



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“INFLUENCIA DEL CERIO Y LANTANO SOBRE LA TITANIA COMO
SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN LA REACCIÓN DE
OXIDACIÓN DE CO”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

I. Q. IVÁN MORENO IZQUIERDO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA, CCADET-UNAM

COMITÉ TUTORAL:

DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA, CCADET-UNAM

DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ, IIM-UNAM

MÉXICO, D.F. SEPTIEMBRE 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez

Primer Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Segundo Vocal: Dr. José Ricardo Gómez Romero

Tercer Vocal: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

Secretario: Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre

La tesis se desarrolló en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)
UNAM.

Tutor de Tesis:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

DEDICATORIAS

A mi tía María de la Luz Moreno Cabrera, sin tu ayuda estos dos años hubieran sido mucho pero mucho más difíciles, gracias por tu compañía, tus atenciones, tus cuidados, las charlas, hiciste mi estancia muy amena, te admiro tanto en lo personal como en lo profesional y te quiero, de todo corazón gracias.

A mis padres que aunque lejos en distancia sé que siempre que los necesite ahí estarán, gracias por todo su apoyo.

A mis hermanos deseo que logren todo lo que se propongan, claro está que con esfuerzo y dedicación todo se pueden lograr.

A toda mi familia que sobre todas las cosas estamos unidos y que siempre me han abierto las puertas de sus casas, comparten sus experiencias de vida y me brindan su cariño, muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de Maestría. Número de CVU/Becario: 412163/261395.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por el apoyo económico brindado para la finalización de la tesis de Maestría. Número de folio 13BTM0077.

A los proyectos:

- PAPIIT 103513
- CONACYT 130407

A los técnicos:

- Roberto Hernández del Laboratorio Central de Microscopia Electrónica del IF-UNAM.
- Adriana Tejeda por los estudios de difracción de rayos X del IIM-UNAM.
- Iván Puente por los análisis EDS de la FQ-UNAM.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, Dr. Rodolfo Zanella Specia, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo, por siempre tener un trato amable hacia los demás, por compartir no solo los conocimientos sino las experiencias de vida, gracias.

A mis amigos del IIM, del CCADET, de la FQ, gracias por compartir el tiempo y hacer de la vida universitaria y no universitaria algo único. Podría poner nombres de todas y cada una de las personas, pero sépanse que cada vez que me encuentro con alguno de ustedes e intercambiamos ideas y experiencias, y que de un encuentro casual podemos hacer una larga conversación, son ustedes a los que aquí me refiero. Gracias.

A todos en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) UNAM.

RESUMEN

En la actualidad la principal fuente de energía son los hidrocarburos, que al ser consumidos generan una emisión de gases contaminantes a la atmosfera, éstos son conocidos como gases de efecto invernadero y entre los cuales destaca el monóxido de carbono, tanto por el volumen de emisión como por su toxicidad. Los catalizadores con base en nanopartículas de oro presentan gran actividad catalítica en las reacciones de abatimiento a la contaminación atmosférica, sin embargo, uno de los principales problemas de estos catalizadores es su desactivación a corto plazo debido a varios factores en los que destaca la aglomeración de las nanopartículas de oro. Una de las formas de contrarrestar el efecto de la aglomeración de las nanopartículas de oro es mediante su anclaje al soporte, el cual puede estar sujeto a la cantidad de defectos superficiales del soporte. Uno de los soportes más utilizados para los catalizadores con base en nanopartículas de oro es el óxido de titanio, con el cual se obtiene una buena actividad catalítica pero no se logra una buena estabilidad, por lo que una de las formas de tratar de estabilizar estos catalizadores es mediante el aumento de los defectos superficiales del soporte.

La técnica sol-gel es un método relativamente sencillo mediante el cual se pueden sintetizar materiales con características especiales, mediante este método se sintetizó el óxido de titanio puro y óxido de titanio dopado con cerio y con lantano, buscando mediante el dopaje del óxido de titanio generar vacancias de oxígeno (defectos superficiales) que funcionen como centros de anclaje de las nanopartículas de oro.

En el presente trabajo se sintetizaron óxidos de titanio puro y dopados con cerio y con lantano, con diferente contenido de material dopante (0.5, 1, 3 y 5 % en peso). Dichos óxidos fueron utilizados como soportes de los catalizadores de oro. Las nanopartículas de oro fueron depositadas mediante una técnica llamada depósito-precipitación, utilizando urea como agente precipitante, con la cual se logra una buena incorporación del oro sobre

el soporte y se obtienen tamaños de partícula pequeños (3 nm). Se agregó 3 % en peso de oro para cada catalizador.

Los catalizadores obtenidos fueron sometidos a pruebas de actividad y estabilidad catalítica en la reacción de oxidación de CO, así como también a distintas técnicas de caracterización de materiales como son difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, reducción a temperatura programada, espectroscopia infrarroja y UV-visible. Se correlacionaron los resultados de actividad y estabilidad catalítica con las técnicas de caracterización de los materiales.

Los catalizadores de oro soportados sobre óxidos de titanio dopados con cerio y con lantano no presentaron un aumento en la actividad catalítica, al contrario en algunos casos disminuyó la actividad, respecto al catalizador de oro soportado sobre óxido de titanio puro. Sin embargo, se observó una mejora en la estabilidad ya que casi todos los catalizadores soportados sobre óxidos dopados mostraron mayor estabilidad en la reacción de oxidación de CO.

El catalizador de oro soportado sobre óxido de titanio con un contenido teórico de lantano de 5 % presentó la mejor estabilidad y actividad en la reacción de oxidación de CO, sugiriendo un buen anclaje de las nanopartículas de oro sobre el soporte.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 Antecedentes generales.	1
1.2 Tecnologías para mejorar la calidad del aire.	3
1.2.1 Oro en catálisis.....	4
1.3 Estabilidad de los catalizadores.	6
1.4 Métodos de preparación de materiales.....	8
1.4.1 Depósito de partículas de oro.	8
1.4.2 Precursores de Au.	10
1.4.3 Cloruros en la preparación.....	10
1.4.4 Tratamiento térmico de los catalizadores de oro.	11
1.4.5 Almacenamiento de los catalizadores de oro.	12
1.4.6 Efectos del soporte.	13
1.4.7 Modificación del soporte hacia la estabilización de los catalizadores de oro. .	14
1.4.8 Sol-gel.....	15
1.5 Óxido de titanio.....	18
1.5.1 Materiales dopantes en titania.	20
1.5.2 Lantano y Cerio	21
1.5.3 Titania dopada con cerio y con lantano.	23
2.A OBJETIVOS.....	25
2.B HIPÓTESIS.....	26
3. PARTE EXPERIMENTAL.	27
3.1 Síntesis de titania dopada mediante sol-gel.	27
3.2 Depósito de las partículas de oro.	28
3.3 Tratamiento térmico de los catalizadores.	30
3.4 Actividad catalítica y estabilidad.....	31
3.5 Técnicas de caraterización.	33
3.5.1 Espectroscopia Raman (RS).....	33
3.5.2 Área específica (BET).....	34
3.5.3 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).	36
3.5.4 Espectroscopia UV-visible.	38

3.5.5 Espectroscopia IR de reflectancia difusa (DRIFTS).	39
3.5.6 Difracción de Rayos X (XRD).	41
3.5.7 Reducción a temperatura programada (TPR).	43
3.5.8 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	46
4.1 Titania mediante sol-gel.	46
4.1.1 Propiedades texturales.	46
4.1.2 Difracción de rayos X (XRD).	51
4.1.3 Espectroscopia Raman (RS).	52
4.2 Catalizadores de oro.	53
4.2.1 Tratamiento térmico (TT).	54
4.3 Pruebas de actividad catalítica.	58
4.4 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).	62
4.5 Espectroscopia UV-visible.	64
4.6 Espectroscopia IR de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS).	66
4.7 Difracción de rayos X (XRD).	77
4.8 Reducción a temperatura programada (TPR).	79
4.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	82
4.10 Estabilidad temporal en la reacción de oxidación de CO.	92
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	96
6. CONCLUSIONES.	99
6. BIBLIOGRAFÍA.	100
7. ANEXOS.	104
ANEXO A. Síntesis de titania y titania con cerio y/o lantano.	104
ANEXO B. Cálculos para el depósito de las partículas de oro.	105
ANEXO C. Espectros DRIFT de varios catalizadores.	107

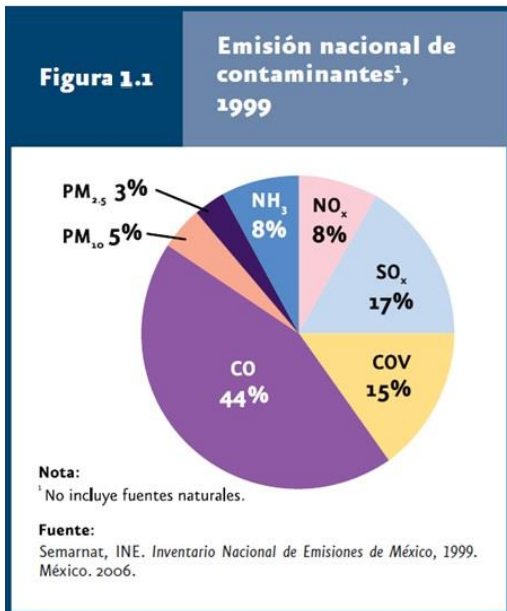
1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Antecedentes generales.

En la actualidad uno de los principales retos del mundo moderno es la búsqueda de nuevas fuentes de energía, esto debido al constante aumento de la población mundial que demanda cada vez mayor energía para la realización de las actividades cotidianas. Sin embargo, actualmente la principal fuente de energía son los hidrocarburos, que al ser consumidos se presenta como consecuencia la emisión de gases contaminantes a la atmósfera como son el monóxido de carbono (CO), hidrocarburos como el metano (CH₄), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO₂), ozono (O₃) y dióxido de carbono (CO₂), los cuales conforman los denominados gases de efecto invernadero, por tanto el abatimiento de la contaminación ambiental constituye un desafío global.

La contaminación atmosférica tiene efectos a nivel local, regional y global. México enfrenta desde hace tiempo problemas de calidad del aire en sus principales zonas metropolitanas, destacando el Valle de México. La calidad del aire es una preocupación permanente, ya que los signos más notorios de su deterioro, como la menor visibilidad, y el incremento en las molestias y enfermedades asociadas a la contaminación, son ya cotidianos en las principales ciudades del país.

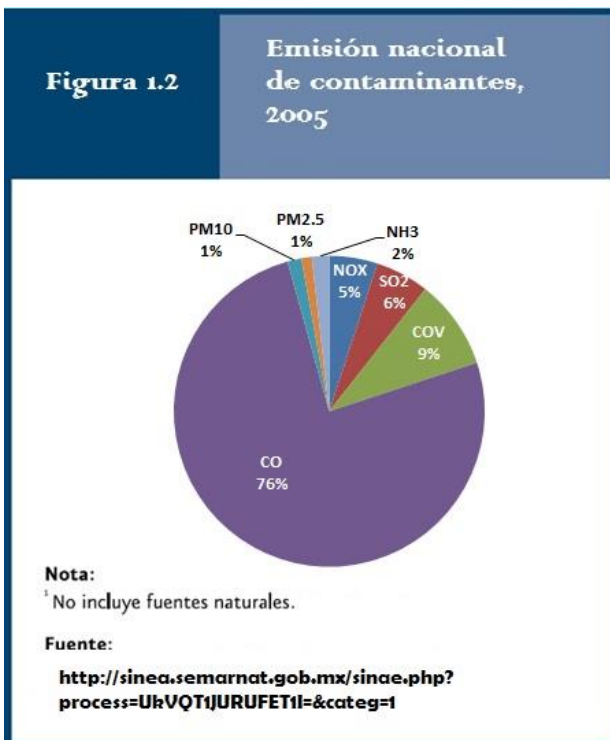
A nivel nacional, según la secretaria de medio ambiente y recursos naturales (SEMARNAT) y el inventario nacional de emisiones de México (INE) mediante una publicación en 2006,⁷² tan solo en el año 1999 se emitieron 40.5 millones de toneladas de contaminantes atmosféricos de los cuales 17 millones de toneladas fueron debidas a fuentes antropogénicas. Como principal fuente generadora de contaminantes se encontró a los vehículos automotores con el 76 % del volumen total de las emisiones a la atmósfera, siendo el CO el principal contaminante emitido por este sector. Considerando tan sólo las fuentes antropogénicas, los contaminantes emitidos en mayor proporción fueron el monóxido de carbono (CO; 7.5 millones de toneladas; 44% del total), óxidos de azufre (SO_x; 2.9 millones de toneladas; 17 % del total) y los compuestos orgánicos volátiles (COV; 2.6 millones de toneladas; 15 % del total) lo cual se esquematiza en la Figura 1.1.



Los vehículos automotores emitieron principalmente CO (62 % del total emitido por todas las fuentes), óxidos de nitrógeno (NO_x; 31 % del total emitido por todas las fuentes) y COV (22 % del total emitido por todas las fuentes).

El total de emisiones a nivel nacional del año 2005, según lo reportado por la SEMARNAT,¹ con una emisión total de contaminantes por fuentes antropogénicas de 55.4 millones de toneladas se tiene una emisión de 41.9 millones

de toneladas de CO, 5.1 millones de toneladas de COV, 3.1 millones de toneladas de SO₂, y 2.8 millones de toneladas de NO_x principalmente, lo cual se esquematiza en términos de porcentaje en la Figura 1.2. Es decir, que en el lapso de 6 años, de 1999 a 2005, se registró



un aumento en la emisión nacional de fuentes contaminantes por fuentes antropogénicas, de 17 a 55.4 millones de toneladas, siendo el CO el gas contaminante emitido en mayor cantidad.

Las altas emisiones asociadas a las fuentes móviles pueden deberse a diversos factores, tales como el aumento del número de vehículos en circulación, la cantidad de combustible que consumen y la baja proporción de vehículos con tecnologías de control

incorporadas (por ejemplo, en el año 2004, 26 % de los vehículos a gasolina no contaba aún con sistemas de control de emisiones).

Los gases emitidos debido a la combustión de hidrocarburos además de provocar el efecto invernadero presentan otras consecuencias como son la lluvia ácida, formación de ozono troposférico, smog fotoquímico y todos estos derivan en un detrimento a la salud. La importancia que radica sobre el CO es debido a que, además de ser el gas contaminante emitido en mayor cantidad, sus efectos en la salud pueden llegar a ser mortales. El CO posee una afinidad 200 veces mayor que el oxígeno con la hemoglobina de la sangre, la cual es la encargada de transportar el oxígeno en el torrente sanguíneo, es por esto que a pequeñas concentraciones de CO se puede producir intoxicaciones con efectos que van desde dolor de cabeza, mareos, fatiga, daños neurológicos y en casos extremos la muerte. La norma oficial mexicana NOM-021-SSA1-1993 establece que la concentración de monóxido de carbono no debe rebasar el valor permisible de 11 ppm en promedio durante ocho horas una vez al año, como medida de protección a la salud de la población.²

Sin embargo, la exposición a este contaminante está delimitado por la proximidad con sus fuentes, como lo es el tráfico intenso en las grandes ciudades, lugares cerrados donde se enciendan cigarrillos, cocinas con estufas de gas y calentadores a base de combustibles fósiles. Es decir, que estamos bajo una exposición diaria a este contaminante porque actualmente la principal fuente de energía a nivel mundial sigue siendo los hidrocarburos, por lo que las personas que habitan en las grandes ciudades resultan muy perjudicadas.

1.2 Tecnologías para mejorar la calidad del aire.

Debido a la problemática de la contaminación ambiental, resulta de gran importancia la generación de tecnologías que permitan mayor y mejor control sobre las emisiones contaminantes a la atmósfera, esto para poder tener una buena calidad de aire, ya sea en lugares cerrados o en el ambiente.

Los vehículos automotores fabricados actualmente cuentan con un convertidor catalítico situado en el escape, el cual consiste en una malla cerámica de canales longitudinales

revestidos de materiales como platino (Pt), rodio (Rh) y paladio (Pd). Cuando los gases derivados de la quema del combustible se ponen en contacto con el convertidor catalítico a unos 500 °C se generan las reacciones químicas que descomponen y oxidan estos gases transformándolos en gases inoocuos para el medio ambiente. Sin embargo estos catalizadores presentan desventajas, entre ellas se encuentran los altos costos y la baja disponibilidad sobre la corteza terrestre de los materiales de la fase activa (Pt, Pd y Rh), otra es la elevada temperatura que requieren alcanzar estos catalizadores para poder realizar su función, siendo que la puesta en marcha en frio de los automotores es donde se emite la mayor cantidad de los gases contaminantes a la atmosfera.

En los últimos treinta años el desarrollo científico y tecnológico ha permitido la construcción y manipulación de la materia a escalas del nanómetro, a esta escala tan minúscula los átomos y moléculas muestran fenómenos y propiedades totalmente nuevas, es decir, las propiedades físicas y químicas de la materia cambian. Propiedades como la conductividad eléctrica, el color, la resistencia, la elasticidad y la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala. Las nuevas propiedades físicas y químicas de los nanomateriales dependerán de características tales como: forma, tamaño, composición, características de superficie y estructura interna. Es por esta razón que actualmente se desarrollan constantemente diversos métodos para su síntesis.

1.2.1 Oro en catálisis.

En los años 80's se reportó un descubrimiento sobre el oro (Au), en 1987 Masatake Haruta y su grupo de colaboradores encontraron que el oro en forma de nanopartículas, menores a 5 nm, soportadas sobre óxidos metálicos mediante el método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio (DP NaOH) mostraba actividades sorprendentemente grandes a temperaturas tan bajas como -76 °C en la reacción de oxidación de CO.³

A partir del descubrimiento de Haruta muchas investigaciones se han llevado a cabo, tanto en el desarrollo de nuevos catalizadores, así como para tratar de entender y explicar por qué el oro presenta una mayor actividad cuando está presente en forma de nanopartículas e inactivo cuando está en forma de bulto. Se han encontrado otras reacciones en las cuales el oro también presenta buena actividad y/o selectividad, con aplicaciones importantes en la industria y para el cuidado del ambiente como lo son: la reducción de NO_x ,⁴ epoxidación de propileno,⁵ oxidación selectiva de CO en H_2 ,⁶ combustión de metano⁷ y la reacción de desplazamiento del gas de agua,^{8,9} entre otras.

Desde el descubrimiento de Haruta, la oxidación de CO con O_2 ha sido una de las reacciones más estudiadas en catálisis heterogénea,¹⁰ y se ha encontrado que la reactividad de los catalizadores basados en oro depende de varios factores¹¹⁻¹³ como son:

- El tamaño de las partículas de oro.
- El método y condiciones de síntesis.
- Las condiciones del tratamiento térmico.
- El tipo de soporte empleado.
- Las condiciones de almacenamiento de los catalizadores.

Sin embargo, una de las principales dificultades en los catalizadores con base en nanopartículas de oro, que han sido sintetizados, es la estabilidad, ya que durante periodos relativamente cortos (unas semanas) dejan de ser activos.¹³ Se ha propuesto que uno de los principales factores que afectan la actividad catalítica del oro soportado es la adsorción de especies carbonato sobre el soporte, evitando la adsorción de moléculas de oxígeno sobre la superficie catalítica. Pero se ha probado que las especies carbonato son muy sensibles al cambio de temperatura bajo un flujo de aire, ya que con un ligero aumento de la temperatura estas especies se desorben y la actividad catalítica es parcialmente restaurada.^{14, 15}

Se ha observado también una correlación entre la estabilidad y el tamaño de las partículas de oro. El aumento del tamaño de las partículas de oro, en otras palabras, la aglomeración

y sinterización de las partículas de oro, que es originada por varias razones como lo es la presencia de cloruros en el catalizador debido a los métodos de síntesis,¹⁵⁻¹⁹ la naturaleza química y física del soporte en donde se depositan, ya que dependiendo del grado de dispersión y la forma de la partícula (esférica, hemisférica) en interacción con el soporte, así como el grado de reducibilidad,²⁰ y los defectos superficiales del soporte,²¹ se evitará la difusión de las partículas de oro.

Esta dificultad, pocas veces se menciona en los artículos y en las revisiones relacionadas con la catálisis del oro, sólo algunos grupos han hecho referencia al tema, atribuyendo el fenómeno principalmente a la luz, el aire y la humedad de éste.¹³

Un catalizador de Au, con alta actividad catalítica a baja temperatura (<0 °C), hacia la oxidación de CO e hidrocarburos podría ser capaz de combatir los problemas de emisión de la puesta en marcha en frío y la eliminación de óxidos de nitrógeno de los motores de gasolina y diésel. La justificación para el desarrollo de tecnologías basadas en oro es el prometedor funcionamiento técnico, el relativamente estable precio del oro, así como también la disponibilidad en comparación con el platino. Sin embargo, hay dificultades técnicas a ser superadas antes de que se puedan comercializar los catalizadores como lo es la estabilidad.

Los catalizadores de oro pueden ser empleados en tecnologías de control de emisiones y contaminación, procesos químicos, producción de hidrógeno limpio para celdas de combustible y sensores para detectar gases venenosos e inflamables o sustancias en solución.²²

1.3 Estabilidad de los catalizadores.

Las principales características que debe cumplir un catalizador comercial son alta actividad, selectividad y estabilidad.

La estabilidad de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, ésta debe ser evaluada en función de la cantidad de producto formado, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso.

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son: a) envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente; b) reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización); c) pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador, donde algunos catalizadores pueden ser regenerados (total o parcialmente) para recuperar sus propiedades catalíticas.

Un catalizador está formado principalmente por la fase activa y el soporte. La fase activa es la responsable de la actividad catalítica, la cual puede ser compuesta por uno o varios elementos químicos. Esta fase activa puede tener un costo muy elevado y puede ser sensible a la variación de las condiciones ambientales como temperatura, humedad, etc., por lo que se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas. El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y es el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por tanto presentar un área superficial específica elevada. Además, el soporte debe tener buena resistencia mecánica, si se usan flujos muy altos, y buena resistencia térmica, si es que la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas.

Es por ello que se busca brindar estabilidad al catalizador mediante la modificación de alguno de sus componentes. En el caso de los catalizadores de oro se ha buscado su estabilización mediante la síntesis de catalizadores bimetálicos, es decir, mediante la adición de dos elementos químicos dentro de la fase activa de los catalizadores, y mediante la modificación del soporte del catalizador, ya sea cambiando el tipo de soporte, realizando una mezcla de óxidos como soporte,^{23, 24} o dopando algún óxido con algún otro material.²⁵ Se pretende que las partículas de oro sean ancladas al soporte con lo que las estabilizaría e impediría su sinterización.²⁶

1.4 Métodos de preparación de materiales.

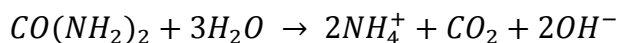
1.4.1 Depósito de partículas de oro.

La manera en que se sintetizan los materiales es muy importante ya que las técnicas o métodos de preparación determinaran las características finales, en nuestro caso, de los catalizadores. En el caso de los catalizadores de oro se han desarrollado diversos métodos de síntesis. Los métodos de preparación se pueden dividir en dos clases: I) el soporte y el precursor del metal son formados al mismo tiempo (coprecipitación) y II) El precursor de oro es aplicado al soporte preformado (impregnación, adsorción iónica y depósito-precipitación). En los métodos de la clase II, la dispersión del metal obtenida en última instancia depende críticamente de las condiciones de secado.²⁷

El método de depósito-precipitación es llamado así porque supone una precipitación del hidróxido metálico sobre el soporte, este último suspendido en la solución, lo que resulta en un aumento gradual del pH de la solución. Este procedimiento fue desarrollado por Geus y colaboradores^{28, 29} para la elaboración de catalizadores soportados de níquel y cobre.

Haruta utilizó la base del fundamento del método DP, usando el NaOH como agente precipitante,³⁰ en el cual se deposita una especie del metal en la superficie, generalmente un hidróxido, con el incremento del pH (~8) de la suspensión que contiene al precursor y al soporte, logrando así el depósito del oro en el soporte y no en la solución. Aunque presentó el inconveniente de que menos del 35 % del total del oro presente en la suspensión se depositó sobre el soporte.³¹

Sin embargo, Zanella y colaboradores,³² desarrollaron un método de depósito-precipitación en el cual utilizaron urea como agente precipitante. Mediante este método se genera una basificación gradual y homogénea de la solución debido a la descomposición que presenta la urea cuando se expone a temperaturas mayores a 60 °C, dando como resultado la liberación de especies OH⁻, como se muestra en la siguiente reacción:



A diferencia del DP NaOH, este método permite el depósito total del Au en solución sobre el soporte, además de obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3 nm. Además se ha encontrado que partículas de oro pequeñas pueden obtenerse sobre óxidos de titanio, aluminio y cerio, conforme aumenta el tiempo de reacción del método de depósito-precipitación.^{12, 33} En los métodos de DP, se ha observado que usando una concentración de Au de 4.2×10^{-3} M, el complejo de oro que se forma puede precipitar en un tiempo de aproximadamente 1 hora y madurar en un tiempo de reacción de 16 horas para obtener un diámetro de partícula pequeño.³⁴ También se ha encontrado que usando una relación de concentración urea:Au de 100:1, para el caso del depósito-precipitación con urea (DPU), se logra un depósito completo del oro que se encuentra en solución con tamaño de partícula pequeño.³⁴

Para el método de DPU, el mecanismo de depósito del oro en titania parece ser realmente un mecanismo de depósito-precipitación, ya que se ha establecido experimentalmente³³ que cuando el pH aumenta, hay precipitación de un compuesto de oro en el soporte, el cual no es $Au(OH)_3$. El precipitado responsable del depósito del Au ha sido aislado, éste se forma muy rápido a pH ácido y contiene oro, nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno y cloro ($AuN_{2.2}O_{1.2}C_{0.9}H_{4.2}Cl_{0.1}$).³³ La naturaleza amorfa del precipitado no es muy clara aún, pero puede observarse que la proporción de N:O:C:H (2:1:1:4) está cerca a la de urea. La rápida formación de este precipitado de oro, a un pH cercano a 3, sugiere el hecho de que el oro sea totalmente depositado en el soporte en la primera hora de la preparación. Para este método de DPU, se ha encontrado que la coordinación Au-O y la coordinación Au-N son las dominantes.¹² La coordinación Au-N es debida a la reacción entre las especies de oro en solución y la urea o los productos de su descomposición. La coordinación Au-O es debida al mecanismo de depósito-precipitación, el cual podría involucrar primero una interacción electrostática inicial entre las especies aniónicas de oro, $[AuCl_4]^-$ y/o $[AuCl_3(OH)]^-$, y la superficie del soporte (TiO_2), positivamente cargada a pH ácido. Se da el crecimiento de las partículas de oro que precipitan en estos sitios, ya que actúan como sitios de nucleación. Cuando el pH aumenta durante el DPU, la densidad de carga de la

superficie de las partículas del precipitado de oro es modificada, conduciendo a su fragmentación y por tanto la disminución del tamaño de partícula de oro conforme aumenta el tiempo del depósito.

1.4.2 Precursores de Au.

Los precursores usados en la preparación de catalizadores de oro soportados son sales o complejos, donde el oro usualmente se encuentra en estado de oxidación 3+, algunos de ellos se encuentran en estado de oxidación 1+, el cual es más inestable. El precursor Au^{3+} más utilizado es el ácido cloro-áurico (HAuCl_4),³⁵⁻³⁹ el cual en solución acuosa es un ácido fuerte capaz de disolver alúmina y magnesia. El cloruro de oro (AuCl_3)⁴⁰ es usado ocasionalmente, así como también el complejo de oro-etilendiamina ($[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$).^{38, 41}

1.4.3 Cloruros en la preparación.

El tamaño de las partículas puede afectarse por la presencia del ion cloruro, debido al precursor utilizado. Ante la presencia de este ion el tamaño de las partículas crece, ya que promueve la movilidad y aglomeración de las especies de oro durante el tratamiento térmico,^{15, 17, 42} perjudicando la actividad catalítica. Además es sabido que actúa como veneno para muchas reacciones catalíticas. Este ion está presente en el soporte incluso después de la calcinación a 600 °C, pero la reducción con hidrógeno muestra que es removido como HCl.¹⁵ En la DP, que se realiza generalmente a un pH alto, la mayoría de los enlaces Au-Cl están hidrolizados, y el lavado cuidadoso con agua, al final de la preparación, elimina los cloruros restantes; en cambio, en la impregnación y adsorción iónica, que se realizan a pH más bajos, los complejos de Au contienen cloruros al final de la preparación por lo que al momento de la calcinación se sinterizan (aglomeran) las partículas de oro.¹⁹

1.4.4 Tratamiento térmico de los catalizadores de oro.

El depósito de las partículas de oro sobre el soporte es una técnica que se realiza bajo la ausencia de luz ya que la especie precursora es fotosensible, la especie presente de oro es Au^{3+} . Por tanto al finalizar esta técnica se requiere de la activación del catalizador mediante un tratamiento térmico bajo un flujo de gas. Para poder reducir el Au^{3+} se requiere un flujo de gas a alta temperatura.⁴³

Aunque el aire es una mezcla oxidante, la reducción del Au^{3+} es posible debido a la inestabilidad del óxido de oro, Au_2O_3 ($\Delta H_f = 19.3$ kJ/mol), lo que provoca su descomposición al aumentar la temperatura y se forma Au^0 .

Dentro del tratamiento térmico existen parámetros que pueden modificarse y afectar con ello la actividad del catalizador, estos parámetros son:

- Naturaleza del gas. El tratamiento térmico bajo hidrógeno o argón, conduce a partículas más pequeñas de oro que bajo aire en catalizadores de Au/TiO_2 .¹³ Dos interpretaciones fueron propuestas por Haruta y colaboradores para explicar el tamaño de la partícula de oro más pequeño obtenido con H_2 : a) la reducción empieza a más baja temperatura, lo cual conduce a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte, y previene que las partículas sintericen; b) la reducción bajo H_2 elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl . A pesar de esto, Haruta⁴⁴ recomienda calcinar las muestras en aire antes de usarlas en la reacción de oxidación de CO , con el fin de conseguir partículas metálicas en interacción con TiO_2 , con una superficie enriquecida de oxígeno.¹³
- Relación ente velocidad de flujo de gas y peso de la muestra. El tamaño promedio de la partícula de oro disminuye y la distribución del tamaño de partícula empieza a ser más estrecha cuando la velocidad del flujo aumenta, para una cantidad de muestra determinada, o cuando el peso de la muestra disminuye para un flujo de gas determinado.⁴⁴ El tiempo de contacto más corto, entre el gas y la muestra, conduce a menor tamaño de partícula debido a la más eficiente eliminación de agua y/o de cloruros remanente.²²

- Temperatura de tratamiento. Se ha observado para el Au/TiO₂ que el tamaño de partícula aumenta con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico, pero el crecimiento no es drástico, especialmente en el caso del tratamiento bajo H₂. Una vez que el oro es reducido completamente entre 150-200 °C, el tamaño de partícula no aumenta drásticamente entre 200 y 500 °C, a pesar de que las temperaturas de Tamman (temperatura a la que las partículas comienzan a ser móviles en la superficie) y de fusión de las nanopartículas de oro están cerca de esta temperatura, lo que indica que las partículas son estabilizadas por el soporte. Por lo que las condiciones de tratamiento bajo las cuales las nanopartículas de oro se reducen completamente son críticas para el tamaño de partícula.¹³
- Rapidez de calentamiento. Para el Au/TiO₂, mediante el DP con NaOH y urea, se ha encontrado que el oro presente queda totalmente reducido entre 150 y 200 °C,³² por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de buen tamaño y mientras más lenta sea la rampa de calentamiento más pequeñas serán las partículas.

1.4.5 Almacenamiento de los catalizadores de oro.

El almacenamiento de los catalizadores de oro resulta importante porque en condiciones ambientales las nanopartículas de oro, reducidas (Au⁰) o no reducidas (Au³⁺), soportadas en óxidos, son inestables, ya que las partículas de Au³⁺ tienden a reducirse y las partículas de Au⁰ se aglomeran.¹³ Estas evoluciones son inducidas por la luz y el agua (humedad del aire) en el ambiente. Es por esto que el almacenamiento de los catalizadores es una etapa crítica para evitar que la muestra madure y por lo tanto para obtener actividades catalíticas reproducibles. El almacenamiento de los catalizadores secos, en un desecador a vacío en la oscuridad, y su reducción antes de ser usados para caracterización o catálisis es recomendado. Resultados similares pueden ser obtenidos almacenando muestras en un refrigerador o un congelador, en la oscuridad. Para evitar la foto-reducción de precursores de Au³⁺, es recomendable realizar la preparación de

catalizadores en la oscuridad. El oro no reducido puede también ser muy sensible a las técnicas de caracterización.¹³

1.4.6 Efectos del soporte.

Los óxidos de silicio, aluminio y magnesio fueron los primeros soportes utilizados para nanopartículas de oro, pero con el tiempo se han preparado catalizadores de óxidos de titanio, cerio, entre otros. Los óxidos sólidos (soportes) en suspensión acuosa están generalmente cargados eléctricamente. Esta carga depende del pH de la solución y del punto isoeléctrico del soporte (PIE). El PIE es ampliamente usado para representar el pH al cual la superficie de un óxido sólido inmerso tiene carga neta cero, este pH resultante es cuando se tienen concentraciones equivalentes de complejos positivos y negativos. La elección del soporte para un catalizador produce efectos en su actividad catalítica.

Los óxidos son idealmente usados como soportes para catalizadores, porque sus características como estabilidad térmica, bajos costos y durabilidad física son excelentes. En muchos casos, el área específica, porosidad y naturaleza del óxido soportado pueden afectar las reacciones llevadas a cabo. Se ha reconocido que en los catalizadores soportados por un óxido metálico, éste no es solamente un soporte inerte sobre el cual se dispersa la fase activa, sino que las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan las interacciones metal-soporte como el grado de dispersión de la fase activa, que influye sobre la actividad del catalizador.

Muchas de las diferencias en catalizadores de oro, soportados en diferentes óxidos, podrían derivar de la variación en las propiedades de los óxidos. Por ejemplo, el efecto del PIE en el depósito del Au; o el papel de la reducibilidad del óxido, que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las nanopartículas de oro. Debido a que el oro no adsorbe bien al oxígeno, la elección del soporte es muy importante, de tal manera que éste pueda proveer oxígeno reactivo. Se ha propuesto que la diferencia de la actividad catalítica entre los catalizadores de oro soportado en diferentes óxidos corresponde al mecanismo de adsorción del oxígeno. En el caso de soportes inertes o no reducibles, el

tamaño de las partículas de oro debe ser estrictamente controlado en el intervalo de 2-3 nm, de manera que ambos reactivos, el oxígeno y el monóxido de carbono, puedan ser adsorbidos y activados en la superficie del oro. Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte (sobretudo el grado de reducibilidad) además de afectar la actividad catalítica, puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de oro, ya que las interacciones partícula-soporte pueden verse considerablemente modificadas.²⁰ También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO.²¹ Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando su difusión que produciría partículas de oro más grandes, lo que se traduce en estabilización.

Aunque tanto el oro por sí mismo y la titania (TiO₂) son inactivos para la reacción de oxidación del monóxido de carbono por debajo de los 227 °C, el Au/TiO₂ al 1 % peso de oro y el polvo de oro depositado en la superficie de titania son activos a 15 °C.^{45, 46} Se ha encontrado también que el Au/TiO₂ sintetizado por el método de DP produce partículas metálicas con forma hemisféricas, con sus partes planas pegadas al TiO₂; mientras que los métodos como la impregnación producen partículas esféricas de oro simplemente cargadas sobre el soporte TiO₂. Se ha probado que las partículas esféricas de Au, simplemente cargadas sobre el soporte, necesitan temperaturas más altas para que la reacción ocurra y cause la oxidación completa del CO para producir CO₂. En el caso de las partículas hemisféricas de oro fuertemente adheridas al soporte TiO₂, éstas transforman el CO a CO₂ a más bajas temperaturas, debido al mayor contacto interfacial entre la partícula y el soporte, lo cual le proporciona mayor estabilidad a la partícula metálica.¹⁵

1.4.7 Modificación del soporte hacia la estabilización de los catalizadores de oro.

Los catalizadores con base en nanopartículas de oro sintetizados mediante los métodos de depósito-precipitación, utilizando óxido de titanio como soporte, han resultado en

catalizadores altamente activos en la reacción de oxidación de CO, ya que se ha observado una buena dispersión de la fase activa dentro del soporte y un tamaño de partícula pequeño.^{47, 48} A pesar de esto, no se ha logrado la estabilización de los catalizadores. Una manera de superar el proceso de desactivación es producir vacancias de oxígeno en la superficie de las partículas del soporte.⁴⁹ Estas vacancias de oxígeno generan defectos cristalinos que funcionan como centros de anclaje de las partículas de oro. Cálculos teóricos han demostrado que las partículas de oro se unen con mayor fuerza a una superficie con gran número de defectos que a una con menor número de defectos.⁵⁰

Un estudio realizado sobre la incorporación de itrio en la red del TiO₂,²⁵ utilizado como soporte para los catalizadores de oro, favorece la formación de vacancias de oxígeno, las cuales son los sitios de adsorción de las nanopartículas de oro, actuando como centros de nucleación para los átomos de oro. El tamaño de partícula obtenido en este trabajo, usando el método de depósito-precipitación con NaOH, fue grande (9-11 nm); sin embargo, se mostró que la incorporación de itrio incrementa la actividad para la oxidación de CO.

1.4.8 Sol-gel.

Los materiales cerámicos se pueden dopar con una amplia lista de compuestos, orgánicos e inorgánicos, para modificar sus propiedades físicas y químicas. El proceso sol gel es una ruta química, basada en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos, dopados con iones de tierras raras, colorantes orgánicos, nanopartículas, etc., de forma relativamente sencilla. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales. El método sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y el agua

residual.⁵¹ Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico.

El método sol-gel presenta grandes ventajas sobre los ya conocidos en la síntesis de vidrios, cerámicas, soportes y catalizadores, las cuales son resumidas a continuación:

- Los precursores alcóxidos son fáciles de purificar.
- Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad, ya que se parte de una mezcla homogénea.
- Se requiere menor temperatura de reacción en la técnica sol-gel.
- Posibilidad de síntesis de materiales nuevos.
- Facilidad de preparación de polvos ultrafinos (menos de 100 Å).
- Es fácil introducir nuevos elementos en la red.
- Permite el control químico de las reacciones.
- La velocidad de reacción y el tipo de sólido final pueden ser controlados en la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.
- Existe una alta pureza del producto final.

El gel es un sistema polimérico que ha sido formado por una policondensación química. Existen esencialmente dos métodos para formar un gel:

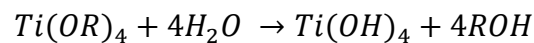
- a) Método coloidal, consiste en la desestabilización de un sol.
- b) Método de los alcóxidos, comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) los que se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua.

Los alcóxidos metálicos usualmente empleados en la reacción sol-gel están compuestos por un metal rodeado de grupos alcoxi. Un alcoxi es un ligando formado al separar un protón del hidróxilo en un alcohol, como en metoxi ($\cdot\text{OCH}_3$) o etoxi ($\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$).

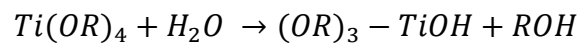
En el proceso sol-gel para la producción de titanía, ésta es preparada generalmente por reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos de titanio. Es bien conocido que

los alcóxidos de titanio se hidrolizan vigorosamente en agua y se han aplicado varios catalizadores para disminuir esta velocidad de reacción, típicamente se utilizan ácidos simples como ácido nítrico, clorhídrico y acético.^{52, 53} En el año 1975 Yoldas descubrió que la velocidad de peptización cae dramáticamente debajo de 80 °C y que la peptización con ácidos fuertes que contienen aniones no complejados (HNO₃, HCl, HClO₄) forman soles estables. La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua, es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxido. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa, en donde todos los ligandos OR (alcóxidos) son reemplazados por grupos OH como se muestra a continuación:

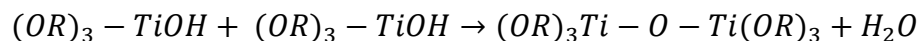
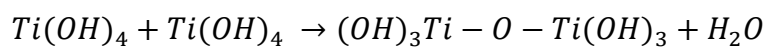
Hidrólisis



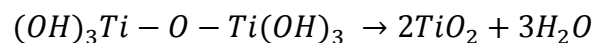
O puede hidrolizarse parcialmente:



Condensación



Calcinación



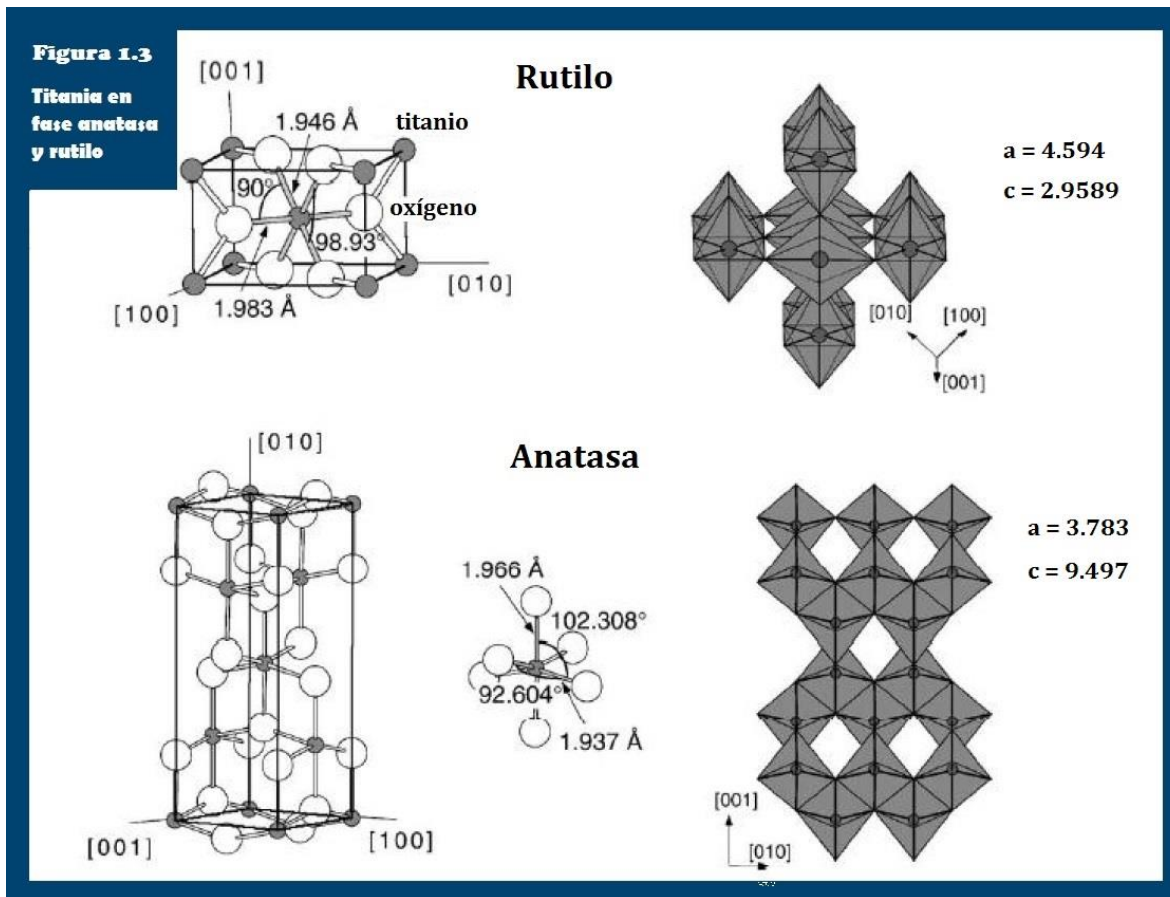
Por tanto, se entiende que los grupos OR pueden persistir debido a la hidrólisis incompleta, siendo las partículas resultantes hidrotitania amorfa, la cual será TiO₂ hasta después de haber sido calcinada.

C. Coutier y col.⁵⁴ han reportado que con una temperatura de densificado o calcinación por arriba de los 1000 °C se favorece grandemente la cristalización del TiO₂. Además se ha reportado que la adición de iones de tierras raras (<5% at.) inhibe la transformación de anatasa a rutilo.

1.5 Óxido de titanio

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico de 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica ([Ar]3d²4s², capa d incompleta) hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar los número de oxidación: +2, +3, +4, por lo que cuenta con una elevada reactividad con el oxígeno. El óxido de titanio (o titania) es una de las sustancias químicas más blancas que existen, refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y la que no refleja la absorbe, manteniendo así su color en forma permanente. Su índice de refracción es muy alto, incluso pulverizado o mezclado con otros elementos, y por la misma razón es muy opaco. Es por excelencia utilizado como foto-catalizador, no presenta toxicidad y es muy estable en soluciones acuosas.

El óxido de titanio presenta tres estructuras cristalinas diferentes brookita, anatasa y rutilo. La estructura cristalina del TiO₂ más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo.⁵⁵ A temperaturas suficientemente altas las otras fases se transforman a fase rutilo. Sin embargo, tanto el rutilo como la anatasa son las fases más usadas para las distintas aplicaciones de la titania, las cuales se muestran en la Figura 1.3. En ambas estructuras el bloque básico consiste en un átomo de titanio rodeado de seis átomos de oxígeno en una configuración de un octaedro torcido. El número de bordes compartidos de estos octaedros distingue las diferentes fases cristalinas. En la brookita hay tres bordes compartidos, cuatro en la anatasa y dos en el rutilo, generando una densidad de masa diferente para cada fase.⁵⁶



Se ha reportado en la literatura que la transformación de anatasa a rutilo ocurre entre 400 y 1100 °C.⁵⁷ Se ha reportado también que cuando ocurre una transformación de la fase anatasa a rutilo existe una pérdida drástica de área y porosidad⁵⁸ por lo que resulta conveniente trabajar con soportes de titania en fase anatasa en reacciones donde se requiera una gran área superficial, lo que impone un límite máximo de temperatura en el que puede ser utilizada la titania como soporte en catalizadores.

Las propiedades electrónicas y catalíticas de la titania cambian cuando es dopada con otros átomos, cuando se crean vacancias de oxígeno o cuando la valencia de algunos átomos de titanio es reducida de 4+ a 3+, es decir, sus propiedades químicas y electrónicas dependen de defectos locales de densidad y del tipo de impurezas introducidas dentro de su estructura cristalina.⁵⁹

En un trabajo publicado por Bersani y col.⁶⁰ se concluyó que la técnica sol-gel permite el control de la fase cristalina, del número de defectos y del tamaño de los cristales de dióxido de titanio. El catalizador de hidrólisis juega un papel muy importante en el proceso, ya que mientras que el HCl favorece la transición a rutilo, el ácido acético estabiliza la fase anatasa a más altas temperaturas.

1.5.1 Materiales dopantes en titania.

Hay diversas formas en las cuales los dopantes pueden introducirse a una red inorgánica, sustitucionalmente o intersticialmente, o si el tamaño del dopante es más grande que el oxígeno, puede ser intercalado, produciendo una gran deformación en la red. En el caso particular del rutilo, la estructura nos permite incorporar dopantes de diferente tamaño. Los sitios que ocuparán los dopantes preferencialmente dependen de su tamaño; se ha reportado que en general los cationes más grandes que 0.73 Å preferirán los sitios intersticiales.⁶¹

Es sabido que los materiales de transición pueden ser incorporados dentro de una matriz de titania principalmente de manera sustitucional y solamente en algunos casos en sitios intersticiales, adicionalmente el rutilo presenta una gran tolerancia a aceptar cationes de diferente e inusual estado de oxidación.⁶¹

La química de los metales de transición está gobernada principalmente por su configuración electrónica más que por la carga o el estado de oxidación. En este caso son menos reactivos como elementos y más fácilmente oxidados a más altos estados de oxidación. Pudiendo con esto generar vacancias de oxígeno dentro de la red de la titania. Por otra parte, la transición de la fase anatasa a rutilo depende fuertemente del tipo de dopante, ya que se puede cambiar la temperatura de transición de anatasa a rutilo drásticamente cambiando el tipo de dopante, parece ser que a mayor tamaño de radio iónico mayor temperatura de transición de fase, lo que indica la fuerte influencia del dopante sobre la temperatura de transición de fase anatasa a rutilo.

1.5.2 Lantano y Cerio

Tanto el lantano como el cerio son metales de transición cuya principal característica es su configuración electrónica mediante la cual se permite adquirir diferentes estados de oxidación a estos elementos, pudiendo alcanzar una carga positiva tan alta como la de su grupo, e incluso en ocasiones negativa como en algunos complejos de coordinación. Esto los hace excelentes candidatos como materiales dopantes en la red de la titania en búsqueda de la estabilización de los catalizadores de oro.

El lantano es un metal de transición de número atómico 57, peso atómico de 138.91 g/mol con una configuración electrónica $[\text{Xe}]5d^16s^2$, su estado de oxidación más común es +3, pero puede presentar varios estados de oxidación por lo anteriormente citado. Es el segundo elemento más abundante del grupo de las tierras raras e ingrediente importante en la manufactura del vidrio. Proporciona un alto índice de refracción al vidrio y se utiliza en la fabricación de lentes de gran calidad. El lantano es uno de los elementos químicos raros, que puede ser encontrado en equipamientos de las casas, como son las televisiones en color, lámparas fluorescentes, lámparas ahorradoras de energías y vidrios. Todos los elementos químicos raros tienen propiedades comparables. El lantano puede ser raramente encontrado en la naturaleza, porque aparece en muy poca cantidad. El uso del lantano está todavía creciendo, debido a que es adecuado para producir catalizadores.

Otras de sus aplicaciones son:

- Aleado con cerio, neodimio, praseodimio, gadolinio e iterbio forma la aleación llamada mischmetal, utilizada para fabricar piedras de encendedor.
- El óxido de lantano confiere al vidrio resistencia a las bases y se emplea para la fabricación de vidrios ópticos especiales. Además se usa para fabricar crisoles.
- Se están produciendo esponjas de hidrógeno con aleaciones que contienen lantano. Dichas aleaciones admiten hasta 400 veces su volumen de gas y el proceso es reversible. Cada vez que toman gas se libera energía calorífica, por lo que tienen la posibilidad de convertirse en sistemas de conservación de energía.

- Es utilizado como componente de las pantallas intensificadoras de las unidades de rayos X.

El Cerio, al igual que el lantano, es un metal de transición de número atómico 58, peso atómico de 140.12 g/mol y tiene una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, su estado de oxidación más común es +3. Es el elemento metálico más abundante del grupo de las tierras raras en la tabla periódica. El cerio se encuentra mezclado con otras tierras raras en muchos minerales, en particular en monacita y blastnasita y también se halla entre los productos de la fisión de uranio, torio y plutonio.

Aunque la valencia común del cerio es 3, forma también una serie de compuestos tetravalentes y es la única tierra rara que existe como ion tetravalente en solución acuosa. Aunque en alta pureza se le puede separar de las otras tierras raras por métodos de intercambio iónico, por lo general se separa químicamente aprovechando su estado tetravalente. Al igual que el lantano el uso del cerio sigue aumentando para la producción de catalizadores.

Algunas de sus aplicaciones son:

- Algunos de sus derivados se usan en pirotecnia y como materiales cerámicos.
- En la aleación hierro de las piedras de mechero.
- El óxido de cerio se usa para el pulido de lentes.
- En las aleaciones de los imanes permanentes.

El lantano y el cerio, como todos los metales tierras raras, tienen un moderado nivel de toxicidad por lo que son materiales peligrosos en el ambiente de trabajo, debido al hecho de que al estar expuestos por largos periodos pueden ser inhalados pudiendo causar daños a la salud.

1.5.3 Titania dopada con cerio y con lantano.

Se han reportado trabajos sobre titanía dopada con cerio⁶⁸ y con lantano^{69, 70} a través del método sol-gel, en donde la presencia del cerio y del lantano inhibe la transición de fase anatasa a fase rutilo del TiO_2 , es decir brinda estabilidad a la fase anatasa.

En el caso de la titanía dopada con cerio, este último en forma de CeO_2 , sólo era posible su detección en difracción de rayos X cuando la cantidad de cerio era mayor a 50 % en peso. Se reportó una disminución del promedio de tamaño de partícula tanto de titanía (anatasa) como de ceria (CeO_2) en los materiales sintetizados mediante sol-gel respecto de los compuestos puros. La detección del cerio mediante espectroscopia Raman sólo fue posible cuando la cantidad de cerio fue de 70 % en peso. Se reportó que cuando el cerio se encontraba en cantidades menores o iguales a 5 % en peso, éste se encontraba como Ce^{3+} , a mayores cantidades se encontró como Ce^{4+} . Se propuso que el cerio nucleaba en las vacancias de oxígeno dentro de la red de la anatasa y que este no podía sustituir al Ti^{4+} . Y finalmente se reportó que la superficie de la titanía dopada con cerio se encontraba enriquecida con TiO_2 .

En el caso de la titanía dopada con lantano, se reportó que el lantano estaba en la forma La_2O_3 tanto en la superficie como dentro de la red de la titanía, y que su presencia inhibe la transición de fase anatasa a rutilo, brindándole estabilidad. No fue posible observar al lantano (cantidades menores a 5 % en peso) mediante espectroscopia Raman, atribuyendo las diferencias en los espectros Raman a la disminución en el tamaño de partículas de la anatasa y el desorden inducido por la presencia del lantano.

Cabe mencionar que existe una gran diferencia entre los radios iónicos del titanio, el cerio y el lantano, siendo 0.69, 1.07 y 1.22 Å respectivamente. Así como también existe diferencia entre las estructuras cristalinas de los óxidos de titanio (brookita, anatasa, rutilo), cerio (Ce^{3+} , Ce^{4+}) y lantano (La^{3+}) **ver Tabla 1.1**. Sin embargo, se pretende lograr una solubilidad parcial de estos elementos dentro de la titanía con lo cual se podrían generar vacancias de oxígeno que permitan la nucleación de las partículas de oro, esto

último para evitar su aglomeración y sinterización en los catalizadores de oro, lo que podría permitir la estabilización de los catalizadores con base en nanopartículas de oro.

Tabla 1.1 Sistemas cristalinos de los diferentes óxidos.

Óxidos	Sistema cristalino
titanio-brookita	ortorrómbico
titanio-anatasa	tetragonal
titanio-rutilo	tetragonal
Ce ³⁺	hexagonal
Ce ⁴⁺	cúbico
La ³⁺	hexagonal

2.A OBJETIVOS.

Sintetizar sistemas catalíticos basados en nanopartículas de Au, soportados sobre óxido de titanio dopado con cerio y con lantano. Estudiar los cambios en la estructura y composición en función del procedimiento de síntesis, tratamiento y almacenamiento de los catalizadores, para posteriormente correlacionarlos con sus propiedades catalíticas como actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de monóxido de carbono (CO).

Objetivos particulares:

- Sintetizar óxido de titanio puro y dopado con cerio y con lantano mediante la técnica sol-gel a distintas cantidades de cada material dopante.
- Sintetizar los catalizadores de oro mediante la técnica de depósito-precipitación con urea, utilizando la titania y titania dopada como soporte.
- Determinar el tamaño de las partículas de oro y su dispersión sobre los soportes, mediante TEM, DRX. Las propiedades estructurales y composición mediante UV-vis y EDS. La reducibilidad de los catalizadores mediante TPR. La interacción entre el CO y los sitios de adsorción de la superficie catalítica, de los catalizadores sintetizados, mediante DRIFTS. Finalmente relacionar todas estas características con la actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores.
- Evaluar las condiciones de trabajo en las que un catalizador logre presentar una alta actividad catalítica y estabilidad.

2.B HIPÓTESIS.

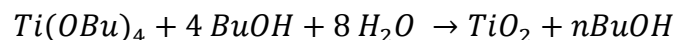
La síntesis de titania mediante la técnica sol-gel permitirá la incorporación de otros elementos, como el cerio y el lantano, dentro de la estructura cristalina del dióxido de titanio, cuya incorporación dentro de la red puede ser de manera intersticial o sustitucional. Mediante la incorporación de cerio (Ce^{3+}) o lantano (La^{3+}) dentro de la red de la titania de manera sustitucional se generarán vacancias de oxígeno como resultado de la compensación de la diferencia de cargas, entre el estado de oxidación del titanio (Ti^{4+}) y el cerio (Ce^{3+}) o lantano (La^{3+}). Las vacancias de oxígeno funcionarán como centros de anclaje para las partículas de oro dentro de la red con lo que se pretende evitar su aglomeración y finalmente la estabilización de los catalizadores con base en nanopartículas de oro.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 Síntesis de titania dopada mediante sol-gel.

Para la técnica sol-gel se utilizó butóxido de titanio ($Ti(OC_4H_9)_4$) 97 % pureza, butanol (C_4H_9OH), ácido nítrico (HNO_3), agua destilada y los nitratos de cerio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) y lantano ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) como precursores de los metales dopantes.

La reacción global y la estequiometría utilizada se muestran a continuación:



La preparación se realizó de la manera siguiente: se mezclaron el butanol, el agua y la sal precursora del metal dopante en un vaso de precipitados que en agitación constante y mediante la adición de HNO_3 diluido (0.1 M) se llevó la mezcla hasta un pH ácido de 3. La mezcla se vertió en el reactor, que en este caso era un matraz de bola de 3 bocas acoplado a un sistema de refrigeración (Figura 3.1), en donde se calentó a una temperatura de 70 °C, manteniendo siempre una agitación constante dentro del reactor. Inmediatamente después de llegar a 70 °C se vertió gota a gota el butóxido de titanio dentro del reactor. Al finalizar el goteo del butóxido de titanio se dejó un tiempo de reacción de 24 horas manteniendo temperatura y agitación constantes.

Al finalizar el tiempo de reacción el producto obtenido se secó en una mufla a 100 °C durante 24 horas. Posteriormente se pulverizó el producto obtenido. Finalmente éste fue sometido a un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 500 °C, permaneciendo 4 horas a esta última temperatura y dejando enfriar pasado este tiempo.

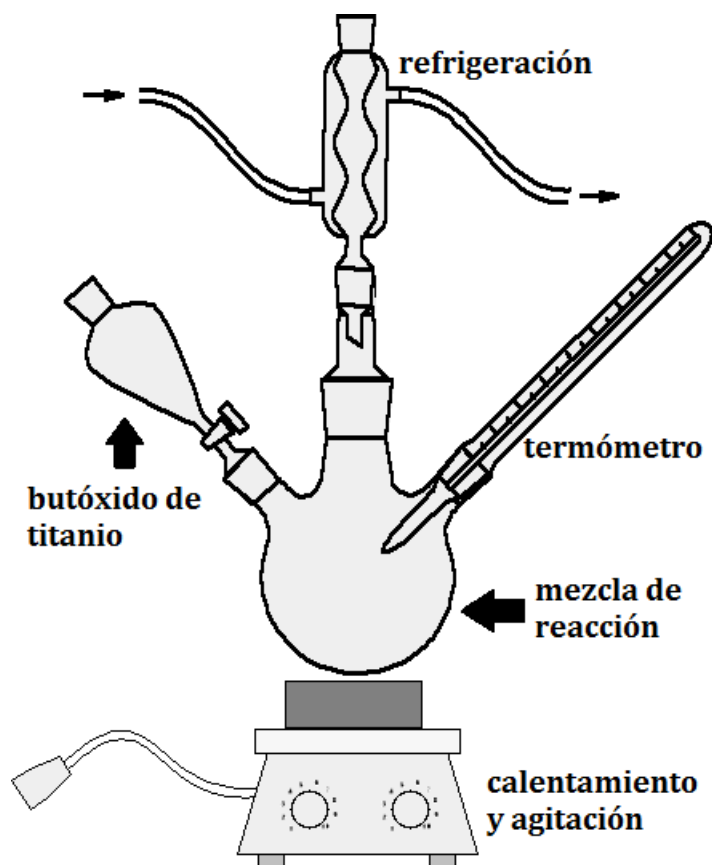


Figura 3.1 Equipo para la síntesis sol-gel.

Cabe mencionar que fue sintetizado óxido de titanio puro para utilizarlo como soporte de referencia, y se sintetizaron una serie de óxidos con diferente contenido de cerio y lantano, de 0.5, 1, 3 y 5 % en peso teórico del metal, respecto a la cantidad total de titania a sintetizar, para cada elemento químico. Los cálculos se muestran en el ANEXO A.

3.2 Depósito de las partículas de oro.

Se utilizó como precursor del oro al ácido cloroaúrico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y como soportes a los productos obtenidos del dopado de titania. El depósito de las partículas de oro se realizó mediante el método de depósito-precipitación con urea (DPU), manteniendo un 3 % en

peso teórico de oro para cada catalizador. Los catalizadores fueron preparados en ausencia de luz, ya que es sabido que ésta descompone y reduce a los precursores del oro.

Los catalizadores fueron preparados mediante el método de DPU de la siguiente manera: 1.5 g de soporte fue agregado a un volumen de una solución de HAuCl_4 cuya concentración fue de $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, y con urea que en ese mismo volumen presentaba una concentración de 0.42 M (ver ANEXO B). La solución del precursor de oro, el soporte y la urea se colocaron en un reactor de doble pared tipo batch. Se fijó la temperatura de la solución a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, mediante un recirculador de agua, y el reactor permaneció vigorosamente agitado durante 16 h (Figura 3.2). La descomposición de la urea permite un cambio gradual en el pH de la solución, desde un pH ácido a uno básico.

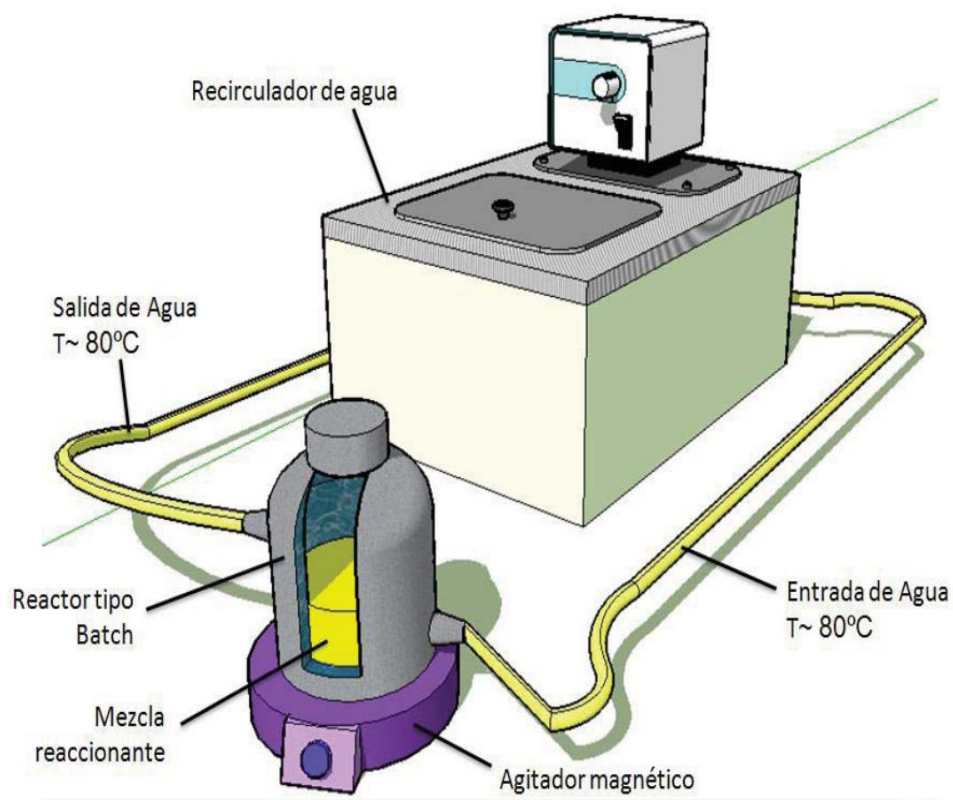


Figura 3.2 Reactor de tanque agitado de doble pared por lotes, forrado con aluminio. La temperatura de reacción fue controlada mediante un recirculador de agua.

Después del procedimiento de depósito-precipitación, las muestras fueron centrifugadas y el sedimento lavado con 100 mL de agua destilada por cada 1 g de soporte utilizado a 50 °C en el reactor agitado durante 10 minutos. Se realizaron cuatro lavados, tomando nota del pH de cada lavado. Posteriormente el sólido resultante se secó a vacío a 80 °C durante 2 h. El sólido obtenido es finamente pulverizado, etiquetado y almacenado en un desecador a vacío a temperatura ambiente y apartado de la luz para prevenir cualquier alteración, como lo son la reducción de las partículas de oro y la aglomeración de las partículas de oro (maduración de Ostwald).

3.3 Tratamiento térmico de los catalizadores.

Para la activación de los catalizadores (reducción de las partículas de oro) se utilizaron dos gases de tratamiento, aire e hidrógeno, bajo una rampa de calentamiento constante de 2 °C/min a diferentes temperaturas (200, 300, 400 y 500 °C) para determinar las condiciones óptimas a las cuales resulta una mejor actividad catalítica. Estos fueron llevados a cabo en un reactor tipo “U” con un plato poroso de aproximadamente 15 mm de diámetro interno (Figura 3.3). El tratamiento térmico se realizó con una corriente de 1 mL/min de gas (hidrógeno o aire) por cada 1 mg de muestra. El reactor se calentó hasta una temperatura determinada, permaneciendo 2 h a esta temperatura final, posteriormente se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente e inmediatamente después se sometieron a las pruebas de actividad y estabilidad, esto para evitar tener alteraciones de las partículas por su sensibilidad a la luz y al aire. También se trataron las muestras para someterlas a pruebas de caracterización, para lo cual una vez finalizado el tratamiento se etiquetan en un frasco, se guardan a vacío y temperatura ambiente en un desecador apartado de la luz.

Cabe mencionar que se mantuvieron dos parámetros constantes en los tratamientos térmicos. La rapidez de calentamiento de 2 °C/min para todos los casos. La relación entre velocidad de flujo y cantidad de la muestra de 1 mL/min por 1 mg de muestra. Como es sabido, una rapidez de calentamiento pequeña y una relación grande entre la velocidad de flujo/cantidad de muestra, generará un tamaño de partícula pequeño.

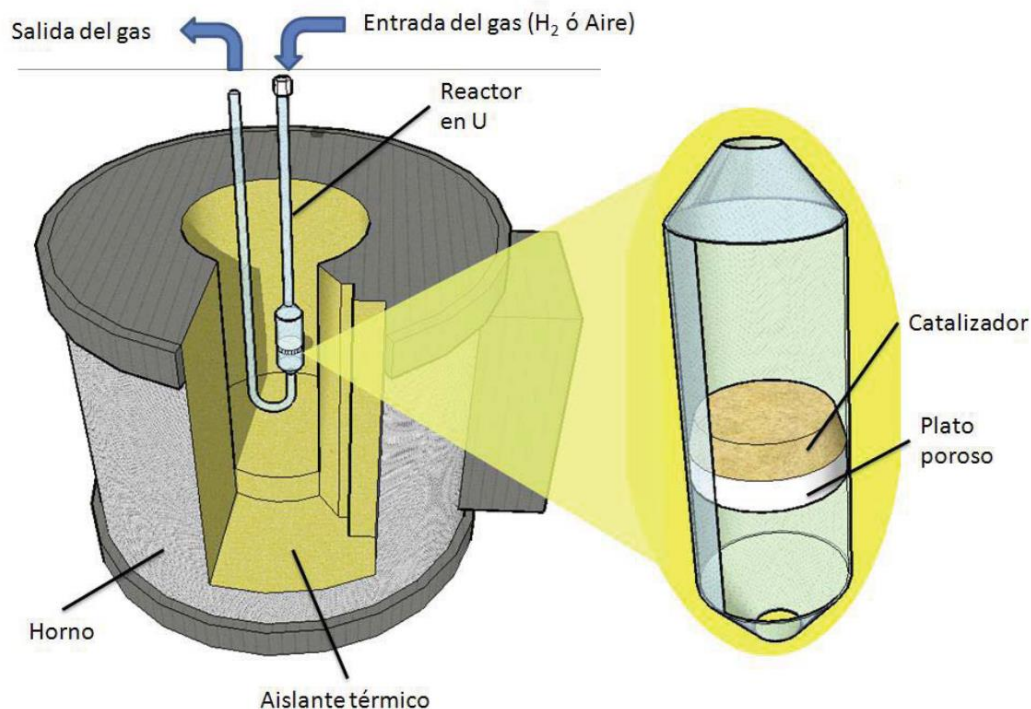


Figura 3.3 Dispositivo experimental empleado para tratar térmicamente los catalizadores. Los tratamientos térmicos son realizados en un reactor en forma de U, acoplado a un horno donde se pueden controlar la temperatura y el flujo de gas.

3.4 Actividad catalítica y estabilidad.

La reacción de $\text{CO} + \text{O}_2$ fue estudiada en un reactor vertical equipado con un plato poroso, a presión atmosférica, donde se observó la conversión y actividad de cada uno de los catalizadores. Las muestras son previamente tratadas térmicamente in-situ, antes de iniciar las pruebas de actividad catalítica. Se colocaron 40 mg de catalizador. La composición del gas reactante tiene 1% de CO y 1% de O_2 y el resto es inerte (nitrógeno, N_2). El flujo total del gas de reacción es de 100 mL/min. El sistema de reacción está acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía y espectrometría de masas, lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de

reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador. Los efluentes de gases del reactor fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Figura 3.4). La conversión de la corriente en el tiempo fue registrada y se determinó la actividad y estabilidad de los catalizadores.

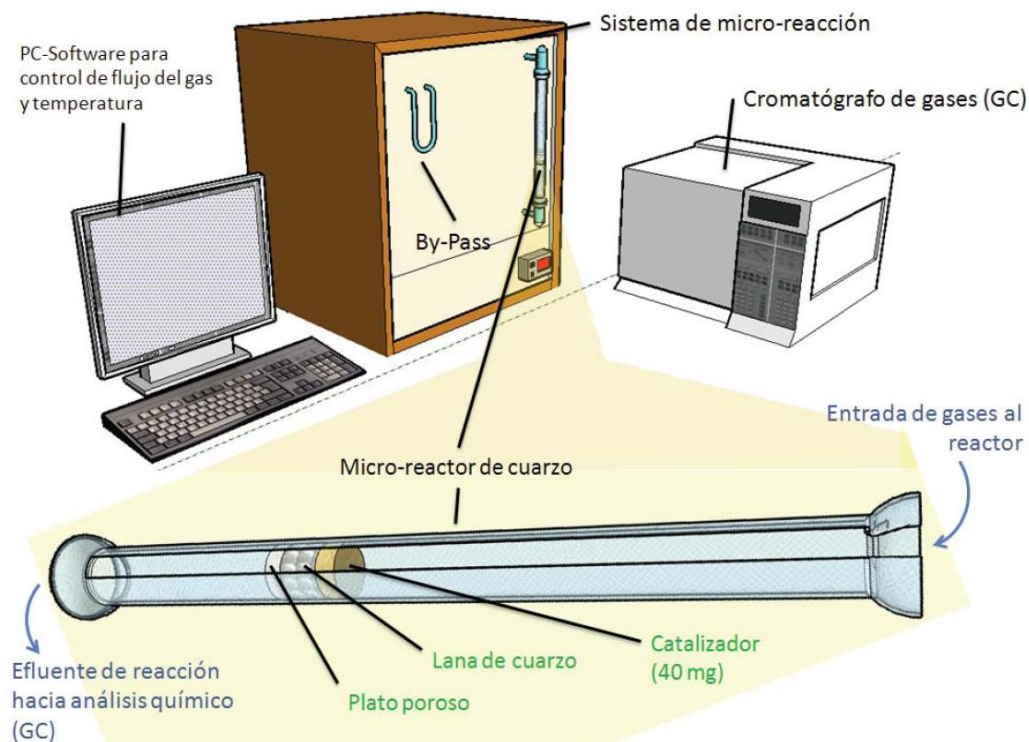


Figura 3.4 Representación del equipo utilizado para las pruebas catalíticas.

Las pruebas catalíticas, en la reacción de oxidación de CO, se realizaron en un equipo RIG-150 (In-Situ Research RIG-150 Cat Characterization System), en el cual se encuentra el reactor vertical de plato poroso y desde el cual son manipulados los flujos de los gases; acoplado a un cromatógrafo de gases a la salida del reactor. El cromatógrafo es de la marca Agilent Technologies 6890N GC System, con una columna HP PLOT Q y con un detector de ionización de flama (FID).

3.5 Técnicas de caracterización.

3.5.1 Espectroscopia Raman (RS).

La espectroscopia Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula con lo que puede ser identificada. Otra forma de uso de la técnica es el estudio de cambios en las uniones químicas, por ejemplo cuando un sustrato se añade a una enzima.

En la espectroscopia Raman, la muestra es irradiada por un rayo láser intenso en la región visible, y la luz dispersada es observada generalmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada es de dos tipos: la llamada dispersión Rayleigh, que es fuerte y tiene la misma frecuencia que el rayo incidente (ν_0), y la otra, llamada dispersión Raman, la cual es muy débil y tiene frecuencias $\nu_0 + \nu_m$ donde ν_m es la frecuencia vibracional de la molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ son llamadas líneas de Stokes y anti-Stokes respectivamente. Así en la espectroscopia Raman, medimos la frecuencia vibracional (ν_m) como un cambio de la frecuencia del rayo incidente (ν_0). Los resultados de espectroscopia Raman se utilizan para la identificación de las fases presentes.

Con el fin de identificar las fases presentes así como detectar posibles cambios en los materiales dopados, los espectros Raman fueron medidos en un espectrómetro Raman dispersivo, Nicolet-Almega XR. Los espectros fueron colectados en la zona de frecuencias de 110 a 3000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} , como fuente de excitación se utilizó una longitud de onda de 532 nm (láser de Nd:YVO₄) en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

3.5.2 Área específica (BET).

El área específica y la porosidad son propiedades importantes en el campo del diseño del catalizador y en la catálisis heterogénea. El área total es un criterio crucial para los catalizadores sólidos ya que ésta determina la accesibilidad de los sitios activos y a menudo está relacionada con la actividad catalítica. La arquitectura de los poros en un catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad en reacciones catalizadas. Las propiedades, tales como el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro, son parámetros esenciales de los catalizadores.

La adsorción de gas entre otros métodos es usada rutinariamente en catálisis heterogénea para caracterizar materiales porosos. La IUPAC reconoce tres tipos de poros según su tamaño, si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm son microporos.

La idea central del método BET consiste en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa, y por tanto el número de moléculas que forman la monocapa, es posible estimar el área del sólido sabiendo el área que ocupa cada molécula adsorbida. A partir de un experimento de fisorción Brunauer y colaboradores partieron de la ecuación de Langmuir y la aplicaron a una adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)p}{c v_m p_0}$$

Donde p_0 es la presión de vapor o de saturación, p es la presión de gas, c es una constante para cada temperatura, v es el volumen de gas adsorbido, v_m es el volumen de una capa de gas. De la ecuación anterior, a través de una correlación lineal entre $p/v(p_0-p)$ y p/p_0 , puede obtenerse el área específica del adsorbente sólido. El experimento de fisorción puede revelar también la forma de la porosidad presente en las muestras.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. En la Figura 3.4 Se muestra un esquema de cada una de ellas.

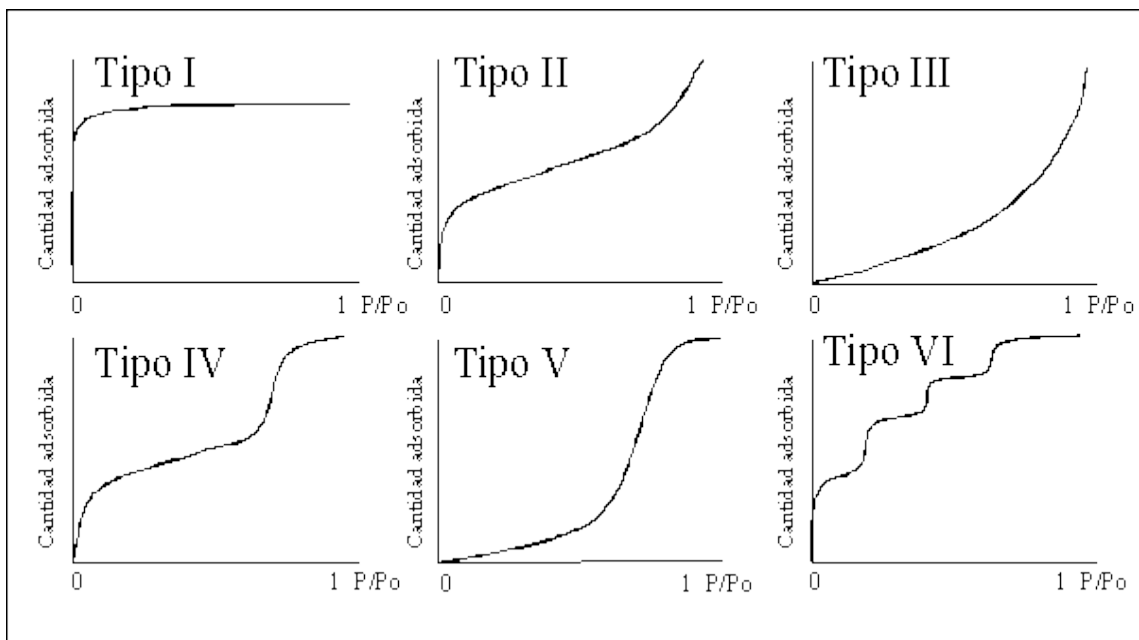


Figura 3.4 Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos y se presenta cuando hay adsorción física en multicapas. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil sobre sólidos no porosos o macroporosos. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, ésta presenta un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico, se da en sólidos microporosos o mesoporosos. La isoterma tipo VI es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con

una superficie no porosa muy uniforme, este tipo de isoterma de ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La isoterma tipo I se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativas bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un gran rango de presiones relativas en el que no se produce adsorción. En los microporos, donde el potencial de adsorción es mayor, la presión relativa necesaria para producir la adsorción es pequeña. El hecho de que, una vez llenados los microporos, el sólido no sea capaz de adsorber más gas (parte horizontal de la isoterma) nos indica que no existe adsorción de multicapas tal y como ocurre para poros más anchos.

La forma de las isotermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc. Para calcular la distribución del tamaño de mesoporos a partir de datos de la isoterma de adsorción se han desarrollado muchos métodos, la mayor parte de los métodos están basados en el modelo BJH desarrollado por Barret y colaboradores.⁷⁴

En el presente trabajo las muestras fueron secadas a vacío in-situ, posteriormente se pesaron y el área específica, volumen y distribución de tamaño de poro de los soportes se determinaron por el método de adsorción-desorción de N₂ (BET) en un equipo Quantachrome Autosorb, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

3.5.3 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).

Mediante el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) se puede explorar la superficie de la muestra punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, los cuales pueden

dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios y retrodispersados. Los electrones secundarios y los retrodispersados son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. El proceso de detección involucra la captura de rayos X a través de un cristal detector, que genera pulsos eléctricos por medio de un preamplificador, las señales se adaptan mediante un amplificador lineal y finalmente se hacen pasar a un detector de rayos X, donde los datos se muestran como un gráfico de número de cuentas contra energía en una computadora. Los datos obtenidos reflejan la cantidad de cada elemento en la muestra tanto en % p/p como en % átomos en la muestra.

El análisis químico se puede llevar a cabo en el SEM midiendo la energía o longitud de onda y la intensidad de distribución de una señal de rayos X generada por el choque del haz de electrones sobre la muestra. Con el acoplamiento de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS), se puede obtener la composición elemental de los materiales, siempre y cuando el contenido de los elementos sea mayor a 1000 ppm.

Para determinar la composición química experimental de los catalizadores sintetizados, es necesario observar muestras de los catalizadores en un SEM, esto nos determinará la cantidad porcentual de cada elemento en un catalizador, así como también la cantidad de átomos de los elementos en la muestra.

Las muestras fueron analizadas en un SEM marca JEOL Modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM, ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación.

3.5.4 Espectroscopia UV-visible.

La espectroscopia de UV-Visible, consiste en irradiar la muestra con radiación electromagnética correspondiente al rango de 200-800 nm; cuando nanopartículas metálicas son irradiadas con luz UV-vis, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal, lo que da lugar a la oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo. La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula.⁶² A su vez la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones, presentando así la banda de plasmón, que es una banda de absorción característica para cada metal, de manera tal que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por UV-vis.

La irradiación de los catalizadores con un haz luminoso del rango UV-Vis genera cierta absorbancia a una longitud de onda, que se registra en el software de la computadora, donde se observa los diferentes espectros de absorción obtenidos.

La banda de plasmón característica para el oro metálico está entre 550-560 nm;⁶³ en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda mencionada.

Con el fin de detectar la presencia de partículas metálicas de manera cualitativa se realizaron pruebas de absorción luminosa de UV-Visible.

Las muestras analizadas en el espectroscopio fueron previamente sometidas a tratamiento térmico a 300°C con aire. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-vis-NIR) de la marca Agilent Technologies.

3.5.5 Espectroscopia IR de reflectancia difusa (DRIFTS).

Cuando una molécula absorbe energía de una radiación electromagnética, puede sufrir varios tipos de excitación: electrónica, rotacional, que induce cambios en el espín nuclear, de deformación de enlace y de ionización. Todas estas absorciones aparecen en regiones diferentes del espectro electromagnético, ya que cada modo de excitación requiere una cantidad específica de energía y estos fenómenos están cuantificados, es decir que para que ocurra una transición determinada se absorbe energía de una longitud de onda característica. La energía de excitación es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que las radiaciones de menor energía corresponden a las de mayor longitud de onda.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía corresponde con un movimiento vibracional de los átomos de la molécula. Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias, cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, además de los diferentes movimientos vibracionales, del átomo en la misma molécula, producen absorción a diferentes números de onda; por lo que cada molécula presenta un espectro característico.

El método de reflectancia difusa o DRIFTS, por sus siglas en inglés, es una técnica de IR donde se colecta y analiza energía de IR dispersada y que se utiliza principalmente para muestras en polvos. Cuando la muestra es irradiada con IR, puede ser reflejada de la superficie de la partícula o transmitida a través de la partícula. La energía que es reflejada por la superficie normalmente se pierde, mientras que la que pasa a través de la partícula

puede ser reflejada por una siguiente partícula o transmitida a través de otra partícula. Este evento de transmitancia-refractancia puede ocurrir muchas veces dentro de la muestra. Finalmente la energía de IR transmitida-refractada es recolectada por un espejo esférico, el cual enfoca hacia el detector.

Se ha tratado de asociar cada banda de absorción que aparece en un espectro con la adsorción de CO sobre la superficie catalítica, esta adsorción de CO puede darse sobre diferentes sitios, en el cual puede estar una partícula metálica, una partícula oxidada, una aleación de partículas metálicas o simplemente el soporte. En los espectros DRIFT se presentan bandas de absorción de energía las cuales están asociadas a la adsorción de CO sobre la superficie del catalizador, para simplificar la nomenclatura referiremos las bandas de absorción de energía como las bandas de adsorción de CO₂, CO y especies carbonato que se le asocian, es decir que una banda de adsorción de CO₂, CO y especies carbonato en realidad se observa en el espectro como una banda de absorción de energía a un determinado número de onda.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores reportados^{64, 71} de las bandas de absorción asociadas a la adsorción de CO₂, CO y especies carbonato sobre la superficie catalítica.

Tabla 3.2 Bandas de absorción asociadas a adsorción de CO₂, CO y especies carbonato a distintos números de onda.

Asignación de adsorción	Número de onda (cm ⁻¹)
CO ₂	2360
CO-TiO ₂	2170
CO-Au ⁰	2110
CO-Au ^{δ+}	2130-2110
CO-Au ^{δ-}	2080-2050
Carbonato	1800-1400

Con el incremento gradual de la temperatura durante los espectros DRIFT disminuye la intensidad del pico de adsorción del CO sobre partículas de oro metálicas alrededor de 2110 cm⁻¹.⁷¹

Los análisis mediante el DRIFT nos permiten estudiar la adsorción del CO sobre los sitios activos del catalizador, sus interacciones con la superficie del catalizador, así como la presencia de las especies CO_3^{2-} , para correlacionar esta información con la actividad catalítica de los catalizadores.

Se colocó la muestra dentro de la celda DRIFT, se cerró la celda y se sometió la muestra a un tratamiento térmico in-situ a 300 °C con un flujo de aire de 40 mL/min. El tratamiento térmico se realizó con una rapidez de calentamiento de 2 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 300 °C, permaneciendo durante 2 horas a esta temperatura para posteriormente dejarla enfriar hasta temperatura ambiente. Durante todo este tiempo se mantiene el flujo de aire constante. Cuando se llega a temperatura ambiente se comienzan a tomar los espectros, uno con aire y posteriormente, se hace pasar un flujo de 30 mL/min de CO al 5% (mezcla CO/He), a través de la celda DRIFT, a temperatura ambiente, colectando espectros hasta que se observara un espectro constante, posteriormente se realizaron espectros con el mismo flujo de CO al 5% pero ahora con incrementos en la temperatura, desde temperatura ambiente hasta los 300 °C.

La espectroscopia FTIR fue realizada en un equipo Nicolet Nexus 670FT-IR marca THERMO, equipado con celda DRIFT marca Harrick, que permite el tratamiento térmico in-situ, el control de temperatura así como el control del flujo de alimentación de gases.

3.5.6 Difracción de Rayos X (XRD).

En particular la difracción de rayos X (DRX) consiste en la dispersión de las ondas, cuando éstas interaccionan con la materia ordenada (cristales). Esta técnica tuvo sus inicios en el descubrimiento, De Von Laue's en 1912, de que los cristales difractan los rayos X. La radiación X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X, al hacer incidir un haz de electrones, acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a

las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la DRX como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman, cuando la radiación X alcanza un electrón, también éste se convierte en fuente de radiación electromagnética. Los rayos X penetran profundamente dentro del material donde reflexiones adicionales ocurren en miles de planos paralelos consecutivos. Desde que los rayos X son reflejados en la misma dirección, la superposición de los rayos dispersados ocurre. Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados. Por lo tanto, el cristal puede dar origen a haces difractados en determinadas direcciones. Es decir que cada cristal difractará rayos en un ángulo específico y estos rayos difractados son el resultado de la reflexión debida a planos paralelos que interfieren de manera aditiva para obtener una gran intensidad. La intensidad está directamente relacionada con la cantidad y tamaño de las partículas en la muestra.

La difracción de rayos X es una técnica estadística mediante la cual se pueden identificar las fases cristalográficas presentes en una muestra. Mediante la difracción de rayos X también se puede conocer el grado de dispersión de las partículas en una muestra, esto mediante la detección de la presencia de cúmulos de partículas, con un aumento en la intensidad de conteos a un ángulo de difracción (2θ) determinado, lo cual nos indicaría que no es bueno el grado de la dispersión de las partículas en la muestra. Debido a que se trata de una técnica estadística, la presencia de cúmulos de partículas podría interpretarse como la presencia de partículas de gran tamaño, con picos de gran intensidad a cierto ángulo de difracción. También puede suceder que existan partículas de gran tamaño (por ejemplo 30 nm), sin embargo, si el número de partículas de gran tamaño es pequeño en comparación al número total de partículas, la intensidad de los picos debido a las partículas de gran tamaño sería imperceptible. Cuando se presentan alguna de las

situaciones anteriores en donde se tienen picos de gran intensidad, y no se sabe si estos son debidos a partículas de gran tamaño o a cúmulos de partículas, es necesario determinar el tamaño promedio de las partículas mediante un estudio TEM con el cual se puede llegar a una conclusión.

En la caracterización de materiales, la difracción de rayos X es una herramienta utilizada para la investigación de la estructura fina de la materia; con la difracción de rayos X se logra determinar la distribución de tamaño de poros, partículas, morfología y la dimensión fractal.⁶⁵ Con el fin de determinar la dispersión y el tamaño de partículas metálicas sobre el soporte se debe llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X.

Las muestras analizadas por Difracción de Rayos X fueron previamente tratadas térmicamente a 300 °C con aire. Los gráficos de DRX fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K α , en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

3.5.7 Reducción a temperatura programada (TPR).

Las técnicas termo-analíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido, por medio del análisis continuo de la fase gaseosa con un detector de termo-conductividad (TCD), con un perfil de temperatura controlado, lineal y constante.

La temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico depende de la naturaleza del sistema en estudio (tanto de la composición de la muestra como de la atmósfera que lo rodea) y de los factores que afectan directamente la cinética de transformación.

En la técnica TPR un precursor catalítico se somete a una elevación programada de temperatura, mientras una cantidad fija de gas reductor fluye a través de éste (usualmente se utiliza H₂ diluido en un gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del

reactor; esta técnica permite distinguir a las diferentes especies de la fase activa, el grado y condiciones en que éstas son reducidas.

Con la finalidad de obtener un termograma característico capaz de proporcionar información de la naturaleza de las fases presentes, las condiciones y grado de reducibilidad, para correlacionarlo con la actividad de las muestras, se sometieron las muestras a estudios TPR.

Para esta prueba se pesaron 50 mg de muestra y se colocaron en un reactor vertical equipado con un plato poroso. El flujo de H₂ al 10 % fue de 100 mL/min (mezcla H₂/Ar). La rampa de temperatura fue de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Los TPR's se realizaron en un equipo de micro reacción in-situ research RIG-150, equipado con un detector de conductividad térmica, la cual registra el consumo de H₂.

3.5.8 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

En un microscopio, la resolución de la imagen está limitada por la longitud de onda de la fuente de radiación. En un microscopio óptico el límite de difracción es de aproximadamente 1µm (10^{-6} m), debido a que la fuente de radiación es la luz visible. En cambio, para los microscopios electrónicos, donde la fuente de radiación es un haz de electrones, el límite es de aproximadamente 1 Å (10^{-10} m), debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible y pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El haz de electrones es dirigido hacia el objeto que se desea observar, el cual como interactúa con la materia, algunos electrones son rebotados o absorbidos por el objeto mientras que otros son atenuados cuando pasan a través del sólido formando una imagen aumentada de la muestra, que se registra en una pantalla fluorescente o en una placa fotográfica. Los electrones son dirigidos hacia la muestra con campos magnéticos creados por lentes magnéticas y viajan a través de una cámara de vacío, ya que pueden ser desviados por las moléculas de aire.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar la imagen de un objeto hasta un millón de veces. El rango de trabajo de un microscopio TEM es de 10 a 1000 Å y en el modo de alta resolución (HRTEM) es de aproximadamente 5 a 100 Å.

Estas técnicas de imagen, como la microscopia de transmisión de contraste Z (High Angle Angular Dark Field, HAADF), son usadas para la caracterización estructural de materiales. La señal HAADF varía como $\rho T Z^{3/2}$, donde T es el espesor de la muestra, ρ es la densidad y Z es el número atómico. Se puede producir una imagen la cual muestre contraste espesor-masa (la señal es proporcional al número de átomos) o imágenes en contraste Z (la señal es proporcional al número atómico de los átomos). Lo característico de esta técnica es el uso de una muestra ultra fina y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra.

El tamaño de las nanopartículas de oro es importante para tener un buen desempeño catalítico. Para determinar el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones en TEM. Las muestras vistas en el microscopio electrónico de transmisión son sometidas previamente a un tratamiento térmico a 300°C con aire.

El microscopio utilizado fue el Microscopio Electrónico TEM JEM 2010 FastTem con resolución punto a punto de 0.19 nm, equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Titania mediante sol-gel.

Se sintetizaron 9 materiales mediante la técnica sol-gel, los cuales fueron: uno de titania, 4 de titania dopada con cerio y 4 de titania dopada con lantano. Todos estos preparados bajo el mismo método, la única diferencia fue la cantidad de material dopante (0.5, 1, 3 y 5 %) contenida en el soporte. Al finalizar la técnica de sol-gel se realizó un tratamiento térmico a los materiales a 500 °C en una mufla con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y se mantuvo durante 4 horas a 500 °C, posteriormente se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, con lo que finalmente se obtuvieron los óxidos que se utilizaron como soportes.

Una vez obtenidos estos materiales fueron sometidos a técnicas de caracterización BET, Raman y DRX para tener las características iniciales de los materiales sintetizados y compararlos con las de la titania comercial Degussa P25. Para la simplificación de la nomenclatura de los materiales sintetizados, se les dio el nombre de acuerdo a la cantidad de material dopante que contiene cada uno (cerio o lantano), respecto a la titania. Por ejemplo, Ce 0.5 % es el material de titania con 0.5 % en peso de cerio.

4.1.1 Propiedades texturales.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores obtenidos para el área específica, volumen y diámetro promedio de poro de los materiales sintetizados mediante sol-gel, así como de la titania Degussa P25.

Se observa en la tabla que el óxido de titanio sintetizado mediante la técnica sol-gel presenta un área específica de 42 m²/g, la cual es menor que la titania Degussa P25, alrededor de 10 m²/g, sin embargo en los materiales que fueron dopados se observa que el TiO₂ dopado tanto con cerio como con lantano, conforme aumenta la cantidad de

material dopante se obtiene una mayor área específica. Tan solo con la adición de 0.5 % en peso de metal dopante las áreas aumentan a 61 m²/g para cerio y a 74 m²/g para lantano, es decir un aumento de 20 y 30 m²/g respectivamente. Cuando el porcentaje de material dopante crece hasta 5 % en peso se observa un aumento del 300 % en el área específica respecto a la titania, es decir, de 42 m²/g de la titania aumenta a 129 m²/g con 5 % de cerio y aumenta a 124 m²/g con 5 % de lantano. De manera que desde el punto de vista de área superficial específica, resulta que a mayor cantidad de material dopante mayor área específica. Este aumento en el área superficial puede atribuirse a la gradual disminución del tamaño de las partículas de titania cuando se incrementa la cantidad de material dopante.^{68,69} (lo cual se vara en la sección 4.7)

Tabla 4.3 Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Soporte	Área (m²/g)	Volumen de Poro (cm³/g)	Diámetro promedio de poro (nm)
TiO₂ Degussa P25	53	1.08	2.4
TiO₂	42	0.35	9.5
Ce 0.5 %	61	0.37	7.8
Ce 1 %	78	0.31	7.8
Ce 3 %	109	0.38	9.6
Ce 5 %	129	0.44	9.6
La 0.5 %	74	0.22	7.8
La 1 %	85	0.25	7.8
La 3 %	117	0.62	9.6
La 5 %	124	0.53	9.6

En cuanto al volumen de poro se observa que fue mayor para el soporte comercial titania Degussa P25 con un resultado de 1.08 cm³/g. Los demás materiales sintetizados presentaron un volumen de poro menor a 1 cm³/g. La titania sintetizada presentó un

volumen de poro de $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$. Los materiales que contienen cerio presentaron volúmenes de poro en un rango de 0.31 a $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$, sin alguna tendencia clara. Los catalizadores La 0.5 y 1 % presentaron volúmenes de poro alrededor de $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que los de La 3 y 5 % presentaron volúmenes de 0.62 y $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente. Esta diferencia de los volúmenes de poro está ligada a la distribución del tamaño de poro.

En cuanto al diámetro promedio de poro se observa que la titania Degussa P25 presenta un diámetro promedio de poro de 2.4 nm , sin embargo es sabido que este material es no poroso. La titania sintetizada presentó un diámetro promedio de 9.5 nm . Tanto los soportes Ce 0.5 y 1 % como los soportes La 0.5 y 1 % presentaron un diámetro promedio similar de 7.8 nm , mientras que cuando aumentó la cantidad de material dopante a 3 y 5 %, tanto para cerio como para lantano, el diámetro promedio encontrado fue de 9.6 nm . En este caso, parece ser que la cantidad de material dopante, no importando si es cerio o lantano, afecta sobre el diámetro promedio de poro, siendo que con menos de 1 % en peso de material dopante se observa una disminución del diámetro promedio del poro, ya que el de titania es parecido al de los soportes con 3 y 5 % de material dopante. Sin embargo resultaría interesante observar la distribución del tamaño de poro para comparar y discutir estos resultados.

En la Figura 4.1 se muestran los resultados de la distribución del tamaño de poros de los soportes sintetizados así como de la titania Degussa P25. Se puede observar que todos los materiales sintetizados son mesoporosos ya que el rango de porosidades va desde los 5 hasta los 20 nm , a excepción de la titania Degussa P25 que muestra un pequeño pico asociado a poros con tamaño alrededor de 2.5 nm , sin embargo se reporta como material no poroso que concuerda bien con el comportamiento mostrado en la figura a excepción por el pequeño pico alrededor de 2.5 nm , este soporte presentó un elevado volumen de poro ($1.08 \text{ cm}^3/\text{g}$) en comparación con los demás materiales donde es menor el volumen de poro (0.2 a $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$), sin embargo estos resultados se obtuvieron del método BJH que funciona en el rango de la mesoporosidad, en donde el volumen de poro se calcula con valores de P/P_0 cercanos a la unidad, que es cuando se acepta que son llenados los

mesoporosos a diferencia de los materiales microporosos que se acepta son llenados a valores de presiones relativas de 0.3, lo que explicaría el alto valor obtenido de volumen de poro para titania Degussa P25.

No se observa alguna tendencia clara sobre el diámetro promedio de poro respecto a la cantidad de material dopante, ni tampoco sobre la amplitud de la distribución. Prácticamente, en todos los materiales sintetizados el rango del diámetro de poros es de 5 a 18 nm, y el diámetro promedio entre los 7.8 y 9.6 nm.

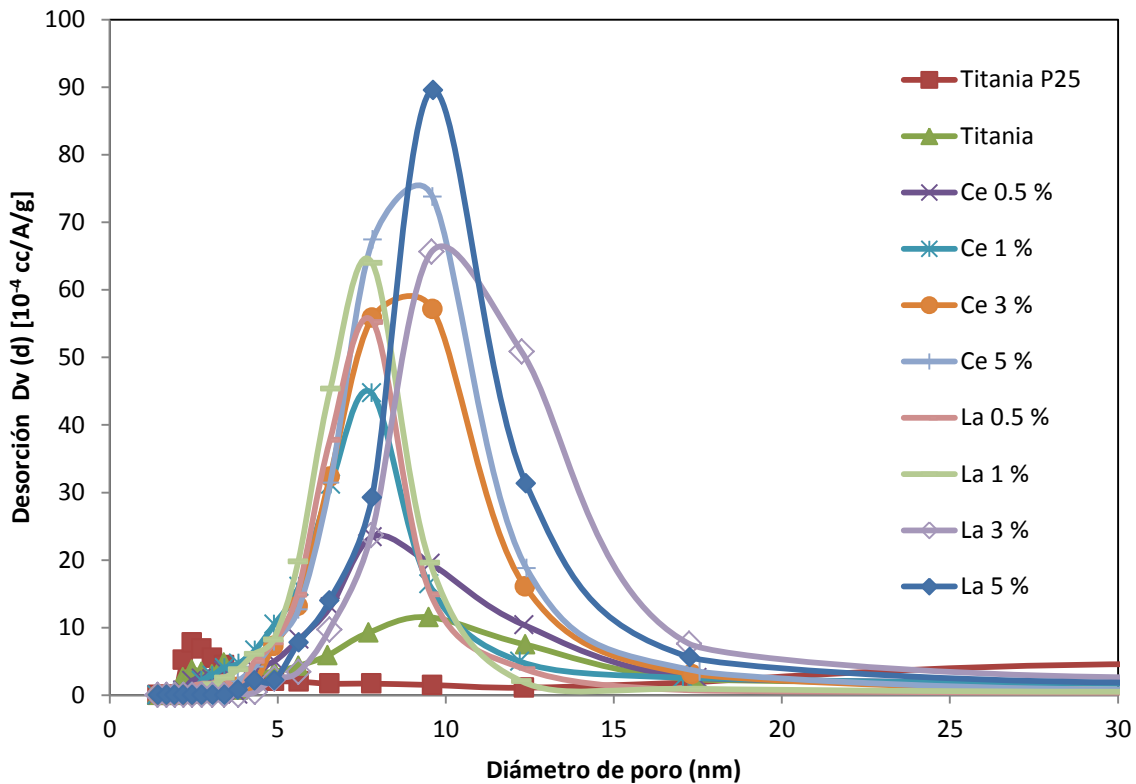


Figura 4.1 Distribución del tamaño de poros de los materiales sintetizados así como de la titania Degussa P25.

En la Figura 4.2 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales sintetizados, así como de la titania Degussa P25. La principal característica que se presenta en todas las curvas de adsorción-desorción es la histéresis. Esta curva de histéresis está

relacionada con la formación de multicapas y consecuente condensación en los poros del material, ya que los puntos de adsorción y desorción no siguen el mismo camino. La condensación en los poros es la causante de esta curva de histéresis. Por tanto, las isothermas de los materiales sintetizados mediante sol-gel se asemejan a la isoterma tipo IV, la cual es característica de materiales mesoporosos. Nuestras isothermas no presentan la curvatura inicial (P/P_0 pequeña) debido a que según los resultados de distribución de tamaño de poro no tenemos microporosidad (< 2 nm diámetro) en nuestros materiales. La curva de histéresis es muy pequeña o prácticamente nula en la titania Degussa P25 que se asemeja a la isoterma tipo II de materiales no porosos.

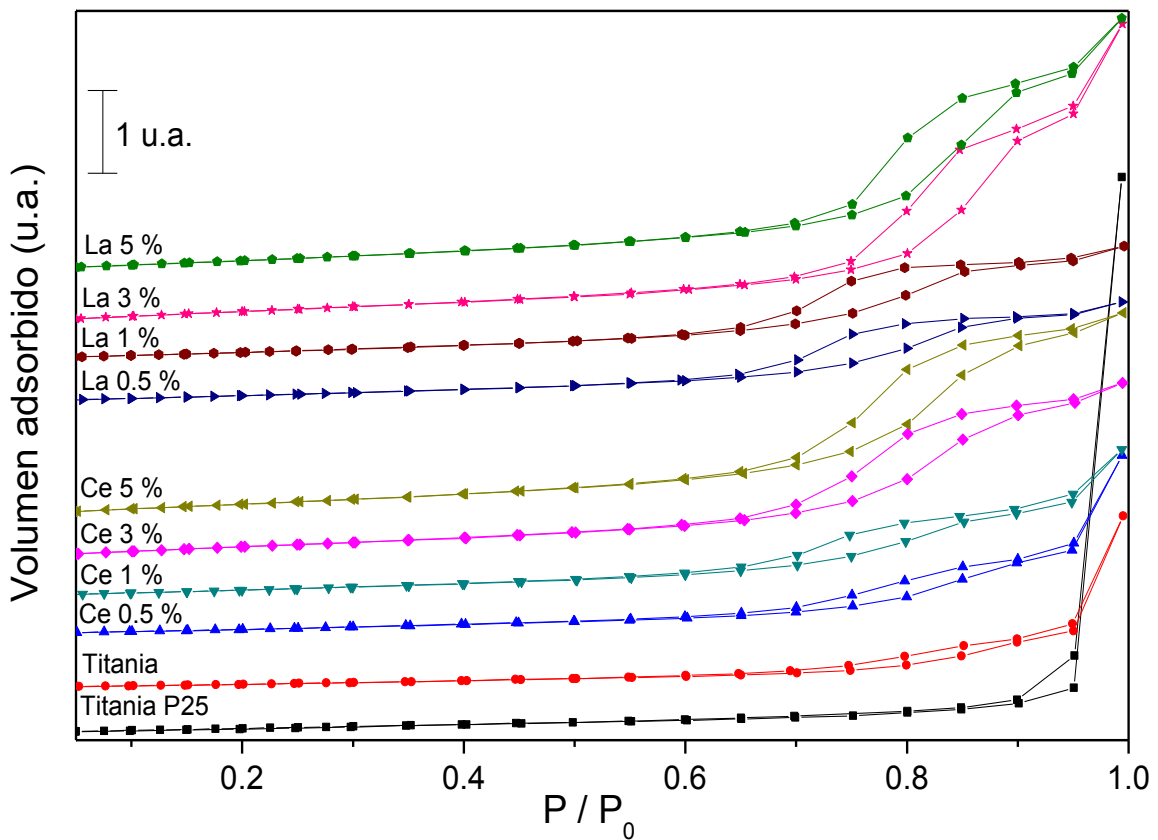


Figura 4.2 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los óxidos de titanio con cerio y con lantano y titania Degussa P25.

4.1.2 Difracción de rayos X (XRD).

Los estudios de difracción de rayos X que se realizaron a los óxidos de titanio sintetizados por sol-gel se muestran en la Figura 4.3. Previamente los óxidos fueron sometidos a un tratamiento térmico bajo flujo de aire, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C, manteniendo durante 4 horas la muestra a esta temperatura y posteriormente se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se puede observar que en todos los materiales, tanto los dopados con cerio como los de lantano, se presentan una serie de reflexiones de diferente intensidad, estos picos de difracción a 25°(101), 37°(004), 48°(200), 54°(105), 55°(211) y 63°(204) en escala 2θ, corresponden a la presencia de la fase anatasa de la titania.

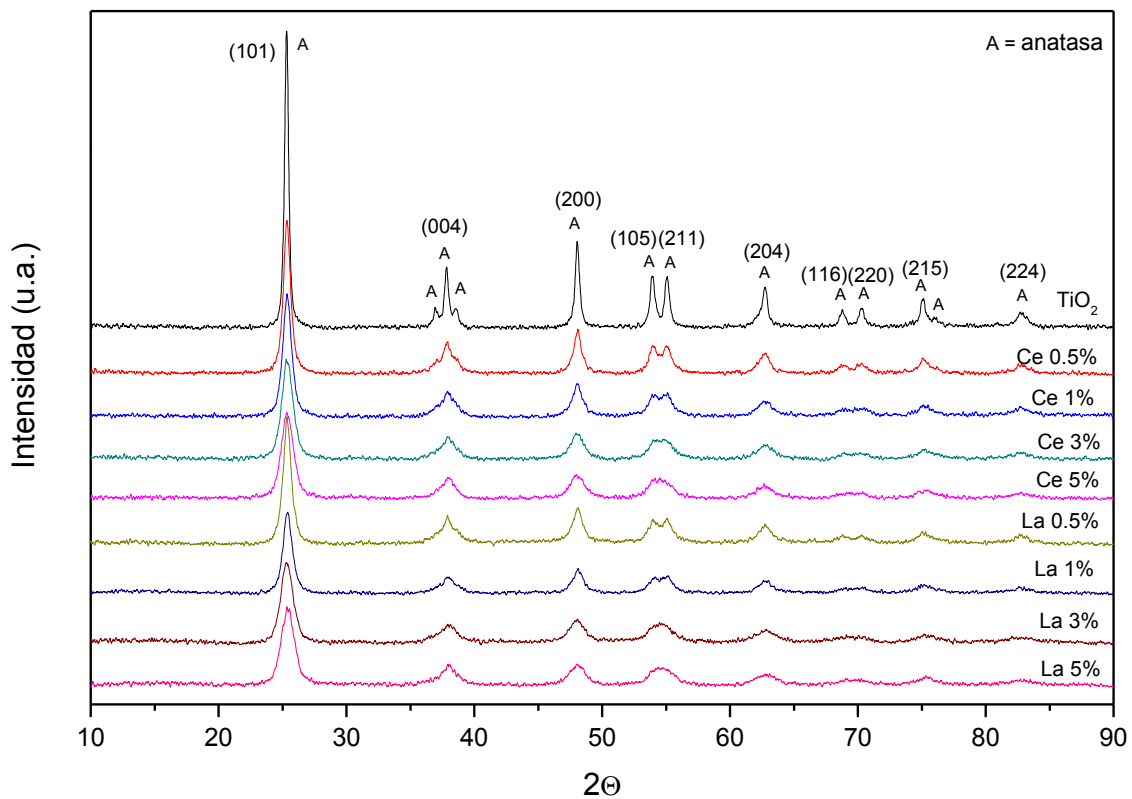


Figura 4.3 Difracción de rayos X de los productos obtenidos de sol-gel sometidos a un tratamiento térmico a 500 °C.

La única diferencia se encuentra en la intensidad de los picos de difracción en los que se observa que a mayor cantidad de material dopante menor intensidad y definición de los picos. Mediante este análisis no se logró la detección del cerio o lantano ni el corrimiento de los picos de difracción de la anatasa.

Se ha reportado una estabilización de la titania en fase anatasa cuando ésta es dopada con cerio y lantano⁶⁸⁻⁷⁰, elevando la temperatura de transición de fase anatasa-rutilo por arriba de 800 °C. Sólo ha sido posible observar CeO₂ en un patrón de difracción de rayos X cuando la cantidad de Ce es 50 % respecto a la de titanio.⁶⁸ Hechos que concuerdan con los resultados obtenidos ya que sólo se observó la fase anatasa de la titania, sin embargo estos resultados indirectamente reflejan que existe una buena dispersión del cerio y el lantano en el óxido de titanio.

4.1.3 Espectroscopia Raman (RS).

En la Figura 4.4 se presentan los espectros Raman para la titania y titania dopada con cerio y con lantano. Todos los materiales presentan las mismas bandas, las cuales corresponden a la fase anatasa de la titania: 633, 509 y 390 cm⁻¹.⁶⁶ La única diferencia entre los espectros de los materiales es la intensidad de las bandas, aparentemente a mayor cantidad de material dopante la intensidad de las bandas decrece. Se ha reportado que la intensidad de las bandas disminuye con el decremento del tamaño de las partículas de titania,⁶⁷ además de que cuando se aumenta la cantidad de material dopante, cerio o lantano, disminuye el tamaño de las partículas de titania.⁶⁸⁻⁷⁰ Como se mencionó anteriormente la presencia de cerio o lantano estabiliza la fase anatasa de la titania,⁶⁸⁻⁷⁰ hecho por el cual en los resultados sólo se observan las bandas de la fase anatasa. En el caso de titania dopada con cerio se ha reportado su presencia, con una banda alrededor de 460 cm⁻¹, cuando éste se encuentra con una proporción mayor a 50 % respecto a la titania.⁶⁸

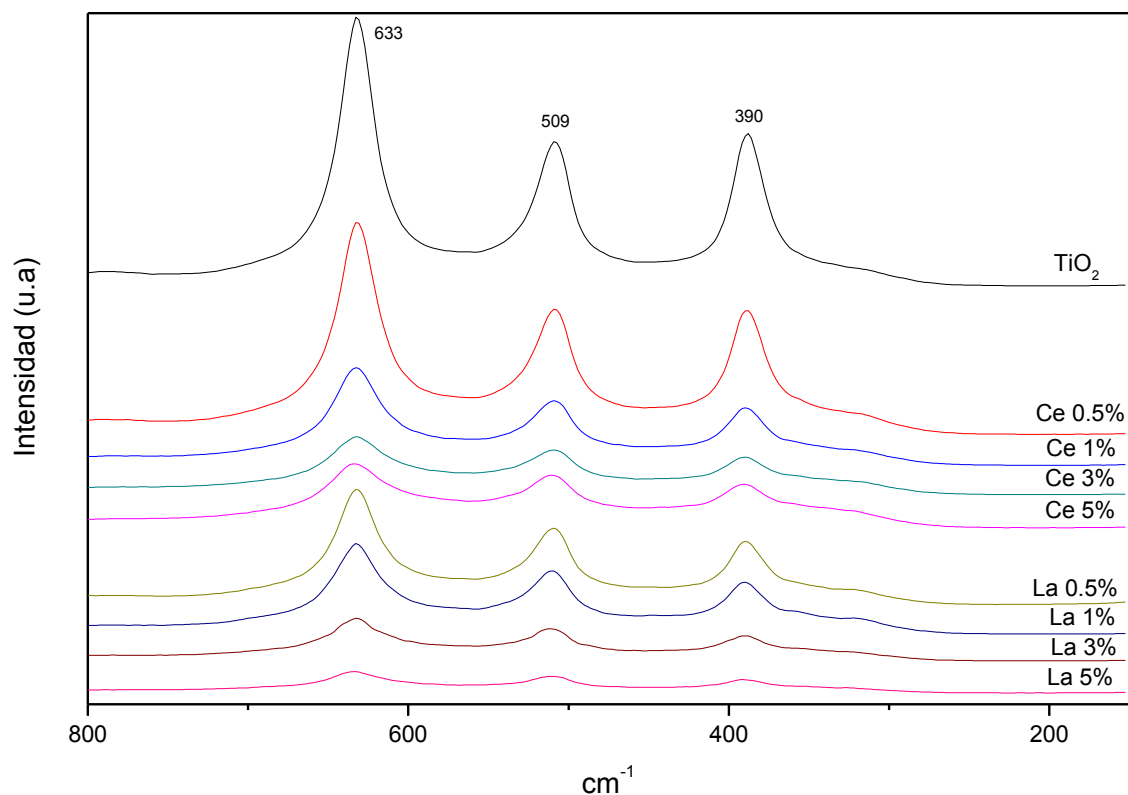


Figura 4.4 Espectroscopia Raman de los productos obtenidos de sol-gel sometidos a un tratamiento térmico a 500 °C.

4.2 Catalizadores de oro.

Se prepararon 9 catalizadores de oro, todos bajo el mismo método de síntesis. Uno fue soportado sobre titania y la diferencia entre los demás es el material dopante del soporte (cerio o lantano) y la cantidad de material dopante en el soporte (0.5, 1, 3 y 5 % en peso). Como todos los catalizadores fueron sintetizados bajo las mismas condiciones y con el mismo contenido de oro (3 % en peso), para la simplificación en su nomenclatura se les nombrará de acuerdo a la cantidad de material dopante del soporte, por ejemplo: catalizador Ce “x” % se referirá a el catalizador de oro soportado sobre titania dopada con cerio al “x” %, con $x = 0.5, 1, 3$ y 5 . Catalizador La “y” % se referirá al catalizador de oro soportado sobre titania dopada con lantano al “y” %, con $y = 0.5, 1, 3$ y 5 . Catalizador titania (o TiO_2) se referirá al catalizador de oro soportado en titania no dopada.

4.2.1 Tratamiento térmico (TT).

Para la optimización de la temperatura de tratamiento térmico de los catalizadores se eligieron a los catalizadores que contenían 3 % de material dopante (ya que se quiso partir de un catalizador con un contenido intermedio de material dopante), tanto de cerio como de lantano, y fueron sometidos a pruebas de actividad catalítica inmediatamente después del tratamiento térmico para determinar su desempeño catalítico. Los tratamientos térmicos se realizaron bajo flujos de aire e hidrógeno con un flujo de gas de 1mL/min por cada mg de muestra y con una rampa de temperatura de 2 °C/min, manteniendo durante dos horas a la máxima temperatura y después se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, todo esto realizándolo in-situ. En la Figura 4.5 se muestran los resultados de la actividad catalítica después de un tratamiento térmico con hidrógeno al catalizador Ce 3 % bajo diversas temperaturas.

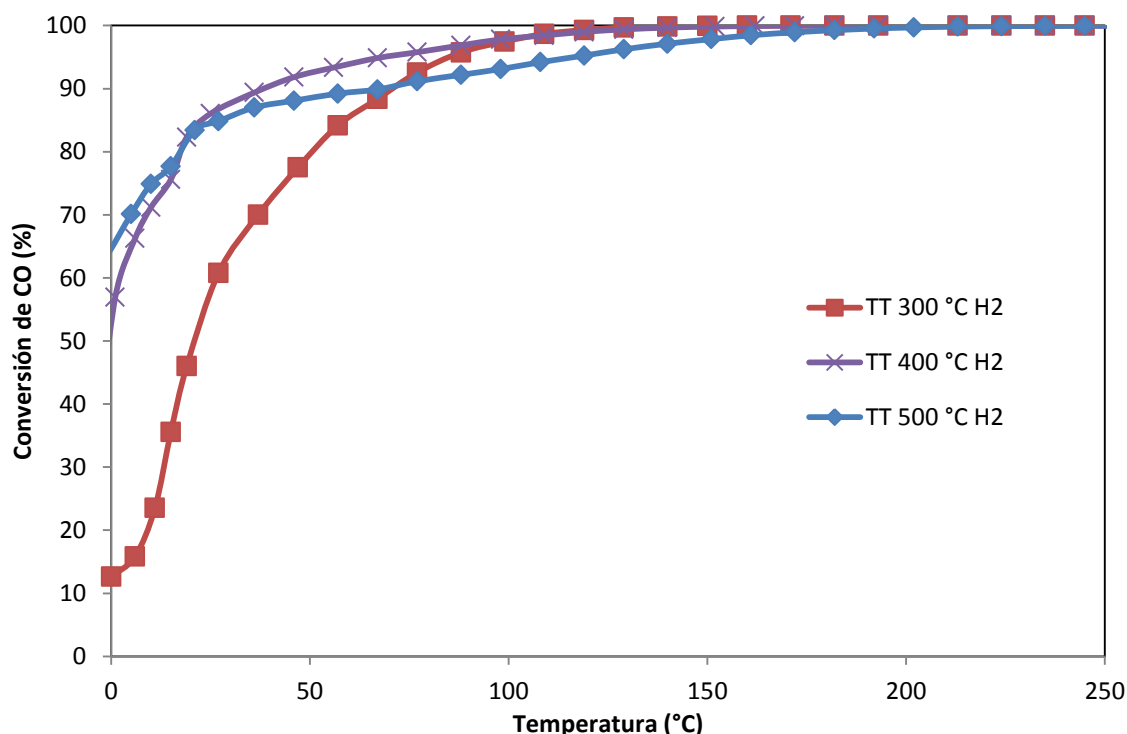


Figura 4.5 Actividad catalítica del catalizador Ce 3%, bajo un tratamiento térmico con hidrógeno a distintas temperaturas, en la reacción de oxidación de CO.

Se puede observar en la Figura 4.5 que a mayor temperatura de tratamiento térmico bajo hidrógeno, del catalizador Ce 3 %, se obtiene una mayor actividad catalítica inicial del catalizador, ya que para el tratamiento térmico a 300 °C se tiene una conversión de CO del 12 % a 0 °C mientras que los tratamientos térmicos a 400 y 500 °C presentan una conversión de CO de 50 y 65 % a 0 °C respectivamente. Por tanto, para el tratamiento térmico con hidrógeno en el catalizador Ce 3 % se obtiene mejor actividad catalítica cuando éste es tratado a 500 °C.

En la Figura 4.6 se presentan los resultados de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para el catalizador Ce 3 % bajo tratamientos térmicos con aire a diversas temperaturas. En este caso puede observarse que cuando el catalizador es tratado a 200 °C se presenta una conversión de CO por debajo del 5% a 0 °C, sin embargo cuando es tratado a 300 °C, la conversión aumenta drásticamente hasta 88 % a 0 °C. En los tratamientos térmicos realizados a 400 y 500 °C se observa un decremento en la conversión de CO a 0 °C, con 73 y 63 % respectivamente. Es decir, que bajo un tratamiento térmico con aire a 300 °C en el catalizador Ce 3% se obtiene la mayor actividad catalítica.

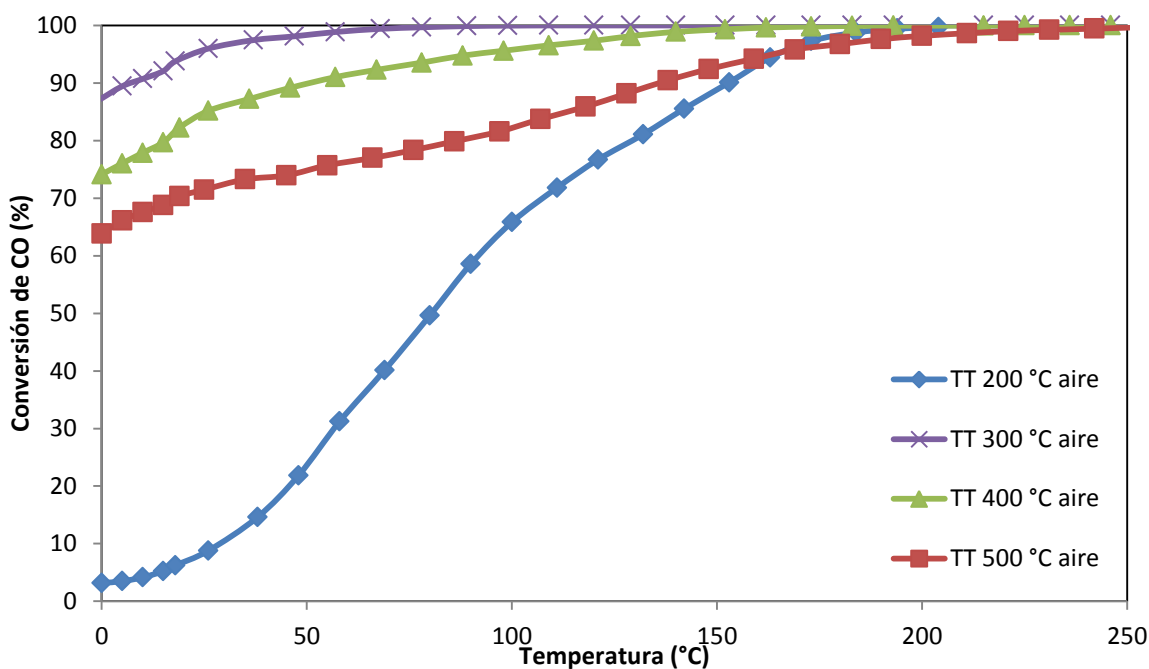


Figura 4.6 Actividad catalítica del catalizador Ce 3%, bajo un tratamiento térmico con aire a distintas temperaturas, en la reacción de oxidación de CO.

En la Figura 4.7 se presenta una comparación entre la actividad catalítica que se presenta en el catalizador Ce 3 % cuando es tratado bajo aire e hidrógeno a 300 y 500 °C respectivamente, es decir, cuando se obtiene la más alta actividad catalítica para cada gas de tratamiento térmico. Se observa que bajo el tratamiento con aire se obtiene una mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, con una conversión de CO de 88 % a 0 °C respecto al 65 % de conversión que presenta la tratada con hidrógeno. Por tanto se plantea que bajo un tratamiento térmico con aire a 300 °C se obtendrá buena actividad catalítica en los catalizadores con diferente contenido de cerio.

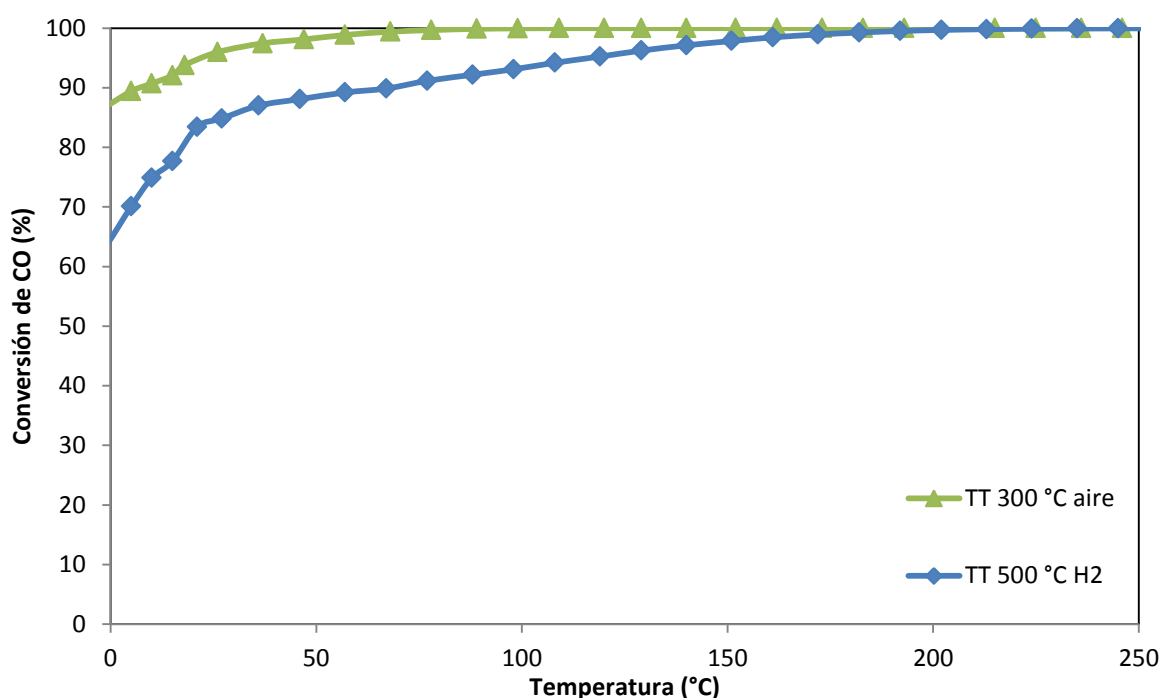


Figura 4.7 Actividad catalítica del catalizador Ce 3%, bajo un tratamiento térmico con aire e hidrógeno a distintas temperaturas, en la reacción de oxidación de CO.

Lo mismo fue realizado para el catalizador de lantano al 3 % (La 3 %), en la Figura 4.8 se muestran los resultados de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para el catalizador La 3 % tratado térmicamente con hidrógeno a distintas temperaturas. Se puede observar que para este catalizador cuando aumenta la temperatura de tratamiento térmico, aumenta la actividad catalítica del catalizador. Cuando el catalizador es tratado a

300 °C presenta una conversión de CO de 8 % a 0 °C, no sufriendo grandes cambios cuando es tratado a 400 °C porque solo aumenta la conversión de CO a 13 % a 0 °C, sin embargo se observa un drástico cambio cuando es tratado a 500 °C ya que la conversión de CO alcanza un 67 % a 0 °C. Por tanto resulta en una actividad catalítica mayor cuando este catalizador es tratado a 500 °C con hidrógeno.

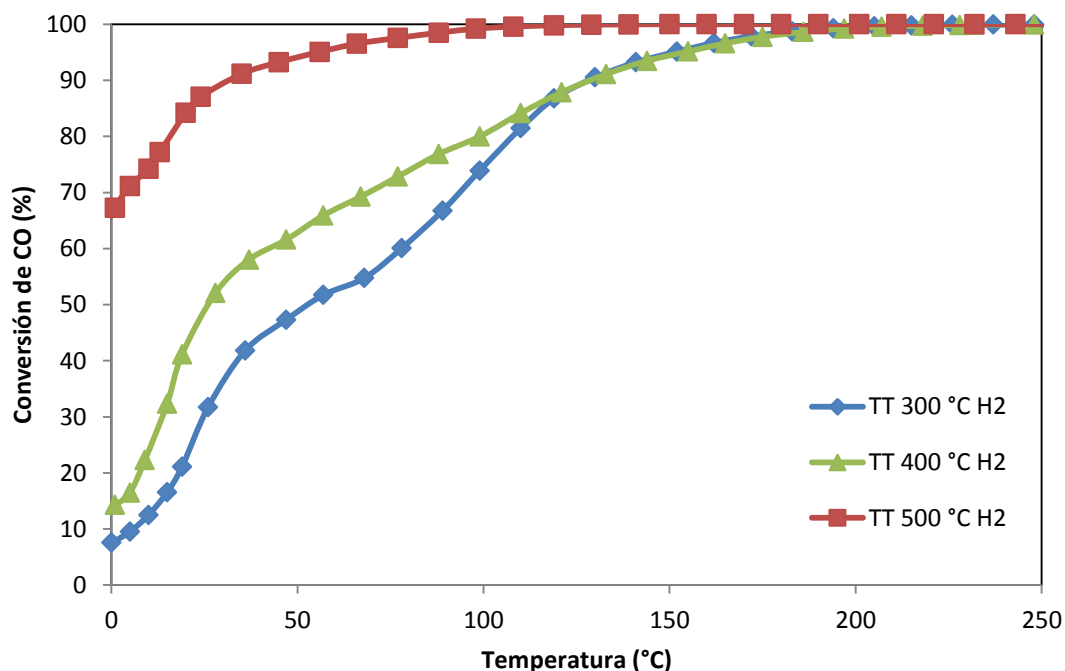


Figura 4.8 Actividad catalítica del catalizador La 3%, bajo un tratamiento térmico con hidrógeno a distintas temperaturas, en la reacción de oxidación de CO.

En la Figura 4.9 se muestran los resultados obtenidos en la actividad catalítica del catalizador La 3 % cuando es sometido a tratamiento térmico con aire a distintas temperaturas. Se observa que la mayor actividad catalítica se presenta cuando el catalizador es sometido a un tratamiento de 400 °C debido a que la conversión de CO es 89 % a 0 °C mientras que para los tratamientos a 300 y 500 °C las conversiones de CO son menores a 0 °C, de 69 y 45 % respectivamente. Por tanto, bajo un tratamiento térmico con aire a 400 °C se obtiene la mayor actividad catalítica.

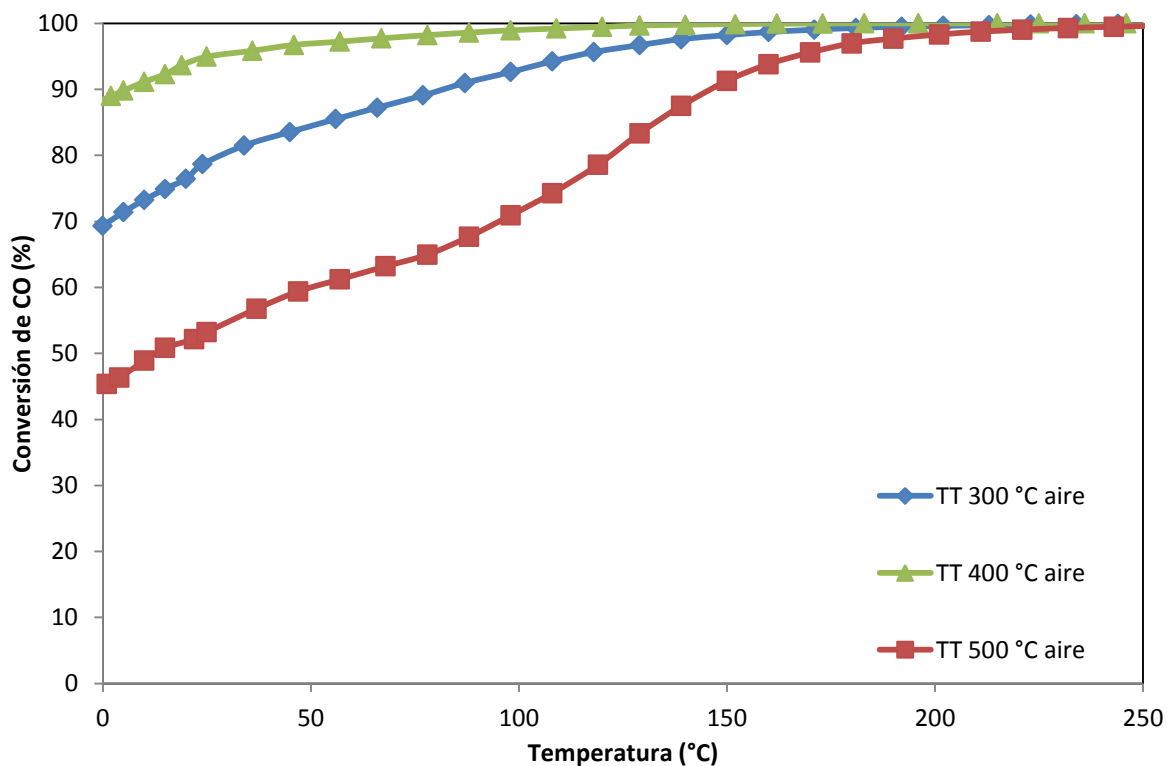


Figura 4.9 Actividad catalítica del catalizador La 3% bajo un tratamiento térmico con aire a distintas temperaturas en la reacción de oxidación de CO.

Para determinar el gas de tratamiento térmico bajo el cual el catalizador La 3 % resulta en una mayor actividad catalítica se compararon los resultados de aire e hidrógeno, en la Figura 4.10 se muestran los resultados. Se observa que cuando el catalizador es tratado con aire a 400 °C se tiene una mayor conversión de CO a 0 °C de 89 % respecto al 67 % que presenta el catalizador tratado con hidrógeno a 500 °C. Por tanto se plantea que bajo un tratamiento térmico con aire a 400 °C se obtendrá buena actividad catalítica en los catalizadores con diferente contenido de lantano.

4.3 Pruebas de actividad catalítica.

Una vez que se obtuvieron las condiciones de temperatura y gas de tratamiento térmico bajo las cuales se observaron alta conversión de CO, se procedió a realizar las pruebas de

actividad catalítica de los catalizadores con diferente contenido de cerio y lantano, además del catalizador de oro soportado sobre titanía.

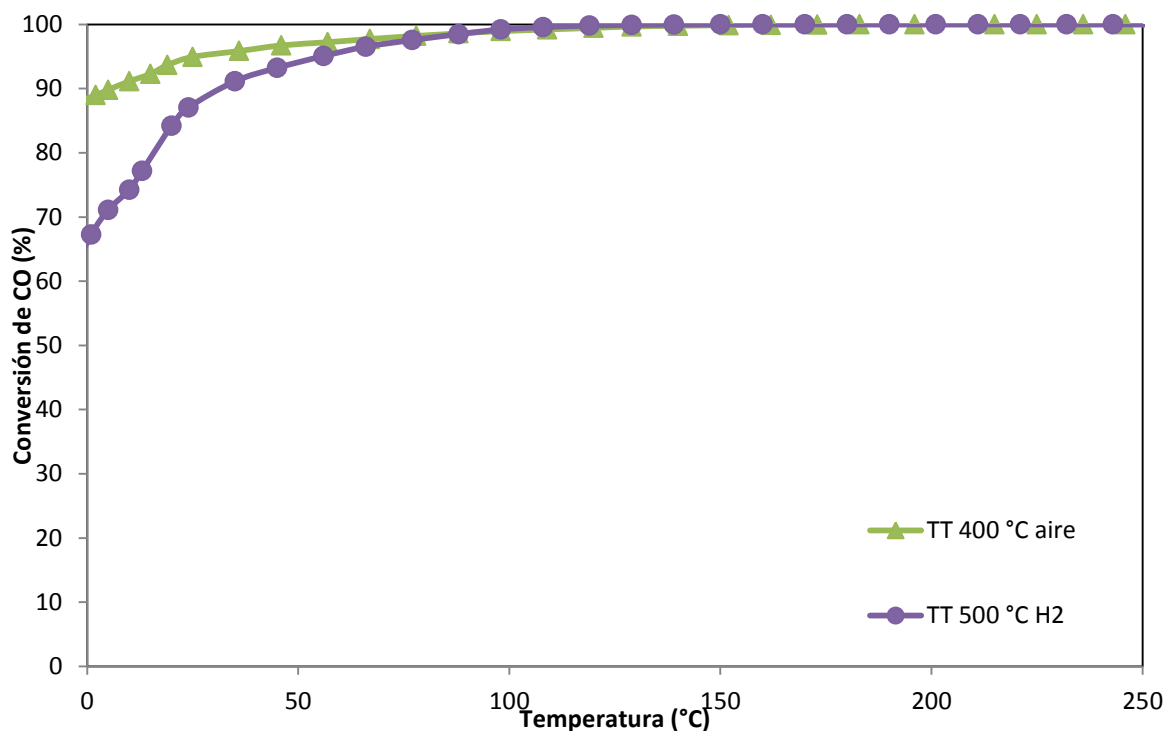


Figura 4.10 Actividad catalítica del catalizador La 3%, bajo un tratamiento térmico con aire e hidrógeno a distintas temperaturas, en la reacción de oxidación de CO.

En la Figura 4.11 se muestran los resultados de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para los catalizadores con diferente contenido de cerio y el de titanía, los cuales fueron sometidos previamente a un tratamiento térmico con un flujo de aire a 300 °C. Se puede observar que el catalizador de oro soportado sobre titanía presenta la mejor actividad catalítica bajo estas condiciones, mostrando una conversión de CO de 90 % a 0 °C, siguiéndole muy de cerca el catalizador Ce 3 % con 88 % de conversión a 0 °C. Los demás catalizadores con contenido de cerio de 0.5, 1 y 5 % muestran una menor actividad catalítica, con conversiones de CO entre 54 y 64 % a 0 °C. Con estos resultados se puede decir que no existe un efecto sinérgico sobre la actividad catalítica mediante la adición de

cerio al soporte, sino lo contrario resultando una menor actividad catalítica, siendo un cambio muy pequeño para el catalizador Ce 3 %.

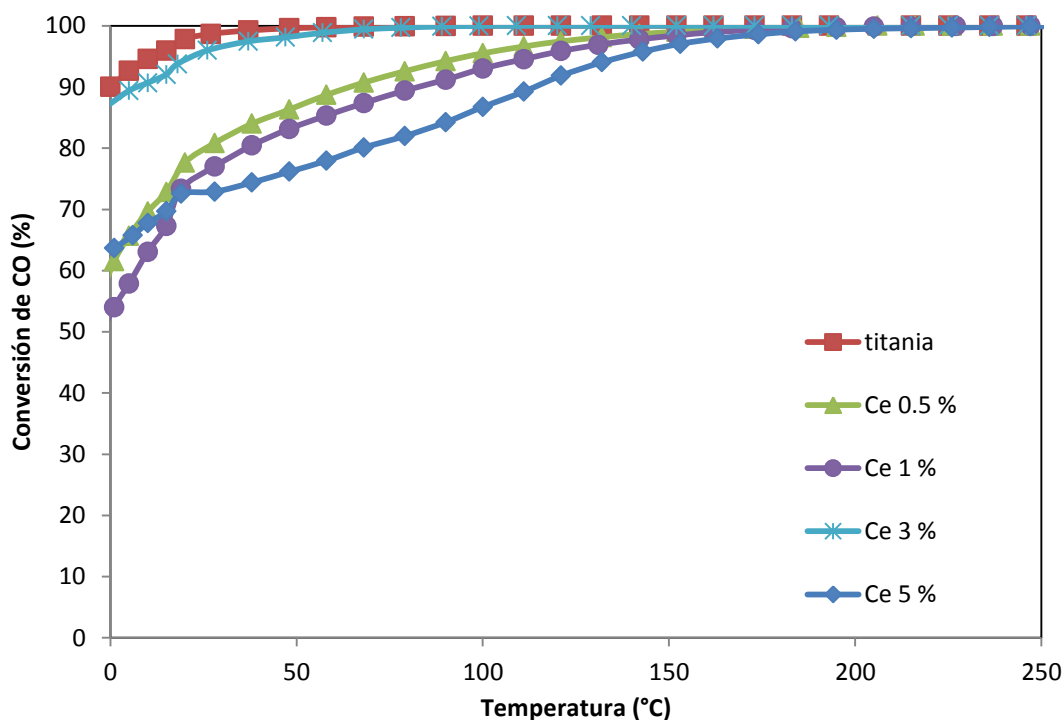
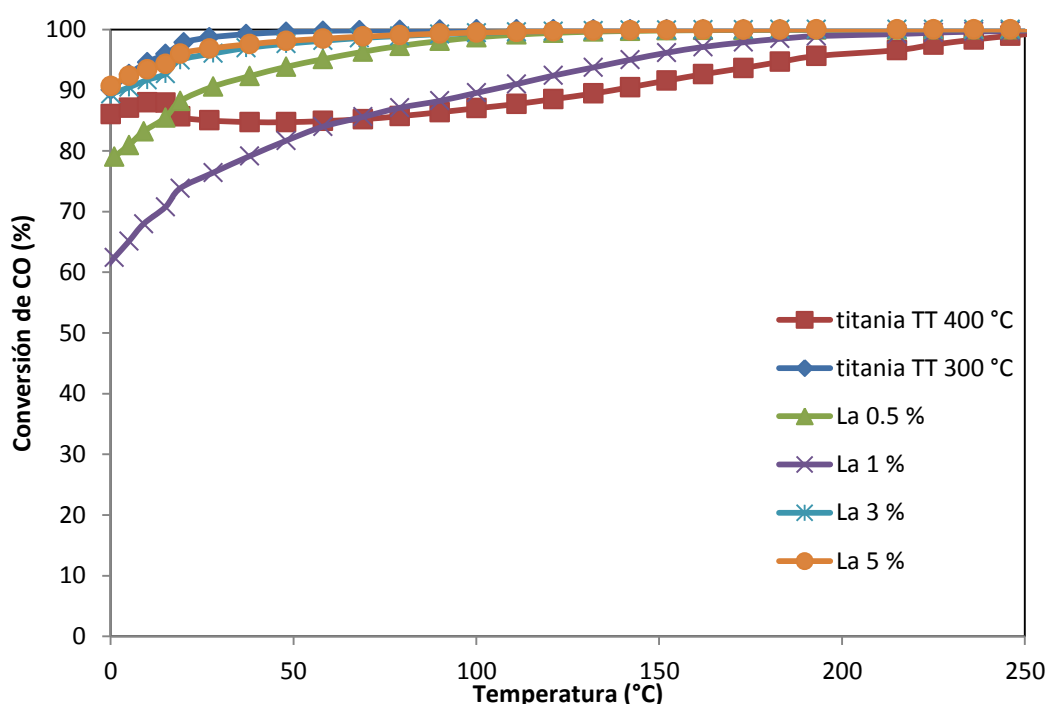


Figura 4.11 Actividad catalítica de los catalizadores con diferente contenido de cerio y titanio, bajo un tratamiento térmico con aire a 300 °C, en la reacción de oxidación de CO.

En la Figura 4.12 se muestran los resultados de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO para los catalizadores con diferente contenido de lantano y el de titanio, los cuales fueron sometidos a un tratamiento térmico bajo un flujo de aire a 400 °C, así como también se presenta el de titanio tratado a 300 °C. En este caso puede observarse que los catalizadores con 3 y 5 % de lantano presentan un comportamiento catalítico muy similar, con conversiones de CO de 90 % a 0 °C, siendo las mejores actividades catalíticas. En el caso del catalizador de oro sobre titanio se observa una disminución de su actividad catalítica cuando este es tratado a 400 °C, mostrando una conversión de CO de 86 % a 0 °C, en comparación con el tratado a 300 °C el cual presenta una conversión de CO de 90 % a 0 °C. Los catalizadores con contenidos de lantano de 0.5 y 1 % presentan una menor

actividad catalítica con conversiones de CO a 0 °C de 79 y 62 % respectivamente. Bajo estas condiciones puede decirse que los catalizadores que contienen 3 y 5 % de lantano muestran una mayor actividad catalítica respecto al catalizador de titania tratado a 400 °C, pero es similar su actividad al catalizador de titania tratado a 300 °C. Pese a que no se observó un aumento en la actividad catalítica, podría haber efectos positivos en la estabilidad del catalizador.



Figura

4.12 Actividad catalítica de los catalizadores con diferente contenido de La y titania, bajo un tratamiento térmico con aire a 400 °C, en la reacción de oxidación de CO, así como el catalizador de titania tratado térmicamente con aire a 300 °C.

En resumen, los catalizadores que mostraron una mayor actividad catalítica, bajo las condiciones trabajadas, fueron el catalizador con contenido de cerio de 3 % (Ce 3 %) y los catalizadores con contenidos de lantano de 3 y 5 % (La 3 %, La 5 %).

4.4 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).

Los soportes utilizados para el depósito de las partículas de oro fueron diseñados con base en cargas de metal dopante (tanto para cerio como para lantano) de 0.5, 1, 3 y 5 % en peso. Todos los catalizadores que fueron sintetizados, se diseñaron con base en una carga de oro de 3 % en peso. Una vez sintetizados los catalizadores, se sometieron a la técnica de caracterización EDS para determinar su composición química real, los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Puede observarse que prácticamente el porcentaje en peso real de oro es de 3 % para todos los catalizadores, ya que es bien sabido que mediante el método de depósito-precipitación con urea se logra un depósito de oro del 100 % y los resultados lo respaldan.

En el caso del cerio, el cual se introduce en la técnica de sol-gel, se observa que para el soporte diseñado con una cantidad de cerio de 0.5 %, sólo se logra el 0.13 % en peso real, es decir, solamente el 26 % respecto al agregado en la técnica sol-gel, pero para los soportes que se diseñaron con un contenido de cerio de 1, 3 y 5 % se observa una mejor incorporación del material dopante, ya que el porcentaje en peso real se acerca al teórico, mostrando que existe entre un 70 y 80 % de cerio respecto al que fue agregado en la técnica sol-gel.

Para el caso de los catalizadores que contienen lantano se observa una mayor homogeneidad en el % en peso real, ya que las cargas de lantano en todos los catalizadores están alrededor del 100 % respecto al teórico, en algunos casos de más del 100 % que es debido al margen de error de la técnica (± 5 %), por lo que mediante el método sol-gel se logró una mayor incorporación del lantano en los óxidos de titanio en comparación con el cerio.

El catalizador con contenido de cerio de 3 % que resultó con mejor actividad catalítica, en las pruebas catalíticas, presenta un contenido de cerio experimental de 2.41. Los demás catalizadores (Ce 0.5 %, Ce 1 % y Ce 5 %) presentan cargas de cerio muy distintas desde 0.13 hasta 3.92 % en peso, sin embargo como se observa en la Figura 4.9, la actividad catalítica de los catalizadores con contenidos de Ce de 0.5, 1 y 5 % es similar mientras que

la cantidad de cerio en ellos no lo es, por tanto no existe una correlación entre el contenido de cerio en los catalizadores y la actividad catalítica, solo se puede decir que la presencia de cerio disminuye la actividad del catalizador en estos casos.

Tabla 4.2 Análisis elemental de los catalizadores de titania y titania dopada con cerio y lantano en distintas proporciones.

Material	% peso teórico			% peso experimental		
	Au	Ce	La	Au	Ce	La
Ce 0.5%	3	0.5	*	2.78	0.13	*
Ce 1%	3	1	*	2.96	0.71	*
Ce 3%	3	3	*	3.06	2.41	*
Ce 5%	3	5	*	2.91	3.92	*
La 0.5%	3	*	0.5	3.13	*	0.65
La 1%	3	*	1	3.23	*	1.14
La 3%	3	*	3	3.1	*	2.69
La 5%	3	*	5	3.05	*	4.47
TiO₂ puro	3	*	*	3.1	*	*

En el caso de los catalizadores que contienen lantano, la carga real de lantano resultó del 100 % para los catalizadores La 0.5 y La 1 %, considerando el porcentaje de error de la técnica, y de 90 % de la carga teórica para los catalizadores La 3 % y La 5 %, es decir que la carga de lantano real es muy cercana a la teórica por lo que va aumentando la cantidad de lantano en los catalizadores, desde el catalizador La 0.5 % hasta La 5 %. Tratando de correlacionar los resultados anteriores con la actividad catalítica, puede observarse en la Figura 4.12 que el catalizador La 0.5 % muestra una mayor actividad catalítica que el catalizador La 1 %, y a su vez los catalizadores La 3 y 5 % muestran una mayor actividad que el catalizador La 0.5 %, por tanto no existe una correlación clara entre la cantidad de lantano en los catalizadores con la actividad catalítica que presentaron, ya que el catalizador La 0.5 % contiene menos cantidad de lantano que el de La 1 % y resultó con

mayor actividad catalítica, y los más activos fueron los catalizadores La 3 y 5 % que contienen mayor cantidad de lantano.

En cuanto a la técnica sol-gel utilizada, aparentemente existe una incorporación más efectiva de metal cuando se utiliza lantano como material dopante que cuando se utiliza cerio.

4.5 Espectroscopia UV-visible.

Se tomaron los espectros UV-vis de los catalizadores, previamente tratados térmicamente bajo un flujo de aire a 300 °C los que contenían cerio y a 400 °C los que contenían lantano. En la Figura 4.13 se muestran los resultados de los espectros UV-vis de los catalizadores. Los resultados de los espectros UV-visible de los catalizadores son cualitativos, ya que se detecta la presencia de partículas metálicas de oro mediante una banda de absorción alrededor de 560 nm. Los espectros de absorción de los catalizadores presentan un pico muy intenso con un máximo alrededor de 555 nm, el cual es el pico característico de absorción (banda de plasmón) para partículas de Au⁰. Se logró la detección del pico de absorción debido a las partículas de oro (Au⁰) en todos los catalizadores, los cuales tienen un contenido de 3 % en peso de oro.

En la Tabla 4.3 se muestran los datos de la posición del máximo del pico de absorción para cada catalizador, esto para observar si existe algún efecto del contenido de cerio o lantano de los catalizadores sobre el pico de absorción. Se puede observar que en el catalizador de titanía la posición del máximo del pico resulta a 560 nm, mientras que en los catalizadores de cerio se ve modificada ligeramente la posición del máximo del pico por debajo de los 560 nm. La posición del máximo del pico en los catalizadores que contienen cerio aumenta gradualmente desde 549 nm para el de Ce 0.5 % hasta 557 nm para el catalizador Ce 5 %.

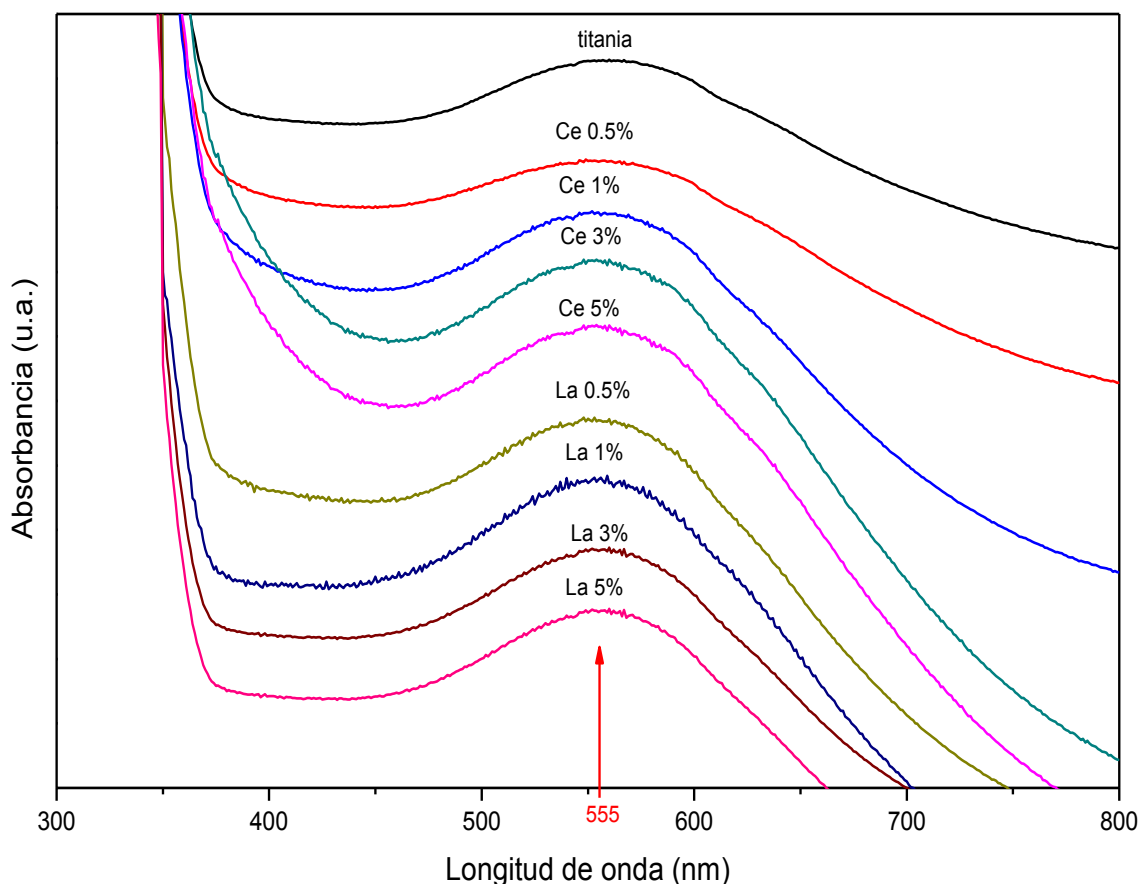


Figura 4.13 Espectroscopia UV-visible de los catalizadores de titania y titania dopada, previamente tratados térmicamente con aire a 300 °C los de cerio y a 400 °C los de lantano.

Para los catalizadores que contienen lantano también hay un incremento gradual en la posición del máximo del pico respecto al aumento en el contenido de lantano, excepto el de La 5 %. Sin embargo, la banda de absorción que se presenta es debida a las partículas de oro metálicas y el cambio en la posición del máximo del pico en todos los catalizadores no es significativo, ya que el rango está entre 550 y 560 nm, es decir que la presencia de cerio o lantano no tiene efectos sobre el plasmón de las partículas de oro.

Tabla 4.3 Posición del máximo del pico de absorción UV-visible en los catalizadores, previo tratamiento térmico con aire a 300 °C los catalizadores que contenían cerio y a 400 °C los que contenían lantano.

Catalizador	Posición del máximo del pico (nm)
titania	560
Ce 0.5 %	549
Ce 1 %	552
Ce 3 %	554
Ce 5 %	557
La 0.5 %	553
La 1 %	559
La 3 %	562
La 5 %	560

4.6 Espectroscopia IR de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS).

Para conocer la interacción que existe entre el CO y la superficie de los catalizadores se realizaron los estudios DRIFTS. En este tipo de estudios se asocia cada banda de absorción del espectro con la adsorción de CO sobre sitios activos de los catalizadores. Para catalizadores de oro soportados en titania se tienen estudios e interpretaciones sobre el CO y su adsorción sobre sitios activos específicos en los catalizadores. Para simplificar la nomenclatura referiremos las bandas de absorción de energía de los espectros como las bandas de adsorción de CO₂, CO y especies carbonato que se le asocian, es decir que una banda de adsorción de CO₂, CO y especies carbonato en realidad se observa en el espectro como una banda de absorción de energía a un determinado número de onda.

Se ha reportado que la banda de adsorción del CO₂ aparece alrededor de los 2360 cm⁻¹; ⁶⁴ la banda de adsorción del CO sobre titania se presenta alrededor de los 2170 cm⁻¹; ⁶⁴ la banda de adsorción del CO sobre Au⁰ se presenta alrededor de los 2110 cm⁻¹; ^{64, 71} CO adsorbido sobre especies Au^{δ+} se presenta entre 2130 y 2110 cm⁻¹; ⁷¹ CO adsorbido sobre especies Au^{δ-} en la región de 2080 a 2050 cm⁻¹.⁷¹

Los espectros fueron tomados sistemáticamente, antes de registrar los espectros los catalizadores fueron tratados térmicamente in-situ con aire a 300 °C los que contenían cerio y a 400 °C los que contenían lantano. Los espectros que se tomaron fueron:

- Un espectro con flujo de nitrógeno y a temperatura ambiente, dentro de la celda, después de dejar enfriar la muestra al finalizar el tratamiento térmico (minuto 0).
- Posteriormente se tomó un espectro cada 5 minutos después de iniciar el suministro de CO al 5 %, dentro de la celda, a temperatura ambiente. Se tomaron espectros en alrededor de un tiempo de 50 minutos (dependiendo el tiempo en el que el espectro se estabilizaba).
- Finalmente se toma un espectro por cada incremento de temperatura. El primer incremento de temperatura es de la ambiente a 50 °C y después cada 50 °C hasta los 300 °C.

Los espectros tomados al catalizador de oro soportado en titania se muestran en la Figura 4.14. Se observa que la línea base es el espectro tomado al minuto 0. A 2165 cm⁻¹ se presenta una banda de absorción para todos los espectros que fueron colectados, este se asocia a la adsorción de CO sobre la titania y la intensidad en todos ellos es similar, presentándose una ligera disminución en la intensidad de los espectros tomados a 250 y 300 °C.

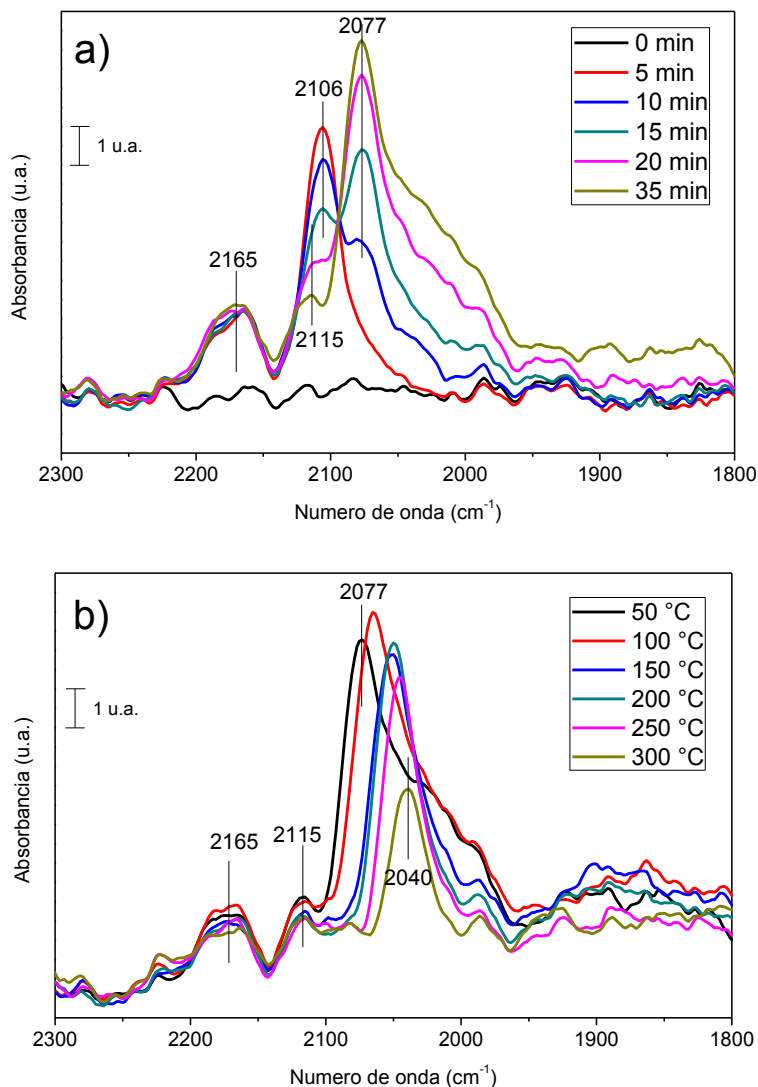


Figura 4.14 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre el catalizador titania, previamente tratado térmicamente con aire a 300 °C, a) en función del tiempo de suministro de CO a la celda y b) del incremento de la temperatura de la celda.

En el espectro después de 5 minutos se presenta una banda de absorción muy intensa a 2106 cm^{-1} ; después de 10 minutos esta banda disminuye su intensidad y la posición del máximo de la banda se desplaza a 2108 cm^{-1} , desde este tiempo y en los subsecuentes espectros colectados, el máximo de esta banda se va posicionando a 2115 cm^{-1} y la intensidad va disminuyendo, esta banda se asocia a la adsorción de CO sobre las partículas

de oro metálicas. A partir del espectro tomado a los 10 minutos, se observa la formación de una banda de absorción a 2077 cm^{-1} , conforme pasa el tiempo esta es la banda de absorción de mayor intensidad en los espectros y con los incrementos de temperatura sufre un desplazamiento gradual el máximo de la banda de absorción hasta los 2040 cm^{-1} a los 300 °C ; asociado a la adsorción de CO sobre partículas $\text{Au}^{\delta-}$.

Los espectros DRIFT del catalizador Ce 0.5 % se muestran en la Figura 4.15. Al minuto 0, cuando comienza a pasarse flujo de CO, se colecta el espectro que se toma como la línea base. Para agilizar la descripción de los espectros se describirá el comportamiento de las bandas que aparecen en los espectros conforme el paso del tiempo y con el incremento de la temperatura.

A 2175 cm^{-1} : esta banda se asocia a la adsorción de CO sobre la titania, se observa su presencia desde los 5 minutos y su intensidad se mantiene constante con el paso del tiempo, decrece ligeramente su intensidad con el incremento de la temperatura.

A 2115 cm^{-1} : esta banda es asociada a la adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas, se observa su presencia desde los 5 minutos, tiempo en el que presenta su mayor intensidad; a partir de los 10 minutos la intensidad disminuye ligeramente, así como también se ve una ligera disminución de la intensidad con el aumento de la temperatura.

A 2075 cm^{-1} : Se presenta desde los 5 minutos y es la banda de mayor intensidad en los espectros iniciales, se asocia a la adsorción de CO sobre las especies $\text{Au}^{\delta-}$. Su intensidad se mantiene hasta los 25 minutos, sufre un ligero incremento cuando sube la temperatura hasta 200 °C y luego disminuye a los 300 °C . La posición del máximo de esta banda se desplaza gradualmente hasta llegar a 2040 cm^{-1} a 300 °C .

A 2011 cm^{-1} : Se observa una banda a este número de onda, desde los 5 minutos y hasta los 50 °C , incrementando su intensidad hasta los 20 minutos. Se podría asociar a adsorción de CO sobre especies $\text{Au}^{\delta-}$, ya que hay autores que han reportado adsorción de CO sobre especies $\text{Au}^{\delta-}$ a frecuencias aún por debajo de 1950 cm^{-1} .⁷⁵

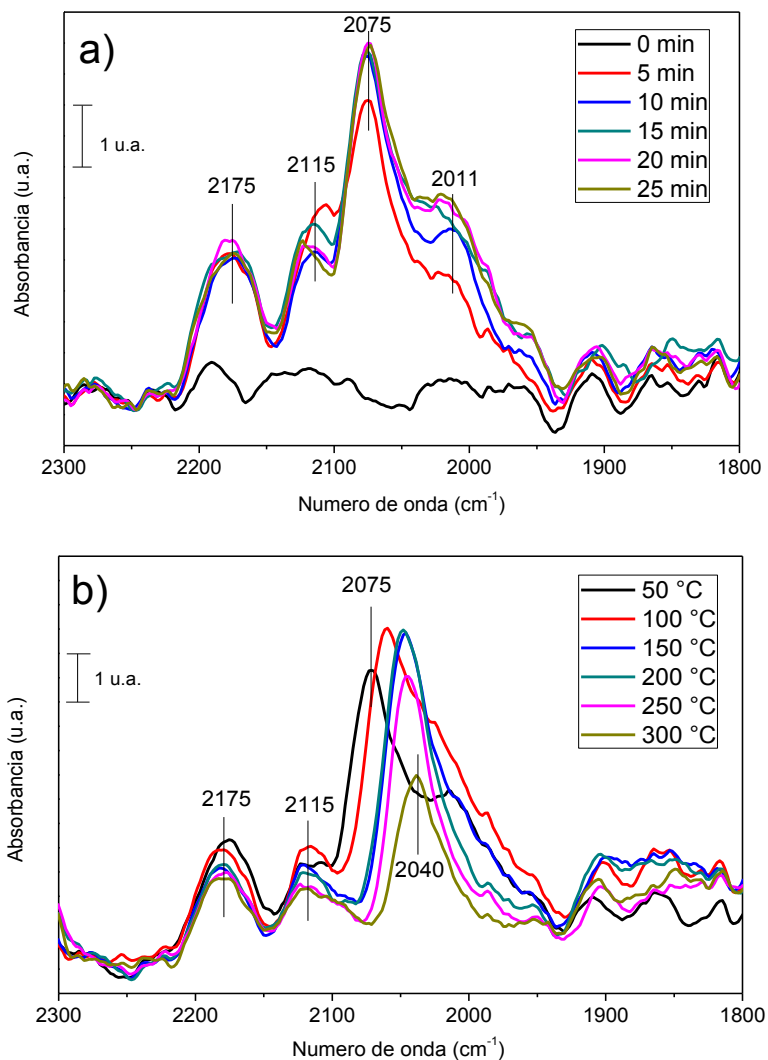


Figura 4.15 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre el catalizador Ce 0.5 %, previamente tratado térmicamente con aire a 300 °C, a) en función del tiempo de suministro de CO a la celda y b) del incremento de la temperatura de la celda.

La intensidad de las bandas de absorción se podría asociar con la cantidad de sitios activos en la superficie catalítica, es decir, a mayor intensidad una mayor cantidad de adsorbatos sobre sitios activos, también se puede realizar una interpretación sobre el tipo de adsorción, débil o fuerte, de las partículas sobre los sitios activos mediante el comportamiento de las bandas con el incremento de la temperatura. Sin embargo, cuando se realizan los experimentos DRIFT, se coloca una cierta cantidad de catalizador de

manera tal que cubra el volumen total de la celda, por tanto no se tiene un control de la cantidad de muestra que se coloca en cada experimento y esto podría tener efectos sobre las intensidades de las bandas.

La banda a 2175 cm^{-1} asociada a adsorción de CO sobre la titania parece no tener cambios o muy ligeros en su intensidad con el transcurso del tiempo y con el incremento de la temperatura, lo que sugiere una adsorción fuerte entre el CO y el soporte.

Las bandas de 2115 cm^{-1} (adsorción de CO sobre Au^0), 2075 cm^{-1} y 2011 cm^{-1} (adsorción de CO sobre $\text{Au}^{\delta-}$) son las que están mayormente involucrados con la actividad catalítica, ya que representan la adsorción de CO sobre las especies de oro, la primera de ellas sólo inicialmente es de mayor intensidad y es debido a que el CO se adsorbe sobre partículas de oro metálicas y se sabe que cuando se deja un tiempo considerable el flujo de CO sobre los catalizadores de oro, este CO reduce al oro, inclusive, hasta especies $\text{Au}^{\delta-}$. Consecuentemente se observa una ligera disminución de la intensidad de la banda a 2115 cm^{-1} con el paso del tiempo y aumenta la intensidad de la banda a 2075 cm^{-1} las cuales se asocian a una adsorción de $\text{CO-Au}^{\delta-}$.

Los resultados de los espectros DRIFT de los catalizadores de cerio y lantano (Figuras 4.16 a 4.19) resultaron con un comportamiento similar a los anteriores por tanto las figuras y su descripción se presentan en el **ANEXO C**.

Para relacionar los resultados de los espectros DRIFT con los de las pruebas de actividad catalítica resulta más ilustrativo comparar los espectros de los catalizadores a las mismas condiciones durante los experimentos DRIFTS. En la Figura 4.20 se muestran los espectros DRIFT de los catalizadores, titania y titania dopada con cerio y lantano, a 5 minutos de haber introducido CO a la celda, previo tratamiento térmico de los catalizadores. Se observa que la banda asociada a la adsorción de CO sobre titania a 2175 cm^{-1} se aprecia de similar intensidad en todos los catalizadores. La banda alrededor de 2106 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre Au^0 , es más intensa en el catalizador La 3 %, siguiendo de mayor a menor intensidad los catalizadores de titania, La 1 %, La 5 % y La 0.5 %, los catalizadores de cerio presentan menor intensidad. Sólo el catalizador Ce 3 % presenta

mayor intensidad entre los catalizadores que contienen cerio, similar a la que presenta el catalizador La 0.5 %. Finalmente se observa la banda alrededor de 2075 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre especies $\text{Au}^{\delta-}$, sólo en los catalizadores Ce 0.5 y 1 %.

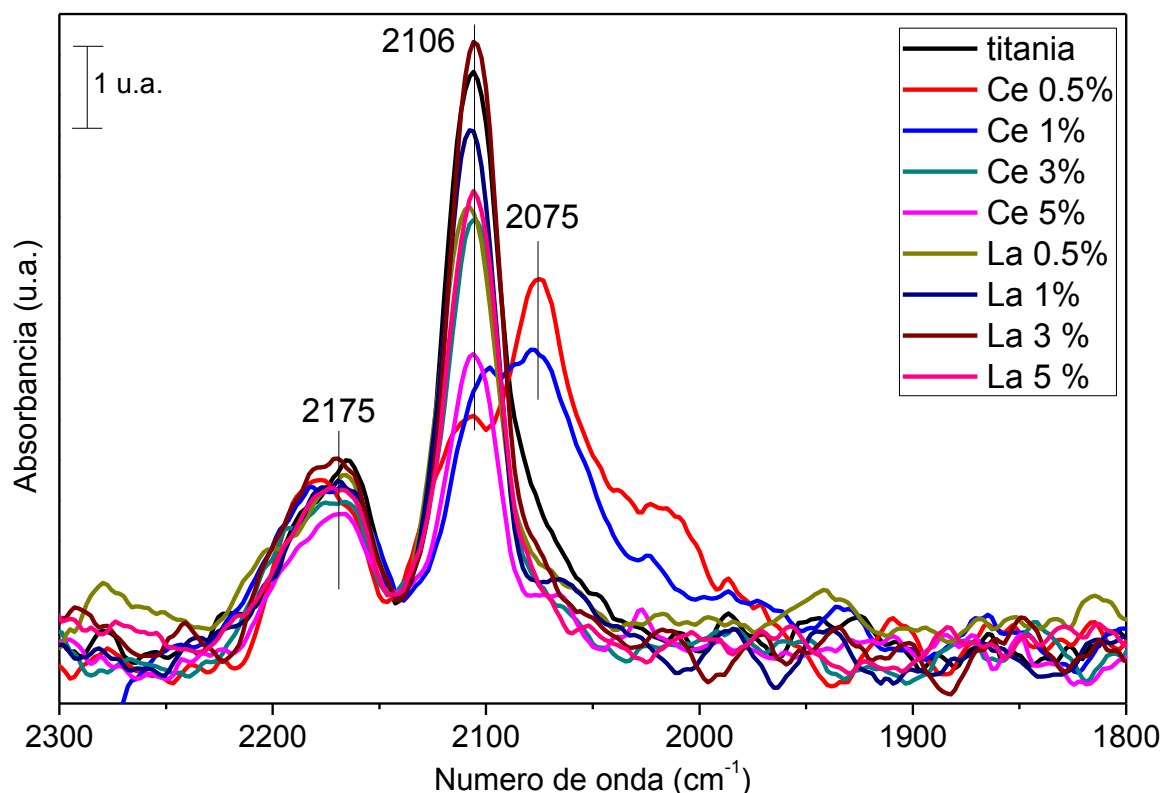


Figura 4.20 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre los catalizadores de titania y titania dopada, previo tratamiento térmico con aire, a 5 minutos de suministro de CO a la celda.

De acuerdo con los resultados de actividad catalítica (Figuras 4.11 y 4.12) tenemos que los catalizadores más activos resultaron el Ce 3%, La 3 y 5 % junto con el de titania. Relacionando estos resultados con los espectros DRIFT a 5 minutos de haber suministrado CO a la celda, se correlaciona la banda que se presenta alrededor de 2106 cm^{-1} con esta actividad catalítica inicial, ya que coincidentemente los catalizadores más activos durante la reacción de oxidación de CO presentan una mayor intensidad de la banda de absorción a 2106 cm^{-1} en los espectros DRIFT. Se ha reportado⁷¹ que cuando hay co-presencia de CO

y O_2 se favorece la oxidación de las partículas de oro a especies $Au^{\delta+}$, y la adsorción de CO sobre especies $Au^{\delta+}$ se presenta como bandas de absorción en la región 2130 a 2110 cm^{-1} , por tanto inicialmente pudiera generarse este efecto debido a oxígeno remanente en la superficie catalítica debido al tratamiento térmico con aire, aunado a que mayoritariamente las partículas de oro se encuentran en estado metálico por lo cual se observa esta intensa banda asociada a la adsorción de CO sobre Au^0 a 2106 cm^{-1} . En contraste, los catalizadores de cerio, a excepción del Ce 3 %, presentan menor intensidad en esta banda de absorción. De acuerdo con los resultados de análisis elemental todos los catalizadores presentaron un mismo contenido de oro (~ 3 % peso) y suponiendo una buena dispersión del oro sobre el soporte en todos los catalizadores, resulta difícil una correlación entre las diferencias de las intensidades de las bandas de los espectros DRIFT con los contenidos de oro de cada catalizador. La posible explicación de que la banda a 2106 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre Au^0 , sea de menor intensidad en los catalizadores de cerio es probablemente porque la interacción oro-cerio-titania no provee oxígeno reactivo en la superficie catalítica de manera tal que las partículas de oro son inmediatamente reducidas a especies $Au^{\delta-}$, generando las bandas a 2070 cm^{-1} , asociadas a la adsorción de CO- $Au^{\delta-}$.

En la Figura 4.21 se muestran los resultados de los espectros DRIFT de los catalizadores, tomados a 25 minutos después de haber iniciado el suministro de CO a la celda. La banda a 2175 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre titania, se observa de intensidad similar en todos los catalizadores. La banda alrededor de 2106 cm^{-1} se presenta de mayor intensidad en los catalizadores La 3 %, La 5 % y en el de Ce 3 %, esta banda puede asociarse a la adsorción de CO sobre partículas de Au^0 . Se observa que en estos espectros, cuando han pasado 25 minutos de haber suministrado CO a la celda, los catalizadores que contienen cerio, excepto el Ce 3 %, y el de titania se presenta una rápida reducción de las partículas de oro a especies $Au^{\delta-}$, lo cual resulta en la presencia de una intensa banda alrededor de 2075 cm^{-1} .

Los catalizadores de lantano, a excepción del La 1 %, aun presentan mayor intensidad de la banda de absorción a 2106 cm^{-1} , junto con el catalizador Ce 3 %, podría decirse entonces que el proceso de reducción de las partículas de oro a especies $\text{Au}^{\delta-}$ es más lento, posiblemente debido a una mayor estabilidad de las partículas de oro metálicas o al efecto de la co-presencia del CO y O_2 remanente en la superficie catalítica.

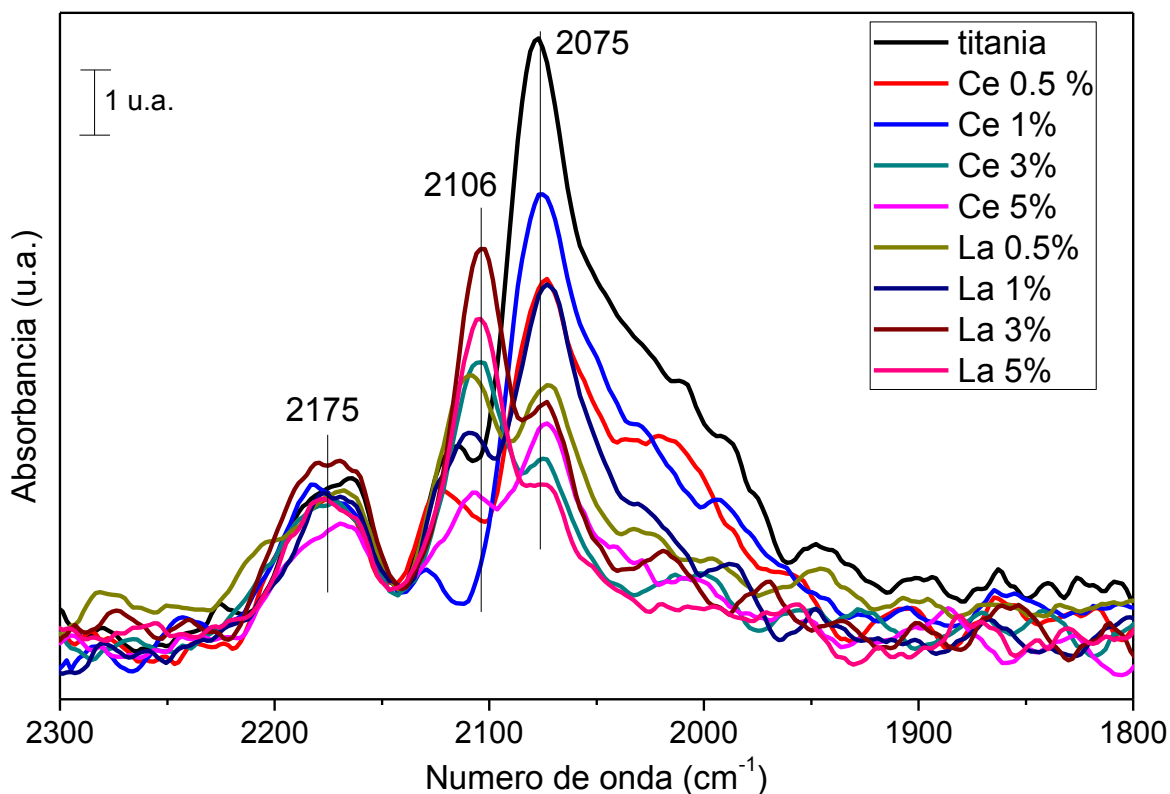


Figura 4.21 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre los catalizadores de titania y titania dopada, previo tratamiento térmico con aire a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ los de cerio y a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ los de lantano, a 25 minutos de suministro de CO a la celda.

De acuerdo con los resultados de las pruebas catalíticas, los catalizadores más activos fueron Ce 3 %, La 3 y 5 % y el de titania, correlacionando esos resultados con los resultados DRIFTS anteriores pareciera ser que existe una mayor actividad catalítica cuando las partículas de oro son reducidas a especies $\text{Au}^{\delta-}$ de manera más lenta. Sin embargo, esto no lo muestra el catalizador de titania, donde a 25 minutos de haber

suministrado el CO a la celda prácticamente todas las partículas de oro han sido reducidas a Au^{δ^-} . Por otra parte, si la presencia de la banda a 2110 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO-Au^{δ^-} , en los catalizadores que mostraron mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO es influenciada por la co-presencia de CO y O_2 , podría decirse entonces que el material dopante en estos catalizadores tienen un efecto positivo sobre el oxígeno presente en la superficie catalítica.

En la Figura 4.22 se muestran los resultados de los espectros DRIFT tomados a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de todos los catalizadores. Se observa que la banda a 2175 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre titania, se presenta en todos los catalizadores y es de similar intensidad entre ellos. La banda alrededor de 2106 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre Au^0 , se presenta de diversas intensidades entre los catalizadores, siendo de mayor intensidad en el catalizador La 3 % y Ce 3 %, los demás catalizadores de lantano presentan menor intensidad pero similar entre ellos y finalmente son de menor intensidad en los demás catalizadores de cerio. A esta temperatura la banda alrededor de 2075 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre especies Au^{δ^-} , es la más intensa en cada uno de los espectros por separado, pero comparando la misma banda en todos los catalizadores la mayor intensidad la presenta el catalizador de titania; en los que contienen cerio, el de Ce 1 % es el de mayor intensidad; mientras que en los catalizadores que contienen lantano la intensidad es mayor en el catalizador La 1 %.

El espectro tomado a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se realizó después de que se observó una estabilización del espectro, después de iniciar el flujo de CO a la celda, en promedio se dejó 40 minutos el flujo de CO a la celda y después se comenzó a incrementar la temperatura. En este tiempo la mayoría de las partículas de oro han sido reducidas a especies Au^{δ^-} por lo que se observa la intensa banda alrededor de 2070 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre especies Au^{δ^-} , sin embargo, se observan también pequeñas bandas de absorción alrededor de 2110 cm^{-1} . Se ha reportado⁷¹ que incluso después de 20 horas de suministrar CO a la celda se observan bandas de absorción alrededor de 2110 cm^{-1} , asociadas a la adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas.

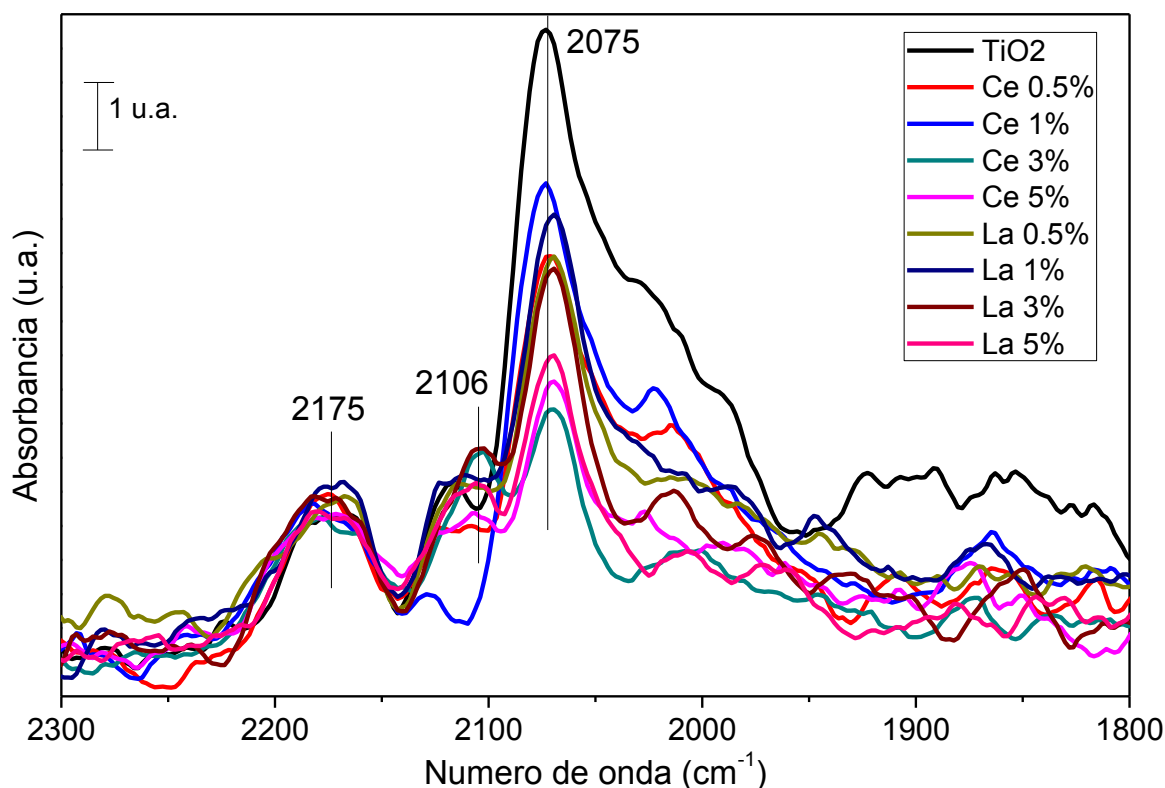


Figura 4.22 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre los catalizadores de titanio y titanio dopada, previo tratamiento térmico con aire, a 50 °C con suministro de CO a la celda.

De las Figuras 4.20 y 4.21 se puede decir que ni el lantano ni el cerio tienen efectos sobre la adsorción de CO sobre titanio reportada a 2175 cm^{-1} , pero posiblemente el cerio afecta la interacción con el oxígeno superficial ya que las partículas de oro son rápidamente reducidas a especies $\text{Au}^{\delta-}$. En los espectros tomados a 5 minutos de haber suministrado CO a la celda, parece ser que en los catalizadores que contienen cerio, las partículas de oro metálicas son inmediatamente reducidas a especies $\text{Au}^{\delta-}$ (banda de absorción a 2070 cm^{-1}), en comparación con los de lantano donde esta transición de Au^0 a $\text{Au}^{\delta-}$ es más lenta, puede ser que esta diferencia se deba a una probable coexistencia de CO y O_2 en los catalizadores de lantano generando especies $\text{Au}^{\delta+}$ (bandas de absorción entre 2130 y 2110 cm^{-1}) retrasando el proceso de la reducción de las partículas de oro y por tanto la presencia por más tiempo de la banda de absorción alrededor de 2110 cm^{-1} , asociado a la

adsorción de CO-Au°. Parece ser que los catalizadores que contienen lantano permiten una mayor estabilidad de las partículas de oro metálicas o una mayor cantidad de oxígeno alrededor de las partículas de oro metálicas de manera tal que las especies de oro son reducidas lentamente en comparación con los catalizadores que contienen cerio.

4.7 Difracción de rayos X (XRD).

Se realizaron estudios de difracción de rayos X, ahora sobre los catalizadores de oro soportados sobre titania y titania dopada con cerio y lantano en distintas proporciones. La Figura 4.23 muestra los resultados de estos estudios.

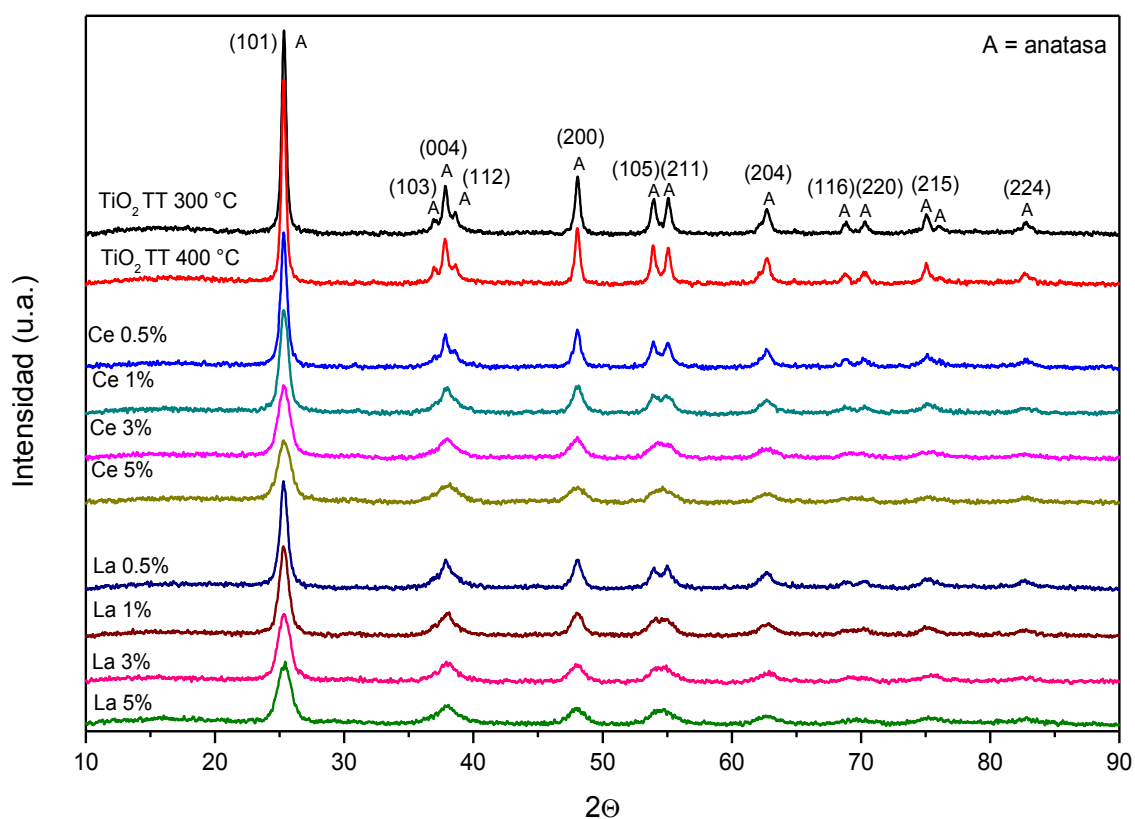


Figura 4.23 Difracción de rayos X de los catalizadores, sometidos a un previo tratamiento térmico con aire a 300 °C los de cerio y 400 °C los de lantano.

Se puede observar que en todos los difractogramas únicamente se observan las reflexiones debidas a la fase anatasa de la titania [25°(101), 37°(004), 48°(200), 54°(105), 55°(211) y 63°(204)] y la única diferencia entre estas reflexiones es la intensidad, con la tendencia de que a mayor cantidad de material dopante menor intensidad y definición en los picos de difracción.

Además, en este caso ya se ha hecho el depósito de las partículas de oro y según los resultados de análisis elemental todos los catalizadores cuentan con 3 % en peso de oro, lo cual es ligeramente mayor al límite de detección de la técnica (1-2 % peso), el hecho de no observar picos de difracción debido al oro indirectamente nos dice que existe una buena dispersión de las partículas de oro sobre el soporte y que el tamaño de las partículas es pequeño. Lo mismo sucede para los materiales dopantes cerio y lantano, al no ser detectados mediante esta técnica nos dice que hay una buena dispersión de estos materiales sobre el soporte.

La ecuación de Scherrer es usada para estimar el tamaño de partícula de pequeños cristales, ya que permite relacionar el ancho a la altura media de un pico de difracción con el tamaño de los cristales del material. La ecuación de Scherrer se expresa de la siguiente manera:

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Dónde: t = tamaño de cristal

λ = longitud de onda de radiación (λ Cu-K $_{\alpha}$ = 0.154 nm)

θ = ángulo de difracción

B = ancho a la altura media del pico de difracción

Se realizó un cálculo para determinar la diferencia del tamaño de cristal entre la titania y la titania dopada, en los espectros puede observarse que el ancho de todos los picos de difracción va aumentando conforme aumenta la cantidad de material dopante, en este

caso sólo se tomó el pico de difracción a 25.3° (escala 2θ) para determinar esta diferencia y estimar a grosso modo la disminución del tamaño de partículas de titania, los resultados se muestran en la Tabla 4.4, en donde puede observarse que a medida que aumenta la cantidad de material dopante, independientemente si es cerio o lantano, disminuye el tamaño de cristal de la titania desde 21.3 nm para la titania no dopada hasta 7 nm con 5 % de material dopante. A grosso modo se puede decir que hay una reducción en el tamaño de los cristales de la titania desde un 30 % de reducción cuando la titania tiene 0.5 % de material dopante llegando hasta un 67 % de reducción de tamaño cuando la titania tiene 5 % de material dopante. Esta gradual disminución del tamaño de partícula sustenta el gradual aumento del área superficial de la titania dopada obtenida en los resultados de la sección 4.1.1.

Tabla 4.4 Tamaño de cristales de titania mediante la ecuación de Scherrer a 25.3° (2θ).

Catalizador	B	t (nm)	Diferencia (%)
titania TT 300	0.417	21.3	0
titania TT 400	0.410	21.6	+2
Ce 0.5 %	0.579	15.3	-28
Ce 1 %	0.798	11.1	-48
Ce 3 %	1.084	8.2	-62
Ce 5 %	1.259	7.0	-67
La 0.5 %	0.673	13.2	-38
La 1 %	0.844	10.5	-51
La 3 %	1.098	8.1	-62
La 5 %	1.229	7.2	-66

4.8 Reducción a temperatura programada (TPR).

Las muestras fueron sometidas a estudios TPR con la finalidad de obtener un termograma característico capaz de proporcionar información de la naturaleza de las fases presentes, las condiciones y el grado de reducibilidad de estas.

En la Figura 4.24 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de reducción a temperatura programada de los catalizadores, la temperatura se elevó gradualmente de 20 a 600 °C bajo un flujo de hidrógeno. Se observa que en todos los catalizadores se presenta un pico el cual corresponde a la reducción de las partículas de oro, la intensidad de los picos de reducción es mayor en los catalizadores Ce 3 y 5 %, los demás catalizadores presentan una intensidad similar. La intensidad y anchura de estos picos está directamente relacionada con la cantidad de hidrógeno utilizado para la reducción de las partículas de oro. No se logra observar alguna tendencia clara sobre los posibles efectos de los materiales dopantes del soporte en los picos de reducción, ya que estos se presentan irregularmente, mostrando diferente temperatura de reducción y picos de diferentes intensidades.

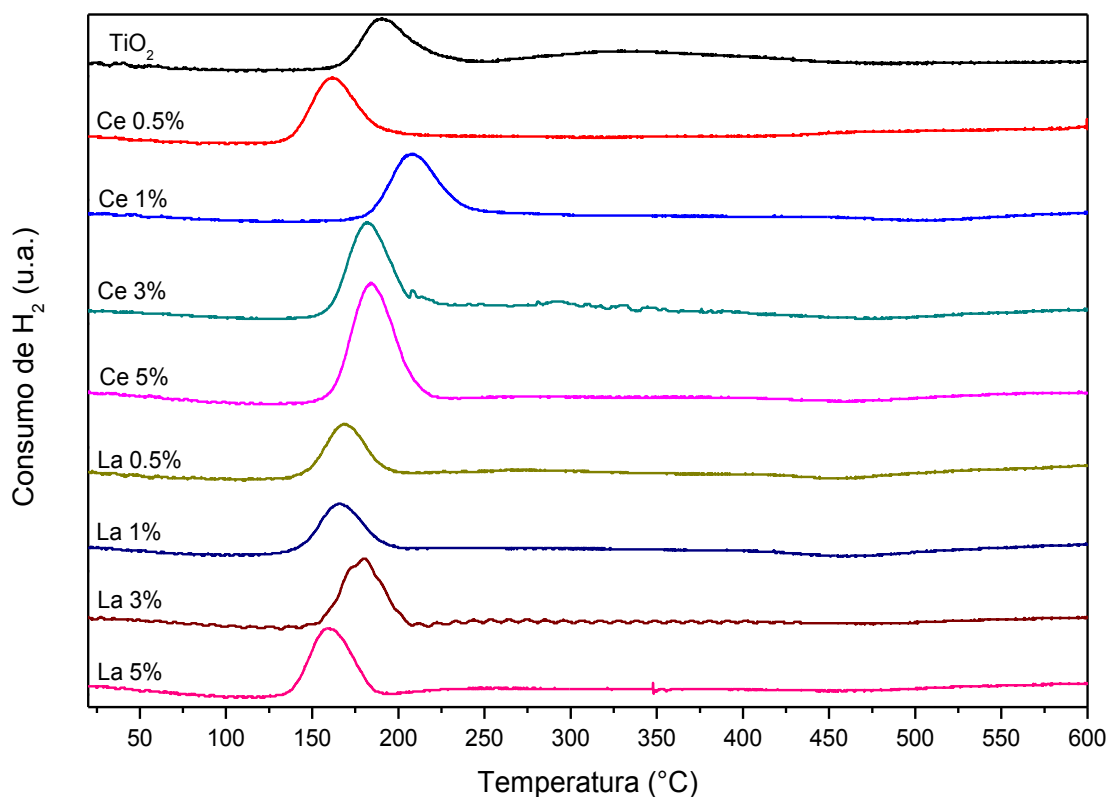


Figura 4.24 Reducción a temperatura programada, 20 a 600 °C con flujo de hidrógeno, de los catalizadores.

De acuerdo con los resultados obtenidos de análisis elemental (Tabla 4.2), todos los catalizadores presentan un 3 % en peso de oro, al momento de realizar las pruebas de reducción siempre se utilizó la misma cantidad de catalizador ($40 \text{ mg} \pm 0.5 \text{ mg}$), por lo que el área bajo la curva de los picos de reducción debería ser similar. Una mejor comparación sobre estos datos se realiza en la Tabla 4.5 donde se presentan los datos aproximados sobre la temperatura inicial, máxima y final de los picos de reducción de los catalizadores. Se observa que el máximo del pico de reducción de las partículas de oro sobre el soporte de titania se encuentra alrededor de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y el ancho de este pico es de $71 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.5 Temperatura inicial, máxima y final de los picos de reducción de las partículas de oro.

Catalizador	Pico de reducción de las partículas de oro			
	T ($^\circ\text{C}$)			
	inicial	máxima	final	Ancho
titania	163	190	234	71
Ce 0.5 %	134	162	202	68
Ce 1 %	176	208	246	70
Ce 3 %	155	182	212	57
Ce 5 %	158	184	218	60
La 0.5 %	141	169	196	55
La 1 %	139	166	196	57
La 3 %	153	179	207	54
La 5 %	135	160	189	54

En los soportes que contienen cerio el máximo del pico de reducción se presentan a 161, 208, 182 y $185 \text{ }^\circ\text{C}$, esto conforme aumenta la cantidad de material dopante de 0.5 a 5 %, por lo que no se observa alguna tendencia clara, el promedio de la temperatura sobre el máximo del pico de reducción es $184 \text{ }^\circ\text{C}$. Respecto a la anchura de los picos de reducción,

es decir, de la temperatura inicial y final del pico de reducción se tiene 68 °C para el catalizador Ce 0.5 %, 70 °C para el catalizador Ce 1 %, 57 °C para el catalizador Ce 3 % y 60 °C para el catalizador Ce 5 %. El hecho de que los catalizadores de Ce 3 y 5 % presenten una menor anchura de pico, entre los catalizadores de cerio, se compensa con su mayor intensidad traduciéndose en una similar área bajo la curva (similar cantidad de hidrógeno para la reducción de las partículas de oro).

En el caso de los catalizadores que contienen lantano se observa una mayor homogeneidad en los resultados obtenidos tanto en la intensidad, en la posición del máximo, como en la anchura del pico de reducción de las partículas de oro. La posición del máximo del pico es en promedio 169 °C y la anchura de los picos es en promedio de 55 °C. Aparentemente en los soportes que contienen lantano la reducción de las partículas de oro comienza alrededor de los 140 °C, menor temperatura que en el catalizador de titania (~ 160 °C), y el ancho del pico de reducción es en promedio 55 °C, también menor en comparación con el de titania (~ 70 °C), el ancho del pico de reducción se traduce al rango de temperatura con la cual se logra la total reducción de las partículas de oro. Se puede decir también que se observa una menor temperatura de reducción de las partículas de oro en los catalizadores que contienen lantano respecto a los que contienen cerio.

4.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Mediante las imágenes obtenidas de microscopia electrónica de transmisión en el modo de operación de contraste Z, se realizó un conteo de las partículas de oro, este conteo además nos permitió obtener una aproximación de la distribución del tamaño de partículas de oro y la desviación estándar. Todos los catalizadores son previamente tratados térmicamente con aire, los catalizadores que contienen cerio a 300 °C y los que contienen lantano a 400 °C. La media aritmética o el promedio del tamaño de las partículas (\bar{d}) se obtuvo con la Ec. 4.1, mientras que la desviación estándar (σ) se obtuvo con la Ec. 4.2:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad \text{Ec. 4.1}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (d_i - \bar{d})^2}{N}} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde d_i es el diámetro de la partícula i , y N es el número total de partículas.

En la Figura 4.25 se muestran los resultados de imágenes TEM en contraste Z (a), b), c) y d)) del catalizador de oro soportado sobre titanía. En las imágenes en contraste Z se puede observar claramente las partículas de oro, que corresponden a los pequeños círculos altamente contrastados de las imágenes. Las imágenes también nos permiten observar que las partículas de oro se encuentran bien dispersadas sobre el soporte.

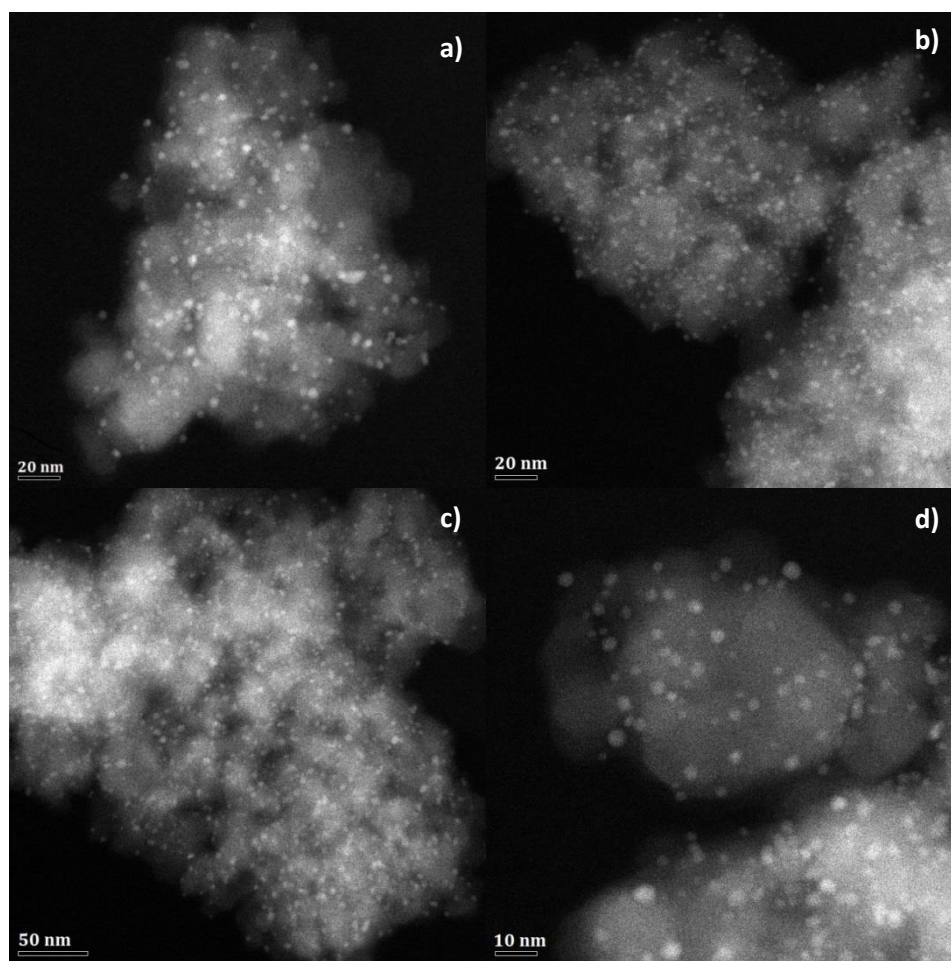


Figura 4.25 Imágenes TEM en contraste Z del catalizador de oro soportado en titanía, previo tratamiento térmico con aire a 300 °C.

En la Figura 4.26 se muestra la distribución del tamaño de partículas de oro, la cual fue posible debido al uso de un software (Comptage de particule v2) que nos permitió tener una aproximación del tamaño de las partículas de oro. Se puede observar en la distribución que más del 50 % de las partículas de oro tienen un tamaño de entre 2 y 3 nm. En un 30 % tenemos a las partículas de oro con tamaño de entre 3 y 4 nm. El 9 % de las partículas de oro presentan tamaños entre 4 y 5 nm. El 7 % de las partículas de oro presentan un tamaño entre 1 y 2 nm. Realizando el tratamiento de datos se obtuvo, de un total de 3946 partículas contabilizadas con tamaños desde 1.2 nm y hasta de 7.2 nm, un diámetro promedio de partículas de oro de 2.9 nm y una desviación estándar de 0.8 nm, es decir que el 95 % del total de las partículas tienen tamaños que van desde 1.3 nm hasta 4.5 nm. En todos los catalizadores que fueron sometidos a análisis mediante TEM en contraste Z se logró observar claramente a las partículas de oro, por lo que los pequeños círculos contrastados de las imágenes corresponden a las partículas de oro.

En la Figura 4.27 se muestran las imágenes TEM en contraste Z del catalizador de Ce 0.5 %, en este también se observa una buena dispersión de las partículas de oro.

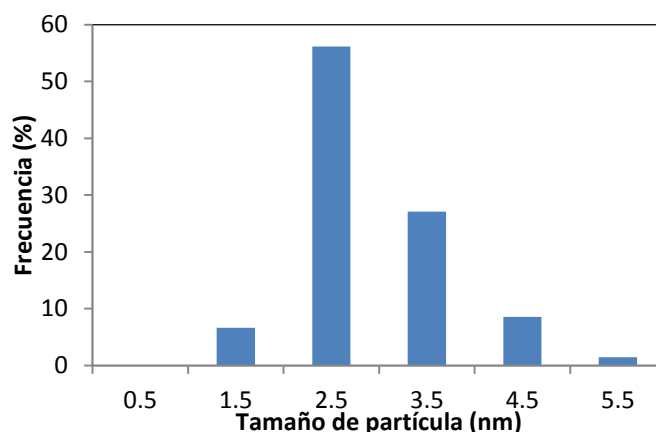


Figura 4.26 Distribución del tamaño de partículas de oro del catalizador soportado en titania, previo tratamiento térmico con aire a 300 °C.

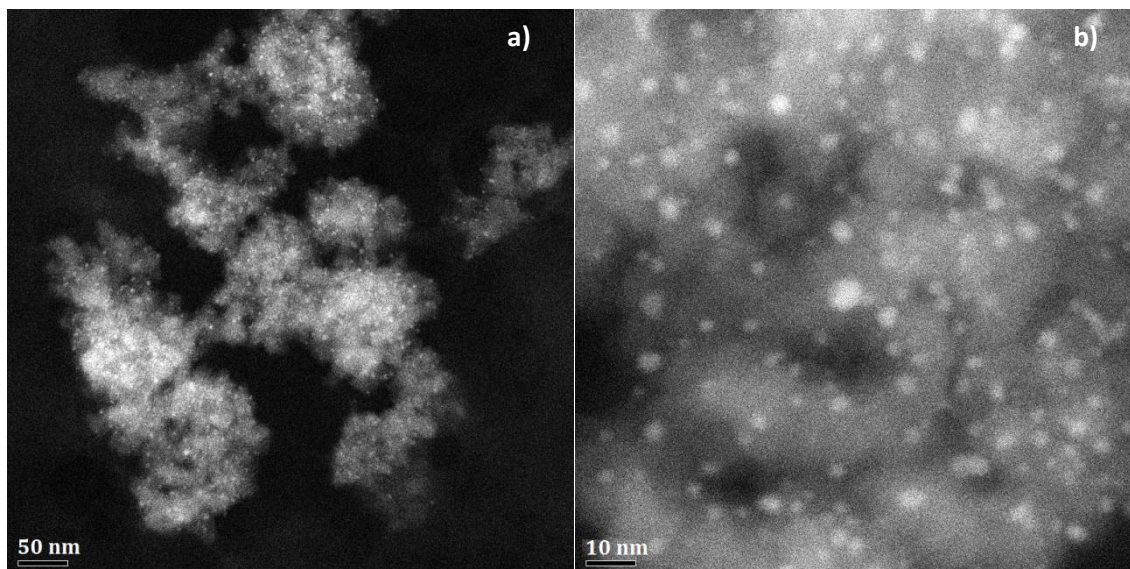


Figura 4.27 Imágenes TEM en contraste Z del catalizador Ce 0.5 %, previo tratamiento térmico con aire a 300 °C.

En la Figura 4.28 se muestran los resultados de la distribución del tamaño de partículas de oro del catalizador Ce 0.5 %. En este caso el 55 % de las partículas tienen tamaños entre 2 y 3 nm. El 33 % de las partículas tienen tamaños de entre 3 y 4 nm. Se determinó, de un total de 2707 partículas contabilizadas con partículas de tamaños de 1.5 nm y hasta 6.4 nm., un diámetro promedio de partículas de oro de 3.1 nm y una desviación estándar de 0.7 nm. Es decir que el 95 % del total de las partículas tienen tamaños que van desde 1.7 hasta 4.5 nm.

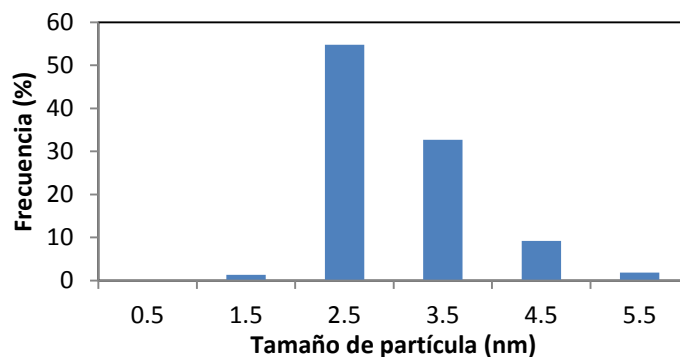


Figura 4.28 Distribución del tamaño de partículas de oro del catalizador Ce 0.5 %, previo tratamiento térmico con aire a 300 °C.

En la Figura 4.29 se muestran las imágenes TEM en contraste Z del catalizador Ce 3%. Se observa buena dispersión de las partículas de oro sobre el soporte.

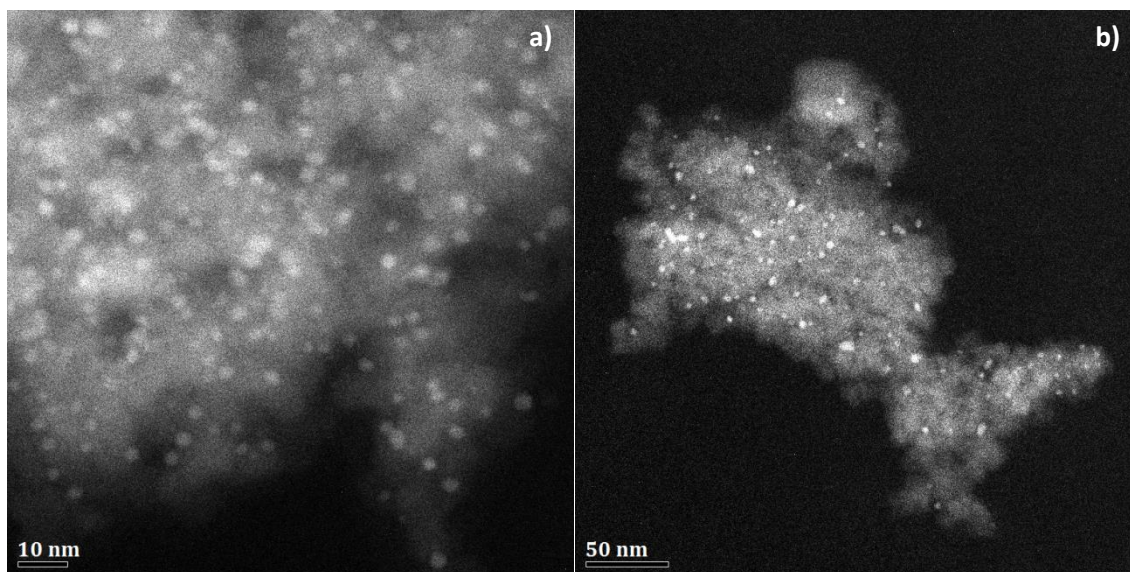


Figura 4.29 Imágenes TEM en contraste Z del catalizador Ce 3 %, previo tratamiento térmico con aire a 300 °C.

En la Figura 4.30 se presenta la distribución del tamaño de las partículas de oro en el catalizador Ce 3 %. Se observan resultados similares en cuanto a la distribución que en el catalizador Ce 0.5 %, teniendo un 54 % de partículas de oro con tamaños entre 2 y 3 nm, y 33 % de partículas de oro con tamaños entre 3 y 4 nm.

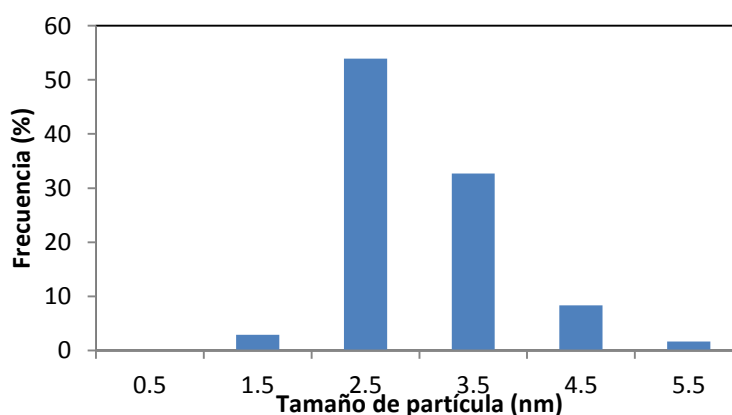
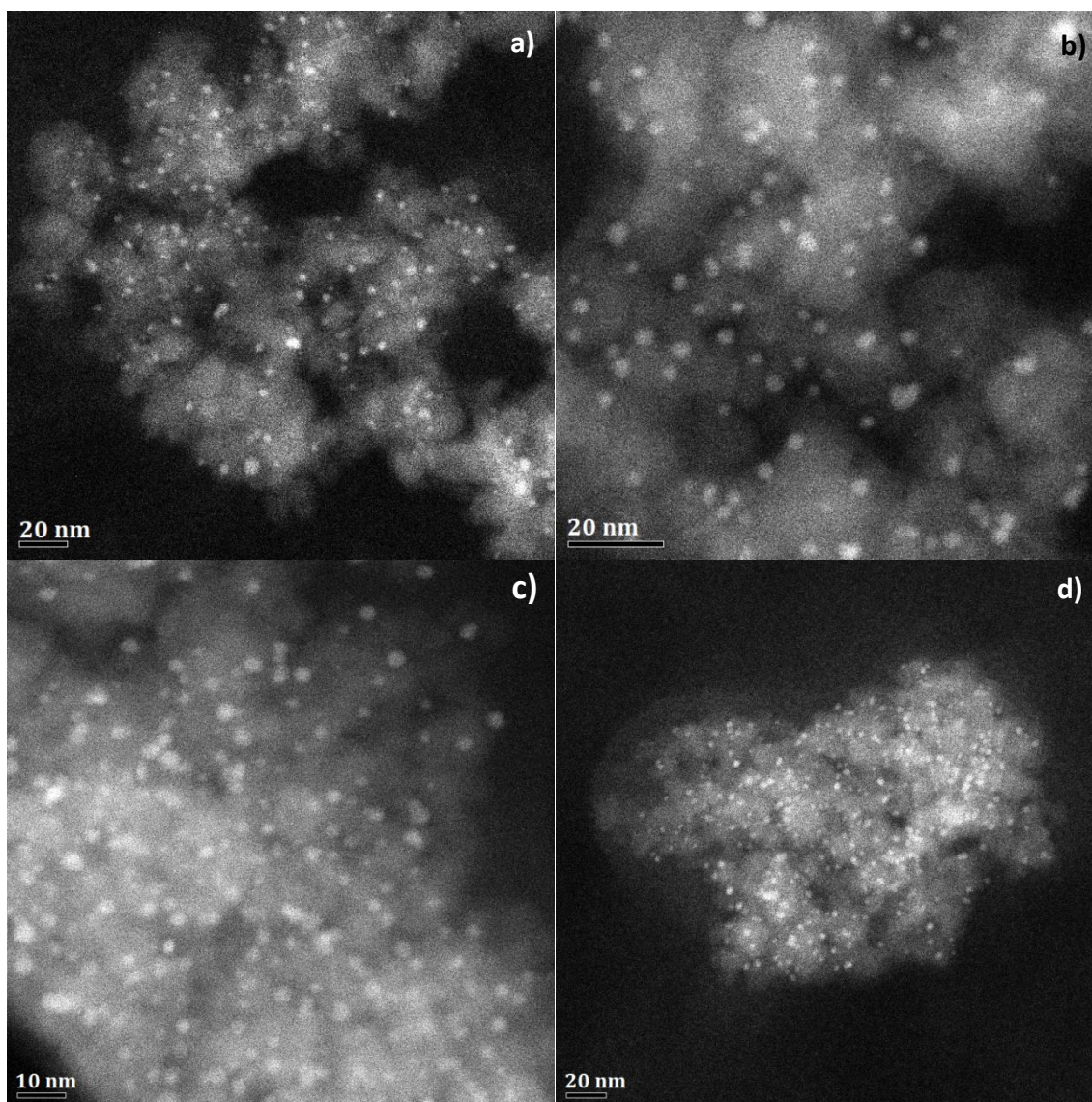


Figura 4.30 Distribución del tamaño de partículas de oro del catalizador Ce 3 %, previo tratamiento térmico con aire a 300 °C.

De un total de 2390 partículas de oro contabilizadas, se detectaron partículas de oro con tamaños desde 1.5 nm y hasta 9.6 nm. Se determinó un promedio de diámetro de partícula de oro de 3 nm y una desviación estándar de 0.8 nm. El 95 % del total de las partículas de oro se encuentra con tamaños que van desde 1.4 hasta 4.6 nm.

En la Figura 4.31 se muestran las imágenes TEM de los catalizadores a), b) La 0.5 %; c), d) La 1 %; e), f) La 3 %; g), h) La 5 %. Se observan claramente las partículas de oro en ellas y es posible ver que existe buena dispersión de las partículas de oro sobre los soportes.



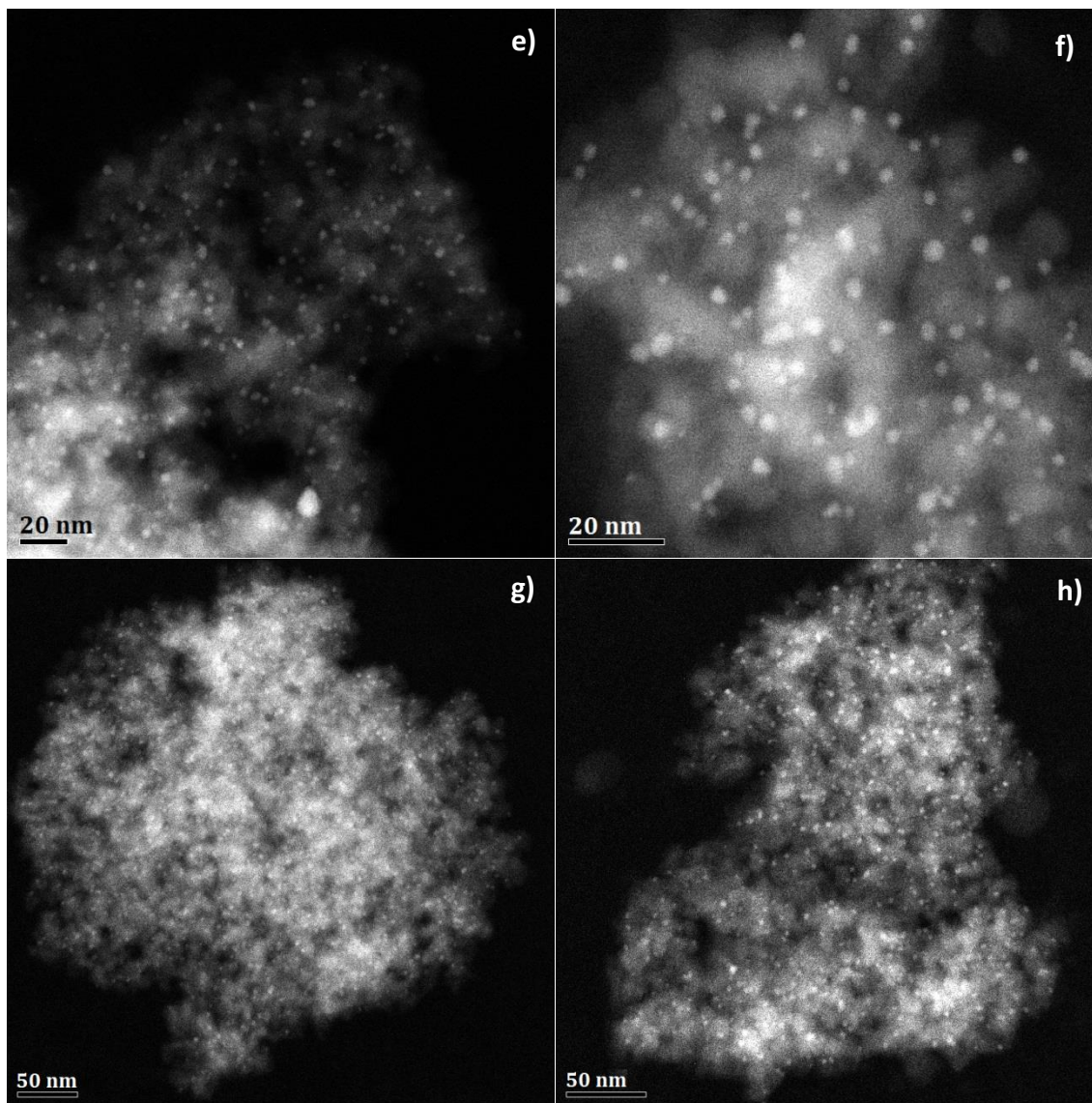


Figura 4.31 Imágenes TEM en contraste Z de los catalizadores a), b) La 0.5 %; c), d) La 1 %; e), f) La 3 %; g), h) La 5 %, previo tratamiento térmico con aire a 400 °C.

En la Figura 4.32 se muestran los resultados de la distribución de tamaño de partículas de oro de los catalizadores a) La 0.5 %, b) La 1 %, c) La 3 % y d) La 5 %. De los cuatro catalizadores que contienen lantano solamente el catalizador La 0.5 % muestra un mayor porcentaje de partículas de oro (45 %) con tamaños de entre 3 y 4 nm., un 39 % de partículas con tamaños entre 2 y 3 nm, 13 % de partículas con tamaños entre 4 y 5 nm. El resto de los catalizadores que contienen lantano presentan un mayor porcentaje de

partículas de oro con tamaños entre 2 y 3 nm, con 61, 51 y 64 % para los catalizadores de La 1, 3 y 5 % respectivamente, siguiendo las partículas de oro con tamaños entre 3 y 4 nm con 27, 35 y 24 % para cada catalizador.

Mediante el tratamiento de los resultados se determinó el diámetro promedio de las partículas de oro de cada catalizador y su desviación estándar.

Para el catalizador La 0.5 % se contabilizaron un total de 1801 partículas de oro, se detectaron partículas con tamaños desde 1.5 nm y hasta 6.4 nm, encontrando un diámetro promedio de las partículas de oro de 3.1 nm con una desviación estándar de 0.7 nm, es decir, el 95 % de las partículas de oro tendrán tamaños que van desde 1.7 nm hasta 4.5 nm.

Para el catalizador La 1 % se contabilizaron un total de 1761 partículas de oro, se detectaron partículas con tamaños desde 1.2 nm y hasta 9.2 nm, encontrando un diámetro promedio de las partículas de oro de 2.9 nm con una desviación estándar de 0.7 nm, es decir, el 95 % de las partículas de oro tendrán tamaños que van desde 1.5 nm hasta 4.3 nm.

Para el catalizador La 3 % se contabilizaron un total de 3325 partículas de oro, se detectaron partículas con tamaños desde 1.1 nm y hasta 11.4 nm, encontrando un diámetro promedio de las partículas de oro de 3 nm con una desviación estándar de 0.8 nm, es decir, el 95 % de las partículas de oro tendrán tamaños que van desde 1.4 nm hasta 4.6 nm.

Para el catalizador La 5 % se contabilizaron un total de 2721 partículas de oro, se detectaron partículas con tamaños desde 1.2 nm y hasta 5.9 nm, encontrando un diámetro promedio de las partículas de oro de 2.8 nm con una desviación estándar de 0.7 nm, es decir, el 95 % de las partículas de oro tendrán tamaños que van desde 1.4 nm hasta 4.2 nm.

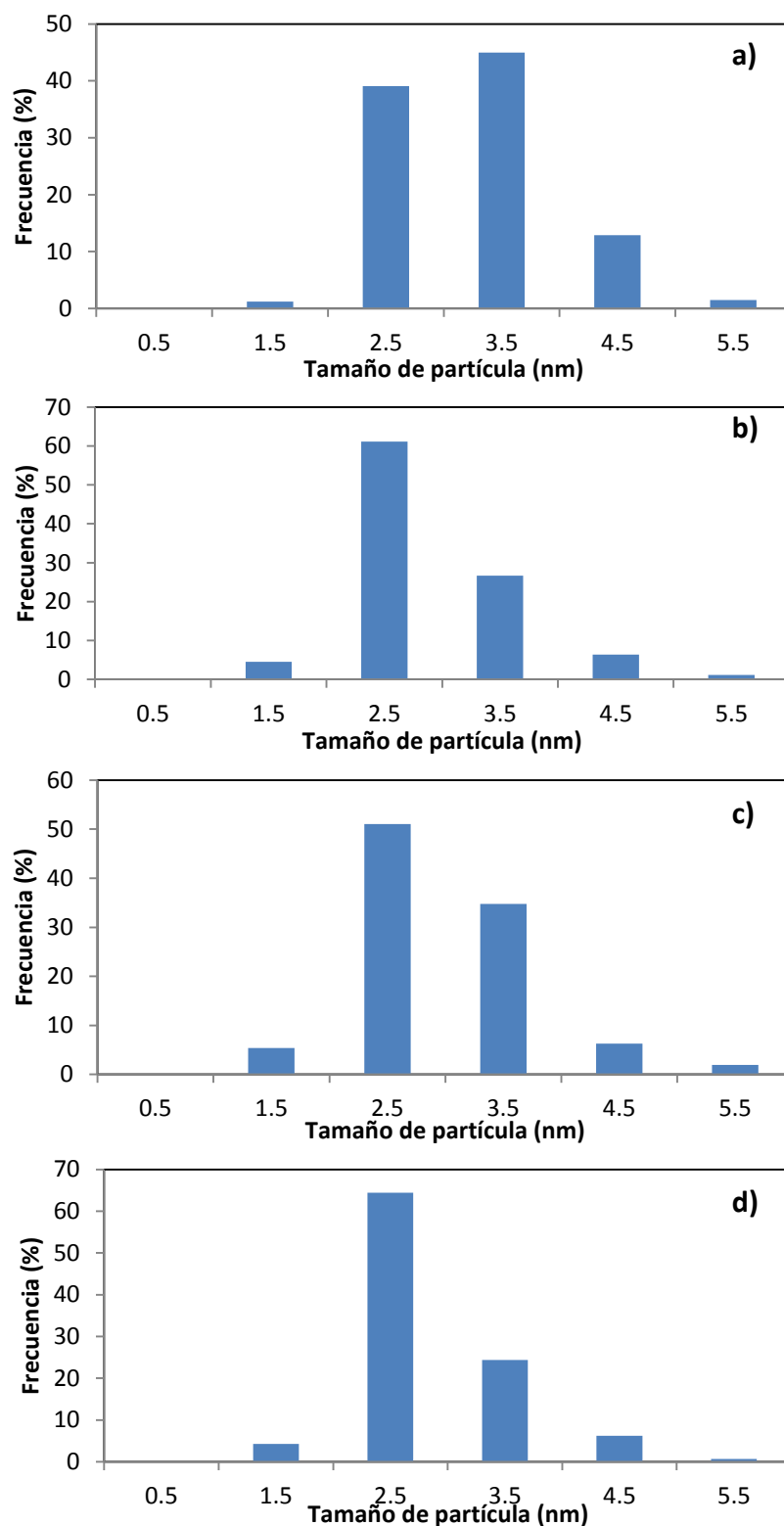


Figura 4.32 Distribución del tamaño de partículas de oro en los catalizadores a) La 0.5 %, b) La 1 %, c) La 3 % y d) La 5 %, previo tratamiento térmico con aire a 400 °C.

Una mejor manera de comparar los datos obtenidos es mediante la Tabla 4.6, en esta se presentan los resultados del diámetro promedio de las partículas de oro y su desviación estándar, así como el total de las partículas de oro contabilizadas para cada catalizador. Se puede observar que el tamaño de las partículas de oro no se ve afectado por el material dopante de los catalizadores ya que el tamaño promedio de las partículas de oro en todos es prácticamente de 3 nm. La desviación estándar es muy similar entre los catalizadores en promedio de 0.75 nm con lo que la distribución del tamaño de las partículas de oro es prácticamente igual para todos los catalizadores en donde el 95 % de las partículas de oro presentan tamaños que se encuentran en un rango desde 1.5 y hasta 4.5 nm, la cual es una distribución estrecha.

Tabla 4.6 Diámetro promedio, desviación estándar y total de partículas de oro contabilizadas de los catalizadores.

Catalizador	\bar{d} (nm)	σ (nm)	Total de partículas
Titania	2.9	0.8	3946
Ce 0.5 %	3.1	0.7	2707
Ce 3 %	3.0	0.8	2390
La 0.5 %	3.1	0.7	1801
La 1 %	2.9	0.7	1761
La 3 %	3.0	0.8	3325
La 5 %	2.8	0.7	2721

Con estos resultados no puede hacerse una correlación directa con los resultados de la actividad catalítica, ya que todos los catalizadores presentan prácticamente el mismo diámetro promedio de las partículas de oro y contenido de oro (Tabla 4.2), sin embargo las actividades que mostraron (Figuras 4.11 y 4.12) no fueron iguales para todos los catalizadores. Se puede decir entonces que los materiales dopantes del soporte (cerio y lantano sobre titania), sin importar la cantidad, no muestran efectos sobre la cantidad

depositada de oro ni sobre el tamaño de las partículas de oro, sin embargo si afectan la actividad catalítica.

Se esperaría también una correlación entre los resultados de análisis elemental (Tabla 4.2), los resultados de TPR (Figura 4.23) y los resultados de la distribución del tamaño de partículas de oro (Tabla 4.6) ya que tanto el contenido de las partículas de oro como la distribución del tamaño de las partículas de oro son muy parecidas se esperaría que los picos de reducción de las pruebas TPR fueran muy parecidos tanto en intensidad como en su anchura, lo cual sólo se observó en los catalizadores de lantano, ya que en los de cerio se presentaron diferencias más notables entre las temperaturas de reducción como en la intensidad de los picos de reducción.

4.10 Estabilidad temporal en la reacción de oxidación de CO.

Se realizaron pruebas de estabilidad de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO, estos fueron sometidos a la reacción por un periodo continuo de 30 horas a 20 °C con la finalidad de observar el comportamiento de la actividad catalítica. En la Figura 4.33 se muestran los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO a 20 °C durante 30 horas, cabe señalar que los catalizadores fueron previamente tratados térmicamente con aire a 300 °C los que contienen cerio y a 400 °C los que contienen lantano. Puede observarse que el catalizador de oro soportado sobre titania presenta una gran desactivación durante las primeras 3 horas iniciada la reacción cayendo desde un 87 hasta un 46 % de conversión de CO en este tiempo, posteriormente presenta un decremento en la actividad pero menos drástico llegando a una conversión de CO de 37 % a las 30 horas.

El catalizador Ce 3%, que fue el que mostró mejor actividad catalítica (Figura 4.9), presenta una drástica desactivación en un tiempo de 3 horas, cayendo desde un 82 a 29 % de conversión de CO, es el único que mostró una menor actividad y estabilidad que el catalizador soportado sobre titania. Después de las 3 horas sigue una desactivación lenta y gradual hasta alcanzar un 20 % de conversión de CO a las 30 horas del transcurso de la reacción.

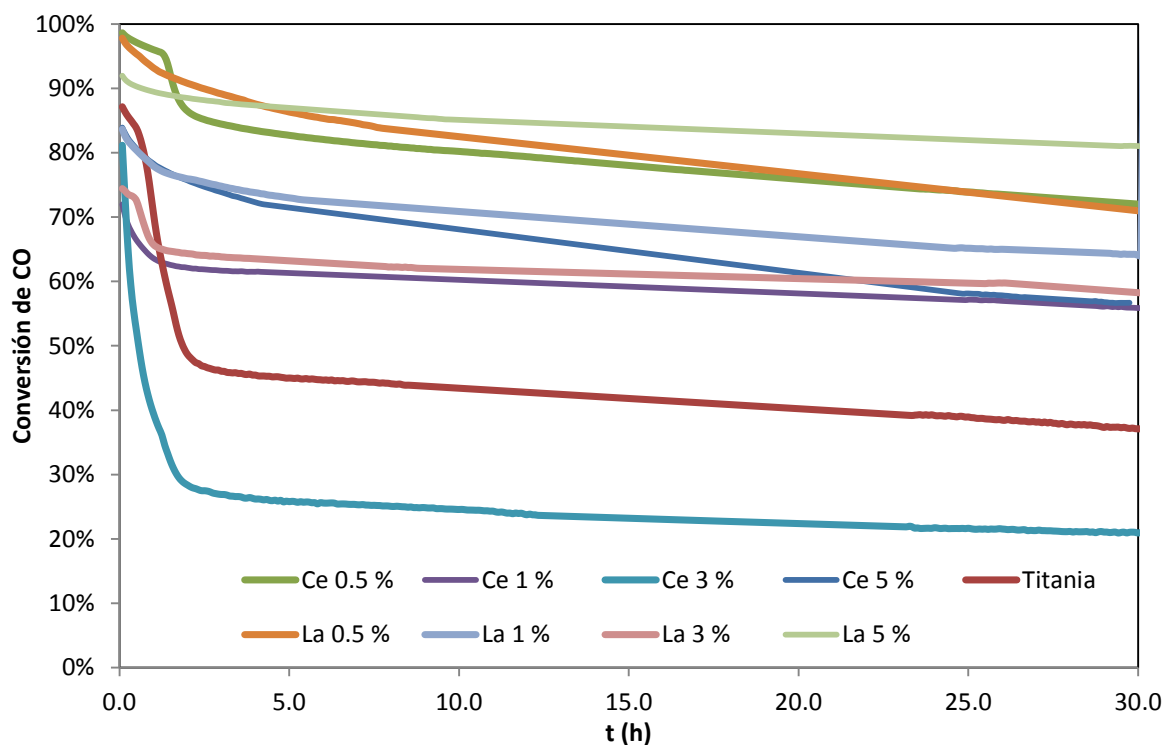


Figura 4.33 Actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO a 20 °C, previo tratamiento térmico con aire.

El catalizador Ce 0.5 % muestra un mejor comportamiento en cuanto a la estabilidad en la reacción de oxidación de CO de los catalizadores de cerio, ya que durante esta prueba este catalizador comenzó con conversiones de CO del 98 %, durante las tres primeras horas cayó a un 85 % y al término de las 30 horas de reacción la conversión de CO fue de 70 %.

El catalizador Ce 1 % comenzó con conversiones de CO del 70 %, durante las primeras 3 horas cayó a un 62 % de conversión de CO y al término de las 30 horas de reacción mostró una conversión de CO de 56 %.

El catalizador Ce 5 % comenzó con una conversión de CO de 84 %, durante las primeras 3 horas cayó a una conversión de CO de 75 % y al finalizar las 30 horas se registró una conversión de CO de 56 %.

El catalizador La 0.5 % comenzó la prueba mostrando una conversión de CO de 98 %, después de las primeras 3 horas registró una conversión del 88 % y al finalizar las 30 horas de la prueba se registró 71 % de conversión de CO.

El catalizador La 1 % comenzó la prueba presentando conversiones de CO de 84 %, después de las primeras 3 horas la conversión de CO registrada fue de 75 % y al finalizar las 30 horas de la prueba la conversión de CO fue de 64 %.

El catalizador La 3 % comenzó la prueba mostrando conversión de CO del 74 %, después de las primeras 3 horas cayó la conversión de CO a 64 % y al finalizar la prueba se registró un 58 % de conversión de CO.

El catalizador La 5 % inició con una conversión de CO de 92 %, después de las primeras 3 horas registró una conversión de CO de 88 % y al finalizar las 30 horas mostró una conversión de 81 %.

En la tabla 4.7 se muestran las conversiones de CO registradas al inicio, después de 3 horas y a las 30 horas de la reacción de oxidación de CO.

Se reporta la conversión después de las tres primeras horas de haber comenzado la reacción ya que se observó que es un tiempo en el cual se da un drástico decremento en la conversión de CO para algunos catalizadores. Después de estas primeras 3 horas de reacción los catalizadores de lantano muestran un decremento de 10 % en la conversión de CO excepto para el catalizador La 5 % donde solamente cae un 4 %, lo mismo sucede para los catalizadores de cerio que sufren un decremento en la conversión de CO en promedio de 10 % excepto para el catalizador Ce 3 % donde el decremento es de 53 %.

Comparando la conversión de CO inicial y final se tiene que el catalizador con mayor decremento en la conversión fue el Ce 3 % con 62 % de diferencia, siguiéndole el catalizador titania con 50 % menos de conversión, los catalizadores de Ce 0.5, 1 y 5 % presentaron decrementos de 28, 14 y 28 % de conversión respectivamente. En el caso de los catalizadores de lantano se observa una tendencia en esta comparación ya que a mayor contenido de lantano el decremento en la conversión de CO es menor, teniendo

decrementos de 27, 20, 16 y 11 % de conversión para los catalizadores La 0.5, 1, 3 y 5 % respectivamente.

Tabla 4.7 Conversión de CO inicial, a las 3 horas y a las 30 horas en la reacción de oxidación de CO, así como el decremento en la conversión.

Catalizadores	Conversión de CO (%)			
	inicial	3 horas	30 horas	Decremento (inicial – final)
Titania	87	46	37	50
Ce 0.5 %	98	85	70	28
Ce 1 %	70	62	56	14
Ce 3 %	82	29	20	62
Ce 5 %	84	75	56	28
La 0.5 %	98	88	71	27
La 1 %	84	75	64	20
La 3 %	74	64	58	16
La 5 %	92	88	81	11

Por tanto, el catalizador que mostró una mejor estabilidad fue el catalizador La 5 % ya que durante las primeras 3 horas de la prueba solamente disminuyó un 4 % la conversión de CO y 27 horas después disminuyó 7 % más la conversión de CO, en total durante las 30 horas se registró un decremento de la conversión de CO del 11 %, que resultó en el menor decremento en la conversión observado. Aunado a esto, éste catalizador presenta una alta actividad catalítica lo que resulta en el catalizador con mejor desempeño catalítico.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Se logró la síntesis de la titania y titania dopada con cerio y con lantano mediante la técnica sol-gel, estos materiales fueron utilizados como soportes para el depósito de las partículas de oro. Se sabe que los materiales sintetizados contenían cerio y lantano gracias a los resultados de análisis elemental (EDS) en los que se determinó experimentalmente la cantidad de metal de tierras raras presentes en los catalizadores.

La técnica sol-gel utilizada resultó más eficiente en la carga de lantano sobre la titania, ya que el 100 % del lantano agregado durante la técnica fue incorporado a la titania.

Los óxidos de titanio sintetizados por el método sol-gel expuestos a un tratamiento térmico a 500 °C dieron como resultado la fase anatasa de la titania, identificada mediante DRX. Los resultados por espectroscopia Raman arrojaron el mismo resultado.

La cantidad de material dopante sobre la titania tuvo efectos positivos en el área específica, siendo que a mayor contenido de material dopante mayor área específica. El TiO_2 puro presentó un área específica de $42 \text{ m}^2/\text{g}$ y con 5 % en peso de material dopante aumentó hasta aproximadamente $125 \text{ m}^2/\text{g}$.

Mediante la técnica DPU para el depósito de las partículas de oro se logró el 100 % del depósito del oro sobre los soportes.

Los materiales dopantes, cerio y lantano, no tuvieron efectos sobre la cantidad depositada de oro ni sobre el diámetro promedio de las partículas, pero si se observaron efectos sobre la actividad catalítica y estabilidad, observando efectos positivos en los catalizadores que contenían lantano.

Se determinaron las condiciones a las que se observaban una buena actividad catalítica las cuales fueron tratamiento térmico con aire, a 300 °C para los catalizadores de cerio y a 400 °C los catalizadores de lantano.

Los catalizadores que mostraron mejor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO fueron Ce 3 %, La 3 % y La 5 %, en el caso de los catalizadores de lantano (La 3 %, La 5 %) se observó un efecto sinérgico ya que la actividad catalítica era ligeramente mayor que el catalizador de titanía.

Mediante la espectroscopia UV-visible se logró observar la absorción del plasmón de las partículas de oro, que indican la presencia de las partículas de oro metálicas, el cual no fue afectado por los materiales dopantes de los soportes.

Los resultados DRIFTS mostraron una mayor similitud tanto en intensidades como en comportamientos de las bandas de absorción en los catalizadores que contenían lantano, estos presentaron una mayor intensidad en comparación con los catalizadores de cerio y casi por igual que los de titanía. Estos resultados sugieren que la adsorción de CO es mejor sobre los catalizadores de lantano que en los de cerio, por la mayor intensidad de los picos, sin embargo parece ser que es mayor la intensidad de las bandas de absorción en el catalizador de titanía. Aparentemente la mayor estabilidad de la banda alrededor de 2110 cm^{-1} está involucrada con la alta actividad catalítica, se asocia a una mayor estabilidad de las partículas de oro o a la co-presencia del CO y el O₂ sobre la superficie catalítica.

Mediante los resultados de difracción de rayos X se identificó exclusivamente la fase anatasa de la titanía de los catalizadores, indirectamente nos dice que las partículas de oro se encuentran bien dispersadas en el soporte, así como también los materiales dopantes cerio y lantano se encuentran bien dispersados en los soportes y con pequeños tamaños de partículas.

En los resultados TPR se observó que en los catalizadores de lantano la reducción de las partículas de oro se da a temperaturas menores (140 a 195 °C) que en los demás catalizadores, también se observó una mayor homogeneidad en las temperaturas y en la intensidad de los picos de reducción de las partículas de oro. De manera que la interacción oro-lantano-titanía permite la reducción de las partículas de oro a menores temperaturas que en los demás catalizadores.

Se determinaron los tamaños promedio de las partículas de oro de los catalizadores, prácticamente de 3 nm en todos los catalizadores, y la desviación estándar 0.75 nm en todos los catalizadores, por lo que no se vio efecto alguno de los materiales dopantes sobre estos parámetros.

Durante las pruebas de estabilidad, el catalizador de titania tuvo el comportamiento esperado de una gran desactivación, los catalizadores que contenían cerio mostraron mejor comportamiento en la estabilidad respecto al catalizador de titania, excepto para el catalizador Ce 3 % el cual cayó por debajo del de titania. Los catalizadores que contenían lantano mostraron un mejor comportamiento catalítico, resultando todos ellos con una mayor estabilidad que el de titania, incluso se observó una tendencia en la que a mayor cantidad de material dopante, mayor estabilidad.

6. CONCLUSIONES.

Mediante la técnica sol-gel se logró la síntesis de titania y titania dopada con cerio y lantano, y aunque los materiales dopados presentaron grandes aumentos de área superficial no se observaron efectos positivos sobre la actividad de los catalizadores de oro en la reacción de oxidación de CO.

El catalizador con mejor comportamiento catalítico resulto ser el La 5 %, ya que tuvo buena actividad catalítica y alta estabilidad en la reacción de oxidación de CO. Las condiciones de tratamiento térmico en las que se trabajaron fue bajo un flujo de aire a razón de 1 mL/min por cada mg de catalizador a 400 °C. Las características que diferenciaron a este catalizador de los demás fueron un área específica elevada de 124 m²/g, que aunque no se observaron efectos positivos en la actividad podría tenerlos sobre la alta estabilidad del catalizador; en los resultados TPR se mostró una menor temperatura de reducción de las partículas de oro debida a la interacción oro-lantano-titania (de 140 a 195 °C); en los espectros DRIFT se observó una mayor estabilidad de la banda de absorción a 2110 cm⁻¹, lo que nos conduce a la probabilidad de que el efecto sinérgico que se observa en las pruebas de actividad y estabilidad catalítica se deba a que las partículas de oro metálicas son más estables y/o el lantano en el soporte tiene inferencia sobre el oxígeno que se encuentra en la superficie catalítica, brindando mayor cantidad de oxígeno, provocando la estabilidad de la banda de absorción observada. Existe un efecto sinérgico entre el lantano y la titania de manera que permite que el catalizador no se desactive tan rápido como el catalizador de titania, sugiriendo un buen anclaje de las partículas de oro, impidiendo con esto la sinterización de las partículas de oro.

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. <http://sinea.semarnat.gob.mx/sinae.php?process=UkVQT1JURUFET1I=&categ=1>
2. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/021ssa13.html>
3. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 2 (1987) 405-408.
4. A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull* (1999) 3-11.
5. B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 137-148.
6. G.K. Bethke, H. Kung, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 43-53.
7. R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430-437.
8. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.* 158 (1996) 354-355.
9. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 275-283.
10. A. Wieckowski, C.G. Vayenas, *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*, editorial Marcel Dekker, USA 2003.
11. X. Bokhimi, R. Zanella, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2525-2532.
12. R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642.
13. R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 768-777.
14. M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427.
15. M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 102-109.
16. H.H. Kung, M.C. Kung, and C.K. Costello, *J. Catal.* 216 (2003) 425.
17. H.S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Kung, M.C. Kung, *J. Catal.* 210 (2002) 375.
19. S. Inova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 191.
20. B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 600 (2006) L7.
21. T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 32.
22. C.G. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series, Vol. 6, Imperial College Press, Londres 2006.

23. Z. P. Liu, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 156102.
24. F. Moreau, G.C. Bond, *Catal. Today* 114 (2006) 362.
25. J.J. Plata, A.M. Márquez, J. Fdez-Sanz, R. Sánchez-Avellaneda, F. Romero-Sarria, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Top. Catal.* 54 (2011) 219.
26. C.M. Wang, K.N. Fan, Z.P. Liu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13539.
27. G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford (1987).
28. L.A. Hermans, J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 4 (1979) 113.
29. J.A. Van Dilen, J.W. Geus, L.A. Hermans, J. van der Meijden, *Proc. 6th. Intern. Congr. Catal.*, London, 1976.
30. S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakabara, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1991) 695-704.
31. S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227-235.
32. R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357-367.
33. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62.
34. R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, A. Basiuk, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8559.
35. P.A. Sermón, G.C. Bond, P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 175 (1979) 385.
36. K. Blick, T.D. Mitrelias, J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, W.W. Joyner, C.J. Kiely, F.E. Wagner, *Catal. Lett.* 75 (1998) 385.
37. N.W. Cant, W.K. May, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2914.
38. S. Galvano, G. Parravano, *J. Catal.* 55 (1978) 178.
39. W. Vogel, D.A.H. Cunnigha, K. Tananka, M. Haruta, *Catal. Lett.* 40 (1996) 175.
40. S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 17 (1993) 245.
41. J.Y. Lee, J. Schwank, *J. Catal.* 102 (1986) 207.
42. H.H. Kung, M.C. Kung, C.K. Costello, *J. Catal.* 216 (2003) 425.
43. J.D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker, *J. Catal.*, 181 (1999) 223.

44. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, J. Catal. 144 (1993) 175.
45. S.D. Lin, M.A. Vannice, Catal. Lett. 10 (1991) 47.
46. Z.M. Liu, M.A. Vannice, Catal. Lett. 43 (1997) 51.
47. M.A. Centeno, I. Carrizosa, J.A. Odrozola. Appl. Catal. A 1 (2003) 8525.
48. L. Xiaodong, D. Zongjie, Y. Kelian, Appl. Catal. B 40 (2003) 253.
49. U. Diebold, F.F. Anderson, K.O. Ng, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1322.
50. N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K.J. Nørskov, Catal. 223 (2004) 232.
51. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA. (1990).
52. K. Kamiya, K. Tanimoto, T. Yoko, J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 402.
53. B. Samanueca, V. Kozhukharov, C. Trapalis, J. Kranold, J. Matter. Sci. 28 (1993) 2353.
54. C. Coutier, M. Audier, J. Fick, R. Rimet, M. Langlet, Thin Solid Films. 372 (2000) 177.
55. S. Wang, M. Holzem, K. Gunsch, Environ. Sci. Technol., 42 (2008) 1091-1095.
56. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 1010.
57. J.C. Hunziker, M. Frey, N. Clauer, Con. to Min. and Pet., 92 (1986) 157-180.
58. A. Susuki, R. Tukada, R. Buil, Chem. Soc. Jpn. 42 (1969) 1853-1857.
59. R. J. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier Publishing Co. N.Y., 1968, Cap. 9.
60. D. Bersani, G. Antonioli, P.P. Lottici, T. López, J. Non. Cryst. Sol., 232-234 (1998) 175-181.
61. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103.
62. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, J. Phys. Chem. B, 107 (2002) 668-677.
63. H. Xu, M. Käll, Sen. and Act. B: Chemical 87 (2002) 244-249.
64. H. Ramírez, A. Gómez-Cortés, P. Santiago, J.M. Saniger, G. Díaz, R. Zanella, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 9710-9720.

65. W.D. Callister, *Materials Science and Engineering an Introduction*, editorial Wiley, 6a edición.
66. W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 66 (1998) 621.
67. H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, *Vib. Spec.* 37 (2005) 33–38.
68. J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang, W. Huang, *App. Sur. Sci.* 253 (2007) 8952–8961.
69. M. Scepanovica, S. Askrabica, V. Bereca, A. Golubovica, Z. Dohcevic-Mitrovica, A. Kremenovib, Z.V. Popovica, *A. Phys. Pol. A*, 115 (2009) 4.
70. Q. Wang, S. Xu, F. Shen, *Opt. and Adv. Mat.*, 5 (2011) 128-134.
71. K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 21273–21282.
72. Semarnat, INE, “Inventario nacional de emisiones de México, 1999”, México 2006.
73. A. Perez-Larios, R. Lopez, A. Hernandez-Gordillo, F. Tompantzi, R. Gómez, L.M. Torres-Guerra, *Fuel*. 100 (2012) 139-143.
74. E.P. Barrett, L.S. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
75. H. Daly, A. Gogueta, C. Hardacre, F.C. Meunier, R. Pilasombata, D.J. Thompsett, *Catal.* 273 (2010) 257.

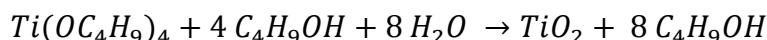
7. ANEXOS.

ANEXO A. Síntesis de titania y titania con cerio y/o lantano.

La síntesis de titania se llevó a cabo mediante la técnica sol-gel, utilizando los siguientes reactivos:

- $Ti(OC_4H_9)_4$ [P.M. = 340.32 g/mol, 97 % pureza, $\delta = 1$ g/mL]
- C_4H_9OH [P.M. = 74.12 g/mol, 99.4 % pureza, $\delta = 0.81$ g/mL]
- H_2O [P.M. = 18 g/mol, $\delta = 1$ g/mL]
- $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [P.M. = 434.22 g/mol, 99.9 % pureza]
- $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [P.M. = 433.01 g/mol, 99.9 % pureza]

A continuación se muestra la reacción global y la estequiometría utilizada:



Para la síntesis de 5 g de titania se determinaron las siguientes cantidades:

$$5 g_{TiO_2} \left(\frac{1 mol_{TiO_2}}{80 g_{TiO_2}} \right) \left(\frac{1 mol_{Ti(OBu)_4}}{1 mol_{TiO_2}} \right) \left(\frac{340.32 g_{Ti(OBu)_4}}{1 mol_{Ti(OBu)_4}} \right) \left(\frac{100}{97} \right) \left(\frac{1 mL_{Ti(OBu)_4}}{1 g_{Ti(OBu)_4}} \right) = mL_{Ti(OBu)_4}$$

$$5 g_{TiO_2} \left(\frac{1 mol_{TiO_2}}{80 g_{TiO_2}} \right) \left(\frac{4 mol_{BuOH}}{1 mol_{TiO_2}} \right) \left(\frac{74.12 g_{BuOH}}{1 mol_{BuOH}} \right) \left(\frac{100}{99.4} \right) \left(\frac{1 mL_{BuOH}}{0.81 g_{BuOH}} \right) = mL_{BuOH}$$

$$5 g_{TiO_2} \left(\frac{1 mol_{TiO_2}}{80 g_{TiO_2}} \right) \left(\frac{8 mol_{H_2O}}{1 mol_{TiO_2}} \right) \left(\frac{18 g_{H_2O}}{1 mol_{H_2O}} \right) \left(\frac{1 mL_{H_2O}}{1 g_{H_2O}} \right) = mL_{H_2O}$$

- 22 mL de $Ti(OC_4H_9)_4$.
- 23 mL de C_4H_9OH .
- 9 mL de H_2O .

Para el caso en donde se agregaban sales de tierras raras a la síntesis de titania mediante sol-gel, se realizaba el cálculo con base en la cantidad teórica de cerio o lantano que se quería incorporar a la titania, por ejemplo 5 % en peso de lantano:

$$5 \text{ g}_{TiO_2} \left(\frac{5 \text{ g}_{La}}{100 \text{ g}_{TiO_2}} \right) = 0.25 \text{ g}_{La}$$

$$0.25 \text{ g}_{La} \left(\frac{433.01 \text{ g}_{La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}}{138.9 \text{ g}_{La}} \right) = 0.7794 \text{ g}_{La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$$

En la síntesis de titania dopada, en este caso con lantano, además de agregar el alcóxido, el agua y el alcohol, se agregó también la sal de tierra rara, esta última disuelta en el volumen de agua que se utilizó como reactivo.

ANEXO B. Cálculos para el depósito de las partículas de oro.

Preparación de 1.5 g de TiO_2 con un 3 % en peso de metal (Au), que representado en una ecuación queda de la siguiente manera:

$$\% (p/p)_{metal} = \frac{m_{metal}}{m_{metal} + m_{soporte}}$$

En este caso el metal es el Au, por lo tanto para calcular la cantidad necesaria para un 3 % en peso de metal es:

$$m_{Au} = \frac{m_{TiO_2} * \% (p/p)_{Au}}{1 - \% (p/p)_{Au}}$$

$$m_{Au} = \frac{1.5 \text{ g} * 0.03}{1 - 0.03} = 0.0464 \text{ g}$$

El precursor del metal es el $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$. El peso molecular del $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ es 394 g/mol, y el peso molecular del Au es 197 g/mol, que corresponde al 50 % del peso del ácido. Para saber la cantidad de precursor a utilizar se tiene la siguiente expresión:

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{m_{\text{Au}}}{PM_{\text{Au}}} PM_{\text{HAuCl}_4}$$

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{0.0464 \text{ g}}{197 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left(394 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.0928 \text{ g}$$

El volumen de agua que se requiere para obtener una concentración de Au^{3+} de 4.2×10^{-3} M se tiene de la siguiente expresión:

$$C = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{0.0464 \text{ g} / 197 \text{ g/mol}}{4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 0.056 \text{ L}$$

Para el método de depósito-precipitación con urea (DPU), se requiere una concentración de urea de 100:1 con respecto al oro, por tanto:

$$m_{\text{urea}} = 100 \frac{m_{\text{Au}}}{PM_{\text{Au}}} PM_{\text{urea}} = 100 * \frac{0.0464 \text{ g}}{197 \text{ g/mol}} * 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.4132 \text{ g}$$

En resumen se requiere para la preparación de un catalizador de Au soportado sobre titania o titania dopada:

- 0.0928 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- 1.4132 g de urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).
- 56 mL de agua.
- 1.5 g de titania/titania dopada.

ANEXO C. Espectros DRIFT de varios catalizadores.

En la Figura 4.16 se muestran los resultados obtenidos de los espectros DRIFT para el catalizador Ce 3 %, el catalizador de mayor actividad catalítica, dentro de los que contienen cerio, en la oxidación de CO. Se observa que la línea base corresponde al espectro tomado a los 0 minutos que es cuando se comienza a suministrar el CO.

A 2175 cm^{-1} : esta banda, asociada a adsorción de CO sobre titania, se presenta desde los 5 minutos y hasta los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, aparentemente sin cambio en su intensidad.

A 2106 cm^{-1} : Es la banda de mayor intensidad durante los primeros 35 minutos de haber introducido CO a la celda, sin embargo a la par, ésta va disminuyendo su intensidad hasta los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde en adelante ya no se aprecia un cambio. Se asocia a CO adsorbido sobre partículas de oro metálicas.

A 2075 cm^{-1} : se aprecia su presencia desde los 15 minutos, la cual incrementa su intensidad hasta los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ la posición del máximo de la banda se desplaza gradualmente a 2040 cm^{-1} y la intensidad disminuye hasta casi desaparecer a los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se asocia a CO adsorbido sobre especies $\text{Au}^{\delta-}$.

Parece ser que el comportamiento de la banda a 2175 cm^{-1} es el mismo que en los espectros del catalizador Ce 0.5 % (Figura 4.15), donde se presenta en todos los espectros y su intensidad es similar, asociada a adsorción de CO sobre titania, supone una fuerte interacción en esta adsorción, ya que no presenta cambios significativos con el incremento de la temperatura.

De igual manera, las bandas a 2106 y 2075 cm^{-1} tienen un comportamiento similar a los espectros del catalizador Ce 0.5 %, la primera de ellas es muy intensa inicialmente y disminuye su intensidad con el tiempo y más aún con el incremento de la temperatura. La segunda de ellas se presenta desde los 10 minutos incrementando su intensidad con el paso del tiempo, pero cuando se incrementa la temperatura su intensidad decrece y la posición del máximo de la banda se desplaza hacia 2040 cm^{-1} . Es decir que inicialmente la banda a 2106 cm^{-1} es muy intensa y disminuye con el tiempo, debido a la reducción de las

partículas de oro, generando especies $\text{Au}^{\delta-}$ por lo que aumenta la intensidad de la banda a 2075 cm^{-1} .

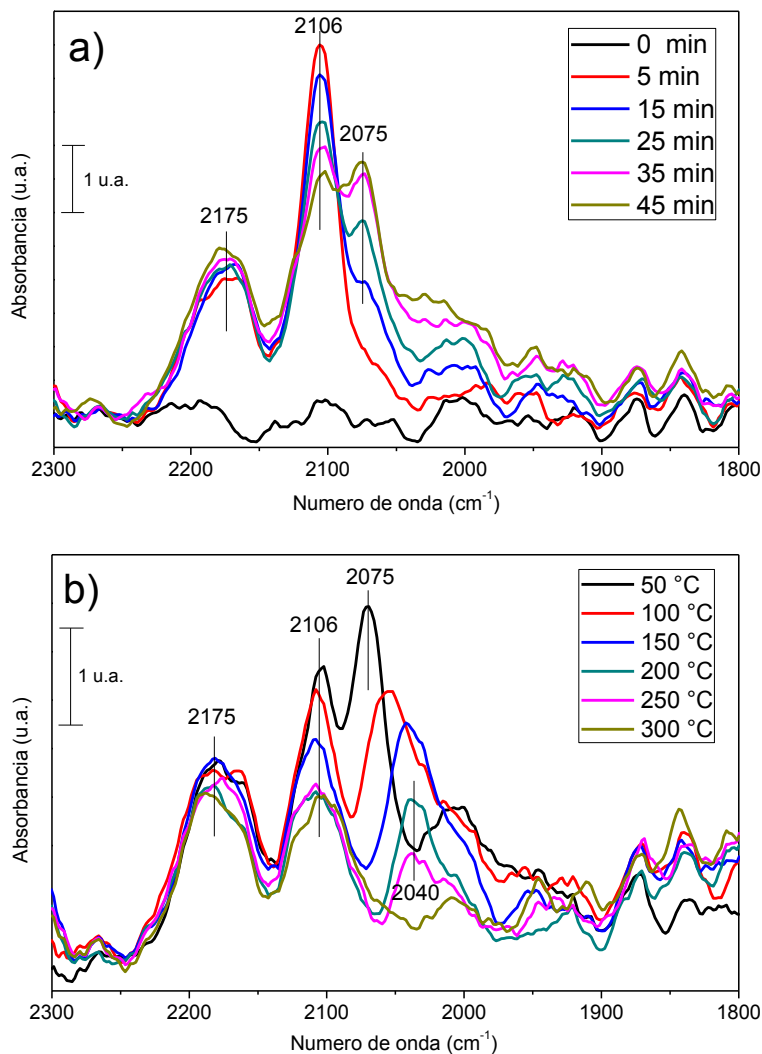


Figura 4.16 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre el catalizador Ce 3 %, previamente tratado térmicamente con aire a 300 °C, a) en función del tiempo de suministro de CO a la celda y b) del incremento de la temperatura de la celda.

En la Figura 4.17 se muestran los resultados de los espectros DRIFT del catalizador Ce 5 %. La línea base corresponde al espectro tomado al minuto 0.

A 2175 cm^{-1} : banda asociada a la adsorción de CO sobre el titania, se presenta a partir de los 5 minutos y su intensidad se conserva a lo largo del tiempo y también durante los incrementos de temperatura.

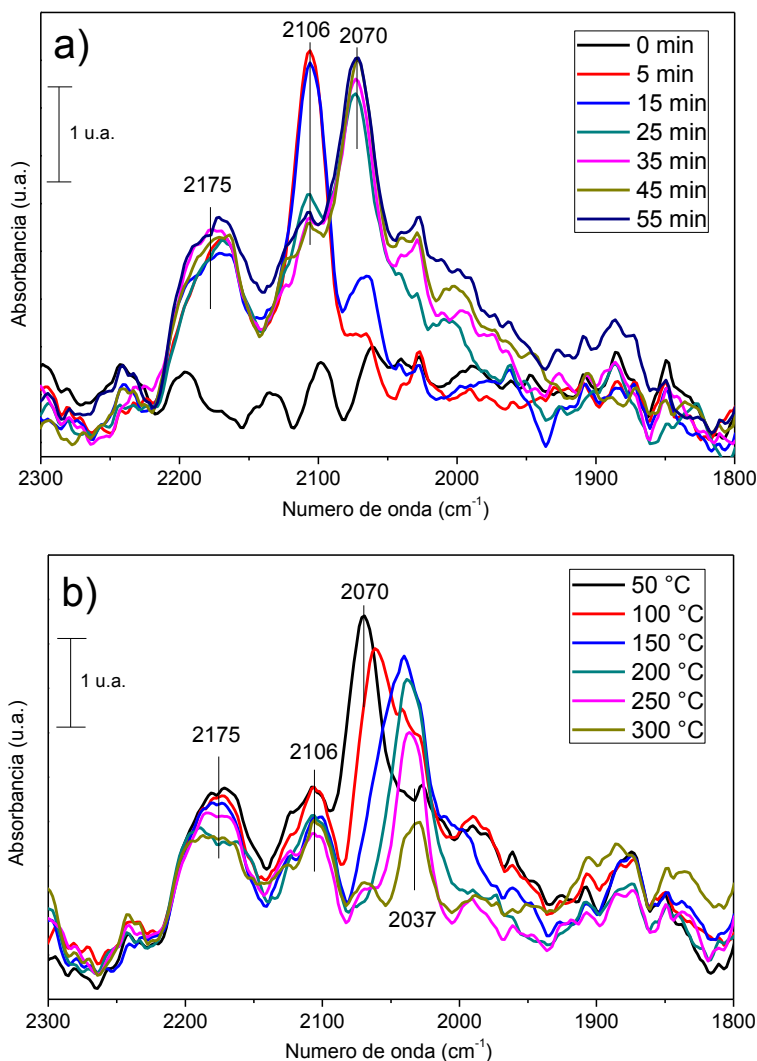


Figura 4.17 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre el catalizador Ce 5 %, previamente tratado térmicamente con aire a 300 °C, a) en función del tiempo de suministro de CO a la celda y b) del incremento de la temperatura de la celda.

A 2106 cm^{-1} : banda asociada a adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas, se presenta desde los 5 minutos y es la banda de mayor intensidad durante los primeros 20

minutos, tiempo durante el cual disminuye gradualmente su intensidad. Posterior a este tiempo se detecta su presencia con una muy baja intensidad.

A 2070 cm^{-1} : banda asociada a adsorción de CO sobre $\text{Au}^{\delta-}$, se observa a partir de los 10 minutos y va aumentando su intensidad con el paso del tiempo, a partir del incremento de la temperatura se observa un gradual desplazamiento de la posición del máximo de la banda hacia 2037 cm^{-1} así como disminución gradual en su intensidad.

La adsorción de CO sobre titanía asociada a 2175 cm^{-1} se presenta en todos los espectros de similar intensidad, interpretándolo como una fuerte interacción entre adsorbato y adsorbente. Las bandas a 2106 y 2070 cm^{-1} , asociados a adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas y especies $\text{Au}^{\delta-}$ respectivamente, presentan el mismo comportamiento que en casos anteriores, donde se interpretó que es debido a la reducción de las partículas de oro, las cuales vibran a frecuencias diferentes al adsorber CO.

En la Figura 4.18 se muestran los resultados de los espectros DRIFT del catalizador La 3 %. La línea base corresponde al espectro tomado al minuto 0.

A 2175 cm^{-1} : banda asociada a la adsorción de CO sobre titanía, se presenta en todos los espectros, su intensidad es similar en todos ellos, excepto a temperaturas mayores de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde disminuye ligeramente.

A 2106 cm^{-1} : banda asociada a la adsorción de CO sobre partículas Au^0 , es la banda de mayor intensidad durante los primeros 30 minutos a expensas de su gradual disminución de intensidad, cuando se incrementa la temperatura se observa una gradual disminución de su intensidad.

A 2073 cm^{-1} : banda asociada a la adsorción de CO sobre especies $\text{Au}^{\delta-}$, se presenta a partir de los 10 minutos e incrementa su intensidad hasta los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posteriormente sufrir un decremento gradual en la intensidad y un gradual desplazamiento del máximo de la banda hacia 2036 cm^{-1} .

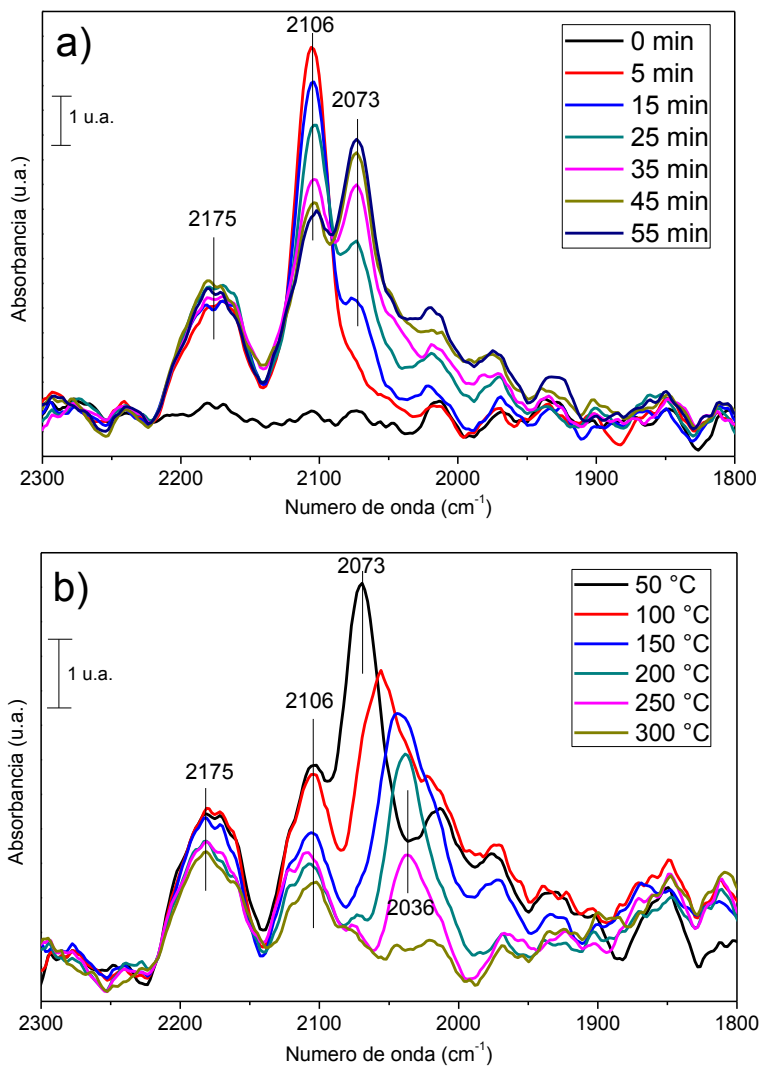
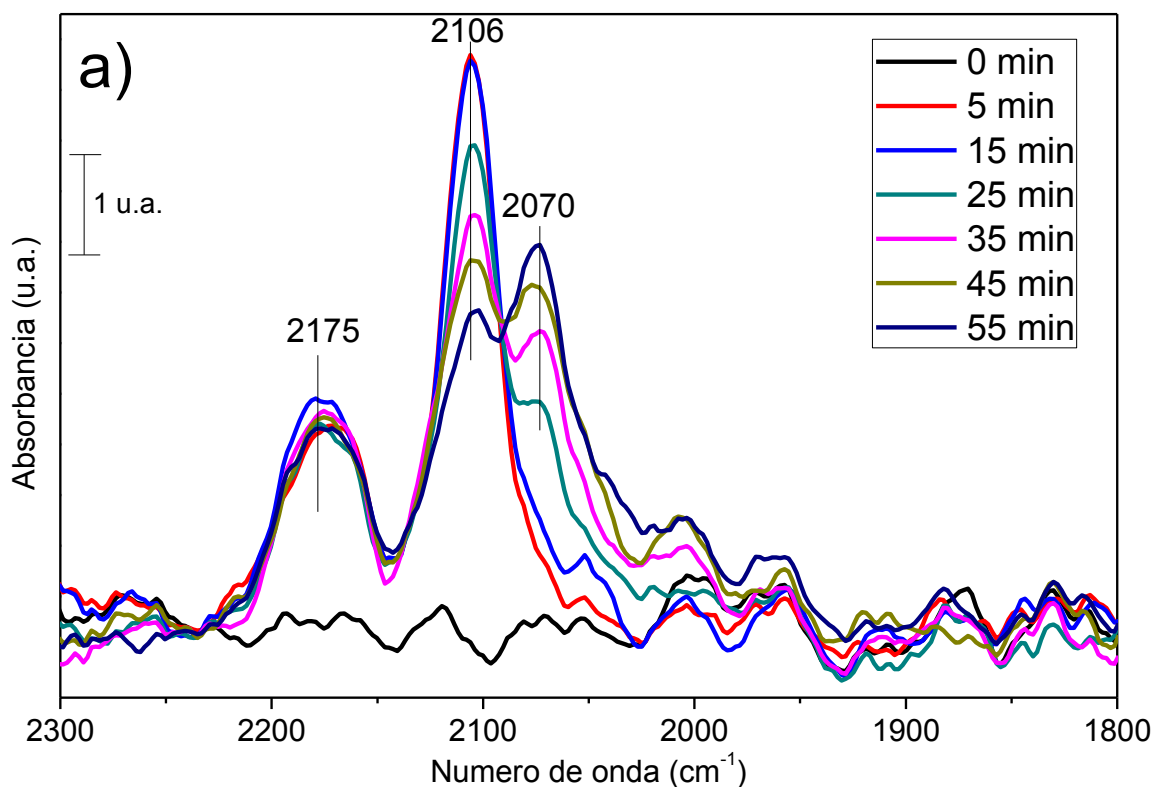


Figura 4.18 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre el catalizador La 3 %, previamente tratado térmicamente con aire a 400 °C, a) en función del tiempo de suministro de CO a la celda y b) del incremento de la temperatura de la celda.

Aparentemente es el mismo comportamiento que en los catalizadores que contienen cerio, se presenta una fuerte adsorción de CO sobre la titania y presenta el mismo comportamiento entre las bandas a 2106 y 2073 cm^{-1} .

En la Figura 4.19 se muestran los resultados de los espectros DRIFT del catalizador La 5 %. La línea base corresponde al espectro tomado al minuto 0. Resulta que el

comportamiento de las bandas asociadas a la adsorción de CO es similar a los demás catalizadores. En resumen, la banda a 2175 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre TiO_2 , se presenta desde el minuto 5 y no cambia en su intensidad en todos los espectros; la banda a 2106 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre partículas de oro metálico, es la de mayor intensidad en el espectro a 5 minutos y va disminuyendo su intensidad conforme pasa el tiempo y aún más con el incremento de la temperatura; la banda a 2070 cm^{-1} , asociada a la adsorción de CO sobre $\text{Au}^{\delta-}$, se presenta a los 25 minutos, para después aumentar su intensidad y en cuanto se incrementa la temperatura muestra un desplazamiento del máximo de la banda hacia 2040 cm^{-1} disminuyendo gradualmente la intensidad.



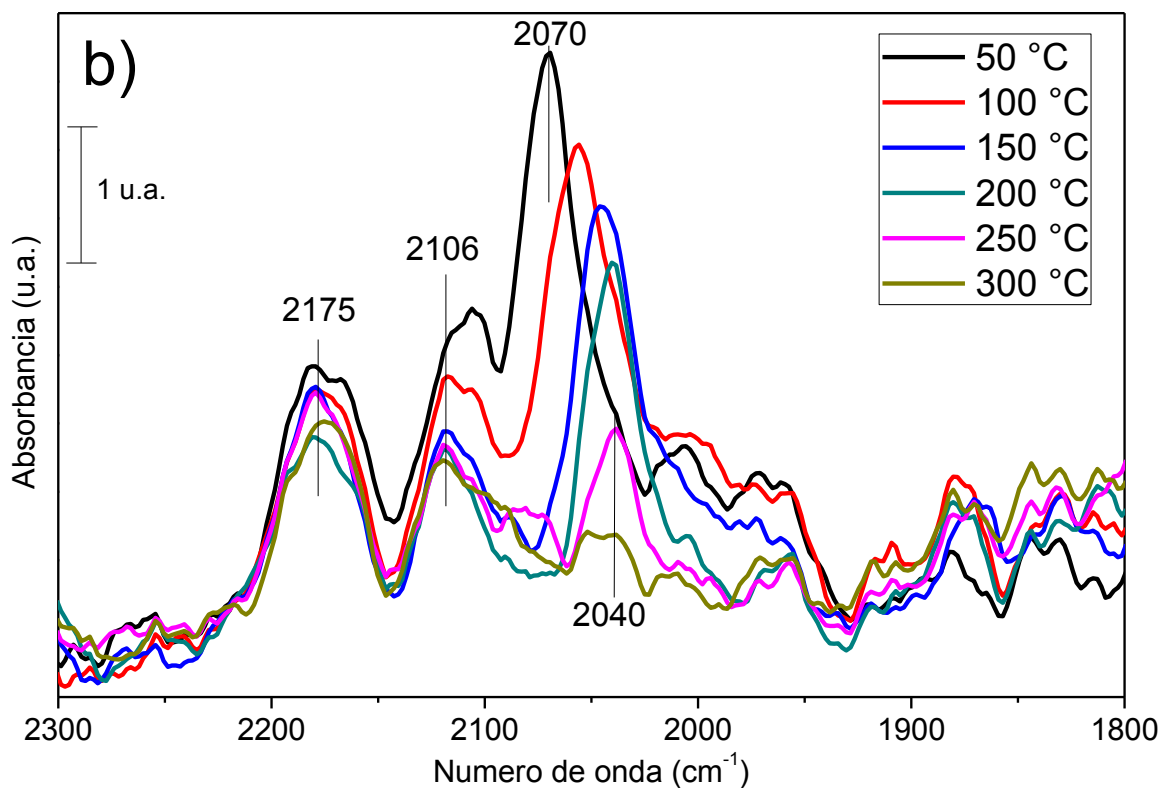


Figura 4.19 Espectros DRIFT asociados a la adsorción de CO sobre el catalizador La 5 %, previamente tratado térmicamente con aire a 400 °C, a) en función del tiempo de suministro de CO a la celda y b) del incremento de la temperatura de la celda.