



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Instituto de Investigaciones en Materiales

**“OXIDACIÓN DE CO a CO₂ MEDIANTE EL USO DE
CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE Ti/TiO₂
IMPREGNADOS CON ORO”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN:
Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Q. Ricardo Arreola Sánchez

Tutor Principal:

Dr. Jorge Alfonso García Macedo
IFUNAM

Miembros del Comité Tutor:

Dr. David Díaz
FQ UNAM

Dra. María del Carmen Duran Domínguez
FQ UNAM

Dr. Rodolfo Zanella Specia
CCADET UNAM

Dr. Jorge Balmaceda Era
IIM UNAM

MÉXICO, D.F. JUNIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

COMITÉ TUTORAL:

Dr. Jorge Alfonso García Macedo

Dr. Guillermo Cirano Espinosa García

Dra. Elizabeth Chavira Martínez

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. David Díaz

Primer Vocal: Dr. Jorge Alfonso García Macedo

Segundo Vocal: Dr. María del Carmen Duran Domínguez

Tercer Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Secretario: Dr. Jorge Balmaceda Era

El trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física de la UNAM.

Sustentante: _____
Q. Ricardo Arreola Sánchez

Tutor principal: _____
Dr. Jorge Alfonso García Macedo

OXIDACIÓN DE CO A CO₂ MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE Ti/TiO₂ IMPREGNADOS CON ORO

Resumen aprobado por

Dr. Jorge Alfonso García Macedo

Se sintetizó, por medio del método sol-gel, un soporte para un catalizador de Au/Ti/TiO₂ con 1.5% de Au. La preparación del catalizador de oro se realizó por la técnica depósito-precipitación, utilizando urea como agente precipitante, lo cual permitió obtener una alta homogeneidad en el tamaño de las partículas de oro. La actividad del catalizador se evaluó mediante la reacción de oxidación de CO a CO₂. Con el propósito de evaluar la naturaleza de la interacción de las especies de oro con los soportes, se estudiaron las propiedades estructurales y superficiales de estos, mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy), en modo de energía por dispersión de electrones (energy dispersive spectrometer), para obtener la composición química del catalizador; adsorción de nitrógeno, empleando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (*BET*), para determinar área superficial; microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy), para estimar la distribución del tamaño de partículas de oro; y difracción de rayos X (ray-X diffraction), para establecer los diferentes planos cristalinos de la muestra. Los resultados correspondientes a la actividad catalítica muestran que estos materiales son capaces de alcanzar un 50% de conversión de CO a CO₂ a una temperatura de 96°C y una conversión del 100% a una temperatura de 215°C. Adicionalmente, se observó que este tipo de catalizador muestra una actividad estable de CO a CO₂ durante un período de 160 días.

Palabras clave: Sol-gel, depósito-precipitación, catalizadores de oro, oxidación de CO

CO - CO₂ OXIDATION USING GOLD IMPREGNATED Ti/TiO₂ HETEROGENEOUS CATALYSTS

An Au/Ti/TiO₂ catalyst support, with 1.5% Au, was prepared by the sol-gel method. The gold catalyst was prepared by the deposition-precipitation technique using urea as precipitant agent in order to obtain a high homogeneity in the size of the deposited gold particles. The catalyst activity was evaluated by means of the CO – CO₂ oxidation reaction. Different techniques were used to study the structural, electronic and surface properties of the supports and catalysts in order to evaluate the nature of interaction of the gold species with the support. Scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDS was used to obtain the chemical composition; nitrogen adsorption, using the Brunauer-Emmett-Teller theory (BET), for determining the surface area of the samples; transmission electron microscopy (TEM) to estimate the average size of the gold particles; and X-ray diffraction (XRD) was used to determine the crystal planes of the sample. The catalytic activity results from these materials show a 50% conversion at 96 °C, reaching a 100% conversion at 215 °C. Besides, these catalysts are able to exhibit a stable CO – CO₂ activity during 160 days.

Keywords: Sol-gel, deposition-precipitation, catalyst, CO oxidation

DEDICATORIAS

A mis abuelitos María Peña y Francisco Arreola por que les debo todo lo que soy, por estar a mi lado en momentos tan difíciles, por escucharme y permitirme estar bien. Gracias a dios por darme la dicha y bendición de tenerlos a mi lado cada día de mi vida, los quiero muchísimo.

A mis tíos Marisela, Bibiana, José Carlos y Javier. Por todos los momentos buenos que hemos compartido, por sus consejos y gran apoyo que me brindan a diario.

A mis hermanitas, por todo el amor que me han brindado durante toda mi vida las quiero mucho

Dedicatoria Especial

A mi padre Raúl Arreola por cuidar de mí y guiarme a cada paso. Son maravillosos los momentos que hemos pasado juntos, gracias padre por tu invaluable compañía, por tu apoyo y por creer en mí. Te quiero mucho.

ADRADECIMIENTOS

Al director de tesis

Dr. Jorge Alfonso García Macedo

Por su acertada dirección, apoyo y confianza durante el desarrollo de este proyecto, además de compartir sus múltiples experiencias como científico.

Al comité de tesis conformado por

Dr. David Díaz, Dr. Jorge Balmaceda Era, Dr. Rodolfo Zanella Specia y la Dra. María del Carmen Duran Domínguez por su tiempo dedicado en los avances de tesis y en la revisión de este trabajo, así como sus observaciones y su apoyo en el desarrollo integral.

Al Dr. Alfredo Franco por su valiosa aportación en el trabajo de investigación, apoyo y amistad durante mi estancia en el posgrado.

Gracias. Al personal técnico del Instituto de Física de la UNAM y CCADET-UNAM.

Al Fis. Lázaro Huerta por su apoyo técnico en el estudio y análisis de XPS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme el gran orgullo de sentirme universitario y portar con gran amor sus colores.

Al CONACYT por su apoyo económico.

A mis amigos y compañeros del Instituto de Física de la UNAM. A mis amigos del Instituto de Investigaciones en Materiales por sus consejos y gran apoyo. A mis familiares y personas que siempre me han apoyado y brindado su amistad

ÍNDICE GENERAL

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Índice general	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	x
Abreviaturas	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	1
1.2 Catálisis heterogénea	2
1.2.1 Adsorción	3
Capítulo 2. Antecedentes	5
2.1 Catalizadores de oro	5
2.2 Tamaño de las partículas de oro	5
2.3 Efecto del soporte en los catalizadores de oro	8
2.4 Método de impregnación de oro	9
Capítulo 3. Objetivos	11
3.1 Objetivos generales	11
3.2 Objetivos particulares	11
3.3 Justificación	11
3.4 Hipótesis	11
Capítulo 4. Materiales y métodos	12
4.1 Preparación de los soportes	12
	v

4.1.1 Descripción del método sol-gel empleando precursores orgánicos	12
4.1.2 Síntesis de los soportes de óxidos mixtos Ti/TiO ₂ por el método sol-gel empleando precursores orgánicos	14
4.2 Preparación de los catalizadores de oro	16
4.2.1 Preparación de los catalizadores por el método depósito-precipitación con urea (DPU)	17
4.3 Técnicas de caracterización	18
4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)	18
4.3.2 Composición química elemental (EDS, Energy Dispersive Spectrometer)	19
4.3.3 Adsorción de N ₂ (BET, Brunauer Emmett Teller)	19
4.3.3.1 Distribución de tamaño de poro. Método BJH (Barrett, Joyner y Halenda)	20
4.3.4 Estructura cristalina (XRD, X-ray Diffraction)	20
4.3.5 Estimación de tamaño de partícula (TEM, Transmission Electrony Microscopy)	20
4.3.6 Espectroscopía infrarroja	21
4.3.7 Espectroscopía Raman	21
4.3.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopic)	21
4.3.9 Funcionamiento del reactor para la oxidación de CO y descripción del método	22
Capítulo 5. Resultados y discusión	23
5.1 Actividad catalítica	23
5.2 Composición química del catalizador	25
5.3 Propiedades estructurales	26
5.4 Microscopía electrónica de barrido	29
5.5 Microscopía electrónica de transmisión	30
5.6 Propiedades superficiales	32
5.7 Estudio de área superficial y tamaño de poro del soporte	32

5.8 Espectroscopia infrarroja	35
5.9 Espectroscopia Raman	36
5.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	38
Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas	46
6.1 Conclusiones	46
6.2 Perspectivas para estudios futuros	47
Bibliografía	48
Apéndice A	55
Apéndice B	66

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
2.2.1	Aparición de átomos con diferente número de coordinación con el tamaño de partícula de oro (Schimpf y col., 2002)	7
2.2.2	Efecto del número de coordinación de oro en la quimisorción de oxígeno y monóxido de carbono (López y col., 2004a)	7
4.1.1	Diagrama general del método de síntesis	13
4.1.2	Diagrama de síntesis del soporte	16
4.2.1	Esquema de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea	18
5.1	Conversión de CO a CO ₂ en función de la temperatura	24
5.2	Espectro EDS del catalizador Au/Ti/TiO ₂	25
5.3	Patrón de difracción de rayos X en fase anatasa del catalizador Au/Ti/TiO ₂	27
5.3.1	Patrón de difracción de rayos X en fase rutilo del catalizador Au/Ti/TiO ₂	27
5.4	Figura 5.4(a), (b). Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO ₂	29
5.4.1	Figura 5.4.1(a), (b), (c) y (d). Microscopía SEM del catalizador Au/Ti/TiO ₂	29
5.5	Figura 5.5(a), (b). Identificación de las partículas de Au en las imágenes TEM analizadas	30
5.5.1	Histograma de distribución de tamaño de partícula de oro para el Catalizador Au/Ti/TiO ₂	31

LISTA DE FIGURAS (continuación)

5.5.2	Figura 5.5.2(a), (b). Forma y tamaño de nanopartículas de oro	31
5.6	Figura 5.6(a), (b). Acomodo cristalino del catalizador Au/Ti/TiO ₂	32
5.7	Isoterma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador	34
5.7.1	Tamaño de poro utilizando el modelo BJH (Barrett y col., 1951)	35
5.8	Figura 5.8(a), (b). Espectros de infrarrojo obtenidos con el TiO ₂ comercial (Hombikat) y el soporte sintetizado por sol-gel	36
5.9	Espectros de Raman para el soporte (a) TiO ₂ , (b) Ti/TiO ₂ , (c) Au/Ti/TiO ₂ sin usar y (d) Au/Ti/TiO ₂ usado	37
5.10	Perfiles XPS para el catalizador. (a) Au metálico y (b) Au en disolución	38
5.10.1	Perfiles de XPS. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Au 4f del catalizador Au/Ti/TiO ₂ . (a) sin usar y (b) usado	40
5.10.2	Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Ti 2p del TiO ₂ comercial (Hombikat)	42
5.10.3	Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Ti 2p del catalizador Au/Ti/TiO ₂ . (a) sin usar y (b) usado	43
A1	Esquema de difracción de rayos X	56
A4	Procesos generados por la excitación de rayos X o fotones	59
A5	Tipos de isotermas de adsorción física	61
A.5.1.	Proceso de adsorción física en un material con una isoterma de tipo IV	62
A.5.2.	Lazos de histéresis de diferentes sistemas	63

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
2.4	Promedio de tamaño de partícula de oro	10
4.1.1	Reacciones que intervienen en la formación del gel	13
4.1.2	Compuestos empleados en la síntesis	15
5.2	Análisis químico elemental por EDS	25
5.3	Tamaño de cristal del catalizador Au/Ti/TiO ₂	28
5.10	Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de diferentes especies de Au presentes en la disolución de oro	39
5.10.1	Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de diferentes especies de Au presentes en los catalizadores de Au/Ti/TiO ₂ sin usar y usado	41
5.10.2	Energías de enlace para el Ti 2p y relaciones atómicas de Au y Ti presentes en los catalizadores de Au/Ti/TiO ₂ sin usar y usado	44

Abreviaturas

A_0	Área cromatográfica del CO en ausencia de catalizador
A_T	Área cromatográfica del CO a la temperatura T en presencia de catalizador
B	Ancho del pico a la altura media, radianes
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
%C	Porcentaje de conversión de CO a CO ₂
CO	Monóxido de carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
d	Diámetro de poro [=] nm
d_{hkl}	Distancia entre cada conjunto de planos atómicos de la red cristalina
DP	Depósito-precipitación
DPU	Depósito-precipitación con urea
DRX	Difracción de rayos X
E	Energía del fotón
EDS	Energy dispersive spectrometer
Eg	Electrones generados por rayos X y haces de electrones
eV	Unidad de medida de energía (electronvoltio)
FTIR	Fourier transform infrared
h	Constante de Planck
IMFP	Distancia que un electrón puede viajar en un sólido (Inelastic Mean Free Path)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada por sus siglas en ingles
K	K = constante de Scherrer, radianes
P	Presión de vapor de equilibrio
P_0	Presión de saturación del vapor

P/P_0	Relación entre la presión de vapor en el equilibrio y la presión de saturación
pH	Potencial de hidrógeno
RAMAN	Raman spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
Smog	Acrónimo en inglés para smoke+fog
T	Temperatura absoluta
TEM	Transmission electron microscopy
u.a.	Unidades arbitrarias
V	Volumen
v:v	Relación de gases volumen: volumen
V _{ads}	Volumen adsorbido en la superficie de un soporte catalítico
V _{des}	Volumen desorbido en la superficie de un soporte catalítico
V _m	Volumen ocupado por la monocapa, L
VOC	Siglas en inglés para volatile organic compounds
ν	Frecuencia de radiación
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

Letras griegas

λ	Longitud de onda del haz de rayos X [=] nm
θ	Ángulo de difracción
γ^{lv}	Tensión superficial que existe entre el gas adsorbido y la superficie
V^g	Volumen molar del gas que se adsorbe en la superficie de un soporte
r_m	Es el radio medio de la capa superficial o interfase líquido/vapor
R_g	Es la constante de los gases

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se ha realizado una importante labor de investigación para desarrollar catalizadores eficientes y altamente estables en la oxidación de CO a bajas temperaturas. En la actualidad, los automóviles cuentan con un convertidor catalítico eficiente a temperaturas superiores a los 180°C. Debe tenerse en cuenta que durante el arranque en frío de los automóviles se emiten a la atmósfera CO e hidrocarburos, que constituyen alrededor del 80-90% del total de las emisiones de los automóviles. El uso de catalizadores activos en la oxidación de CO a baja temperatura, puede reducir en gran cantidad estas emisiones.

Los esfuerzos por desarrollar catalizadores eficientes en la oxidación de CO a baja temperatura, comenzaron en 1983, cuando se demostró que el platino depositado sobre óxido de estaño era muy efectivo (Stark y col., 1983). A partir de entonces se han preparado distintos tipos de catalizadores para esta reacción. La mayor parte de los que exhiben elevadas actividades están constituidos por un metal noble disperso en un óxido reducible que actúa como soporte (Haruta y col., 1989).

Los resultados reportados en la literatura especializada sobre la gran actividad catalítica de nanopartículas de oro depositadas sobre óxidos reducibles como el dióxido de titanio (TiO₂), en la oxidación de monóxido de carbono (Grunwaldt y col., 1999; Haruta y col., 1989), hacen suponer la posibilidad de poder lograr catalizadores a partir de este tipo de materiales (Cocco y col., 1979). Sin embargo, las partículas de oro de escala nanométrica depositadas sobre TiO₂ pierden rápidamente su actividad catalítica debido a su inestabilidad y crecimiento de su diámetro como consecuencia de factores como la temperatura (Zanella y col., 2004). Por esta razón, en este trabajo se plantea el desarrollo de catalizadores heterogéneos impregnados con oro y empleando como soporte Ti/TiO₂, tratando de tener alta estabilidad y gran remoción de compuestos orgánicos volátiles (COV).

1.1. Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Una categoría de sustancias contaminantes de importancia creciente en las últimas décadas es la de los compuestos orgánicos volátiles. El término anglosajón “VOC” (*volatile organic compound*), en castellano “COV”, recoge miles de especies químicas que son tóxicas para

la salud o bien precursoras de oxidantes fotoquímicos responsables del “smog”, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono estratosférico.

No existe una definición internacionalmente adoptada para este tipo de compuestos. La mayoría de las acepciones se basan en descripciones estrictamente químicas. La más aceptada es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que textualmente los define como “compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir compuestos oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno”. Esta reacción química implica una eliminación del contaminante primario por transformación del mismo en compuestos a veces de mayor carácter tóxico (Pina y col., 2001).

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) forman la mayor parte de las emisiones de los procesos industriales. Se encuentran presentes en bajas concentraciones en las corrientes de salida de gases y son considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad o a los malos olores que producen y contribuyen a la formación de “smog” (Garetto y Apesteguia, 2001).

1.2. Catálisis heterogénea

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los catalizadores se propone modificar algunas características como: aumentar el área superficial, mejorar la estabilidad térmica, aumentar la estabilidad de sitios activos y mejorar la dispersión de los sitios activos (Lozano y col., 2006).

Algunos factores que provocan la desactivación (disminución de sitios activos) de los catalizadores son: moléculas que se adsorben fuertemente, formación de carbón en la superficie (coquificación), la reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área superficial (sinterización) y la pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador (Jobson y col., 2004; Martínez, 2001). También es necesario que los catalizadores presenten movilidad de átomos y cargas eléctricas en la superficie para facilitar el efecto de quimisorción; además, se debe tomar en cuenta el sitio donde se lleva a cabo la quimisorción: superficie de la fase activa, interfase fase activa-soporte ó soporte (Fuentes y Díaz, 1995). Para evitar la desactivación, se han estudiado diferentes tipos de materiales en las reacciones con mejor estabilidad y mayor eficiencia. Estos estudios muestran que el

desempeño de un catalizador es sensible a parámetros como el contenido de TiO_2 , contenido de oro, método de deposición de las nanopartículas de oro y la temperatura de activación (García y col., 2011).

Con el objetivo de mejorar la selectividad y la actividad, el factor clave a estudiar es la interfase entre la fase activa-soporte, donde se estima que los catalizadores presentan una mayor actividad catalítica (Fuentes y Díaz, 1995).

La formación de pequeñas partículas de metales a menudo provoca inestabilidad de la fase activa, ya que es necesaria poca energía para que éstas tiendan a unirse nuevamente, perdiendo su actividad catalítica. Para evitar este efecto es necesario estabilizar y dispersar las especies metálicas (Bond y Thompson, 1999). La probabilidad de formar sitios activos en los metales (fase activa), depende de la disponibilidad de los sitios totales en la superficie. Por lo tanto, es necesario un aumento en el área superficial (Lambert y Pacchioni, 1997). Por otra parte, ningún método de síntesis puede controlar completamente el tamaño de partícula, por lo que es necesario estudiar la distribución de tamaño de partícula.

Muchos de los métodos de síntesis buscan ubicar el tamaño de partícula en un intervalo muy pequeño (Haruta, 1997).

1.2.1. Adsorción

La adsorción es un incremento en la concentración de una sustancia disuelta en la interface de un condensado y la fase de un líquido, debido a la interacción de las fuerzas que existen en la superficie (Pacchioni y col., 1996). La adsorción también se puede llevar a cabo en la interface de un condensado y una fase gaseosa (Gold Book, 2012). Existen dos clases principales de adsorción: adsorción química (quimisorción) y adsorción física (fisorción). Entre sus características más importantes se tienen las siguientes:

a) Quimisorción

Adsorción que resulta de la formación de enlaces químicos (interacción fuerte) entre el material adsorbente y el material adsorbido, conocido coloquialmente como adsorbato en la superficie de la monocapa (Gold Book, 2012).

-La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Es un proceso activado no espontáneo.

-Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H_{ads} = -(100-500)$ kJ/mol. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de ΔH_{ads} tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero (Pacchioni y col., 1997).

-Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

b) Fisisorción

Adsorción en la que las fuerzas involucradas son fuerzas intermoleculares de van der Waals (interacciones dipolares, dispersión, inducción) y se da entre las moléculas del gas y la superficie del sólido (Gold Book, 2012).

-Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.

La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y ΔH_{ads} se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra (Pacchioni y col., 1997).

-La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por lo tanto es similar a la entalpia de condensación.

2. ANTECEDENTES

2.1. Catalizadores de oro

Se ha reportado que pequeñas partículas de oro (< 5 nm) altamente dispersas sobre óxidos metálicos son muy activas en la oxidación de monóxido de carbono (CO) a bajas temperaturas (Haruta, 1997; Haruta y col., 1989). Sin embargo, la implementación de estos catalizadores en aplicaciones prácticas ha sido lenta hasta ahora, esto debido en parte a la gran dependencia del desempeño de los catalizadores, de las rutas y condiciones de síntesis durante la preparación de ellos. Además, las nanopartículas de oro tienden a aglomerarse, disminuyendo su actividad catalítica conforme crece su diámetro debido a la cantidad de oro presente y a efectos de temperatura. Se ha reportado buena actividad catalítica del oro a temperaturas entre 25° C y -70° C, preparando nanopartículas de oro soportadas en óxidos con propiedades redox, empleando coprecipitación y depósito-precipitación como métodos de síntesis (Haruta, 1997). La distribución de tamaños de las partículas de oro se controló variando la acidez de los precursores, encontrando que un tamaño de partícula de oro de 5 nm presenta mayor actividad en la reacción de oxidación de CO (Haruta, 1997).

La cantidad de variantes para el estudio de los catalizadores de oro es muy amplia; sin embargo, entre los factores que afectan a la actividad catalítica se encuentran: la forma y tamaño de la partícula depositada, el tipo de soporte y la actividad catalítica de las diferentes especies de oro (cúmulos, cationes y nanopartículas). Dado el impacto de cada uno de los factores, es necesario estudiarlos individualmente (García y col., 2011). Por ello, a continuación se especifica cómo afectan los diferentes factores a la actividad catalítica del oro.

2.2. Tamaño de las partículas de oro

La importancia de tener partículas pequeñas en las especies de oro es debida a que se aumenta el área superficial, y con ello, los defectos superficiales como escalones y esquinas. Consecuentemente, se disminuye el número de coordinación (número de átomos vecinos), aumentando así la facilidad para quimisorber moléculas. Los cambios en las propiedades del oro con el tamaño de partícula son atribuidos a cambios en la configuración electrónica, formando así un oro con diferente estado de oxidación ó con una configuración electrónica distinta a su estado basal.

En el 2002, Haruta demostró que los catalizadores de oro no eran tan activos como los de paladio, por efecto del tamaño de partícula de oro; esto se debía a la temperatura de fusión (Haruta, 2002). El oro tiene una temperatura de fusión de 1064°C y el Pd de 1554°C ; de tal forma que al realizar el mismo método de síntesis, el tamaño de partícula de Pd era de 5 nm y el de Au de 30 nm. Para corregir esto, se sintetizaron catalizadores de oro por diferentes métodos. Con el método de depósito-precipitación, se controló el tamaño de partícula de oro, debido a que depende del pH al cual se lleve a cabo la síntesis (Haruta, 2002). El catalizador más estudiado fue el que presentaba mayor estabilidad, no el más activo catalíticamente. Por ello, el enfoque fue en la síntesis de soportes de áreas superficiales mayores de $50\text{ m}^2/\text{g}$, esto para aumentar la dispersión de las especies de oro en el soporte y evitar la formación de especies de oro de mayor tamaño (Haruta, 2002).

En el año 2002, Haruta utilizó diferentes métodos de síntesis de los catalizadores de oro, logrando demostrar cómo el método de síntesis también afecta a la actividad catalítica y cómo es que el soporte influye en la formación de sitios activos (Haruta, 2002). El método de depósito-precipitación produjo una interacción mayor entre el soporte y la fase activa, formando de esta manera partículas de oro semiesféricas, que resultaron ser cinéticamente más activas. A través del microscopio de transmisión, le fue posible presentar evidencia directa de la formación de este tipo partículas de oro (Haruta, 2002).

El número de coordinación de los átomos es un factor que afecta la actividad catalítica (Figura 2.2.1). La cantidad de átomos con un determinado número de coordinación depende del tamaño de partícula de oro (López y col., 2004a). Se espera que los átomos con menor número de coordinación (esquinas) tengan la mayor probabilidad de quimisorber y sean sitios cinéticamente más activos (Schimpf y col., 2002).

Se han realizado cálculos utilizando la teoría funcional de la densidad, en relación con las energías de enlace de CO y átomos de oxígeno sobre partículas de oro (López y col., 2004a). En estos cálculos se determinó la relación que tiene el número de coordinación de los átomos de oro con la energía de enlace entre el O-Au y el CO-Au. En la Figura 2.2.2 se aprecia que la energía con las que se encuentran unidos tanto el oxígeno como el CO a la superficie de oro, es menor para cúmulos conformados por 10 átomos que para átomos en las esquinas, aristas o superficies de Au (111). Por lo tanto, concluyeron que los átomos de

oro con menor número de coordinación tienen mayor probabilidad de presentar una quimisorción disociativa y formar sitios cinéticamente más activos (López y col., 2004a).

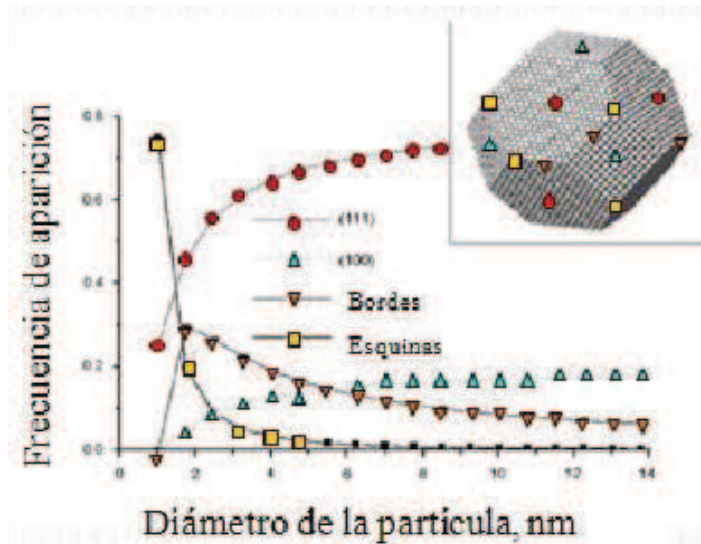


Figura 2.2.1. Dependencia de la frecuencia de aparición de átomos con diferente número de coordinación con el tamaño de partícula de oro (López y col., 2004a)

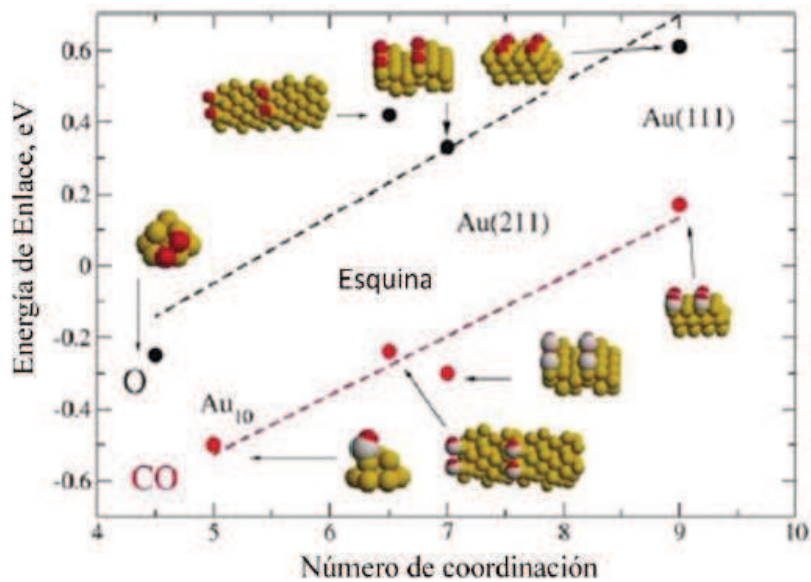


Figura 2.2.2. Efecto del número de coordinación de oro en la quimisorción de oxígeno y monóxido de carbono (Schimpf y col., 2002)

2.3. Efecto del soporte en los catalizadores de oro

Haruta y Hutchings, en el 2005, sintetizaron catalizadores de oro soportados en Fe_2O_3 y Co_3O_4 por el método de coprecipitación; y, por depósito-precipitación, los catalizadores fueron soportados en MgO , TiO_2 y Al_2O_3 . Realizaron análisis de actividad catalítica para comparar la eficiencia de diferentes sistemas catalizadores, encontrando que el más activo es el catalizador de oro sobre el soporte de Fe_2O_3 (Haruta y Hutchings, 2005).

La reacción de oxidación de CO a CO_2 con nanopartículas de oro soportadas, se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica y a temperaturas entre -20°C y 473°C , en fase gaseosa e incluso en fase acuosa. Los soportes estudiados para esta reacción son generalmente óxidos metálicos como Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 y CeO ; los catalizadores que mejor comportamiento han presentado hasta el momento son Au/TiO_2 , $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ y Au/CeO_2 (Bond y Thompson, 2006; Daniells y col., 2005; Haruta, 1997; Soares y col., 2003).

Dos factores afectan principalmente la actividad en esta reacción: el soporte y el tamaño de partícula de la fase activa. Se ha encontrado que la velocidad de reacción se incrementa rápidamente a partir de tamaños menores a 5 nm y que, a partir de tamaños mayores a 10 nm, cae casi a cero independientemente de la naturaleza del soporte. Al parecer a menores tamaños de partícula la interacción con el soporte se hace más fuerte y la dispersión de la fase activa aumenta, incrementando la actividad (Casaletto y col., 2006; Haruta, 1997).

Existen varias teorías para la activación del enlace C-O sobre la superficie de oro y el mecanismo de oxidación dependiendo del tipo de soporte utilizado (Bollinger y Vannice, 1996; Grunwaldt y col., 1999; Russo y col., 2006; Weiher y col., 2006;). Los más aceptados proponen la activación de la molécula de O_2 sobre la superficie del soporte, la activación del CO sobre las nanopartículas de oro y la participación de la interfase en la formación de especies intermedias. Al parecer, partículas muy pequeñas y semiesféricas que presentan alta dispersión y están muy cerca de los sitios activos del soporte son responsables de la alta actividad (Bond y Thompson, 2000; Daniells y col., 2005; Haruta, 2004;). En el caso de soportes que presentan ausencia de oxígeno (Manzoli y col., 2007), su naturaleza fácilmente reducible participa en el mecanismo de oxidación y favorece la posible formación de especies de óxido y superóxido que pueden migrar sobre la superficie

hacia los sitios activos donde se encuentran adsorbidas las especies a reaccionar. Este tipo de mecanismos evidencian el comportamiento sinérgico metal-soporte (Bond y Thompson, 2000; Cunningham y col., 1998; Gluhoi y col., 2005; Haruta, 2002).

2.4. Método de impregnación de oro

El método de deposición-precipitación con urea (*DPU*), desarrollado por Geus para la preparación de Ni y Cu como catalizadores sobre soporte, ha sido profundamente estudiado (Zanella y col., 2005). Este método hace posible la lenta precipitación de hidróxidos sobre el soporte y evita tener un aumento considerable de pH, lo que podría inducir precipitación en la solución. En cuanto a la preparación de catalizadores de oro soportados, se observó que en el uso del método *DPU* casi todo el oro en la solución se depositó en el TiO₂ (Zanella y col., 2005).

Para este método, todo el oro presente en la solución se deposita sobre el TiO₂ como Au³⁺ precipitado, que no es hidróxido de oro (III), pero sí un compuesto amorfo que contiene nitrógeno, oxígeno y carbono. Este compuesto se debe a una reacción entre el precursor de oro y los productos de descomposición de la urea. Las partículas de oro metálicas obtenidas después de la calcinación presentan un tamaño decreciente cuando aumenta el tiempo de *DPU*. Ellos proponen que esto se debe a que aumenta el pH como consecuencia de la descomposición de la urea a 80°C que es el resultado de los cambios en la densidad de carga superficial del precipitado que conduce a la fragmentación de las partículas y con esto aumenta la afinidad de las partículas de oro hacia el soporte (Zanella y col., 2005).

Se pueden depositar cantidades elevadas de oro (alrededor del 8%) sobre un soporte utilizando el método de *DPU* a diferencia de una impregnación con NaOH, la cual solamente permite cantidades menores (alrededor del 3%) (Zanella y col., 2005).

Además, como se muestra en la Tabla 2.4, el promedio del tamaño de partícula metálica obtenida después de una hora de *DPU*, es grande; pero a medida que aumenta el tiempo de *DPU*, el tamaño de partícula disminuye (Zanella y col., 2005).

Tabla 2.4. Promedio de tamaño de partícula obtenido con respecto al tiempo de depósito-precipitación con urea (Zanella y col., 2005)

Muestra	Tiempo DP (horas)	pH	Carga de Au (% masa.)	Tamaño de partícula promedio (nm)
DP urea 1h	1	3	7.2	7.1
DP urea 2h	2	6.2	6.5	3.2
DP urea 4 h	4	7	7.7	2.7
DP urea 16h	16	7.3	6.8	2.8

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Preparar catalizadores heterogéneos estables a base de TiO_2 impregnados con oro evaluando su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO a CO_2 .

3.2. Objetivos particulares

- Modificar un soporte comercial de TiO_2 , con isopropóxido de titanio, por el método sol-gel.
- Estudiar la estructura y composición de los soportes (*XRD, BET, EDS, SEM, TEM, RAMAN, XPS*).
- Preparar el catalizador de oro por el método de depósito-precipitación con urea (DPU).
- Estudiar la estructura y la composición de los catalizadores (*TEM, SEM, XRD*).
- Evaluar la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO a CO_2 y probar su estabilidad durante varios días.

3.3. Justificación

La actividad del catalizador depende tanto del tamaño de partícula de oro obtenido durante la síntesis como del área específica del soporte (Moreau y Bond, 2007). El soporte debe tener gran afinidad por la fase activa. Durante la investigación se intentará obtener un soporte modificado en su área específica y con un tamaño de poro uniforme, para después depositar partículas de oro de tamaño compatible con dicho soporte. El material que se pretende estudiar en este proyecto forma un sistema complejo (soporte-fase activa) pero, a la vez, apropiado.

Se utilizará TiO_2 comercial (Hombikat) con área específica de $65 \text{ m}^2/\text{g}$, similar a un material convencional (Degussa P-25), para después poder comparar tanto su área específica, tamaño de poro, fases cristalinas presentes y desempeño en la reacción de oxidación de CO a CO_2 .

3.4. Hipótesis

Se puede lograr una mayor estabilidad respecto a un catalizador convencional (Au/TiO_2 , sintetizado con Degussa P-25), medida como pérdida de la actividad catalítica durante la oxidación de CO a CO_2 , en los catalizadores Au/Ti/TiO_2 , si el titanio (IV) se deposita sobre un soporte mecánica y térmicamente más estable que el convencional, antes de ser impregnados con nanopartículas de oro.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En la primera parte, se plantea el desarrollo experimental para la síntesis de los soportes, se presenta una explicación general del método empleado. En la segunda etapa, se describe el depósito de la fase activa en los soportes, al igual que la descripción de la técnica empleada. Finalmente se describen las técnicas de caracterización aplicadas.

4.1. Preparación de los soportes

La preparación de los soportes se realizó por la técnica sol-gel; este método permite obtener alta pureza y cambios en propiedades físicas como: distribución de tamaño y volumen de poro. Además, controla la homogeneidad del sólido y permite la preparación de muestras a temperaturas menores de 700°C. También hace posible introducir varios componentes en un solo paso y preparar muestras nanoestructuradas con diferente morfología (Haruta, 2004).

4.1.1. Descripción del método sol gel

Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido. Un gel es un sólido poroso continuo entrecruzado que contiene una fase líquida (Figura 4.1.1).

El método consiste básicamente de 4 etapas principales: la formación de un hidrogel, el envejecimiento, la eliminación del solvente y el tratamiento térmico. Para la formación del hidrogel, es necesaria una dispersión coloidal de los componentes dando paso a la hidrólisis, la cual permite la formación de un complejo que propicia la aparición de la red sólida en la condensación. La hidrólisis y la condensación son reacciones de desplazamiento nucleofílico, en las cuales la reactividad de los compuestos órgano-metálicos depende de la carga parcial del átomo metálico y de su número de coordinación. En la hidrólisis se lleva a cabo el rompimiento del enlace carbono-metal, dando lugar a los alcóxidos metálicos (R-O-M), los cuales durante la condensación formarán la solución sólida deseada. Durante la etapa de condensación se forman cadenas grandes con ramificaciones, donde se incorporan los diferentes metales que se desean en la solución sólida y posteriormente se presenta la formación del gel. La forma en la cual se llevan a cabo las reacciones de estas dos etapas se encuentra en la Tabla 4.1.1.

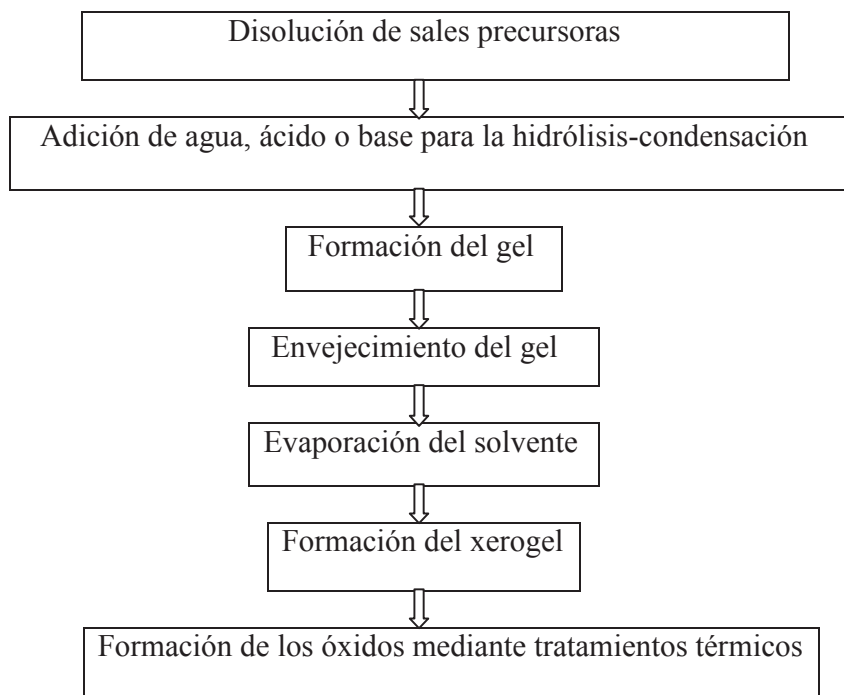


Figura 4.1.1. Diagrama general del método de síntesis

El envejecimiento o maduración es el tiempo entre la formación del gel y la remoción del solvente. En este proceso se unen redes y se puede estabilizar mecánicamente el gel. A lo largo del poro hay líquido remanente por lo que el gel no es estático y puede sufrir transformaciones estructurales, además de que los grupos funcionales que permanecen en la superficie pueden seguir condensándose después del punto de gelificación y modificar la estructura del gel originando un gel de menor volumen, de tal forma que el solvente es expulsado. A este fenómeno se le llama sinterización.

Tabla 4.1.1. Reacciones que intervienen en la formación del gel

Hidrólisis	Condensación
$-M_1-OR + H_2O \rightarrow -M_1-OH + R-OH$ $-M_2-OR + H_2O \rightarrow -M_2-OH + R-OH$ $-M_3-OR + H_2O \rightarrow -M_3-OH + R-OH$	$-M_1-OH + XO-M_2 \rightarrow -M_1-O-M_2 + X-OH$
Donde $-M-OR$ es el compuesto organometálico y $-M-OH$ el compuesto alcóxido	Donde X puede ser un grupo alquil o un hidrógeno

El secado es la evaporación del solvente en la red del gel; la presión capilar asociada con la interfase líquido-vapor dentro del poro puede ser muy grande para los poros pequeños. La diferencia en la presión se debe a los diferentes tamaños de poro y esta diferencia puede provocar un rompimiento en la estructura del gel. Por otro parte, el proceso de secado determina el tipo de gel que se obtendrá; si se realiza un secado por arriba de las condiciones críticas (secado supercrítico) se obtiene un aerogel, que es un sólido con mayor porosidad (98% del sólido es poro); pero si se utiliza un secado ordinario a temperaturas y presiones por debajo de las condiciones críticas, se obtiene un xerogel, el cual se caracteriza porque aproximadamente el 50% del material está constituido por poros.

Finalmente, la calcinación se realiza en presencia de un gas reactivo (aire, O₂ ó H₂) o inerte (N₂, Ar ó He) para formar los óxidos y quemar los residuos orgánicos de la muestra. La exposición de la muestra a altas temperaturas por un largo periodo de tiempo puede provocar la sinterización y, como consecuencia, una disminución del área superficial, por lo que es importante la elección adecuada de los gases a utilizar, las rampas de calentamiento y temperaturas finales de calentamiento.

Las características físicas del sólido obtenido, dependerán de los parámetros tales como la temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo empleado para cada etapa y los gases utilizados (García y col., 2011).

La principal desventaja del método son los cambios de algunos parámetros durante la síntesis, como son: el pH, la cantidad de solvente y la temperatura. El tamaño de la partícula formada depende de los parámetros anteriores, ya que estos modifican la velocidad en las reacciones de hidrólisis y condensación.

4.1.2 Síntesis de los soportes de óxidos mixtos Ti/TiO₂ por el método sol-gel empleando precursores orgánicos

Los reactivos utilizados se presentan en la Tabla 4.1.2.

Tabla 4.1.2. Compuestos empleados en la síntesis

Material	Fórmula química	Pureza	Marca	Área superficial	pH
Hombikat (material comercial)	TiO ₂	99.99%	Aldrich	65 m ² /g	3.0-5.0
Isopropóxido de titanio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	99.99%	Aldrich	-----	5.2
Acido tetracloroáurico	HAuCl ₄	99.99%	Aldrich	-----	3
Urea	CH ₄ N ₂ O	99.99%	Aldrich	-----	7.5-9.5
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	24%	Aldrich	-----	11.7

La metodología seguida se basó en lo reportado por Gabriela Pérez Osorio, en el 2004. El procedimiento consistió en suspender el soporte del material Hombikat (3.0 gramos) en 100 mL de agua desionizada, se agitó durante 2 horas a una temperatura constante de 90°C y se agregaron gota a gota durante 8 horas con agitación y temperatura constante 6 mL del precursor de titanio (isopropóxido de titanio), para luego iniciar las reacciones de hidrólisis. Transcurrida la hidrólisis, se mantuvo la temperatura a 90°C durante 10 horas. Se dejó reposar para dar paso a la formación del gel. Una vez formado el gel, se continuó con la agitación durante dos horas más (envejecimiento). Posteriormente, se evapora el solvente a una temperatura de 90°C, formándose el xerogel. Finalmente, se seca en una mufla por 24 horas a 100°C. El compuesto obtenido (Ti/TiO₂) fue molido en un mortero y colocado en un recipiente herméticamente cerrado. En la Figura 4.1.2 se presenta el diagrama de flujo del soporte.

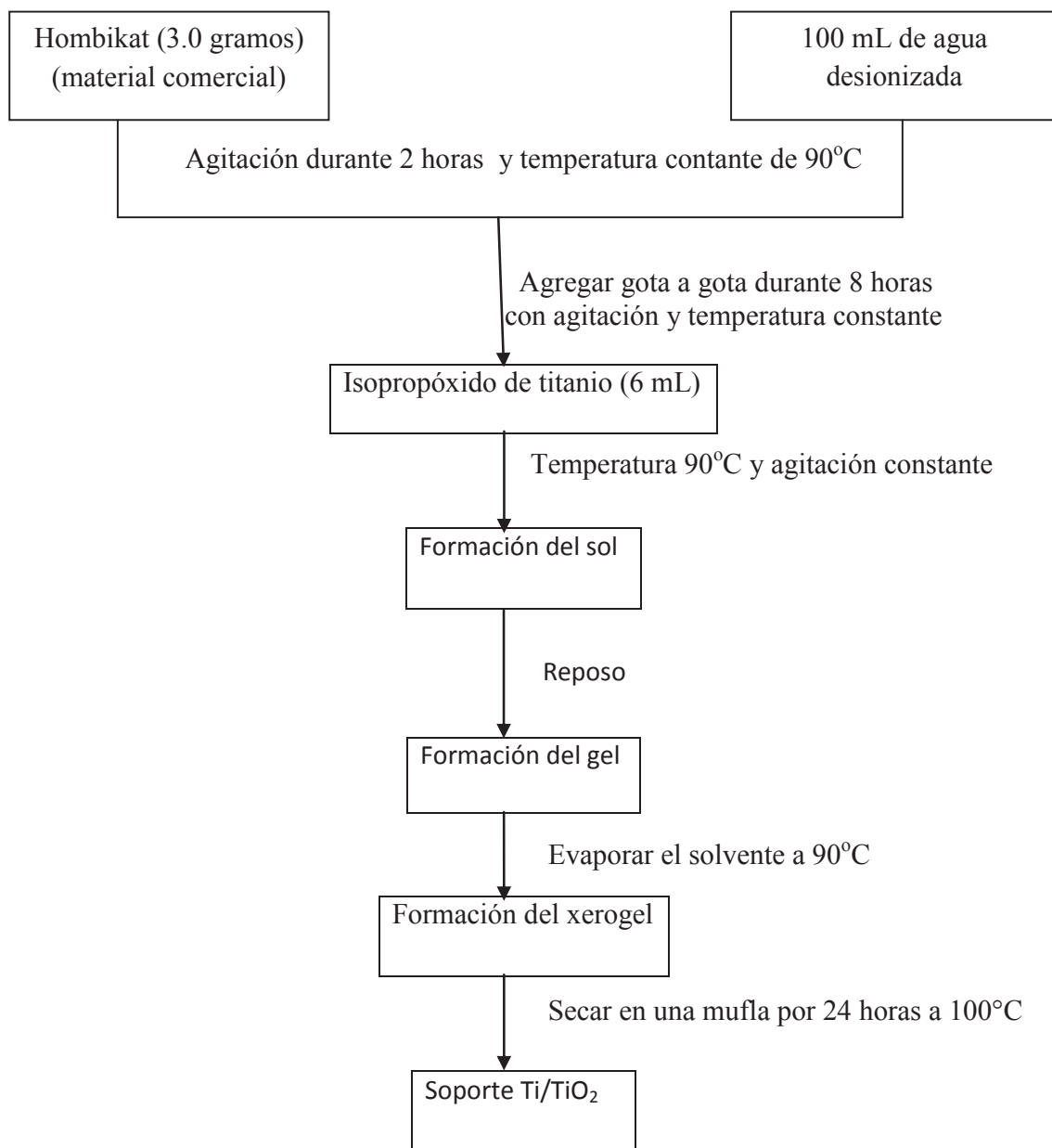


Figura 4.1.2. Diagrama de la síntesis del soporte

4.2 Preparación de los catalizadores de oro

Existen varias técnicas desarrolladas para realizar el depósito de Au en los soportes. La técnica que permite obtener un tamaño de partícula homogéneo y mayor cantidad depositada de oro en el soporte, es la de depósito-precipitación (DP). Haruta la implementó

utilizando NaOH como agente precipitante (DP-NaOH). Sin embargo, cuando se utiliza urea como el agente precipitante (*DPU*), permite la adición gradual y homogénea de iones a través de toda la solución provocando el incremento del pH y la precipitación de hidróxidos metálicos en solución (Zanella y col., 2002).

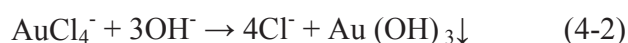
4.2.1 Preparación de los catalizadores por el método depósito-precipitación con urea (*DPU*)

Los catalizadores fueron preparados aplicando el método DP-Urea, ya que éste permite obtener tamaños de partículas del orden de nanómetros y una carga elevada de oro en el soporte (Zanella y col., 2002).

El procedimiento seguido para el desarrollo del método DP-Urea, consistió en colocar 1 gramo del soporte en una solución que contenía al precursor de oro (HAuCl_4 0.0016 M y urea 0.42 M). El pH inicial fue aproximadamente de 3, logrado con la adición de la solución de urea y oro. La dispersión formada se sometió a una agitación por 16 horas a temperatura constante de 80°C, con un incremento en el pH hasta el punto de neutralización (pH= 7). Durante este proceso se presentó la formación de grupos OH por la descomposición de la urea (Zanella y col., 2002):



De esta forma fue posible descomponer la sal precursora de oro por la reacción del grupo OH^- formado, debido a que la sal precursora de oro es ácida, resultando en la formación de un hidróxido de oro.



Estas dos reacciones se llevaron a cabo simultáneamente y por esta razón se observó un aumento del pH, ya que se presentó la neutralización del ácido presente con la sal precursora de oro. La formación de los hidróxidos de oro puede formar dos productos intermedios $\text{Au}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Au}(\text{OH})_2^+$.

Después del depósito, se realizó la separación de la dispersión precursora por decantación; se prosiguió con dos etapas de lavados de los sólidos, en la primera con hidróxido de amonio (NH_4OH) 25 M, y la segunda con agua des-ionizada. El procedimiento de lavado se repitió por varias veces para eliminar el contenido de los aniones de cloro residuales (Hugon y col., 2010). Posteriormente se realizó un secado a 100°C por 24 horas. El sólido

obtenido fue almacenado sin cuidados especiales. En la Figura 4.2.1 se muestra el diagrama con las condiciones en cada etapa de síntesis.

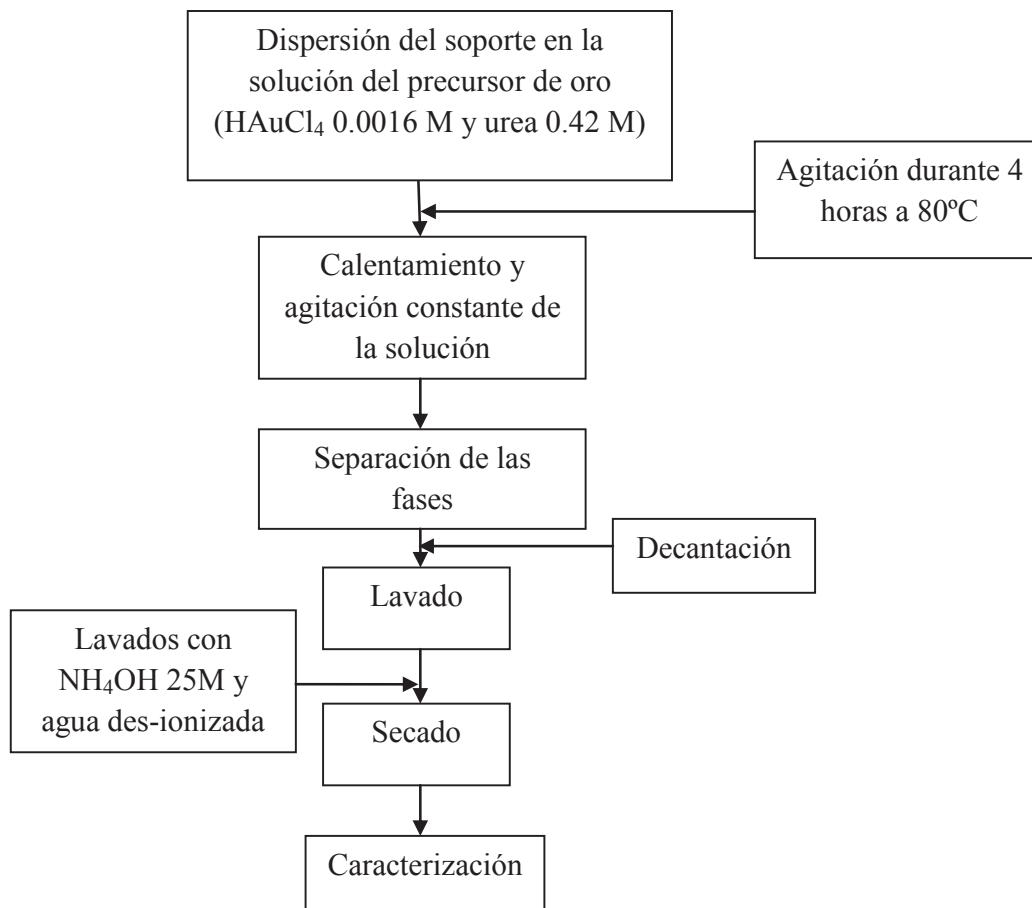


Figura 4.2.1. Esquema de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea

4.3. Técnicas de caracterización

La caracterización de los soportes es una etapa importante para comprender las propiedades de los materiales que finalmente se obtuvieron. Dentro de las características estudiadas se encuentran las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales. A continuación se describen los equipos y las técnicas de caracterización requeridas en esta etapa.

4.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Para conocer la superficie del sólido y tamaño de partícula (Skoog y col., 2001), se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5600 integrado con un analizador de

energía por dispersión de electrones Thermonoran, modelo SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros. La corriente utilizada fue de 25 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr.

4.3.2 Composición química elemental (*EDS*)

Existen varias técnicas para análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en una muestra a analizar; una de ellas es la técnica de energía por dispersión de electrones (*EDS*, por sus siglas en inglés), con la cual se pueden obtener bandas de energía representativas de los elementos que se encuentran en las muestras. El equipo que se utilizó para realizar este análisis fue un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5600 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones Thermonoran, modelo SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros. La corriente utilizada fue de 25 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr. Se pesaron aproximadamente 0.01 g de las muestras. Cada una de las muestras se adhirió a una cinta de grafito previamente colocada en un portamuestras (Skoog y col., 2001).

Se le realizó un total de ocho exámenes *EDS*.

4.3.3 Adsorción de N₂ (*BET*)

El área superficial de las muestras se determinó por medio de adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición (-196 °C). Esta técnica de caracterización se realizó usando un equipo modelo Micromeritics Gemini 2360, en el que las muestras fueron introducidas en un baño de N₂. Se aplicó la ecuación de *BET* (Brunauer-Emmett-Teller) (ecuación 4-3), en el intervalo de linealidad de la isoterma de adsorción, a presiones relativas P/P_o de 0.05 a 0.3, donde P es la presión de vapor y P_o la presión de saturación de N₂ (Brunauer y col.,

1938):

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (4-3)$$

Se pesaron aproximadamente 0.1 g de muestra y después se colocaron en los tubos dentro de los cuales se llevó a cabo el experimento. Previamente, las muestras fueron tratadas en flujo de argón a 300°C por 1 h. Esto fue realizado en un desgasificador FlowPrep 060, el

cual permite calentar e inyectar un flujo de gas inerte a la muestra. Lo anterior con la finalidad de remover impurezas adsorbidas sobre la superficie de las muestras.

4.3.3.1 Distribución de tamaño de poro. Método *BJH* (Barrett, Joyner y Halenda)

El método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que, en 1951 Barrett, Joyner y Halenda lo propusieron por primera vez (Barrett y col., 1951).

El método BJH hace uso de la ecuación de Kelvin para calcular la presión crítica a la cual un poro de cierto tamaño y geometría es invadido o desalojado por medio de condensado capilar. Por otra parte, la ecuación de Kelvin constituye la base de prácticamente todos los métodos clásicos desarrollados para calcular la función de distribución de tamaño de poro.

4.3.4. Estructura cristalina (*XRD*)

Con la difracción de rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés) se establecieron los diferentes planos cristalinos de las muestras y el tamaño de cristales presente en cada reflexión de los patrones de difracción. La caracterización se llevó a cabo en un difractor de Rayos X, Philips modelo X'Pert, en el cual el tubo de rayos X está fijo y, tanto el portamuestras como el detector, están en movimiento. Las condiciones de operación que se utilizaron fueron: una radiación Cu-K α con una longitud de onda 1.54 nm, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA; una velocidad de paso de 0.02 2 θ /min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 20 a 80°.

4.3.5. Estimación de tamaño de partícula (*TEM*)

La caracterización por esta técnica se realizó cuando el oro se depositó en los soportes nanoestructurados. Lo anterior se debe a que con la metodología (*TEM*, por sus siglas en inglés), se apreció la interacción física entre el soporte y la fase activa. Además se conoció el tamaño de las partículas de oro depositadas. Las imágenes de *TEM* fueron tomadas en un equipo Jeol 2010 a 200 KeV como voltaje de aceleración; la presión base de la cámara fue de 10⁻⁵ Pa. Las muestras fueron finamente molidas y dispersadas en alcohol isopropílico, posteriormente se depositaron en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbón.

La estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando como mínimo 200 partículas de Au.

4.3.6. Espectroscopía infrarroja

Para el análisis *FTIR* (por sus siglas en inglés), las muestras se mezclaron en una relación KBr: muestra de 99:1, empleando un mortero de ágata. La mezcla se prensó manualmente hasta formar pastillas traslúcidas de cada producto de síntesis, las cuales fueron colocadas en un espectrómetro BRUKER Tensor 27 para la obtención de los espectros infrarrojos y su posterior corrección de la línea base. Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes: 64 barridos consecutivos y una resolución espectral de 2 cm^{-1} .

4.3.7. Espectroscopía de dispersión Raman

Los espectros Raman de muestras sólidas se obtuvieron llenando con el sólido pulverizado un porta-muestras con una cavidad. La espectroscopía Raman se realizó en un espectrómetro dispersivo Thermo Nicolet ALMEGA equipado con un láser Nd: YAG con una longitud de onda de emisión de 1064 nm. El haz fue centrado en una muestra montada en un tubo capilar. La luz se dispersó a 90° , la muestra se centró en la ranura de entrada de un doble monocromador y el haz de luz fue detectado por un fotomultiplicador de fotones.

4.3.8 Estado de oxidación del oro (XPS)

La técnica de XPS (por sus siglas en inglés), permitió determinar los ambientes químicos en la superficie de los catalizadores; para este trabajo se analizaron solamente el oro y el titanio. Los análisis de XPS fueron obtenidos en un sistema modificado de ablación laser, Riber LDM-32, usando un programa de análisis Cameca Mac3. La presión base en la cámara de análisis fue de 1×10^{-10} torr, una fuente de rayos X usando la línea de emisión k_α de Al a 1486.6 eV, el ángulo de despegue del electrón fue 45° . Las muestras fueron montadas en láminas delgadas de aluminio y después fueron introducidas a la cámara de análisis. La posición de los picos del XPS fue corregida utilizando el pico 1s del C situado a 284.5 eV y la deconvolución del espectro experimental se realizó usando gaussianas (XPS International, 1999).

4.3.9. Funcionamiento del reactor para la oxidación de CO y descripción del método

Las pruebas de actividad catalítica permitieron medir la eficiencia de los catalizadores en la reacción de oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono; con esto fue posible obtener el gráfico de temperatura contra porcentaje de conversión a CO₂. El equipo utilizado para la determinación de la actividad catalítica consistió de un micro-reactor de lecho catalítico de cuarzo ($DI=0.9$ mm), a presión atmosférica de la Ciudad de México (585 mmHg), un horno con el cual se puede mantener el control de la temperatura y un termopar para la medición de la temperatura dentro del micro-reactor. El micro-reactor se encuentra conectado en línea a un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500, equipado con un metanizador que convierte catalíticamente el CO y CO₂ en metano y puede detectar bajos niveles de estos gases (5ppm). Se colocaron aproximadamente 40 mg de catalizador, sobre una cama de fibra de vidrio en el micro-reactor de lecho fijo; posteriormente, fue colocado dentro del horno y sometido a una corriente de hidrógeno a 300°C por 2 horas, con el fin de reducir el Au³⁺ del ion [AuCl₄]⁻ del catalizador (Au/Ti/TiO₂).

La prueba consistió en hacer pasar a través del micro-reactor un flujo de 20 mL/min de una mezcla de concentración certificada (Praxair) al 1% de CO y 1% de O₂ en balance de nitrógeno (v:v).

El porcentaje de conversión se determinó según la Ecuación 4-4:

$$\% \text{ Conv CO} = 100 * \left(1 - \frac{A_o}{A_T}\right) \quad (4-4)$$

donde:

$\% \text{ Conv CO}$ = porcentaje de conversión de CO a la temperatura de reacción T.

A_o = área cromatográfica del CO en ausencia de catalizador correspondiente a la concentración inicial.

A_T = Área cromatográfica del CO a la temperatura T en presencia de catalizador.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo presenta los resultados de la actividad catalítica y la caracterización del catalizador obtenido. El análisis cuidadoso y adecuado de los resultados permitirá establecer conclusiones sobre las condiciones adecuadas del soporte, el tamaño de partícula de oro y la estabilidad catalítica.

5.1. Actividad catalítica

La actividad catalítica es la medida de la oxidación porcentual de CO a CO₂. Después de medir la actividad catalítica de los materiales con diferentes cantidades de oro, se obtuvo una buena conversión y estabilidad para el material con 1.5% de Au, 80% de TiO₂ y 20% de Ti (IV). Se decidió realizarle un seguimiento más completo a este material y su respectiva caracterización estructural.

En la Figura 5.1 se observa que en el primer seguimiento se obtuvo una conversión de 50% de CO a CO₂ a 116°C y se alcanzó el 95% de conversión a los 260°C. A este catalizador, después de medirle su actividad catalítica, se le almacenó sin cuidados especiales y se dejó reposar por dos días. Después de los 2 días de reposo y sin darle un solo tratamiento adicional al catalizador, se le midió nuevamente la actividad catalítica para comprobar su estabilidad. Se encontró una conversión de 50% de CO a CO₂ a 112°C y el 96% a 250°C. Para esta fecha el catalizador ya mostraba una estabilidad de 2 días.

Se dejó reposar y se almacenó sin cuidados especiales. Después de 9 días se realizó una tercera corrida y se encontró un 50% de conversión de CO a CO₂ a los 101°C y el 96% a los 260°C. El catalizador ya presentaba una estabilidad de 9 días.

Se dejó reposar un mes sin realizarle prueba alguna con el fin de tener un dato más congruente de su estabilidad.

El cuarto seguimiento se realizó 40 días después del primero. Se obtuvo un 50% de conversión de CO a CO₂ a 102°C y el 96% a 253°C. La estabilidad de este catalizador era ya de 40 días.

Con el fin de seguir evaluando la estabilidad de este catalizador; se dejó reposar por varios días más y sin cuidados especiales. Se le realizó un quinto seguimiento 100 días después del primero. Se obtuvieron los siguientes resultados: el 50% de actividad catalítica a 106°C y el 96% de actividad a 269°C. La estabilidad que presentaba era muy buena comparada

con los de la literatura: Se reportan catalizadores muy inestables apenas pasadas unas cuantas horas de su síntesis y medición (Moreau y col., 2005; Venezia y col., 2006).

Se dejó reposar el catalizador 60 días más y sin cuidados especiales. Se le realizó un último seguimiento 160 días después del primero y se obtuvo que el catalizador convierte el 50% de CO a CO₂ a 91°C y el 96% a 237°C.

En la Figura 5.1 se muestra un resumen de la estabilidad catalítica que presentó el material Au/Ti/TiO₂ durante un período de 6 meses. También se presenta la curva típica de conversión de un material de referencia (Au/TiO₂), utilizando como soporte TiO₂ aeróxido P25. Este material es el más utilizado en catálisis, por su bajo costo y área superficial específica (Moreau y Bond, 2006). Se observa que los resultados obtenidos con el material de estudio (Hombikat), no son tan activos como el material de referencia. Sin embargo, se debe destacar que el estudio de conversión de CO a CO₂ se realizó inmediatamente después de la síntesis (5 minutos). Esto indica que la curva de la Figura 5.1, representa su actividad catalítica y no una curva de un catalizador desactivado.

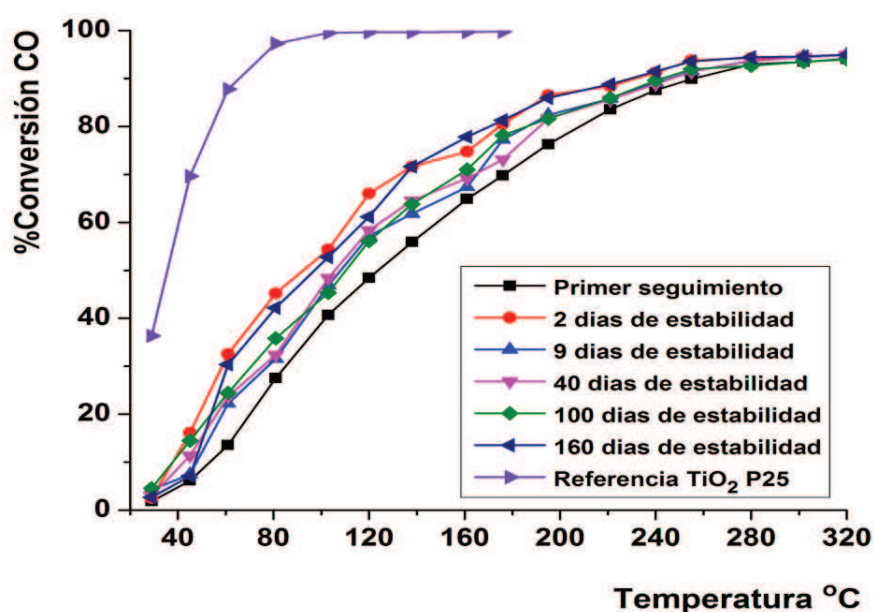


Figura 5.1. Conversión de CO a CO₂ en función de la temperatura

Los resultados en este proyecto hacen suponer la posibilidad de que este material pueda ser utilizado como un catalizador en los automóviles, ya que el catalizador que se utiliza

actualmente en los automóviles es activo a temperaturas superiores a los 180°C y a temperaturas inferiores no presenta conversión (Moreau y col., 2005; Venezia y col., 2006).

5.2. Composición química del catalizador

En la Figura 5.2 se presenta un ejemplo del espectro resultante tras someter al catalizador Au/Ti/TiO₂ al análisis de energía por dispersión de electrones (EDS). En él, se proporciona el análisis químico elemental en % masa de cada elemento involucrado por medio de las bandas de absorción de cada elemento presente. En la Tabla 5.2 se presentan los resultados para el catalizador sintetizado.

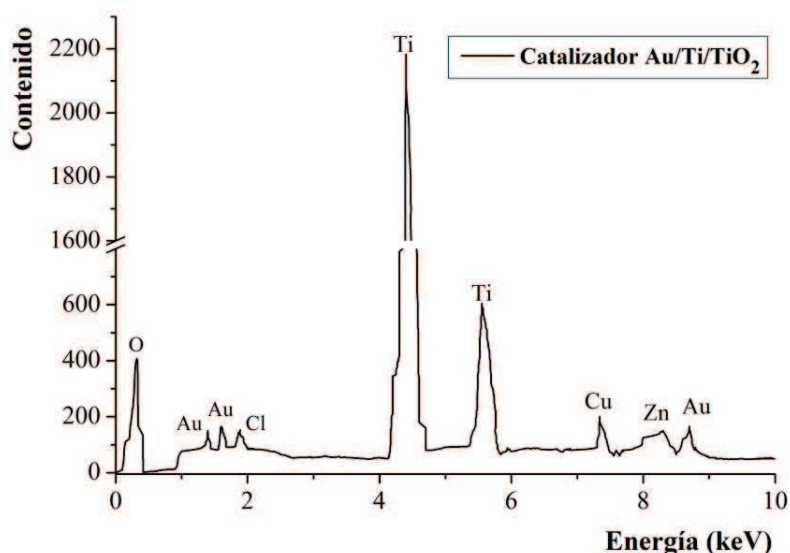


Figura 5.2. Espectro de energía por dispersión de electrones del catalizador Au/Ti/TiO₂.

Tabla 5.2. Análisis químico de energía por dispersión de electrones

Elemento	Fórmula del compuesto	Porcentaje experimental	Porcentaje teórico	Promedio de los ocho exámenes realizados	Desviación estándar
Ti-K	TiO ₂	97.92	98.5	97.785	2.2808
Au-L	Au	1.64	1.5	1.9137	2.3473
Cl-K	Cl	0.44	0	0.3337	0.1936
O-K	-----	-----	-----		-----
Total		100	100		-----

Se encontró que los soportes que contenían Ti en su estructura, presentaron concentraciones mayores teóricas que las obtenidas experimentalmente.

La cantidad de oro teóricamente fue de 1.5% y experimentalmente se obtuvo de 1.91%. Los resultados indicaron que en las muestras solamente se tienen los elementos deseados en los soportes.

Se tiene que hacer la aclaración de que la cantidad de cloro que aparece en el análisis se debe a que se utilizó como precursor de oro el ácido tetracloroáurico; este dato no es del todo aceptable, ya que el cloro envenena los sitios activos del catalizador, provocando una pérdida de la actividad catalítica (Hugon y col., 2010).

Se debe tener un cuenta que la principal desventaja de esta técnica es el área de análisis (menor de un micrómetro) y, por lo tanto los resultados no son del todo representativos.

5.3. Propiedades estructurales

El patrón de difracción obtenido del soporte presenta la aparición de dos fases cristalinas del dióxido de titanio. Se observa claramente los picos $2\Theta = 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 62.35, 70.12, 76.35$ que son atribuidos a la fase anatasa (Figura 5.3) (López y col., 2004b), picos de menor intensidad en $2\Theta = 27.45, 36.03, 41.23, 44.00, 54.52, 56.95$ y 64.01 son obtenidos para el TiO_2 en su forma cristalina rutilo (Figura 5.3.1), siendo entonces, anatasa la fase dominante; lo anterior fue concluido al compararse con las fichas que se presentan en líneas verticales en cada gráfico: 88-1175 y 84-1286 (JCPDS-ICDD 2003).

Los picos que fueron asignados al Au^0 se localizan en la posición $2\Theta = 38.18, 44.39, 64.57$, los cuales son asignados a los siguientes planos (111), (200) y (220) (López y col., 2004b), lo cual indica que las partículas de oro se encuentran muy dispersas sobre la superficie del soporte.

La fase anatasa presenta una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo $141/\text{amd}$ (141) con parámetros de red: $a 3.78520 - b 3.78520 - c 9.51390$. Para el caso del TiO_2 en su forma cristalina rutilo se tiene una estructura tetragonal primitiva $P42/\text{mnm}$ (136) con los siguientes parámetros de red: $a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920$.

Una vez obtenidos los patrones de difracción e identificados los planos cristalinos en cada reflexión, se realizó la estimación del tamaño de cristal para cada fase.

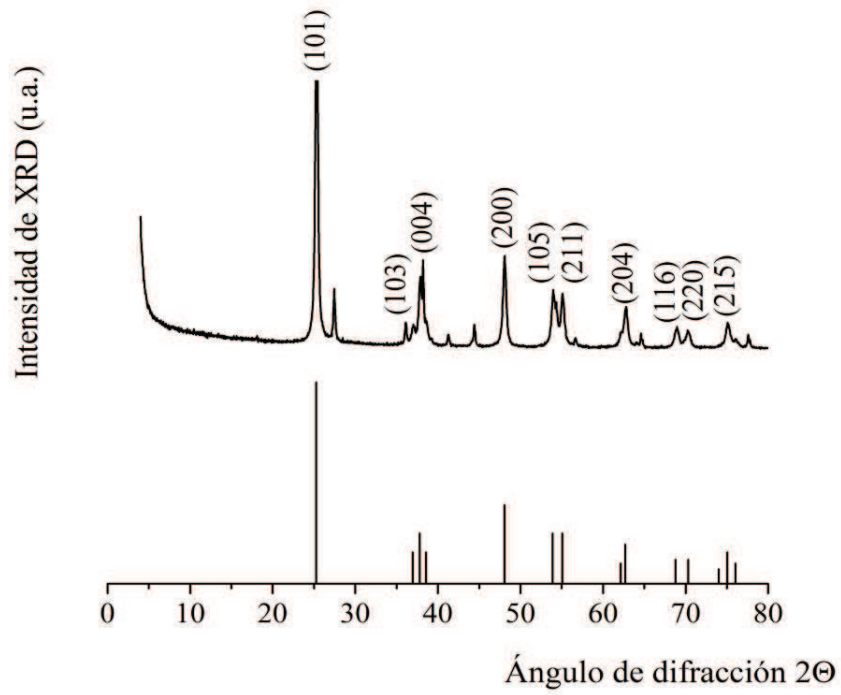


Figura 5.3. Patrón de difracción de la fase anatasa del catalizador Au/Ti/TiO₂

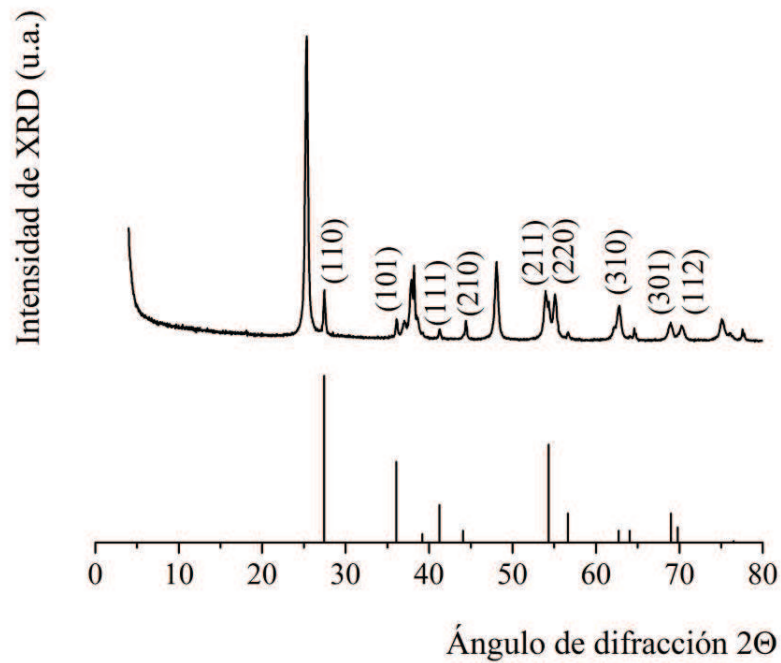


Figura 5.3.1. Patrón de difracción de la fase rutilo del catalizador Au/Ti/TiO₂

La ecuación propuesta por Scherrer, permitió determinar el tamaño de cristal en cada plano cristalino empleando factores del patrón de difracción de cada una de las muestras.

$$d_c = K\lambda / B \cos \Theta \quad (5-1)$$

donde: d_c = diámetro del cristal, nm.

λ = longitud de onda de la radiación, nm.

Θ = ángulo de difracción, radianes.

K = constante de Scherrer, radianes.

B = ancho del pico a la altura media, radianes.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores del tamaño de cristal de la muestra, estimado mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 5-1); los planos cristalinos estudiados fueron aquellos que presentaron las reflexiones con mayor intensidad.

Tabla 5.3. Tamaño de cristal del catalizador Au/Ti/TiO₂

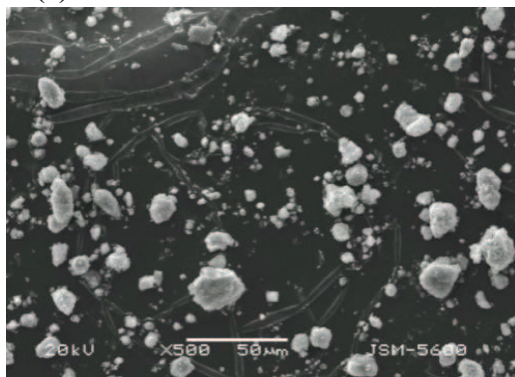
Posición 2Θ	Tamaño (nm)
25.6 - 25.1	15.8
38.5 - 37.8	12.4
48.9 - 48.1	50.7
55.2 - 54.4	55.4
64.2 - 63.5	21.3
70.1 - 69.2	10.1

El efecto de disminución del tamaño de cristal se puede presentar por varios factores: (i) el método de síntesis utilizado puede disminuir el tamaño de cristal de las muestras por efecto de las reacciones de hidrólisis-condensación; (ii) la formación de cristales de los diferentes óxidos puede inhibir el crecimiento de los planos cristalinos.

5.4 Microscopía electrónica de barrido

Para conocer el tipo de superficie del catalizador se le realizó microscopía electrónica de barrido (*SEM*). En la Figura 5.4(a) y 5.4(b) se observan imágenes del catalizador Au/Ti/TiO₂ sintetizado por el método sol-gel. Es un polvo granular muy fino y de tamaño no muy uniforme.

5.4(a)



5.4(b)

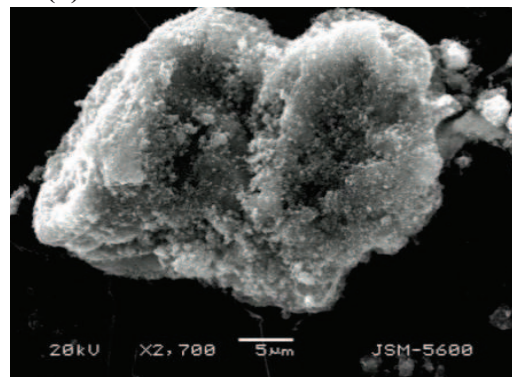
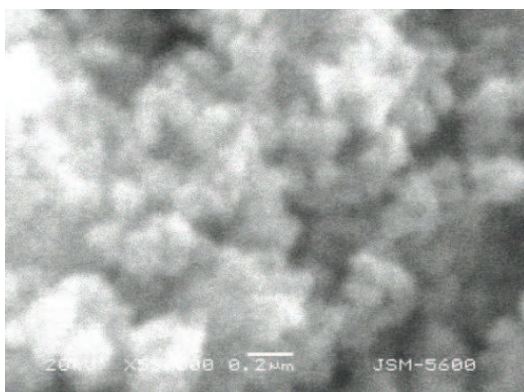


Figura 5.4(a), (b). Micrografías *SEM* del catalizador Au/Ti/TiO₂

En las micrografías Figura 5.4.1a),b),c) y d), se observa que el polvo fino presenta una agrupación definida y los granos son inferiores a 1 μm.

(a)



(b)

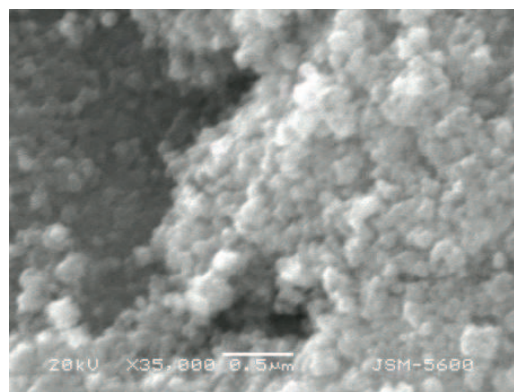
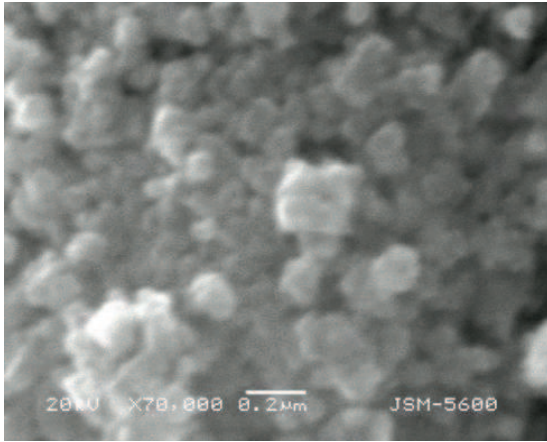


Figura 5.4.1(a), (b). Micrografías *SEM* del catalizador Au/Ti/TiO₂

(c)



(d)

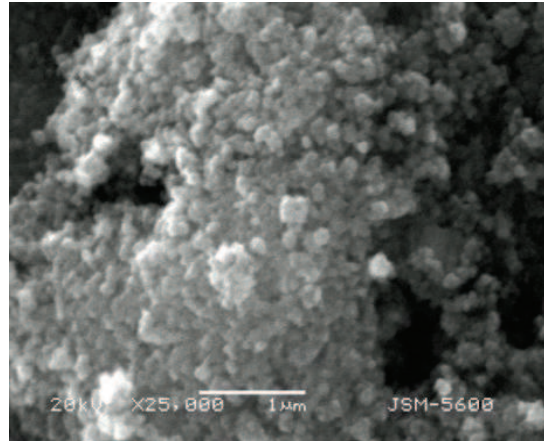


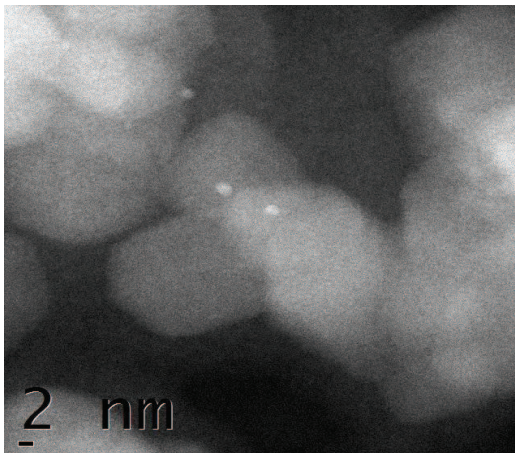
Figura 5.4.1(c), (d) Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO₂

5.5. Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización por *TEM* se realizó cuando el oro se depositó en el soporte Ti/TiO₂, esto con el fin de observar la interacción física de la fase activa con el soporte, Figura 5.5(a), (b). Además se conoció el tamaño de las partículas de oro depositadas.

La estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando como mínimo 200 partículas de Au como las que se pueden observar en la Figura 5.5(a), (b).

5.5(a)



5.5(b)

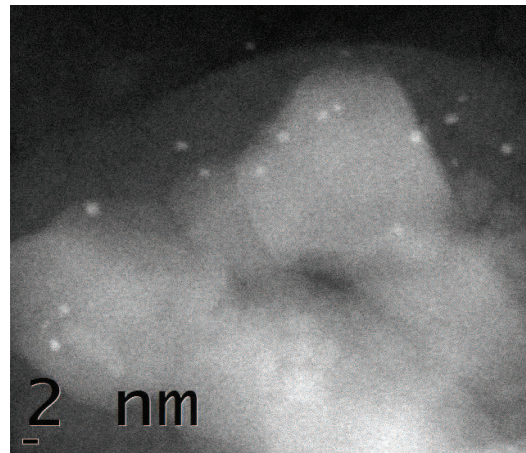


Figura 5.5(a), (b). Identificación de las partículas de Au en el catalizador Au/Ti/TiO₂ utilizando TEM

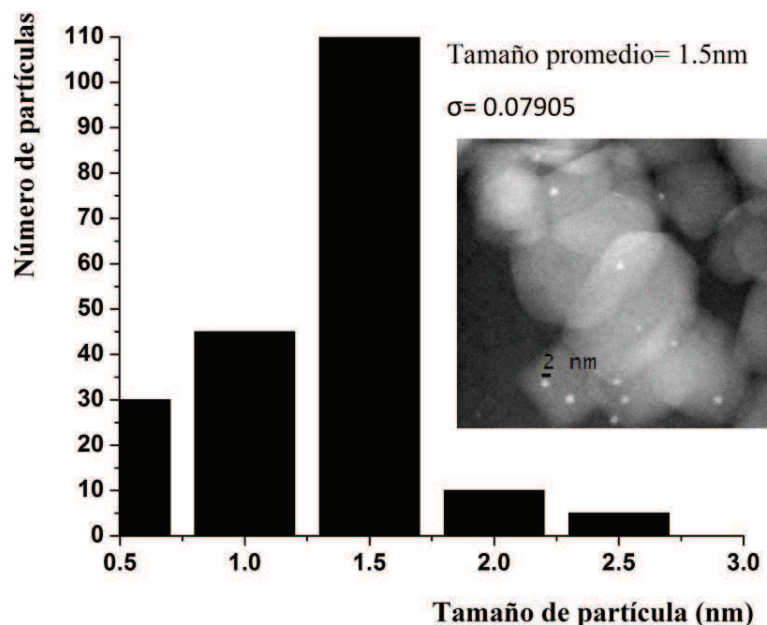


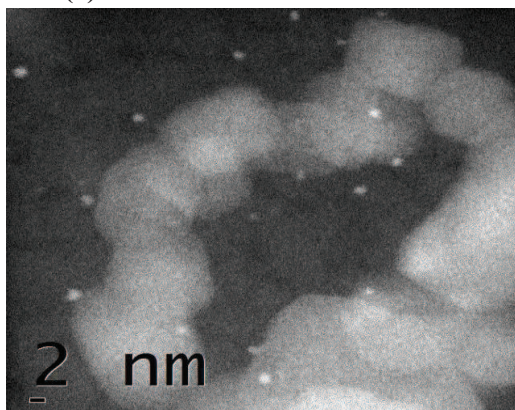
Figura 5.5.1. Histograma de distribución de tamaño de partícula de oro para el catalizador Au/Ti/TiO₂

Después de analizar las nanopartículas de oro, se observa en la Figura 5.5.2(a), (b) que las partículas de oro presentan una morfología esférica.

El diámetro de las partículas se encuentra entre 1.5 y 1.9 nm (para estimar el tamaño de partícula se realizó un conteo de 200 partículas) (Figura 5.5.1).

La distribución de la fase activa es homogénea y conservando cierta distancia entre partícula y partícula. No se observan grumos ni apelmazamientos entre las nanopartículas de oro.

5.5.2(a)



5.5.2(b)

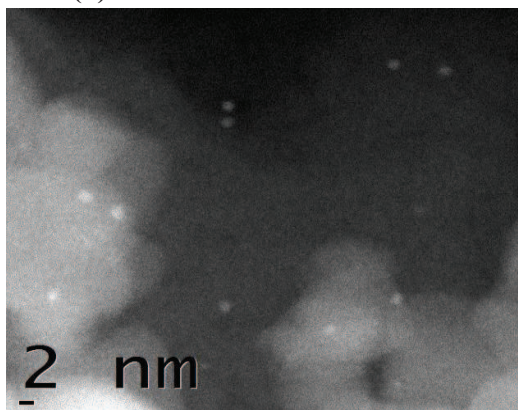
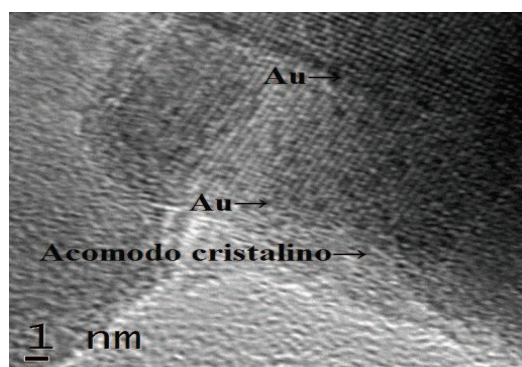


Figura 5.5.2(a), (b). Forma y tamaño de las nanopartículas de oro en el catalizador Au/Ti/TiO₂

5.6. Propiedades superficiales

En las micrografías, Figura 5.6(a)(b), se observa que la superficie del catalizador Au/Ti/TiO₂, presenta una serie acomodos cristalinos (bordes, terrazas y esquinas). Estos defectos son de suma importancia, ya que en este estudio los átomos implicados en ellos son más reactivos, debido a que su esfera de coordinación esta insaturada.

5.6(a)



5.6(b)

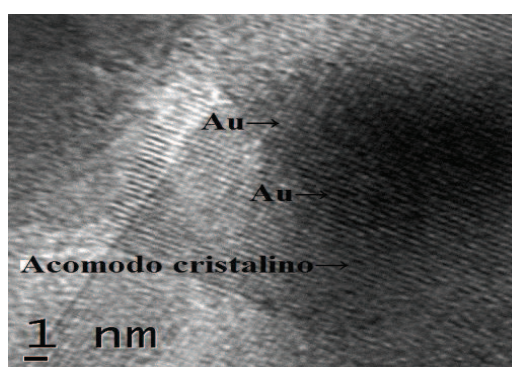


Figura 5.6a)b). Acomodo cristalino en la superficie del catalizador Au/Ti/TiO₂

5.7. Estudio de área superficial y tamaño de poro del soporte

El valor de área superficial fue calculado aplicando la ecuación de *BET* en su forma lineal (ecuación 5-2). El área superficial representa un factor importante en la aplicación y desempeño de estos catalizadores, dado que el área superficial alta es un requerimiento en este tipo de materiales, debido a que la capacidad de almacenamiento de oxígeno depende fuertemente de las propiedades de textura del material (Fornasiero y col., 1996). Sin embargo, algunos autores indican que la capacidad de almacenamiento de oxígeno de estos materiales depende de la fase formada más que de su área superficial (Adachi y Masui 2002; Kaspar y Fornasiero 2002). Otro beneficio de los soportes con área superficial alta (>1000 m²/g), es que promueven la formación de partículas metálicas estables altamente dispersadas, lo que influye de manera positiva en su actividad. Un área menor del soporte (50 m²/g) y una gran cantidad de material activo (>3%), permiten que las partículas estén muy cercanas unas con respecto a otras y de esta manera al ser sometidas a tratamientos elevados de temperatura (>500°C) colisionen entre sí aumentando su tamaño (5-10nm) y por lo tanto disminuyendo su actividad catalítica.

Se observa que el catalizador posee un área superficial de $211 \text{ m}^2/\text{g}$. Para fines de catálisis utilizando TiO_2 como soporte, es muy elevada, ya que tiende a ser menos activa (Moreau y Bond, 2007). Se piensa que esta área se debe básicamente a las características del soporte obtenidas por las variaciones en su composición y por el método de preparación.

La Figura 5.7 presenta la isoterma de adsorción de N_2 a -197°C del catalizador. Esta corresponde a una isoterma tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Figura A.5). Éstas describen a materiales mesoporosos de acuerdo con el diámetro de poro (d) evaluado ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) y se caracterizan por la presencia de un ciclo de histéresis, que se asocia con el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos. El tipo de histéresis de la desorción de este catalizador, corresponde al tipo A, donde la forma de los poros es cilíndrica y abierta en los extremos.

Un modelo simplificado establece que este ciclo de histéresis se debe a una diferencia en el mecanismo de los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos como “cuello de botella” (Figura A.5.2).

En general, las estructuras porosas son consideradas como un ensamble de dos tipos de elementos alternados: sitios (cavidades o antros) y enlaces o canales (capilares o ventanas), en donde cada uno posee su propia distribución de tamaños. Cada estructura porosa sufre condensación capilar de acuerdo con diferentes mecanismos, lo que dificulta la asignación de un sólido poroso real dependiendo de su distribución de tamaños de poro (Mayagoitia y col., 1988).

La parte inicial (casi lineal en el intervalo de presión relativa $0.05 < P/P_0 < 0.1$) de las isotermas se atribuye a la adsorción en multicapas. Posteriormente, a $P/P_0 = 0.4$ inicia la adsorción en mesoporos. Estas diferencias en el comportamiento de adsorción, se deben a las modificaciones estructurales en el soporte (Ti/TiO_2) por la presencia de los iones de diferente tamaño de Au^{3+} , introducidos durante la síntesis.

La desorción produce un ciclo de histéresis como resultado de la evaporación capilar en los mesoporos, el cual se cierra en $P/P_0 = 0.4$ donde inició la adsorción en los mesoporos.

La forma lineal de la ecuación de Brunauer y col. (1938), como ya se mencionó en el capítulo anterior; es:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (5-2)$$

donde:

P: presión de vapor, torr

P_o: presión de saturación de N₂

V_m: volumen ocupado por la monocapa, L

C: constante de velocidad de adsorción relacionada exponencialmente con la energía de adsorción, u.a.

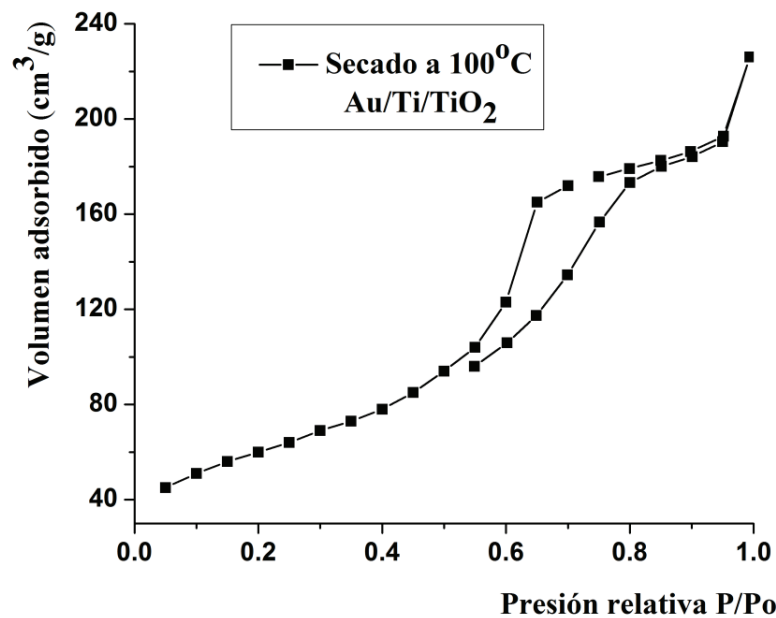


Figura 5.7. Isoterma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador

La distribución de tamaños de poro fue evaluada por el método Barret-Joyner-Halenda *BJH* (Barret y col., 1951).

El catalizador presenta una distribución de tamaños de poro unimodal entre 4.5 y 6.5nm, en donde predominan los poros con tamaño cercano a 5.8nm (Figura 5.7.1). El diámetro de poro es de suma importancia en este estudio, ya que dentro de estos se colocaron partículas de oro (1.5nm) durante al técnica *DPU*. Esto permitió tener partículas de oro más dispersas entre ellas y así evitar que interaccionen por la cercanía. De esta manera se evita que las

partículas colisionen entre sí, evitando un aumento en el tamaño de partícula de oro y con esto una disminución en la actividad catalítica.

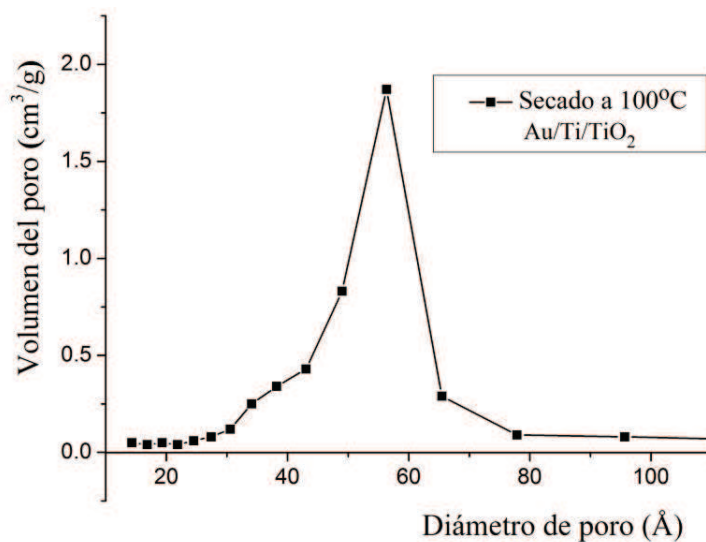


Figura 5.7.1. Distribución del tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el modelo *BJH* (Barret y col., 1951)

5.8. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 5.8(a), (b) se muestran los espectros de IR de muestras tomadas al TiO₂ comercial y al soporte de Ti/TiO₂. Se tiene, para tiempos cortos, Figura 5.8(a), una banda alrededor de los 630cm⁻¹, que corresponde a la vibración del enlace Ti-O y una banda en 650 cm⁻¹ que se puede asociar a un modo vibracional del enlace Ti-O. Esto indica que el soporte de TiO₂ comercial (Hombikat) solamente presenta este tipo de enlaces. También se puede observar la banda en 2350 cm⁻¹, que identifica al TiO₂ en su fase anatasa.

En la Figura 5.8(b) se observa, para tiempos cortos del espectro, una banda alrededor de 500 cm⁻¹, que corresponde a la vibración del enlace Ti-O-Ti, producto de la reacción de condensación de los grupos Ti-OH y que lleva a cabo la conformación de las nanopartículas de hidróxido de titanio; el valor del área integrada de esta banda es bajo; lo que indica que la presencia de estos enlaces en el soporte no es tan alta. La banda de 630 cm⁻¹, se puede asociar a un modo vibracional del enlace Ti-O. Estos son enlaces que originalmente presentaba el soporte antes de llevar a cabo la hidrólisis. La banda de 700 cm⁻¹ se puede asociar al grupo

funcional Ti-OH producto de reacciones de hidrólisis durante la síntesis sol-gel del soporte. Igualmente se puede observar la banda en 2350 cm^{-1} , que identifica al TiO_2 en su fase anatasa. Por otro lado, en el soporte sintetizado, Figura 5.8(b), se observan bandas en 3662 y 3662 cm^{-1} , que han sido asignadas a estiramientos vibracionales de grupos OH, mientras que la señal localizada a 1630 cm^{-1} es asignada a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida.

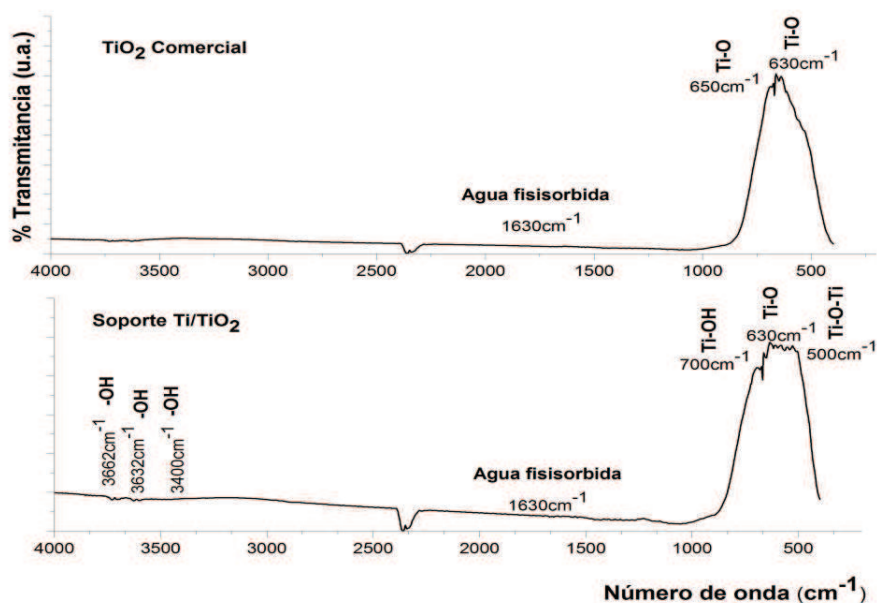


Figura 5.8(a), (b). Espectros de infrarrojo obtenidos con el óxido de titanio comercial (TiO_2 -Hombikat) y el soporte sintetizado por sol-gel

5.9 Espectroscopía de dispersión Raman

Los espectros de Raman se presentan en la Figura 5.9, para la región de $300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, en las muestras TiO_2 , Ti/TiO_2 , Au/Ti/TiO_2 sin usar y Au/Ti/TiO_2 usado, preparados por el método sol-gel. Los espectros mostraron solamente picos asignados a la fase anatasa y un hombro de rutilo en el soporte comercial de TiO_2 en los 464 cm^{-1} . Por otro lado, se puede observar un ligero desplazamiento de los picos que va de $3\text{-}7\text{ cm}^{-1}$, debido probablemente a que los enlaces -Ti-O-Ti- de la red del TiO_2 correspondientes a la fase anatasa, son perturbados por un exceso de titanio y la presencia de nanopartículas de Au, lo que sugiere algunas sustituciones de los Ti^{4+} por Au^{3+} que forman enlaces -Ti-O-Au- y -Ti-O-Ti-Au en la estructura del óxido. Esto comprueba las señales observadas en espectroscopía infrarroja.

El soporte comercial de TiO_2 inicialmente presenta un porcentaje mayor de fase anatasa y en menor proporción de rutilo. A medida que se desarrolla la síntesis a bajas temperaturas ese porcentaje de rutilo es llevado a su fase cristalina anatasa y esto provoca desplazamiento en los picos obtenidos inicialmente comparados con los obtenidos a lo largo de la síntesis, así como la adición de un exceso de titanio y la incorporación de nanopartículas de Au. Estos mismos desplazamientos confirman las señales obtenidas en espectroscopía infrarroja.

Las bandas observadas en el espectro Raman son asignadas a la fase anatasa y rutilo de acuerdo con la literatura (Balachandra, 1982; Chang y Huang, 1998; Cortes y col., 2007). Los espectros que se observan a baja frecuencia fueron asignados como modo Eg de la fase anatasa. Estos incrementan su intensidad a medida que se desarrolla la síntesis y con el aumento de temperatura, indicando un incremento en el ordenamiento de largo alcance, lo que significa que el número de Ti-O también se incrementa. Esto indica que la fase anatasa está todavía formándose durante la síntesis sol-gel y a lo largo del tratamiento térmico al que es sometido el catalizador durante cada prueba de catálisis. Esto es consistente con la coalescencia de los granos y con la reducción del área superficial específica.

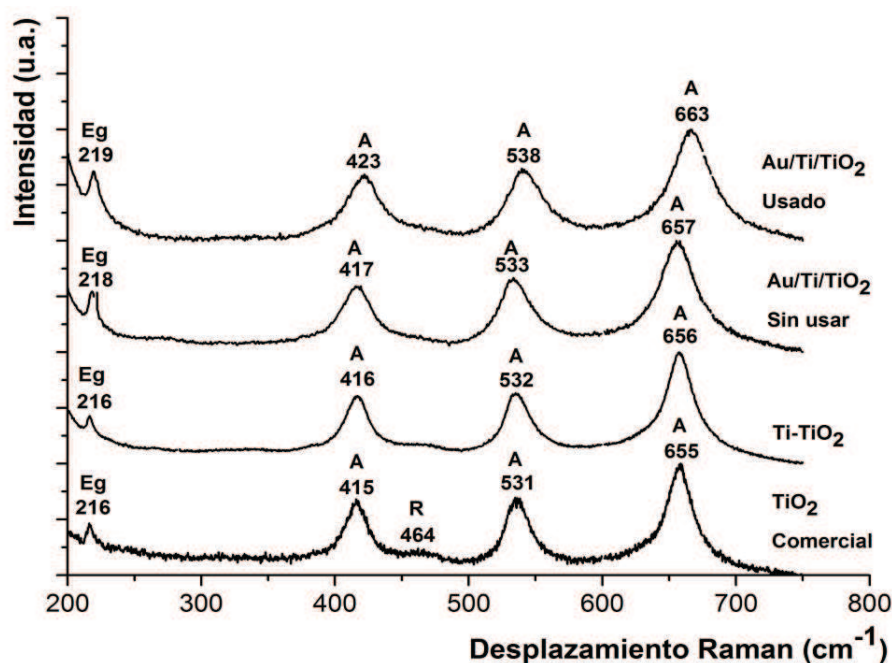


Figura 5.9. Espectros de Raman para soportes (a) TiO_2 , (b) Ti/TiO_2 , (c) Au/Ti/TiO_2 sin usar, (d) Au/Ti/TiO_2 usado

5.10. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones, XPS, fue usada para obtener la composición y ambiente químico de nanopartículas de Au y nanopartículas de Au/soportadas en la superficie del catalizador, el cual fue estimado por deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Au 4*f*. Con la finalidad de tener una referencia más precisa de los niveles de energía presentes, se tomó el estudio XPS realizado a partículas de oro metálico y en disolución, utilizadas en la síntesis del catalizador. En la Figura 5.10(a) se observa que la energía de enlace para el nivel Au 4*f* del Au metálico se ubica entre 84.00 y 87.67 eV. En la Figura 5.10(b) se observa, que al tener Au en disolución se generan diferentes energías de enlace para el nivel Au 4*f*, teniendo energías de 84.00 y 84.67 eV, correspondientes al Au metálico, de 84.66 y 88.53 eV para el Au-O, de 86.56 y 90.30 eV para el HAuCl₄ y energías de 85.71 y 89.46 eV para el AuCl. Estos valores sirvieron como referencia para identificar energías de enlace de especies de Au presentes en los catalizadores (Tabla 5.10).

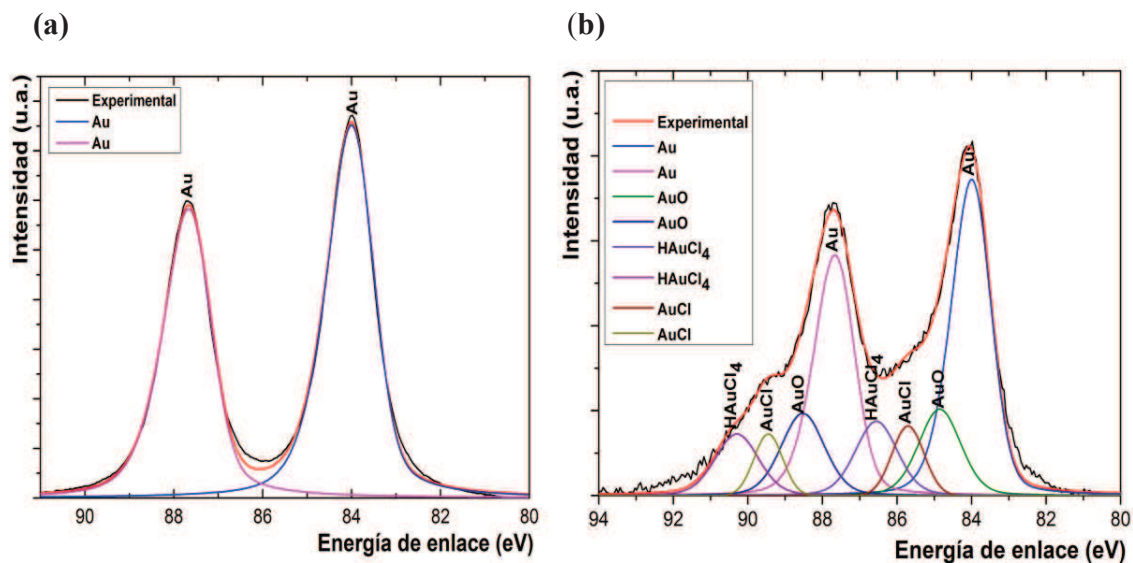


Figura 5.10. Perfiles de XPS para catalizadores. (a) Au metálico y (b) Au en disolución

Tabla 5.10. Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de diferentes especies de Au presentes en la solución de oro

Estado	Energía de enlace (eV)	Porcentaje
Au	84.00	32.3%
Au	87.67	24.9%
Au-O	84.66	9.3%
Au-O	88.53	9.1%
HAuCl ₄	86.56	8.0%
HAuCl ₄	90.30	6.9%
AuCl	85.71	5.2%
AuCl	89.46	4.1%

Después de realizar las deconvoluciones del catalizador sin usar y usado, se compararon con el de Au⁰ y en disolución. El análisis de XPS de los dos sistemas (Au/Ti/TiO₂ sin usar y Au/Ti/TiO₂ usado) estudiados, mostró un esquema de dos señales intensas de Au⁰ en 84.00 y 84.67 eV, en proporciones que están comprendidos entre 34.22 y 26.22%, con ligeros desplazamientos en la energía de enlace; dos bandas menos intensas, para los sistemas Au 4f de Au³⁺, como se señala en cada Figura 5.10.1(a) y (b).

La energía de enlace para el nivel Au 4f está entre 83.8-84.0 eV para Au⁰ y 85,7 eV para Au³⁺, lo que muestra que en el catalizador Au/Ti/TiO₂, el Au está presente tanto como oro en estado reducido y, en menor proporción, en estado oxidado.

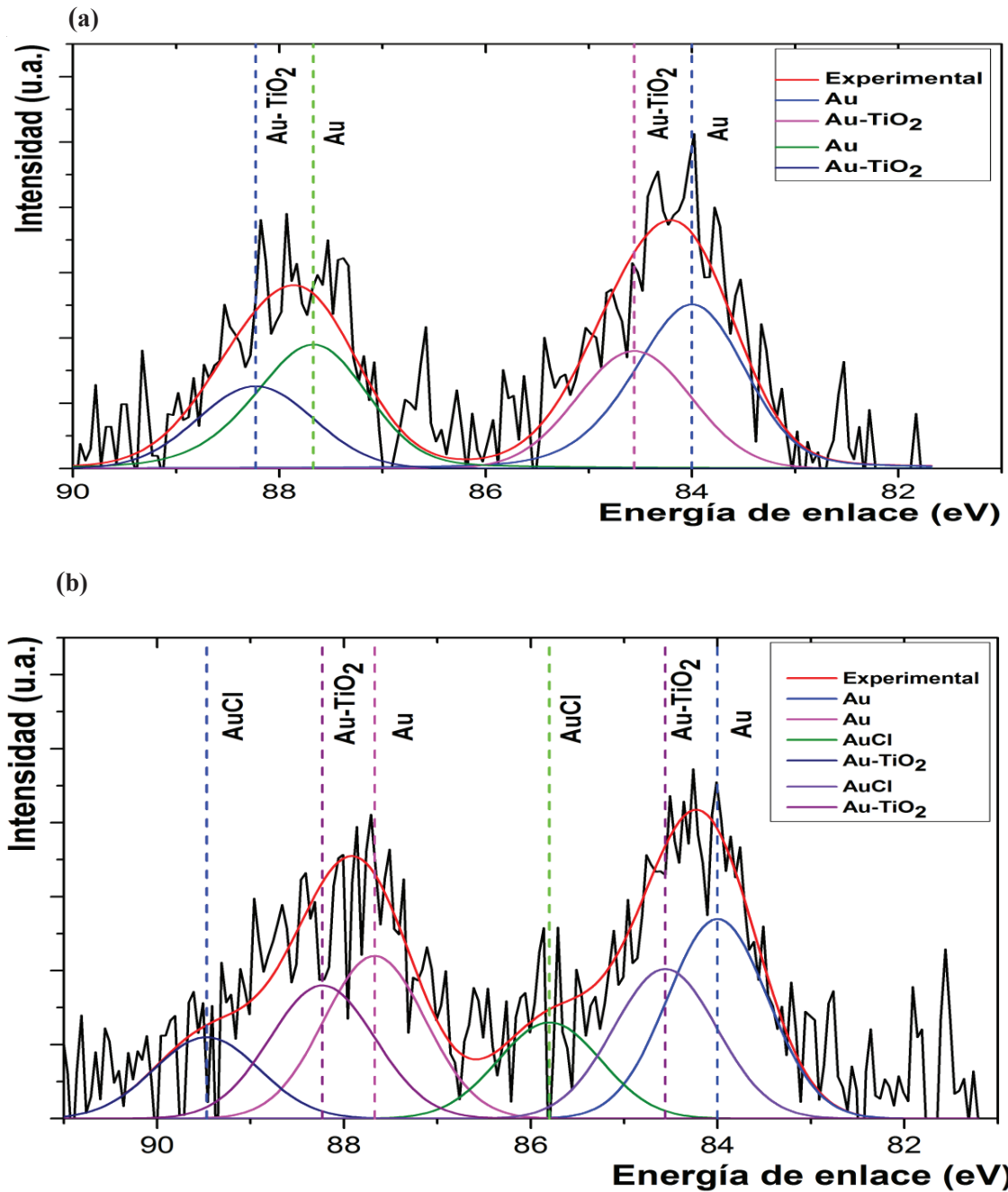


Figura 5.10.1. Perfiles de XPS. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Au 4f del catalizador Au/Ti/TiO₂ (a) sin usar y (b) usado

Después de comprobar la presencia de Au⁰ y Au³⁺, se analizó el XPS del catalizador sin usar. Se observa que el estado de oxidación que más predomina es el de Au⁰ que es el de interés para este proyecto. Mayor porcentaje del metal en estado reducido favorece las condiciones de reacción, ya que el Au⁰ actúa como fuerte oxidante en la reacción de

estudio. Aunque en este catalizador se encuentra una cantidad considerable de Au^{3+} no afecta las condiciones de reacción. Se comparó este catalizador, con el XPS del catalizador ya usado. Se encontró que el porcentaje de Au^0 no disminuye significativamente por lo que se determinó que éste se conserva a lo largo del proceso. En este gráfico, Figura 5.10.1(b), así como en el análisis de energía por dispersión de electrones (EDS), se observa la presencia de AuCl que, aunque envenena la reacción de oxidación en este caso no tiene efecto negativo alguno sobre el desempeño del catalizador.

Tabla 5.10.1. Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de diferentes especies de Au presentes en los catalizadores usados y sin usar

Catalizador Au/Ti/TiO ₂ Sin usar	Energía enlace (eV)	Porcentaje	Catalizador Au/Ti/TiO ₂ Usado	Energía enlace (eV)	Porcentaje
Au	84.00	34.2%	Au	84.00	23.7%
Au	87.67	26.2%	Au	87.67	19.6%
AuTiO ₂	84.56	23.1%	AuTiO ₂	84.56	18.3%
AuTiO ₂	88.23	16.5%	AuTiO ₂	88.23	16.5%
-----	-----	-----	AuCl	85.80	11.8%
-----	-----	-----	AuCl	89.47	10.2%

El método de preparación mediante el uso de urea como agente precipitante favorece la presencia del Au en estado reducido en el soporte. La presencia de oro oxidado se debe probablemente al hecho de que los espectros de XPS fueron obtenidos sin tratamiento térmico previo y, por lo tanto, se espera la formación de Au_2O_3 que preferentemente ocurre en la superficie de las nanopartículas de oro cuando éstas son expuestas al ambiente.

Para conocer el efecto que tiene el exceso de titanio en el catalizador, se tomó el estudio XPS realizado al soporte de TiO_2 comercial (Hombikat) modificado con titanio, para después comparar los desplazamientos de los niveles de energía de los catalizadores usados y sin usar. En la Figura 5.10.2, se observa que la energía de enlace para el titanio comercial con exceso de Ti en el nivel 2p se ubican entre 458.69 y 464.36 eV para el TiO_2 -Ti y

energías de 456.64 y 461.50 eV para el TiO_{2x} . Es decir, se tiene mayor porcentaje de TiO_2 -Ti presente en el catalizador. Tal y como se observó en la espectroscopía de dispersión Raman. El exceso de titanio se encuentra unido al TiO_2 formando una red bien definida y estable de enlaces -Ti-O-Ti-.

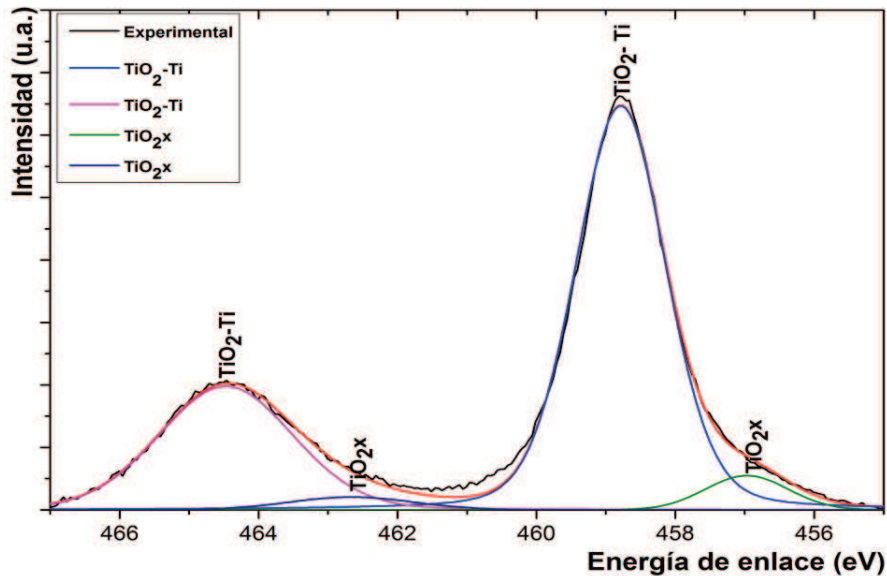


Figura 5.10.2. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Ti 2p del TiO_2 comercial (Hombikat)

Al comparar estos resultados con los del catalizador sin usar y usado, Figura 5.10.3(a) b), se aprecia que los niveles de energía del TiO_2 con exceso de Ti, sufren un ligero desplazamiento y disminución de la intensidad en sus niveles de energía de enlace formando nuevas especies en el catalizador. Se observa que los enlaces entre Ti-O tienen una alteración debido a la presencia e intercambio partículas de Ti^{3+} por partículas de Au^{3+} , ya que estos enlaces son perturbados por un exceso de titanio y la presencia de nanopartículas de Au, lo que sugiere algunas sustituciones de los Ti^{4+} por Au^{3+} que forman enlaces -Ti-O-Au- y -Ti-O-Ti-Au en la estructura del óxido. Estos resultados confirman los desplazamientos obtenidos en la espectroscopía de dispersión Raman. Las energías de enlace, así como los porcentajes de Au y Ti, se muestran en la Tabla 5.10.2 y Figura 5.10.3(a), (b), para los catalizadores de Au/Ti/ TiO_2 sin usar y Au/Ti/ TiO_2 usado.

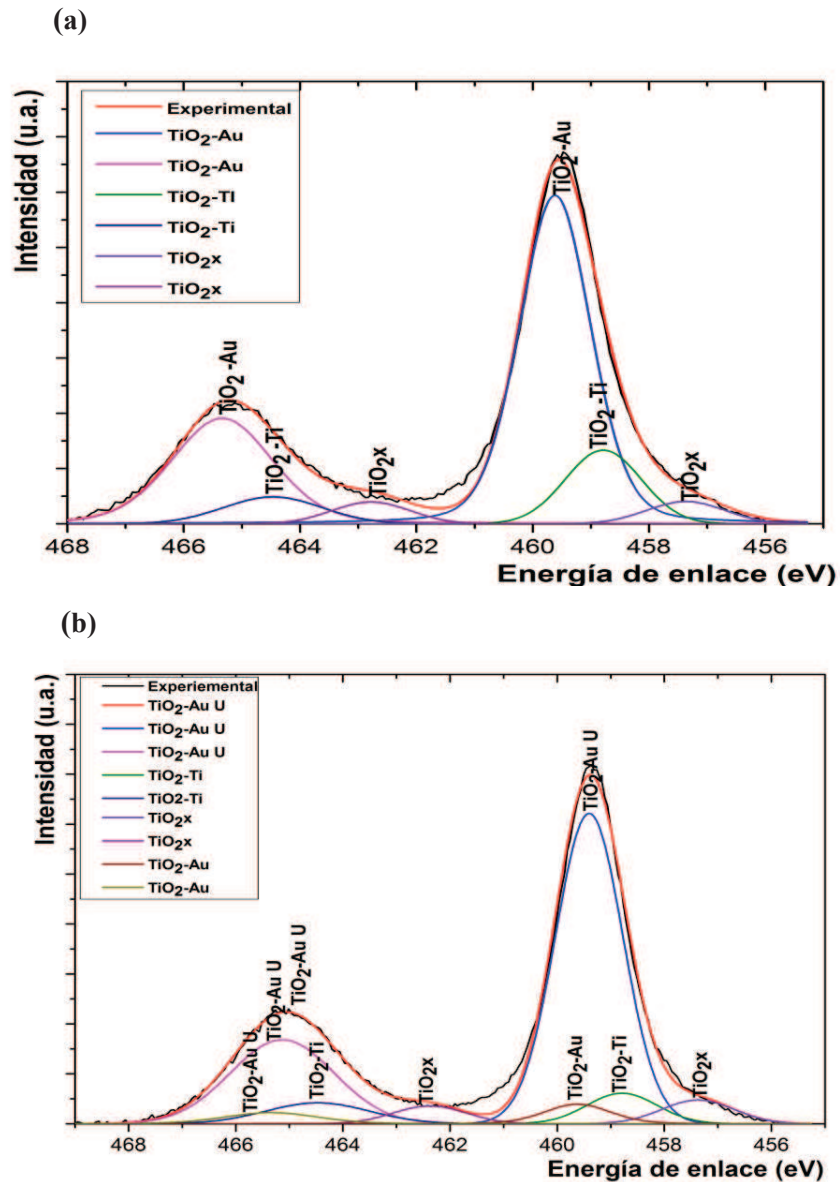


Figura 5.10.3. Perfiles de XPS. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Ti 2p del catalizador Au/Ti/TiO₂ (a) sin usar y (b) usado

Se observa en la Figura 5.10.3(a) que la fase activa en el catalizador sin usar se encuentra anclada al TiO₂ en gran proporción (TiO₂-Au). Una vez probado el catalizador, el TiO₂-Au se convierte en TiO₂-Au-Usado disminuyendo el porcentaje de TiO₂-Au disponible. A lo largo de la reacción de oxidación la fase activa se conserva y con ello queda casi el mismo porcentaje disponible de Au metálico, conservando los porcentajes de TiO₂-Au disponible para iniciar nuevamente el ciclo de reacción de oxidación, Figura 5.10.3(b).

Tabla 5.10.2. Energías de enlace para Titanio 2p y relaciones atómicas de Au y Ti, presentes en los catalizadores usados y sin usar

Catalizador Au/Ti/TiO ₂ Sin usar	Energía enlace (eV)	Porcentaje	Catalizador Au/Ti/TiO ₂ Usado	Energía enlace (eV)	Porcentaje
TiO ₂ -Au	459.62	52.4%	TiO ₂ -Au U	459.40	52.9%
TiO ₂ -Au	465.34	23.8%	TiO ₂ -Au U	465.13	22.0%
TiO ₂ -Ti	458.79	11.4%	TiO ₂ -Ti	458.79	5.4%
TiO ₂ -Ti	464.47	5.4%	TiO ₂ -Ti	464.47	5.5%
TiO _{2x}	457.37	3.6%	TiO _{2x}	457.37	4.4%
TiO _{2x}	462.78	3.5%	TiO _{2x}	462.38	3.3%
-----	-----	-----	TiO ₂ -Au	459.62	3.6%
-----	-----	-----	TiO ₂ -Au	465.34	2.9%

DISCUSIÓN

En este proyecto se realizó la modificación de un soporte comercial Hombikat, con área específica de 65 m²/g, agregando isopropóxido de titanio para inducir más enlaces con titanio en su estructura, para después impregnarlo con oro, utilizando el método DPU.

La actividad catalítica que presentó este catalizador no fue tan elevada, comparado con un material convencional (Au/TiO₂) sintetizado en el laboratorio de Fotónica de geles del Instituto de Física de la UNAM. La parte interesante de este material es que es estable por varios ciclos catalíticos; modificando cargas de oro y controlando factores durante la síntesis, se puede intentar sintetizar catalizadores con actividades catalíticas más elevadas y térmicamente estables.

Se le realizó varios lavados al catalizador antes de medir su actividad en la reacción de estudio, esto con el fin de eliminar cloruros que lo envenenan y disminuyen su actividad catalítica; ya que estos cloruros al ser muy electronegativos compiten durante la reacción de estudio.

Por energía de dispersión de electrones (*EDS*), se observó un porcentaje representativo de cloro, que fue confirmado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS*). El soporte comercial estaba representado por dos fases cristalinas: 70% anatasa y 30% rutilo. A lo largo de la síntesis y después de modificar el soporte, se le realizó difracción de rayos X (*DRX*) obteniendo un porcentaje más elevado de anatasa y en menor cantidad de rutilo. Se concluye que no existe modificación representativa en las fases cristalinas del soporte.

El tamaño de partícula de Au se estudió por medio de microscopía electrónica de transmisión (*TEM*). Después de realizar un conteo de 200 partículas en diferentes regiones del catalizador, se encontró un tamaño de partícula de 1.5 nm de diámetro en promedio. Este tamaño de partícula tiene relación con el soporte, ya que se depositaron estas partículas metálicas dentro de los poros de 5.6 nm del soporte modificado. El área específica del soporte fue de 211 m²/g. La literatura reporta que áreas similares a la obtenida son características de catalizadores poco activos e inestables (Moreau y Bond, 2007), pero para este catalizador no afecta tener un soporte con área específica grande, ya que resultó ser activo y estable. Se tienen que probar cantidades más elevadas de Au en este soporte modificado; estudiar su actividad, estabilidad y poder compararla con respecto a los catalizadores convencionales (Au/TiO₂, Degussa P-25).

De los estudios de Espectroscopía de dispersión Raman y de Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (*XPS*) se confirma que los enlaces -Ti-O-Ti- de la red de TiO₂ comercial (Hombikat), son perturbados por el exceso de titanio y la presencia de nanopartículas de Au, llevándose a cabo sustituciones de Ti⁴⁺ por Au³⁺ y formando enlaces de -Ti-O-Au- y -Ti-O-Ti-Au en la estructura del óxido. Estas partículas de oro se encuentran en mayor proporción en la superficie como Au⁰ y se encuentran ancladas al TiO₂ en gran proporción (TiO₂-Au). Una vez probado el catalizador, el TiO₂-Au se convierte en TiO₂-Au-Usado, conservando el porcentaje de TiO₂-Au. A lo largo de la reacción de oxidación la fase activa se conserva y con ello queda el mismo porcentaje de Au metálico disponible para iniciar nuevamente el ciclo de reacción de oxidación.

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1. Conclusiones

Una vez analizados los resultados obtenidos, de acuerdo con las hipótesis y los objetivos del capítulo 3, se llegaron a las siguientes conclusiones:

Se logró depositar nanopartículas de oro de 1.5 nm en soportes modificados de Ti/TiO₂, con actividad catalítica en la reacción de oxidación CO a CO₂.

El soporte modificado Ti/TiO₂, se encuentra en mayor proporción en fase cristalina anatasa.

El tamaño de partícula del oro metálico en el catalizador depende del tratamiento térmico, las propiedades del soporte y el punto isoeléctrico durante el depósito (*DPU*).

La superficie del catalizador Au/Ti/TiO₂, presenta una serie de acomodados cristalinos (bordes, terrazas y esquinas). Estos acomodados son de suma importancia, ya que en este estudio los átomos implicados en ellos son más reactivos, debido a que su esfera de coordinación esta insaturada.

El catalizador tiene un área superficial de 211 m²/g. Para fines de catálisis utilizando TiO₂ como soporte, es muy elevada, ya que tiende a ser menos activa (Moreau y Bond, 2007). Se piensa que esta área se debe básicamente a las características del soporte obtenidas por las variaciones en su composición y por el método de preparación.

Los enlaces -Ti-O-Ti- de la red del TiO₂ comercial (Hombikat), son perturbados por el exceso de titanio y la presencia de nanopartículas de Au, llevándose a cabo sustituciones de Ti⁴⁺ por Au³⁺ y formando enlaces de -Ti-O-Au- y -Ti-O-Ti-Au en la estructura del óxido.

El estado de oxidación que predomina en la superficie del catalizador es el de Au⁰. Un mayor porcentaje del metal en estado metálico favorece las condiciones de reacción, ya que el Au⁰ actúa como oxidante en la reacción de estudio.

El porcentaje de Au⁰ en la superficie del catalizador, no disminuye significativamente durante la reacción de oxidación de CO a CO₂. Por lo que se concluye que su estado de oxidación se conserva a lo largo del proceso catalítico.

El catalizador presentó estabilidad en la reacción de CO-CO₂ y sin almacenamiento especial, durante un período de siete, pero la actividad observada es muy baja respecto a los catalizadores de Au/TiO₂ convencionales (Degussa P25).

Los resultados en este proyecto hacen suponer la posibilidad de que este material pueda ser utilizado como catalizador en los automóviles, ya que el catalizador que se utiliza actualmente en los automóviles es activo a temperaturas superiores a los 180°C y este catalizador presenta actividad a temperaturas inferiores.

6.2. PERSPECTIVAS PARA ESTUDIOS FUTUROS

A continuación se presentan algunas recomendaciones para investigaciones futuras en esta área:

- Probar nuevos métodos de impregnación de la fase activa sobre una esponja de alúmina, de modo que se pueda depositar la cantidad de metal esperada y que su distribución sobre el soporte sea lo más homogénea posible.
- Realizar el tratamiento con HCl sobre la esponja de alúmina a mayores tiempos de contacto, para evaluar la posibilidad de una mayor superficie porosa en la estructura monolítica.
- Utilizar otros metales u óxidos metálicos para el depósito de la fase activa y evaluar su actividad catalítica, para lograr disminuir los costos, ya que el platino y el paladio son metales nobles sumamente activos en este tipo de procesos pero costosos.
- Como estos catalizadores están orientados a ser utilizados como convertidores catalíticos, es recomendable evaluar su actividad catalítica ante la presencia de mezclas gaseosas cuyos contenidos sean similares a los gases de escape de los automóviles.
- Evaluar el comportamiento de los catalizadores estructurados en la reducción de NO_x, ya que los convertidores catalíticos se caracterizan por presentar reacciones de oxidación y reducción en su funcionamiento.

7. BIBLIOGRAFIA

- Adachi, G. y Masui, T. 2002. Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials. *Catalysis by Ceria and Related Materials*. 51-83.
- Agarwal, K.; Spivey, J. y Tevault, D. 1995. Kinetics of the catalytic destruction of cyanogens chloride. *Applied Catalysis B*. **5**, 389.
- Balachandra, U. 1982. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*. **42**, 276.
- Barrett, P.; Joyner, G. y Halenda, P. 1951. The determination of pore volume and distributions in porous substances. *Journal of the American Chemical Society*. **73**, 371-373.
- Bollinger, M. y Vannice, A. 1996. A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **8**, 417-443.
- Bond, G. y Thompson, D. 1999. Catalysis by gold. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. **41**, 319–388.
- Bond, G. y Thompson, D. 2000. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. *Gold Bulletin*. **33**, 41-48.
- Bond, G. y Thompson, D. 2006. Catalysis by Gold. *Catalysis Science Series*. **6**, 320-384.
- Brunauer, S.; Emmett, P.H. y Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemistry Society*. **60**, 309.

- Casaletto, M.; Longo, A.; Venezia, A.; Martorana, A. y Prestianni, A. 2006. Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. *Applied Catalysis A: General*. **302**, 309-316.
- Chang, H. y Huang, J. 1998. Thermo-Raman studies of anatase and rutilo. *Journal of Raman Spectroscopy*. **29**, 97-102.
- Chen, S. y Goodman, W. 2004. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*. **306**, 252-255.
- Cocco, G.; Enzo, S.; Fagherazzi, G.; Schiffli, L.; Bassi, W.; Vlaic, G.; Galvagno, S. y Parravano, G. 1979. Chemical reactivity of supported gold. A structural study by small angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*. **83**, 2527.
- Cortes, M.; Chávez, C.; Morales, M.; López, E. y Toledo, A. 2007. Evolution of titania nanotubes-supported W_Ox species by in situ thermo-Raman spectroscopy, X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy. *Journal of Solid Estate Chemistry*. **180**, 2682.
- Cunningham, D.; Vogel, W.; Kageyama, H.; Tsubota, S. y Haruta, M. 1998. The relationship between the structure and activity of nanometer size gold when supported on Mg(OH). *Journal of Catalysis*. **177**, 1-10.
- Daniells, S.; Overweg, A.; Makkee, M. y Moulijn, J. 2005. The mechanism of low-temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts: a combined Mössbauer, FT-IR, and TAP reactor study. *Journal of Catalysis*. **230**, 52-65.

- Fornasiero, P.; Balducci, G.; Di Monte, R.; Kaspar, J.; Sergo, V.; Gubitosa, G.; Ferrero, A. y Graziani, M. 1996. Modification of the redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂. *Journal Catalysis*. **164**, 173-183.
- Fuentes, S. y Díaz, G., 1995. *Catalizadores: La piedra filosofal del siglo*. Fondo de Cultura Económica. 1-50.
- García, J.; Arreola, R.; Ríos, M.; Rentería, V. y Valverde, G. 2011. Estudio del desempeño de un catalizador Au/TiO₂/SiO₂ en la reacción de oxidación de CO. *Revista Mexicana de Física*. **57**, 30-35.
- Garetto, T. y Apesteguia, C. 2001. Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles. Ed. CYTED. **2**, 49-55.
- Gluhoi, A.; Vreeburg, H.; Bakker, J. y Nieuwenhuys, B. 2005. Activation of CO, O₂ and H₂ on gold-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*. **291**, 145-150.
- Gold Book. 2012. Compendium of chemical terminology. International Union of Pure and Applied Chemistry. **2.3.2**, 43-397.
- Grunwaldt, J. y Baiker, A. 1999. Gold/Titania interfaces and their role in carbon monoxide oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*. **103**, 2527.
- Grunwaldt, J.; Kiener, C.; Wögerbauer, C. y Baiker A. 1999. Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via “size-controlled” gold colloids. *Journal of Catalysis*. **181**, 223-232.
- Guzmán, C.; Del Angel, R.; Gómez, F.; Galindo, F.; Zanella, R.; Torres, G.; Angeles, C. y Fierro, G. 2009. Gold particle size determination on Au/TiO₂-CeO₂ catalysts by

means of carbon monoxide, hydrogen chemisorption and transmission electron microscopy. *Journal Nano Research*. **5**, 13-23.

- Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. 1999. XPS International. Handbook of the Elements and Native Oxides. **1**, 17-277.
- Haruta, M. 1997. Size and support-dependency in catalysis of gold. *Catalysis Today*. **36**, 153-166.
- Haruta, M. 2002. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Applied Catalysis A*. **6**, 102 – 115.
- Haruta, M. 2004. Gold as a novel catalyst in the 21st Century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin*. **37**, 1-2.
- Haruta, M. y Hutchings, G. 2005. A golden age of catalysis: A perspective. *Applied Catalysis A: General*. **291**, 2–5.
- Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T. y Lijima, S. 1989. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*. **115**, 301-309.
- Hugon, A.; Kolli, N. y Louis, C. 2010. Advances in the preparation of supported gold catalysts: Mechanism of deposition, simplification of the procedures and relevance of the elimination of chlorine. *Journal of Catalysis*. **274**, 239-250.
- Jobson, E.; Laurell, M.; Bernler, H.; Lundgren, S.; Wirmark, G. y Smedler, G. 2004. Detorioration of three-way automotive catalyst, Part I Steady state and transient emission of aged catalyst. SAE. **930-937**.

- Kaspar, J. y Fornasiero P. 2002. Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials. *Catalysis by Ceria and related Materials*. London, Reino Unido. 217-225.
- Lambert, R. y Pacchioni, G. 1997. *Reactivity of supported clusters and thin films*. Ed. Springer. 3-4.
- Lopez, N.; Janssens, T.; Clausen, B.; Xu, L.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T. y Nørskov, J. 2004a. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*. **223**, 232–235.
- Lopez, F.; Rojas, R.; Alexander, F.; Galindo, A.; Balankin, A. y Buljan, J. 2004b. Porosity, structural and fractal study of sol-gel TiO₂-CeO₂ mixed oxides. *Solid State Chem*. **177**, 1873.
- Lozano, G.; Lozada, E. y Guevara, A. 2006. Support composition effect on superficial structures of nickel and molybdenum oxides supported on TiO₂/Al₂O₃ mixed oxides. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. **5**, 311-320.
- Manzoli, M.; Boccuzzi, F. Chiorino, A.; Vindigni, F.; Deng, W. y Flytzani, M. 2007. Spectroscopic features and reactivity of CO adsorbed on different Au/CeO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. **245**, 308-315.
- Martínez, O. 2001. *Convertidores catalíticos*. Trabajo de Ascenso. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.
- Mayagoitia, V.; Rojas, F. y Kornhauser, I. (1988). Domain complexions in capillary condensation. *Journal Chemistry Society*. **84**, 785-799.

- Moreau, F.; Bond, G. y Taylor, A. 2005. Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *Journal of Catalysis*. **231**, 105-114.
- Pacchioni, G.; Ferrari, A. y Bagus, P. 1997. Cluster and band structure ab initio calculations on the adsorption of CO on acid sites of the TiO₂ (110) surface. *Surface Science*. **350**, 159-175.
- Pérez Osorio, G. 2004. Estudio de catalizadores Pd/Al₂O₃-(Ce_{1-x}Zr_x) O₂ preparados por el método sol-gel para la oxidación de CO. Tesis de doctorado, CICESE. 115. Ciudad, México.
- Pina, M.; Hirsuta, S.; Menendez, M. y Santamaria, J. 2001. Eliminación de COVs mediante combustión catalítica. Ediciones CYTED. **49**, 55-60.
- Russo, N.; Fino, D.; Saracco, G. y Specchia, V. 2006. Supported gold catalysts for CO oxidation. *Catalysis Today*. **117**, 214-219.
- Stark, D.; Crocker, A. y Steward, J. 1983. A sealed 100-Hz CO₂ TEA laser using high CO₂ concentrations and ambient-temperature catalysts. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. **16**, 158.
- Schimpf, S.; Lucas, M.; Mohr, C.; Rodemerck, U.; Brückner, A.; Radnik, J.; Hofmeister, H. y Claus, P. 2002. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. *Catalysis Today*. **72**, 63–78.
- Skoog, K.; Holler, F. y Nieman, T. 2001. Principios de análisis instrumental. Ed. McGraw-Hill. **13**, 298-595. Sto.Domingo Tehuantepec, Oaxaca.

- Soares, J.; Peter, M.; Alison, C.; Harris, P. y Bowker, M. 2003. Catalytic and noncatalytic CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. **219**, 17-24.
- Tomas, M. y Tomas, J. 1996. Principles and practice of heterogeneous catalysis. **1**, 149-151. New York.
- Thomson, W. 1872. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Philosophical Magazine*. **42**, 448-452.
- Venezia, A.; Liotta, F.; Pantaleo, G.; Beck, A.; Horváth, A.; Geszti, O.; Kocsonya, A. y Guetz, L. 2006. Effect of Ti(IV) loading on CO oxidation activity of gold on TiO₂ doped amorphous silica. *Applied Catalysis A*. **310**, 114-121.
- Weiher, N.; Bus, E.; Delannoy, C.; Louis, C.; Remaker, D.; Miller, J. y Bokhoven, J. 2006. *Journal of Catalysis*. **240**, 100-107.
- Zanella, R.; Delannoy, L. y Louis C. 2005. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A*. **291**, 62-72.
- Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, R. y Louis, C. 2002. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*. **106**, 7634-7642.
- Zanella, R.; Giorgio S.; Shin C.; Henry C. y Louis C. 2004. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Journal of Catalysis*. **222**, 357.

APÉNDICE A

A.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (Thomas y col., 1996)

La técnica de difracción de rayos X permite la caracterización de la estructura interna de los materiales cristalinos, es decir materiales cuyo arreglo atómico presenta una periodicidad en tres dimensiones. El material puede presentarse en forma de polvos, cada uno de los cuales puede estar compuesto a su vez por uno o varios cristales. Los rayos X se obtienen haciendo incidir electrones de alta energía sobre un “blanco” de un material metálico. Para la obtención de los rayos X es necesaria una fuente de electrones, una fuente de alto voltaje y un blanco metálico. Concretamente, estas fuentes llamadas también tubos de rayos X poseen dos electrodos uno que funciona como ánodo (el blanco metálico) y otro como cátodo (la fuente de electrones). El ánodo se mantiene a potencial de tierra, mientras que el cátodo se encuentra a un potencial negativo del orden de 10-50 kV. El cátodo está formado esencialmente por un filamento que se calienta mediante una corriente eléctrica. Cada elemento químico produce un conjunto particular de radiaciones características (también llamadas “líneas características”) las cuales son consecuencia de las diferencias en la configuración electrónica de cada uno de ellos. Si se tiene un haz de rayos X incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción. Como se puede ver de la Figura A.1, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\sin(\theta)$. Para tener una interferencia constructiva, se debe cumplir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así se tiene la condición para la difracción de Bragg:

$$2d_{hkl}=n\lambda \quad (A-1)$$

donde:

d_{hkl} : Distancia entre cada conjunto de planos atómicos de la red cristalina

n : Número entero de veces la longitud de onda de haz

λ : Longitud de onda del haz de rayos X [=] nm

Relaciona el ángulo θ que forman el haz incidente y la familia de planos con la distancia interplanar d y la longitud de onda λ asociada con los rayos X. Esta ecuación expresa la condición que deben cumplir los haces difractados por las familias de los planos (h,k,l) para dar lugar a un pico de difracción es decir cuando hay interferencia constructiva entre los

haces dispersados lo cual sucede si la diferencia entre el camino de ellos es n veces la longitud de onda empleada en donde n es un número entero.

Para un polvo aparecen varios picos de diferente intensidad. Estos se etiquetan de acuerdo con la familia de los planos de la generación.

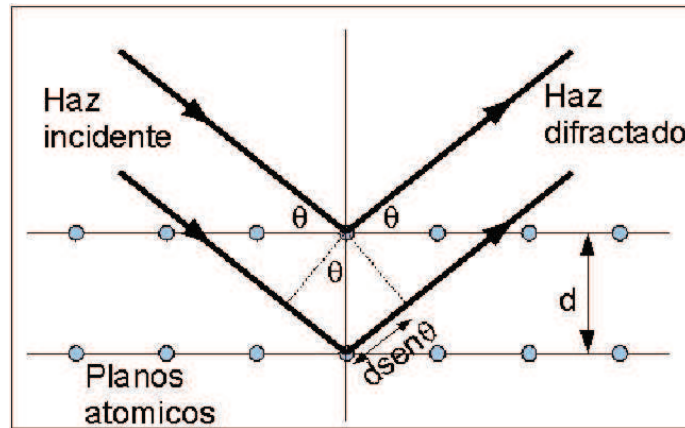


Figura A.1. Esquema de difracción de rayos X

A.2. ANÁLISIS EDS (Skoog y col., 2001)

El microscopio electrónico de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés), es uno de los equipos más versátiles en el estudio y análisis de materiales.

El equipo dispone de un cañón de electrones que se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) de tungsteno y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. La aceleración se lleva a cabo por una diferencia de potencial de 1000 a 30 000 volts. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones se detectan mediante un dispositivo fotomultiplicador de centelleo y la señal resultante se presenta en forma de distribución bidimensional de intensidad que puede verse y almacenarse como una imagen digital. Se dice que un átomo está en su "estado base" cuando su energía total es mínima. Cuando los electrones son movidos a niveles de energía superiores o sacados del átomo, dejando un hueco en un nivel inferior, se dice que el átomo estará "excitado". Para excitar un átomo el haz electrónico debe tener una energía más alta que la energía crítica para sacar un electrón de un nivel dado. A esta energía crítica se le

conoce también como borde de absorción. Las energías de los rayos X característicos son clasificados de acuerdo con el tipo de transición que provoca.

Los rayos X se producen siempre que se bombardea un objeto material con electrones de alta velocidad. Gran parte de la energía de los electrones se pierde en forma de calor; el resto produce rayos X al provocar cambios en los átomos del blanco como resultado del impacto. Los rayos X emitidos no pueden tener una energía mayor que la energía cinética de los electrones que los producen.

Los análisis de *EDS* (espectrómetro de dispersión de energía de Rayos X) se obtienen por la interacción de electrones con la muestra, también pueden ser detectados en un *MEB* equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X. La detección de rayos X se lleva a cabo con un detector de silicio dopado con litio. Este material tiene la característica de que produce pares de electrón-hueco cuando un rayo X pasa por otro material. Los electrones son atraídos por un electrodo de oro de potencial positivo que está colocado al frente del detector, y los huecos por una respectiva placa de potencial negativo en la parte posterior del detector. Si los rayos X tienen mucha energía, entonces producen gran cantidad de electrones y huecos, por lo tanto, se detecta una corriente alta. Si los rayos X tienen poca energía, la corriente detectada será mínima. De esta manera y con la ayuda de la electrónica asociada se detectan los rayos X de acuerdo con la energía que inciden. El análisis de rayos X (*EDS*) identifica los elementos presentes en la muestra y en qué proporciones se encuentran. Los elementos químicos detectados mediante el *EDS* se pueden rastrear en un área o en una línea sobre la muestra, obteniéndose un mapa o perfil químico de esa zona que revelará las posibles concentraciones de dicho elemento. El poder de penetración de los rayos es muy alto y todos los fotones que provienen del volumen de interacción contribuyen a la imagen de este tipo, limitando su resolución a 1 μm . La eficiencia de colección es baja puesto que los rayos X no pueden ser enfocados con las lentes produciendo velocidades de barrido lentos y tiempos de conteo largos para los análisis cuantitativos.

A.3. FUNCIONAMIENTO DE TEM (Guzmán y col., 2009)

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (sin fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes

intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales los cuales pueden hacer una caracterización estructural y química. Los electrones que interaccionan con la muestra se pueden clasificar en dos tipos transmitidos, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y los difractados que sí son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son aquellos que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra portan información sobre las características estructurales de ésta.

El microscopio electrónico cuenta con tres aperturas, las cuales realizan distintas funciones. La apertura condensadora permite obtener un haz electrónico más homogéneo, puesto que al no permitir el paso de los electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y el haz transmitido. Si la imagen producida dejando pasar solamente el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de campo claro. El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados produce una imagen de campo oscuro. La apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta y permite seleccionar con alta precisión el área de donde se obtiene el patrón de difracción.

A.4. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (Thomas y col., 1996)

En general, *XPS* se utiliza, comúnmente, para determinar los compuestos ó estados de oxidación que se forman en la superficie de un material. Es una técnica para caracterizar el ambiente químico de los metales en los catalizadores preparados, así como determinar las concentraciones atómicas de dichos compuestos mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

La espectroscopía de fotoemisión está basada en la absorción de un fotón por un electrón (efecto fotoeléctrico).

La energía de un fotón está dada por $E = h\nu$; donde $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js y ν = Frecuencia en Hz de la radiación.

El fotón es absorbido por un átomo o molécula conduciendo a una ionización de los niveles internos del átomo.

En la Figura A.4 se muestran los procesos que se presentan cuando se excitan rayos X o fotones.

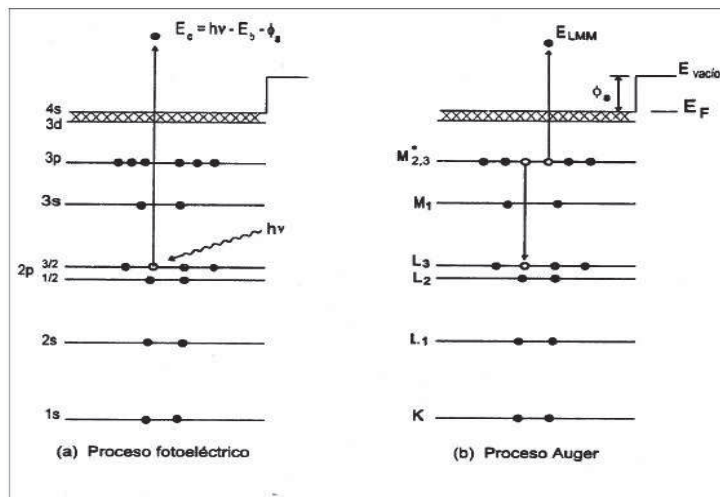


Figura A.4. Procesos generados por la excitación de rayos X o fotones

Para cada elemento se tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos, es decir, cada elemento va a producir un espectro con un conjunto característico de picos.

Las fuentes de rayos X más comunes son: radiación para el Al, $K\alpha$: $h\nu = 1486.6$ eV, para el Mg, $K\alpha$: $h\nu = 1253.6$ eV. Los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética entre 0 y 1250 ó 0 y 1480, respectivamente; y, el IMFP para estos electrones es muy pequeño, lo cual hace a esta técnica sensible a la superficie. El camino libre medio inelástico (IMFP) es una medida de la distancia promedio recorrida por un electrón a través de un sólido antes de que sea dispersado inelásticamente; esto es, dependiente de la energía cinética inicial del electrón y de la naturaleza del sólido. La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para el nivel particular involucrado. Debido a que hay una

variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Sin embargo, hay una probabilidad diferente o sección eficaz para cada proceso.

Los requerimientos básicos para un experimento de foto emisión son:

1. Una fuente de radiación de energía.
2. Un analizador de energía de electrones.
3. Ambiente de alto vacío.

A.5.ADSORCIÓN DE N₂ BET (Brunauer y col., 1938)

El área superficial es una medición que determina la cantidad total de espacio disponible en los sólidos; en catálisis es importante, ya que es un parámetro al que se le atribuye la dispersión de la fase activa.

Para ampliar la comprensión de la técnica, brevemente se presentan los principios fundamentales, en los que se basan los resultados presentados por el equipo de análisis.

Ecuación de BET:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_o}\right)$$

donde:

V = cantidad volumétrica de gas adsorbido a la presión de trabajo, L

P = presión de vapor, torr

P_o = presión de saturación a la temperatura de adsorción, torr

C = constante de velocidad de adsorción relacionada exponencialmente con la energía de adsorción, u.a.

V_m = Volumen ocupado por la monocapa, L

La única variable en el equipo fue la cantidad de gas adsorbido, por lo que los demás parámetros como volumen de la monocapa y constante de velocidad de adsorción, se pueden calcular una vez que el equipo proporciona la forma lineal de la ecuación de BET.

La medida de adsorción en la interfase gas/sólido forma también parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas sobre la naturaleza y comportamiento de la superficies sólidas.

El área específica de sólidos generalmente se determina con la metodología diseñada por Brunauer, Emmett y Teller (*BET*), por la cual la muestra se desgasifica con un tratamiento térmico en un sistema con vacío y posteriormente, se enfría a 77K. A esta muestra se le agrega una cantidad de nitrógeno gaseoso hasta alcanzar el equilibrio. De la presión relativa (P/P_0) y el volumen de material adsorbido, se calcula la cantidad de nitrógeno adsorbido.

El proceso se repite generando una serie de valores de volumen adsorbido correspondiente a una serie de datos de la presión de equilibrio (isotermas de adsorción). De estas isotermas de adsorción de la muestra, encontradas experimentalmente, se determina la cantidad de gas necesario para formar una monocapa. Conociendo el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, se puede determinar el área específica para todos los sólidos finamente divididos sin importar su composición química.

Cuando se tiene un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas y se pueden observar diferentes isotermas. Los sólidos se pueden clasificar en:

- a) microporosos si el radio promedio de poro es $\leq 20 \text{ \AA}$
- b) mesoporosos si el radio de poro se encuentra entre $20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$ y
- c) macroporosos si el radio de poro se encuentra entre $500 \text{ \AA} \leq r < 1000 \text{ \AA}$.

La forma de la isoterma de adsorción obtenida en V_{ads} contra P/P_0 nos da información de la forma y tamaño de poro en el sólido y puede llegar a ajustarse a una de los siguientes cinco tipos (Figura A.5):

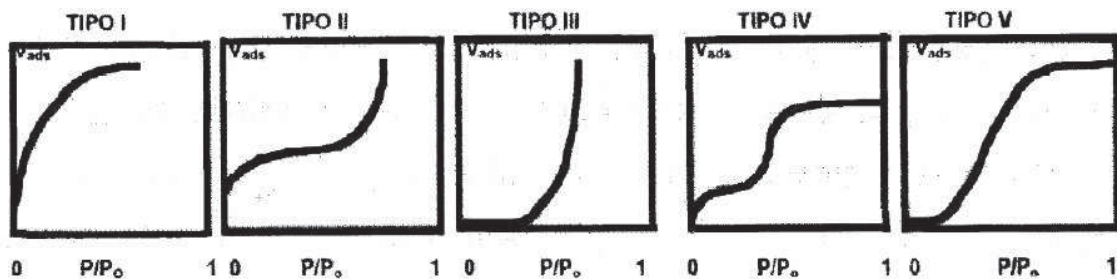


Figura A.5. Tipos de isotermas de adsorción física

I. Isotherma de Langmuir y la presentan sólidos microporosos. La parte plana representa el llenado completo de estos poros por el gas condensado.

II. Es la más frecuente e indica que la adsorción no alcanza el límite correspondiente a la formación de la monocapa. Es del tipo *BET*.

III. Implica que los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del material adsorbido.

IV. Se presenta en adsorbentes con diámetro de poro aproximado de 30 Å. En este tipo de adsorción, a bajas temperaturas, las moléculas del material adsorbido se depositan en la superficie de los microporos. A medida que se incrementa la presión, las moléculas del material adsorbido forman una monocapa sobre la superficie del sólido. Esta parte de la curva de la isoterma se le denomina la región de *BET*. La formación de multicapas del material adsorbido sobre el sólido da lugar a la porción final de la región del *BET*. Al aumentar la presión, el material adsorbido se condensa en los mesoporos y es ahí donde se realiza el cálculo de *BJH* (Barrett y col., 1951) para determinar la distribución y volumen de los mesoporos (Figura A.5.1).

V. Resulta de una interpretación potencial material adsorbido-adsorbente y se presenta en poros mayores que los microporos.

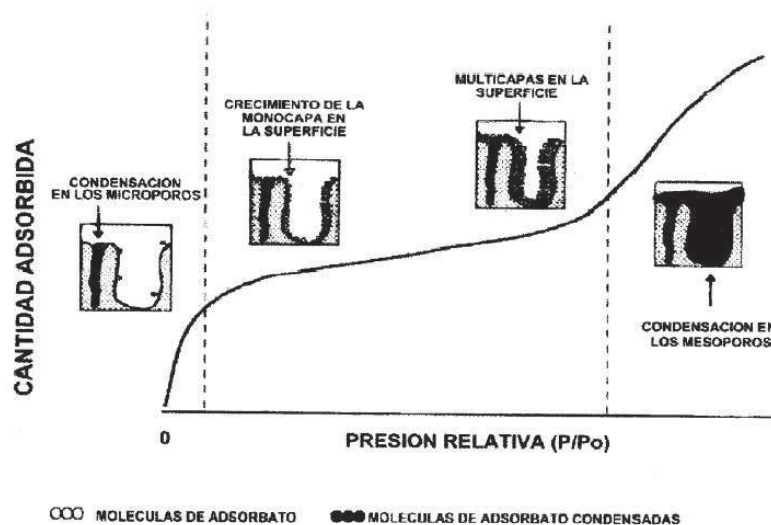


Figura A.5.1. Proceso de adsorción física en un material con una isoterma de tipo IV

Si se grafica el volumen adsorbido (V_{ads}) y el volumen de desorción (V_{des}) contra P/Po se pueden observar rizados de histéresis característicos que proporcionan información adicional de la forma de los poros (Figura A.5.2).

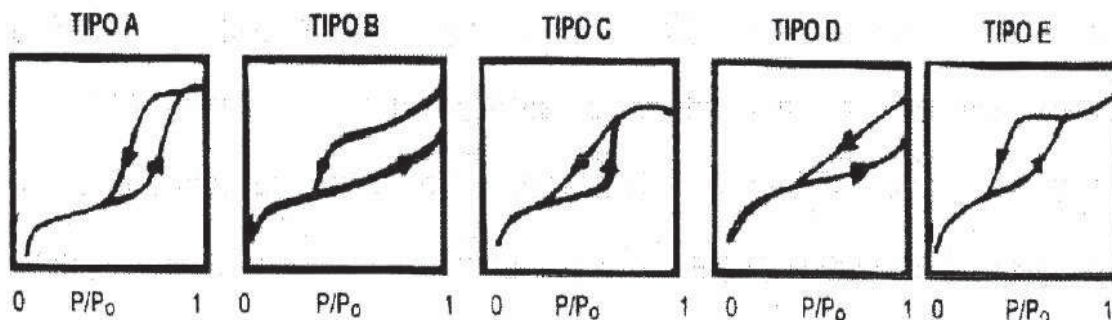


Figura A.5.2. Lazos de histéresis de diferentes sistemas

- El tipo A se presenta en poros cilíndricos abiertos en los extremos.
- El tipo B es característico de los poros en forma de rejilla o poros interplanares.
- El tipo C aparece en mezclas de poros cuneiformes con cuello estrecho en uno o en ambos extremos.
- El tipo D es muy raro y poco frecuente.
- El tipo E aparece para poros tipo cuello de botella.

A.6. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO. MÉTODO *BJH*, (Barrett y col., 1951)

El método *BJH* es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que, en 1951, Barrett, Joyner y Halenda lo propusieron por primera vez (Barrett y col., 1951). Este método se resume en los siguientes pasos:

- Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente, independientemente de que los datos provengan de la rama de adsorción o de desorción. Los puntos que no cumplan este criterio deben ser omitidos.
- Generalmente la isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de material adsorbido permitido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. El cambio en el volumen de nitrógeno desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a dos razones:
 - La eliminación del condensado capilar del interior de los poros que se encuentran en el rango definido por las presiones máximas y mínimas según la ecuación de kelvin.

-El progresivo adelgazamiento de la cubierta multicapa adsorbida en las paredes de los poros que previamente han sido vaciados del condensado capilar.

-Para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

La presión a la que ocurren los fenómenos de la condensación y evaporación capilares, depende del tamaño y geometría de los poros que constituyen a cada material así como de la fuerza de atracción existente entre el adsorbible y las paredes de los poros (a temperatura constante). El método *BJH* hace uso de la ecuación de Kelvin para calcular la presión crítica a la cual un poro de cierto tamaño y geometría es invadido o desalojado por condensado capilar. Por otra parte, la ecuación de Kelvin constituye la base de prácticamente todos los métodos clásicos desarrollados para calcular la función de distribución de tamaño de poro.

Zsigmondy fue el primero en aplicar la ecuación de Kelvin para desarrollar la teoría de la condensación capilar y explicar el comportamiento de la isoterma tipo IV, bajo el siguiente principio: el vapor contenido dentro de los poros de un sólido puede condensar dentro de ellos aún cuando su presión de equilibrio sea menor a la de saturación.

La ecuación de Kelvin está dada por la siguiente expresión (Thomson, 1872):

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2\gamma^{\ell V} V^{\ell}}{R_g T} \frac{1}{r_m} \quad \text{A-2}$$

donde, p es la presión de vapor de equilibrio, p^0 la presión de saturación del vapor, $\gamma^{\ell V}$ y V^{ℓ} son, respectivamente, la tensión superficial y el volumen molar, r_m es el radio medio de la capa superficial o interfase líquido/vapor, R_g es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

A.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (Skoog y col., 2001)

La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1.000 μm . La espectroscopia de IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes. La característica principal de la espectroscopía de IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) de los distintos grupos funcionales. La intensidad de las bandas de absorción varía según el grupo funcional. Ésta es mayor cuanto mayor es la variación del momento dipolar eléctrico del grupo durante la vibración. Por lo tanto, las bandas debidas a los grupos más polares en principio son más intensas.

A.8. ESPECTROSCOPIA RAMAN (Skoog y col., 2001)

La longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. En la teoría de la dispersión Raman, el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por lo tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio.

En efecto, para una especie determinada, el espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción infrarrojo, con frecuencia, suelen parecerse mucho. Sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que son en Raman, como para que ambas técnicas no parezcan competitivas sino complementarias. Las interacciones metal-oxígeno pueden ser estudiados por esta técnica.

APÉNDICE B

APÉNDICE B-1

FICHAS DE XRD

TiO₂ Anatasa

21-1272		Wavelength= 1.54058 *								
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
	36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
	37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn	38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
	48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Rad.: λ : Filter: d-sp:	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Cut off: Int: I/cor.: 3.3	55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
	62.686	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
	68.780	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
	70.309	6	2	2	0					
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.029	<2	1	0	7					
a: 3.7652 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134	75.029	10	2	1	5					
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.017	4	3	0	1					
Ref: Ibid.	80.725	<2	0	0	8					
	82.136	2	3	0	3					
	82.659	6	2	2	4					
	83.147	4	3	1	2					
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 . 35)	93.217	2	2	1	7					
	94.178	4	3	0	5					
	95.139	4	3	2	1					
Color: Colorless	98.315	2	1	0	9					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O ₂ Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.	99.801	2	2	0	8					
	101.218	2	3	2	3					
	107.444	4	3	1	6					
	108.959	4	4	0	0					
	112.836	<2	3	0	7					
	113.857	2	3	2	5					
	114.904	2	4	1	1					



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

APÉNDICE B-2

FICHAS DE XRD

TiO₂ Rutilo

21-1278		Wavelength= 1.54056			
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	27.446	100	1	1	0
	36.085	50	1	0	1
	39.187	8	2	0	0
Rutile, syn	41.225	25	1	1	1
	44.050	10	2	1	0
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:	54.322	60	2	1	1
Cut off: Int.: Diffract. I/teor.: 3.40	56.640	20	2	2	0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25. 7. 83 (1969)	62.740	10	0	0	2
	64.038	10	3	1	0
	65.478	2	2	2	1
	69.008	20	3	0	1
	69.788	12	1	1	2
Sys: Tetragonal S.G.: P4 _g /mm (136)	72.408	2	3	1	1
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442	74.409	1	[3	2	0]
mp:	76.508	4	2	0	2
Ref: Ibid.	79.819	2	2	1	2
	82.333	6	3	2	1
	84.258	4	4	0	0
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F ₃₀ = 107(.0088 . 32)	87.461	2	4	1	0
cc: 2.9487 η_{Mg} : 2.8505 ϵ_{F} Sign: + 2V:	89.555	8	2	2	2
Ref: Dana's System of Mineralogy. 7th Ed., I. 575	90.705	4	3	3	0
	95.272	6	4	1	1
	96.014	6	3	1	2
	97.173	4	4	2	0
	98.511	<1	[3	3	1]
Color: White	105.095	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. O ₂ Ti type. Rutile SuperGroup, IQ Group. Also called: titania.Tungsten used as an internal stand. PSC: tP6. Validated by calculated pattern. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std. VHN100=1132-1167. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.	106.015	2	1	0	3
	109.402	2	1	1	3
	116.222	4	4	0	2
	117.522	4	5	1	0
	120.054	8	2	1	3
	122.783	8	4	3	1
	123.655	8	3	3	2
	131.841	6	4	2	2
	136.542	8	3	0	3
	140.044	12	5	2	1
	143.107	2	4	4	0
	155.856	2	5	3	0