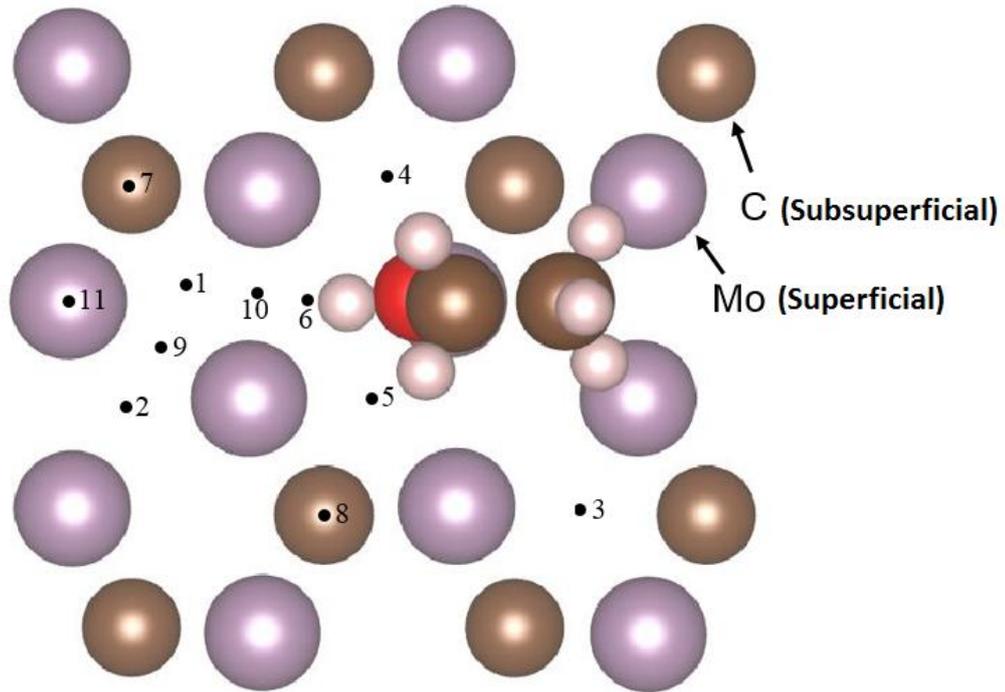


Figura 3.14 Sitios de adsorción para el H después de la disociación de etanol (indicados como puntos negros). Se muestra la molécula de etanol, y los átomos de molibdeno superficiales y los de carbono subsuperficiales.

Tabla 3.7 Disminución en la energía (ΔE) para cada sitio de adsorción de H numerado en la Fig. 3.14, la descripción para cada sitio ha sido indicada.

Sitio	ΔE (eV)	Descripción del sitio
1	-1.02	3 fold
2	-1.09	3 fold
3	-1.18	3 fold
4	-0.87	3 fold
5	-0.82	3 fold
6	-0.82	3 fold
7	-0.51	3 fold con átomo C subsuperficial
8	-0.38	3 fold con átomo C subsuperficial
9	-0.88	2 fold
10	-0.81	2 fold
11	-0.15	Top

Se tuvieron en cuenta tres caminos de reacción, conectando las geometrías más favorables de adsorción y disociación de la molécula de etanol, mediante cálculos CI-NEB. A lo largo de estos caminos, el átomo de H se va apartando de la molécula de etanol y en la configuración final queda adsorbido a un sitio tri-coordinado, cercano a la especie etoxi adsorbida.

La Fig. 3.15 muestra la dependencia entre la diferencia de energía de las reacciones y las coordenadas de reacción para los caminos explorados, considerando el paso inicial (etanol adsorbido) como nivel de energía de referencia. Para cada camino el estado final corresponde al H adsorbido en los siguientes sitios tri-coordinados indicados en la Fig. 3.14: sitio 1 (Camino 1), 2 (Camino 2) y 3 (Camino 3). La Fig. 3.16 muestra en forma esquemática cada uno de los caminos considerados.

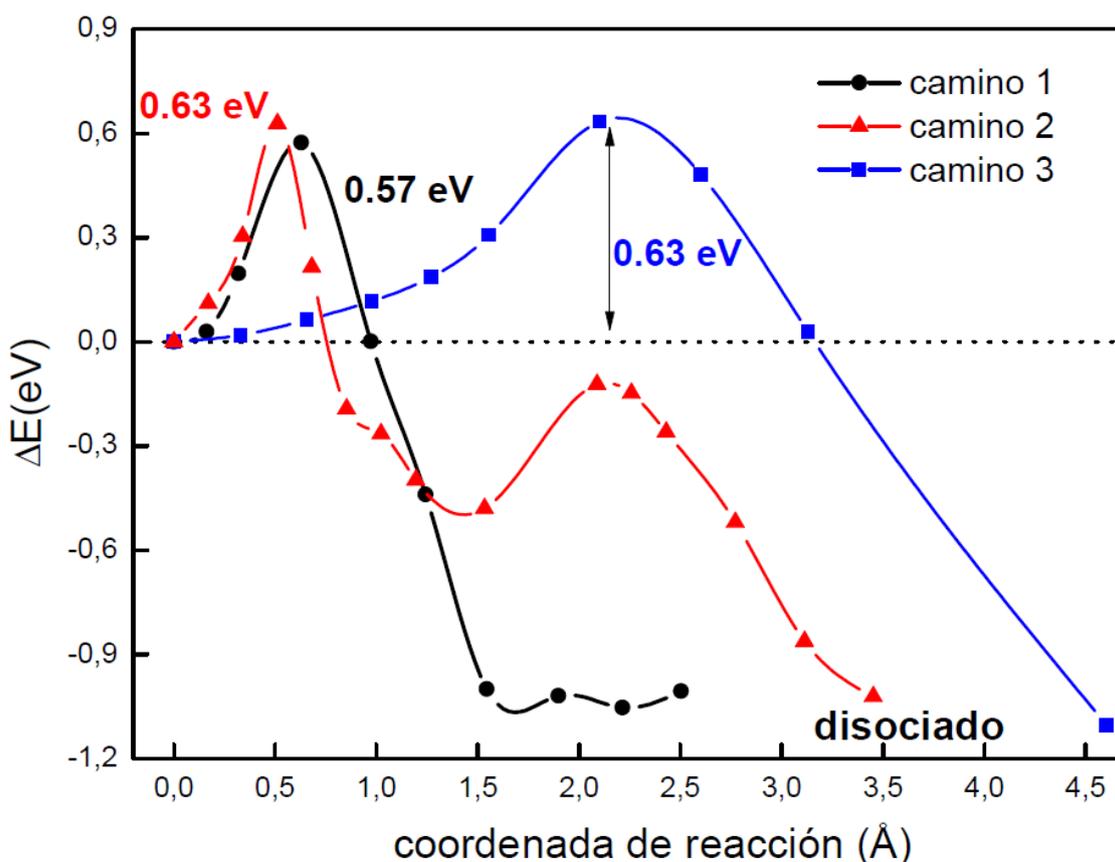


Figura 3.15 Coordenada de reacción y la correspondiente variación de energía desde la adsorción de etanol hasta la disociación en etoxi y los caminos de reacción del H.

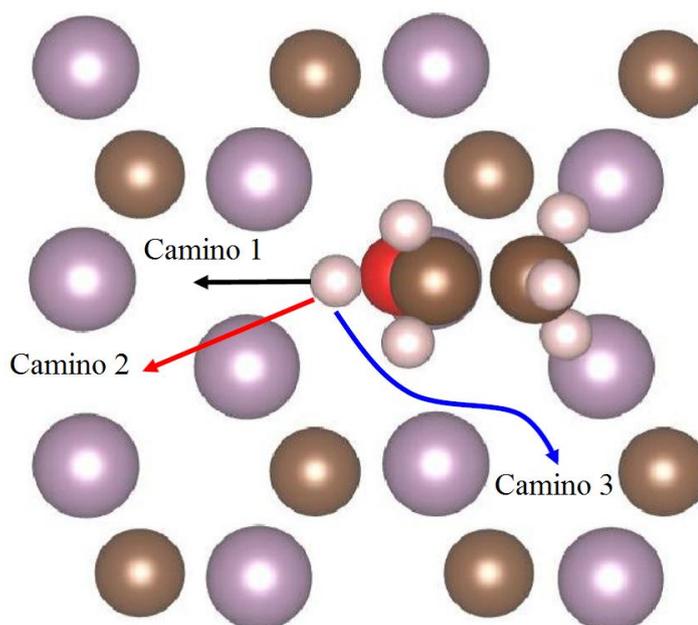


Figura 3.16 Vista esquemática para cada camino de reacción (los mismos colores que las curvas de energía en la Fig. 3.15).

Los tres caminos presentan una barrera de energía de activación, la de menor valor es 0.57 eV y corresponde al camino 1. Se puede concluir que éste es el camino más favorable y será el que analizaremos con mayor profundidad. Se informaron valores similares para la barrera de activación de metanol en carburo de Molibdeno empleando cálculos DFT [10].

El camino 1 se muestra en más detalle en la Fig. 3.17, en la cual se indican además y en forma esquemática las configuraciones inicial (etanol adsorbido) y final (etoxi +H). Luego del proceso de disociación, se produce una reducción de la energía del sistema de -1.02 eV, mientras que la barrera de energía de activación toma un valor de 0.57 eV. En dicha figura también se indica esquemáticamente el estado de transición, el cual muestra una elongación del enlace OH (1.32 Å, 33% más largo que en estado inicial adsorbido).

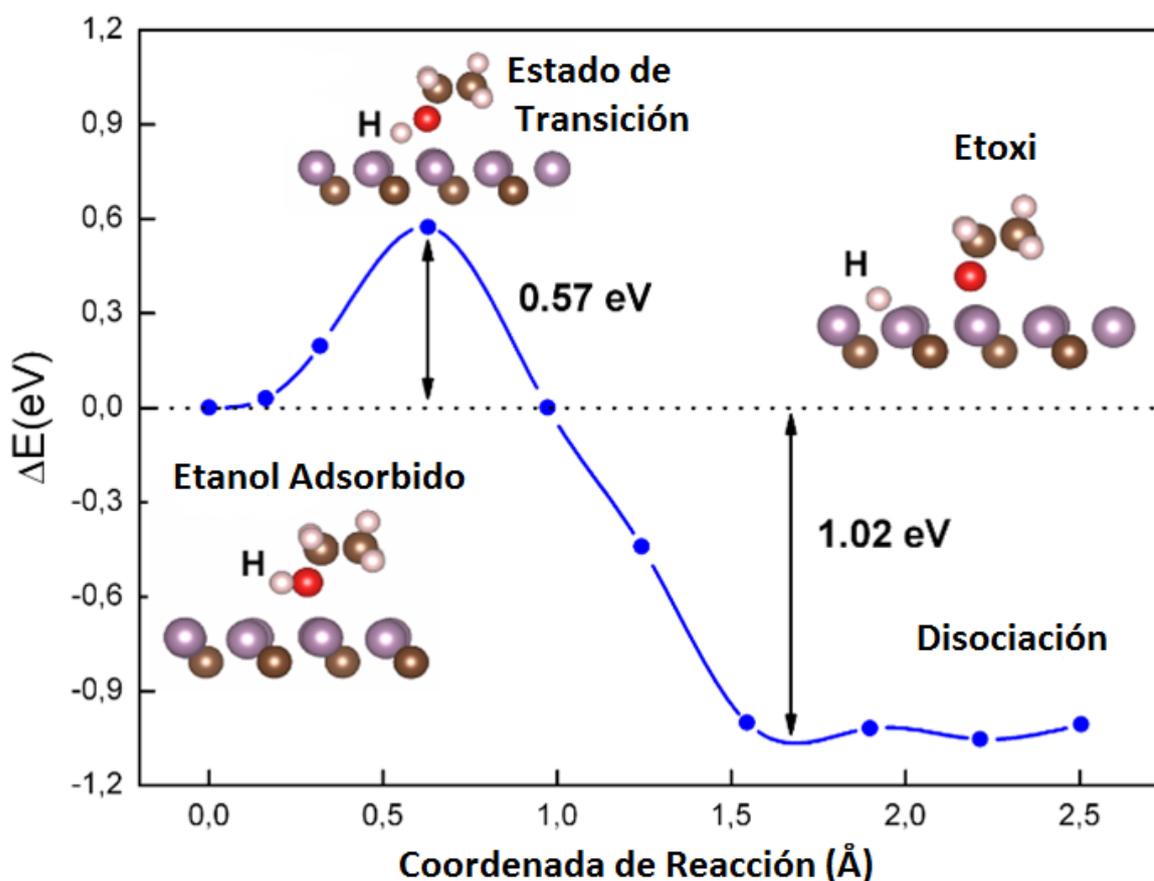


Figura 3.17 Coordenada de reacción y la correspondiente variación de energía para la adsorción de etanol y la disociación en etoxi e H.

La Fig. 3.18 muestra vistas de la configuración disociada correspondiente al camino 1, en la cual la especie etoxy está adsorbida a un sitio top de la superficie y el átomo de H a un sitio tri-coordinado. La última columna de la Tabla 3.5 muestra distancias y ángulos para dicha configuración. La distancia O-Mo disminuye 0,35 \AA luego de la disociación (comparar la última columna, con la segunda), esto significa que luego de la disociación la especie etoxy se acerca a la superficie. Además, la distancia C-O molecular y el ángulo CCO disminuyen levemente. Para el H adsorbido, la distancia H-Mo es de 2,04 \AA (no está indicado en la tabla).

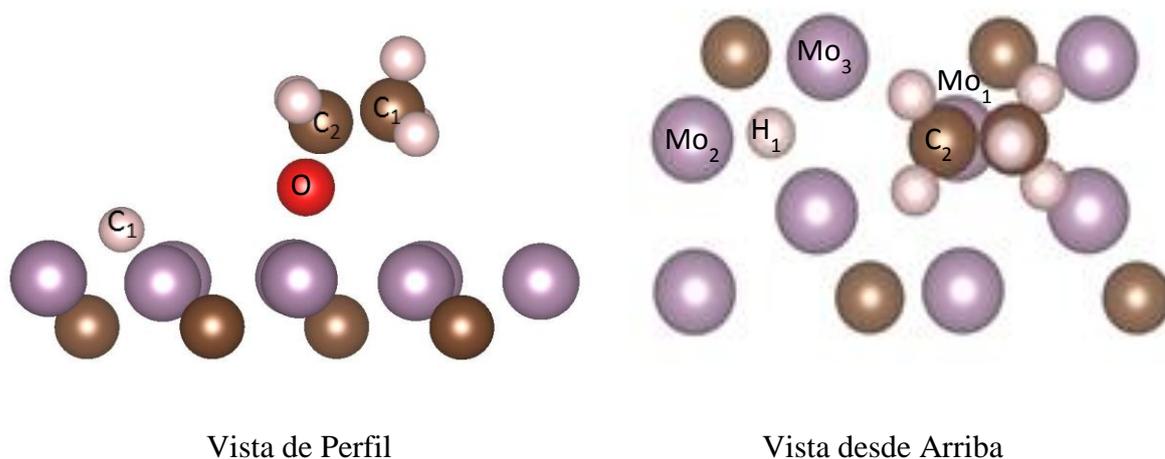


Figura 3.18 Disociación de etanol sobre la superficie terminada en molibdeno de Mo_2C . Para mayor claridad se muestra solo las dos primeras capas superficiales.

Luego de la disociación la transferencia de carga desde la superficie es aún mayor que para el caso de la adsorción. No solo Mo_1 (el átomo superficial más cercano al etoxy) disminuye su carga, sino también los otros átomos de Mo cercanos al átomo de H (ver última columna de la Tabla 3.6). Específicamente, luego de la disociación la carga de toda la superficie disminuye 32%, resultando la carga de la especie etoxi de $-0.52 e$ y del H adsorbido a la superficie de $-0.48 e$.

3.4 Análisis teórico de Frecuencias vibracionales

Se realizaron los cálculos teóricos de frecuencias para la molécula de etanol aislada y adsorbida, los cuales se indican en la Tabla 3.7. Dichos valores se comparan con datos experimentales [12].

Para la molécula de etanol adsorbida en el sitio Top, la frecuencia calculada para el enlace OH es 3455 cm^{-1} , mostrando un desplazamiento significativo de 256 cm^{-1} con respecto al valor calculado para la molécula aislada (3711 cm^{-1}), lo que podría indicar una posible activación del enlace. La frecuencia vibracional de CO muestra una leve disminución respecto a la de la molécula aislada.

Estos resultados están de acuerdo con la elongación de los enlaces de OH y CO. Han sido reportados resultados similares para las frecuencias vibracionales de metanol adsorbido en carburo de molibdeno [11].

Tabla 3.7 Frecuencias vibracionales calculadas y experimentales de etanol y su posible producto de disociación

Modo vibracional (cm⁻¹)	Etanol Aislado Experimental [12]	Frecuencias Teóricas	
		Etanol Aislado	Etanol Adsorbido
v (OH)	3676	3711	3455
v (CO)	1089	1057	1027
v (CCO)	885	863	831

Nota: si bien se intentó llevar adelante medición experimental propia, la condición experimental que impone el uso de equipamiento no fueron apropiadas para medir en forma precisa.

3.5 Conclusiones parciales

La muestra de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ fue preparada mediante la reducción de sales de molibdeno y carbono. El catalizador presenta un área específica de $34\text{ m}^2/\text{g}$ y es estable al ser sometido a un tratamiento térmico.

La desorción de hidrógeno molecular, seguido de la desorción de etileno fue detectada sobre el catalizador a una temperatura entre 500-600K.

De acuerdo a los cálculos teóricos, la adsorción de etanol estaría más favorecida en los sitios top de las superficies terminadas en Molibdeno, con una energía de adsorción de -0.92 eV . Se observó que el rol de la superficie del catalizador sería el de transferir una densidad de carga electrónica a la molécula de etanol adsorbido, cargándola así negativamente. La disociación de etanol a la especie etoxi es energéticamente favorable, de acuerdo a nuestros cálculos teóricos. El cálculo CI-NEB para la energía de activación de la disociación de etanol, sobre la superficie del catalizador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, arroja un valor de 0.57 eV . Esto concuerda con nuestros resultados experimentales de TPRx en los cuales se detecta la formación de hidrógeno.

Los valores calculados en los corrimientos en las frecuencias vibracionales para el enlace OH luego de la adsorción, están de acuerdo con la idea de la activación de dicho enlace para producir la disociación en la especie etoxy.

3.6 Referencias

- [1] Parthé, E., & Sadogopan, V. (1963). The structure of dimolybdenum carbide by neutron diffraction technique. *Acta Crystallographica*, *16*(3), 202-205.
- [2] Wan, C., Regmi, Y. N., & Leonard, B. M. (2014). Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, *53*(25), 6407-6410.
- [3] Oshikawa, K., Nagai, M., & Omi, S. (2001). Characterization of molybdenum carbides for methane reforming by TPR, XRD, and XPS. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(38), 9124-9131.
- [4] Frank, B., Cotter, T. P., Schuster, M. E., Schlögl, R., & Trunschke, A. (2013). Carbon dynamics on the molybdenum carbide surface during catalytic propane dehydrogenation. *Chemistry—A European Journal*, *19*(50), 16938-16945.
- [5] (a) Kummer, J. T. (1986). Use of noble metals in automobile exhaust catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, *90*(20), 4747-4752; (b) Bell, A. T., & Hegedus, L. L. (1982). *Catalysis under transient conditions*. American Chemical Society. (c) Halasz, I., Brenner, A., Shelef, M., & Ng, K. S. (1992). Preparation and characterization of PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *82*(1), 51-63.
- [6] Barthos, R., Széchenyi, A., Koós, Á., & Solymosi, F. (2007). The decomposition of ethanol over Mo₂C/carbon catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *327*(1), 95-105.
- [7] Seigle, L. L., Chang, C. L., & Sharma, T. P. (1979). Free energy of formation of Mo₂C and the thermodynamic properties of carbon in solid molybdenum. *Metallurgical Transactions A*, *10*(9), 1223-1228.
- [8] Haines, J., Leger, J. M., Chateau, C., & Lowther, J. E. (2001). Experimental and theoretical investigation of Mo₂C at high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *13*(11), 2447.
- [9] Farkas, A. P., & Solymosi, F. (2007). Adsorption and reactions of ethanol on Mo₂C/Mo (100). *Surface science*, *601*(1), 193-200.
- [10] Pistonesi, C., Juan, A., Farkas, A. P., & Solymosi, F. (2008). DFT study of methanol adsorption and dissociation on β-Mo₂C (0 0 1). *Surface Science*, *602*(13), 2206-2211.

- [11] Pistonesi, C., Juan, A., Farkas, A. P., & Solymosi, F. (2010). Effects of potassium on the adsorption of methanol on β -Mo₂C (001) surface. *Surface Science*, 604(11-12), 914-919.
- [12] Barnes, A. J., & Hallam, H. E. (1970). Infra-red cryogenic studies. Part 5.— Ethanol and ethanol-d argon matrices. *Transactions of the Faraday Society*, 66, 1932-1940.

4. Catalizador de β -Mo₂C dopado con Pt para la producción de H₂ a partir de etanol

4.1. Introducción

En el Capítulo anterior se concluyó que el β -Mo₂C presenta propiedades que lo hacen apto como catalizador para la descomposición de etanol para producir H₂. En este capítulo se presenta y discute un estudio combinado teórico experimental del carburo de molibdeno con una baja carga de Pt (menores al 1% p/p).

En una primera parte de este capítulo se presentarán los resultados de la preparación y caracterización de una muestra de carburo de Mo modificado con Pt, de ahora en más Pt-Mo₂C preparado mediante el método de impregnación del β -Mo₂C con una sal de Pt, muestra que posee una carga nominal de 0.1% (p/p) del metal noble. En una segunda parte de este capítulo se presentarán los resultados teóricos en los que se modelan superficies catalíticas del carburo dopado y se estudia la interacción de dichas superficies con etanol. Los resultados se analizan en forma comparativa con respecto al β -Mo₂C, sin dopar. Se analizó la concordancia de los resultados teóricos con los experimentales, encontrándose coincidencias para algunos parámetros. Se destaca que para nuestro conocimiento no existen informes en la literatura de muestras de carburo de Mo con bajas cargas de Pt ni ningún otro metal noble, sino que los catalizadores estudiados corresponden a cargas relativamente elevadas del metal noble (mayores al 1%p/p).

En cuanto a antecedentes en la literatura, a continuación nos referiremos a dos casos generales, por un lado los catalizadores conformados por Pt soportado en carburo de molibdeno, con cargas del metal noble mayores a 1%. Por otra parte se discutirán los resultados previos correspondientes a metales de transición soportados, donde la carga del metal es mucho menor al 1%.

Los catalizadores basados en Pt, con tenores mayores a 1% (p/p) para el metal noble, y carburo de Mo fueron estudiados por Lin y col., para la reacción de formación de hidrógeno a partir de alcohol y agua en celdas de combustible [1,2]. En el primer trabajo los autores se focalizaron en el comportamiento de Pt soportado sobre Mo₂C

48.9% (p/p) como catalizador para la electrooxidación de etanol [1]. Plantean que Mo_2C tiene propiedades que evitan el envenenamiento del Pt. En otro trabajo, estudian la reacción de formación de hidrógeno a partir de metanol y agua en celdas de combustible, para catalizadores con mucha menos carga de Pt 2 % (p/p), sobre diferentes soportes ($\alpha\text{-MoC}$, Mo_2C , Al_2O_3 y TiO_2) y además preparan una muestra con una carga de Pt de 0.2% (p/p) soportado en $\alpha\text{-MoC}$ [2]. Los autores compararon estos catalizadores, y concluyeron que, debido a una fuerte interacción con el Mo_2C , el Pt forma una dispersión atómica sobre este soporte, lográndose sitios activos para el reformado de metanol. Notablemente el catalizador Pt 0.2%(p/p)/ $\alpha\text{-MoC}$, que presenta la más elevada actividad a baja temperatura dentro de la serie, muestra especies del metal noble dispersadas atómicamente, no observándose partículas másicas de Pt mediante STEM o DRX.

En el caso donde la concentración del metal es mucho menor a la correspondiente a catalizadores clásicos, la presencia de especies de dichos metales dispersadas atómicamente en los soportes, origina propiedades catalíticas particulares. Los sitios catalíticamente muy activos se dan para los casos de Au, Pt y Cu sobre ceria o alúmina. Así, especies de estos metales altamente dispersos en la matriz de soportes dan origen a materiales con muy baja carga metálica, pero con patrones catalíticos similares o mejorados con respecto a los tradicionales catalizadores con cargas metálicas más elevadas, empleados para reacciones de hidrogenación selectiva o de reformado de metanol [3-6].

En base a lo comentado, en este capítulo se estudia la preparación, caracterización y evaluación catalítica de muestras de Mo_2C dopado con una baja concentración de Pt 0.1% (p/p). Se considera plausible que el metal noble modifique las propiedades catalíticas del carburo de Mo aún para concentraciones muy bajas. Se considera novedoso este aspecto del estudio de muestras con cargas de metal mucho menores a las correspondientes a catalizadores convencionales.

Luego y en forma similar al desarrollo del capítulo anterior, se presentan los resultados del modelo teórico.

4.2 Síntesis y caracterización del catalizador Pt-Mo₂C

En línea con lo anterior se preparó un catalizador de Pt sobre β -Mo₂C como se detalló en el Capítulo 2. Brevemente se preparó mediante impregnación húmeda empleando una sal de Pt y carburo de molibdeno sintetizado y caracterizado (ver Cap. 3).

Para conocer las fases cristalinas presentes en el catalizador preparado, se caracterizó la muestra por DRX, aplicando el método Rietveld. En la Fig. 4.1 se muestra el difractograma de la muestra preparada de Pt-Mo₂C.

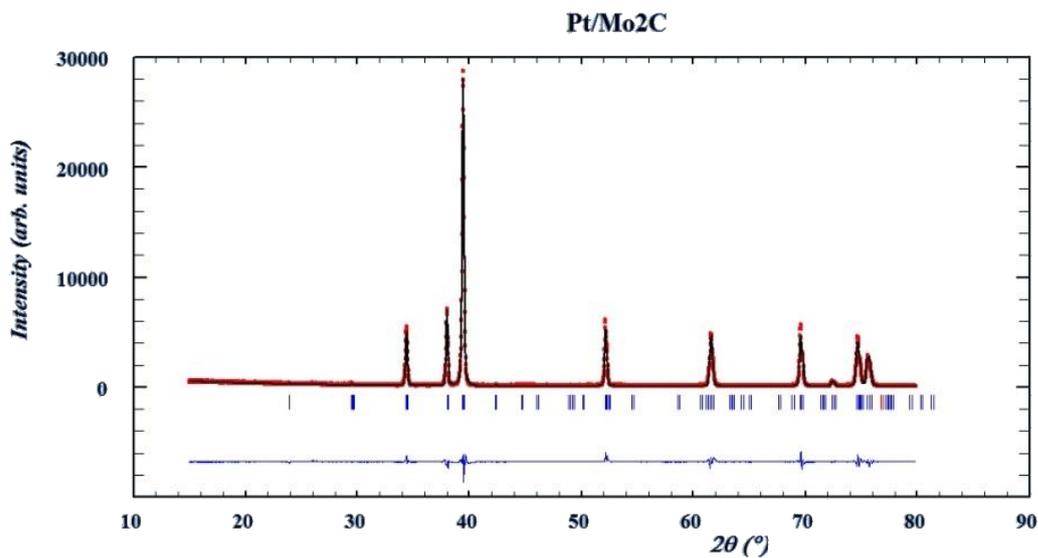


Figura 4.1 Patrón DRX de la muestra de Pt-Mo₂C mostrando los datos experimentales (en negro) y el patrón calculado por Rietveld (en rojo)

Debido a que el difractograma de la Fig. 4.1 fue realizado en un equipo difractómetro diferente al que se empleó para caracterizar por DRX a la muestra del carburo de Mo libre de Pt, la comparación de ambos resultados no es directa. De todas formas, en la Fig. 4.2 se presentan los resultados DRX de Mo₂C dopado con Pt y sin dopar para los ángulos bajos.

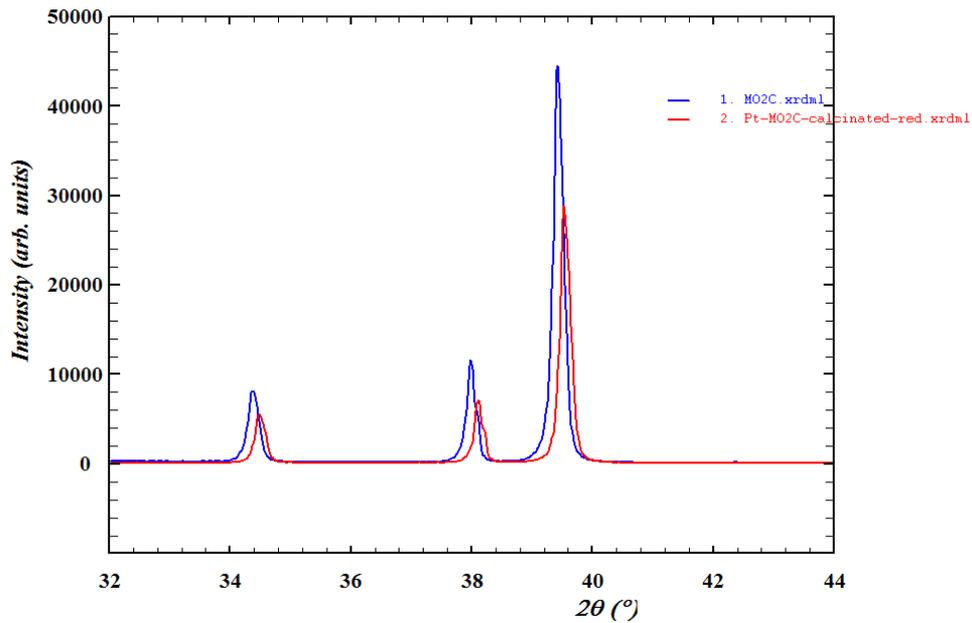


Figura 4.2 Comparación entre los DRX de Mo_2C (azul) y de $\text{Pt-Mo}_2\text{C}$ (rojo) para bajos ángulos de difracción.

Es interesante señalar que no se detectan picos de difracción correspondientes a especies másicas de Pt, en concordancia con lo observado por Lin y col. para Pt 0.2%/MoC [2], lo que se debería a la alta dispersión que presenta el metal noble en la matriz del carburo. A este respecto es importante considerar que el análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) de la muestra de Pt- Mo_2C , la cual es una técnica con un límite de detección de metales al nivel de las ppb, indicó que la concentración del metal noble es de 0.098% (p/p).

A partir del refinamiento por Rietveld se determinaron los datos cristalográficos que se presentan en la Tabla 4.1 correspondientes a Pt- Mo_2C . Para poder efectuar comparaciones con el carburo libre de Pt, también se muestran en la Tabla 4.1 los resultados correspondientes a dicha muestra.

Tabla 4.1. Resultados cristalográficos obtenidos del refinamiento por Rietveld para la muestra Pt-Mo₂C y para Mo₂C

Catalizador Pt-Mo₂C					
Fase		β -Mo ₂ C			
Sistema Cristalino		ortorrómbico			
Grupo Espacial		<i>Pbcn</i>			
a (Å)		4.73334			
b(Å)		6.02928			
c(Å)		5.20699			
V(Å ³)		148.600(0.005)			
Sitio	Átomo	x	y	z	W_{Posición}
Mo	Mo ⁺²	0.24897	0.12787	0.07867	8d
C	C ⁻⁴	0.00000	0.38178	0.25000	4c

Catalizador Mo₂C					
Fase		β -Mo ₂ C			
Sistema Cristalino		ortorrómbico			
Grupo Espacial		<i>Pbcn</i>			
a(Å)		4.73198			
b(Å)		6.02647			
c(Å)		5.20517			
V(Å ³)		148.436(0.003)			
Sitio	Átomo	x	y	z	W_{Posición}
Mo	Mo ⁺²	0.24887	0.12779	0.07857	8d
C	C ⁻⁴	0.00000	0.38546	0.25000	4c

A partir de algunos de estos datos se construyó la Fig. 4.3.a, que representa un cristal de Pt-Mo₂C. A fines comparativos se presenta también el cristal del carburo de Mo libre de metal noble en la Fig. 4.3. b. En dichas representaciones se indica la distancia entre átomos de molibdeno, que para el catalizador dopado con platino es levemente mayor (en 0.01Å) que para el carburo de molibdeno sin platino (2.9717Å y 2.9618Å respectivamente).

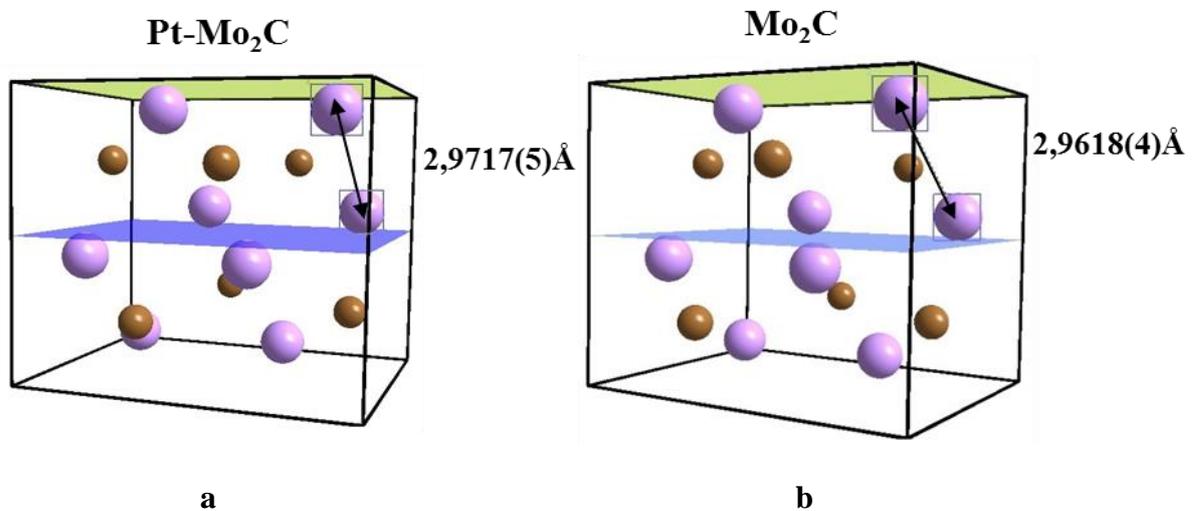


Figura 4.3 Representación de un cristal de Pt-Mo₂C (a) y de uno de Mo₂C (b). En color lila átomos de Molibdeno y en color marrón átomos de Carbón.

A continuación, se discutirán los resultados de TPRx (Reacción a Temperatura Programada), luego de la adsorción de etanol sobre la muestra Pt-Mo₂C.

Los productos detectados fueron H₂, C₂H₄, CH₄ y CO₂. No se detectó presencia de acetaldehído. El perfil de la formación de estos productos es similar al del Mo₂C sin dopar (Cap. 3) desde un punto de vista cualitativo. Sin embargo, surgen diferencias cuantitativas: a altas temperaturas (superiores a 550K), se aprecia el doble de producción de todos los productos, siendo más activo el catalizador dopado con platino.

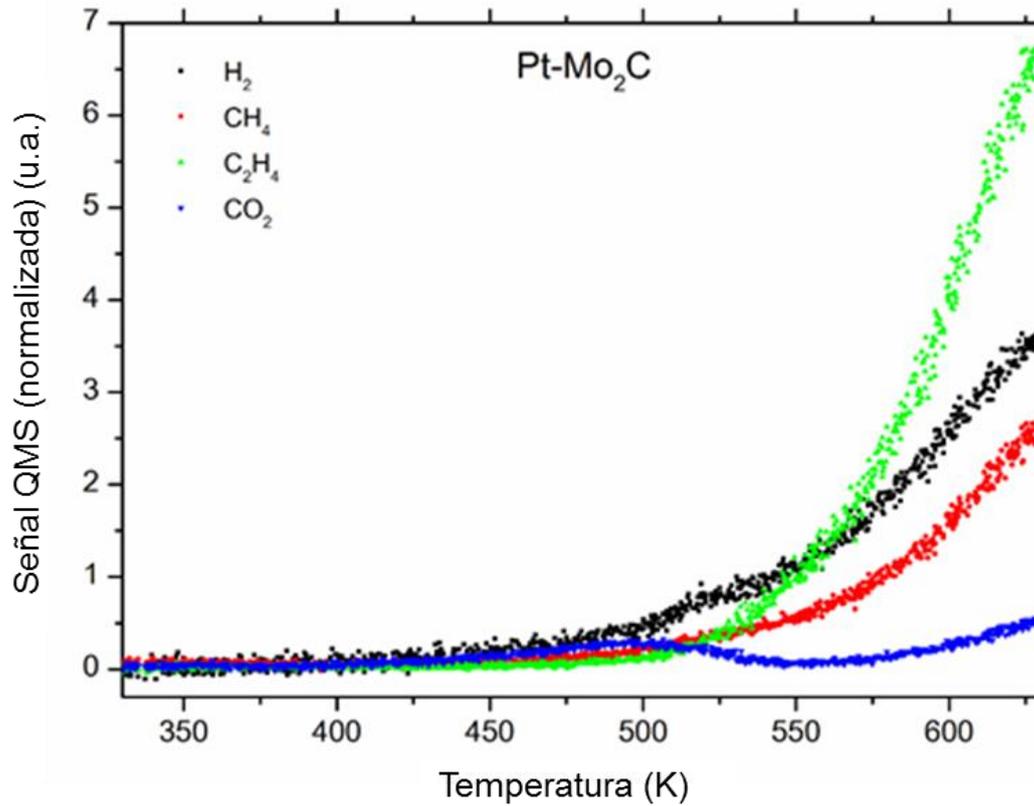


Figura 4.4 Perfil de TPRx de etanol preadsorbido sobre Pt- Mo₂C.

Aunque debe notarse que en el rango aproximado de 400 - 500K, la producción de H₂ es un tanto mayor en el catalizador sin Pt, se destaca la mayor eficiencia del catalizador conteniendo Pt a temperaturas mayores que 530 K (ver Fig. 4.5, donde se presentan en forma comparativa los resultados de la producción de H₂ para las muestras con y sin el metal noble).

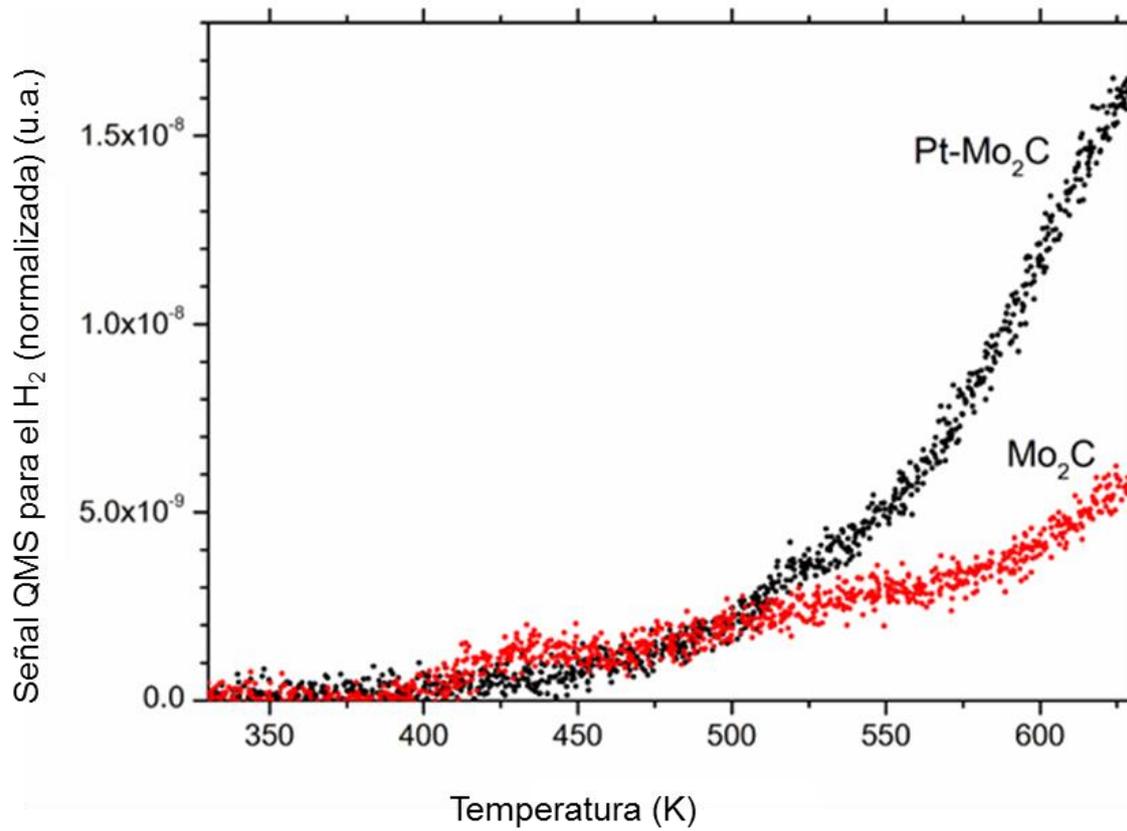


Figura 4.5 Perfil TPRx para el H₂ sobre Pt-Mo₂C y Mo₂C.

Se pasará a analizar los gráficos de la producción de H₂ sobre Pt-Mo₂C bajo la forma de una representación de tipo Arrhenius (Fig.4.6). Estos resultados se presentan junto con los correspondientes al carburo de Mo libre de Pt de forma tal de llevar a cabo comparaciones.

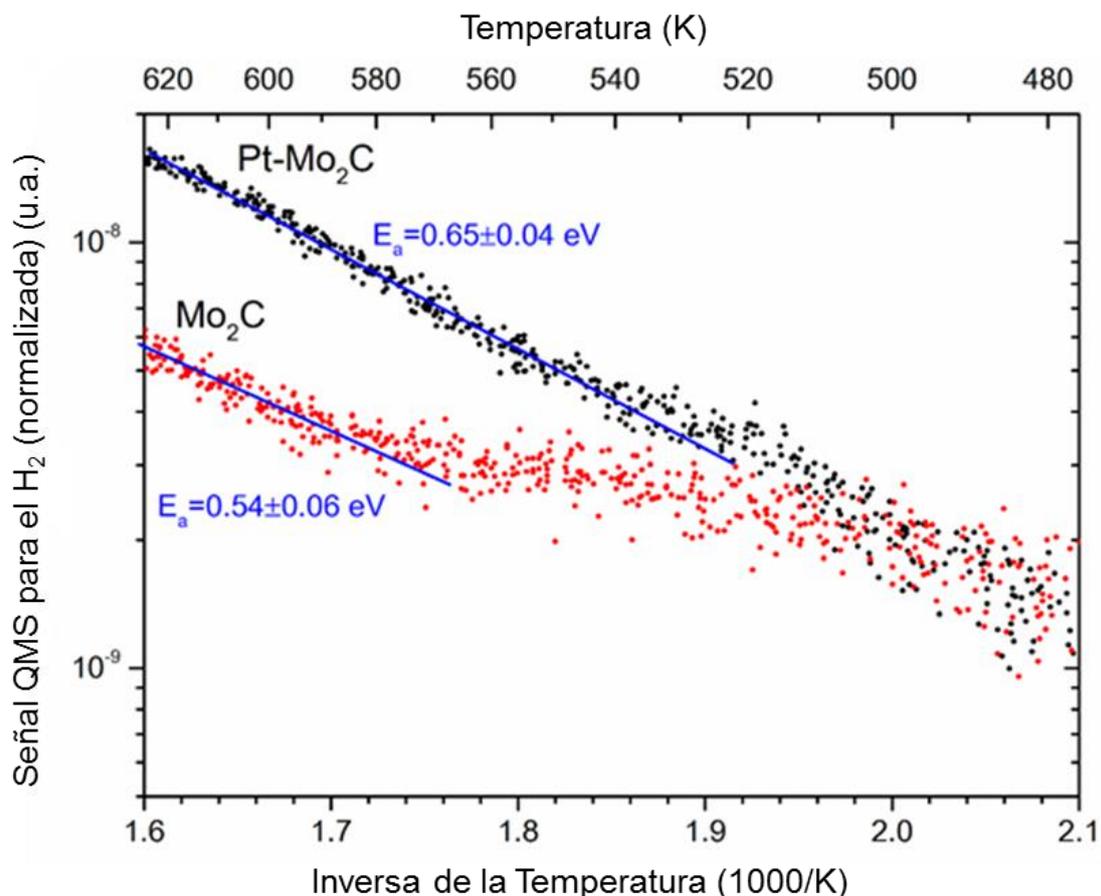


Figura 4.6 Dependencia de la producción de H₂ con la inversa de la temperatura durante la experiencia TPRx sobre Pt-Mo₂C y Mo₂C. Se indican las energías de activación E_a .

El primer resultado observable es que el material catalítico dopado con una muy baja concentración de metal noble, presenta profundas diferencias con el material prístino, desde el punto de vista de la producción de H₂ a altas temperaturas.

Se observa que en todo el rango de temperatura el comportamiento catalítico del Pt-Mo₂C no varía, siendo la energía de activación E_a constante con un valor de 0.65 eV para la producción de hidrogeno. Este resultado indica que el material catalítico dopado con el metal noble es altamente estable a la temperatura, una importante propiedad catalítica.

Por otro lado, la gráfica correspondiente a Mo₂C indica que la energía de activación no es constante para el rango de temperaturas estudiado. Para altas temperaturas, el valor es menor, pudiéndose estimar un valor de 0.54 eV, es decir ,

0.11 eV menor que el correspondiente al catalizador Pt-Mo₂C para temperaturas mayores a 530K. La primera conclusión es que la baja carga de Pt tiene un impacto importante en la performance catalítica del carburo de Mo, modificando la cinética de la formación del H₂. Podría especularse que el Pt juega un rol estabilizador en el catalizador a base de carburo, evitando ya sea su descomposición o inhibiendo el envenenamiento del catalizador a temperaturas mayores a 530K.

Para el caso de la producción de etileno, las energías de activación calculadas aparecen en la Tabla 4.2. Los resultados también se muestran en la Figura 4.7. Se observa, para ambos catalizadores un cambio global de E_a para temperaturas mayores a 530K, que se asocian con un cambio de mecanismo, como ya fue concluido en el capítulo 3 para la muestra sin dopar.

Tabla 4. 2. Valores de E_a para la formación de hidrógeno y etileno para Mo₂C y para Pt-Mo₂C.

	Pt-Mo₂C	Pt-Mo₂C	Mo₂C	Mo₂C
	Hidrógeno	Etileno	Hidrógeno	Etileno
$E_a(\text{eV})T < 530\text{k}$	0.65	1.30	0.31	1.30
$E_a(\text{eV}) T > 530\text{K}$	0.65	1.06	0.54	0.68

De los perfiles de las Figuras 3.3 (Cap.3) y 4.4, podría postularse que los productos H₂ y etileno se forman en sitios catalíticos de naturaleza diferente, que llamaremos sitio H y sitio C, respectivamente. Más aún, dado que el perfil correspondiente a la producción del H₂ sigue la misma tendencia que el asociado al CH₄, se concluye que ambos productos se forman a partir del mismo precursor en el sitio H. La estabilidad térmica de los sitios H está muy asociada a la presencia de Pt. Sobre Pt-Mo₂C el número de estos sitios H no disminuye con la temperatura; por el contrario, para Mo₂C la concentración de sitios cae con el aumento de la temperatura.

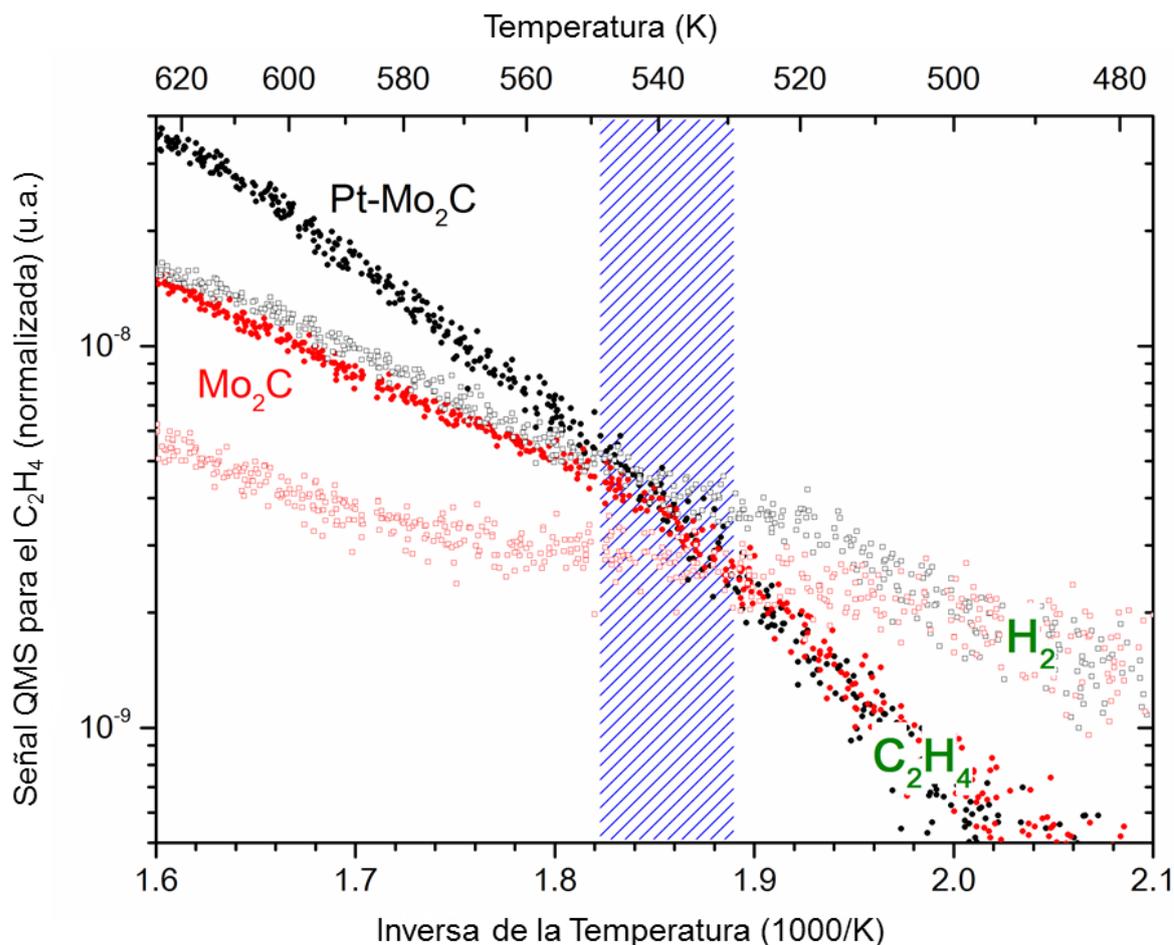


Figura 4.7. Dependencia de la producción de C_2H_4 y de H_2 con la inversa de la temperatura durante la experiencia TPRx sobre Pt-Mo₂C y Mo₂C.

Estos resultados sugieren que el Pt estabiliza la superficie del catalizador por los siguientes fenómenos: (i) preserva la naturaleza del sitio activo para la descomposición del etanol para formar hidrógeno, desde un punto de vista cristalográfico, o (ii) el metal noble evita el envenenamiento del sitio activo por especies carbonosas. La segunda hipótesis ha sido muy comentada en la literatura; sin embargo, el concepto de la estabilidad que introduce el platino a partir un aspecto cristalográfico es novedoso.

Para comprender con más de profundidad la naturaleza del efecto promotor del Pt se sometió a la muestra Pt-Mo₂C a un tratamiento a temperatura de 573K, caracterizando este catalizador antes y después del tratamiento mediante sortometría de N₂, midiéndose el área superficial específica de este catalizador mediante el método BET. Se determinó que el área superficial específica del Pt-Mo₂C presenta un valor de 35,0 m²/g antes del tratamiento térmico y que luego del mismo no sufre prácticamente

variación ($33,4 \text{ m}^2/\text{g}$). A efectos comparativos la misma experiencia fue llevada a cabo sobre el catalizador libre de Pt. Estos resultados podrían sugerir que el Pt estabiliza la estructura cristalina del carburo de Mo y que en este hecho residiría el efecto promotor del metal noble.

A continuación, se discutirán los resultados de la caracterización del catalizador Pt-Mo₂C mediante XPS. Para la muestra Pt-Mo₂C se midieron las líneas de los espectros, Mo3d, C1s, O1s y Pt antes y después de la reacción de descomposición de etanol (que se llevó a cabo en las experiencias de TPRx anteriormente discutidas).

El primer resultado importante es que no se detectan picos asociados al platino mediante esta técnica. La ausencia de señal superficial del Pt se debería a la baja carga del mismo. A pesar de esto, como se verá a continuación las especies químicas de Mo, O y C se modifican notablemente por la presencia de platino.

En la Fig. 4.8 se muestran el doblete 3d del molibdeno, junto con las deconvoluciones realizadas.

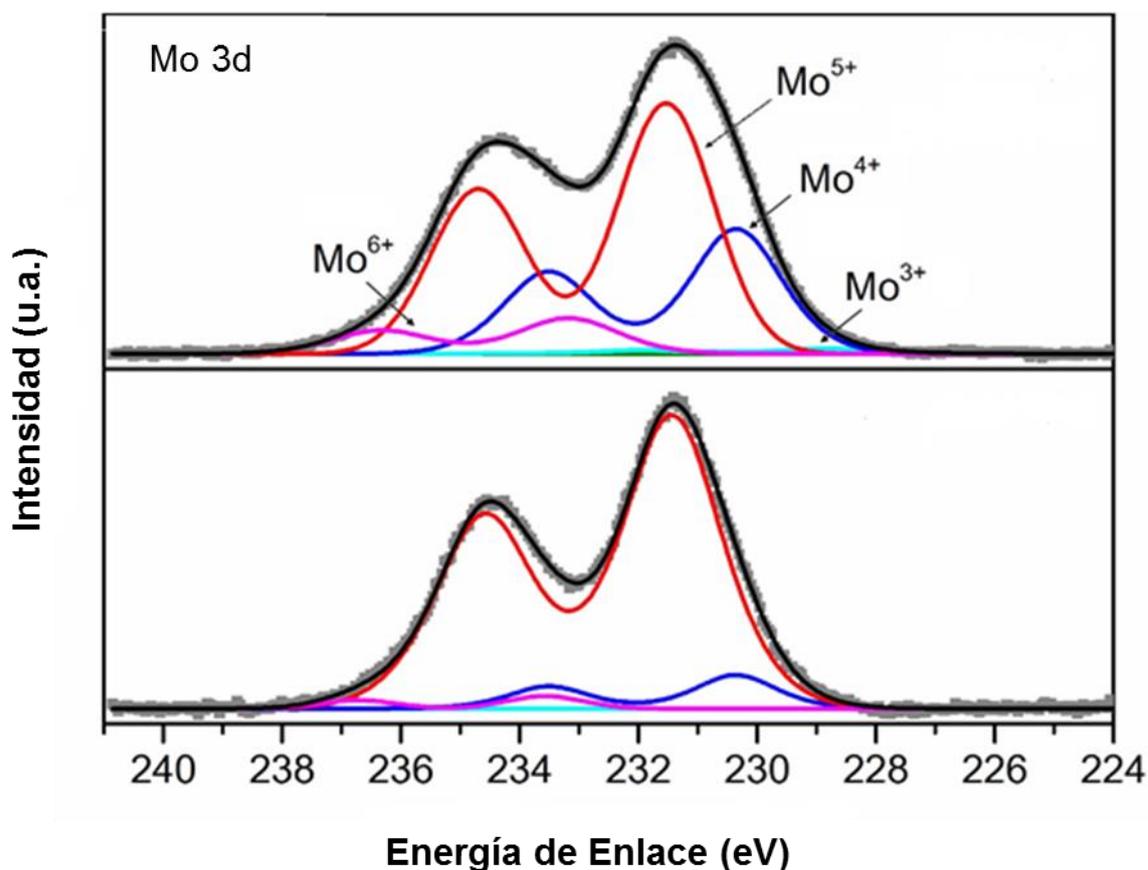


Figura 4. 8 Espectro XPS de las transiciones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Mo en el catalizador Pt-Mo₂C fresco (imagen superior) y usado (imagen inferior).

A partir de la deconvolución se observan especies de molibdeno asignadas a Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} y Mo^{3+} , en línea con los resultados del Cap. 3 para el carburo de Mo prístino. No se detecta la presencia de Mo en estado de oxidación (II), indicando que la superficie catalítica está enriquecida en especies de Mo asociadas al oxígeno. La Tabla 4.3 presenta los resultados obtenidos mediante XPS.

Tabla 4.3 Energías de Enlace, BE, (eV) y áreas de picos $3d_{5/2}$ correspondientes a las diferentes especies de Mo en Pt- Mo_2C fresco y luego de la reacción de descomposición de etanol (usado).

Estado de Oxidación	BE (eV)	Área Relativa		Especie
		Fresco	Usado	
Mo^{2+}	227.9	0	0	Mo_2C
Mo^{3+} , Mo^{4+}	229.1	1577	0	Mo_2O_3 , MoO_2 (Mo con carácter metálico presentando electrones deslocalizados)
Mo^{4+}	230.4	27207	3241	MoO_2
Mo^{5+}	231.4	55134	34485	Oxido no estequiométrico
Mo^{6+}	233.2	8498	1077	MoO_3

El estado de oxidación promedio, EOP, obtenido a partir de las áreas bajo las transiciones que aparecen en la Figura 4.8, fue de 4.7, que resulta menor al observado para el Mo_2C sin modificar (cuyo valor fue 4.9). En particular, se observa un importante aumento del óxido no estequiométricos (Mo^{5+}), de aproximadamente 60 a 90%. Estos resultados indican que el efecto del Pt sobre la especiación del Mo es elevado, aún para la baja carga que contiene la muestra Pt- Mo_2C .

Para el catalizador usado, luego de la experiencia TPRx, el EOP se incrementa hasta 4.9. El efecto de aumento en el EOP luego de la adsorción/desorción de etanol es un resultado diferente al observado para la muestra libre de Pt. En este último caso se detectó una disminución del EOP. Nuevamente se concluye la notable influencia del metal noble en las características químicas del carburo de Mo.

Para el caso del carbono (Fig. 4.9), se observan tres especies, que se asignan a carbonilo, gráfico y carbídico, como se realizó en la muestra sin dopar (Cap.3). Luego de la reacción se observa un incremento notorio de la concentración de carbono total. Esto está alineado con el envenenamiento del catalizador en condiciones de reacción. Por otra parte, la concentración relativa de tres especies no varía de forma importante, al comparar la muestra usada con la fresca. Es difícil explicar estos resultados que se basan en asignaciones de BE a especies de C determinadas. Al igual que en el Cap. 3, no puede realizarse un análisis más profundo. Sin embargo, al comparar con el espectro de la muestra sin Pt (Fig. 3.7 en Cap. 3) y teniendo en cuenta que las escalas de intensidad coinciden en ambos gráficos, surge un resultado importante, el cual es que la cantidad total de carbono presente es menor que para el caso de la muestra sin dopar. Esto sugiere fuertemente que el Pt tiene un rol en la disminución del envenenamiento de la superficie por parte de especies carbonosas.

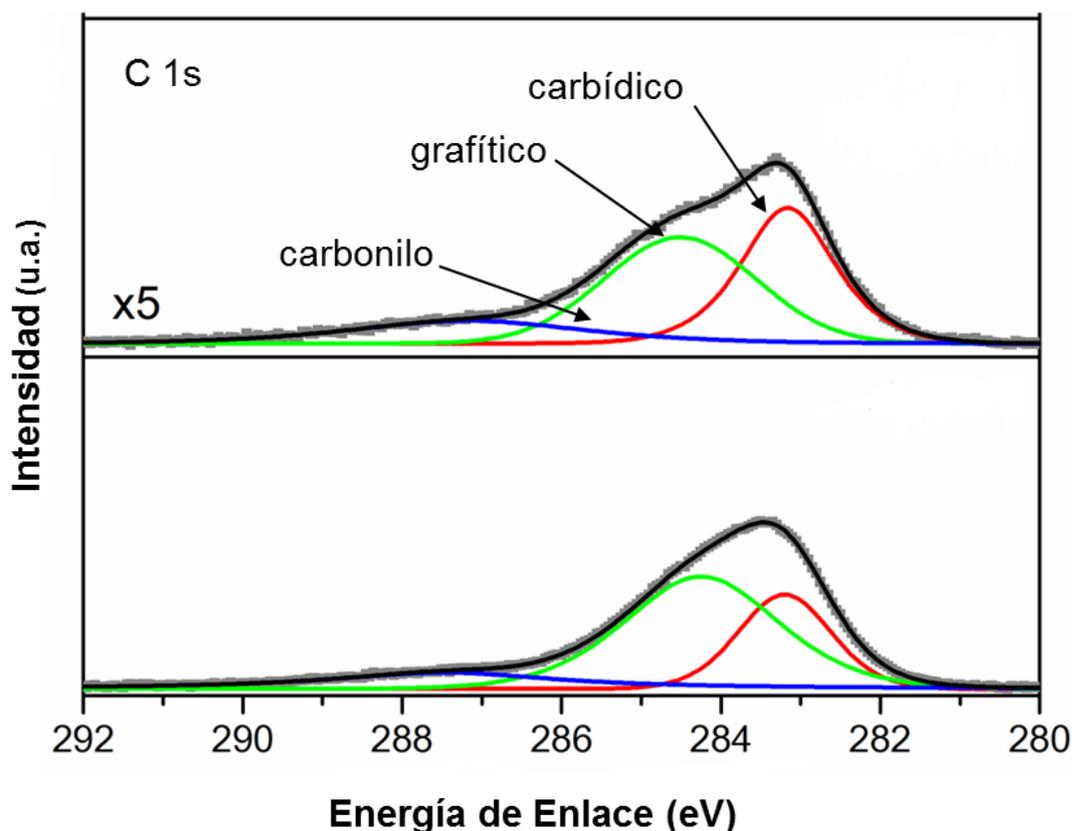


Figura 4. 9 Espectro XPS de las transiciones 1s del C en el catalizador Pt-Mo₂C fresco (imagen superior) y usado (imagen inferior) Las escalas de intensidad son coincidentes con las de la Fig. 3.7

La transición 1s del oxígeno se muestra en la Fig. 4.10 para los catalizadores de Pt-Mo₂C antes y luego de la reacción TPRx. En la Tabla 4.5 se presentan las energías de enlace de las distintas especies químicas de oxígeno asociadas a molibdeno.

Tabla 4.5. Energías de Enlace, BE, (eV) del pico O1s correspondientes a Pt- Mo₂C fresco y luego de la reacción de descomposición de etanol (usado).

BE (eV)	Especie
529.4	oxidada Mo ₂ C (Mo-O-C)
530.6	Oxígeno de red asociado a Mo ⁴⁺
531.4	Oxígeno de red asociado a Mo ⁶⁺
532.5	Carbonilo (C=O)

Como se comentó en el capítulo 3 de acuerdo a la literatura, se pueden asociar los estados de oxidación del oxígeno al Mo⁴⁺ y al Mo⁶⁺, pero no se encontraron especies de oxígeno asociadas a las especies Mo³⁺ y Mo⁵⁺ que sí se detectan en los espectros XPS del Molibdeno 3d.

Este aparente desacuerdo podría deberse a errores en la asignación de los picos, que como se dijo se realizaron de acuerdo a literatura. Como fue comentado en el capítulo precedente, podría asignarse la transición O1s 529.3-529.4 eV a oxígeno asociado a Mo⁵⁺.

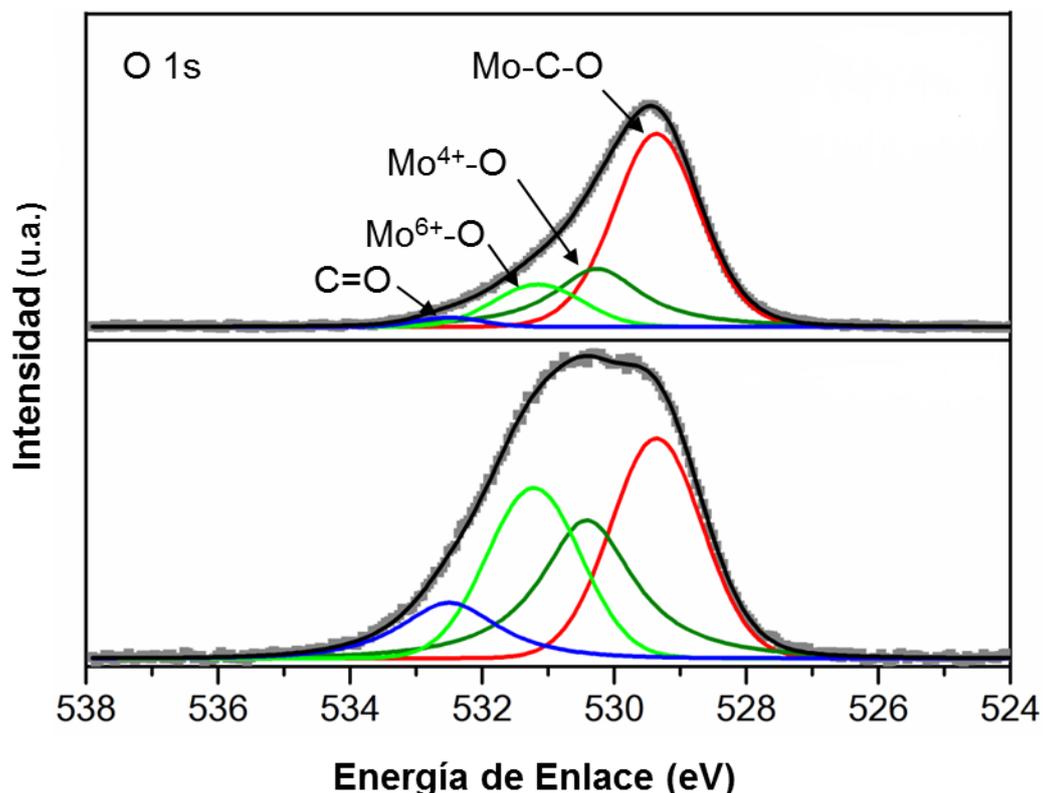


Figura 4. 10 Espectro XPS de las transiciones 1s del O en el catalizador Pt-Mo₂C fresco (superior) y usado (imagen inferior)

Finalmente, antes de presentar los resultados teóricos, se efectuarán algunas conclusiones parciales correspondientes a Pt-Mo₂C:

A pesar de haberse medido una concentración de 0.098% (p/p) de Pt en el catalizador dopado, no se detectó este metal mediante la técnica DRX ni por XPS. Sin embargo, la presencia de platino tiene una notoria influencia en las características químicas y catalíticas del carburo de Mo (según se mide indirectamente mediante TPRx).

El Pt introduce una alteración en la estructura cristalina del Mo₂C, detectada mediante el refinamiento de Rietveld.

Por otra parte, el Pt-Mo₂C se encuentra enriquecido en especies oxídicas de Mo luego de su preparación y luego de la reacción, al igual que lo observado para el catalizador libre de Pt. Sin embargo, para el Pt-Mo₂C, el estado de oxidación del catalizador sufre un aumento durante la reacción, en diferencia con la muestra Mo₂C pura.

El Pt-Mo₂C se enriquece en especies de carbono después de la reacción, aunque este fenómeno es mucho menos notorio que para el catalizador Mo₂C.

En cuanto a los patrones cinéticos de la descomposición de etanol para la producción de H₂, se mide una E_a con un valor de 0.65 eV, que es estable hasta elevadas temperaturas (620K). Sin embargo, aunque en el Mo₂C la E_a resulta levemente menor, esta estabilidad no fue observada en la superficie sin dopar, mostrando un efecto positivo del metal noble sobre el carburo.

Se observó que la producción de H₂ aumenta apreciablemente a partir de los 530K para ambos catalizadores, lo que sugiere que esta sería la temperatura de trabajo de la reacción.

4.3 Caracterización teórica del Pt-Mo₂C

Como se detalló en la sección metodología, en una primera etapa se modeló, mediante DFT un cristal de Pt-Mo₂C. Para ello se calculó la posición más estable de un átomo de Pt en el cristal de Mo₂C(001), a partir de cálculos de la energía de adsorción E_{ads} . Debe aclararse que estrictamente hablando no se describe un proceso de adsorción, y el nombre E_{ads} se emplea por analogía a la metodología empleada.

En una segunda etapa, a partir de dicho cristal se modeló la superficie Pt-Mo₂C (001) y el efecto en la distribución de cargas superficial producido por la presencia de platino. Los parámetros de red utilizados son los mismos que para β -Mo₂C.

Por último y en analogía a lo desarrollado en el capítulo 3, se modelaron los procesos de adsorción y disociación de etanol en la superficie dopada.

4.3.1 Localización de Pt sobre superficie Mo₂C

Se estudió la localización de un átomo de platino sobre la superficie de Mo₂C, a partir de cálculos de E_{ads} , con el objetivo de investigar su influencia en la adsorción y disociación del etanol sobre el catalizador Pt-Mo₂C.

Se ubicó al átomo de Pt en distintos sitios sobre la superficie y se realizó una optimización de geometría, relajando las dos capas superficiales, para encontrar la posición más estable. Para este análisis fueron consideradas las superficies terminadas

en molibdeno, debido a su mayor reactividad (como fue mostrado en los resultados del capítulo 3).

La Fig. 4.11 muestra los sitios de localización estudiados que resultaron más favorables energéticamente. Se analizó un sitio tri-coordinado (3F), indicado en la figura con el número 1, otro sitio bi-coordinado (que suele indicarse como de tipo “bridge”) (2F), numerado con 2 y otro similar al 2F, pero próximo a un átomo de C subsuperficial 2F(C) al que se le asigna el 3. Por último, se analizó un sitio tri-coordinado, debajo del cual se localiza un átomo de C subsuperficial 3F(C), indicado como 4. La energía de adsorción del átomo de platino E_{ads} se calculó restando a la energía del sistema conteniendo un átomo de platino adsorbido, la energía de la superficie aislada y la del átomo de platino aislado. En la Tabla 4.6 se indican las correspondientes E_{ads} calculadas y las distancias interatómicas para los sitios considerados.

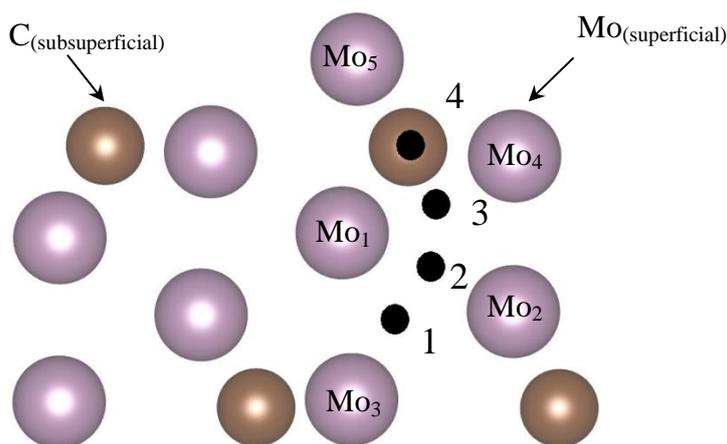


Figura 4.11 Sitios de localización de un átomo de Platino sobre la superficie de Mo_2C (1-4). Se indican los átomos de Molibdeno superficiales (violeta) y de Carbono subsuperficiales (marrón).

La configuración energéticamente más favorable corresponde a la localización del Pt en un sitio tri-coordinado 3F con una energía de adsorción de -7.31 eV (sitio 1 de la Fig. 4.11). En este sitio el platino está prácticamente equidistante a los tres átomos de molibdeno, con distancias Mo-Pt entre 2.54 y 2.56 Å. El sitio que le sigue en energía favorable es 2F, con distancia Mo-Pt semejantes al sitio antes mencionado (sitio 2 de la

Fig. 4.11). Algo similar ocurre en el sitio 2F (C) (sitio 3). En el sitio 3F(C) (sitio 4) el platino se encuentra sobre un átomo de carbono a una distancia de 2.98 Å.

Estos resultados son similares a los reportados por Lin et al. [1] quienes midieron distancias Mo-Pt de $(2.76 \pm 0.01 \text{ \AA})$ a partir de espectros EXAFS de partículas de Pt sobre Mo₂C.

Debe mencionarse además que se observó que al ubicar el átomo de platino en la posición Top sobre Molibdeno, éste se desplazó hacia el sitio de menor energía reportado, es decir, el tri-coordinado (3F).

Para el caso del platino adsorbido en el sitio 3F, se observa que las distancias entre los átomos de molibdeno cercanos al átomo de platino se incrementan entre un 2% y un 5%, cuando se los compara con las distancias Mo-Mo en ausencia de platino. Este resultado está de acuerdo con el incremento en las distancias interatómicas obtenidas mediante Difracción de Rayos X (sección 4.2 de este capítulo).

Tabla 4.6. Distancias y E_{ads} de un átomo de Platino sobre la superficie Mo₂C.

	3F	2F	3F (C)	2F (C)
$E_{\text{ads}}(\text{eV})$	-7.31	-7.22	-6.84	-6.77
Distancia (Å)				
Mo ₁ – Pt	2.56	2.52	2.58	2.53
Mo ₂ – Pt	2.54	2.51	-	-
Mo ₃ – Pt	2.55	-	-	-
Mo ₄ – Pt	-	-	2.60	2.54
Mo ₅ – Pt	-	-	2.52	-
C – Pt			2.98	3.01

La Tabla 4.7 muestra las cargas calculadas de los átomos superficiales, correspondientes al átomo de Pt en los distintos sitios estudiados, en la primera columna se incluye además las cargas de la superficie limpia de Mo₂C. Los valores mostrados nos permiten advertir que en todos los casos hay una transferencia de carga desde la

superficie al átomo de platino. Esta transferencia es mayor para el caso del sitio tri-coordinado 3F (-0.813 e) respecto a los otros sitios estudiados.

Tabla 4.7. Cargas netas para átomos específicos sobre la superficie aislada y la dopada con Platino.

Carga	Superficie Aislada	Pt sobre superficie			
		3F	2F	3F (C)	2F (C)
Mo ₁	0.203	0.458	0.455	0.371	0.357
Mo ₂	0.202	0.459	0.447	0.285	0.325
Mo ₃	0.499	0.786	0.717	0.659	0.652
Mo ₄	0.499	0.524	0.574	0.672	0.679
C ₃₂	-1.555	-1.579	-1.547	-1.477	-1.476
Pt	-	-0.813	-0.788	-0.714	-0.710

Específicamente, se puede observar que en los átomos de molibdeno cercanos al átomo de platino son los que más disminuyen su carga, mientras que el átomo de platino resulta con una carga negativa. Este resultado del cálculo parecería estar en discordancia con las medidas experimentales de EOP (de la caracterización por XPS) que mostraban que la presencia del Pt llevaba al catalizador preparado a un estado de oxidación global menor del Mo con respecto al correspondiente al carburo libre de Pt. Sin embargo, debemos recordar que el análisis XPS se vinculó con especies oxídicas del Mo, que son las detectadas por la técnica, dada su alta sensibilidad superficial.

Para el caso del átomo de platino adsorbido en el sitio 3F, los tres átomos de molibdeno primeros vecinos (Mo₁, Mo₂ y Mo₃) disminuyen su carga en aproximadamente 0.266 e cada uno. En el sitio 2F son dos los átomos primeros vecinos al platino (Mo₁ y Mo₂) que sufren una disminución similar en su carga.

Cuando el átomo de platino se localiza en sitios próximos a un átomo de carbono subsuperficial la disminución de carga en los átomos de molibdeno primeros vecinos es

ahora $0.16 e$. En éstos casos también se observa una disminución de aproximadamente $0.08 e$ en la carga del átomo de carbono subsuperficial próximo al platino.

4.3.2 Adsorción de etanol sobre el Pt-Mo₂C

Se estudió la adsorción de etanol en la superficie dopada con platino, con el átomo de Pt localizado en un sitio 3F, ya que esto corresponde a la configuración energéticamente más favorable. Se exploraron diversas ubicaciones de la molécula de etanol sobre la superficie, resultando los sitios Mo top (TOP1 y TOP2 en la Fig. 4.12) y Pt los más representativos.

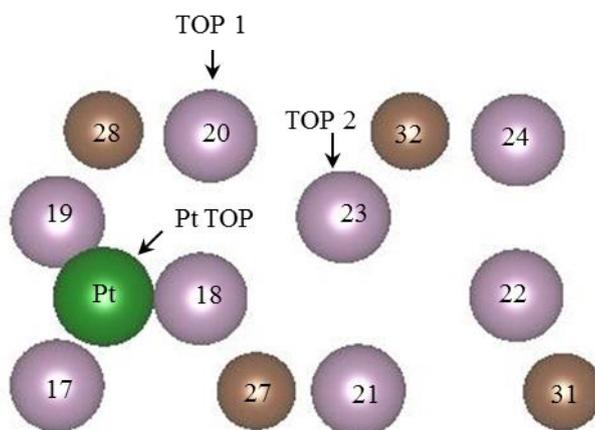


Figura 4.12 Sitios seleccionados en el proceso de adsorción de etanol sobre la superficie Pt-Mo₂C. Para mayor claridad se muestran solo las dos capas superficiales.

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de las energías de adsorción, distancias y ángulos correspondientes a la molécula de etanol adsorbida en la superficie dopada con Pt y prístina (última columna). En la superficie dopada con platino, se observa que la adsorción es más favorable sobre los átomos de Mo (Mo TOP) que sobre los átomos de Pt (Pt TOP). Además, la adsorción es más fuerte en los sitios Mo top más próximos al Pt (Mo TOP 1 $E_{\text{ads}} = -1.22 eV$) que en los segundos vecinos (Mo TOP 2, $E_{\text{ads}} = -0.85 eV$). Por otro lado, se puede concluir que la adsorción en el sitio primer vecino al Pt es más fuerte que la adsorción en la superficie sin dopar (última columna Tabla 4.8) y que en presencia del Pt la molécula de etanol se aproxima más a la superficie (decrece levemente la longitud del enlace Mo-O). Tendencias similares fueron obtenidos por Lin

y col. [2] al estudiar en forma teórica la adsorción de metanol en las superficies α -MoC(111) y Pt- α -MoC(111) obteniendo energías de adsorción de -1.11 y -1.30 eV respectivamente.

En todos los casos, las distancias intermoleculares y ángulos de la molécula de etanol se mantienen similares a los de la molécula aislada. Por último, la adsorción sobre un átomo de platino (Pt TOP), aunque podría ser factible, resulta ser la opción menos favorable energéticamente.

En la Fig. 4.13 se muestra la configuración de equilibrio para la molécula de etanol adsorbida en el sitio Mo TOP 1 sobre la superficie del Pt-Mo₂C.

Tabla 4.8. Energías de adsorción (E_{ads}), distancias y ángulos para la molécula de etanol aislada y adsorbida sobre la superficie dopada con Platino. En la última columna se incluye información sobre la adsorción en la superficie sin dopar.

		Etanol	Etanol/Pt-Mo₂C			Etanol/Mo₂C
		Aislado	Mo Top 2	Mo Top 1	Pt Top	Mo Top
$E_{ads}(eV)$		-	-0.85	-1.22	-0.64	-0.92
Distancia (Å)	Mo – O / Pt – O*	-	2.23	2.22	2.28*	2.26
	O – H	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98
	O – C	1.44	1.46	1.46	1.45	1.46
	C – C	1.52	1.52	1.51	1.52	1.51
Angulo (°)	COH	108.5	110.0	109.6	110.9	111.8
	CCO	107.1	113.6	112.6	109.7	113.4

La Tabla 4.9 muestra las cargas netas para algunos átomos que conforman la superficie dopada con platino y la molécula de etanol adsorbida en dicha superficie. A efectos comparativos también se incluyen los datos correspondientes a la superficie

aislada Pt-Mo₂C (primera columna) y a la adsorción de etanol en la superficie sin Pt (última columna), datos que ya han sido reportados en el capítulo precedente.

Tabla 4.9. Cargas netas para átomos específicos en la superficie Pt-Mo₂C, para las distintas configuraciones de etanol/Pt-Mo₂C y para etanol/Mo₂C.

átomo	Pt-Mo ₂ C	Etanol/Pt-Mo ₂ C			Etanol/Mo ₂ C
		Mo Top 1	Mo Top 2	Pt Top	
Mo ₁₇	0.792	0.759	0.746	0.764	0.475
Mo ₁₈	0.458	0.445	0.429	0.470	0.151
Mo ₁₉	0.446	0.413	0.438	0.468	0.194
Mo ₂₀	0.515	0.804	0.508	0.514	0.487
Mo ₂₁	0.515	0.509	0.519	0.495	0.506
Mo ₂₂	0.231	0.216	0.243	0.209	0.207
Mo ₂₃	0.228	0.246	0.489	0.208	0.448
Pt	-0.797	-0.876	-0.873	-0.709	-
H ₄₀ (OH)	-	1.000	1.000	1.000	1.000
O	-	-1.714	-1.739	-1.658	-1.749
C ₁	-	-0.044	0.067	-0.037	0.060
C ₂	-	0.600	0.547	0.611	0.547
H ₂		0.016	0.004	0.029	0.012
H ₃		0.017	0.023	0.021	0.013
q _{Etanol}		-0.076	-0.070	0.044	-0.079

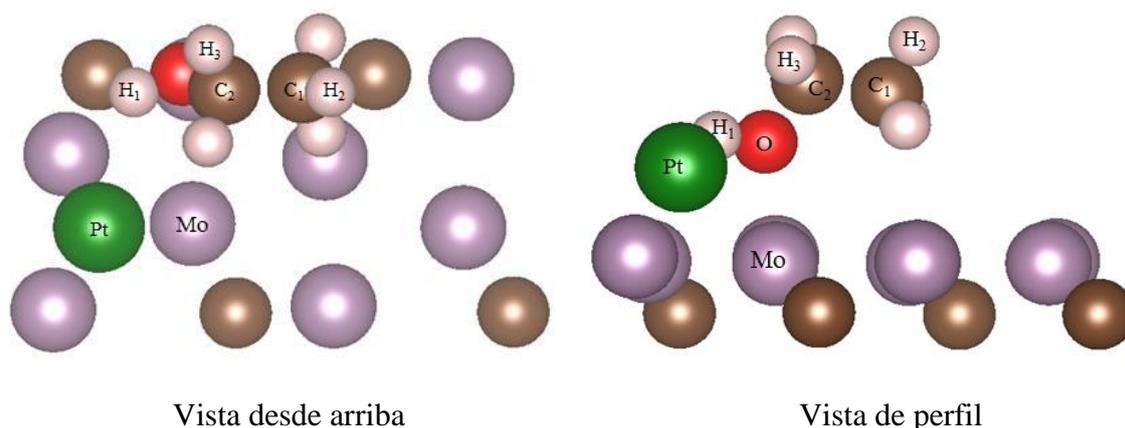


Figura 4.13 Adsorción de etanol en el sitio TOP 1 en la superficie dopada con Pt.

La diferencia entre la carga de la última capa de la superficie dopada y de la superficie con el etanol adsorbido disminuye en un 13%, una disminución mayor que la correspondiente a la superficie sin platino (ver Capítulo 3).

Consideremos en primer lugar la adsorción de etanol en el sitio Mo TOP 1, es decir el sitio más próximo al átomo de platino. La carga del átomo de Platino pasa de ser $-0.797 e$ antes de la adsorción, a $-0.876 e$ (comparar las columnas uno y dos de la Tabla 4.9). Esto indica que el platino aumenta su carga ($0.08 e$) luego de la adsorción. El átomo de molibdeno que se liga a la molécula de etanol (Mo_{20}) disminuye su carga desde $0.515 e$ a $0.804 e$ luego de la adsorción, es decir pierde $0.29 e$. Es importante recordar que un incremento de carga positiva significa una disminución de la densidad electrónica. Por otra parte, se observa que la molécula de etanol resulta con una carga negativa de $-0.076 e$.

Para el caso de la adsorción en el sitio Mo TOP 2, la carga del átomo de Mo superficial al cual se liga la molécula de etanol (Mo_{23} en este caso) disminuye su carga en $0.26 e$ luego de la adsorción (comparar columnas uno y tres de la Tabla 4.9), es decir, un poco menos que en el sitio Mo TOP 1, mientras que la carga en el átomo de Pt es levemente menor que en dicho sitio. Y la molécula de etanol resulta con una carga negativa levemente menor de $-0.070 e$.

Se podría concluir que, con la proximidad al átomo de platino, la redistribución de carga desde la superficie hacia el átomo de platino y hacia la molécula de etanol se incrementa levemente.

A continuación, compararemos estos casos con la adsorción en la superficie prístina, es decir sin Pt. Para esto analicemos la carga del átomo molibdeno superficial que se liga a la molécula de etanol, antes y después de la adsorción, en el caso del Mo₂₃. Este átomo en la superficie aislada tiene una carga de 0.203 *e* (Tabla 3.6 del capítulo 3), y disminuye su carga en 0.448 *e* (última columna Tabla 4.9), con lo cual la disminución en su carga es de 0.24 *e*, una disminución de carga menor que en el caso de la superficie dopada.

En conclusión, el molibdeno que se liga al etanol pierde más carga cuando hay platino (Mo₂₀ y Mo₂₃ en superficie con platino) que cuando no hay platino (Mo₂₃ en la superficie sin Pt). Tratando de vincular este resultado teórico con la caracterización experimental, se recuerda que la presencia del Pt provocaba modificaciones importantes del estado de oxidación de Mo. Debe notarse que los mismos fueron detectados, mediante XPS, para el catalizador previo a la adsorción de etanol y luego de la desorción del mismo. Por lo tanto, los resultados experimentales no pueden ser comparados directamente con los cálculos de cargas ocurridas durante la adsorción del etanol. Sin embargo, podemos resaltar que según ambas aproximaciones, la teórica y la experimental, el Pt introduce importantes modificaciones en las cargas de los átomos de Mo que alteran el estado de oxidación del molibdeno con respecto al catalizador libre de metal noble.

Otro aspecto de los cálculos teóricos de las cargas que deben tenerse en cuenta es el hecho de que el átomo de Mo que se liga al etanol pierda más carga cuando está presente el Pt que cuándo no, no implica que la carga de la molécula de etanol sea mayor en presencia de Pt, ya que luego de la adsorción ocurre una redistribución de carga y se incrementa además la carga del átomo de Pt superficial.

Por último, cuando el etanol se adsorbe sobre el átomo de Pt (sitio Pt TOP), no se observan grandes variaciones en las cargas de los átomos superficiales luego de la adsorción.

A modo de conclusión parcial se enumerarán las modificaciones que el Pt introduce en el carburo de Mo que se han evidenciado por el cálculo teórico:

Se produce una transferencia de carga desde la superficie hacia el átomo de platino, resultando dicho átomo con una carga negativa y disminuyendo la densidad de carga de los átomos de molibdeno próximos al átomo de platino.

En esta superficie la adsorción de etanol es más fuerte en los sitios más próximos al átomo de platino. En dichos sitios la transferencia de cargas desde la superficie al átomo de platino y a la molécula de etanol se incrementa levemente.

La E_{ads} del etanol en la proximidad al platino es más fuerte que en la superficie sin dopar. El átomo de molibdeno que se liga al etanol pierde más carga cuando hay platino que cuando no lo hay, ya que ocurre una redistribución de carga y se incrementa además carga al átomo de platino.

4.3.3. Disociación del etanol a etoxy

Se analizó el primer paso de la disociación de etanol, estudiando la formación de la especie etoxi en forma similar a lo realizado en el Capítulo 3, sobre la superficie libre de Pt. Teniendo en cuenta los cálculos realizados, la molécula de etanol se disocia partiendo de la adsorción en los sitios Mo TOP1 y Mo TOP2.

Para el átomo de H, se exploraron diferentes sitios tri-coordinados en la superficie para el átomo de hidrógeno luego de la disociación del etanol. En primer lugar, analizaremos los sitios de adsorción del H que se muestran en la Fig. 4.14 y que corresponden a la adsorción del etanol en el sitio Mo TOP 2 (descrito en la sección anterior). Para cada sitio se indica en la Tabla 4.10 la variación en la energía del sistema.

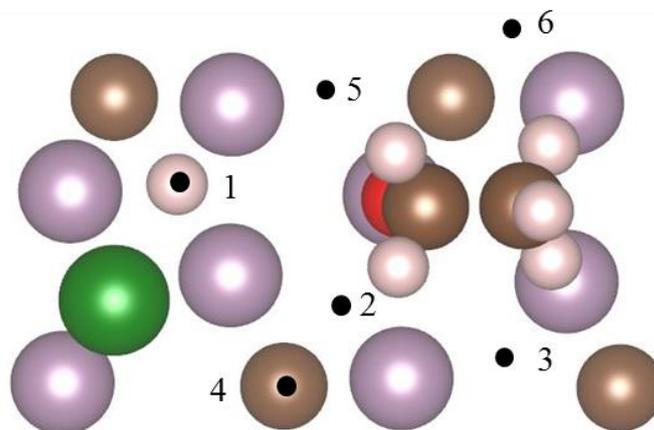


Figura 4.14 Sitios analizados en el proceso de disociación de etanol sobre la superficie Pt-Mo₂C (indicados como puntos negros) para el etanol adsorbido inicialmente en el sitio Mo TOP 2.

Tabla 4.10 Disminución en la energía (ΔE) para cada sitio de adsorción de H numerado en la Fig. 4.14.

Sitio	$\Delta E(\text{eV})$
1	-0.149
2	-0.798
3	-1.107
4	-0.636
5	-0.839
6	-0.238

Los valores de la Tabla 4.10 muestran que los sitios tri-coordinados cercanos a la molécula de etanol (sitios 2, 3 y 5), son los más estables para el átomo de H, mientras que los sitios muy próximos al átomo de Pt (sitio 1), corresponden a situaciones energéticamente menos favorables.

En analogía con lo descrito en el capítulo 3 para la superficie libre de Pt, la proximidad de la molécula con los sitios 2 y 5 hace que durante la disociación el camino hacia estos sitios sea más favorable que hacia el sitio 3.

La Tabla 4.11 muestra las distancias y los ángulos calculados para las especies de etanol aislado, adsorbido y disociado en el sitio 5 (Fig.4.15). Los resultados son similares a los correspondientes para el caso de la disociación sobre la superficie sin platino (Capítulo 3). La distancia Mo-O disminuye 0.34\AA cuando se comparan las especies adsorbidas con la disociada, lo que lleva a interpretar que luego de la disociación, la especie etoxy se acerca de la superficie. La distancia C-O y el ángulo C-C-O disminuyen también. Para el H adsorbido, el promedio de distancia Mo-H es 2.08\AA (no se indica en la tabla).

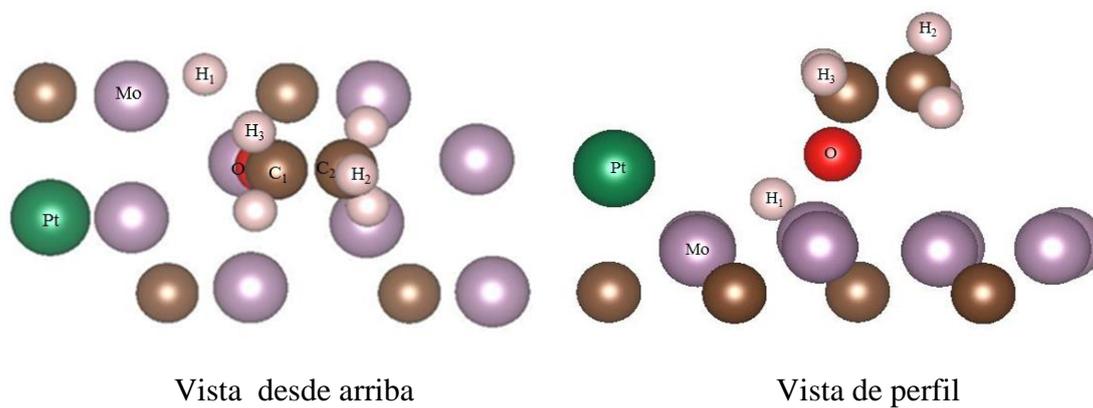


Figura 4.15 Disociación de la molécula de etanol sobre la superficie Pt-Mo₂C, partiendo del sitio Mo TOP 2. Vista perfil y desde arriba.

Tabla 4.11. Distancias y ángulos calculados para las especies etanol aislado, adsorbido y etoxi. (Ref. Fig. 4.15)

		Etanol Aislado	Etanol/Pt-Mo₂C	Etoxi+H/Pt-Mo₂C
Distancia (Å)	Mo ₂₃ -O	-	2.23	1.89
	C – O	1.44	1.46	1.41
	O – H	0.98	0.99	-
	C – C	1.52	1.52	1.52
Angulo (°)	COH	108.5	110.03	-
	CCO	107.1	113.61	110.59

Tabla 4.12. Cargas netas para átomos específicos sobre la superficie Pt-Mo₂C, para la superficie dopada aislada, la molécula de etanol aislada, la adsorción de etanol sobre la superficie dopada en el sitio Mo TOP 2 y la disociación de la molécula sobre la misma superficie.

Carga	Aislado		Etanol/ Pt-Mo ₂ C	Etoxi+H/ Pt-Mo ₂ C
	Pt-Mo ₂ C Superficie	Etanol		
Mo ₁₇	0.792	-	0.746	0.768
Mo ₁₈	0.458		0.429	0.504
Mo ₁₉	0.446	-	0.438	0.469
Mo ₂₀	0.515		0.508	0.695
Mo ₂₃	0.228		0.489	0.772
Pt	-0.797	-	-0.873	-0.847
C ₁	-	0.080	0.067	0.044
C ₂	-	0.662	0.547	0.685
O	-	-1.749	-1.739	-1.275
H ₁ (OH)	-	1.000	1.000	-0.432
H ₂		0.027	0.003	-0.003
H ₃		-0.005	0.022	0.028
		q _{etanol} = 0.00	q _{etanol} = -0.070	q _{etoxi} = - 0.502 q _H = - 0.432

Si realizamos el análisis de cargas después de la disociación, observamos que existe una transferencia de carga desde la superficie. Esto se hace evidente en los átomos de molibdeno cercanos al etoxi. Se destaca que, en este caso, no solo Mo₂₃ (el átomo más cercano a la molécula de etanol) disminuye su carga, sino también los átomos de molibdeno cercanos al átomo de hidrógeno, como el Mo₂₀ que disminuye su carga en 0.19 *e*. Además, el átomo de Pt disminuye su carga (menos del 3%).

En efecto, la carga total de la superficie se reduce en un 28.5%. Como resultado de esto, la especie etoxi tiene una carga de -0.502 *e* y el átomo adsorbido de hidrógeno resulta con una carga de -0.432 *e*.

También se analizó la disociación partiendo del etanol adsorbido en el sitio Mo TOP1, es decir, el sitio más próximo al átomo de Pt, en el cual la adsorción es más fuerte que en el sitio Mo TOP2. La configuración disociada se muestra en la Fig. 4.16, las distancias son similares a las reportadas para el caso anterior (Mo TOP2)

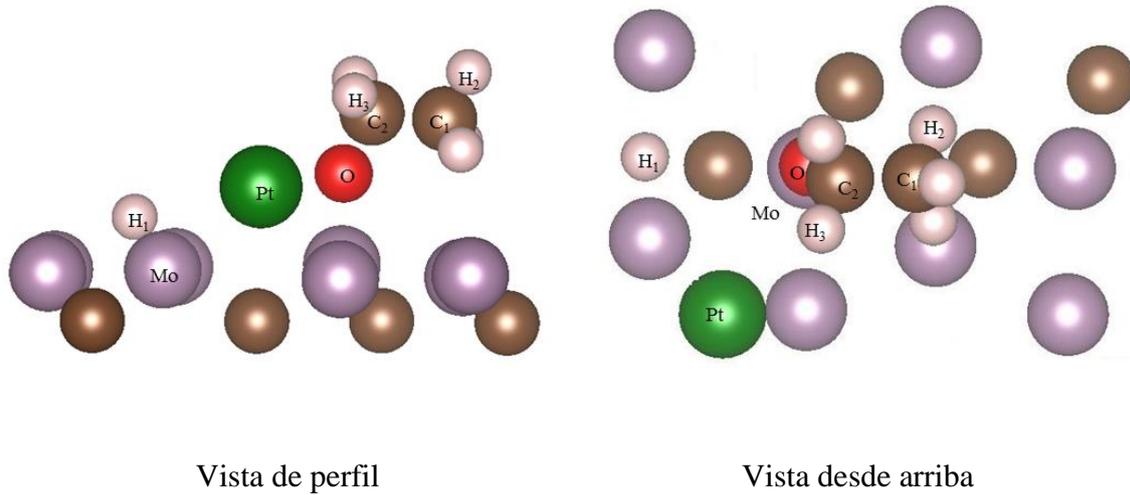


Figura 4.16. Disociación de la molécula de Etanol sobre la superficie Pt/Mo₂C partiendo del sitio Mo TOP1. Vista perfil y desde arriba.

Tabla 4.13 Cargas netas para átomos específicos sobre la superficie Pt-Mo₂C, para la superficie dopada aislada, la molécula de etanol aislada, la adsorción de etanol sobre la superficie dopada en el sitio Mo TOP 1 y la disociación de la molécula sobre la superficie dopada con Pt.

Carga	Aislado		Etanol/ Pt-Mo ₂ C	Etoxi+H/ Pt-Mo ₂ C
	Pt-Mo ₂ C Superficie	Etanol		
Mo ₁₇	0.792	-	0.759	0.913
Mo ₁₉	0.446	-	0.413	0.564
Mo ₂₀	0.515	-	0.804	1.036
Pt	-0.797	-	-0.876	-0.742
C ₁	-	0.080	-0.044	0.023
C ₂	-	0.662	0.600	0.668
O	-	-1.749	-1.714	-1.291
H ₁ (OH)	-	1.000	1.000	-0.453
H ₂	-	0.027	0.016	0.000
H ₃	-	-0.005	0.017	0.031
		q _{etanol} = 0.00	q _{etanol} = -0.076	q _{etoxi} = -0.538 q _H = -0.453

Con respecto a la redistribución de cargas luego de la disociación, se observa que además de la disminución de la carga de los átomos de Mo superficiales próximos a las especies ligadas a la superficie, el átomo de Pt superficial sufre una disminución importante de su carga. Específicamente se observa que la carga del átomo de Pt luego de la disociación desde el sitio Mo TOP 1 es de -0.742 *e*, es decir disminuye un 15%, mientras que cuando la disociación ocurre desde el sitio Mo TOP 2 es de -0.847 *e* (disminuye solo un 3%). Como consecuencia de esto se produce una mayor transferencia de carga tanto al etoxi como al átomo de H para el caso del sitio Mo TOP 1 al compararlo con el sitio Mo TOP 2 (comparar última columna de las Tablas 4.12 y 4.13).

Para el caso de la disociación en la superficie dopada con platino, se analizaron caminos de reacción mediante cálculos CI-NEB en forma similar a lo descrito en el capítulo 3. Sobre esta superficie fueron consideradas como configuraciones iniciales las correspondientes a la molecular de etanol adsorbida en los sitios TOP1 y TOP 2 descritas previamente.

La Fig. 4.17 muestra la dependencia entre la diferencia de energía de las reacciones (ΔE) y las coordenadas de reacción para los caminos explorados, considerando el paso inicial (etanol adsorbido) como nivel de energía de referencia. El máximo valor de ΔE correspondería al valor de Energía de activación E_a de la reacción propuesta. El átomo de hidrógeno, luego de la disociación se localiza en un sitio tricoordinado (para el caso de la curva lila "Pt-TOP 2" la configuración final corresponde a la Fig.4.15 y para la curva rosa "Pt-TOP 1" corresponde a la Fig.4.16).

La barrera de activación, E_a , correspondiente al caso de la disociación desde el sitio TOP 2 es menor que para el sitio TOP 1, con valores de 0.59 y 0.73 eV respectivamente. Podríamos concluir que dado que la energía de adsorción es menor en el sitio TOP 2 que en el sitio TOP 1 (más próximos al átomo de platino), la disociación se encuentra con mayor impedimento cinético para este sitio.

A efectos comparativos se muestra en la Fig. 4.17 los resultados correspondientes al Mo_2C libre de Pt. El valor de la Energía de activación correspondiente, 0.57eV es menor que los obtenidos para la superficie modificada con Pt.

Al comparar los resultados de las barreras de activación del cálculo CI-NEB con los respectivos valores obtenidos experimentalmente para las E_a (Tabla 4.2) se observan las siguientes concordancias, en líneas generales:

El valor de la E_a medida de 0.54eV correspondiente al Mo_2C libre de Pt es muy similar al valor de E_a calculado (0.57eV)

Además, tanto desde el punto de vista experimental como teórico la barrera de activación se incrementa con la presencia de platino.

Dada la heterogeneidad de la superficie con platino a cada sitio le corresponde un valor diferente de energía de activación. Desde el punto de vista experimental no es posible medir individualmente cada uno de estos valores; puede considerarse que se mide un promedio de dichas energías de activación. De esta manera, sobre la superficie

con Pt, el valor experimental de 0.65 eV está en concordancia con los dos valores calculados de 0.59 y 0.73 eV.

El Pt introduce modificaciones en el perfil cinético del carburo de Mo, que a nivel de cálculos CI-NEB se observan como un aumento en los valores de la energía de activación.

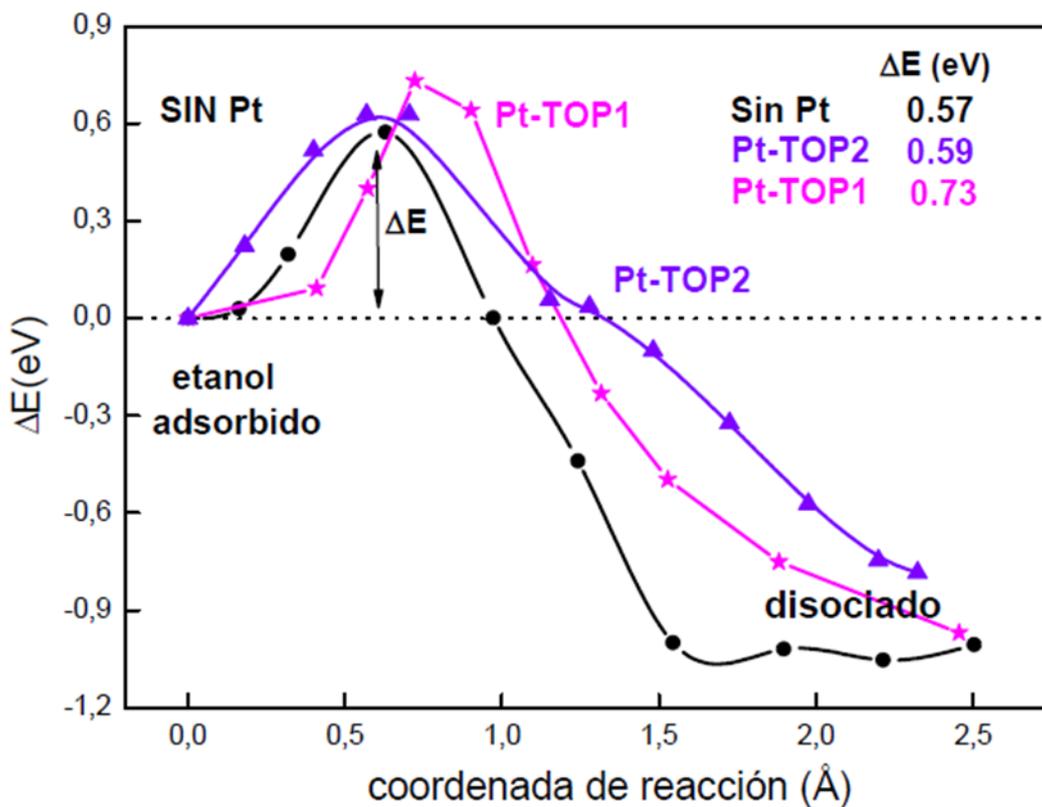


Figura 4.17 Coordenada de reacción y la correspondiente variación de energía desde la adsorción de etanol hasta la disociación en etoxy y los caminos de reacción del H.

4.3.4 Análisis teórico de Frecuencias vibracionales

Se realizaron los cálculos teóricos de frecuencias para la molécula de etanol adsorbida en los sitios TOP1 y TOP2, los cuales se indican en la Tabla 4.14

Los resultados son similares a los obtenidos previamente para la adsorción sobre la superficie Mo_2C (Tabla 3.7 del Capítulo 3). La frecuencia vibracional para el enlace OH sufre un corrimiento significativo hacia valores menores respecto del valor

calculado para la molécula aislada, lo que podría indicar una posible activación del enlace.

Debe notarse además que el valor de la frecuencia vibracional del grupo OH correspondiente a la molécula de etanol adsorbida en el sitio TOP1 (más próximo al átomo de Pt) es mayor que la correspondiente a la adsorción en el sitio TOP2. Esto está en concordancia con el resultado que la barrera de activación para la disociación es mayor partiendo del etanol adsorbido en el sitio TOP1.

Tabla 4.14. Frecuencias vibracionales calculadas.

Modo vibracional(cm^{-1})	Etanol Aislado	Etanol/Pt-Mo ₂ C	
		TOP1	TOP2
ν (OH)	3711	3467	3430
ν (CO)	1057	1025	1033
ν (CCO)	863	826	832

4.4 Conclusiones parciales

A continuación, se comentan las conclusiones parciales que se centran en las coincidencias entre el estudio experimental y teórico

Se preparó un catalizador de carburo de molibdeno con una baja concentración de platino (0.1% p/p), para el cual fueron medidas variaciones en los parámetros cristalográficos respecto a los de la muestra limpia. Sin embargo, fue detectado que el dopado del carburo de molibdeno con platino introduce importantes modificaciones químicas en la muestra dopada, específicamente en el estado de oxidación del molibdeno tanto antes como luego de la descomposición del etanol.

En concordancia con esto, los cálculos teóricos muestran que la presencia de platino produce un incremento en las distancias Mo-Mo próximas al metal noble y genera una redistribución de carga en su entorno.

En base a los cálculos de energía de adsorción, resulta que, en esta superficie de carburo de molibdeno modificada con platino, la adsorción de etanol es más fuerte en los sitios más próximos al átomo de platino.

Tanto desde el punto de vista experimental como teórico la barrera de activación vinculada a la formación de H_2 a partir del etanol se incrementa con la presencia de platino.

El valor experimental para dicha barrera de 0.65 eV está en concordancia con los dos valores calculados de 0.59 y 0.73 eV.

Por último se destaca que la producción de hidrógeno a temperaturas mayores que 530K es notablemente mayor en presencia de platino.

4.5 Referencias

- [1] Lin, L., Sheng, W., Yao, S., Ma, D. y Chen, J. G. (2017). Pt/Mo₂C/C-cp as a highly active and stable catalyst for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, (2017) 345, 182-189.
- [2] Lin, L., Zhou, W., Gao, R., Yao, S., Zhang, X., Xu, W., Zheng, S., Jiang, Z., Yu, Q., Li, Y., Shi, C., Wen, X., Ma, D. (2017). Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts. *Nature*, 544 (7648), 80-83.
- [3] Baron, M., Bondarchuk, O., Stacchiola, D., Shaikhutdinov, S. y Freund, H. J. (2009). Interaction of Gold with Cerium Oxide Supports: CeO₂ (111) Thin Films vs CeO_x Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(15), 6042-6049.
- [4] Yi, N., Si, R., Saltsburg, H. y Flytzani-Stephanopoulos, M. (2010). Active gold species on cerium oxide nanoshapes for methanol steam reforming and the water gas shift reactions. *Energy & Environmental Science*, 3(6), 831-837.
- [5] Yi, N., Si, R., Saltsburg, H., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2010). Steam reforming of methanol over ceria and gold-ceria nanoshapes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(1), 87-92.
- [6] Piqueras, C. M., Puccia, V., Vega, D. A. y Volpe, M. A. (2016). Selective hydrogenation of cinnamaldehyde in supercritical CO₂ over Me-CeO₂ (Me= Cu, Pt, Au): Insight of the role of Me-Ce interaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 265-271.

5. Conclusiones

En esta tesis se pretendió generar conocimiento básico en cuanto al empleo de catalizadores basados en carburo de molibdeno para la producción de hidrógeno a partir de etanol.

Se propuso llevar adelante un trabajo combinado teórico-experimental, donde la contribución de ambas aproximaciones estuviese balanceada. Si bien este tipo de planteo implica una alta complejidad, redundante en datos y análisis de alta calidad, lo cual se reflejó en una publicación correspondiente a una revista alineada con la temática y con otra publicación en elaboración.

Es importante notar que se alcanzaron la mayoría de los objetivos originalmente propuestos, que se detallarán a continuación como aportes de este trabajo al avance dentro de la catálisis heterogénea aplicada a la producción de hidrógeno. Sin embargo, en cuanto a los aspectos que no pudieron desarrollarse con éxito, se encuentran la preparación y caracterización de las muestras de Mo_2C soportadas. Se exploraron diferentes métodos para soportar Mo_2C en materiales carbonosos. Los resultados mostraron que la cantidad de Mo_2C soportado fue demasiado baja en todos los casos, mucho menos de lo que corresponde a un catalizador real. Se identificaron las causas que llevan a esta baja concentración, proponiéndose otras metodologías de preparación de carburo de molibdeno soportado. Este trabajo se consideró exploratorio y quedó fuera del alcance de esta tesis.

En base a los comentarios anteriores se decidió reorientar el trabajo y en consecuencia este se centró en preparar, caracterizar y evaluar Mo_2C sin soportar.

La producción de bioetanol en Argentina está en crecimiento. Aunque la producción industrial de este alcohol se destina principalmente al campo de biocombustible para fuentes móviles, la generación de hidrógeno a partir de etanol constituye un estudio de impacto en el marco de la valorización de la biomasa. Si bien la producción de hidrógeno a partir de biomasa es un campo incipiente en Argentina, no debe dejar de considerarse su gran importancia para el desarrollo de energías renovables de nuestro país.

5.1 Aportes de esta tesis

Se pueden resumir las contribuciones de esta tesis como el aporte de un mayor conocimiento tanto desde un punto vista experimental como teórico, de los diferentes fenómenos de adsorción y reactividad de etanol en catalizadores basados en superficies de carburo de molibdeno.

Se logró el objetivo de preparar $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mediante la sencilla metodología de reducción de sales de molibdeno y carbono. El catalizador presentó un área específica relativamente elevada y es estable al ser sometido a un tratamiento térmico, lo cual es una propiedad fundamental para un catalizador industrial.

Se detectó la desorción de hidrógeno molecular, seguida de la desorción de etanol sobre el catalizador, lo cual sugiere que la temperatura de trabajo del catalizador real estaría entre 500-600K.

A partir de los cálculos teóricos, se concluyó que la adsorción de etanol estaría más favorecida en los sitios top de las superficies terminadas en Molibdeno, con una energía de adsorción de -0.92 eV. Se determinó que el rol de la superficie del catalizador sería el de transferir una densidad de carga electrónica a la molécula de etanol adsorbido, cargándola así negativamente. La disociación de etanol a la especie etoxi es energéticamente favorable. El cálculo para la energía de activación de la disociación de etanol, sobre la superficie del catalizador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, arroja un valor en excelente acuerdo con nuestros resultados experimentales en los cuales se detecta la formación de hidrógeno. Esta concordancia fortalece al estudio en forma integral.

Los valores calculados en los corrimientos en las frecuencias vibracionales para el enlace OH del etanol, luego de la adsorción, indicarían que la activación de dicho enlace está íntimamente relacionada con la producción de hidrógeno por la disociación en la especie etoxy.

Se preparó y caracterizó un catalizador de Mo_2C novedoso, conteniendo una baja carga de platino. A partir tanto de los resultados teóricos como experimentales, se concluyó que el Pt introduce alteraciones en las distancias de los átomos de Mo en la fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

Se detecta que el dopado del carburo de molibdeno con platino introduce importantes variaciones en el estado de oxidación del molibdeno tanto antes como luego de la descomposición del etanol. En cuanto a la energía de activación E_a correspondiente a la formación de H_2 a partir del etanol, queda de manifiesto tanto en las mediciones experimentales como en los estudios teóricos, que el metal noble incrementa la E_a para la producción de hidrógeno. Por lo tanto, si solo se analiza el aspecto cinético que involucra la E_a , la presencia del Pt no promovería la producción de H_2 . Sin embargo, podría considerarse que la barrera energética que introduce el Pt no es significativa y que el mayor peso en la eficiencia del catalizador con Pt corresponde a la estabilidad térmica que promueve este metal noble.

5.2 Contribuciones científicas publicadas

Finalmente, se debe mencionar que parte de los resultados obtenidos en esta tesis han sido publicados en una revista especializada y en comunicaciones y trabajos a congresos, los cuales se detallan a continuación

- “*Theoretical and experimental study of Ethanol Adsorption and Dissociation on β - Mo_2C Surfaces*” N. Chasvin, A. Diez, M. E. Pronsato, R. Šedivá, V. Johánek, M. A. Volpe, C. Pistonesi. **Molecular Catalysis** 439 (2017) 163–170.
- “*Estudio teórico y experimental de adsorción y disociación de etanol sobre la superficie de beta- Mo_2C* ” M. N. Chasvin Orradre, A. Diez, M. E. Pronsato, R. Šedivá, V. Johánek, M. A. Volpe, C. Pistonesi XX Congreso Argentino De Catálisis del 1 al 3 de Noviembre de 2017 Córdoba, Argentina.
- “*Estudio teórico y experimental de adsorción y disociación de etanol sobre superficies de β - Mo_2C dopada con Platino*” M. N. Chasvin Orradre, A. Diez, M. E. Pronsato, V. Johánek, M. A. Volpe, C. Pistonesi, Reunión Nacional de Sólidos 22 al 24 de Noviembre 2017, Bahía Blanca
- “*Estudio de la descomposición de etanol sobre carburo de molibdeno*” M. N. Chasvin Orradre, M. Volpe, C. Pistonesi, Artículo Completo. Congreso. Congreso Iberoamericano de Catálisis CICAT 2014.
- “*Catalizadores de Mo_2C para la descomposición de etanol*” M. Nilda Chasvin Orradre, R. Šedivá, A. Ostroverkh, V. Johánek, C. Pistonesi, M. A. Volpe, A. S.

Diez. XI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, La Plata, 4 al 6 de noviembre de 2015

- “*DFT study of ethanol adsorption on β -Mo₂C(001)*” M. N. Chasvin Orradre, A. Juan, C. Pistonesi., V Workshop on novel methods for electronic structure calculations” Montevideo, Uruguay, diciembre 3-5 2013.

5.3 Trabajo a futuro

En base al trabajo realizado por los grupos de investigación con la aproximación teórica y con los de la aproximación experimental se desprenden de ésta tesis diferentes líneas de trabajo a futuro.

A partir de la modalidad teórica se propone iniciar los estudios de simulaciones teniendo en cuenta el parámetro de temperatura para comparar con las mediciones por TPRx.

Desde el punto de vista experimental explorar la vía de soportar sobre CNT, aquí podemos plantear por un lado la posibilidad de sintetizar nanotubos de carbono, por ejemplo por vía termal y por otro usar como insumo los CNT sintetizados por otro grupo de investigación. La finalidad de este planteo es aumentar el área específica del catalizador en estudio.

Como objetivo más amplio y de mayor envergadura, se quiere investigar la utilización de otros soportes utilizando materiales carbonosos. Con especial énfasis en estudios de pirólisis que es una de las líneas de trabajo del grupo de investigación.

Sumando ambas aproximaciones como es el caso de la presente investigación, se pueden investigar los mecanismos de reacción del dopado de platino en baja carga del Mo₂C. Según la literatura existente, hasta el momento se desconocen los mecanismos de reacción tanto de la especie Mo₂C como MoC, sin dopar y dopada con platino.

Otra línea que queda pendiente de explorar es el estudio combinado de nanopartículas de carburos de molibdeno soportadas.

Por último, también bajo esta perspectiva, explorar la producción de hidrógeno usando como fuente diferentes alcoholes además de los ya reportados en literatura como metanol y etanol.