



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA) – (CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES)

**Análisis y Mejoramiento de Estabilidad de Nanotubos
de TiO_x para su Aplicación a Procesos Catalíticos**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MARIO MÉNDEZ CRUZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS, FAC. DE QUÍMICA, U.N.A.M.
COMITÉ TUTOR
DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA, CCADET, U.N.A.M.
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA, U.N.A.M.

MÉXICO, D. F. ABRIL DE 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: Dra. Elizabeth Chavira Martínez
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera
Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia
1er. Suplente: Dr. León Pablo Torres Mancera
2do. Suplente: Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

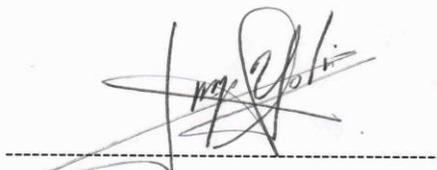
Lugares donde se realizó la tesis:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Facultad de Química, U.N.A.M.,
Ciudad Universitaria, México, D.F.

Centro de Ciencia Aplicada y Desarrollo Tecnológico (CCADET), U.N.A.M., Ciudad
Universitaria, México, D.F.

TUTOR DE TESIS:

DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS



FIRMA

A mi madre, la Señora Sara Cruz Herrera

A mi padre, el Señor Mario Méndez Gómez

*A mis hermanos Sara Teresa, Adolfo,
Carolina y Juan Carlos*

*A mis sobrinos Miguel Ángel, Raúl
Fernando, Rubén Sebastián, Paulina, Dana
Carolina y Carla*

A María Fernanda y Andrea

Agradecimientos

Este trabajo no podría haberse logrado sin la valiosa ayuda de las siguientes personas e instituciones:

El Doctor Rodolfo Zanella Specia, por todas las facilidades otorgadas para llevar a cabo tanto la preparación como la evaluación de los catalizadores de oro, así como sus observaciones como parte de mi comité tutorial.

El Ingeniero Iván Puente-Lee, por su paciente trabajo en las microscopías electrónicas de barrido y transmisión.

La Doctora Aída Gutiérrez Alejandre, por su apoyo en la determinación de los espectros Raman, así como el apoyo dado para concluir este trabajo.

La Química Cecilia Salcedo Luna, por su trabajo en el análisis de difracción de rayos X.

El Doctor Rogelio Cuevas García, por el apoyo dado en el uso del equipo de fisisorción de nitrógeno así como el de análisis termogravimétrico.

Los Doctores Luis Cedeño Caero, Perla Castillo Villalón y Roberto Contreras Bárbara, por sus valiosas observaciones.

El Doctor José Manuel Saniger Blesa, por sus observaciones como parte de mi comité tutorial.

El Doctor Jorge Ramírez Solís, por dirigir mi tesis, por sus observaciones como parte de mi comité tutorial y por el apoyo dado para concluir este trabajo.

A CONACYT, registro no. 183293, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de posgrado.

A todos ellos ¡Muchas Gracias!

ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. Resumen:.....	7
2. Introducción:.....	8
3. Antecedentes:.....	10
3.1. Nanotubos de TiO _x :.....	10
3.2. Depósito-precipitación de nanopartículas de oro:.....	17
3.3. Trabajos de depósito-precipitación sobre TiO ₂ y otros sistemas de soporte:.....	19
3.4. Trabajos sobre aplicaciones de los nanotubos:.....	21
3.4.1. Fotocatálisis:.....	21
3.4.2. Electroquímica y almacenamiento de hidrógeno:.....	21
3.4.3. Catálisis (soporte):.....	22
3.5. Hipótesis:.....	25
3.6. Objetivo:.....	25
4. Parte Experimental:.....	26
4.1 Materias primas empleadas:.....	26
4.2. Preparación de nanotubos:.....	26
4.3. Modificación de nanotubos con óxidos metálicos:.....	26
4.4. Depósito de nanopartículas de oro sobre los nanotubos:.....	28
4.5. Caracterizaciones:.....	28
4.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de dispersión de Energía de rayos X (EDX):.....	28
4.5.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM):.....	28
4.5.3. Fisisorción de nitrógeno:.....	29
4.5.4. Difracción de rayos X (XRD):.....	29
4.5.5. Espectroscopía Raman con transformada de Fourier:.....	29
4.5.6. Análisis Termogravimétrico (TGA):.....	29
4.5.7. Evaluación catalítica:.....	30
5. Resultados y Discusión:.....	31

	<u>Página</u>
5.1. Síntesis y caracterización de nanotubos de óxido de titanio:.....	31
5.1.1. Microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM y SEM):.....	31
5.1.2. Fisisorción de nitrógeno:.....	33
5.1.3. Difracción de rayos X (XRD):.....	35
5.1.4. Espectroscopia Raman:.....	38
5.2. Estabilización de nanotubos:.....	39
5.2.1. Óxido de Tungsteno:.....	40
5.2.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM):.....	40
5.2.1.2. Fisisorción de nitrógeno:.....	42
5.2.1.3. Difracción de rayos X (XRD):.....	52
5.2.1.4. Espectroscopia Raman:.....	54
5.2.2. Óxido de Zirconio:.....	58
5.2.3. Óxido de Cerio:.....	63
5.3. Nanotubos como soporte catalítico:.....	68
5.3.1. Nanotubos decorados con nanopartículas de oro (Au/NT):.....	69
5.3.2. Catalizadores de Au soportados en nanotubos modificados con tungsteno (Au/NT-WO _x):.....	77
5.3.3. Catalizadores de Au soportados en nanotubos modificados con zirconio (Au/NT-ZrO ₂):.....	83
5.3.4. Catalizadores de Au soportados en nanotubos modificados con cerio (Au/NT-CeO ₂):.....	89
5.3.5. Desactivación de los catalizadores:.....	95
6. Conclusiones:.....	99
7. Apéndice:.....	102
8. Referencias:.....	105

1. RESUMEN

En este trabajo se buscó poder aplicar un material relativamente nuevo como soporte catalítico, los nanotubos de ácido trititanico ($H_2Ti_3O_7$), los cuales no son estables a tratamiento térmico en aire estático ya que parte de su morfología nanotubular se colapsa, y cambia su composición a anatasa, resultando en una mezcla de polimorfos de los óxidos, razón por la cual se les nombró nanotubos de TiO_x . Por este motivo se buscó modificarlos mediante la incorporación de óxidos metálicos que ayuden a mantener la estabilidad morfológica y estructural del material. Los nanotubos, tanto modificados como sin modificar, fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para verificar cambios en la morfología, fisorción de nitrógeno para determinar propiedades texturales, y por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman para establecer cambios en la estructura.

Los nanotubos tanto sin modificar como modificados se utilizaron como soporte para nanopartículas de oro, en donde se probó el método de depósito-precipitación con urea. La reacción que se usó para evaluar los catalizadores fue la oxidación de monóxido de carbono (CO). Se evaluó el efecto de las condiciones de preparación de los catalizadores en la actividad, y se determinó cualitativamente la desactivación de los catalizadores más activos obtenidos en este trabajo.

Se encontró que al modificar los nanotubos con óxidos metálicos, en general se observa que las propiedades texturales no disminuyen tanto después del tratamiento térmico siendo a mayor cantidad de óxido metálico una mayor estabilidad térmica; en cuanto a la estructura, si bien sigue existiendo el cambio a anatasa tras el tratamiento térmico, este cambio va siendo menor conforme se incrementa la cantidad de óxido metálico en el nanotubo. Por otro lado, se encontró que la actividad de los catalizadores de nanopartículas de oro soportadas en nanotubos depende de factores tales como la temperatura de calcinación del soporte, la temperatura de pretratamiento del catalizador, el tiempo de almacenamiento. Estos catalizadores son ligeramente menos activos que el catalizador de nanopartículas de oro soportadas en titania P-25. Cuando se modifica el soporte con óxidos metálicos, se encuentra que la actividad del catalizador depende del punto isoeléctrico de aquél, obteniéndose los mejores resultados con los catalizadores con soportes modificados con óxido de zirconio.

2. INTRODUCCIÓN

En los años recientes se ha dado un impulso importante a la investigación de la titania (TiO_2), al grado que en el periodo 2010-2011 fueron publicados en todo el mundo más de 13 600 artículos relacionados con este material [1], debido entre otras cosas a bajo costo, estabilidad mecánica, no toxicidad y su carácter semiconductor [2]. Su uso en materiales nanoestructurados ha sido importante [1], de los cuales los nanotubos han tenido un papel preponderante [3-57]; además, hay que agregar que la técnica de fabricación de nanotubos partiendo de titania es sencilla y económica [3], razones por la que se han buscado aplicaciones de este nuevo material en fotocatalisis [23, 33, 34, 37, 45, 49, 51], celdas solares [24], almacenamiento de H_2 [25, 48], electroquímica [47], control de contaminantes [52] y en catálisis [8, 26, 31, 32, 35, 38, 41-44, 50, 53, 54]. Una de las características que poseen los nanotubos derivados de la titania es el alta área específica, la cual puede llegar a ser de hasta $400 \text{ m}^2/\text{g}$ [3], por lo que este material se vuelve muy atractivo para su uso como soporte catalítico; sin embargo, un problema que presentan los nanotubos es la baja estabilidad térmica, pues al ser calcinados en aire estático, pierden área específica y parte de la estructura tubular colapsa, formando titania (TiO_2) en su forma de anatasa [49, 55, 56]. Por esta razón, una vertiente de investigación es el modificar los nanotubos con óxidos metálicos para poder amortiguar la pérdida de área específica y morfología tubular [51, 53, 54].

Por otro lado, los nanotubos pueden usarse como soportes para reacciones en donde no se requiera un tratamiento térmico a altas temperaturas para la preparación del catalizador, como es el caso de la preparación de catalizadores de nanopartículas de oro soportadas [35-38, 41, 55], las cuales pueden ser obtenidas por el método de depósito-precipitación con urea para efectuar la oxidación catalítica de monóxido de carbono (CO) [58-61]. Los nanotubos son una buena opción para esta reacción porque su área específica es superior a la de la titania comercial, lo que permite una buena dispersión de las nanopartículas de oro; es posible mejorar el desempeño de estos catalizadores utilizando los soportes que se han modificado con óxidos metálicos para mejorar la estabilidad térmica de los nanotubos.

En este trabajo se prepararon nanotubos derivados de titania por medio de síntesis hidrotermal, se modificaron con óxidos metálicos (tungsteno, zirconio y cerio) y se

caracterizaron para evaluar los cambios que sufren cuando son tratados térmicamente cuando son preparados. Así mismo, también se utilizaron los nanotubos sin modificar y modificados con óxidos metálicos como soporte, para que a través del método de depósito-precipitación con urea se decoraron con nanopartículas de oro, y posteriormente fueron probados en la oxidación catalítica de monóxido de carbono.

3. ANTECEDENTES

3.1. Nanotubos de TiO_x

Los nanotubos de TiO_x o nanotubos derivados de titanía (TiO₂) son estructuras tubulares que tienen longitudes de decenas de micras de longitud, diámetro externo de 9 nm y diámetro interno de 5 nm, los cuales son preparados por medio de síntesis hidrotérmal [4] y que han despertado gran interés desde que se reportaron por primera vez en 1998 [3], no sólo por sus características texturales, que le permiten tener altas áreas específicas, sino porque su preparación es a través de un método simple y económico [3,4]. Entre sus características más notables están:

- Ambos extremos están abiertos [3,4] (figura 1B)
- Poseen un diámetro externo de 12 a 26 nm, y un diámetro interno de 9 a 16 nm.
- Las paredes presentan varias capas (de dos a cuatro o incluso más), las cuales están separadas por espacios de aproximadamente 0.8 nm [3,4,7] (figura 1C)
- Los nanotubos poseen una estructura cristalina sin necesidad de tratamiento térmico previo, tal como lo muestran los difractogramas de XRD del material [3,4,7]
- Poseen áreas superficiales mayores a 200 m²/g [3]

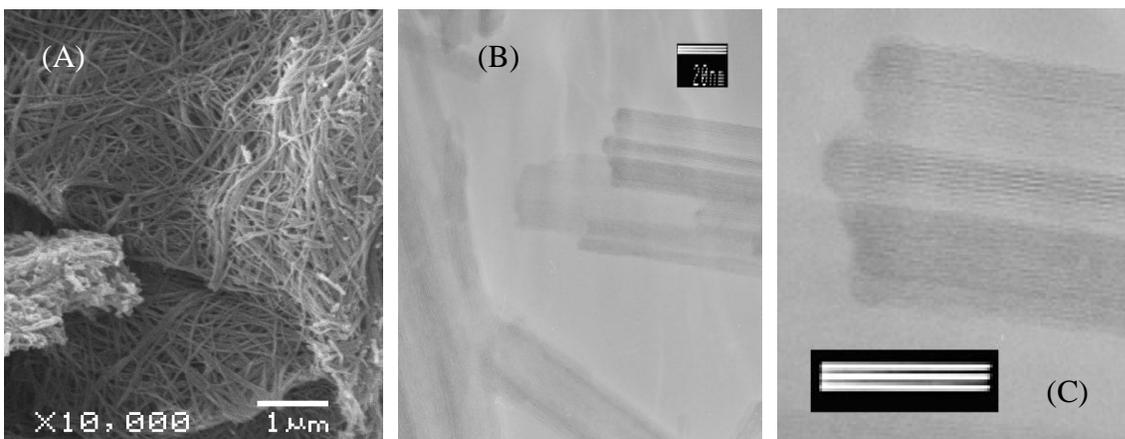


Figura 1. A) Imagen SEM de los nanotubos de ácido trititanico; B) imagen TEM de los mismos nanotubos; C) ampliación de la imagen TEM en donde se observan detalles de la estructura nanotubular; la barra indica 20 nm.

- Las imágenes SEM muestran a los nanotubos agrupados por lo general en haces de dos o más nanotubos [57] (figura 1A).

La técnica de preparación por síntesis hidrotermal de los nanotubos [3, 4] consiste en mantener en suspensión titania (de preferencia en fase anatasa) en una solución concentrada de hidróxido de sodio (10 M); la mezcla se calienta en un recipiente cerrado, por lo general de teflón dentro de un autoclave, hasta una temperatura de entre 110 ° y 180 °C durante un periodo que puede ir de las 20 a las 72 horas. Pasado este tiempo el autoclave se enfría, obteniéndose un precipitado blanco, que se lava con agua desionizada y una solución de ácido clorhídrico (0.1 M) para finalmente lavarlo sólo con agua desionizada hasta que el líquido del lavado alcance un pH de 5. Por último, el material es secado, ya sea a vacío a temperatura ambiente o en estufa a 100 °C.

La composición de los nanotubos ha sido motivo de polémica ya que algunos investigadores han propuesto compuestos tales como titania (TiO_2) en su forma de anatasa [3, 18]; titanato tipo lepidocrocita ($\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$; $x\sim 0.7$; \square : lugar vacante) [9]; titanatos hidratados de tipo $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ [46,48] y ácido trititanico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) [4,15, 20]. Lo que sí se ha podido establecer es que el material que forma los nanotubos tiene difractogramas de rayos X (XRD) que no coinciden con los de titania [4] (figura 2).

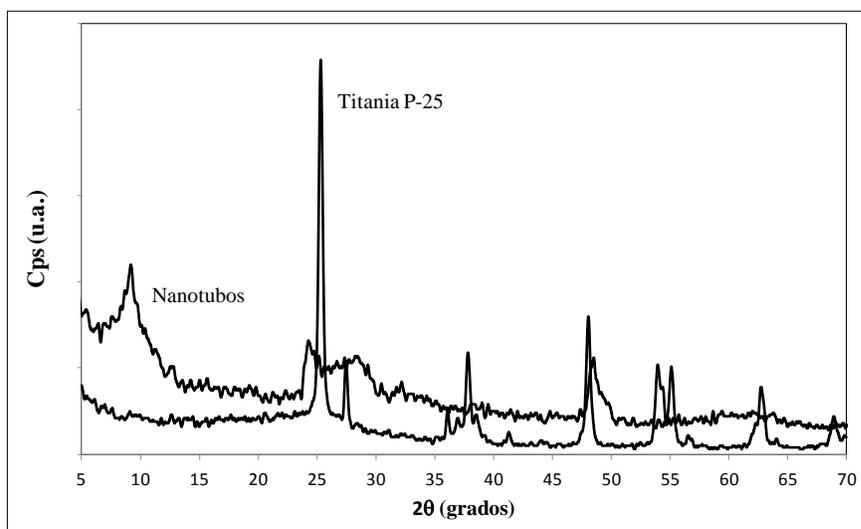


Figura 2. Difractograma de rayos X (XRD) de los nanotubos y de la titania usada como materia prima en este trabajo.

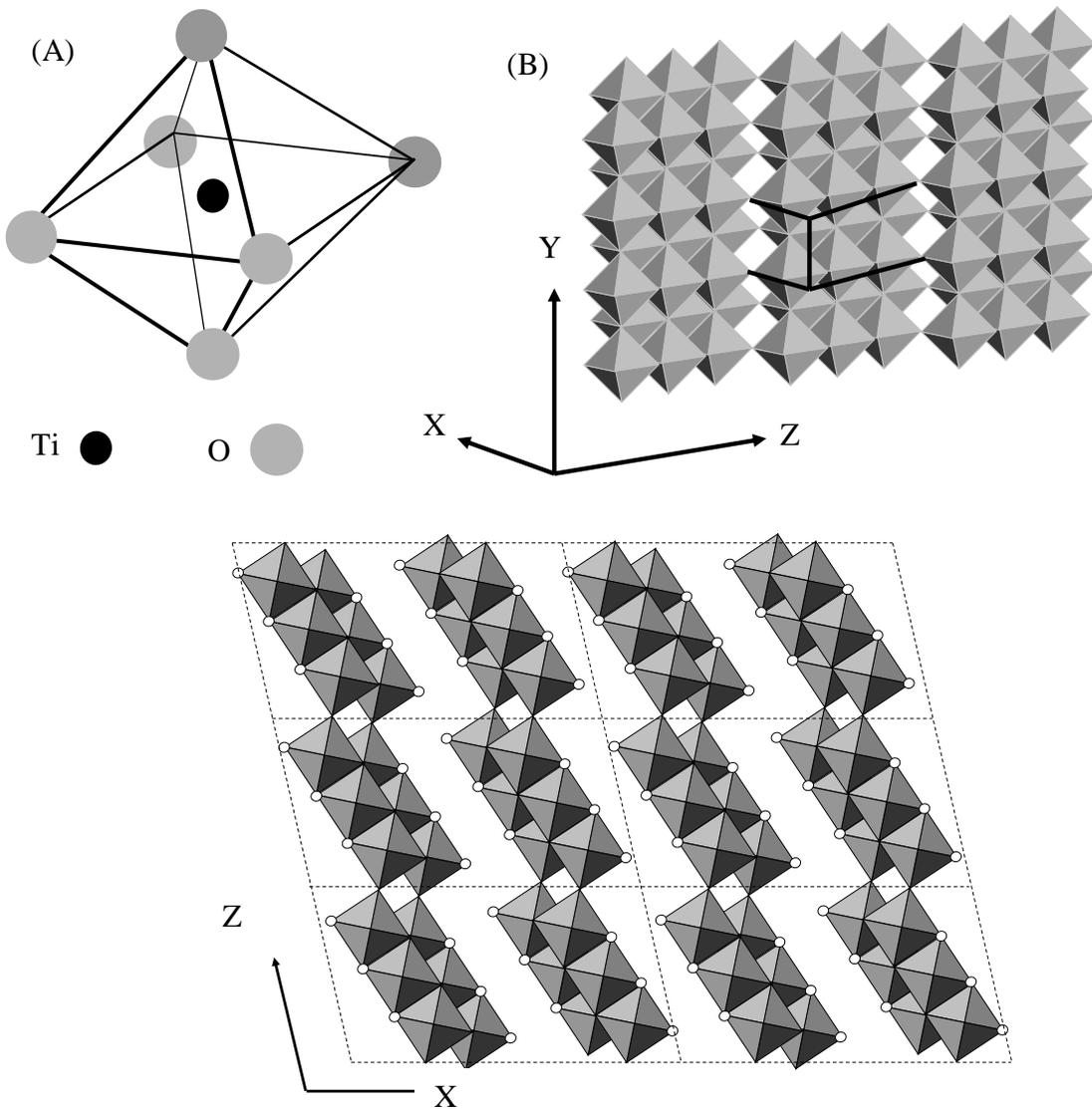


Figura 3. Modelos estructurales de ácido trititanico ($H_2Ti_3O_7$), el cual tiene como base octaedros (A) de TiO_6 , los cuales se agrupan en cintas o bloques de tres octaedros en zigzag (B) (en esta imagen se omitieron los hidrógenos para mayor claridad); las líneas negras representan la celda unitaria; y en (C) tenemos una vista diferente en donde se muestra la celda unidad (líneas punteadas) junto con los hidrógenos (círculos blancos). (Imágenes basadas en la ref. [4]).

Investigadores como Du y colaboradores [4] han propuesto que los nanotubos están formados por un titanato protonado, conocido como ácido trititanico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), el cual posee una estructura cristalina compuesta por tres octaedros unidos en sus aristas, donde cada octaedro está formado por un átomo de titanio en el centro y seis de oxígeno, cada uno en los vértices [4] (figura 3), de manera que estos tres octaedros forman una “cinta”; estas cintas se encuentran unidas en forma de escalones en zigzag, de tal manera que comparten aristas la cinta superior con la inferior, tal como se puede observar en la figura 3B.

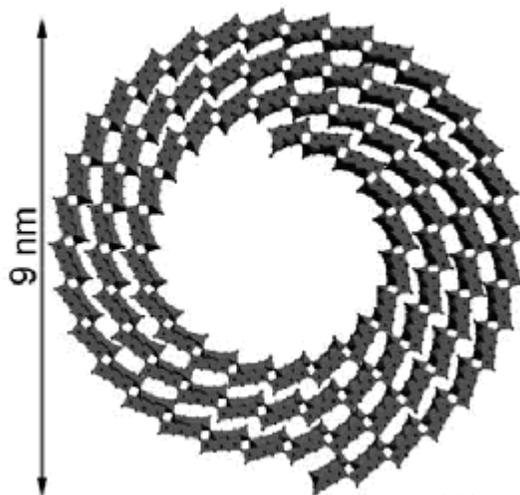


Figura 4. Modelo estructural de un nanotubo de trititanato. Cada bloque está formado por una “cinta” de tres octaedros de TiO_6 , y en las esquinas de los bloques están los hidrógenos (imperceptibles en esta imagen). Tomado de la ref. [4].

Estos bloques forman láminas alineadas de tal forma que se apilan (figura 5). El hecho de que las cintas de octaedros se unan por las esquinas permite que haya cierta movilidad en el enlace, lo que se traduce en el encurvamiento de la lámina, tal como se puede apreciar en la figura 6.

Se sugiere que durante la reacción, titania e hidróxido de sodio reaccionan para formar una fase intermedia altamente desordenada que contiene sodio, titanio y oxígeno para después formar cristales de trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$); ya desde el trabajo de Andersson y Wadsley (1961)

[62] se estableció que este compuesto forma láminas apiladas tal como en el caso del ácido trititanico, pero en lugar de hidrógenos existen iones sodio (figura 5A).

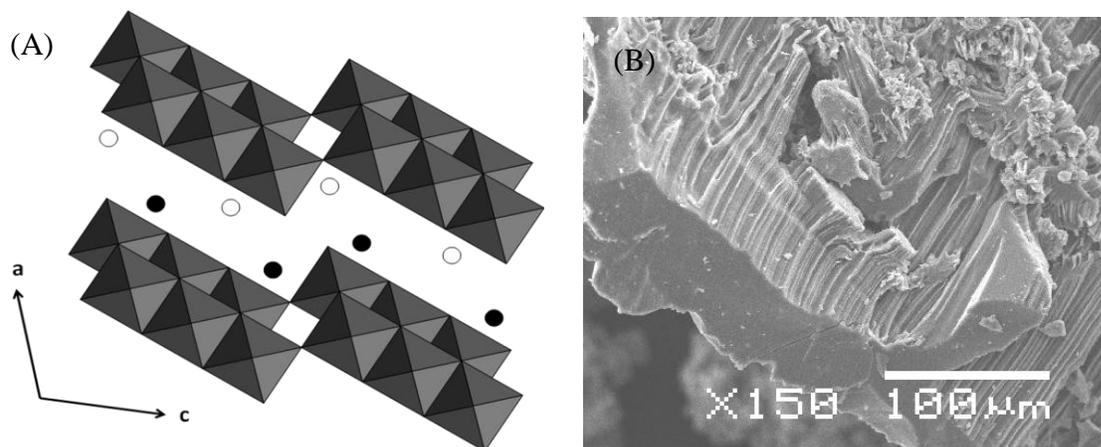


Figura 5. A) Esquema de la estructura cristalina del trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) según Andersson e Izawa [62, 63]. Los octaedros están formados por un átomo de titanio en el centro y seis átomos de oxígeno, uno en cada vértice; los círculos representan iones de sodio: considerando que los octaedros tienen una altura igual a 1, los círculos blancos están en nivel $y = 1/4$ y los negros están en el nivel $y = 3/4$. (Basado en las ref. [62, 63]; B) Micrografía SEM del material sin lavar, en donde se aprecia claramente que el sólido tiende a estar formado por láminas apiladas.

Esta estructura es la que se da durante la formación de los nanotubos, pero al iniciarse el lavado con agua y ácido clorhídrico 0.1 M (HCl), hay un cambio en la estructura; esto ya lo había establecido Izawa y colaboradores en 1982 [63], quienes demostraron que el trititanato de sodio puede transformarse fácilmente a ácido trititanico al someterlo a un ambiente ácido, intercambiando iones sodio por protones. Es decir que, durante los lavados el trititanato de sodio se va transformando en ácido trititanico; pero esta transformación es gradual, ya que la sustitución de iones sodio se da inicialmente en la superficie de los cristales de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, creando una lámina de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; estas láminas no poseen caras simétricas, ya que cada una tiene un ambiente químico distinto: por un lado, la cara que está expuesta a la solución ácida durante los lavados, en donde se lleva a cabo la sustitución de iones sodio por protones, mientras que la otra en la que todavía están presentes los iones sodio en lo que es el bulto del cristal, lo cual crea

una tensión al ser la lámina momentáneamente asimétrica, llegando a un punto crítico la energía de tensión en la superficie, que provocará que la lámina se curve y sea exfoliada al mismo tiempo, tal como se muestra en la figura 6. Durante el curvamiento de la lámina, la parte oculta de la misma queda expuesta a la solución ácida, completando el intercambio de Na^+ con H^+ , pero además la siguiente lámina también queda expuesta al ambiente ácido de la solución, repitiendo el proceso. La lámina que se va enrollando no sufrirá un proceso contrario de “desdoblamiento” al equilibrarse el ambiente químico en ambas caras, porque la lámina ya libre va a tender a una menor energía del sistema permaneciendo en ese estado; el símil de este proceso lo podemos ver en las carpinterías cuando el cepillo de madera se utiliza en desbastado y salen las virutas, siempre curvas a partir de una superficie lisa de madera. Una lámina extendida tiene una alta relación superficie a volumen, lo que se traduce en una alta energía del sistema.

El proceso de formación de los nanotubos conlleva otro aspecto: el enrollado se da en dirección del lado más angosto de la lámina, de forma que el enrollado sólo da unas vueltas. La causa más probable tiene que ver con el arreglo del $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en forma de octaedros; como ya se vio, el trititanato de sodio y el ácido trititanico están formados por cintas de tres octaedros que se encuentran compartiendo aristas, no sólo a los lados, sino por arriba y abajo, de manera escalonada, sin embargo el bloque de cintas se une a otro bloque sólo por la esquina de las cintas, tal como se ve en la figura 6A: esta unión permite cierto movimiento de la estructura que se traduce como curvamiento de la lámina (en la figura serían en dirección del eje c), pero no hay posibilidad de curvamiento en dirección del eje b porque la estructura sí es rígida en esa dirección. Por consiguiente, al momento de cristalizar el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ las láminas resultantes van a ser más largas hacia el eje b que hacia el c, lo que dará por resultado que se formen nanotubos angostos y muy largos. Este mecanismo también explicaría otra característica de los nanotubos, que es la de formar haces de dos o más nanotubos. Cuando la lámina se va desprendiendo del bulto del cristal, aquélla se va enrollando conforme se desprende, pero además los va haciendo simultáneamente por los dos bordes formando simultáneamente dos nanotubos que dejan de enrollarse cuando se juntan (figura 6B).

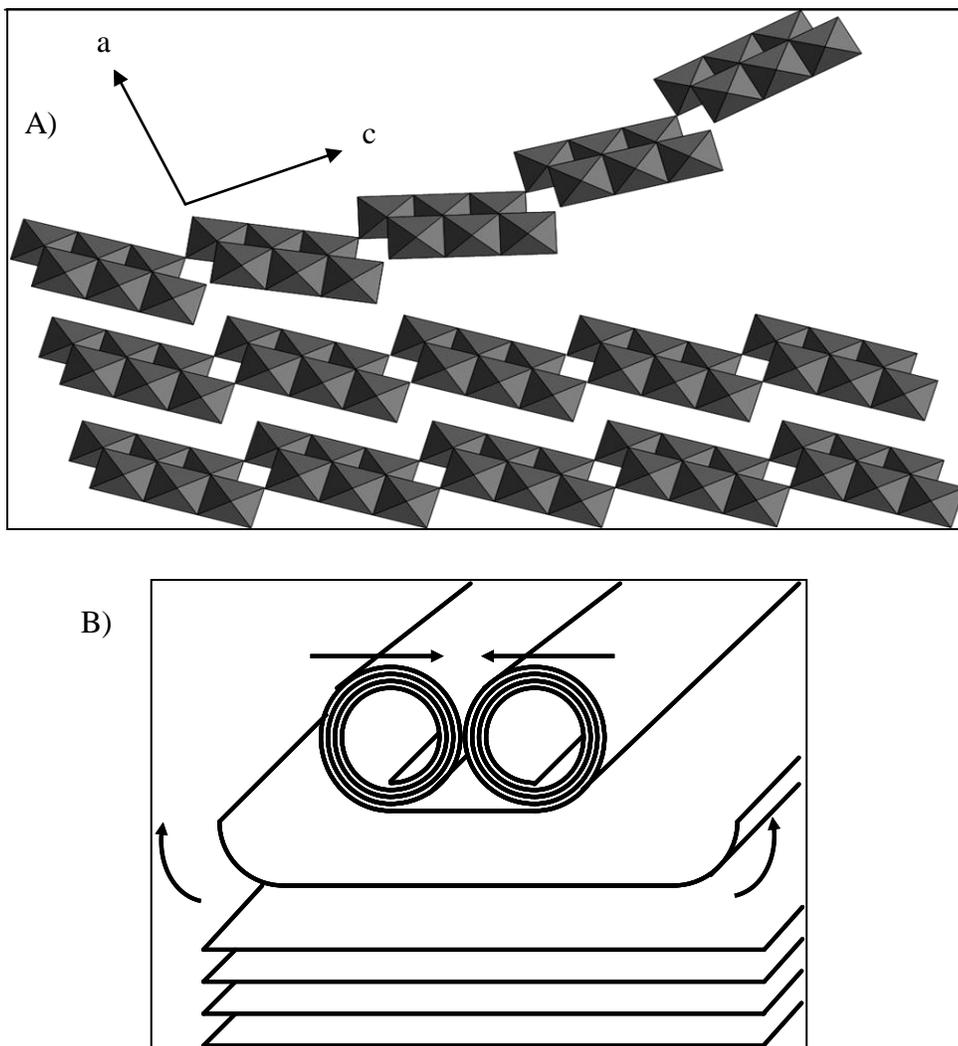


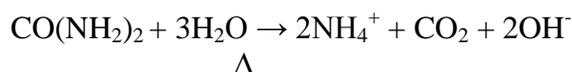
Figura 6. A) Esquema que muestra el proceso de desprendimiento de las láminas de ácido trititánico y el inicio del curvamiento de las mismas. El eje b es perpendicular al plano de la imagen; B) esquema donde se muestra el mecanismo de formación de los nanotubos, en este caso vistos en sección transversal. Las láminas cuando se van desprendiendo se van enrollando, hasta formar dos nanotubos unidos.

Su composición más probable antes de calcinar es ácido trititánico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) [4,15], pero al someterse a calcinación en aire estático cambia la estructura y composición de los nanotubos, pues se colapsa la estructura tubular del material al irse transformando en titania (TiO_2) en su forma de anatasa; sin embargo este cambio no es completo hasta pasados los $500\text{ }^\circ\text{C}$ de calcinación. Al ser una estructura mixta, optamos por nombrarlos nanotubos de TiO_x .

3.2. Depósito-precipitación de nanopartículas de oro

Ya desde 1988 existen estudios acerca de la alta reactividad de nanopartículas de oro sobre diferentes soportes para diferentes reacciones, tales como la del desplazamiento de gas a agua (producción de hidrógeno a partir de CO y agua) [65], hidrogenación de crotonaldehído [64], y oxidación de monóxido de carbono (CO) [58].

Haruta y colaboradores [58] reportaron que nanopartículas de oro soportadas en titania presentaban alta actividad catalítica para la oxidación de CO incluso a temperaturas por debajo de los cero grados centígrados, y logrando obtener tamaños de partícula menores a 5 nm, siendo de 2 a 3 nm el tamaño óptimo que deben tener las nanopartículas para la oxidación de CO; a raíz de este reporte hubo una serie de trabajos enfocados en este tema [59-61, 64-66, 68-84]. El método que empleó el equipo de Haruta para decorar la titania con nanopartículas de oro es el de depósito-precipitación con hidróxido de sodio, la cual consiste en formar una suspensión acuosa con el soporte que se vaya a emplear y a la cual se le agrega el precursor del metal que se utilizará para decorar la superficie del soporte; el metal formará un complejo el cual, debido a un incremento del pH de la suspensión por la acción de una base, precipitará en la superficie del soporte que actuará como un agente nucleante [66]. El método original de depósito-precipitación fue propuesto por Geus para preparar catalizadores Ni/SiO₂, empleando urea (CO(NH₂)₂) como base para incrementar el pH de la suspensión [67]. Haruta modificó el método para decorar con nanopartículas de oro la superficie de titania, empleando ácido cloroáurico (HAuCl₃·3H₂O) como el precursor del metal e hidróxido de sodio (NaOH) como base para incrementar el pH de la suspensión [59]; con los cambios que introdujo obtuvo buenos resultados, obteniendo un catalizador que tiene alta actividad a temperaturas por debajo de los cero grados centígrados. Sin embargo, uno de los principales problemas que tuvieron estas modificaciones fue que no todo el precursor del metal lograba precipitar en el soporte, resultando en bajos rendimientos en la preparación del catalizador [61]; por ello, Zanella y colaboradores [61, 66, 68, 69] modificaron el método de Haruta, retornando al uso de urea (CO(NH₂)₂) como base. La principal ventaja del uso de urea es que genera por descomposición iones OH⁻ de manera gradual y homogénea si se calienta en solución a 80°C, de acuerdo a la siguiente reacción:



con lo que se evita que el pH incremente de manera brusca a nivel local y con ello que precipite prematuramente el complejo metálico; además lograron obtener nanopartículas con tamaños promedios semejantes a los obtenidos por Haruta, es decir de ~ 2 nm [61].

El mecanismo de reacción es, con ciertas reservas, el siguiente: al adicionar el ácido cloroaúrico ($\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a la mezcla de reacción y se calienta a 80°C , se da primeramente la reacción con urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) en la primera hora de reacción, formando un precipitado color naranja el cual es un compuesto amorfo cuya composición atómica es $\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$ siendo un compuesto de oro (III) [66], el cual se deposita en la superficie de la titania. Este compuesto amorfo se considera que es equivalente o una forma semejante al oro fulminante [66].

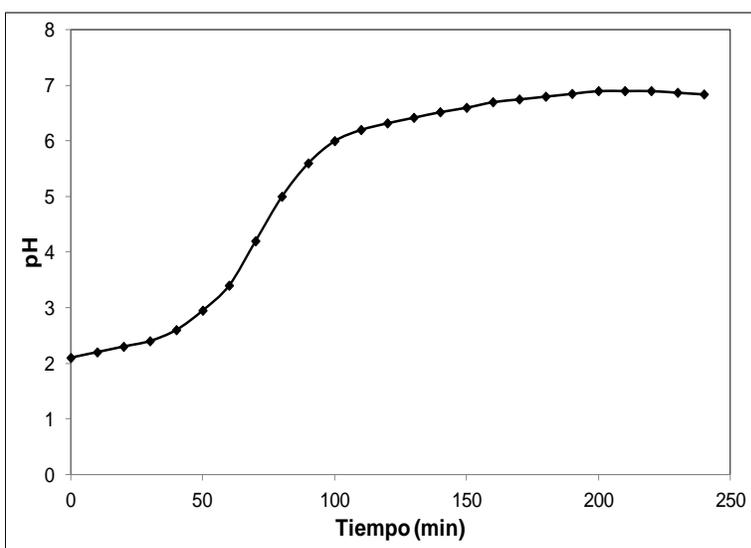


Figura 7. Gráfica de pH vs tiempo de depósito-precipitación con urea a 80°C , tomado de la referencia [61].

En la figura 7 se muestra la gráfica de pH de la mezcla de reacción contra tiempo, en donde se observa que a la hora de reacción el pH de la mezcla es de ~3, por lo que en ese momento, la mayor parte de la urea aún no se ha descompuesto. Para lograr menores tamaños de nanopartículas es necesario un mayor tiempo de reacción, lo cual está relacionado con el pH de la mezcla de reacción [61]. Si bien la formación del precipitado naranja ($\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$) es independiente del soporte sobre el cual se va a depositar el oro [66], sí influye en el tamaño final de la nanopartícula; un requisito para lograr obtener nanopartículas lo suficientemente pequeñas, es que el soporte debe tener un punto isoeléctrico (PIE) igual o mayor a 5 [66]. Para el caso de la titania, el PIE es igual a 6, por lo que cuando se va desarrollando la reacción, el pH se va incrementando con el tiempo, y esto va provocando que disminuyan las cargas eléctricas

superficiales de la titania; con ello, el precipitado comienza a fragmentarse y disgregarse, lo que equivale a una disminución del tamaño de nanopartícula [66]. Este fenómeno de disgregación se debe a cambios en la densidad de carga de las partículas y a las fuerzas de repulsión entre las partículas [66]. Al final quedan nanopartículas de precursor de oro (III). Es sabido que las especies de Au^{3+} presentes en este precursor pueden ser reducidas en aire a Au° en dos pasos: primero el precursor es oxidado a Au_2O_3 y entonces este óxido se reduce a Au° , debido a que posee una entalpía de formación positiva ($\Delta H_f = +19.3 \text{ kJ/mol}$), lo cual permite que la reducción se lleve a cabo arriba de 100°C [66, 69, 70]; cuando el pretratamiento se efectúa con hidrógeno (H_2), el precursor de oro se reduce directamente de Au^{3+} a Au° [66].

3.3. Trabajos de depósito precipitación sobre TiO_2 y otros sistemas de soporte.

Ya desde el trabajo pionero de Haruta [58] se prepararon catalizadores con soportes diferentes a la titania; en este trabajo se trabajó con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , NiO , CuO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MnO_2 y combinaciones de óxidos. La más alta actividad se logró con los catalizadores de Au soportados en óxidos de Fe, Co y Ni. En un trabajo posterior, también Haruta [59] encontró que se obtenían buenos resultados con oro soportado en TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , NiO , $\text{Be}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, incluso a temperaturas por debajo de los 0°C . Posteriormente diferentes autores han encontrado diferentes soportes en donde depositar nanopartículas de oro para la oxidación de CO; por ejemplo, Gates reportó la decoración de nanopartículas de oro sobre ceria (CeO_2) [71] utilizando como precursor de oro el $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$ (acac: ligando dentado de acetilacetato $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$); no informa del tamaño de partículas de oro; Corma también reportó la preparación de catalizadores de Au/CeO_2 pero por medio de HAuCl_4 coprecipitado con la ceria [72]; Chao reportó la decoración de SBA-15 (sílica mesoporosa altamente ordenada) con nanopartículas de oro [73] usando de precursor HAuCl_4 mediante el método de intercambio iónico, en el que se pudo modular el tamaño de las nanopartículas con el pH de la solución (de 1 – 5 nm de diámetro, hasta $> 30 \text{ nm}$); Chiang modificó el soporte de SBA-15 con aluminio (Al-SBA-15), produciendo un aluminosilicato que fue usado como soporte para nanopartículas de oro, empleando HAuCl_4 como precursor del oro, y aplicando una técnica de absorción-reducción obtuvo nanopartículas de oro de $\sim 3 \text{ nm}$ [74]; Scurrrell recurre a una técnica de sol-gel y partiendo de HAuCl_4 e isopropóxido de titanio para obtener catalizadores Au/TiO_2 con tamaño de partícula de más de 6 nm, dependiendo de la fase cristalográfica de titania [75]. Avelino Corma y Bruce Gates presentaron un trabajo conjunto [76] en el que se prepararon catalizadores de Au

soportados en CeO_2 y Y_2O_3 nanocrystalinos, mediante el método de depósito-precipitación con NaOH , para la oxidación de CO en la que su desempeño fue superior al de un catalizador de Au/CeO_2 preparado de manera convencional: el soporte de Y_2O_3 presenta un comportamiento similar al de CeO_2 . Shou et al [77] prepararon catalizadores de 1% en peso de Au/TiO_2 cuya actividad fue mejorada al modificarlo cargando una gran cantidad de FeO_x , en el cual la oxidación de CO con O_2 en los catalizadores $\text{FeO}_x/\text{Au/TiO}_2$ es notablemente mejorada con la presencia de H_2 , e incluso la presencia de humedad (H_2O) también mejora la oxidación de CO . Svetlana et al [78] prepararon catalizador de nanopartículas de oro soportadas en alúmina (Al_2O_3) mediante el método de intercambio aniónico para la oxidación de CO ; de los resultados obtenidos se pudo comprobar que el CO es oxidado en su totalidad a menos de 200°C . Una alternativa al uso de óxidos metálicos la dan Yan et al [79]; en este trabajo se reporta la preparación de catalizadores de nanopartículas de oro soportadas en nanopartículas de LaPO_4 , el cual es un sistema más estable a alta temperatura (500°C) en O_2 , superior al sistema convencional Au/TiO_2 , y que se usó para oxidación de CO . Por otro lado, Gąsior et al [80] prepararon catalizadores de nanopartículas de Au dispersas en óxidos de elementos del grupo principal (main group oxides, MGO) (Mg , Si , Sn) y en óxidos de elementos de transición (transition metal oxides, TMO) (Fe , Ti , Ce) mediante el método de depósito-precipitación, y evaluados en oxidación de CO ; se encontró que los catalizadores soportados en TMO fueron considerablemente más activos en esta reacción aquellos que fueron utilizaron soportes MGO. Mellor et al [81] preparó un catalizador para su uso como un catalizador de tres vías en aplicaciones de gasolina y diesel; está compuesto de nanopartículas de oro soportadas en óxido de cobalto, el cual actúa como promotor, soportados en una mezcla mecánica de zirconia-ceria estabilizada, zirconia y titania. Kuo et al [82] prepararon un soporte que consistió en fibra de vidrio que fue recubierta con titania por método de sol-gel, a este soporte se le depositaron nanopartículas de oro para tener un catalizador para oxidar CO , pensado en utilizarse para máscaras filtrantes. Veith y colaboradores [83] desarrollaron catalizadores de oro soportados en óxido de tungsteno (Au/WO_3) y en carbón activado (Au/C) por medio de la técnica de magnetron sputtering para formar nanopartículas de oro de menos de 3 nm de diámetro en la superficie de estos inusuales soportes; dichos catalizadores demostraron tener buena actividad catalítica para la oxidación de CO y para la oxidación de glicerina.

intercalación de litio electroquímico y el proceso de extracción son determinados por el cambio de microestructura durante las calcinaciones.

Otra aplicación para los nanotubos es el almacenamiento de hidrógeno (H_2); Kim y colaboradores [48] proponen lograrlo a través de nanotubos de titanato dopados con Ni mediante síntesis hidrotermal. Según estos autores, los nanotubos tienen la fórmula $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ de acuerdo con cálculos de la teoría de densidad funcional. Se encontró que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en los nanotubos dopados con Ni se incrementó linealmente con la presión y reveló evidencia segura de sorción de hidrógeno a temperatura ambiente.

3.4.3. Soporte catalítico

Lin y colaboradores [8] hicieron la primera referencia en la que se le da una aplicación en catálisis a los nanotubos; se prepararon nanotubos por síntesis hidrotermal y posteriormente fueron impregnados con solución de ácido sulfúrico, para después ser calcinados a 300 °C. Se evaluó su actividad catalítica para la esterificación entre ciclohexanol y ácido acético, presentando una gran actividad, muy superior a la de anatasa (TiO_2 policristalino). Otro de los primeros trabajos en donde los nanotubos son usados como soportes catalíticos es el publicado por Hodos et al [26]: nanotubos de ácido tritánico fueron preparados por síntesis hidrotermal, y posteriormente fueron impregnados por una solución de platino coloidal. Este catalizador fue evaluado en la hidrogenación y la deshidrogenación de ciclohexeno; los resultados muestran que es activo para ambas reacciones, siendo que el platino solo no presenta actividad para ninguna de las dos reacciones; el seguimiento que se hizo de la reacción fue a través de FTIR. Idakiev y colaboradores [35] advirtieron de la capacidad del oro para catalizar a bajas temperaturas la reacción de cambio agua-gas (WGS) en este caso en lo que los autores llaman nanotubos de titanato; fueron preparados por síntesis hidrotermal y decorados con nanopartículas de oro por medio de el método de depósito-precipitación con NaOH. Este catalizador presenta baja actividad para esta reacción al compararse con catalizadores Au/Al_2O_3 a baja temperatura, pero a alta temperatura es muy superior el catalizador Au/TNT .

Cortés Jácome et al [31,32] prepararon nanotubos que afirman son de titania nanotubular para ser usados como soporte para un catalizador de hidrodesulfuración basado en $CoMo$; este catalizador posee actividad de HDS de dibenzotiofeno (DBT) más alta que la que presenta un catalizador comercial soportado en alúmina de referencia, casi el doble más activo. Este equipo

[53,54] modificó nanotubos con WO_3 para evaluar la misma reacción de HDS de DBT, usando de precursor el $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_3$ y calcinando a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Bavykin y colaboradores [84] trabajaron con nanopartículas de diferentes metales (Pt, Pd, Au) y con un hidróxido metálico (Ru) para inmovilizarlos en la superficie de nanotubos de titanato; se tuvo una alta actividad catalítica específica del óxido hidratado de rutenio en los nanotubos de titanato en la reacción de oxidación selectiva del alcohol bencílico sobre un amplio rango de carga de rutenio (0.6-8.7%).

Grigorieva et al [43] depositó químicamente nanopartículas de platino en nanotubos de titania para la oxidación de CO. Este mismo equipo evaluó los nanotubos junto con nanobarras y nanopolvo de titania [44] para estudiar el efecto de la morfología en la oxidación de CO, aclarando que las pruebas las llevaron a cabo sólo con el soporte, sin ningún metal; se encontró que los nanotubos son más activos que las otras morfologías para la catálisis de CO, no sólo por su alta área específica, sino también a su estructura distorsionada en capas.

Chien et al. [27] prepararon nanotubos partiendo de TiO_2 por síntesis hidrotermal, a los cuales se les inmovilizó Pt y Au por medio de depósito fotoquímico con los nanotubos suspendidos en una solución acuosa que contenía $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por FTIR se sabe que el catalizador Pt/nanotubo de TiO_2 es activo para la reacción de hidrogenación de CO_2 para producir CH_4 , mientras que Au/nanotubo de TiO_2 exhibe alta actividad para la oxidación de CO a temperatura ambiente, mientras que es inactivo para formación de metano.

Jiang et al. [40] prepararon nanotubos de lo que llaman titanato protónico vía síntesis hidrotermal, de los cuales se partió para obtener nanocristales de titania por tratamiento hidrotermal en ácido acético; los dos materiales fueron decorados con nanopartículas de oro por impregnación. Sikuvhihulu et al. [38] ha reportado que oro soportado en titanato de potasio ($\text{KTiO}_2(\text{OH})$) puede, bajo ciertas circunstancias, exhibir un mayor desempeño para la oxidación de CO, relativo al obtenido con titania como soporte; parece que la dispersión del oro en los dos tipos de soporte son lo suficientemente similares lo que podría explicar la actividad mejorada. Tsai y colaboradores [42] prepararon nanotubos de trititanato de sodio por medio de síntesis hidrotermal; son de sodio porque después de la reacción le hacen pocos lavados con agua desionizada. Este material sirvió de soporte para nanopartículas de oro depositadas por el método de intercambio iónico, partiendo de AuCl_3 .

Por otro lado, Ntho et al. [41] publicaron un trabajo en la que prepararon nanotubos de lo que llaman titanato y los decoraron con nanopartículas de oro; en este trabajo se prepararon los

nanotubos por síntesis hidrotermal; una vez preparado el catalizador, se empleó para evaluar la oxidación catalítica de CO: los autores proponen que la desactivación observada en este catalizador se debe a la formación de especies bicarbonato durante la oxidación de CO, y al ser una reacción que compete con la oxidación, conducirá a la desactivación del catalizador.

3.4. Trabajos sobre aplicaciones de los nanotubos

3.4.1. Fotocatálisis

Esta es una de las áreas en las que actualmente los nanotubos han encontrado más aplicaciones; aquí sólo se mencionan algunas a manera de ejemplo. Awate et al [37] estudió la aplicación de las nanopartículas de oro soportadas en nanotubos de titanato para la degradación fotocatalítica del benceno; Hernández Alonso et al [52] evaluó diferentes condiciones de preparación de nanotubos de titanato y cómo afectan el desempeño en la oxidación fotocatalítica de tricloroetileno; Khan y Yang [33] prepararon nanotubos de titanato por síntesis hidrotermal, y posteriormente los decoraron con nanopartículas de Ir y Co, y ambos catalizadores fueron evaluados para producción de hidrógeno por descomposición de agua bajo radiación de luz visible; Kim et al [51] mejoró el desempeño fotocatalítico de los nanotubos retardando el cambio de fase de nanotubos de titanato a nanopartícula de titanato mediante la modificación de la superficie a través de la fluoración y la fosfatación por tratamiento ácido para la degradación de azul de metileno y la oxidación de CH_3CHO ; Nishijima et al [34] prepararon nanotubos de titanato (TNT) que fueron dopados con azufre (S), y a los cuales posteriormente se les agregó nanopartículas de Fe_2O_3 (a temperatura menor a $350\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la baja termoestabilidad de TNT), con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica bajo irradiación en luz visible para la oxidación de acetaldehído; Vijayan et al [49] prepararon nanotubos de titanato por síntesis hidrotermal y fueron calcinados en un rango de temperaturas de 200 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para mejorar sus propiedades fotocatalíticas por alteración de su morfología; los nanotubos calcinados se usaron para dos reacciones fotocatalíticas: reducción de CO_2 a CH_4 y oxidación de acetaldehído a CO_2 . La actividad fotocatalítica puede ser mejorada en los sistemas de titanato decorándolos con adecuados puntos cuánticos semiconductores, como por ejemplo nanopartículas de CdS. Kukovec y colaboradores [45] prepararon nanotubos partiendo de titanato (TiO_2) en su forma de anatasa y de una solución 10 M de $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}$ (1:10) junto con una solución diluida de Cd-EDTA, manteniendo la mezcla de reacción a $130\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos semanas; de esta forma se preparan nanotubos de titanato decorados con nanopartículas de CdS en un solo paso.

3.4.2. Electroquímica y almacenamiento de hidrógeno

Zhang y colaboradores [47] prepararon nanotubos de titanato protonado en capas, para estudiar el almacenamiento electroquímico de litio de este material. Los resultados sugieren que la

3.5. HIPÓTESIS

Los nanotubos de ácido trititánico preparados por síntesis hidrotermal tendrán mayor estabilidad textural si son modificados con óxidos metálicos. La actividad catalítica de los nanotubos variará al someter al material a tratamiento térmico para transformarlo de ácido trititánico a anatasa. La modificación de los nanotubos con óxidos metálicos también alterará la actividad catalítica respecto de catalizadores soportados sobre partículas de TiO₂ (P-25).

3.6. OBJETIVO

Objetivo General

- Analizar el comportamiento de catalizadores Au/NT modificados o no con óxidos metálicos en la reacción de oxidación total de CO.

Objetivos particulares:

- Utilizar los nanotubos como soporte para nanopartículas de oro obtenidas por depósito-precipitación y evaluar estos catalizadores en la reacción de oxidación de CO.
- Determinar la actividad de catalizadores Au/NT calcinados a diferentes temperaturas en la reacción de oxidación total de CO
- Modificar los nanotubos con óxidos metálicos (de tungsteno, zirconio y cerio), caracterizar sus propiedades texturales después del tratamiento térmico y evaluar su actividad catalítica en la oxidación de CO.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materias primas empleadas

Se empleó titanía P-25 de Degussa, de 45 m²/g y con un contenido 75% anatasa y 25% de rutilo. El hidróxido de sodio (NaOH) empleado fue en forma de perlas de 99.1% de pureza, de J.T. Baker. El ácido clorhídrico grado analítico empleado fue de Aldrich Chemical Company. La urea grado analítico utilizada en el método de depósito – precipitación de oro fue de Aldrich Chemical Company, y el ácido cloroaúrico trihidratado (HAuCl₄·3H₂O) de 99.9% de pureza es de Sigma-Aldrich. Para la modificación de los nanotubos con óxido de tungsteno se utilizó como precursor metatungstato de amonio ((NH₄)₆W₁₂O₃₉) de 99.9% de pureza es de Aldrich Chemical Company, Inc., mientras que para la modificación con zirconio se utilizó nitrato de zirconilo hidratado (ZrO(NO₃)₂·xH₂O, 99% de pureza) de Aldrich Chemical Company, Inc. La modificación de los nanotubos con cerio se llevó a cabo con nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99% de pureza) de Aldrich Chemical Company, Inc.

4.2. Preparación de nanotubos

El método de preparación que se utilizó en este trabajo es el propuesto por Kasuga et al. [3] el cual es por síntesis hidrotermal. El proceso consiste en tener en suspensión titanía en una solución 10 M de NaOH en un recipiente de teflón dentro de un autoclave. La mezcla se calienta con agitación hasta 110 °C, manteniéndose en estas condiciones 24 horas, después se enfría rápidamente, y el material obtenido - que es un precipitado de color blanco-, se lava con agua desmineralizada y con una solución de HCl 0.1 M. Posteriormente se vuelve a lavar con agua desmineralizada hasta que el pH del líquido de lavado queda en 5, para eliminar los remanentes de NaCl y NaOH. En la figura 8 se muestra el esquema del equipo empleado.

4.3. Modificación de nanotubos con óxidos metálicos (tungsteno, zirconio cerio)

La modificación de la superficie de los nanotubos se hizo con óxidos metálicos (tungsteno, zirconio o cerio) aplicando la técnica de mojado incipiente. Para ello primero se determina el volumen de poro del soporte, el cual fue previamente secado en estufa durante 24 horas a 100 °C y pesado, utilizando una jeringa de impregnación para adicionar agua desmineralizada hasta que el sólido cambie su aspecto por la saturación de los poros, anotando el

volumen empleado. Después, se vuelve a secar el soporte en la estufa por 24 horas a 100 °C; a continuación se prepara la solución del precursor del óxido metálico, cuya concentración y volumen van a depender de la carga de metal final que se requiera (puede ser 1, 6, 11 o 19% de peso de metal); dicha solución se va a adicionar con la jeringa de impregnación en el soporte ya seco hasta el volumen requerido; después de la adición se deja madurando la muestra durante 4 horas a temperatura ambiente, posteriormente la muestra se deja secando en la estufa a 100 °C durante 24 horas, para finalmente calentar la muestra en mufla por 4 horas a temperatura que puede ir de 300 a 500 °C.

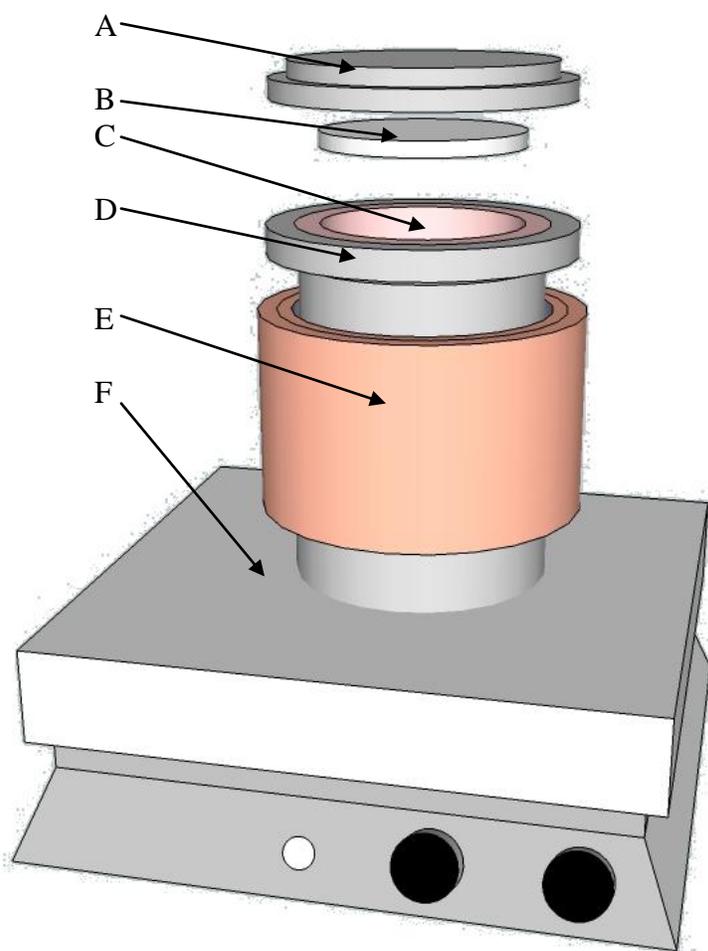


Figura 8. Esquema del equipo empleado en la síntesis de los nanotubos de ácido tritánico: A) Tapa del contenedor metálico; B) Sello de teflón; C) Vaso de teflón; D) Contenedor metálico; E) Enchaquetado del sistema de calentamiento; F) Parrilla con agitador magnético.

4.4. Depósito de nanopartículas de oro sobre los nanotubos

El método de preparación que se utilizó para decorar los nanotubos con nanopartículas de oro en este trabajo es el propuesto por Zanella et al. [61, 64, 66, 68, 69] el cual es por depósito-precipitación con urea. Un gramo de nanotubos fue suspendido en 37 mL de una solución acuosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.0042 M) y urea (0.42 M) (para obtener una carga de 3% en peso de oro) a temperatura ambiente en un recipiente protegido de la luz. Después la suspensión calentada a 80 °C y mantenida en agitación durante 16 h para permitir el depósito-precipitación de oro sobre la superficie del soporte, para a continuación centrifugar la mezcla para recuperar el sólido. Para eliminar iones residuales, el sólido fue agitado en 50 mL de agua destilada a 50 °C y la suspensión fue centrifugada otra vez; este proceso se repitió cuatro veces. El sólido fue secado a vacío a 80 °C durante 2 horas, almacenado y protegido de la luz en un desecador a vacío a temperatura ambiente para evitar que las nanopartículas sufran un proceso de sinterización.

4.5. Caracterizaciones

4.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

Para la obtención de imágenes SEM de los nanotubos de óxido de titanio, se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 LV; las muestras fueron recubiertas con oro por “sputtering”; la resolución máxima del equipo es de 3 nanómetros. Para el EDX se utilizó un Microanalizador Oxford modelo Isis, que está acoplado al microscopio electrónico. Las muestras se prepararon de igual forma que para SEM, excepto de que no se recubrieron con oro. Las mediciones se hicieron sobre 10 puntos de las muestras.

4.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las imágenes TEM empleadas para la determinación a detalle de la morfología y tamaño de los nanotubos se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kvolts. Las muestras fueron previamente dispersas en alcohol etílico por ultrasonido durante 20 minutos y una gota de líquido sobrenadante fue colocada en

una rejilla de cobre recubierta por una película de carbón. La resolución máxima del equipo es de 1.9 Å.

4.5.3. Fisisorción de Nitrógeno

La determinación de las propiedades texturales de los nanotubos se realizó en un equipo Micromeritics TriStar. La determinación del área superficial se hizo con el método de BET [85, 86], y el volumen de poro por el método de BJH [87], mediante el software TriStar 3000 V6.01. Las muestras fueron pretratadas a vacío (hasta 150 mTorr) durante 4 horas a 270 °C para su desgasificación.

4.5.4. Difracción de Rayos X (XRD)

En la determinación de la estructura cristalina de los nanotubos, se empleó un difractómetro Siemens D 5000 usando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406$ Å). Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las mediciones son las siguientes: intervalo de 2θ de 5 a 80°, tamaño del intervalo de 0.020°, velocidad de barrido de 0.6 segundos por intervalo y la temperatura de la prueba fue la ambiente: el tiempo total de la prueba es de 38 minutos. La preparación del espécimen se hizo de la siguiente manera: el espécimen fue molido inicialmente en un mortero de ágata; el polvo obtenido es colocado en un portamuestras especial de vidrio, después se coloca el cubremuestras para compactar el polvo y el portamuestras se coloca en el equipo.

4.5.5. Espectroscopia Raman con Transformada de Fourier

Para complementar la determinación de estructura cristalina de los nanotubos especialmente por su gran sensibilidad para la detección de anatasa se empleó la Espectroscopía Raman con Transformada de Fourier, utilizando para ello un espectrómetro Nicolet Raman 950. Los especímenes no requirieron de una preparación previa. Las pruebas fueron de 300 barridos por espectro con una resolución de 4 cm⁻¹.

4.5.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para la determinación de la temperatura de formación de los óxidos metálicos a partir de los precursores empleados para modificar los nanotubos fue utilizado un analizador SDT 2960 de Thermal Analytical Instruments. Los especímenes no requirieron de una preparación previa. La prueba se llevó a cabo en aire, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

4.5.7. Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un sistema de caracterización de catalizadores In Situ Research RIG-150, usando un reactor de cuarzo de lecho fijo, al cual se le colocaron 42.5 mg de catalizador y se le hacía pasar una corriente de gas con un flujo de 100 mL/min; la mezcla de gas consistía de 98% de nitrógeno (N_2), 1% de monóxido de carbono (CO) y 1% de oxígeno (O_2). Los gases de salida fueron analizados usando un cromatógrafo de gas en línea marca Agilent Technologies 6890N equipado con un detector FID y una columna HP Plot Q (figura 9). La temperatura durante la reacción fue programada de -5 a 300 °C con una rampa lineal de 2 °C/min. Previo a las reacciones el catalizador era pretratado ya sea con aire o con hidrógeno (80 mL/min) a temperaturas entre 200 y 400 °C. Cuando las pruebas son para evaluar la desactivación del catalizador, después del pretratamiento el catalizador (42.5 mg) se mantiene a una temperatura constante de 50 °C durante toda la prueba, con un flujo de mezcla de gases de 100 mL/min durante 3000 minutos.

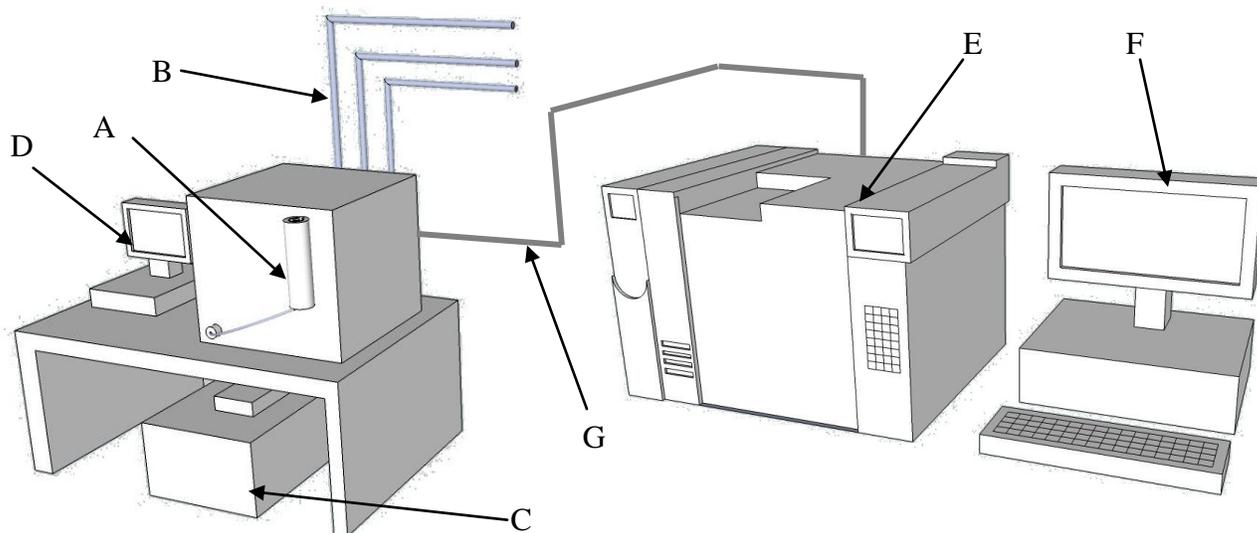


Figura 9. Esquema del sistema de reacción, mostrando sus partes: A) Reactor, en este caso con su horno portátil; B) alimentación de gases de reacción (N_2 , O_2 y CO); C) recirculador para enfriamiento del reactor; D) sistema de control de alimentación de gases; E) cromatógrafo; F) computadora del cromatógrafo; G) salida de gases del reactor que se conecta con el cromatógrafo.

5. Resultados y Discusión

5.1. Síntesis y Caracterización de nanotubos de óxido de titanio

5.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM): Fueron preparados nanotubos de ácido trititanico por medio de síntesis hidrotermal para ser usados posteriormente como soporte catalítico; por ello fue necesario caracterizarlos. Una primera técnica empleada es la microscopía electrónica de transmisión (TEM), con la que se busca visualizar la estructura. Tal como se describió en un trabajo anterior [56], los nanotubos obtenidos tienden a estar agrupados en haces de varios nanotubos, los cuales poseen diámetros internos de 9 a 16 nm, y diámetros externos de 12 a 26 nm, y decenas de micras de longitud; en la figura 10 se muestran los nanotubos tal como se sintetizaron obtenidos en este trabajo. La primera acción tomada para este material fue la de tratarlos térmicamente a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C) en aire estático durante 4 horas; esto se hizo ya que se busca utilizar este material como soporte catalítico, y para ello es necesario llevarlo a temperaturas en las cuales los precursores metálicos se pueden convertir en los óxidos que efectuarán la catálisis.

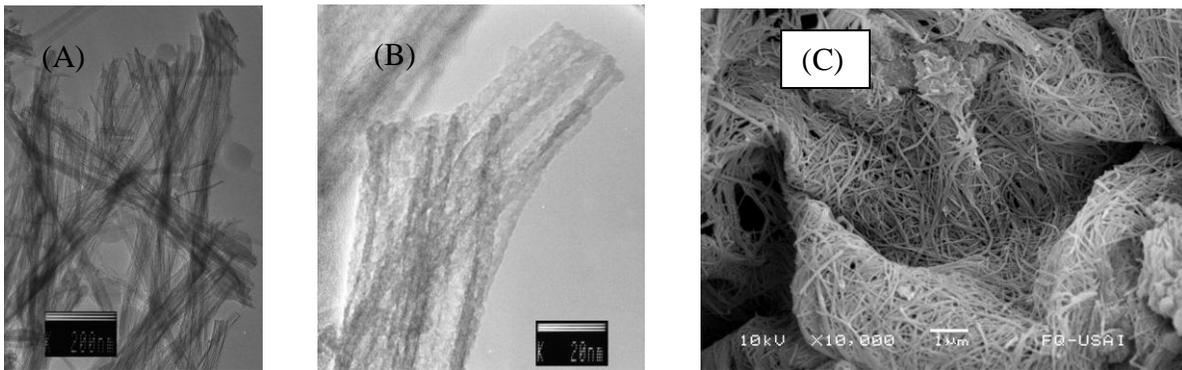


Figura 10. A) Imagen TEM de nanotubos de ácido trititanico tal como se sintetizaron, en donde se puede observar que se agrupan en haces; B) imagen TEM de los mismos nanotubos a mayor detalle; C) imagen SEM de los nanotubos tal como se sintetizaron, en donde se puede apreciar que poseen una longitud de decenas de micras.

En las figuras 11 y 12 se muestran las imágenes SEM y TEM de estos materiales después del tratamiento térmico; si bien en las imágenes SEM no se aprecian claramente los cambios, en las imágenes TEM se puede observar que los nanotubos van perdiendo su morfología conforme se incrementa la temperatura de calentamiento; a 300 °C el material conserva su morfología nanotubular; a 400 °C aún se aprecia esta morfología, pero a 500 °C el material da paso a unas estructuras que tienen la forma de nanobarras de corta longitud y que tiende a aglomerarse (figura 12).

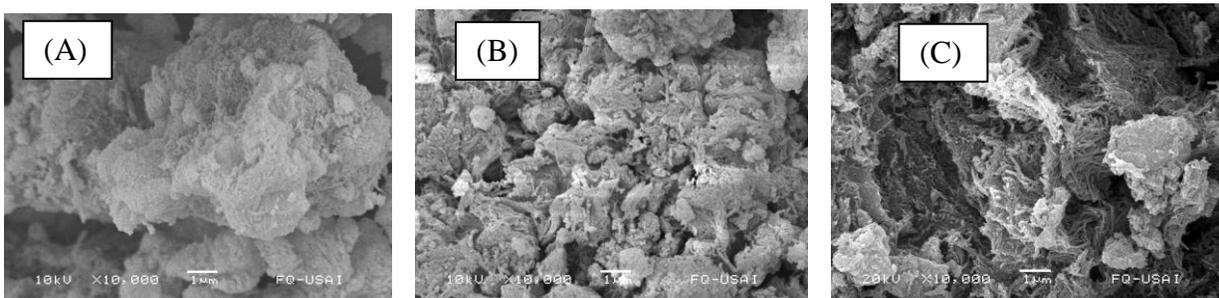


Figura 11. Imágenes SEM del material sintetizado y tratado térmicamente a: A) 300 °C; B) 400 °C y C) 500 °C.

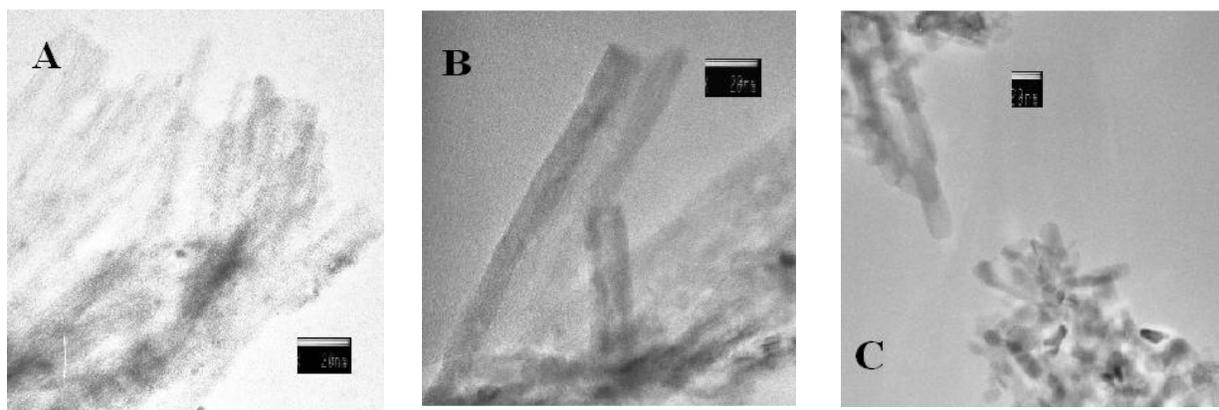


Figura 12. Imágenes TEM del material sintetizado y tratado térmicamente a: A) 300 °C; B) 400 °C y C) 500 °C.

5.1.2. Fisisorción de nitrógeno: Una de las primeras caracterizaciones que se le hizo al material fue por fisisorción de nitrógeno, ya que una de las características importantes de los nanotubos para este trabajo es la alta área específica. En la figura 13 A se muestra la evolución que tienen las isothermas de adsorción de los nanotubos cuando son calcinados a diferentes temperaturas; como se observa, el incremento de la temperatura de calcinación provoca la disminución del volumen adsorbido, aunque las isothermas conservan la forma correspondiente al tipo IV según la clasificación de Brunauer [88], lo que corresponde en este caso a sólidos mesoporosos.

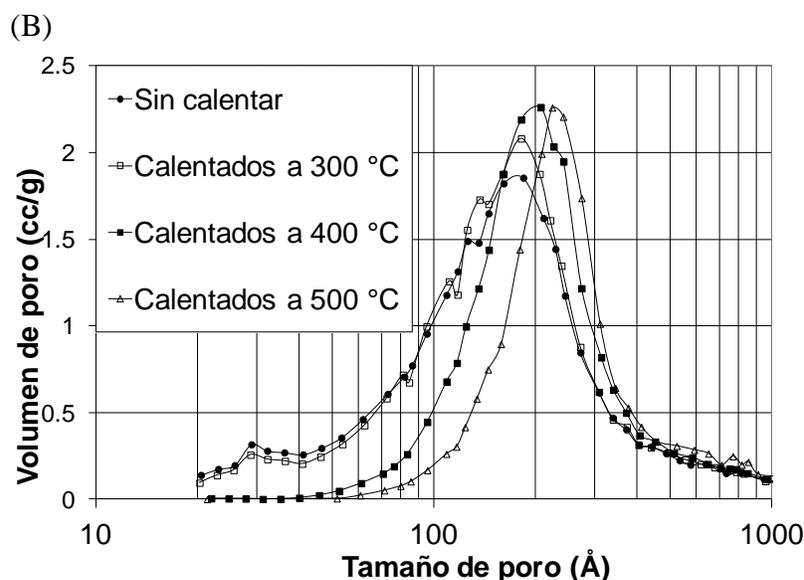
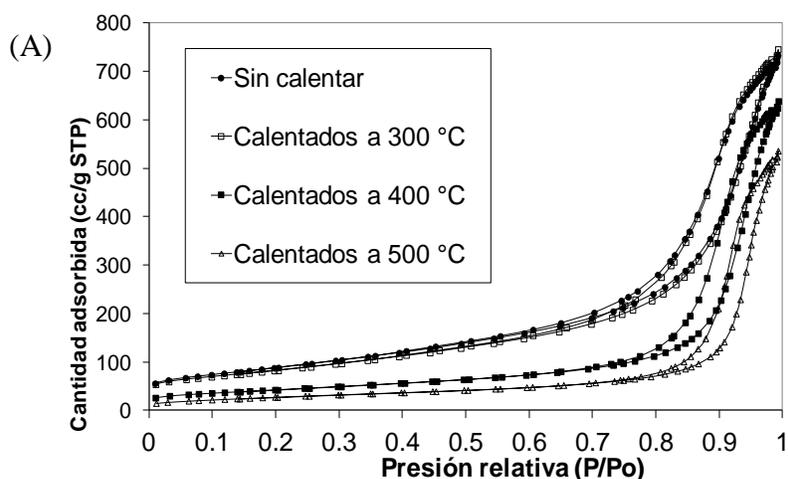


Figura 13. A) Isothermas de adsorción de nanotubos de ácido tritánico obtenidos en este trabajo sin calentar y calentados a diferentes temperaturas; B) distribución de tamaño de poro de los mismos nanotubos tomada de la rama de desorción obtenida por el método de BJH.

En la figura 13 B se presenta la distribución de tamaño de poro obtenida de la rama de desorción y utilizando el método de BJH; se observa una tendencia de aumentar el tamaño de poro conforme se incrementa la temperatura: el máximo de la distribución para el material sin tratar se sitúa en 18.4 nm, mientras que los nanotubos tratados a 300 °C este máximo se sitúa prácticamente sin cambio en 18.1 nm, mientras que el material con tratamiento térmico a 400 °C tiene su máximo en 20.7 nm y para los nanotubos a 500 °C se sitúa en 22.4 nm. Para complementar esta información, se listan los resultados de las propiedades texturales obtenidas para estos materiales en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas.

Temp. de calcinación (°C)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Diámetro de poro promedio (Å) ^b
Sin calcinar	318	1.1430	110
300	296	1.1606	118
400	155	0.9893	186
500	104	0.8292	225

^aBJH volumen acumulado de desorción de poros entre 17.000 Å y 3000.000 Å.

^bBJH diámetro de poro promedio de desorción (4V/A)

Se puede observar cómo el área específica va disminuyendo conforme se incrementa la temperatura de calentamiento; esto se debe, según se puede apreciar de las imágenes TEM, de la destrucción de la estructura tubular debido a la temperatura, y este deterioro es mayor a temperaturas más altas. El volumen de poro va disminuyendo por la misma situación; sin embargo, el diámetro de poro promedio se incrementa. La cuestión es qué causa este incremento de diámetro de poro aparejado con la disminución de área específica. Suzuki et al [39] propone una explicación para este fenómeno. Según estos investigadores, cuando el material está recién sintetizado, hay en los espacios entre las paredes de los nanotubos moléculas de agua las cuales se evaporan cuando el material es calentado, lo que ocasiona que dicho espacio entre las paredes

se reduzca (ver figura 14). Sus observaciones se basan en los difractogramas XRD de los nanotubos tratados térmicamente y sin calentar, ya que en el material sin calentar se observa reflexiones en $2\theta = 9.2^\circ$, que equivale a 0.96 nm y que corresponde a la distancia de los espacios entre las paredes de los nanotubos; cuando son calentados a 200°C esta reflexión se mueve a $2\theta \sim 10^\circ$ que equivale a una distancia de 0.79 nm , lo que supone que el espacio entre las paredes se reduce, y en 300°C esta señal desaparece. A partir de la conclusión de este trabajo, podemos ver que la reducción del tamaño de los espacio intraparedes provoca que el diámetro interno se incremente: en el apéndice se demuestra que una espiral (tal como se vería un nanotubo en corte transversal), al reducirse el espacio entre las espirales, el diámetro interno se incrementa.

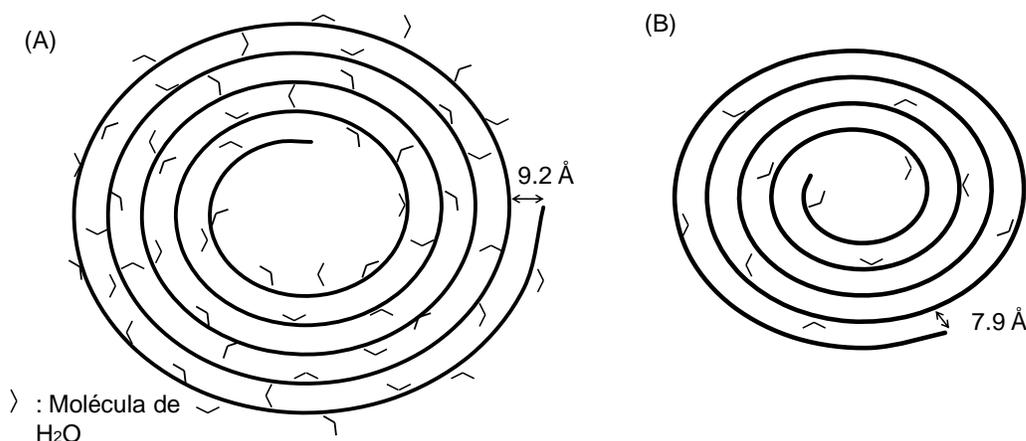
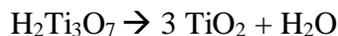


Figura 14. Esquema de la vista transversal de un nanotubo A) antes de tratamiento térmico; y B) a 200°C . Basado en el trabajo de Suzuki et al. [39].

5.1.3. Difracción de Rayos X (XRD): Los cambios en la estructura de los nanotubos se pueden detectar mediante la Difracción de Rayos X en polvos (XRD). En la figura 15 y la tabla 2 se muestran los difractogramas obtenidos de los nanotubos sin calentamiento y tratados térmicamente a diferentes temperaturas en aire estático durante 4 horas. Se observa un cambio gradual en la estructura cristalina de los nanotubos conforme aumenta la temperatura; en el caso de los nanotubos sin tratar, las señales que se detectaron se han asignado al ácido tritánico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) [4], las cuales prácticamente han desaparecido cuando el material se lleva a 300°C , y en cambio ya empieza a mostrar los tres picos más intensos correspondientes a la anatasa [21,

28] ($2\theta = 25.4, 37.5$ y 48.1°). Al calentar a 400°C son visibles ya todas las reflexiones de la anatasa, y en 500°C , estas reflexiones se muestran con mayor intensidad.

La reacción de transformación del ácido trititanico en titania probablemente se da como sigue:



Se puede suponer que el cambio de ácido trititanico a anatasa se da en dos pasos: primero, se libera agua del ácido trititanico para formar titania, que en su mayor parte es amorfa, y posteriormente se transforma en anatasa. Ésta afirmación se basa en el hecho de que en el difractograma se observa que el material calentado a 300°C no hay señales correspondientes al ácido trititanico y las señales de la anatasa son relativamente débiles, pues sólo se detectan tres reflexiones. Por otro lado, se sabe que a 300°C ya se liberó el 90% del agua presente en el nanotubo [56], por lo que la cantidad de ácido trititanico es menor y se tiene principalmente titania amorfa, con pequeñas cantidades de anatasa.

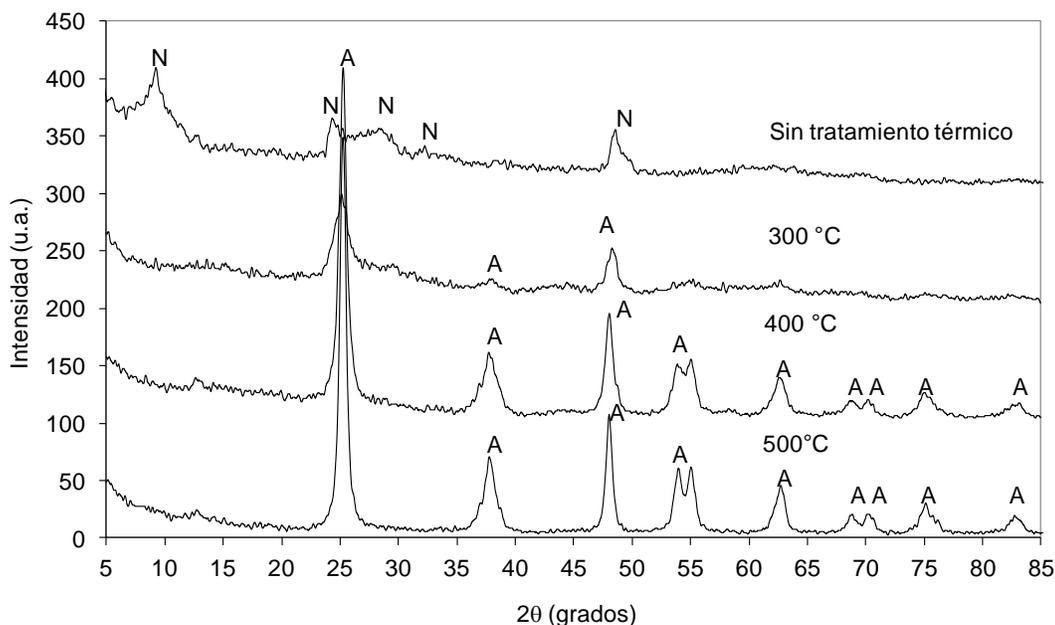


Figura 15. Perfiles de XRD de diferentes muestras de nanotubos, sin tratamiento térmico y tratados a diferentes temperaturas en aire estático. La N señala las reflexiones asignadas a los nanotubos y la A a los de anatasa.

Como se mencionó anteriormente, un efecto de la temperatura en los nanotubos es que los espacios entre las capas que forman las paredes se pierden, y esto queda de manifiesto con XRD; en el material sin calentar existe una señal en $2\theta = 9.28^\circ$, que corresponde a una distancia interplanar de 9.52 \AA ; esta distancia corresponde a la separación entre las capas de las paredes de los nanotubos, las cuales tienen aproximadamente 8 \AA .

Tabla 2. Resumen de las señales de XRD de la figura 15, en donde se comparan los perfiles de los nanotubos sin tratar y los tratados a 300°C , 400°C y 500°C .

Sin tratar		Tratados a 300°C		Tratados a 400°C		Tratados a 500°C	
2θ (Grados)	d (\AA)	2θ (grados)	d (\AA)	2θ (grados)	d (\AA)	2θ (grados)	d (\AA)
9.28	9.52	25.26	3.52	12.92	6.85	13.06	6.77
10.52	8.40	29.82	2.99	25.34	3.51	25.46	3.50
12.90	6.86	38.22	2.35	38.04	2.36	37.92	2.37
24.52	3.63	47.52	1.91	48.16	1.89	48.10	1.89
26.98	3.30	48.54	1.87	54.24	1.69	54.10	1.69
27.68	3.22	53.74	1.70	55.20	1.66	55.14	1.66
28.76	3.10	55.22	1.66	62.94	1.48	62.84	1.48
32.28	2.77	62.88	1.48	69.04	1.36	68.98	1.36
48.62	1.87	75.30	1.26	70.60	1.33	70.60	1.33
64.06	1.45			75.28	1.26	75.24	1.26
				83.38	1.16	83.08	1.16

Una vez que se lleva el material a 300°C , esta señal desaparece por completo, indicando que no hay separaciones entre las capas, o en otras palabras, ya no hay capas en las paredes. En cuanto al material calentado a 400°C y 500°C presenta cambios más evidentes con respecto al material sin tratamiento térmico, pues aparecen reflexiones correspondientes a la anatasa (figura 15) que reemplazan a las correspondientes al ácido tritánico, siendo de mayor intensidad cuando el material es tratado a 500°C . Estos cambios nos hablan de la sustitución del ácido tritánico por anatasa debido al tratamiento térmico.

5.1.4. Espectroscopia Raman: Para reforzar lo visto con XRD, se hizo la caracterización de espectroscopia Raman tanto a los nanotubos sin tratar y como a los tratados térmicamente, debido a la gran sensibilidad de esta técnica para detectar titanio (figura 16). Los nanotubos sin tratar presentaron reflexiones en 197, 276, 289, 403, 449, 661 y 914 cm^{-1} , los cuales corresponderían al ácido trititanico [29]; los nanotubos llevados a 300 °C presentan reflexiones en 195, 276, 280, 395, 451 y 904 cm^{-1} , que podrían corresponder también al ácido trititanico, pero además presentan reflexiones en 121, 148 y 644 cm^{-1} , que indican ya la presencia de anatasa [29]; los nanotubos calentados a 400 °C presentan reflexiones en 121, 145, 197, 253, 283, 397, 515, 636 y 860 cm^{-1} , esto es, una mezcla de señales de ácido trititanico y anatasa en donde predominan por su intensidad los de ésta última. En el material calentado a 500 °C destacan cinco señales, en 145, 199, 397, 517 y 634 cm^{-1} , los cuales se asignan a anatasa; a esta temperatura ya no hay indicio de ácido trititanico, el cual se transformó en aquella.

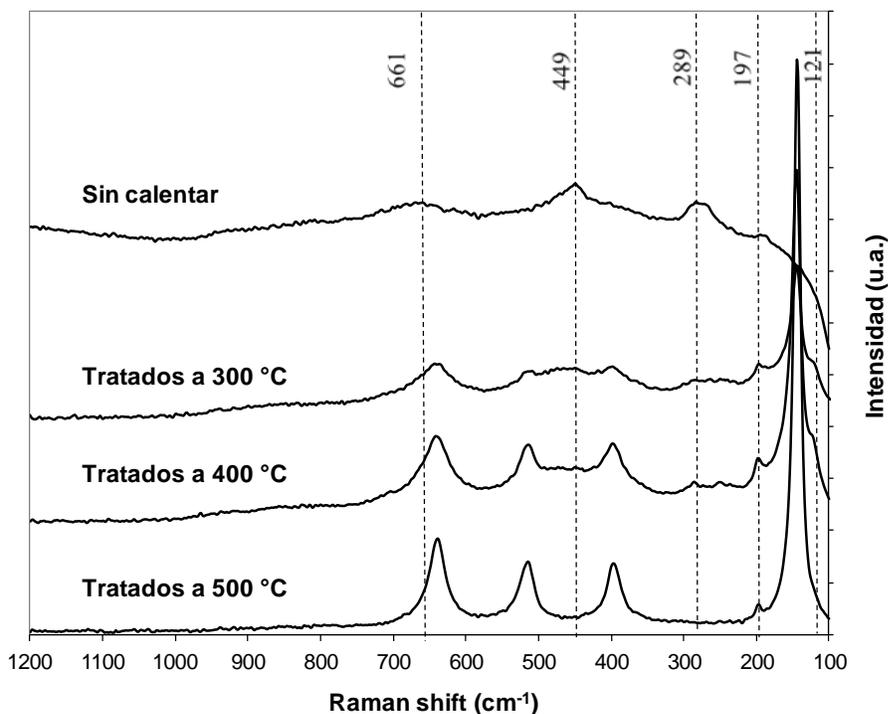


Figura 16. Espectros Raman de nanotubos de ácido trititanico tratados en aire estático a diferentes temperaturas.

De las caracterizaciones hechas a los nanotubos se puede destacar el hecho de que este material no es estable térmicamente, pues a altas temperaturas pierde su morfología nanotubular y tiende

a transformarse en anatasa. A 300 y 400 °C, el grado de cambios en los nanotubos puede considerarse mínimo, pero a 500 °C ha colapsado la mayor parte de los tubos, aunque aún hay nanotubos presentes. A pesar que el material tratado térmicamente puede contener una mayor proporción de anatasa que de ácido tritánico, por facilidad al material se le seguirá llamando “nanotubos” en el entendido de que realmente es una mezcla de anatasa con nanotubos y que incluso puede ser que éstos estén en menor proporción.

Para aprovechar las características de los nanotubos es necesario que el tratamiento térmico no exceda de los 400 °C, ya que las transformaciones estructurales y morfológicas provocadas por el calentamiento son las causantes de la disminución de las propiedades texturales de los nanotubos, lo que obliga a buscar maneras de por lo menos retrasar estos cambios si se pretende usar este material como soporte catalítico.

5.2. Estabilización de nanotubos

Una característica deseable en la preparación de catalizadores es el poder calentar el soporte impregnado con los precursores metálicos para obtener los óxidos que son necesarios para la catálisis sin que se pierda área superficial; como se vio en la sección 5.1.1. el tratamiento térmico en los nanotubos causa disminución del área específica por destrucción parcial de la morfología tubular; por esta razón, se buscó modificar a los nanotubos para alterar su estabilidad térmica.

Tabla 3. Cargas de los distintos óxidos metálicos empleados en este trabajo para modificar los nanotubos, determinados por EDX. Los subíndices en W indican la temperatura a la que fueron calcinados en aire estático. Zirconio y cerio fueron tratados térmicamente sólo a 400°C.

% Nominal	% en peso del metal cargado				
	W ₃₀₀	W ₄₀₀	W ₅₀₀	Zr	Ce
1%	n.d.	n.d.	n.d.	1.92%	0.97%
6%	5.95%	6.78%	5.99%	6.40%	4.31%
11%	10.91%	10.96%	n.d.	11.46%	10.97%
19%	18.04%	19.23%	n.d.	17.44%	19.91%

Para ello, se recurrió a precursores metálicos que fueron impregnados a los nanotubos después de la síntesis y posteriormente calentados a fin de obtener óxidos metálicos en la superficie del soporte que permitan mantener la estructura tubular a mayores temperaturas. Se hicieron pruebas impregnando los nanotubos con precursores de tungsteno, zirconio o cerio.

Como se mencionó en la sección 4.3, los precursores fueron incorporados a los nanotubos por medio de la impregnación por mojado incipiente y posteriormente calentados en aire estático durante 4 horas a diversas temperaturas. Una de las primeras caracterizaciones que se hicieron fue la de microanálisis por EDX para establecer la cantidad real de metal incorporada a los nanotubos. En la tabla 3 se resume los resultados obtenidos; éstos indican que en general la impregnación se llevó de manera correcta, permitiendo cargar los metales en cantidades cercanas a lo deseado.

5.2.1. Óxido de Tungsteno

La primera opción que se pensó fue modificar los nanotubos de óxido de titanio con óxido de tungsteno, puesto que en la literatura [89] se reporta que este óxido ayuda a mantener la estabilidad térmica de la anatasa a mayores temperaturas, retrasando su transformación en rutilo, y es por esta característica que se decidió usar este metal. El precursor, metatungstato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$, se utilizó en solución acuosa para impregnar los nanotubos por mojado incipiente, y para posteriormente calcinar a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C). Las cargas de metal fueron 1, 6, 11 y 19% en peso de tungsteno.

5.2.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM): A fin de evaluar el impacto del tungsteno en la estabilidad térmica de los nanotubos de una manera cualitativa, se obtuvieron imágenes TEM de los mismos. En la figura 17 se observan las imágenes de los nanotubos modificados con tungsteno y calentados a 500 °C. La figura 17 A, corresponde a nanotubos modificados con 6% en peso de W, en la que se observa que hay estructuras tubulares alternadas con bultos. Si se incrementa la carga de metal, se conservan mejor las estructuras tubulares (figuras 17B y 17C); aparentemente no existen aglomeraciones de óxido de tungsteno o son muy escasas.

Un comportamiento similar encontramos cuando se calienta el material a 400 °C. En la figura 18 se muestran las imágenes TEM obtenidas de los nanotubos modificados con tungsteno tratados a

esta temperatura en aire estático; en todos los casos aun es posible encontrar las estructuras tubulares, pero en el material con 6% de W (fig.18A) se perciben estructuras con morfología en

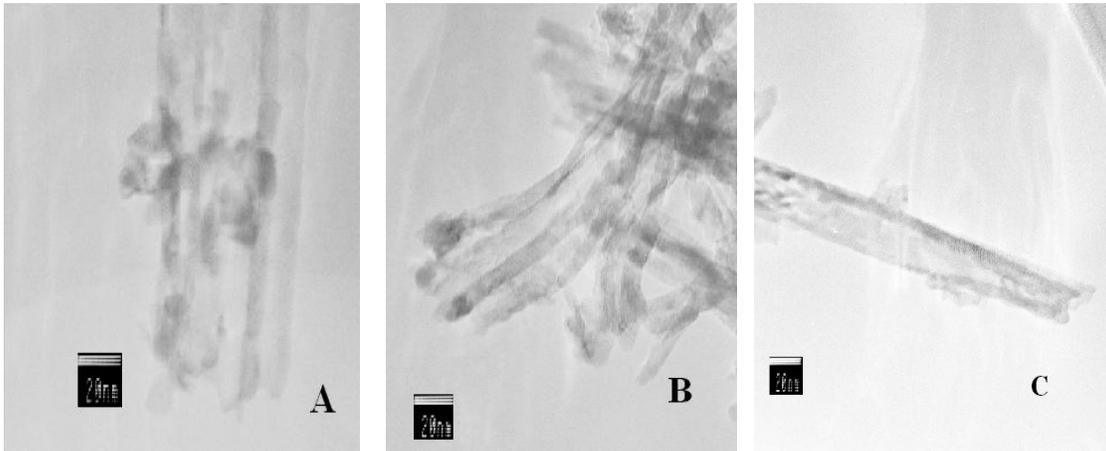


Figura 17. Imágenes TEM de nanotubos de ácido tritánico modificados con A) 6%; B) 11% y C) 19% en peso de W. Todas las muestras se llevaron a 500 °C en aire estático durante 4 horas.

forma de bulto asociadas a los tubos, mientras que a mayores cargas las únicas estructuras que se detectan son tubos. Si consideramos que a 400 °C el efecto térmico sobre la nanoestructura es menor, es comprensible que encontremos estructuras tubulares.

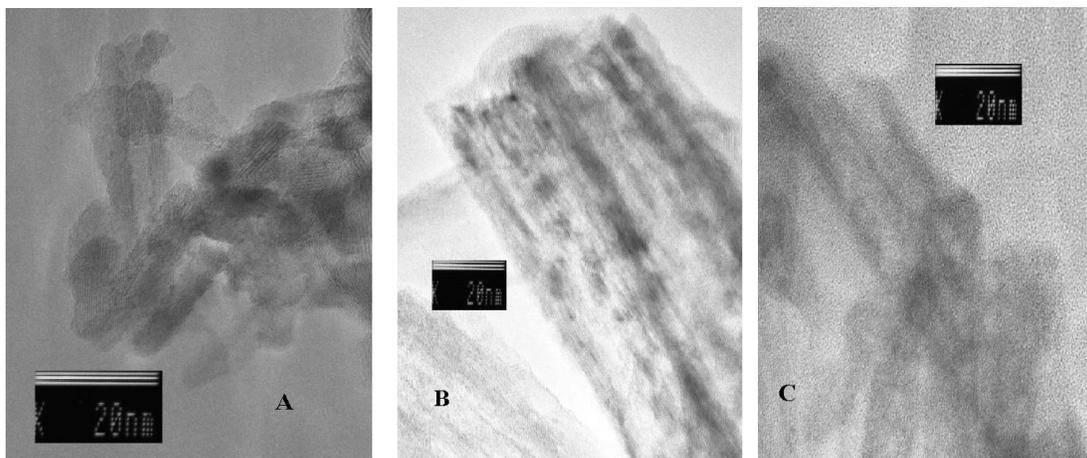


Figura 18. Imágenes TEM de nanotubos de ácido tritánico modificados con diferentes cargas de óxido de tungsteno: A) 6%; B) 11% y C) 19% en peso de W. Todas las muestras fueron llevadas a 400 °C en aire estático durante 4 horas.

Cuando los nanotubos son modificados con tungsteno y calentados a 300 °C en aire estático, se conserva mejor su estructura (figura 19) aun con bajas cargas de WO_3 , debido en parte al efecto estabilizador de este metal y en parte a la baja temperatura de calentamiento; en todas las muestras está la presencia de grumos o granos de hasta 3 nm de diámetro, que podrían ser probablemente óxido de tungsteno aglomerado.

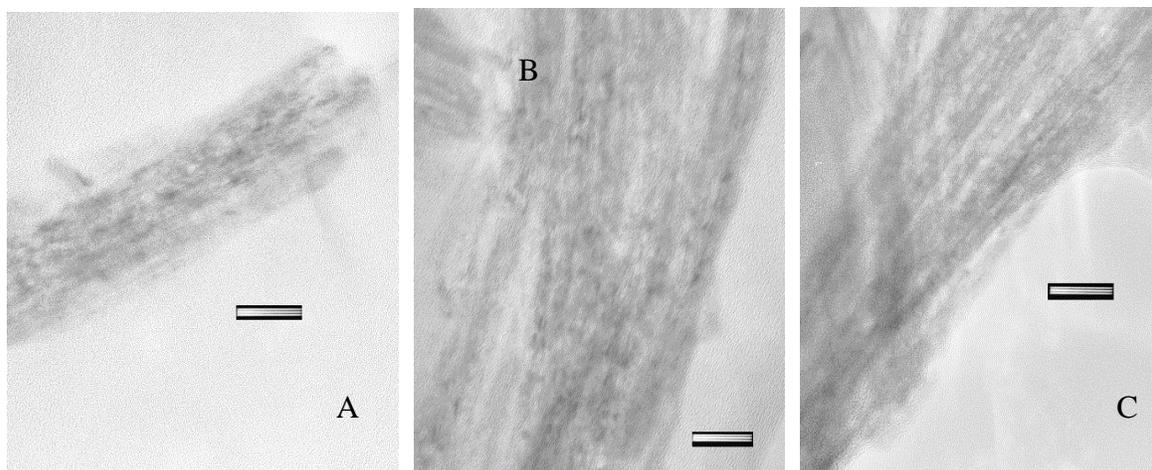


Figura 19. Imágenes TEM de nanotubos de ácido trititanico tratados en aire estático a 300 °C y modificados con WO_3 : A) 6%; B) 11% y C) 19% en peso de W. La barra indica 20 nm.

5.2.1.2. Fisorción de nitrógeno: Se procedió a caracterizar los nanotubos modificados con tungsteno mediante fisorción para evaluar el impacto de este metal en las propiedades texturales de los mismos. En la figura 20A se observan las isotermas de tres soportes calentados a 300 °C a fin de lograr mayor claridad en la gráfica: la isoterma de 0% de W sin tratar y 0% de W calentados son prácticamente iguales, por lo que sólo se puso ésta última; las isotermas de 6% y 11% son muy parecidas por lo que se optó por poner la de éste último. Como se puede observar, disminuye el volumen adsorbido aunque se conserva la forma de la isoterma y al incrementar la carga de tungsteno a 19% disminuye aún más el volumen adsorbido, tal como se ve en la isoterma correspondiente.

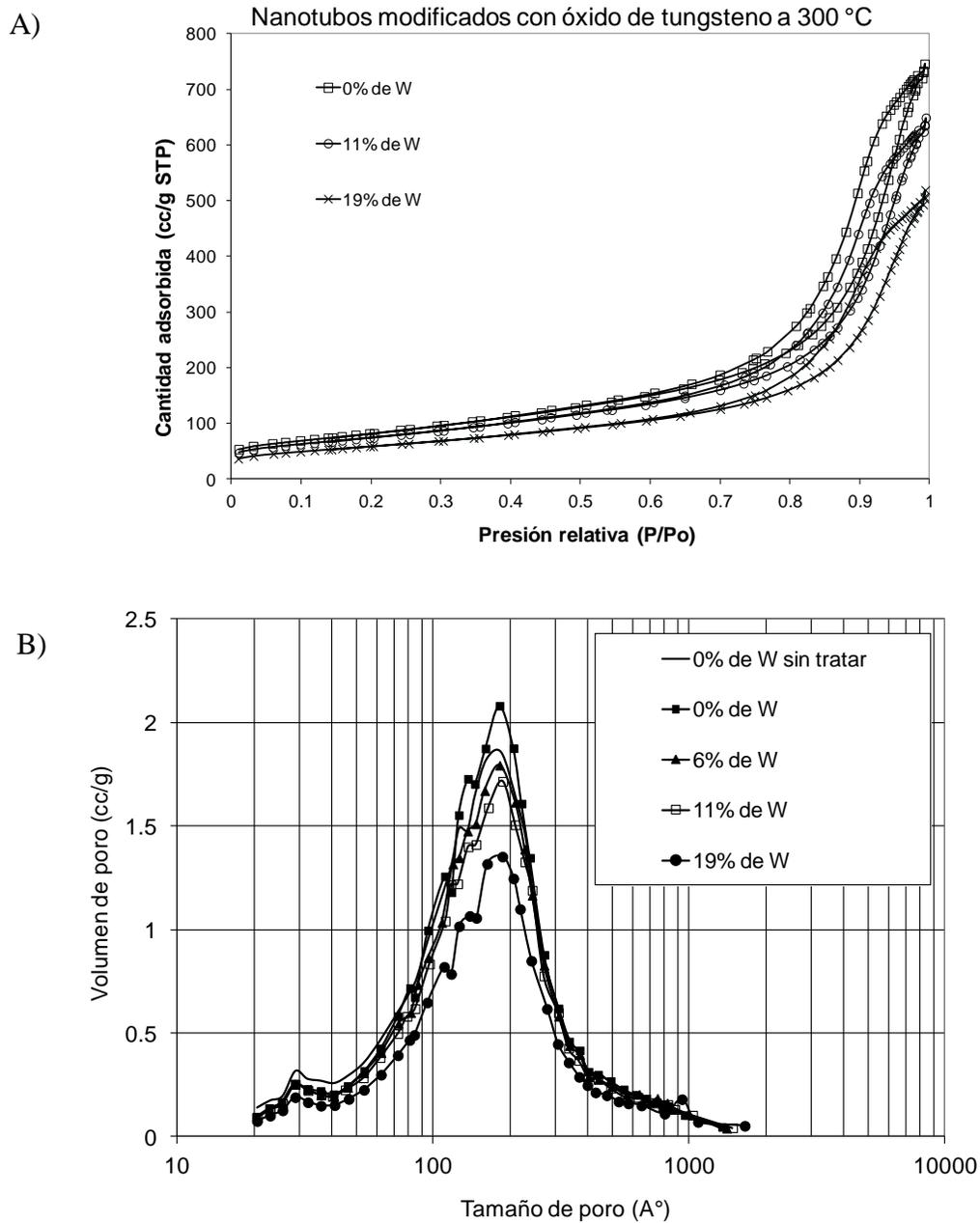


Figura 20. A) *Isotermas de adsorción de nanotubos modificados con óxido de tungsteno y tratados a 300 °C. Sólo se incluyeron tres isotermas a fin de dar mayor claridad. La isoterma del soporte con 6% de W es casi igual a la de 11%, y la isoterma del soporte con 0% de W sin calcinar es casi igual a la de 0% de W;* B) *distribución de tamaño de poro de los mismos nanotubos obtenida de la rama de desorción y calculada por el método de BJH.*

Las isothermas conservan la forma del tipo IV según la clasificación de Brunauer [88] atribuida a sólidos mesoporosos, pero con un menor volumen adsorbido, lo que nos puede indicar que pese al tratamiento térmico todavía existen nanotubos que conservan su forma. Por otro lado, al observar la distribución de tamaño de poro (figura 20B) se observa que la moda de las curvas permanece en el mismo valor de diámetro de poro (aprox. 19 nm) pero su volumen de poro disminuye con la carga de tungsteno; en la tabla 4 se observa que el volumen de poro disminuye mientras que el diámetro de poro promedio permanece prácticamente sin cambios conforme se incrementa la carga de tungsteno, confirmando la tendencia que se observa en la figura 20B. Hay que considerar que a esta temperatura de tratamiento no hay grandes cambios en la geometría de los nanotubos ni en las propiedades texturales, pero lo que se puede inferir es que cuando los nanotubos modificados son calentados a 300 °C, el tungsteno ayuda a mantener la geometría nanotubular del material, pero cuando hay grandes cargas del metal, éste ocupa mucho volumen lo que afecta al final el volumen de poro.

Tabla 4. Propiedades texturales de los nanotubos modificados con tungsteno y tratados a 300 °C en aire estático durante 4 horas.

% peso de W	Área específica BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Diámetro de poro promedio (Å) ^b
0 (sin calentar)	318.5	1.1430	109.7
0	296.7	1.1606	118.0
6	277.0	1.0618	117.4
11	268.0	1.0109	117.0
19	212.5	0.8085	118.8

^aBJH volumen acumulado de desorción de poros entre 17.000 Å y 3000.000 Å.

^bBJH diámetro de poro promedio de desorción (4V/A)

Si se observa las isothermas de los nanotubos modificados cuando han sido llevados a 400 °C en aire estático por cuatro horas (figura 21A), se advertirá que la diferencia de volumen adsorbido es menor entre las muestras en contraste con los soportes calentados a 300 °C, en donde los volúmenes adsorbidos entre una y otra isoterma presentan grandes diferencias.

Se sigue conservando la forma de la isoterma y tienen volumen muy parecido entre sí, lo que indica que el tungsteno a esta temperatura de tratamiento logra mantener la geometría a pesar de la mayor temperatura; en la figura 21B se observa que la distribución de tamaño de poro tiene su máximo en aproximadamente 19 nm, como en el caso anterior, sin variar mucho a pesar de las diferencia de carga de tungsteno, lo que en apariencia nos indica que el tungsteno mantiene sin cambios el diámetro de los nanotubos.

Sin embargo, al revisar la tabla 5 se puede advertir que el diámetro de poro promedio tiene cambios importantes; hay que recordar que los nanotubos tiende a incrementar el diámetro de poro por efecto del tratamiento térmico, por lo que aumenta al calcinar a 400 °C de 11 nm (o 109.7 Å) a 18.6 nm cuando no se ha modificado con tungsteno, pero conforme se incrementa la carga de este metal, el diámetro promedio disminuye (hasta 12.4 nm con 19% de W) sin llegar al tamaño del nanotubo sin calentar. Esto indica que el tungsteno tiene un efecto de contrarrestar el incremento de diámetro de poro, y eso a su vez tiene un efecto positivo en el área específica, pues como se ve en la tabla 5, va incrementando conforme se incrementa la carga de W (hasta 212.7 m²/g).

El volumen de poro puede disminuir probablemente por lo menos por dos causas diferentes: la destrucción parcial de los nanotubos, que conlleva también la disminución del área específica, y por la saturación de los nanotubos con óxido de tungsteno; por lo que vemos en la tabla 5, parece ser que la disminución de volumen de poro en esta serie sería por esta última causa.

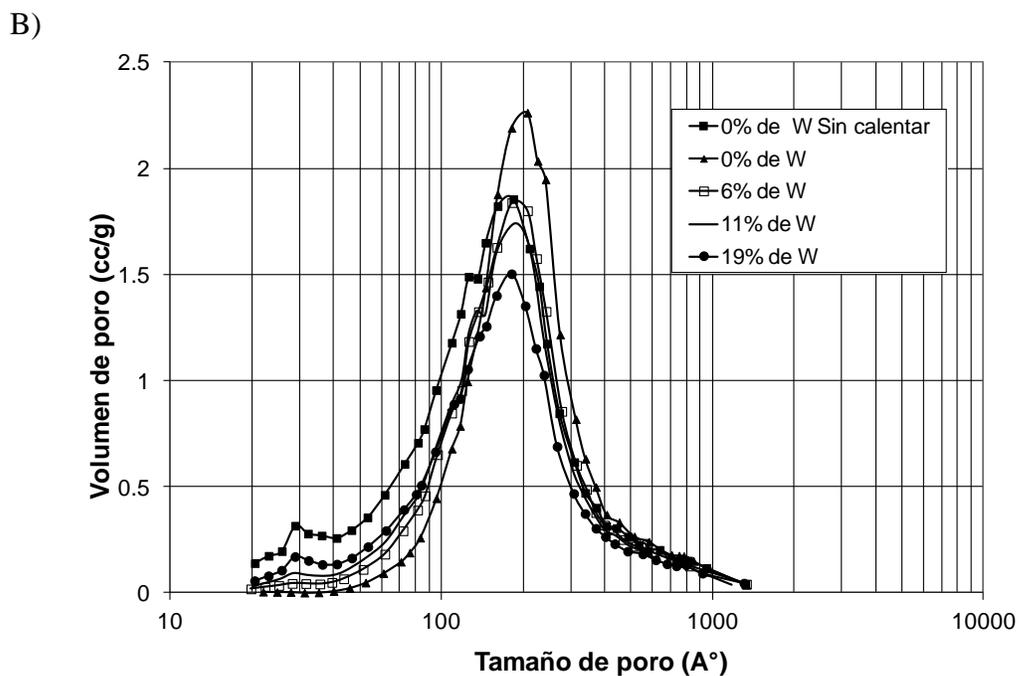
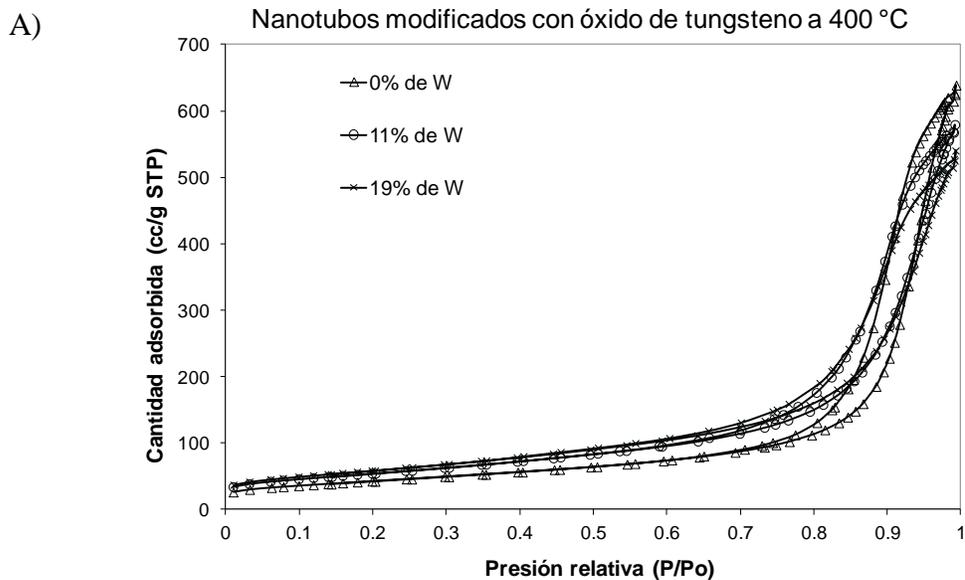


Figura 21. A) Isotermas de adsorción de nanotubos modificados con óxido de tungsteno y calcinados a 400 °C. Sólo se incluyeron tres isotermas a fin de dar mayor claridad. La isoterma del soporte con 6% de W es casi igual a la de 11%, y la isoterma del soporte con 0% de W sin calentar es casi igual a la de 0% de W; B) distribución de tamaño de poro de los mismos nanotubos, aquí sí se incluyeron a todos los tratados a 400 °C.

Cuando los soportes se calientan a 500 °C, las isothermas tienen aún menores volúmenes de adsorción (figura 22A) que en los casos anteriores; esta situación nos habla de un gran deterioro de los nanotubos debido al tratamiento térmico, pero además se observa un ligero incremento en el volumen de adsorción cuando los nanotubos son modificados con tungsteno, lo que implica que parcialmente se pudo conservar la estructura de los nanotubos por la presencia de este metal.

Tabla 5. Propiedades texturales de los nanotubos modificados con tungsteno y calcinados a 400 °C en aire estático durante 4 horas.

% de W	Área específica BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Diámetro de poro promedio (Å) ^b
0 (sin calentar)	318.5	1.1430	109.7
0	154.9	0.9893	186.3
6	177.3	0.9155	155.7
11	197.8	0.8999	140.4
19	212.7	0.8406	123.8

^aBJH volumen acumulado de desorción de poros entre 17.000 Å y 3000.000 Å.

^bBJH diámetro de poro promedio de desorción (4V/A)

En la figura 22B se observa que el máximo de diámetro de poro disminuye junto con el volumen de poro al incrementarse la carga de tungsteno, ya que a 500 °C los pocos nanotubos que quedan poseen diámetros mayores, pero esta situación se revierte con el óxido de tungsteno, pues al fijarse al nanotubo ayuda a que no se incremente el diámetro, pero también como se ve en los casos anteriores, el volumen disminuye por la presencia de este metal.

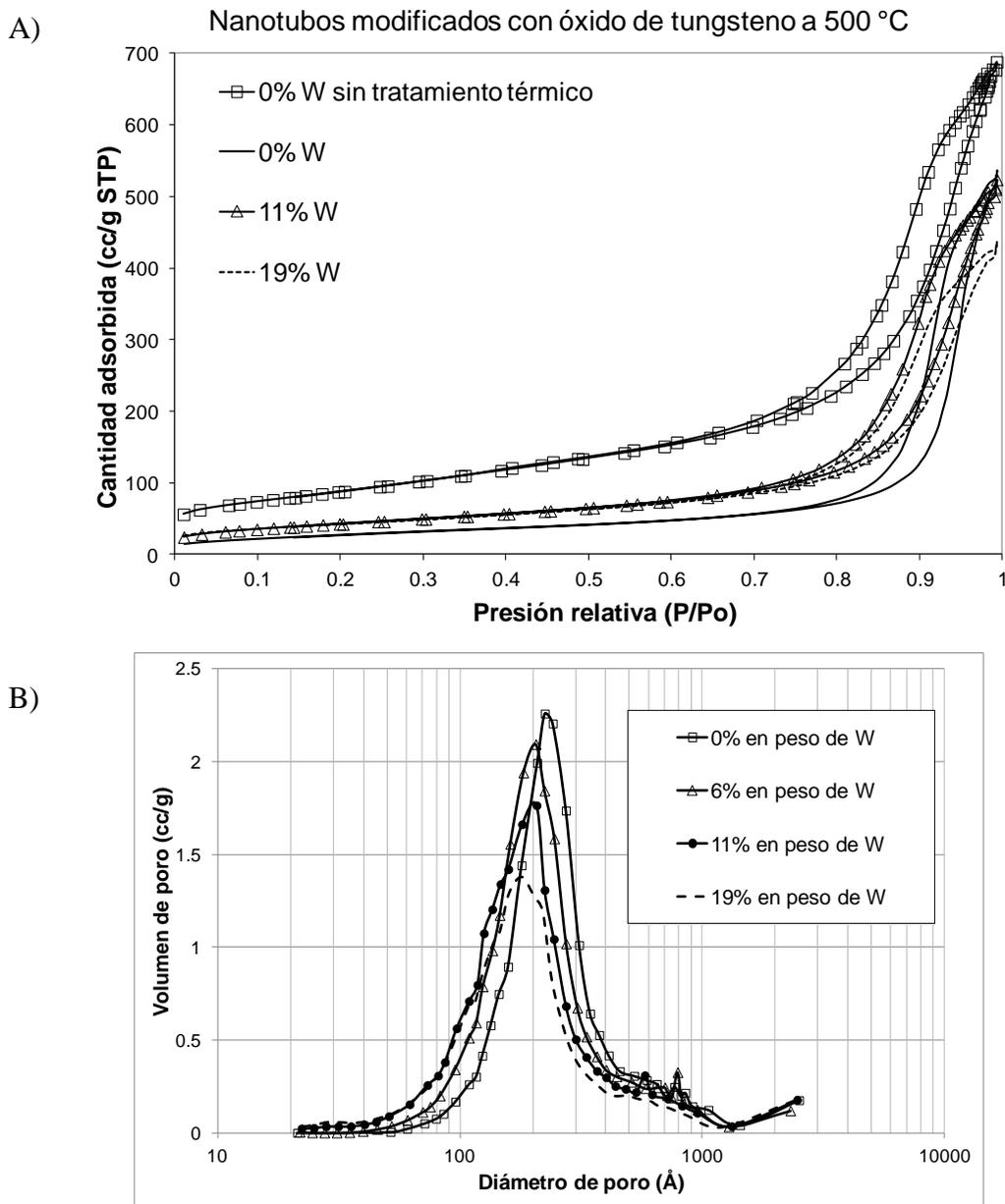


Figura 22. A) Isotermas de adsorción de nanotubos modificados con óxido de tungsteno a 500 °C. Sólo se incluyeron cuatro isotermas a fin de dar mayor claridad. La isoterma del soporte con 6% de W es parecida a la de 11%; B) distribución de tamaño de poro de los mismos nanotubos, en donde se omitió la curva perteneciente a los nanotubos sin tratar.

En la tabla 6 se muestran los valores de diámetro promedio, en donde disminuyen al incrementar la carga de tungsteno sin llegar al valor de los nanotubos sin calentar; así como en el caso anterior (soportes calcinados a 400 °C) el volumen de poro va disminuyendo con el incremento de tungsteno en el nanotubo, siendo en el soporte con 19% en donde da una disminución brusca,

y esto se ve reflejado en las áreas específicas, pues presentan una tendencia a aumentar al aumentar el tungsteno, pero cuando éste está al 19%, el área tiene una pequeña disminución.

Tabla 6. Propiedades texturales de los nanotubos modificados con tungsteno a 500 °C en aire estático durante 4 horas.

% de W	Área específica BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Diámetro de poro promedio (Å) ^b
0 (sin calentar)	316	1.0736	110.3
0	104	0.8292	225.5
6	132	0.8475	190.0
11	157	0.8111	158.5
19	151	0.6803	144.8

^aBJH volumen acumulado de desorción de poros entre 17.000 Å y 3000.000 Å.

^bBJH diámetro de poro promedio de desorción (4V/A)

En la figura 23 se muestra el resumen de las áreas específicas de los nanotubos modificados con óxido de tungsteno expresadas en porcentaje con respecto a los nanotubos con 0% de W y sin calentar; aquí se ve claramente que a 300 °C es poca la disminución de área, y que en lugar de subir disminuye al incrementar la presencia de tungsteno; cuando el material se lleva a 400 °C hay una tendencia a incrementar el área al incrementar la carga de W, y que cuando se trata a 500 °C, el área sube pero se estabiliza en alrededor de 50% aun cuando se incremente la carga de WO₃. En resumen, el tungsteno tiene un efecto benéfico en el área específica cuando se trata térmicamente a 400 °C, pues a 300 °C tiende a disminuir y a 500 °C mejora pero sólo hasta el 50% del área.

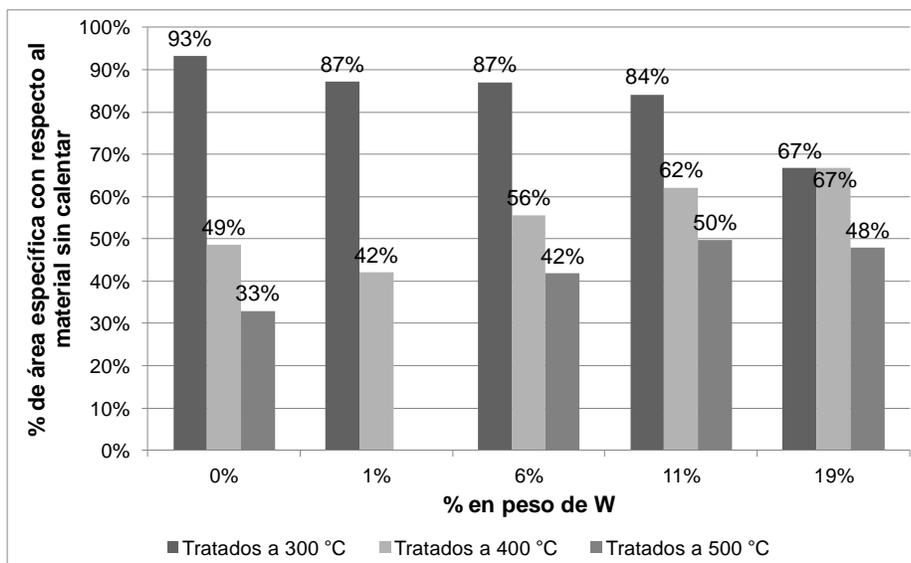


Figura 23. Gráfico que resume los resultados de área específica de los nanotubos modificados con tungsteno a diferentes temperaturas.

En la figura 24 se presenta el resumen de volúmenes de poro de los nanotubos modificados con tungsteno; se observa que cuando el material se calienta a 300 °C el volumen de poro no disminuye tanto y tiende más bien a disminuir al aumentar la cantidad de WO_3 , debido a un efecto de dilución y posiblemente a un efecto de bloqueo de poros, especialmente a altas cargas de este óxido.

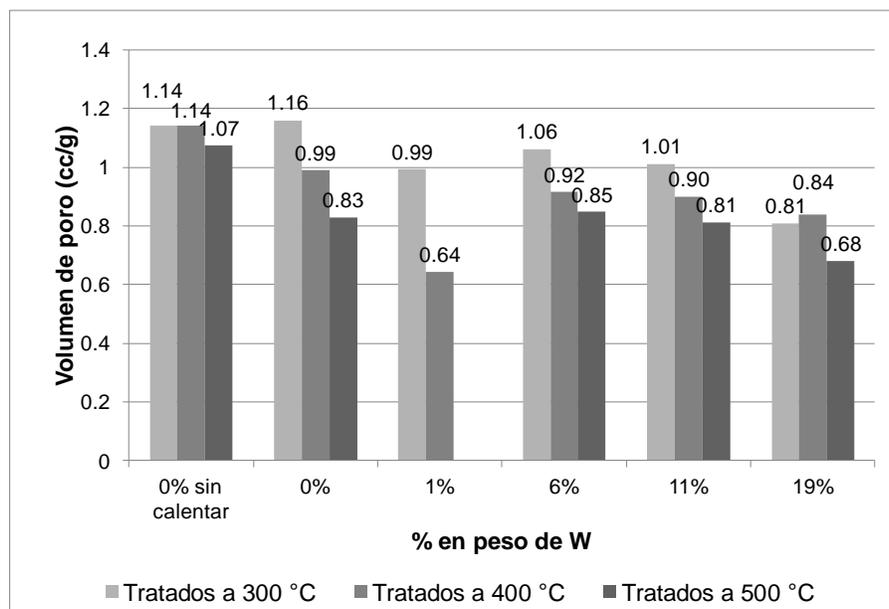


Figura 24. Gráfico que resume los resultados de volumen de poro de los nanotubos modificados con tungsteno y calcinados a diferentes temperaturas.

A 400 °C, el material se mantiene con un volumen de poro prácticamente sin cambios, a excepción del soporte con 1% de W, en donde es menor esta propiedad; algo similar se observa para el material calentado a 500 °C, con la diferencia de que es con el soporte con 19% de W el que presenta la disminución más significativa. En conclusión el tungsteno afecta más el volumen de poro cuando la temperatura de tratamiento es de 300 °C que a mayores temperaturas, debido a efectos de dilución y bloqueo de poros.

En la figura 25 se muestran los diámetros promedio de poro de los nanotubos modificados con tungsteno, en donde se observa que cuando son calentados a 300 °C el diámetro se mantiene prácticamente sin cambios, mientras que a 400 °C se incrementa fuertemente con 0% de W y que a partir de aquí comienza a disminuir hasta casi llegar a los niveles del material sin calentar, y cuando se lleva a 500 °C se observa la misma tendencia pero en este caso con valores mayores (de 225 a 145 Å). De aquí se concluye que el tungsteno amortigua el efecto de apertura del poro de nanotubo especialmente a 400- 500 °C.

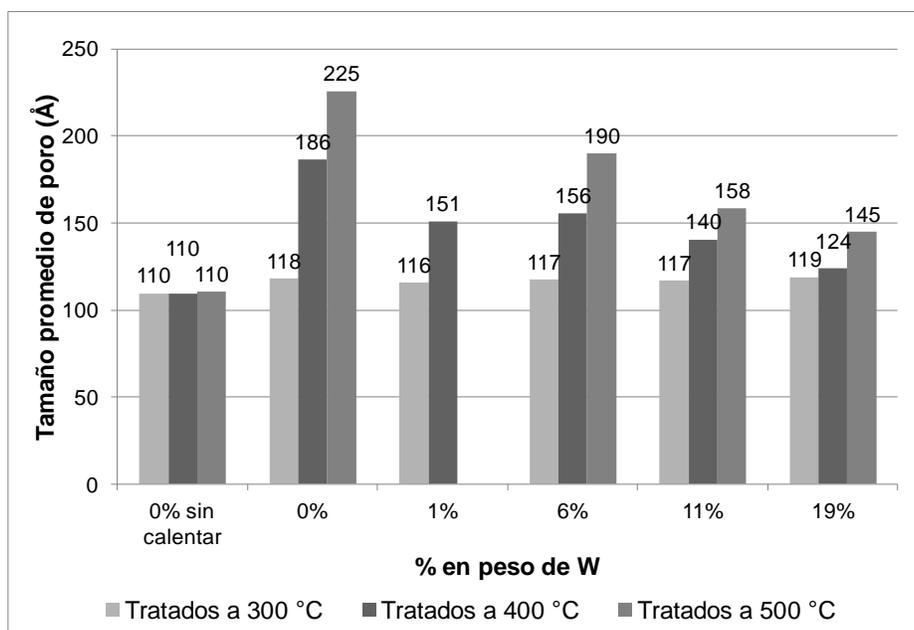


Figura 25. Gráfico que resume los resultados de tamaño promedio de poro de los nanotubos modificados con tungsteno y calcinados a diferentes temperaturas.

5.2.1.3. Difracción de rayos X (XRD): Para poder detectar los cambios en la estructura cristalina de los nanotubos tanto por la presencia del tungsteno como por los tratamientos térmicos, se llevaron a cabo la medición de los difractogramas de rayos X de las muestras. En la figura 26 se observa el difractograma de Rayos X de los nanotubos modificados con óxido de tungsteno y posteriormente calentados a 500 °C, en la que se puede observar que los nanotubos tratados aparecen las señales características de la anatasa ($2\theta = 25.4^\circ, 37.9^\circ, 48.1^\circ, 54.1^\circ, 55.3^\circ, 62.9^\circ, 70.4^\circ, 75.0^\circ, 82.7^\circ$) [56], presentando una disminución continua de su intensidad al incrementarse la carga de óxido de tungsteno; otra característica importante es que no son visibles los picos correspondientes a WO_3 que aparecen en $2\theta = 23.1^\circ, 23.8^\circ$ y 24.4° [90, 91]. La presencia de la reflexión de 25.3° de la anatasa, el cual es el más intensa de esta forma de titania, dificulta la identificación de las reflexiones correspondientes al WO_3 ; sin embargo, en el difractograma de 19% de W se observa un hombro en $2\theta = 23.1^\circ$, que es una de las señales correspondientes al WO_3 .

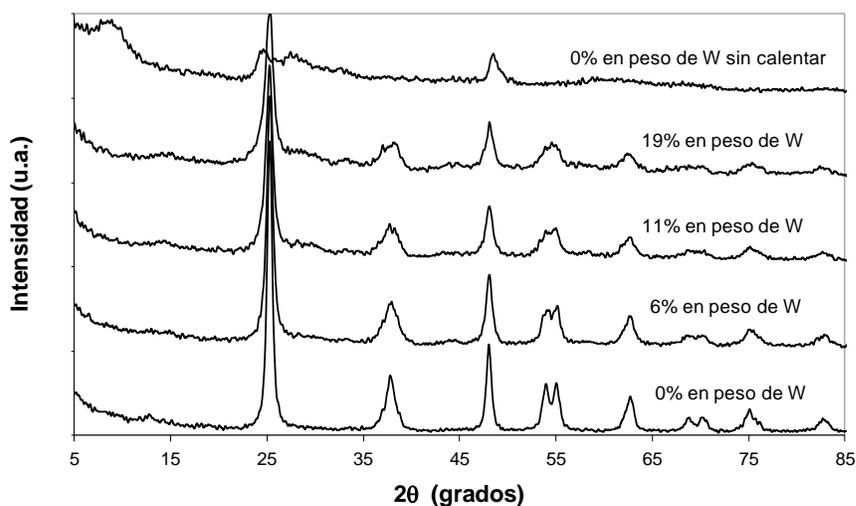


Figura 26. Difractograma de rayos X de nanotubos modificados con tungsteno a 500 °C en aire estático durante 4 horas.

El difractograma de los nanotubos calentados a 500 °C implica que el tungsteno no está aglomerado sino más bien tiene una buena dispersión sobre la superficie de los nanotubos; el doblete en 23.1° se debe más a la gran cantidad presente de WO_3 en esa muestra que a la aglomeración. Si el óxido de tungsteno está disperso en el soporte se debe probablemente a dos circunstancias: primero, a que la superficie del nanotubo tiene una elevada cantidad de grupos OH superficiales a los cuales se puede unir el precursor del tungsteno, y segundo, cuando se preparó la solución de metatungstato de amonio, se ajustó a $pH = 9$ para asegurar la presencia de

la especie WO_4^{2-} de acuerdo al diagrama de predominancia de las especies de tungsteno en solución que se muestra en la figura 27 [92].

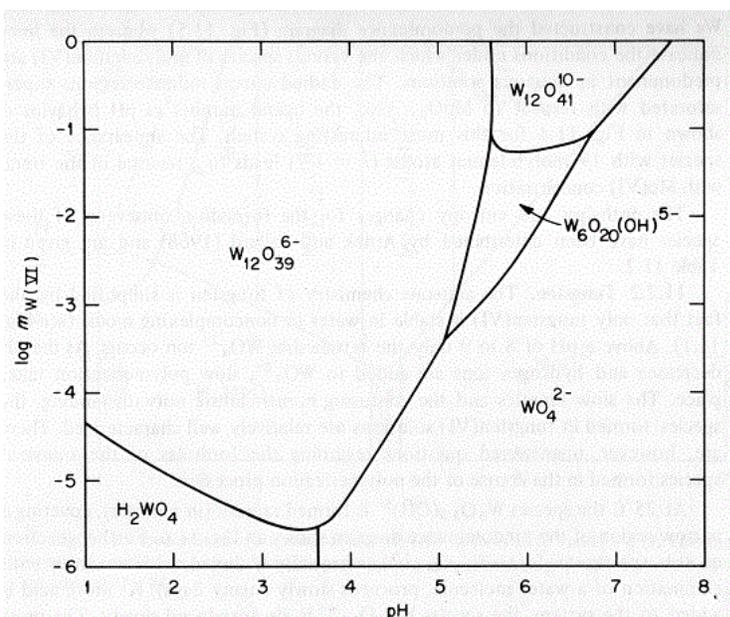


Figura 27. Diagrama de predominancia para las especies de W(VI)-OH a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e $I=3\text{ M}$. Las líneas representan las condiciones bajo las cuales las especies predominantes en regiones adyacentes contienen cantidades iguales de W(VI) . Tomado de la ref [92].

Al observar la figura 28, correspondiente a los difractogramas de los nanotubos modificados con WO_3 y posteriormente calentados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en aire estático por 4 horas, se puede advertir que si bien están presentes la señales correspondientes a la anatasa, éstas son de menor intensidad relativa con respecto a los nanotubos sin tratar que en el caso del material tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, y además el doblete de $2\theta = 23.1^\circ$ es más notorio en el difractograma de 19% de W; mientras que en los de 6 y 11% no aparece, por lo que parece confirmar que el tungsteno se encuentra bien disperso en el soporte.

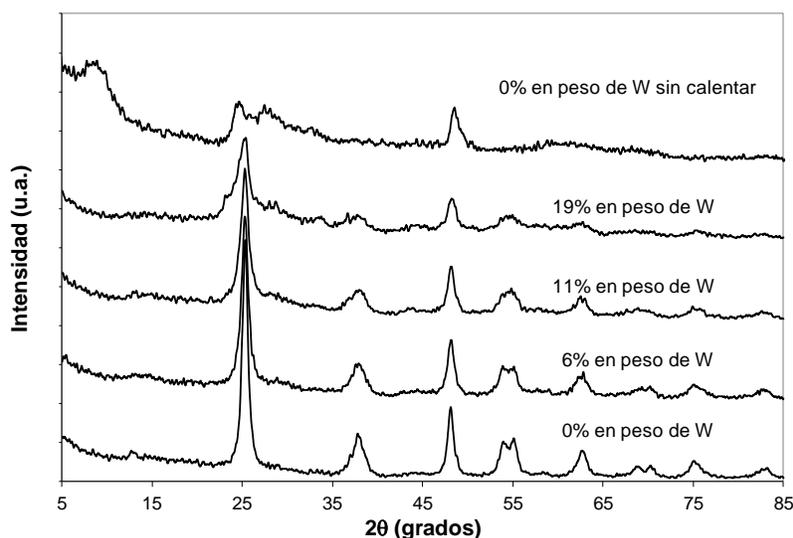


Figura 28. Difractograma de rayos X de nanotubos modificados con tungsteno a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en aire estático durante 4 horas.

Las muestras llevadas a 300 °C presentan señales más parecidas a las del ácido tritánico que a las de la anatasa (figura 29), especialmente la reflexión en $2\theta = 24.2^\circ$ la cual va sustituyendo a la de 25.3° de la anatasa conforme se incrementa la carga de tungsteno; a este hecho hay que agregar que 300 °C es una temperatura relativamente baja y si hay aparición de anatasa, es más bien de manera marginal. El doblete de 23.1° del WO_3 es bastante notorio, pero sólo en la muestra con 19% de W, lo que indica, por lo menos en las otras dos muestras con W, que hay una buena dispersión de este óxido metálico a estas condiciones de preparación.

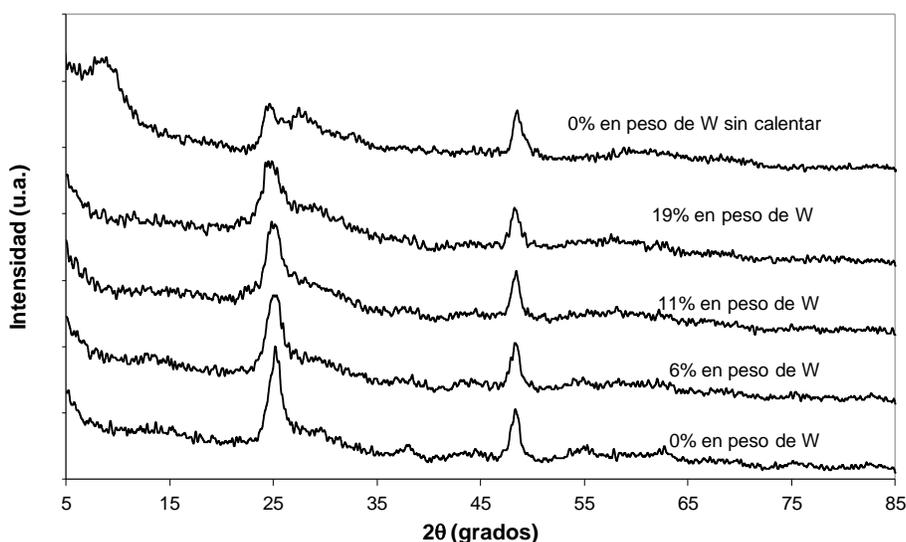


Figura 29. Difractograma de rayos X de nanotubos modificados con tungsteno a 300 °C en aire estático durante 4 horas.

5.2.1.4. Espectroscopía Raman. Para complementar la caracterización de los nanotubos modificados con tungsteno calentados a diferentes temperaturas, se llevó a cabo la determinación de los espectros Raman; mientras que en XRD hay pocas señales correspondientes a WO_3 , en Raman hay al menos 6; con esta herramienta de análisis se intentó detectar la presencia de tungsteno aglomerado en los diferentes soportes preparados. Primeramente se determinó el espectro de los nanotubos modificados a 300 °C; en la figura 30 se muestran los espectros Raman de este material. Por la literatura se sabe que el WO_3 presenta picos en 127, 195, 256, 313, 424, 699, 801 y 951 cm^{-1} [93], los cuales se marcan en los espectros Raman de los nanotubos a 300°C (figura 30); como se mencionó anteriormente, la anatasa y el ácido tritánico presentan picos característicos en 300 °C, que en general sí se diferencian de los de WO_3 , con

excepción de dos: el ácido tritánico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) tiene un pico en 121 cm^{-1} y uno pequeño en 195 cm^{-1} y el WO_3 en 127 cm^{-1} , mientras que para el WO_3 se reporta un pico precisamente en 195 cm^{-1} , así que la interpretación no es fácil. Se puede ver en la figura 30 que en 123 cm^{-1} se da un hombro, el cual puede ser de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ o de WO_3 ; cuando los nanotubos tienen 0% de W, el pico corresponde al ácido tritánico, pero cuando se tiene 19% de W, el hombro puede asignarse a WO_3 , pues cuando los nanotubos son calentados a $300\text{ }^\circ\text{C}$, la presencia de TiO_2 en forma de anatasa no es tan grande, y por el efecto estabilizador del tungsteno se puede ver que prácticamente no hay picos correspondientes a la anatasa: en efecto, al incrementar la carga de tungsteno, disminuyen las señales de la anatasa y aumentan las de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, aunque se detectan pequeños picos de WO_3 : en 127 , 195 , 256 , 424 , 801 y 951 cm^{-1} . Incluso el pico de 195 cm^{-1} que inicialmente se puede asignar a ácido tritánico (0% de W) en 19% de W puede ser asignado a WO_3 , ya que el pico más intenso de anatasa, el de 145 cm^{-1} casi ha desaparecido.

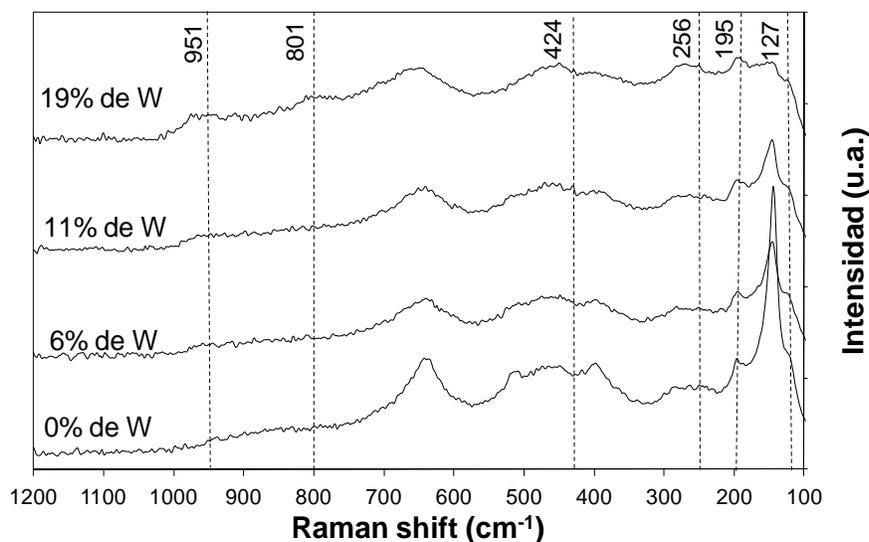


Figura 30. Espectros Raman de nanotubos de ácido tritánico modificados con diferentes cargas de óxido de tungsteno (% en peso de tungsteno metálico) los cuales fueron tratados en aire estático a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Las líneas verticales indican los picos característicos de WO_3 .

Cuando el material se lleva a $400\text{ }^\circ\text{C}$, como se había comentado anteriormente, las señales de anatasa se intensifican (figura 31, 0% de W), pero al incrementar la carga de tungsteno, los picos disminuyen su intensidad, y aunque están presentes en todas las muestras, en 19% de W están

muy disminuidas y pueden compararse con los picos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y de WO_3 ; de éste se pueden ver señales en 127, 256, 801 y 951 cm^{-1} (las de 195 y 424 cm^{-1} son menos visibles). A pesar del cambio tan drástico que implica el tratar los nanotubos a 400 °C, el WO_3 ayuda a retardar el cambio de estructura a anatasa.

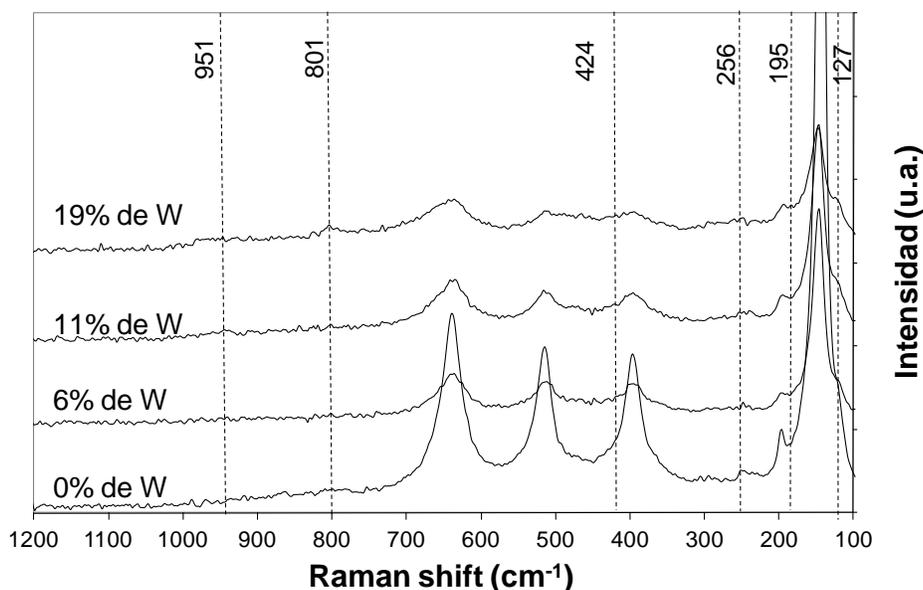


Figura 31. Espectros Raman de nanotubos de ácido trititanico modificados con diferentes cargas de óxido de tungsteno (% en peso de tungsteno metálico) los cuales fueron tratados en aire estático a 400 °C por 4 horas. Las líneas verticales indican los picos característicos de WO_3 .

Los nanotubos modificados a 500 °C presentan los espectros Raman que se muestran en la figura 32; en este caso, es una temperatura tan alta que pese a la presencia de altas cantidades de tungsteno, los picos más prominentes son los de la anatasa; apenas si se aprecian los picos de WO_3 : 256, 801 y 951 cm^{-1} , además de los dudosos en 127 y 195 cm^{-1} .

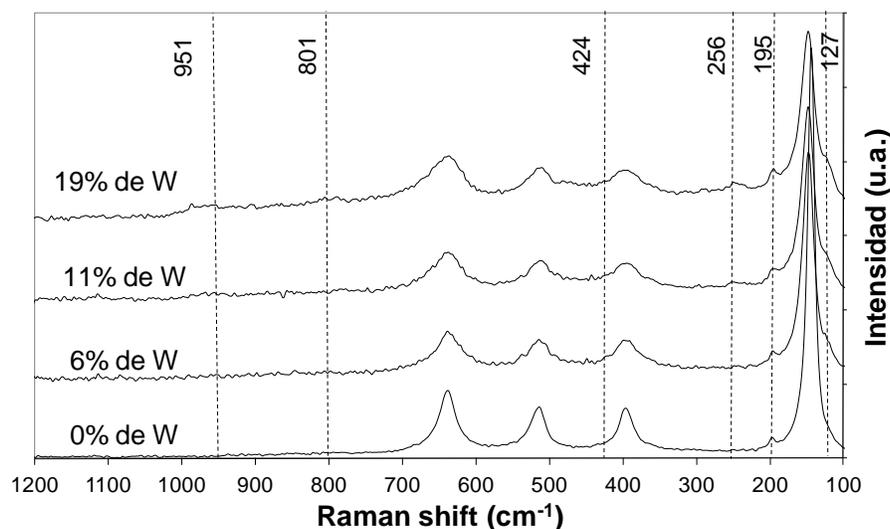


Figura 32. Espectros Raman de nanotubos de ácido tritánico modificados con diferentes cargas de óxido de tungsteno (% en peso de tungsteno) los cuales fueron tratados en aire estático a 500 °C por 4 horas. Las líneas verticales indican los picos característicos de WO_3 .

En resumen:

- Al calentar a 300 °C los nanotubos modificados con tungsteno no presentan un importante grado de deterioro debido principalmente a que esta temperatura el material no sufre un importante cambio en su morfología, aunque sí hay una disminución ligera en el área específica al aumentar la carga de W.
- El óxido de tungsteno ayuda a estabilizar el área específica de los nanotubos cuando son calentados a 400 y 500 °C, ayudando a incrementarla al incrementar la carga de este metal.
- El tungsteno ayuda a estabilizar el diámetro promedio de poro tras el tratamiento térmico al haber una menor disminución de diámetro, siendo a mayor temperatura cuando se observa una mayor disminución; al mismo tiempo una mayor carga de tungsteno provocará menores cambios en el diámetro de poro.
- El volumen de poro de los nanotubos tiende a disminuir al aumentar la carga de tungsteno y se observa en las tres temperaturas de tratamiento térmico; este fenómeno tiene probablemente dos causas: el control del diámetro de poro y un efecto de dilución por parte del tungsteno.

- El óxido de tungsteno se logra dispersar bien en los nanotubos, como lo confirman los resultados de XRD así como los de Raman.
- El óxido de tungsteno disminuye la formación de anatasa resultado del tratamiento térmico a altas temperaturas, favoreciendo en 300 °C la presencia de ácido tritánico.

5.2.2. Óxido de Zirconio

Otra opción para modificar a los nanotubos es la del óxido de zirconio (ZrO_2): este metal posee un punto isoeléctrico que va de 4 a 11 [94]; para este óxido se seleccionó una sola temperatura de calentamiento, 400 °C, ya que a esa temperatura el precursor, que es nitrato de zirconilo ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 3/2H_2O$) se transforma completamente a ZrO_2 , según podemos observar de su gráfica de análisis termogravimétrico (TGA) (figura 33); se observa que a partir de 400 °C no hay un descenso significativo del % de peso, por lo que podemos inferir que a partir de esta temperatura el precursor se transformó por completo en ZrO_2 . Por otro lado, por lo resultados obtenidos con el tungsteno, se observó que 400 °C es una temperatura adecuada para la preparación de nanotubos modificados con este metal, además como se verá posteriormente, tiene una influencia en la actividad de los catalizadores Au-nanotubos modificados.

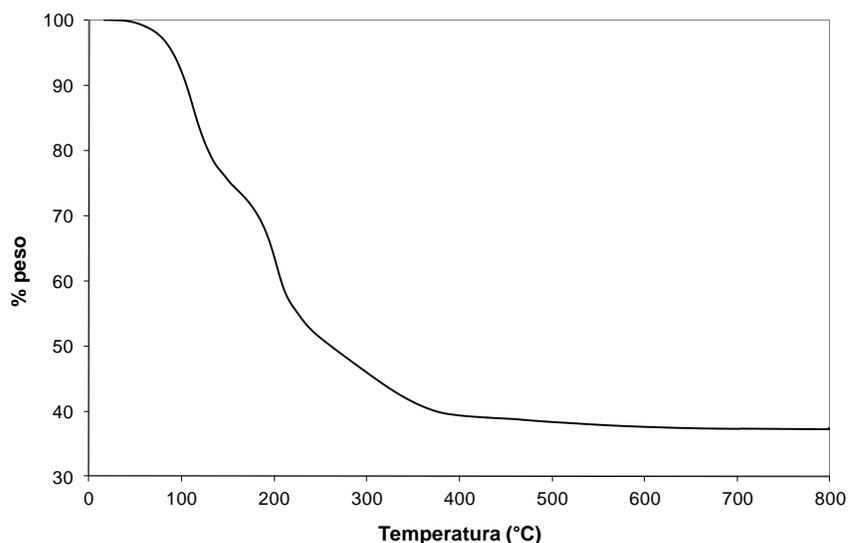


Figura 33. Gráfica de análisis termogravimétrico (TGA) del precursor de óxido de zirconio, que es nitrato de zirconilo ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$).

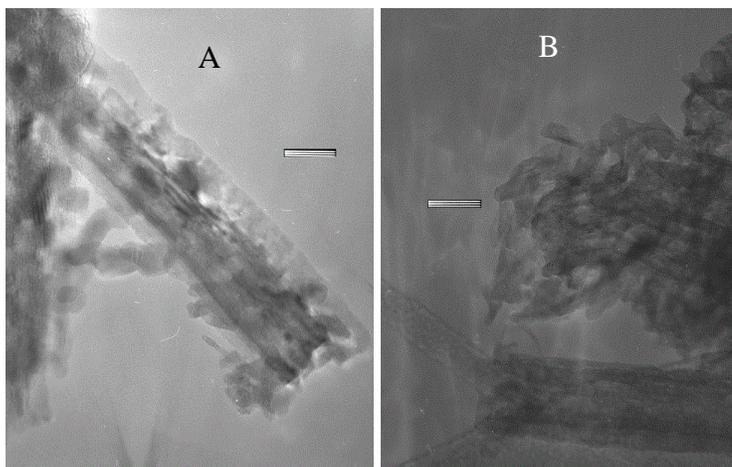


Figura 34. Imágenes TEM de nanotubos modificados con diferentes cargas de zirconio; A) 1% y B) 19%. Temperatura de tratamiento térmico en aire estático: 400 ° C.

En la figura 34 se muestran las imágenes TEM de los nanotubos modificados con diferentes cargas de Zr; se observa que existen estructuras con morfología nanotubular muy deteriorada, resultado del calentamiento a 400 °C; además se aprecian unas “nanobarras” y estructuras que parecen fragmentos de nanotubos, no importando la cantidad de zirconio presente. Esto significa que el óxido de zirconio no ayuda a mejorar la estabilidad estructural de los nanotubos ya que aun con grandes cargas del metal se observa material resultado del colapso los tubos junto con nanobarras de lo que muy probablemente sea anatasa, por lo que se puede suponer al ver los difractogramas de rayos X (figura 36). El grado de deterioro de los nanotubos no es mayor al del material con 0% de Zr.

En las propiedades texturales lo que se observa al modificar los nanotubos con óxido de zirconio (tabla 7) es el efecto que tiene en el área específica: el calentamiento de los nanotubos en aire estático durante 4 horas a 400 °C produce una disminución del área específica de casi el 60%. La presencia de óxido de zirconio atenúa este efecto, si bien un 1% en peso de Zr no tiene un impacto notorio, ya con 6% de Zr la tendencia es de incrementar el área, y con 11% de Zr se logra tener un 75% del área original, aunque con grandes cargas de Zr (19%) empieza a disminuir: esto se puede apreciar igualmente con el volumen de poro, que en un principio disminuye, sube y vuelve a disminuir al aumentar la carga de zirconio. En cambio, el diámetro promedio de poro tiene la tendencia de disminuir al incrementar la cantidad de Zr, llegando a tener casi el mismo valor cuando tiene 19% de Zr, que el caso de los nanotubos sin tratar y sin Zr (13.1 nm vs 12.8 nm).

Si bien las imágenes TEM indican la presencia de material deteriorado, las isotermas de adsorción (figura 35A) conservan la forma característica propia de los nanotubos (isoterma tipo IV) con una capacidad de adsorción ligeramente disminuida, lo que confirma la conservación de estas estructuras. La distribución de tamaño de partícula (fig. 35B) muestra un máximo en 19 nm de diámetro aunque el promedio esté en 13 nm (tabla 7) y una disminución en el volumen de poro al aumentar la carga, debido en parte a un efecto de dilución que causa la gran cantidad de zirconio presente en estas muestras (11 y 19% en peso).

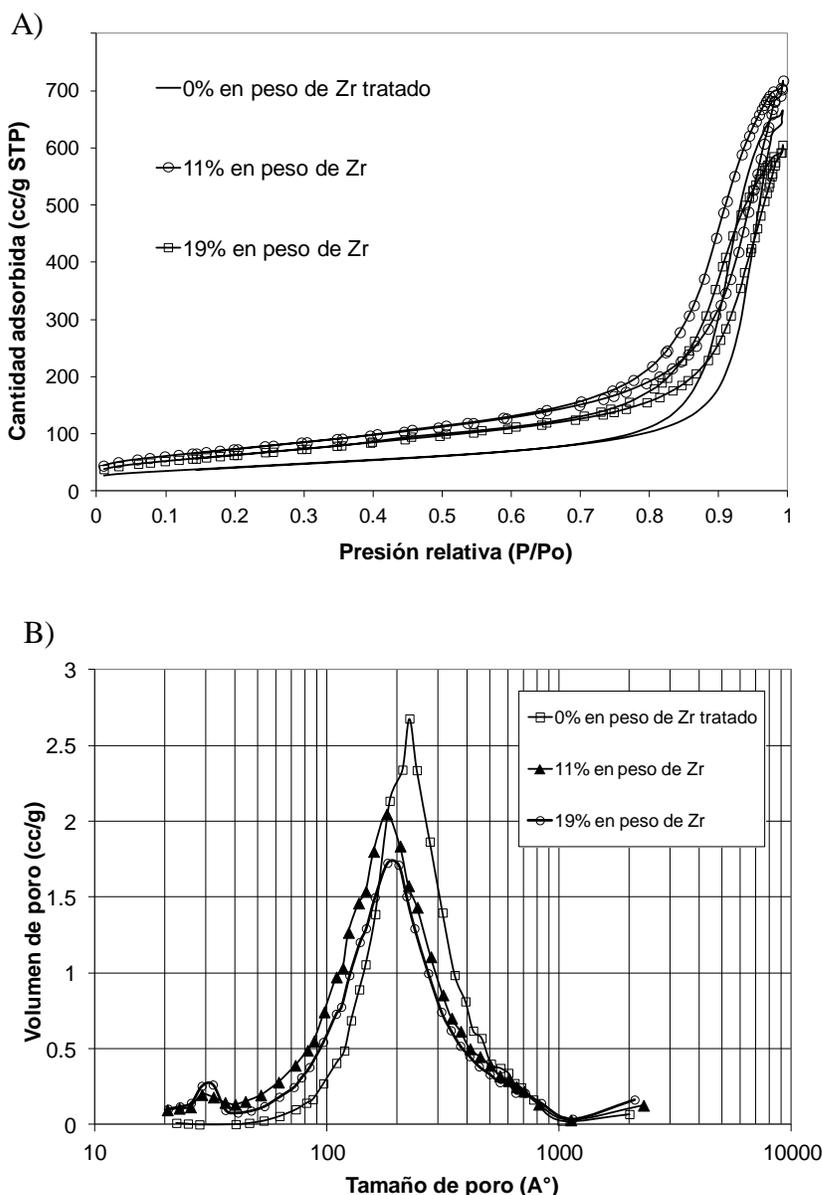


Figura 35. A) Isotermas de adsorción de nanotubos modificados con óxido de zirconio a 400 °C en aire estático por 4 horas; B) distribución de tamaño de poro de los mismos nanotubos modificados.

Tabla 7. Propiedades texturales de los nanotubos modificados con zirconio y tratados a 400 °C en aire estático durante 4 horas.

% en peso de Zr	Área específica BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Diámetro de poro promedio (Å) ^b
0 sin calcinar	356	1.4362	127.9
0	180	1.0324	210.7
1	183	1.0299	198.7
6	242	1.0792	138.3
11	267	1.1162	132.7
19	231	0.9423	131.0

^aBJH volumen acumulado de desorción de poros entre 17.000 Å y 3000.000 Å.

^bBJH diámetro de poro promedio de desorción (4V/A)

Para ver el alcance del deterioro de los nanotubos en su estructura se llevó a cabo el análisis de XRD. En la figura 36 se muestran los difractogramas de los soportes modificados con zirconio; se observa que las señales del material con 0% de Zr corresponden a anatasa ($2\theta = 25.4, 37.9, 48.1, 54.1, 55.3$ y 62.9° , entre otras) y estos picos se mantienen cuando se incorpora óxido de zirconio, disminuyendo su intensidad al ir incrementando la carga de zirconio.

Los picos principales de los nanotubos de ácido tritánico ($2\theta = 9.2, 24.7, 28.6, 32.3, 48.6$ y 60.3°) no aparecen después de calentar a 400 °C: la excepción parecen ser la señal en 28.6° (el pico en 48.6° se puede confundir con el de anatasa en 48.1°), que en el material con 11 y con 19% de Zr es perceptible, pero puede llegar a confundirse con dos picos principales de ZrO₂, que son $2\theta = 28.2^\circ$ y en 30.2° , el primero correspondiente al óxido de zirconio en su estructura cristalina monoclinica y el segundo en su fase tetragonal.

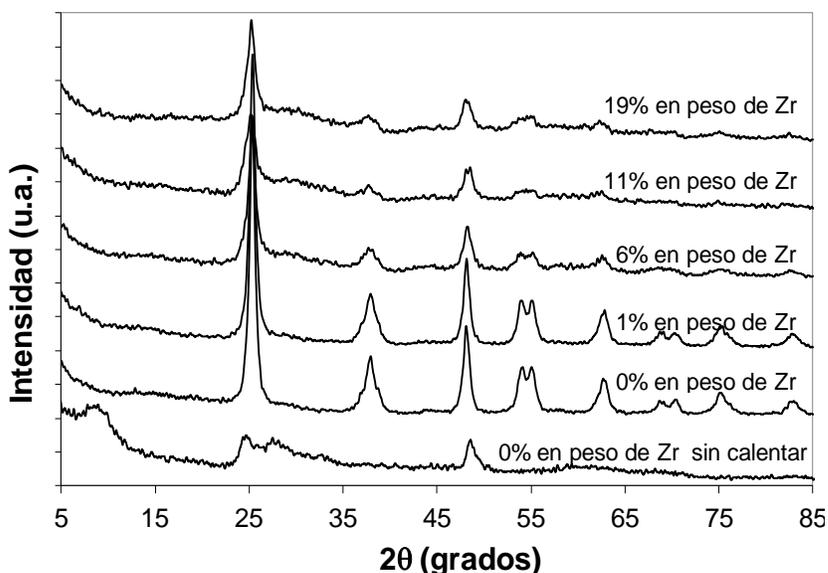


Figura 36. Difractogramas de rayos X (XRD) de nanotubos modificados con óxido de zirconio en aire estático a 400 °C por 4 horas.

Para poder establecer con mayor seguridad qué fase del óxido de zirconio es la que está presente, se recurrió a la espectroscopía Raman. En la figura 37 se muestran los espectros Raman de los nanotubos modificados con zirconio, en donde se logran detectar señales en 170, 255, 307, 474 y 617 cm^{-1} , las cuales eran débiles con respecto a las señales de anatasa y nanotubos, pero identificables, especialmente en los soportes que contienen 11 y 19% en peso de óxido de zirconio; estas señales corresponden al óxido de zirconio en su fase monoclinica con excepción del pico en 255 cm^{-1} que corresponde a la fase tetragonal y que es muy débil [95, 96]; las otras señales de la fase tetragonal (180 y 625 cm^{-1}) aparecen pero son dudosas por su cercanía con señales intensas de la anatasa, pero permiten concluir que tenemos presentes tanto la fase monoclinica como tetragonal del ZrO_2 . Lo débil de las señales tanto en Raman como en XRD a pesar de las altas cargas de zirconio nos indica que éste óxido se encuentra con buena dispersión en los nanotubos.

En resumen, se puede mencionar que al modificar los nanotubos con óxido de zirconio a 400 °C se observa que:

- El óxido de zirconio no ayuda a mantener la estructura tubular del material después del tratamiento térmico a 400 °C, porque el material se ve muy deteriorado.
- La presencia de óxido de zirconio en los nanotubos provoca que las propiedades texturales cambien en menor medida durante el tratamiento térmico con respecto a los nanotubos sin modificar, especialmente en el área específica, siendo este efecto más notorio a mayor cantidad de este óxido presente en los nanotubos.

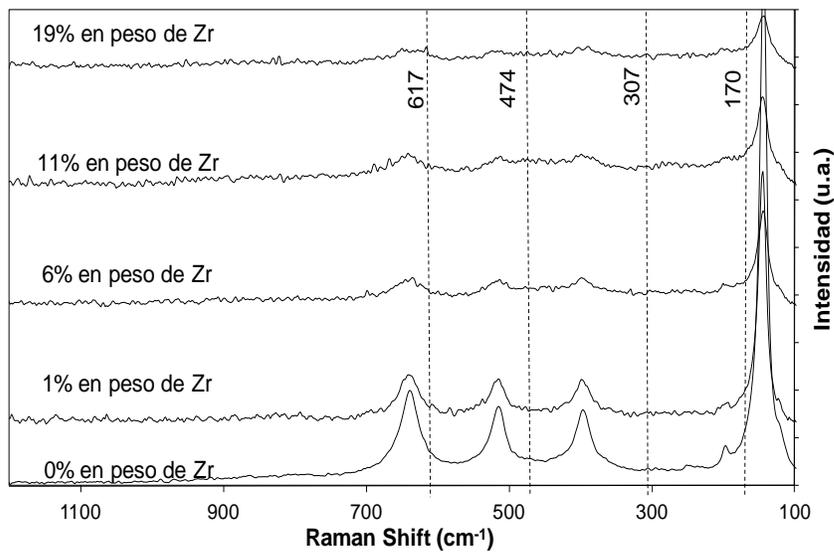


Figura 37. Espectros Raman de los nanotubos modificados con zirconio. Las líneas verticales corresponden a los picos del ZrO_2 monoclinico.

- El óxido de zirconio se dispersa bien en los nanotubos, pues presenta señales débiles en XRD y Raman, aun cuando hay grandes cantidades de zirconio presentes.
- El óxido de zirconio que está presente en los nanotubos está en sus fases cristalinas monoclinica y tetragonal.

5.2.3. Óxido de Cerio

Otro óxido empleado fue el de cerio (CeO_2), el cual posee un PIE de 6.7 a 8.6 [94]. Al igual que en el caso de óxido de zirconio, se hizo el análisis termogravimétrico (TGA) del precursor empleado para modificar los nanotubos, el cual fue nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$); como se puede observar en la figura 38, a 400 °C el material ya se estabilizó en el peso, por lo que podemos suponer que a esta temperatura ya está completamente formado el óxido de cerio; Lee et al. [100] observaron la misma tendencia y llegan a la misma conclusión. Por esta razón y para poder comparar con los otros soportes modificados y seguir con las condiciones que se siguieron con el óxido de zirconio, también se manejará la temperatura de calentamiento en 400 °C.

En la figura 39 se muestran las imágenes TEM de los nanotubos modificados con óxido de cerio y que fueron tratados a 400 °C en aire estático; se observa en todos los casos que la estructura tubular está bien definida y hay escaso material resultado del colapso de nanotubos, a diferencia de los nanotubos modificados con zirconio.

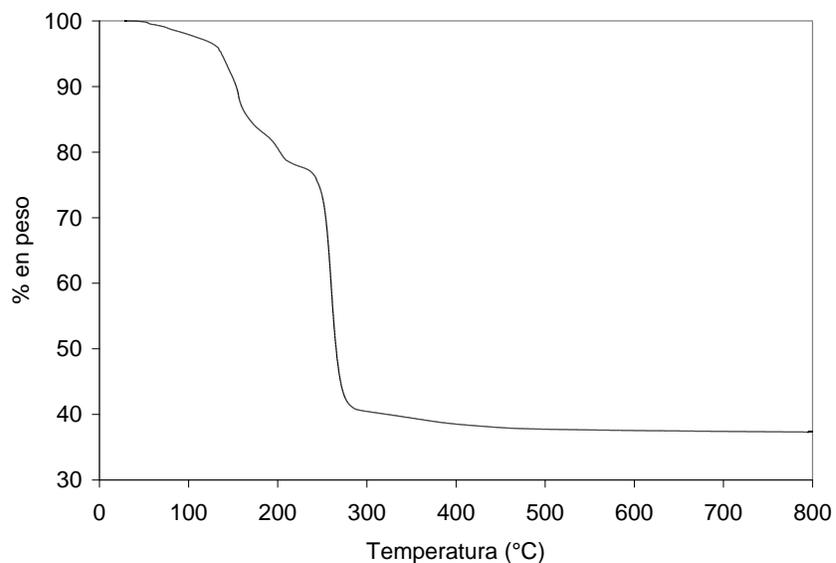


Figura 38. Gráfica de análisis termogravimétrico (TGA) del precursor de cerio, nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

Hay que hacer notar que en la figura 39D se observa una serie de gránulos menores a 2 nm de diámetro, los cuales son muy probablemente aglomerados de CeO_2 , ya que esta imagen corresponde a la máxima carga de cerio a los nanotubos (19% en peso de Ce).

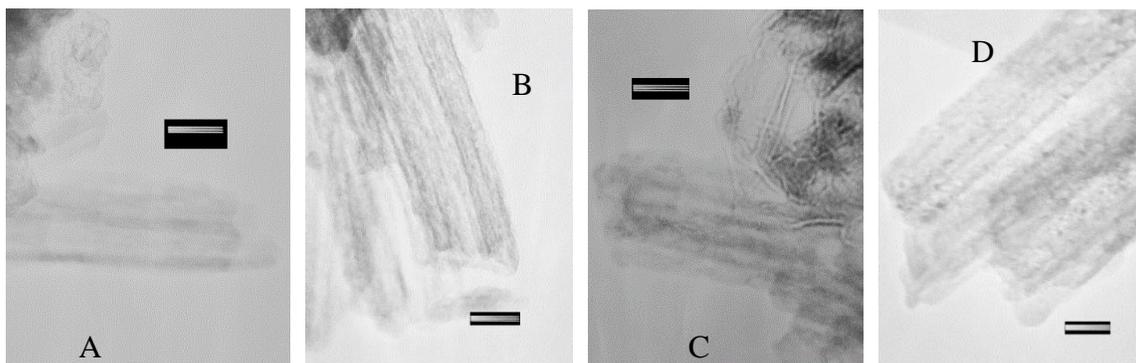


Figura 39. Imágenes TEM de nanotubos de ácido trititánico modificados con óxido de cerio (CeO_2) a diferentes cargas: A) 1% en peso; B) 6% en peso; C) 11% en peso y D) 19% en peso de óxido de cerio. Todas las muestras fueron calentadas a 400 °C en aire estático por cuatro horas. La barra indica 20 nm.

En la tabla 8 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en fisisorción de nitrógeno de los nanotubos modificados con óxido de cerio. El lote de nanotubos utilizados para esta serie tiene un área específica ligeramente baja, que aun así nos muestra las tendencias del material al ser modificado; el área específica pasa de 297 a 229 m²/g al calentar a 400 °C los nanotubos, pero inmediatamente se ve un incremento a 265 m²/g con sólo 1% en peso de Ce, el cual disminuye al incrementar la carga de cerio, llegando a un valor más bajo en 19% en peso de Ce que el material calentado sin cerio: es decir, con bajas cantidades de óxido de cerio se beneficia el área específica, lo que no sucede con altas cantidades. Esta tendencia se observa igualmente con el volumen de poro, en donde se tiene altos valores con bajas cargas de cerio, pero que disminuyen conforme aumenta la cantidad de éste; la causa posiblemente se deba a que el óxido de cerio en pequeñas cantidades estabiliza bien a los nanotubos, pero al incrementar su cantidad podría estar bloqueando preferentemente sitios que tengan una contribución importante en el área específica.

Tabla 8. Propiedades texturales de los nanotubos modificados con óxido de cerio a 400 °C en aire estático durante 4 horas.

% de Ce	Área específica BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Diámetro de poro promedio (Å) ^b
0 sin calcinar	297	0.8449	94.6
0	229	0.8881	118.1
1	265	0.9257	109.0
6	255	0.8859	107.6
11	236	0.7201	99.8
19	209	0.6248	98.2

^aBJH volumen acumulado de desorción de poros entre 17.000 Å y 3000.000 Å.

^bBJH diámetro de poro promedio de desorción (4V/A)

Se sabe que los espacios que existen en las paredes de los nanotubos contribuyen de manera importante al área específica [56] y por lo tanto también al volumen de poro; podemos suponer que el óxido de cerio tiende a acumularse entre las paredes de los nanotubos bloqueando esos espacios con lo que el área específica disminuiría junto con el volumen de poro. Sin embargo, no se tiene evidencia para sostener esta afirmación, la cual se maneja sólo como una posibilidad.

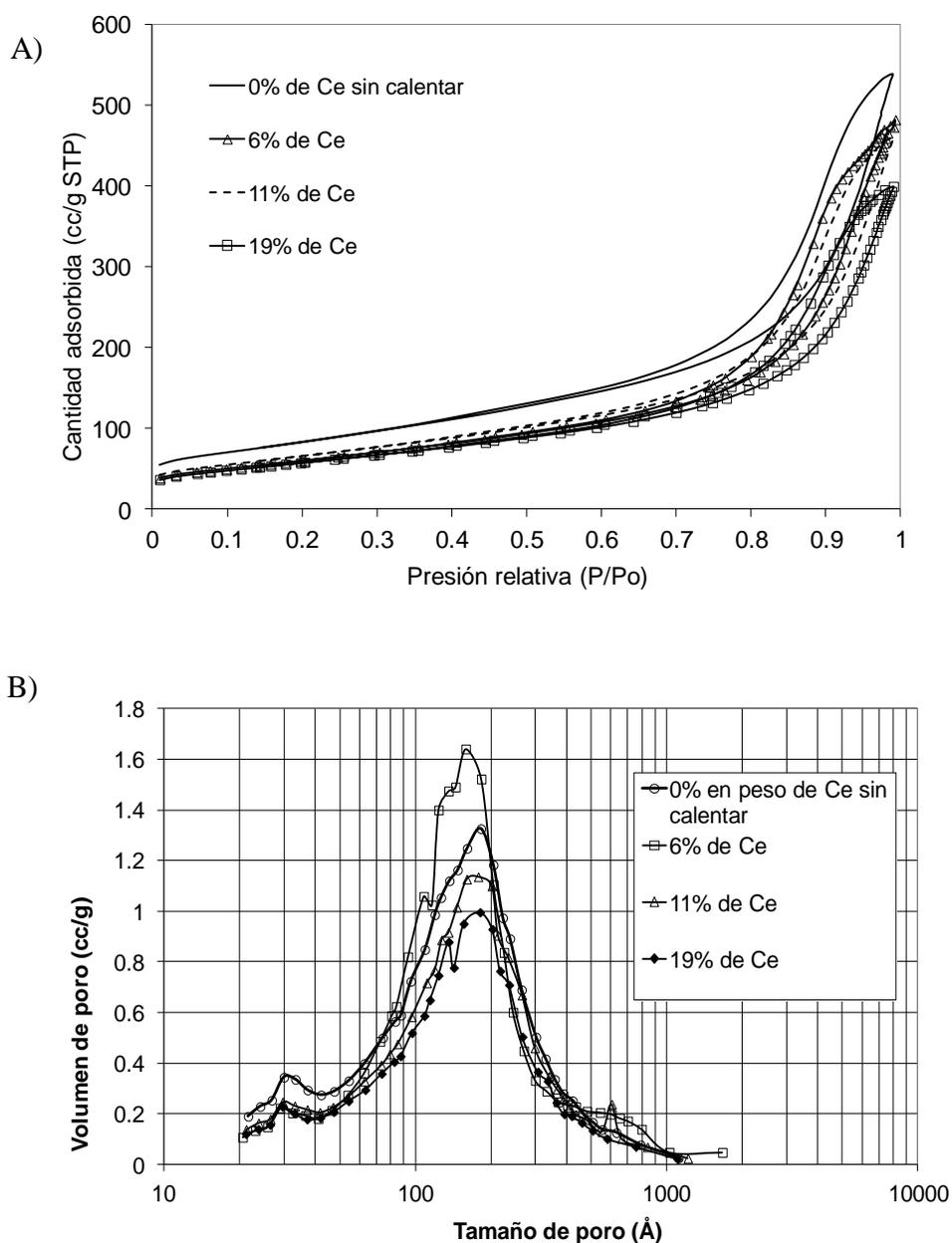


Figura 40. A) Isothermas de adsorción de nanotubos modificados con óxido de cerio a 400 °C en aire estático por 4 horas; B) distribución de tamaño de poro de los mismos nanotubos modificados.

Podemos ver que las isothermas de adsorción (figura 40A) conservan la misma forma y no presentan mucha disminución en la cantidad de nitrógeno adsorbido (las de 6 y 11% en peso casi se traslapan). Las distribuciones de tamaño de poro (figura 40B) confirman lo expuesto en la tabla 8: el diámetro de poro con mayor presencia (moda) permanecen casi sin cambios pese a las diferencias de carga de óxido de cerio, y en los casos mostrados no rebasan los 11 nm.

Una característica que se había observado en las imágenes TEM es que parece ser que se forman grumos o partículas de hasta 2 nm de diámetro, especialmente en los soportes con alto contenido de cerio, pues se sospecha que sea óxido de cerio aglomerado; para despejar la duda se optó por usar la espectroscopía Raman para tratar de determinar si había ceria aglomerada.

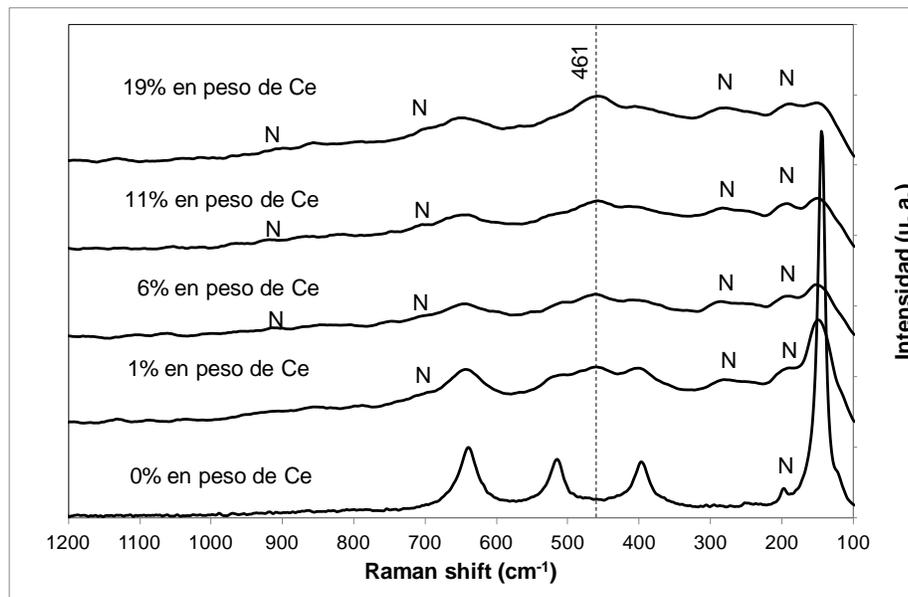


Figura 41. Espectros Raman de los nanotubos modificados con óxido de cerio. La línea muestra la señal intensa que corresponde al óxido de cerio (461 cm^{-1}). La N indica los picos correspondientes a nanotubos de ácido tritánico.

En la figura 41 se muestran los espectros Raman de los soportes modificados con ceria, en donde se puede apreciar fácilmente un pico en aproximadamente 461 cm^{-1} y que está presente en todas las muestras que contienen óxido de cerio; se ha reportado que la ceria presenta una señal muy

intensa en 460 cm^{-1} la cual es asociada con el modo activo Raman F_{2g} característica del CeO_2 cristalino con la estructura cristalina del tipo fluorita [97], lo que viene a confirmar que el cerio está presente y aglomerado en todas las muestras incluyendo aquella con 1% en peso de Ce.

Otra característica de este espectro Raman en particular es que las señales de la anatasa (en 145 , 395 , 517 y 640 cm^{-1}), a pesar de estar presentes también en todas las muestras están muy disminuidas, al grado que en 19% de Ce la señal más intensa es precisamente la de ceria. Por otro lado, en todas las muestras están presentes las señales correspondientes a los nanotubos: 195 , 289 , 673 y 912 cm^{-1} ; la correspondiente a 455 cm^{-1} no es visible por la presencia del pico intenso de la ceria en 461 cm^{-1} . Esto indica que se ha preservado la estructura y composición de los nanotubos a pesar del tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$, siendo la composición predominante de los nanotubos de ácido tritánico, con menor cantidad de anatasa.

En resumen, podemos decir que:

- El óxido de cerio ayuda a mantener la morfología y la composición de los nanotubos cuando son calentados a $400\text{ }^\circ\text{C}$.
- Las propiedades texturales de los nanotubos disminuyen (área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro) cuando aumenta la cantidad de óxido de cerio.
- El óxido de cerio tiende a aglomerarse formando grumos o partículas de hasta 2 nm de diámetro.

5.3. Nanotubos como soporte catalítico

Diversos autores han reportado la posibilidad de decorar los nanotubos con nanopartículas de oro mediante la técnica de depósito precipitación con urea [35, 41, 55, 56]. Tal como se muestra en la figura 42A, los nanotubos pueden soportar nanopartículas de oro.

El análisis de las imágenes TEM nos permite saber la distribución de tamaño de partícula de oro; Haruta [59] ya había reconocido la necesidad de que las nanopartículas de oro fuesen menores a 5 nm para que sean activas catalíticamente. En la figura 42B se observa el histograma del tamaño de las nanopartículas resultado del análisis de la imagen TEM; se puede observar que la mayoría de las partículas de oro son menores a 5 nm , lo que hace a este material potencialmente activo para la reacción de oxidación de CO.

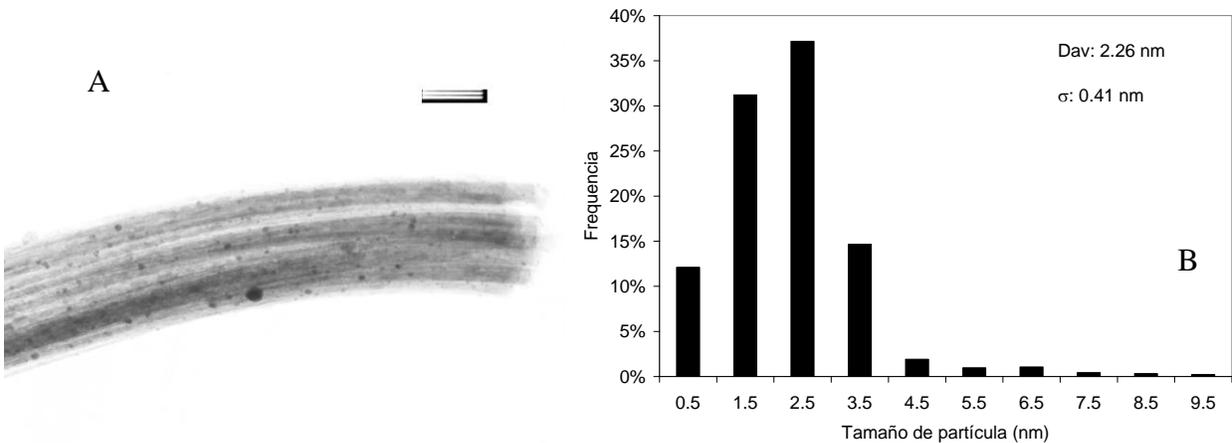


Figura 42. A) Micrografía TEM de nanotubos decorados con nanopartículas de oro preparadas por el método de depósito-precipitación con urea. La barra indica 50 nm; B) Histograma del tamaño de nanopartículas de oro depositadas en nanotubos de TiOx. D_{av} : Diámetro promedio; σ : desviación estándar.

Ya que se obtuvieron tamaños de partícula de oro que pueden ser activas catalíticamente, el siguiente paso es evaluar el catalizador para poder establecer hasta que punto el soporte afecta su desempeño.

5.3.1. Nanotubos decorados con nanopartículas de oro (Au/NT)

Los nanotubos empleados como soporte para nanopartículas de oro se les variaron las condiciones de preparación y operación a fin de hallar la combinación más activa para la oxidación de CO. Una característica que se evaluó primeramente fue la temperatura a la cual se calientan los nanotubos en aire estático antes de que le sea depositado el oro en forma de nanopartículas; en la figura 43 A se observa el comportamiento de catalizadores de nanopartículas de oro soportadas en nanotubos de TiOx (Au-NT) cuando su temperatura se incrementa a una velocidad constante, en donde la variable es la temperatura de calcinación del soporte. Se observa que los catalizadores Au-NT cuyo soporte fue llevado a 400 y 500 °C tienen prácticamente la misma actividad, mientras que en el caso de Au-NT calentado a 300 °C la actividad fue bastante menor.

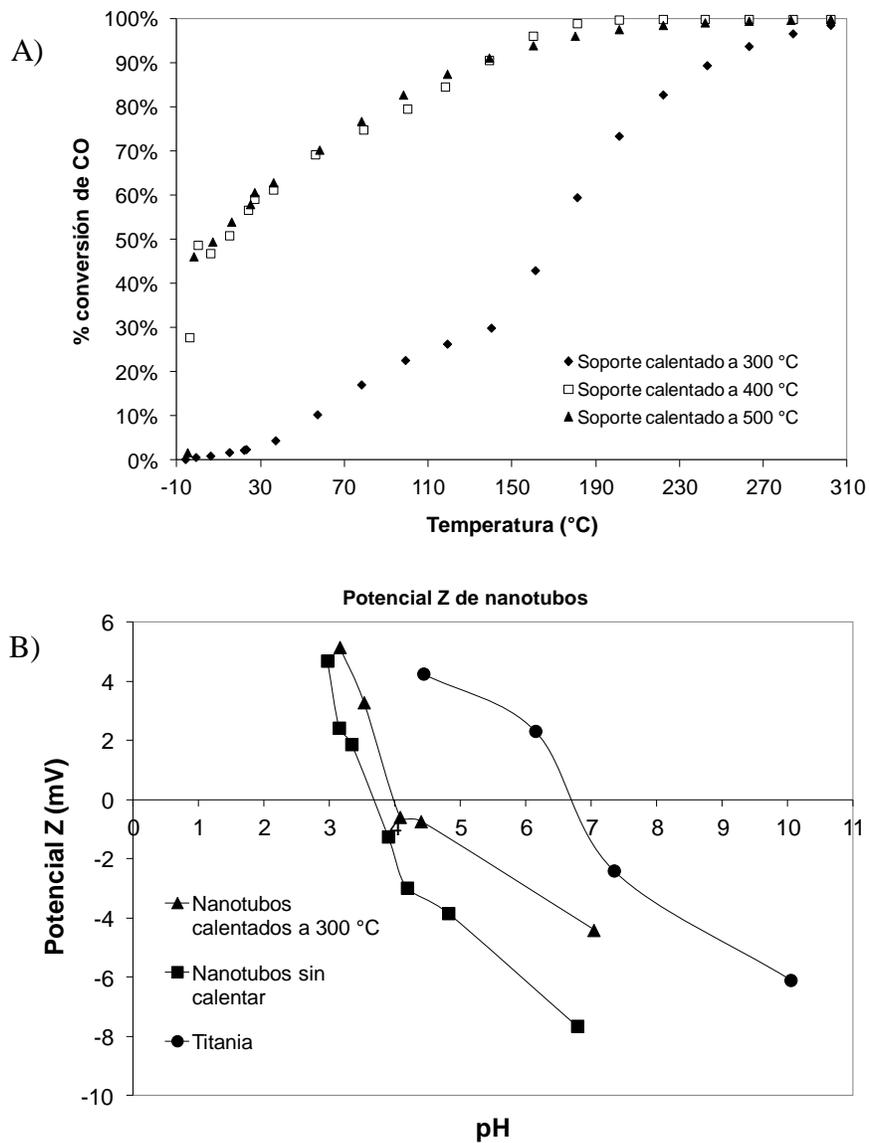


Figura 43. A) Gráfica de conversión de CO vs temperatura de la oxidación de CO sobre catalizadores de nanopartículas de oro soportadas en nanotubos de TiOx (Au-NT). Los diferentes catalizadores tienen soportes tratados a diferentes temperaturas. Calentamiento en aire estático durante 4 horas. B) Diagrama del potencial Z de titania (P-25) y de nanotubos sin y con tratamiento térmico a 300 °C.

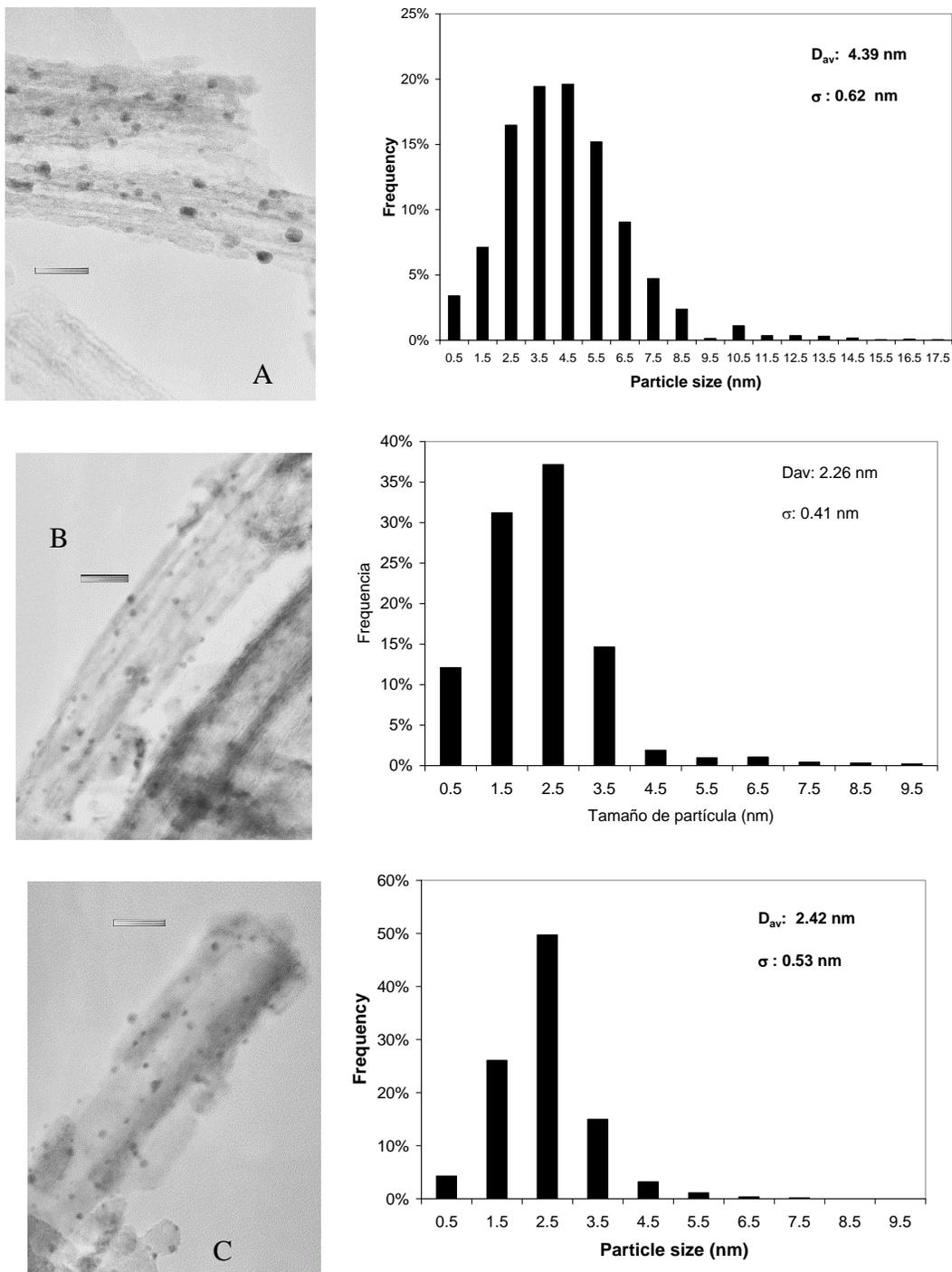


Figura 44. Micrografías TEM de nanotubos de ácido trititanico decorados con nanopartículas de oro y sus correspondientes histogramas de la distribución de tamaño de partícula; los soportes fueron previamente tratados a diferentes temperaturas en aire estático durante 4 horas: A) a 300 °C; B) a 400 °C; c) a 500 °C. La barra en las micrografías equivale a 20 nm. D_{av} : diámetro promedio; σ : desviación estándar.

El análisis de las imágenes TEM obtenidas de estos catalizadores permite obtener histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro depositadas en los nanotubos. En la figura 44 se presentan los histogramas correspondientes a los tres catalizadores empleados (Au-NT) en los que se varió la temperatura del soporte. Tal como reportó Haruta [59], los catalizadores con mayor actividad poseen una mayor cantidad de nanopartículas menores a 5 nm, lo que no fue el caso del catalizador cuyo soporte fue calentado a 300 °C.

La causa probable de la diferencia en el tamaño de partícula de oro entre el catalizador calentado a 300 °C y los catalizadores calentados a 400 y 500 °C podría estar en la estructura de los nanotubos. Ya se había observado en la figura 15 los difractogramas de rayos X (XRD) de nanotubos de TiO_x calentados a diferentes temperaturas, junto con nanotubos sin calentar. Los nanotubos tratados ya sea a 300 o 500 °C presentan señales correspondientes a anatasa, diferentes de los nanotubos sin tratar (que corresponderían al ácido trititánico), lo que cambia es la intensidad de las señales, siendo mayor a 500 °C. Esto implica que al calcinar los nanotubos aparece anatasa, pero es al incrementarse la temperatura de calcinación que su cantidad relativa aumenta: tal como Haruta ya había establecido [59], la anatasa favorece la formación de nanopartículas de oro menores a 5 nm, mientras que el ácido trititánico (H₂Ti₃O₇) parece no favorecer tanto la formación de nanopartículas de este tamaño. En la figura 43 B se muestra los potenciales Z de nanotubos tratados a 300 °C y sin calcinar, en donde se puede observar que el punto isoeléctrico (PIE) de ambos está entre 3.5 y 4, siendo su composición mayoritaria de ácido trititánico, mientras que la anatasa es de casi 7; para poder obtener nanopartículas de oro menores a 5 nm es necesario que el soporte tenga un punto isoeléctrico (PIE) de mínimo 5, condición que no se cumplió con el catalizador Au-NT tratado térmicamente a 300 °C y que por lo tanto causó la baja actividad catalítica observada en este catalizador

Otro aspecto que se investigó de estos catalizadores es el efecto que tiene el tiempo de almacenamiento en su actividad. Ya Zanella et al [69] había notado que largos tiempos de almacenamiento afectan negativamente la actividad de catalizadores Au/TiO₂, aún cuando sean almacenados en condiciones de vacío y aislados de la luz, por lo que se hizo la misma prueba para los catalizadores Au-NT. En este caso se preparó un mismo lote (soporte calentado a 300 °C) el cual fue evaluado catalíticamente un mes después de haber sido preparado, y

posteriormente fue evaluado doce meses después de su preparación. En la figura 45 se observa el desempeño del catalizador con once meses de diferencia: al igual que en los catalizadores Au/TiO₂, la actividad de los catalizadores Au/NT disminuye conforme aumenta el tiempo de almacenamiento.

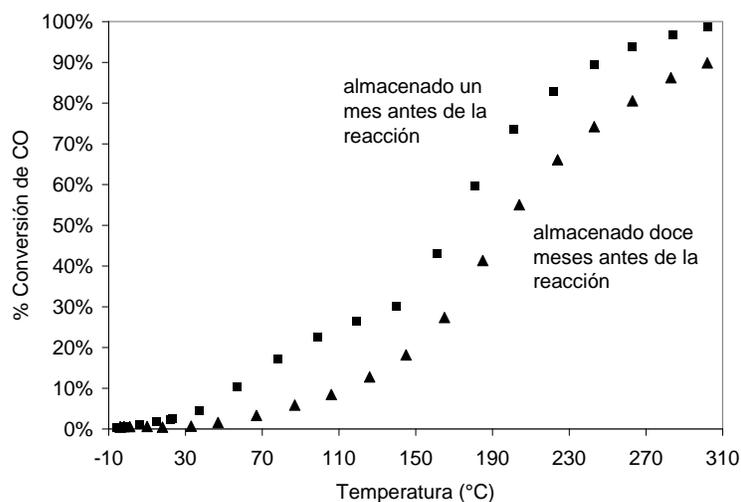


Figura 45. Gráfica de conversión de CO vs temperatura de la oxidación de CO sobre un catalizador Au-NT evaluado a un mes y doce meses después de su preparación. Temperatura de tratamiento del soporte: 300 °C; temperatura de pretratamiento: 300 °C; contenido de oro del catalizador: 3% en peso de Au.

El conteo de nanopartículas a partir de las imágenes TEM nos indica que hay diferencias en la distribución de tamaño de partícula entre ambas muestras. Comparando la figura 44 A (que corresponde a la muestra evaluada un mes después de su preparación) con la figura 46 (muestra evaluada doce meses después de su preparación) se puede observar que la distribución de tamaño de nanopartículas de oro es más amplia en esta muestra que en aquella, lo que significa que durante el almacenamiento algunas de las nanopartículas aumentaron de tamaño, disminuyendo la cantidad de aquellas capaces de oxidar al CO.

El crecimiento de las nanopartículas se puede explicar por la sinterización: debido a que el oro está unido débilmente al soporte, las partículas poseen gran movilidad sobre su superficie; la consecuencia inmediata de esta movilidad es que las nanopartículas de oro pequeñas pueden

formar partículas mayores [98], y como se mencionó, las nanopartículas de oro mayores a 5 nm de diámetro son inactivas para la oxidación catalítica de CO [59].

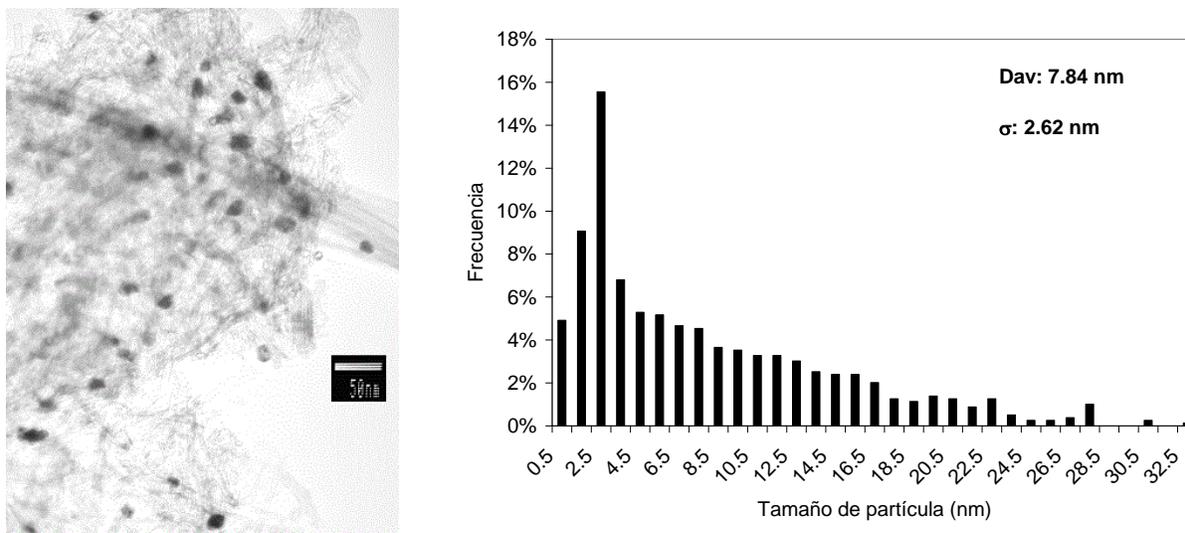


Figura 46. Histograma de la distribución de tamaño de nanopartículas de oro depositadas en nanotubos de TiO_x previamente tratados en aire estático durante 4 horas a $300\text{ }^\circ\text{C}$. La muestra fue evaluada doce meses después de su preparación. D_{av} : Diámetro promedio, σ : desviación estándar.

Como ya se mencionó anteriormente, los catalizadores Au-NT son reducidos in situ previo a la reacción; para ello, se hace pasar una corriente de gas al lecho catalítico (hidrógeno ó aire) y se calienta. Una variable que se estudió fue precisamente la temperatura a la cual se hace la reducción del oro. Para esta prueba, se tomó de un mismo lote de catalizador (contenido nominal de oro: 9% en peso) tres muestras para evaluar catalíticamente que fueron reducidas a diferentes temperaturas, las cuales fueron 200 , 300 y $400\text{ }^\circ\text{C}$. El soporte fue previamente tratado en aire estático a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. En la figura 47 se observa el efecto de las condiciones de reducción en la actividad del catalizador. El catalizador reducido a $200\text{ }^\circ\text{C}$ presenta inicialmente actividad baja, pero a partir de $150\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta de manera rápida hasta llegar a 99% en $220\text{ }^\circ\text{C}$; por otro lado, el catalizador pre tratado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ presenta una mejora en su actividad, tal como lo confirma la tabla 9 en la que la temperatura de 50% de conversión pasa de 146 a $17.6\text{ }^\circ\text{C}$, y de aquí a $11.1\text{ }^\circ\text{C}$ cuando el catalizador es pre tratado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 9. Temperaturas de 50% de conversión de catalizador de Au/NT (9% en peso de Au) pretratado a diferentes temperaturas.

Temperatura de pretratamiento (°C)	Temperatura de 50% de conversión (°C)
200	146.0
300	17.6
400	11.1

El cambio en la tendencia del catalizador pre tratado a 200 °C se debe muy probablemente a que esta temperatura no todo el oro es reducido; de hecho Zanella et al. [68] prueban que para catalizadores Au/TiO₂ pre tratados a 150 °C en aire sólo el 70% del oro se ha reducido y es hasta 300 °C cuando se tiene el 100%; en este caso, cuando se llega a 150 °C, comienza a reducir el oro que faltaba incrementando la actividad de una manera rápida. En el caso de los catalizadores pre tratados a 300 y 400 °C, nos indica la gráfica de actividad que el primero aún no ha reducido por completo al oro presente mientras que el último sí, reflejándose esta situación en la diferencia de actividad y la temperatura de 50% de conversión.

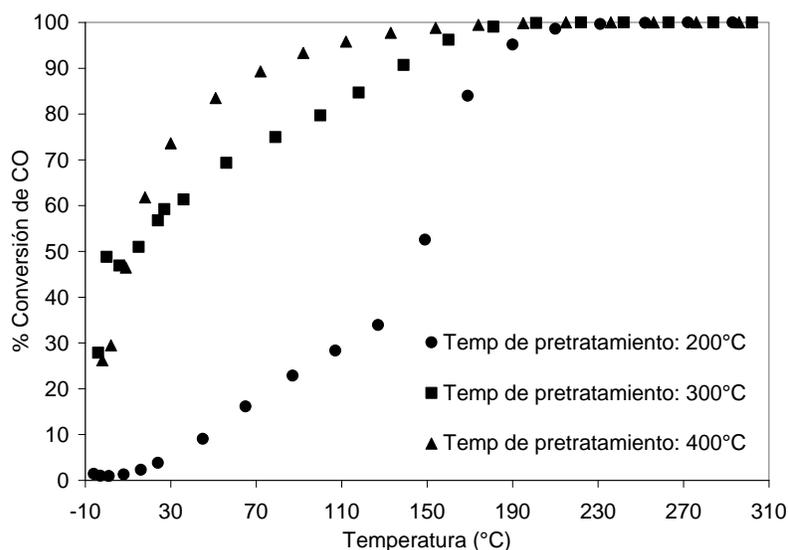


Figura 47. Gráfica de conversión de CO vs temperatura de la oxidación de CO sobre un catalizador Au-NT pre tratado a diferentes temperaturas. El soporte fue previamente calentado a 400 °C. La carga de oro es 9% en peso.

También se evaluó el efecto del tipo de gas para pretratamiento, esto es hidrógeno o aire. Como se mencionó anteriormente, el catalizador se mantiene sin reducir el oro cuando se almacena, y sólo se reduce *in situ* previo a la reacción; para la reducción se puede efectuar en dos caminos diferentes: uno con hidrógeno, en donde el oro se reduce directamente de Au(III) a Au⁰; y el otro es a través de oxidar al precursor con oxígeno para obtener Au₂O₃ y entonces este óxido se reduce a Au⁰ por descomposición cuando está a una temperatura mayor a 100 °C; ésto debido a que posee una entalpía de formación positiva ($\Delta H_f = +19.3 \text{ kJ/mol}$), lo cual permite que la reducción se lleve a cabo sólo con la temperatura [69, 70]. En la figura 48 se muestra la actividad del mismo catalizador pre tratado con gases diferentes y manteniendo las misma temperatura de pretratamiento (300 °C). Se puede observar que independientemente del tipo de gas empleado el comportamiento catalítico prácticamente es el mismo y por lo tanto no se afecta la actividad del catalizador Au/NT.

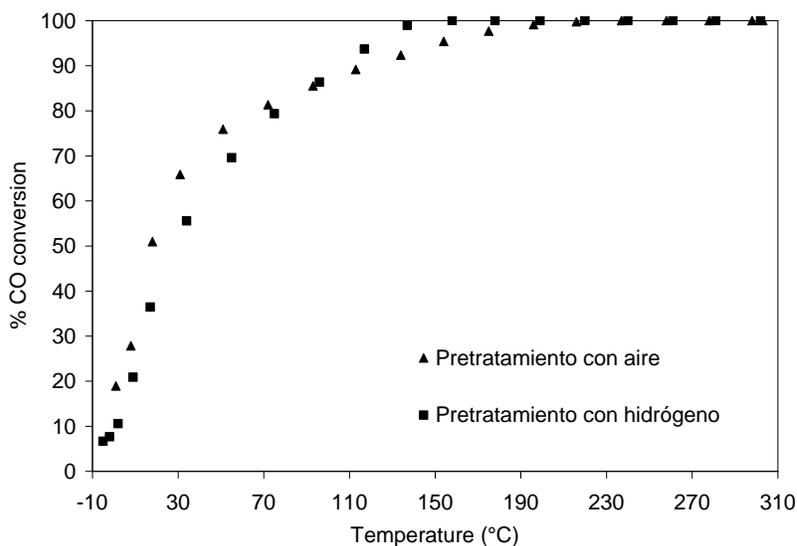


Figura 48. Actividad catalítica de catalizadores Au/NT pre tratados con aire y con hidrógeno. La temperatura de pretratamiento es 300 °C; temperatura de tratamiento térmico del soporte: 400 °C. Carga de Au: 9% en peso.

En resumen, se puede decir que las condiciones de preparación del catalizador (tanto síntesis como pretratamiento) afectan el desempeño de los catalizadores de Au/NT:

- Los soportes deben ser calentados a más de 300 °C previo al depósito-precipitación de oro. Esto implica que el ácido tritánico no favorece la formación de nanopartículas de oro menores a 5 nm, a diferencia de la anatasa que sí lo hace.

- Tiempos de almacenamiento largos afectan negativamente en el desempeño de los catalizadores, aun cuando se almacenen en vacío y retirados de la luz.
- La temperatura de pretratamiento de los catalizadores para reducir el oro debe ser de al menos 300 °C, aunque 400 °C parece una opción recomendable.
- No hay diferencias notables en el gas de pretratamiento, ya sea hidrógeno o aire, pues el desempeño de los catalizadores no se ve afectado.

5.3.2. Catalizadores de Au soportados en nanotubos modificados con tungsteno (Au/NT-WO_x)

Se prepararon catalizadores de oro soportado en nanotubos de ácido trititanico modificado con óxido de tungsteno para evaluar el efecto de este óxido metálico en la actividad catalítica; para ello, se preparó la siguiente serie de catalizadores, en donde se varió el contenido de tungsteno y la temperatura de calentamiento del soporte modificado con tungsteno (tabla 10).

Tabla 10. Lista de los catalizadores de oro soportados en nanotubos modificados con tungsteno que fueron preparados. En todos los casos los catalizadores fueron pretratados en aire a 300 °C y el contenido de oro fue de 3% en peso.

Nombre del catalizador	Temperatura de calentamiento del soporte modificado (°C)	Contenido de W (% en peso)
Au/W0NT300	300	0
Au/W1NT300	300	1
Au/W6NT300	300	6
Au/W11NT300	300	11
Au/W19NT300	300	19
Au/W0NT400	400	0
Au/W1NT400	400	1
Au/W6NT400	400	6
Au/W11NT400	400	11
Au/W19NT400	400	19
Au/W0NT500	500	0
Au/W6NT500	500	6
Au/W11NT500	500	11
Au/W19NT500	500	19

En la figura 49 se muestra la actividad de los catalizadores de esta serie que fueron calentados a 300 °C (Au/W0NT300, Au/W1NT300, Au/W6NT300, Au/W11NT300 y Au/W19NT300). Se

puede observar una baja actividad catalítica para esta serie, lo que probablemente es causado, aunque sea en parte, por la temperatura de calentamiento del soporte de NT-WO_x. Pero además, al incrementar la carga de tungsteno disminuye la actividad de los catalizadores; en ningún caso excepto con 0% de W se llega a una conversión de CO mayor a 60%, y en el caso del catalizador Au/W19NT300 ni siquiera se llega al 7% de conversión de CO.

Cuando el soporte es calcinado a 400 °C, hay una mejora en general de las actividades, tal como se puede observar en la figura 50. Aquí también se observa que a mayor carga de tungsteno disminuye la actividad catalítica. Cuando la reacción llega a 300 °C estos catalizadores tienen una actividad apreciable: Au/W1NT400 llega al 100% de conversión de CO, mientras que Au/W6NT400 y Au/W11NT400 están alrededor de 90% de conversión de CO y Au/W19NT400 alcanza el 75%.

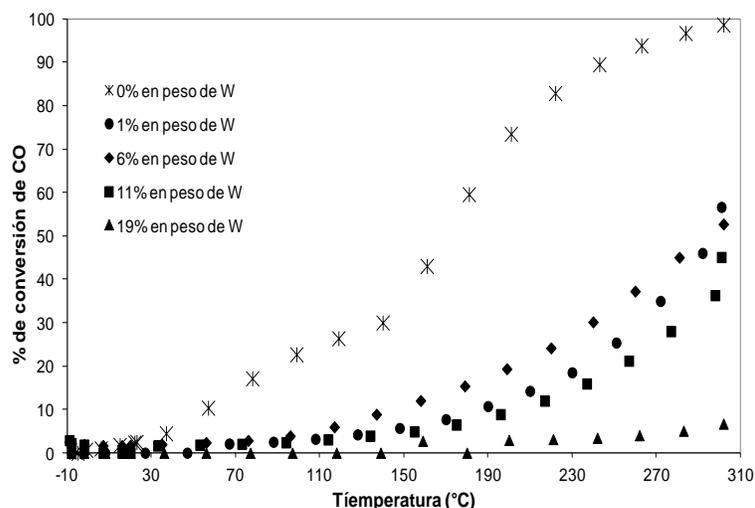


Figura 49. Actividad catalítica para la oxidación de CO de la serie de catalizadores de soportes modificados con óxido de tungsteno y calentados a 300 °C. Todos los catalizadores tienen una carga de 3% en peso de Au. Temperatura de pretratamiento: 300 °C; condiciones de reacción: 42.5 mg de catalizador, flujo de gases: 100 ml/min, composición de los gases de reacción: 98% de N₂, 1% de O₂ y 1% de CO, velocidad de calentamiento: 2 °C/min.

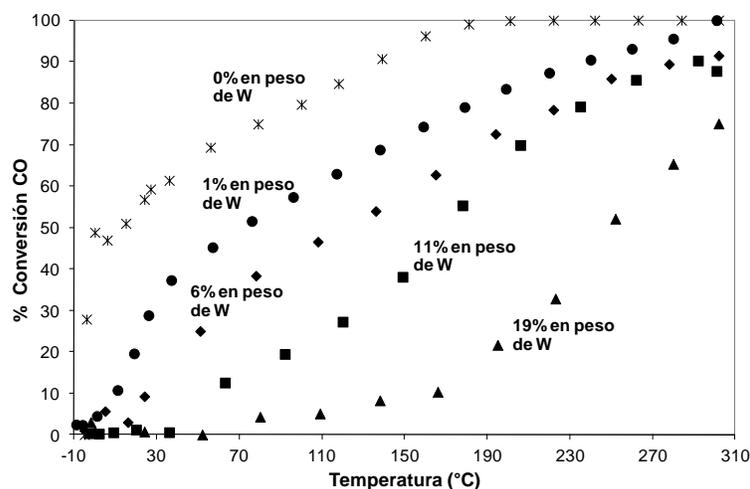


Figura 50. Actividad catalítica para la oxidación de CO de la serie de catalizadores de soportes modificados con óxido de tungsteno a 400 °C. Todos los catalizadores tienen una carga de 3% en peso de Au. Todos los catalizadores tienen una carga de 3% en peso de Au. Temperatura de pretratamiento: 300 °C; condiciones de reacción: 42.5 mg de catalizador, flujo de gases: 100 ml/min, composición de los gases de reacción: 98% de N₂, 1% de O₂ y 1% de CO, velocidad de calentamiento: 2 °C/min.

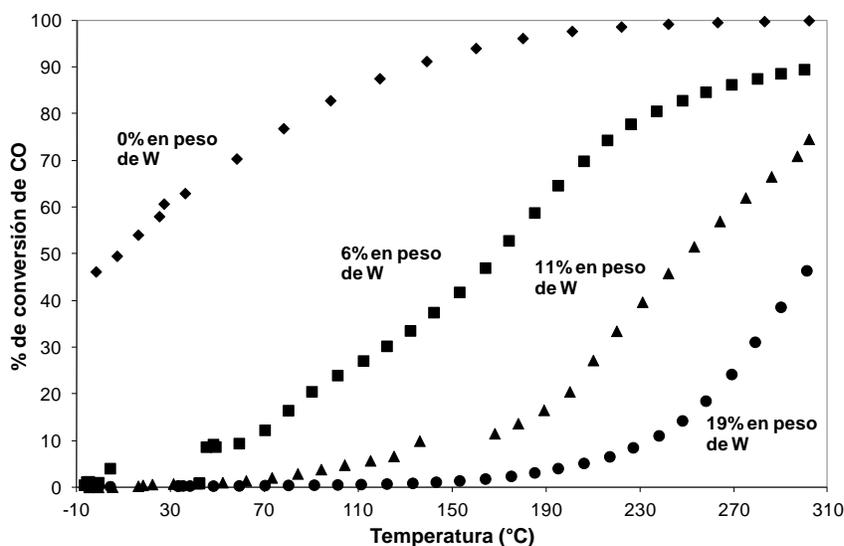


Figura 51. Actividad catalítica para la oxidación de CO de la serie de catalizadores de soportes modificados con óxido de tungsteno a 500 °C. Todos los catalizadores tienen una carga de 3% en peso de Au. Temperatura de pretratamiento: 300 °C; condiciones de reacción: 42.5 mg de catalizador, flujo de gases: 100 ml/min, composición de los gases de reacción: 98% de N₂, 1% de O₂ y 1% de CO, velocidad de calentamiento: 2 °C/min.

Cuando el soporte es llevado a 500 °C se observa a nivel general un ligero descenso en las actividades catalíticas, tal como se puede observar en la figura 51; con 19% en peso de W, la actividad no llega al 50% de conversión, al contrario que en 400 °C, que se ubica en 279 °C. La actividad de los catalizadores Au/W6NT500 y Au/W11NT500 también es inferior al de sus contrapartes calentadas a 400 °C. En la figura 52 podemos ver más claramente esta diferencia en la actividad cuando se compara los valores de temperatura a 50% de conversión; es evidente que cuando esta temperatura es menor es un indicio de que el catalizador es más activo y eso se observa para la serie de catalizadores calentados a 400 °C.

Podemos ver que el óxido de tungsteno no tiene un efecto positivo en la oxidación de CO, y además se agrava al incrementarse la cantidad de este metal presente en los nanotubos; al revisarse las imágenes de TEM de los catalizadores y hacer el conteo de las nanopartículas de oro (figura 53), se puede observar que el tamaño promedio de las nanopartículas de oro es mayor a 5 nm de diámetro, que es el límite que se ha reportado para que las nanopartículas sean activas;

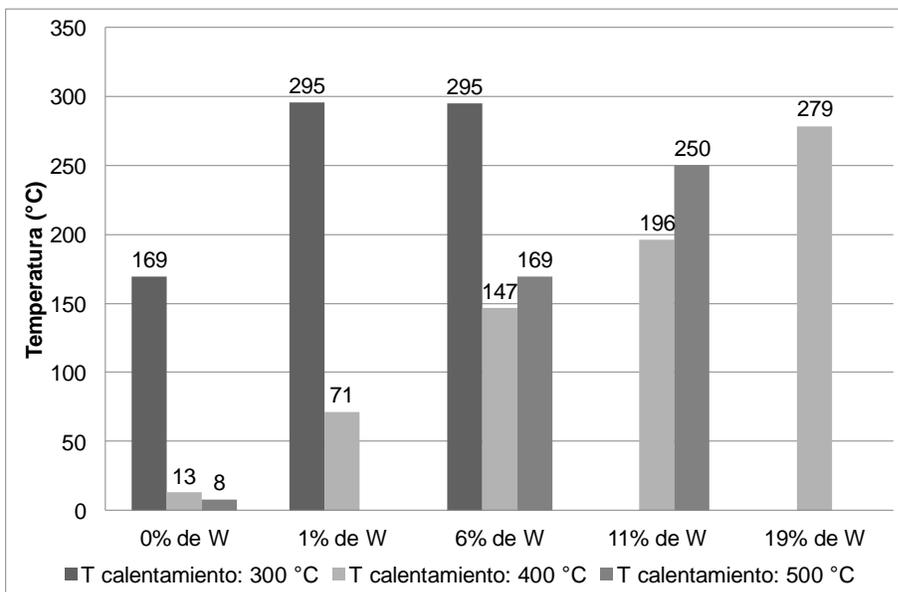
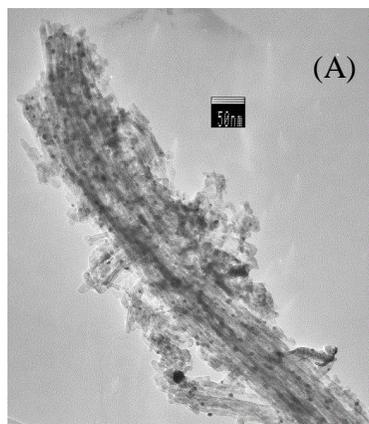
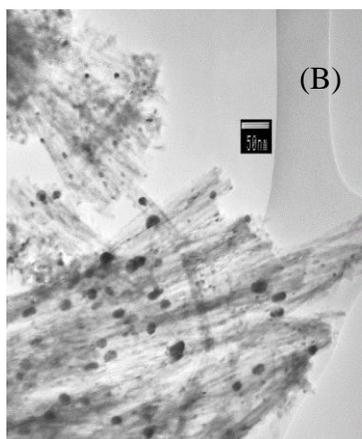
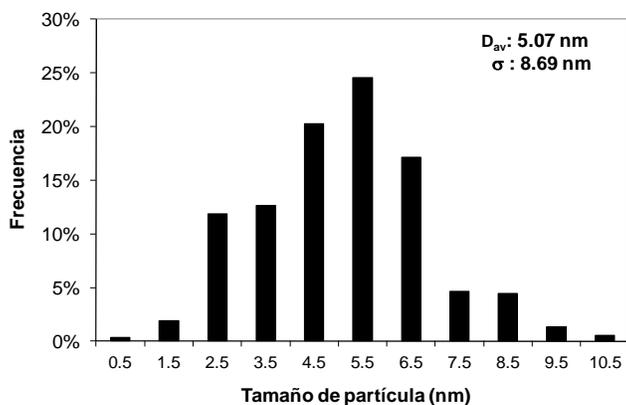


Figura 52. Gráfico de barras comparativa de las temperaturas de 50% de conversión de todas las reacciones de oxidación de los catalizadores de Au/NT-WO_x.

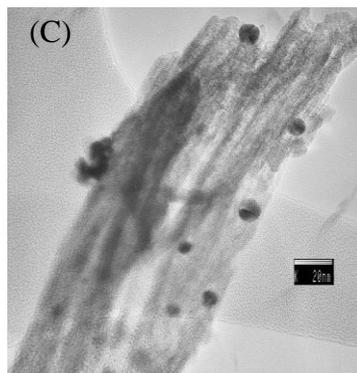
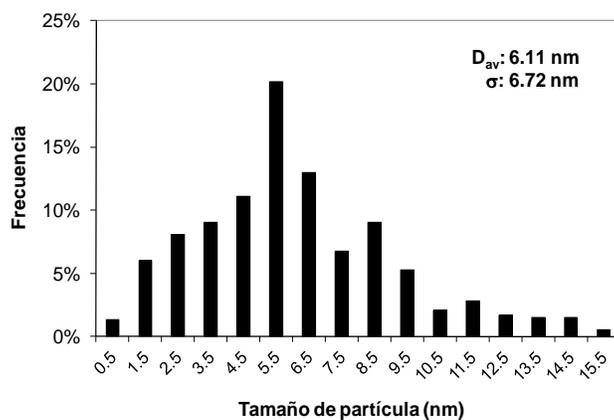
por lo tanto, la baja actividad de esta serie de catalizadores se debe principalmente al incremento del tamaño promedio de las nanopartículas de oro responsables de la oxidación catalítica de CO. La causa de que el óxido de tungsteno provoque el incremento de tamaño de las nanopartículas tiene su origen más probable en una condición necesaria del método de depósito-precipitación para lograr que las nanopartículas de oro sean menores a 5 nm de diámetro, y es que el soporte posea un punto isoeléctrico (PIE) mayor a 5: mientras que la titania posee un PIE de 6.7, el óxido



Au/W6NT400



Au/W11NT400



Au/W19NT400

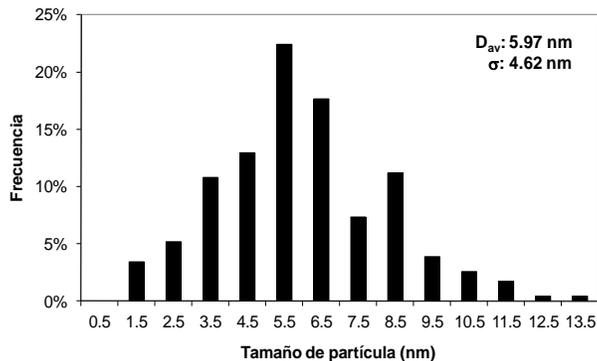


Figura 53. Imágenes TEM y sus correspondientes histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas soportadas en nanotubos de ácido trititanico modificados con WO_x . Las cargas de tungsteno fueron: A) 6%; B) 11% y C) 19% en peso de W. Todos los soportes modificados fueron tratados térmicamente a 400 °C en aire estático durante 4 horas. D_{av} : diámetro promedio; σ : desviación estándar.

de tungsteno posee un punto isoeléctrico de 0.2-0.5 [94]. El bajo PIE del WO_3 es el causante directo del incremento del diámetro de las nanopartículas de oro y por lo tanto, de la disminución de la actividad catalítica de esta serie de catalizadores.

Como se mencionó anteriormente, la temperatura de calentamiento influye en la actividad porque hay una transformación parcial de los nanotubos a titanía en su forma de anatasa, lo que explica la baja actividad de los catalizadores de la serie tratada a $300\text{ }^\circ\text{C}$; sin embargo, ya no se ve tan claramente el por qué los catalizadores calentados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ son más activos que los tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Para tratar de entender esta cuestión, se hizo el análisis termogravimétrico del precursor de tungsteno utilizado en estas pruebas; en la figura 54 se observa la gráfica obtenida de esta prueba. Como se puede ver, el metatungstato de amonio no se ha transformado por completo en WO_3 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, sino que esté presente una especie metatungstato del tipo $(\text{NH}_4)_x\text{W}_{12}\text{O}_{39}$, y es arriba de $350\text{ }^\circ\text{C}$ cuando tenemos la especie $\text{W}_{12}\text{O}_{39}$; en $400\text{ }^\circ\text{C}$ no podemos asegurar qué especie está presente, pero por la pérdida de oxígeno podría ser una mezcla de WO_3 con especies W_xO_y y en $500\text{ }^\circ\text{C}$ ya se tendría WO_3 . Con esto se evidencia que no se tienen la misma especie de tungsteno a las diferentes temperaturas a las cuales se calientan los precursores, lo que junto con la mezcla de óxido de titanio se tienen diferentes condiciones que al llevar a cabo el depósito-precipitación de oro dará diferentes tamaño de partícula de oro, lo que se verá reflejado en actividad catalítica más alta cuando sean llevados los soportes a $400\text{ }^\circ\text{C}$ que a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

En resumen podemos decir que:

- el óxido de tungsteno tiene un efecto negativo en la actividad de los catalizadores de Au soportados en nanotubos de ácido tritánico.
- La actividad se ve afectada además por la temperatura de calentamiento del soporte, por lo que la actividad más baja se obtiene con los soportes calentados a $300\text{ }^\circ\text{C}$.
- A mayor carga de tungsteno, menor actividad catalítica.

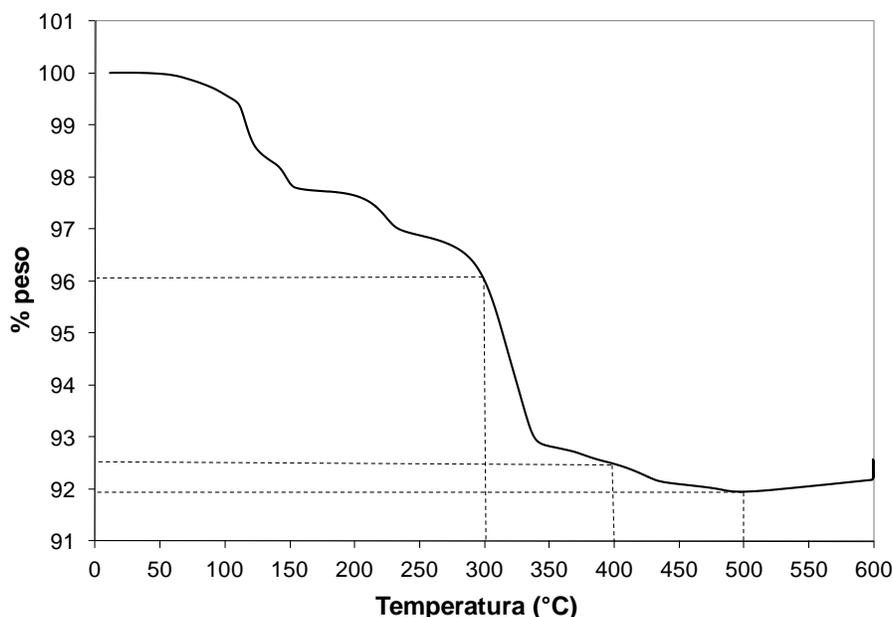


Figura 54. Gráfica del análisis termogravimétrico (TGA) hecho al precursor de tungsteno (metatungstato de amonio, $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O$). Las líneas punteadas señalan las diferentes temperaturas de calentamiento y sus correspondientes % en peso.

- El catalizador más activo fue el de 1% de W calentado a 400 °C.
- El bajo PIE del óxido de tungsteno es la causa más probable de la baja actividad, pues causa incremento en el tamaño promedio de partícula de oro.
- No se tienen las mismas especies de tungsteno a las diferentes temperaturas de calcinación. Esto puede ser la causa de la mayor actividad de los catalizadores tratados a 400 °C que a 500 °C.

5.3.3. Catalizadores de Au soportados en nanotubos modificados con zirconio (Au/NT-ZrO₂)

Debido al efecto negativo del tungsteno, se decidió probar con un óxido metálico que tuviese un PIE más alto; como se mencionó anteriormente, el óxido de zirconio (ZrO₂) posee un PIE que va de 4 a 11 lo cual nos puede dar pie a una mejora en el tamaño de nanopartícula de oro cuando se modifiquen los nanotubos con este óxido. Se preparó una serie de catalizadores de Au/NT-ZrO₂, los cuales se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Lista de los catalizadores de oro soportados en nanotubos modificados con zirconio preparados. En todos los casos el contenido de oro fue 3% en peso, y la temperatura de pretratamiento en aire fue 300 °C.

Nombre del catalizador	Temperatura de calentamiento del soporte modificado (°C)	Contenido de Zr (% en peso)
Au/Z0NT400	400	0
Au/Z1NT400	400	1
Au/Z6NT400	400	6
Au/Z11NT400	400	11
Au/Z19NT400	400	19

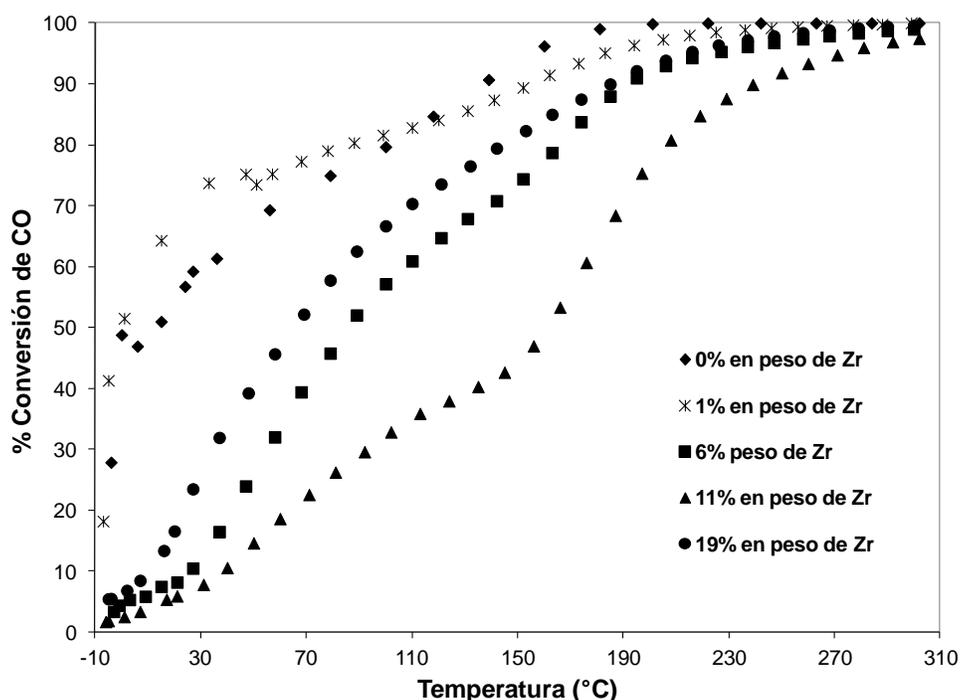


Figura 55. Actividad catalítica para la oxidación de CO de diferentes catalizadores de nanopartículas de oro soportadas en nanotubos de ácido trititánico modificados con diferentes cargas de óxido de zirconio. Todos los catalizadores tienen una carga de 3% en peso de Au. Temperatura de calentamiento del soporte: 400 °C; temperatura de pretratamiento: 300 °C; condiciones de reacción: 42.5 mg de catalizador, flujo de gases: 100 ml/min, composición de los gases de reacción: 98% de N₂, 1% de O₂ y 1% de CO, velocidad de calentamiento: 2 °C/min.

Los catalizadores fueron igualmente pretratados en aire a 300 °C; todos ellos tienen una carga de 3% en peso de Au. Condiciones de reacción: 42.5 mg de catalizador; flujo de gases: 100 ml/min; composición de los gases de reacción: 98% de N₂, 1% de O₂ y 1% de CO; velocidad de calentamiento: 2 °C/min. En la figura 55 se presenta la gráfica de conversión de CO vs temperatura; en ella se observa un comportamiento distinto que los catalizadores que contienen tungsteno; no hay un decremento de la actividad conforme se incrementa la carga de óxido, sino más bien es errático: con 1% de zirconio el catalizador es más activo sin zirconio pero sólo a bajas temperaturas, pues a 120 °C se intercambian las tendencias; con 6% de zirconio el catalizador disminuye su actividad, siendo más importante la disminución para un contenido de 11% de zirconio, para incrementarse cuando el catalizador tiene 19%. Una forma de visualizar estos cambios es a través de la temperatura a 50% de conversión (T₅₀); en la tabla 12 están listados los valores de T₅₀ de estas pruebas.

Tabla 12. Temperaturas de 50% de conversión de los catalizadores de Au soportados en nanotubos modificados.

Catalizador	T ₅₀ (°C)
Au/Z0NT400	13
Au/Z1NT400	0
Au/Z6NT400	86
Au/Z11NT400	161
Au/Z19NT400	65

La forma en que el zirconio favorece la oxidación catalítica de CO es a través de la obtención de menores tamaños de nanopartícula de oro. En la figura 56 se muestran las imágenes TEM y sus correspondientes histogramas de las distribuciones de tamaño de partícula de oro, en donde se puede observar que el tamaño promedio de partícula con 1% de Zr (catalizador Au/Z1NT400) es el menor (4.82 nm), aunque se tenga una distribución amplia, pues la mayoría de las partículas se encuentran por debajo de los 5 nm. Cuando la carga de zirconio se incrementa a 6% (catalizador Au/Z6NT400), la distribución de tamaño es amplia y simétrica, y con un promedio de tamaño de partícula de 5.50 nm es previsible que la actividad disminuya.

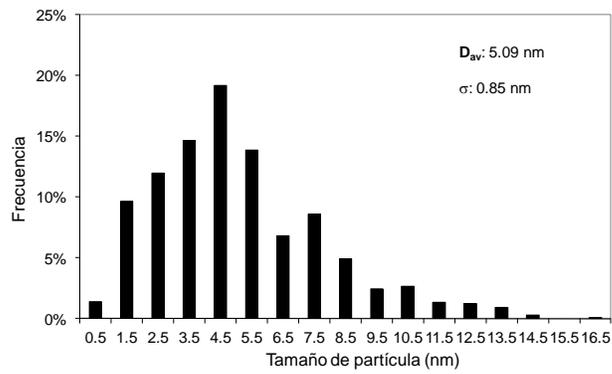
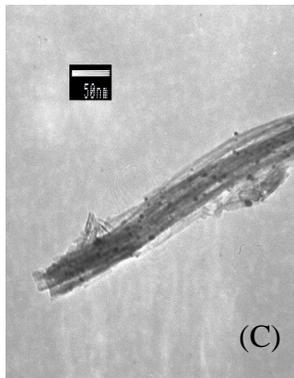
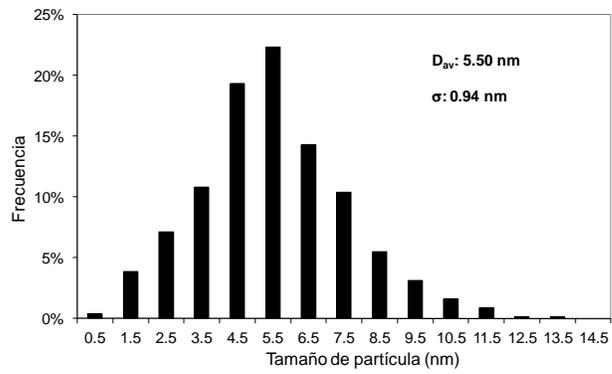
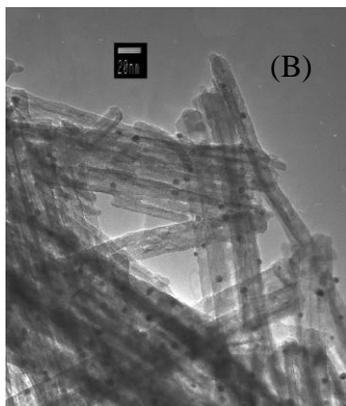
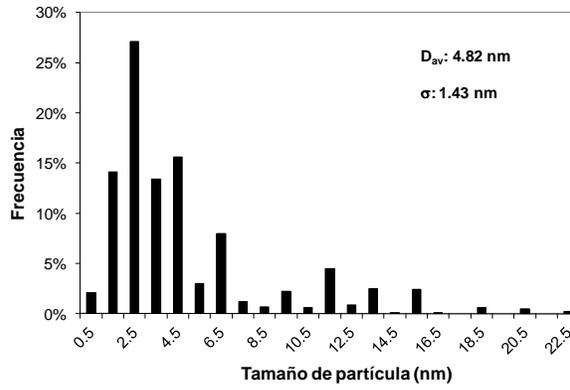
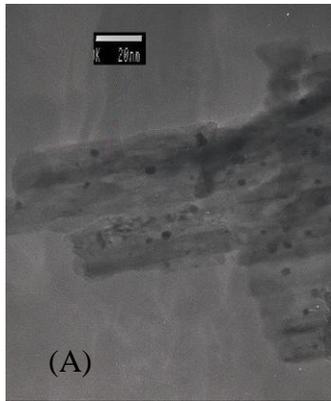


Figura 56. Ver descripción en la siguiente página.

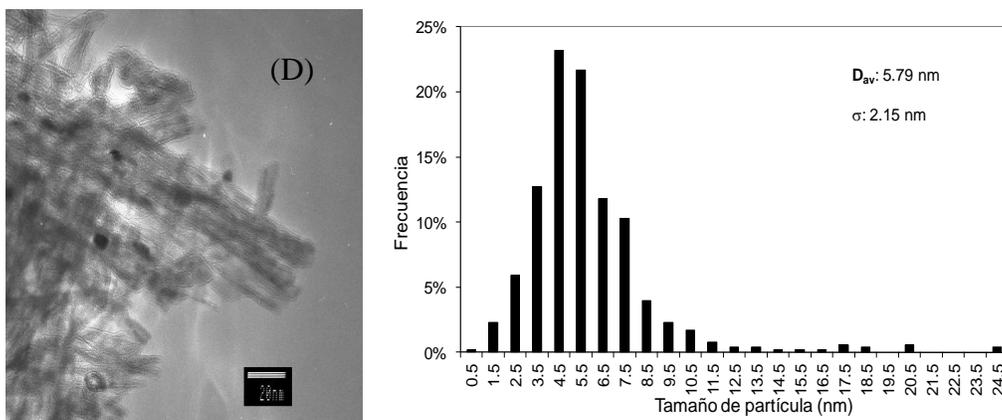


Figura 56 (continuación). Imágenes TEM y sus correspondientes histogramas de distribuciones de tamaño de nanopartículas de oro soportadas en nanotubos de ácido trititanico modificados con ZrO_2 . Las cargas de zirconio fueron: A) 1%; B) 6%; C) 11% y D) 19% en peso de zirconio. Todos los soportes modificados fueron tratados en aire estático a 400 °C por 4 horas. D_{av} : diámetro promedio; σ : desviación estándar.

Una situación parecida se da con el catalizador Au/Z11NT400, cuyo tamaño promedio de partícula está en 5.09 nm y cuya distribución es muy amplia, teniendo a aproximadamente la mitad de las nanopartículas con tamaños mayores a 5 nm, siendo el catalizador con el peor desempeño de esta serie. El catalizador Au/Z19NT400, si bien tiene un tamaño promedio de partícula de 5.79 nm y su distribución de tamaños va de 0.5 a 24.5 nm, la frecuencia de las partículas de entre 4 y 5 nm es bastante mayor que el resto de los intervalos (sólo el de 5 a 6 nm es casi tan grande), lo que permite tener una actividad mayor.

La alta actividad de los catalizadores de Au/NT-Zr se puede deber a la estructura cristalina del ZrO_2 que está presente; en la sección 5.2.2. se comentó que los nanotubos modificados con zirconio presentan señales que corresponden tanto a la zirconia tetragonal como a la monoclinica.

Si se hace una ampliación del espectro Raman de los nanotubos modificados con óxido de zirconio en el intervalo de cambio Raman comprendido entre 170 y 200 cm^{-1} se pueden distinguir dos señales características de ambas fases cristalinas de la zirconia (figura 57 A): en 177 cm^{-1} para la monoclinica y en 192 cm^{-1} para la tetragonal [95].

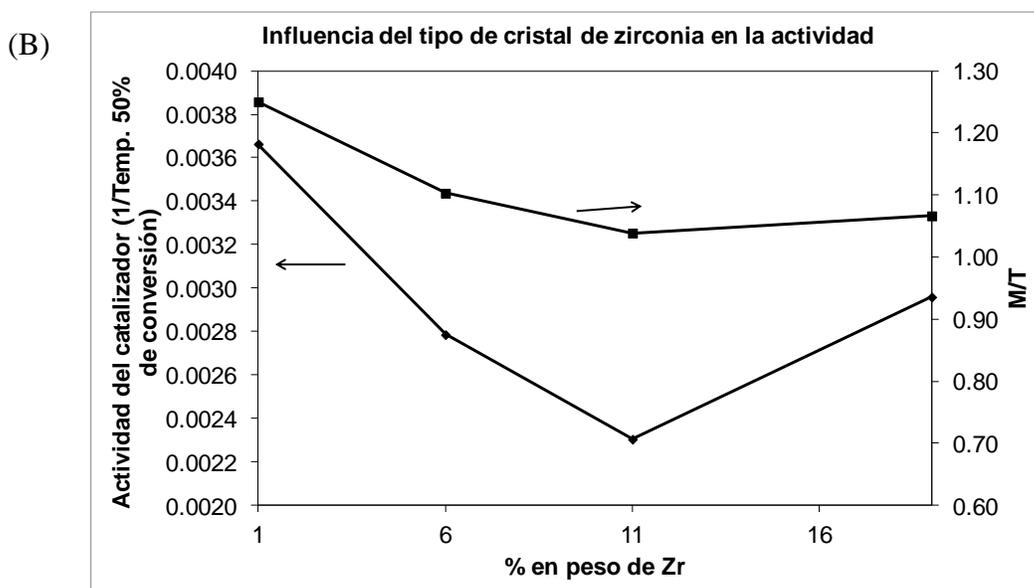
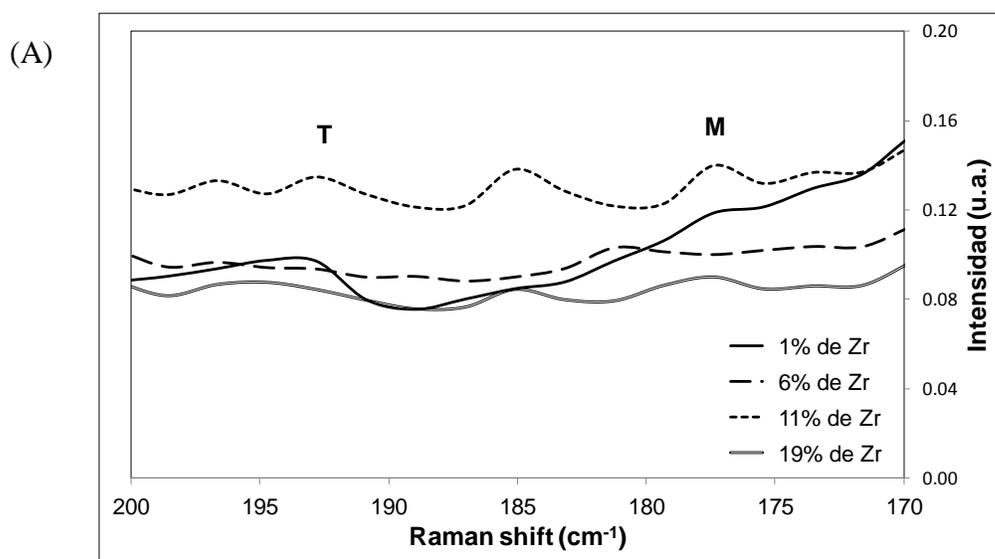


Figura 57. A) Espectro Raman ampliado de los nanotubos modificados con zirconio; la M indica una señal de la zirconia en su fase monoclinica en alrededor de 177 cm^{-1} , mientras que la T marca una señal de la zirconia tetragonal en aprox. 192 cm^{-1} . B) Gráfica de actividad de los catalizadores de zirconio vs contenido de zirconio en los nanotubos, comparada con la gráfica de % en peso de Zr vs M/T, que es la relación de la intensidad en el espectro Raman de la zirconia monoclinica en 177 cm^{-1} a la intensidad de la zirconia tetragonal en 192 cm^{-1} .

Se puede observar que ambas señales no tienen la misma intensidad relativa dependiendo de la carga de zirconio, por lo que se puede calcular un factor adimensional al que se le llamará M/T, que es la relación de la intensidad en el espectro Raman de la zirconia monoclinica en 177 cm^{-1} a la intensidad de la zirconia tetragonal en 192 cm^{-1} , y si se grafica este factor contra % en peso de

zirconio, comparándolo junto con la actividad de los catalizadores (1/Temperatura de 50% de conversión) se observa que hay una relación directa entre la relación fase monoclinica/fase tetragonal de la zirconia con la actividad catalítica, lo que implica que una mayor cantidad de zirconia monoclinica permitirá la formación de una mayor cantidad de nanopartículas de oro menores a 5 nm, lo que impactará a su vez en la actividad catalítica.

En resumen, podemos decir que:

- El zirconio, en pequeñas cantidades (1% en peso de Zr metálico) favorece muy bien la oxidación catalítica de CO, pero al incrementar la carga de este metal disminuye la actividad.
- La variación de la actividad está ligada a la distribución de tamaño de partícula de oro, que se ve afectada por la cantidad relativa de las fases cristalinas de zirconia, siendo la fase monoclinica la que favorece la reacción.

5.3.4. Catalizadores de Au soportados en nanotubos modificados con cerio (Au/NT-CeO₂)

Una alternativa al zirconio es el uso de cerio; como se mencionó anteriormente, el óxido de este metal posee un PIE de 6.7 a 8.6 lo que lo hace una opción interesante para modificar a los nanotubos de ácido tritánico con lo que se podría mejorar la actividad catalítica. Por ello fueron preparados catalizadores de oro soportados en nanotubos modificados en cerio; en la tabla 13 se muestra la serie de catalizadores que se preparó.

Tabla 13. Serie de catalizadores de oro soportados en nanotubos de H₂Ti₃O₇ modificados con óxido de cerio.

Nombre del catalizador	Temperatura de calentamiento del soporte modificado (°C)	Contenido de cerio (% en peso)
Au/Ce0NT400	400	0
Au/Ce1NT400	400	1
Au/Ce6NT400	400	6
Au/Ce11NT400	400	11
Au/Ce19NT400	400	19

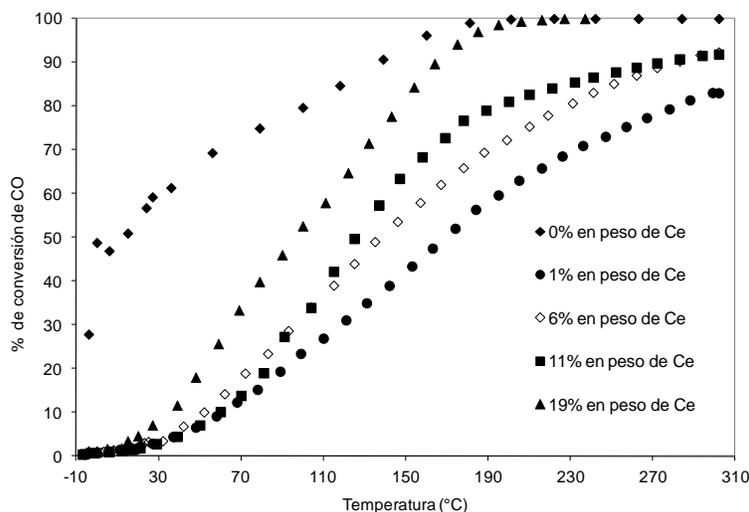


Figura 58. Actividad catalítica para la oxidación de CO de la serie catalizadores modificados con óxido de cerio. Todos los catalizadores tienen una carga de 3% en peso de Au. Temperatura de calentamiento del soporte: 400 °C; temperatura de pretratamiento: 300 °C; condiciones de reacción: 42.5 mg de catalizador, flujo de gases: 100 ml/min, composición de los gases de reacción: 98% de N₂, 1% de O₂ y 1% de CO, velocidad de calentamiento: 2 °C/min.

En la figura 58 se aprecia la actividad de estos catalizadores; se puede observar que en general los catalizadores modificados con ceria son menos activos; sin embargo es notable la manera como se da la actividad, ya que con el 1% de Ce se tiene la menor actividad y conforme se incrementa la carga de ceria ésta va aumentando; además, en todos los casos la forma de la gráfica es de una función sigmoidea, en donde la actividad tiende a aumentar de una manera rápida y en aproximadamente 190 °C, hay un cambio de pendiente en donde se estabiliza la actividad; en las curvas de los catalizadores Au/Ce11NT400 y Au/Ce19NT400 este efecto es más pronunciado.

Al revisar el tamaño de partícula de estos catalizadores se encuentra que existen cambios que explican en parte el comportamiento observado en los catalizadores. En la figura 59 se puede observar el histograma de la distribución de tamaño de partícula de oro cuando el soporte contiene 1% de Ce (catalizador Au/Ce1NT400), el diámetro promedio aumenta hasta 6.62 nm, de 2.26 nm que posee el catalizador Au/Ce0NT400 (ver figura 44B).

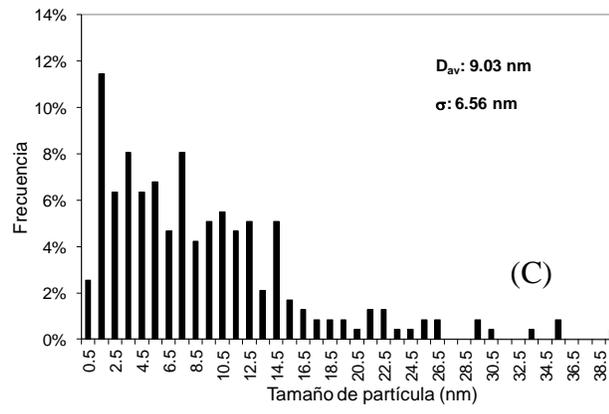
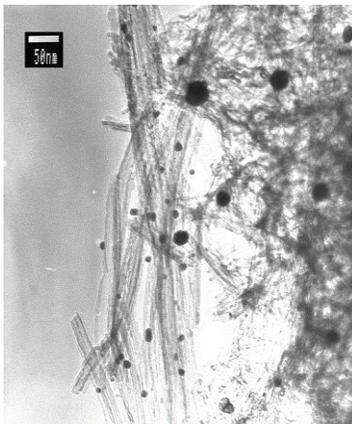
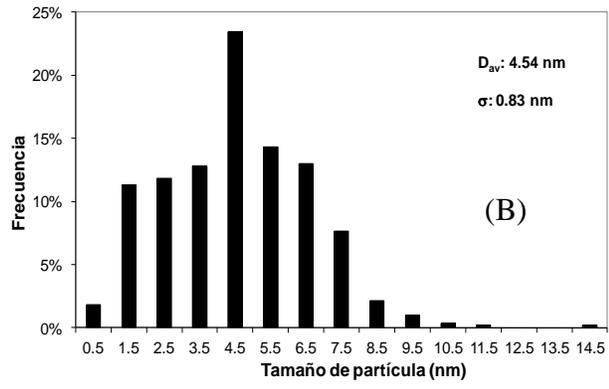
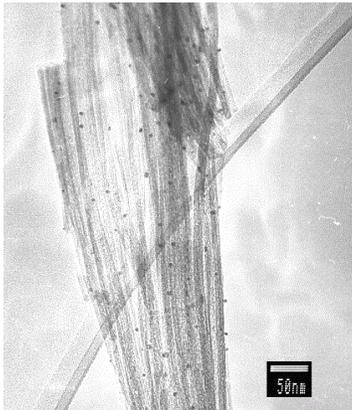
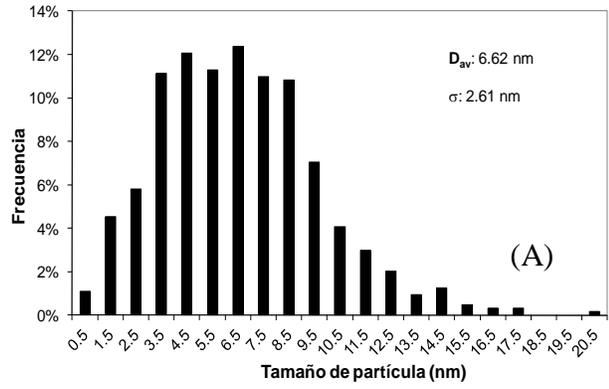
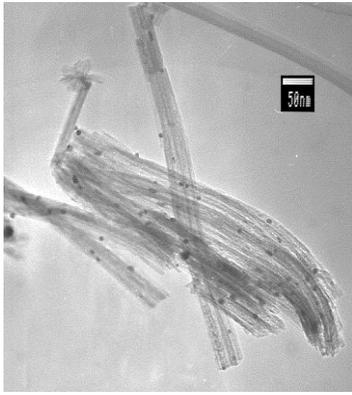


Figura 59. Ver la descripción en la siguiente página.

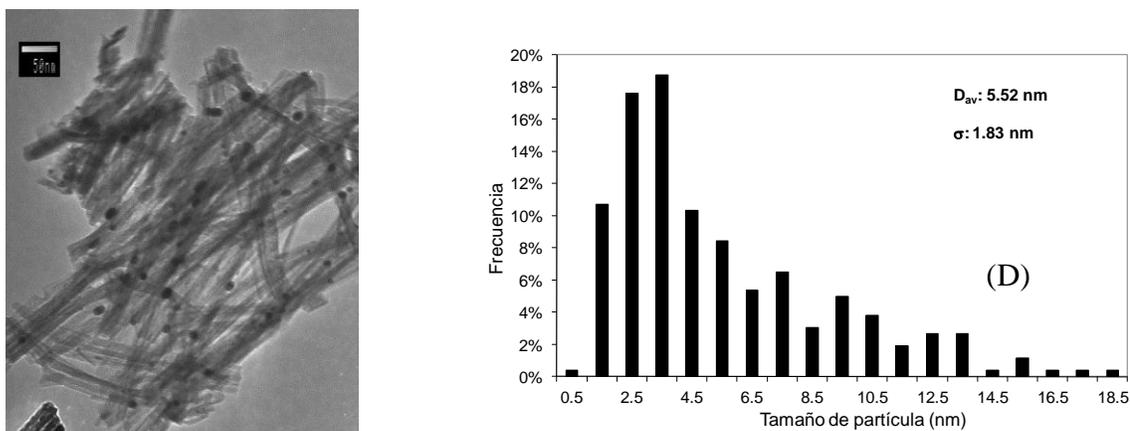


Figura 59 (continuación). Micrografías TEM y sus histogramas correspondientes de las distribuciones de tamaño de nanopartículas de oro soportadas en nanotubos de ácido trititánico modificados con CeO_2 . Las cargas de cerio fueron: A) 1%; B) 6%; C) 11% y D) 19% en peso de cerio. Todos los soportes modificados fueron calentados en aire estático a 400 °C por 4 horas. D_{av} : diámetro promedio; σ : desviación estándar.

Pese a que no se observan diferencias notables en las imágenes TEM (figura 59A), el hecho es que el cerio al 1% en peso (catalizador Au/Ce1NT400) provoca que la distribución de nanopartículas tenga máximos de frecuencia en un rango que va de 3.5 a 8.5 nm (distribución multimodal), lo cual ocasiona que muchas nanopartículas tengan tamaños que ya no efectúen la oxidación catalítica del CO. En el catalizador Au/Ce6NT400 (6% de Ce), la distribución ya tiene una moda en 4.5 nm, dentro del rango de capacidad catalítica de las nanopartículas, y por ello, es mayor la actividad que en el catalizador anterior. En el catalizador Au/Ce11NT400, la moda llega hasta 1.5 nm de diámetro, pero el promedio llega hasta 9.03 nm porque se tiene una distribución de tamaño de partícula muy amplio; pese a lo anterior, la actividad mejora con respecto al catalizador anterior, aunque en 300 °C las actividades de estos catalizadores sea la misma. En el último caso (catalizador Au/Ce19NT400) se observa una moda en 3.5 nm y una distribución más cerrada de tamaño de partícula, lo que da un promedio de 5.52 nm, y que por lo tanto, hace a este catalizador el más activo de esta serie.

Tabla 14. Temperaturas de 50% de conversión de los diferentes catalizadores que contienen cerio, junto con sus correspondientes porcentajes de nanopartículas de oro menores a 5 nm de diámetro.

Catalizador	Temperatura de 50% de Conversión (°C)	% de partículas de Au que miden menos de 5 nm de diámetro
Au/Ce1NT400	169.1	22.6
Au/Ce6NT400	137.4	37.7
Au/Ce11NT400	125.4	30.9
Au/Ce19NT400	96.0	47.5

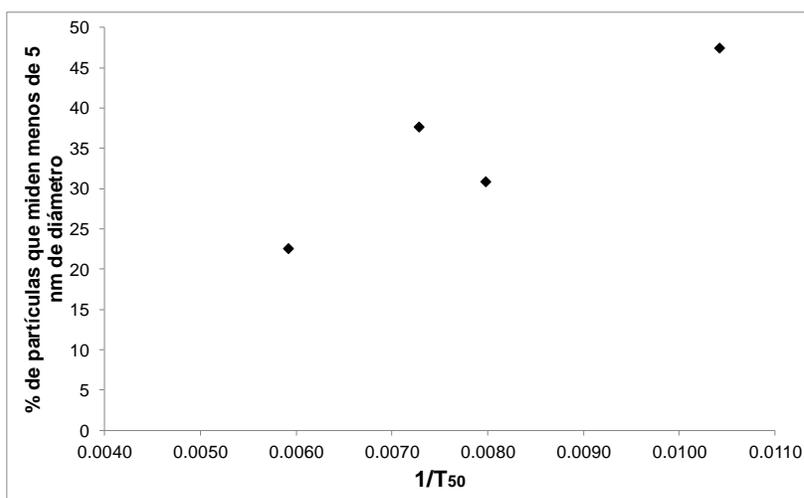


Figura 60. Gráfica de % de partículas de oro menores a 5 nm vs el inverso de la temperatura de 50% de conversión de los catalizadores que contienen cerio.

Para poder ver de una manera resumida el efecto del cerio en la actividad, en la tabla 14 se enlistan las temperaturas de 50% de conversión y el porcentaje de nanopartículas de oro con tamaños menores a 5 nm, que es el rango en el que el oro es activo catalíticamente, y en la figura

60 se muestra la gráfica resultante; se observa que hay una relación directa entre la actividad del catalizador y la cantidad de nanopartículas de oro que participan en la oxidación de CO.

De lo anterior se desprende que en bajas cantidades el cerio inhibe la formación de nanopartículas de oro menores a 5 nm, pero al incrementar la cantidad de CeO₂ mejora la actividad, pues posee un PIE adecuado para el depósito-precipitación de oro [95, 68]. La causa de este comportamiento lo podemos deducir de lo visto en la sección 5.2.3. El cerio, aun en bajas cantidades, ayuda a conservar la estructura de los nanotubos bien definida (figura 39), y al revisar el espectro Raman (figura 41) se puede ver que la estructura de los nanotubos se asemeja más a la del ácido tritánico que a la de la titania. De la sección 5.3.1. se vio que el ácido tritánico posee un PIE de 4 (figura 43 B) insuficiente para obtener nanopartículas de oro activas para la oxidación de CO; por lo tanto, el cerio, aun en bajas cantidades, preserva la estructura del ácido tritánico, lo que causará un bajo PIE y por lo tanto una baja actividad del material; conforme aumenta la carga de cerio, si bien se mantiene la estructura del ácido tritánico, el PIE aumenta por el cerio, por lo que va aumentando la actividad, sin llegar al nivel del material sin modificar. Lo anterior se confirma con los difractogramas de rayos X; en la figura 61 se observa que el difractograma de los nanotubos con 19% de cerio es muy semejante al de los nanotubos sin calcinar, lo que viene a reforzar el hecho que el cerio conserva la estructura del ácido tritánico.

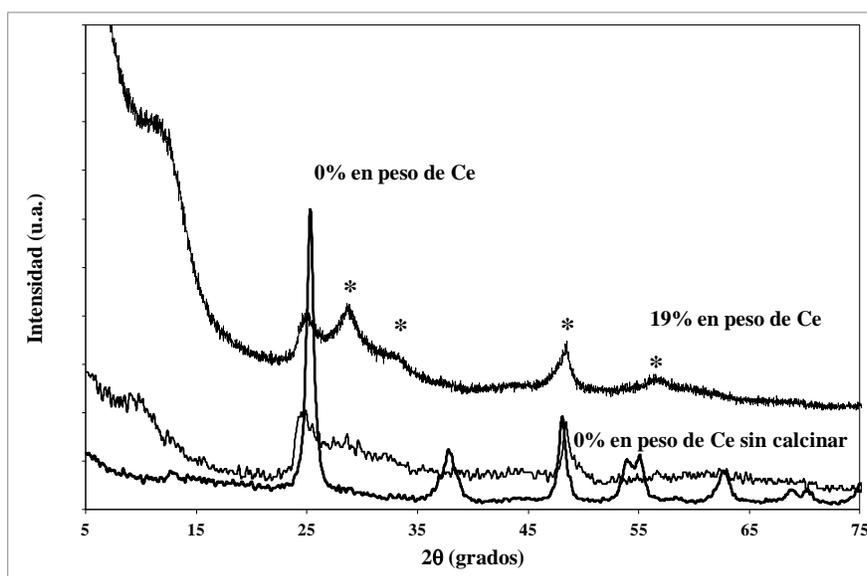


Figura 61. Difractogramas de rayos X de los nanotubos con 0% y 19% en peso de Cerio, junto con los nanotubos sin calcinar y sin cerio. Los asteriscos indican las señales correspondientes al CeO₂.

En resumen:

- El cerio, en bajas cantidades provoca que aumente el rango de tamaño de las nanopartículas de oro y con ello causa que caiga la actividad catalítica del oro.
- La actividad de los catalizadores de Au/NT-Ce aumenta cuando se incrementa la carga de CeO₂.
- Este comportamiento se debe a que el cerio contribuye a conservar la estructura del ácido tritánico de los nanotubos, la cual no es favorable para la formación de nanopartículas de oro de tamaño menor a 5 nm.

5.3.5. Desactivación de los catalizadores

Uno de las características que presentan en general todos los catalizadores de oro empleados en la oxidación de CO es la rapidez con que se desactivan. Como ya se ha mencionado, parece ser que existe consenso al considerar que la desactivación de los catalizadores de oro es debido a la formación de bicarbonato en la interfase oro-soporte, que es en donde se lleva a cabo la oxidación catalítica del CO [30, 41, 50, 99]; la formación de bicarbonato es una reacción adicional que compite con la oxidación y se da cuando el CO₂ ya formado en lugar de desorberse reacciona con el oxígeno adsorbido [30, 41].

Ante este panorama, se llevó a cabo la selección de los mejores catalizadores de cada serie, los cuales se compararon, tal como se observa en la figura 62, en donde se incluye la actividad de uno de los catalizadores más activos reportados para esta reacción: nanopartículas de oro soportadas en titania comercial Degussa P-25 [61]. En la figura 62 se observa que los catalizadores menos activos son el de tungsteno y el cerio, aunque hay que destacar que el catalizador de tungsteno tiene un mejor desempeño a baja temperatura que el de cerio, y es alrededor de 120 °C que se invierten los desempeños: el catalizador de Au/NT-Ce llega al 100% de conversión en 220 °C, mientras que el Au/NT-W en 300 °C.

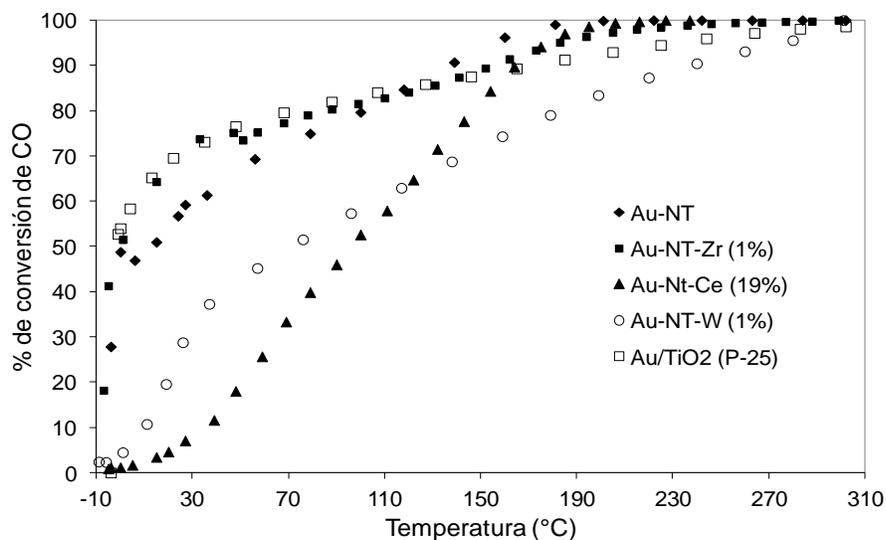


Figura 62. Comparativo de la actividad catalítica de los mejores catalizadores de cada serie comparados con los catalizadores de Au soportados en nanotubos y Au soportados en titania (P-25).

El siguiente catalizador menos activo es el de nanotubos sin modificar, el cual si bien tiene conversiones bastante aceptables a baja temperatura, sigue siendo inferior al P-25 en este rango, y ya por 200 °C alcanza el 100% de conversión; los catalizadores más activos, por lo menos a baja temperatura, son los de P-25 y de zirconio (Au/NT-Zr), siendo éste ligeramente superior por arriba de los 140 °C, pero inferior al Au/NT. A temperaturas muy bajas (-4 °C) el P-25 sigue siendo superior a cualquiera de los catalizadores preparados en este trabajo, pero no mucho sobre el de Au/NT-Zr; este catalizador tiene un desempeño casi igual al de Au/TiO₂ (P-25) especialmente a temperaturas menores a 50 °C; a temperaturas mayores de 150 °C, Au/NT-Zr es mejor al de P-25, alcanzando el 100% de conversión por arriba de 230 °C mientras que éste hace lo propio en 300 °C; ambos son inferiores en este rango al catalizador Au/NT. Para los catalizadores Au/TiO₂ y Au/NT-Zr se observa un cambio en la tendencia en la actividad en alrededor de 50 °C, siendo menos pronunciada en ambos casos. Este cambio de pendiente puede atribuirse al efecto de la desactivación, que como se ha mencionado, se observa en todos los catalizadores de oro soportado, y la cual se debe probablemente a la formación de carbonato.

Debido al efecto de la desactivación de los catalizadores, se hicieron pruebas para evaluarla; para ello se llevaron a cabo reacciones bajo las mismas condiciones como se evaluaron los

catalizadores pero con la salvedad de que la reacción se efectúa a temperatura constante de 50 °C durante 3000 minutos; en la figura 63 se muestra la gráfica de desactivación obtenida para los mejores catalizadores preparados en este trabajo.

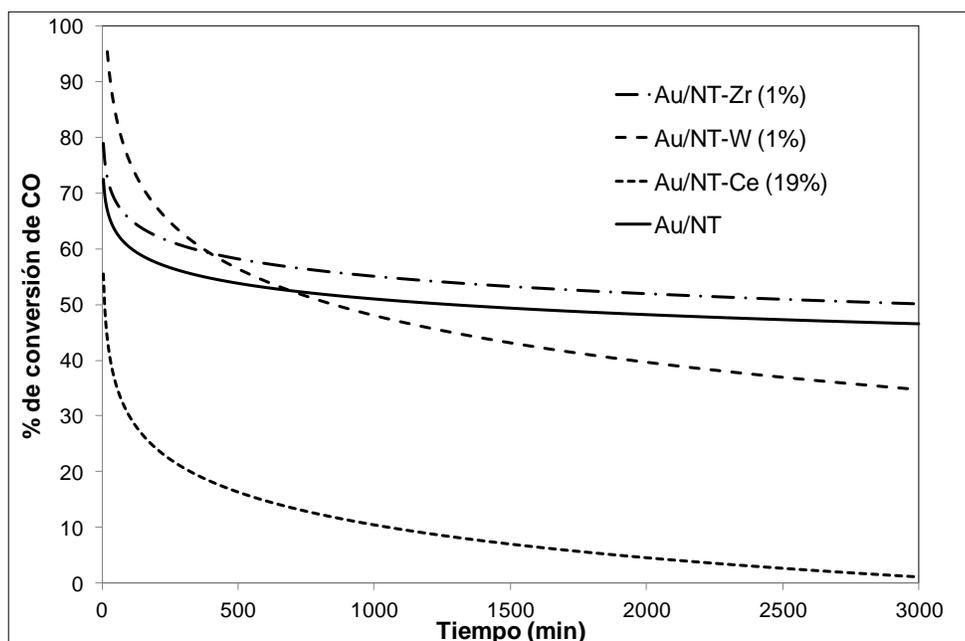


Figura 63. Comparativo de las gráficas de desactivación de los mejores catalizadores preparados. Condiciones de reacción: a) Peso del catalizador: 42.5 mg; b) Flujo de la mezcla de gases: 100 ml/min; c) Composición de la mezcla de gases: 1% de CO, 1% de O₂ y 98% de N₂; d) Temperatura de reacción: 50 °C.

Se puede ver que el catalizador Au/CeNT se desactiva muy rápidamente llegando a casi 0% de conversión de CO; el catalizador de tungsteno (Au/NT-W) tiene un buen comienzo pero decae la actividad muy rápido hasta un 35%. El catalizador con el soporte sin modificar (Au/NT) tiene una caída rápida hasta aproximadamente 500 min, y posteriormente la actividad disminuye en una suave pendiente hasta 47%. Una tendencia muy semejante presenta el catalizador de zirconio (Au/NT-Zr), la cual es paralela a la del catalizador Au/NT, pero la disminución de actividad es inferior, de tal manera que termina la prueba con 50% de actividad.

En resumen:

- Los catalizadores que se desactivan menos son el de Au/NT-Zr (1%) y Au/NT.
- El catalizador de cerio (Au/NT-Ce (19%)) es el que presenta la mayor desactivación, siendo su actividad casi cero a los 3000 minutos de operación.
- El catalizador que contiene tungsteno tiene una fuerte caída en su actividad, pero sin llegar a ser tan fuerte como en el caso del catalizador Au/NT-Ce (19%) (cerio).

6. Conclusiones

Los nanotubos de ácido trititanico preparados por síntesis hidrotermal sufren una serie de cambios al ser sometidos a tratamiento térmico en aire estático; estos cambios varían en intensidad dependiendo de la temperatura a la que se lleva a cabo, y son a grandes rasgos los siguientes:

- Pérdida parcial de la morfología nanotubular del material, en donde algunos tubos colapsan formando nanobarras.
- Disminución del tamaño de los espacios intra-paredes de los nanotubos, llegando incluso a desaparecer. Esto es causado por la eliminación de agua que está presente en esos espacios.
- Incremento del diámetro promedio de los nanotubos, muy probablemente como resultado de la disminución del tamaño del espacio intra-paredes.
- Disminución del área específica así como del volumen de poro, debido principalmente al colapso parcial de los nanotubos.
- Cambio de la estructura cristalina del nanotubo de manera gradual, que pasa de ácido trititanico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) con forma nanotubular a formar parte de una mezcla con óxido de titanio en su fase de anatasa (TiO_2) con forma de nanobarras.

Todos estos cambios se pueden disminuir por la adición de precursores metálicos que al calcinar formarán óxidos; en este trabajo se probaron los correspondientes de tungsteno, zirconio y cerio. En general se puede decir que los tres metales sí ayudan a retener la estructura nanotubular del material a pesar de la calcinación, sin lograr llegar a los niveles del material sin calentar. En el caso del tungsteno, el cual se evaluó a tres temperaturas distintas, se observó que el mayor o menor grado de eficacia de este metal depende principalmente de la cantidad de tungsteno que se incorpore al nanotubo y de la temperatura de tratamiento, obteniéndose buenos resultados con altas cargas del óxido y bajas temperaturas de calentamiento. El área específica de los nanotubos modificados con tungsteno se recupera en parte al incrementar la cantidad presente de este metal, así como una disminución gradual del diámetro promedio de poro que es benéfica para el área específica; sin embargo, el volumen de poro sufre una disminución debido principalmente a un efecto de dilución del mismo óxido de tungsteno. Por otro lado, este metal se dispersa bien en los nanotubos. El zirconio ayuda a retener la forma de los nanotubos y a recuperar las propiedades

texturales que se pierden con la calcinación, pero el aspecto de los nanotubos es de mayor deterioro, muy semejante al de los nanotubos sin modificar.

Los nanotubos pueden soportar nanopartículas de oro depositadas mediante el método de depósito-precipitación con urea, lográndose obtener tamaños de partícula inferiores a 5 nm, lo que convierte a este material en un catalizador apto para la oxidación de CO a bajas temperaturas. Las condiciones de preparación a las cuales tiene mejor desempeño son:

- Temperatura de tratamiento térmico del soporte: 400 °C. Este resultado evidencia que cuando los nanotubos tienen mayor cantidad de ácido tritánico producen catalizadores menos activos que cuando hay mayor cantidad de anatasa.
- Temperatura de pretratamiento del catalizador: 300-400 °C.
- Gas de pretratamiento: es indistinto si se usa aire o hidrógeno.
- Tiempo de almacenamiento: el mínimo posible pues aún en condiciones de vacío y oscuridad las nanopartículas tienden a sinterizar, con lo que va disminuyendo la capacidad catalizadora del material con el tiempo.

Los nanotubos modificados con óxidos metálicos en general no mejoraron su actividad con respecto al material sin modificar; el tungsteno, por su muy bajo punto isoeléctrico (PIE) provoca que las nanopartículas de oro sean mayores a 5 nm de diámetro, por lo que este óxido se descarta para esta reacción. El zirconio tiene buenos resultados pero sólo con muy baja cantidad del óxido, pues llega a tener la actividad más alta, pero disminuye conforme se incrementa su cantidad, debido probablemente a que entran en competencia dos fases cristalinas del óxido de zirconio (tetragonal y monoclinica), siendo esta última favorable para la formación de nanopartículas de oro adecuadas para la oxidación catalítica de monóxido de carbono. El cerio afecta negativamente en la actividad en bajas cantidades provocando una amplia dispersión de los tamaños de partícula de oro, ocasionando que disminuya la cantidad de oro que puede participar en la oxidación de CO; sin embargo, mejora la actividad al incrementar la cantidad de óxido de cerio presente en el soporte, pues este material tiene un punto isoeléctrico de más de 6 que permite la formación de partículas de oro de menor tamaño.

La desactivación de los catalizadores de oro soportado para la oxidación de CO es una cuestión que todavía está sin resolver, pues se ha observado esta tendencia en todos los catalizadores de

oro, no sólo en este trabajo sino que ha sido motivo de amplia investigación a nivel internacional; sin embargo en este trabajo se demostró que es posible disminuir el efecto de desactivación al modificar los nanotubos que sirven de soporte, especialmente con óxido de zirconio.

7. APÉNDICE

Cálculo de la longitud de la espiral

Para poder demostrar que los nanotubos sufren un incremento de su diámetro debido a la disminución del tamaño del espacio que se encuentra en las paredes, es necesario hacer cálculos de la geometría de la espiral ya que los nanotubos vistos de frente presentan una estructura espiral (figura 64).

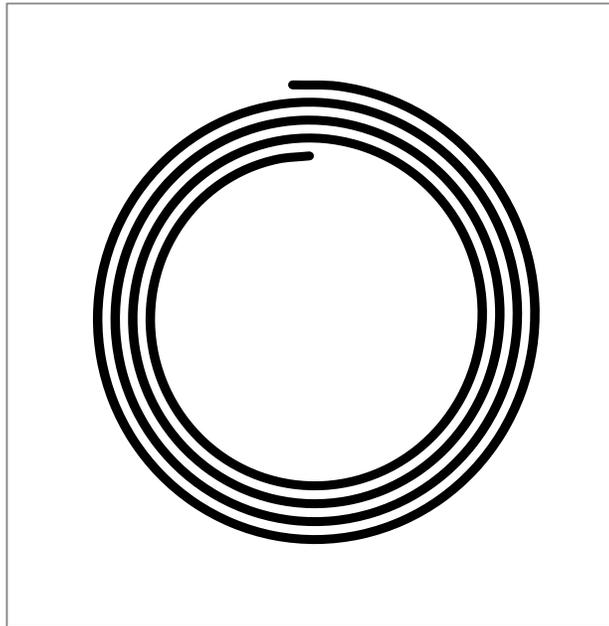


Figura 64. Esquema de la vista transversal de un nanotubo en donde se observa su carácter espiral.

Este tipo de espiral es la de Arquímedes, la cual tiene la siguiente ecuación expresada en coordenadas polares (r, θ) :

$$r = m + n\theta$$

Donde m y n son números reales. Por otro lado, para calcular una longitud de arco para funciones expresadas en coordenadas polares se tiene la siguiente ecuación:

$$S = \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{[f(\theta)]^2 + [f'(\theta)]^2} d\theta$$

para el intervalo $[\alpha, \beta]$, por lo que la integral queda:

$$S = \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{(m + n\theta)^2 + n^2} d\theta$$

Y resolviéndola queda:

$$S = \frac{m + n\theta}{2n} R + \frac{n}{2} \ln |m + n\theta + R| \Big|_{\alpha}^{\beta}$$

En donde:

$$R = \sqrt{(m + n\theta)^2 + n^2}$$

Con estas ecuaciones podemos calcular la longitud de la espiral; considerando que para este caso no empiezan en el centro, sino a partir de un ángulo α , la longitud de la espiral se calcula así:

$$S_e = S_f - S_i$$

En donde S_e es la longitud de la espiral del intervalo $[\alpha, \beta]$, mientras que S_f es la longitud de la espiral del intervalo $[0, \beta]$ y S_i corresponde a la espiral del intervalo $[0, \alpha]$. Así, se construye una espiral con los datos de la primera columna (Espirale 1):

	Espirale 1	Espirale 2
m	1	6
n	1	0.7
α	6.4 rad	6.8 rad
β	21.6 rad	21.2 rad
S_i	28.98 u.a.	83.95 u.a.
S_f	257.54 u.a.	311.70 u.a.
S_e	228.56 u.a.	227.75 u.a.

Con esta información en mente, se construye otra espirale (Espirale 2), en la que se le varió las constantes m y n, así como el intervalo $[\alpha, \beta]$, buscando que la longitud S_e sea la misma que en la espirale 1.

En la figura 65 se muestran estos resultados de manera gráfica; la espiral continua es la 1 y se observa que en este caso, el diámetro interno es menor y el tamaño de los espacios entre las curvas es mayor que en la espiral discontinua (espiral 2), es decir $D < D'$ y $E > E'$. De la gráfica se obtuvieron las siguientes dimensiones:

Espiral	Diámetro interno (u.a.)	Espacio entre curvas (u.a.)
1	18.00	6.26
2	23.75	4.92
% de diferencia entre 1 y 2	+32%	-21%

Por lo que se puede ver que manteniendo la longitud de la espiral constante, si se disminuye el espacio entre las curvas se incrementa el diámetro interno.

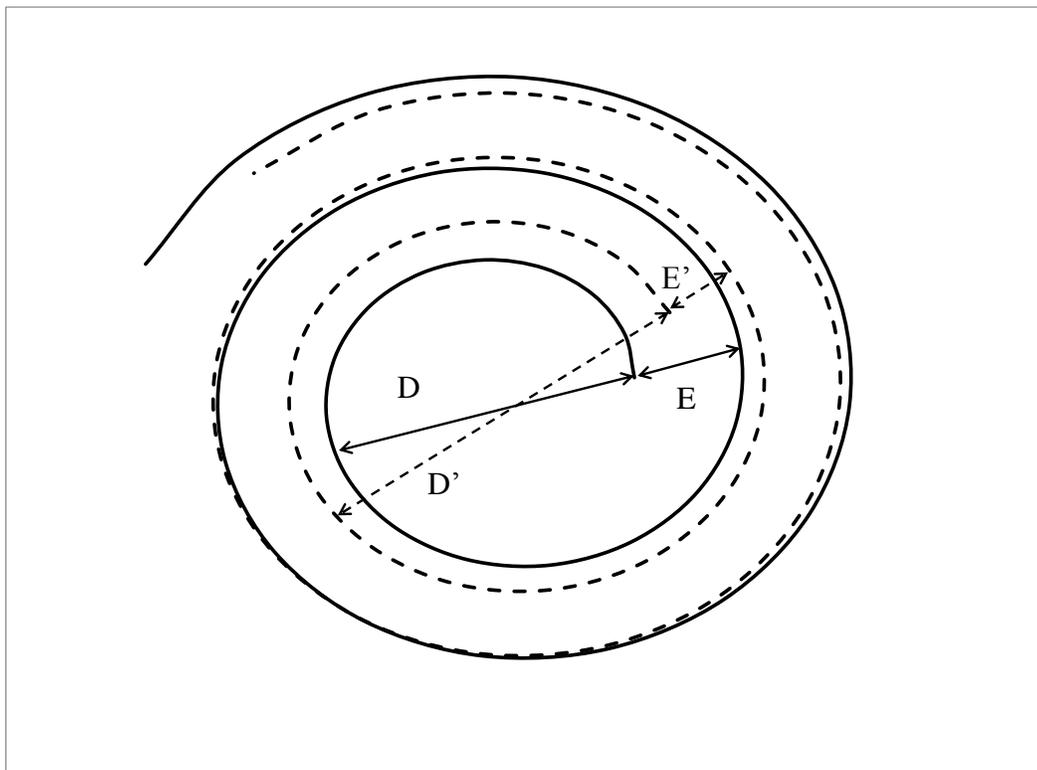


Figura 65. Esquema de las espirales calculadas: la espiral 1 es la línea continua mientras que la espiral 2 es la discontinua. La longitud de ambas espirales es prácticamente la misma. D y D' son los diámetros internos de las espirales 1 y 2 respectivamente, y E y E' las separaciones entre las curvas de las espirales 1 y 2 respectivamente.

8. REFERENCIAS

- [1] P.V. Kamat, TiO₂ Nanostructures: Recent Physical Chemistry Advances, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 11849-11851.
- [2] K.I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported Catalysts, *Chemical Society Reviews*, (1996) 61-69.
- [3] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.
- [4] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng, The structure of trititanate nanotubes, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 58 (2002) 587–593.
- [5] Y. Zhu, H. Li, Y. Kotalpin, Y. Hacoheh, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes, *Chem. Commun.* (2001) 2616–2617.
- [6] Q. Zhang, L. Gao, J. Sun, S. Zheng, Preparation of long TiO₂ nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals, *Chem. Lett.* (2002) 226–227.
- [7] Y. Wang, G. Hu, X. Duan, H. Sun, Q. Xue, Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 365 (2002) 427–431.
- [8] C. Lin, S. Chien, J. Chao, C. Sheu, Y. Cheng, Y. Huang, C. Tsai, The synthesis of sulfated titanium oxide nanotubes, *Catalysis Letters* Vol. 80, No. 3-4, June 2002.
- [9] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, Nanotubes of lepidocrocite titanates, *Chem. Phys. Lett.* 380 (2003) 577–582.
- [10] Y. Chen, C. Lee, M. Yeng, H. Chiu, Preparing titanium oxide with various morphologies, *Mater. Chem. Phys.* 81 (2003) 39–44.
- [11] Z. Yuan, B. Su, Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, *Colloids Surf. A* 241 (2004) 173–183.
- [12] W. Wang, O. Varghese, M. Paulose, C. Grimes, A study on the growth and structure of titania nanotubes, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 417–422.
- [13] B. Yao, Y. Chan, X. Zhang, W. Zhang, Z. Yang, N. Wang, Formation mechanism of TiO₂ nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281–283.
- [14] B. Poudel, W. Wang, C. Dames, J. Huang, S. Kunwar, D. Wang, D. Banerjee, G. Chen, Z. Ren, Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires, *Nanotechnology* 16 (2005) 1935–1940.

- [15] S. Zhang, L. Peng, Q. Chen, G. Du, G. Dawson, W. Zhou, Formation mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 256103.
- [16] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6210–6214.
- [17] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, Synthesis of nanotube from a layered $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in a hydrothermal treatment using various titania sources, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239–4245.
- [18] A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kenya, I. Kiricsi, Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17781–17783.
- [19] C. Dames, B. Poudel, W. Wang, J. Huang, Z. Ren, Y. Sun, J. Oh, C. Opeil, M.J. Naughton, G. Chen, Low-dimensional phonon specific heat of titanium dioxide nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 031901.
- [20] D. Bavykin, J. Friedrich, A. Lapkin, F. Walsh, Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1124–1129.
- [21] E. Morgado, M.S. de Abreu, O. Pravia, B. Marinkovic, P. Jardim, F. Rizzo, A. Araujo, A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content, *Solid State Sci.* 8 (2006) 888–900.
- [22] L. Qian, Z. Du, S. Yang, Z. Jin, Raman study of titania nanotube by soft chemical process, *J. Mol. Struct.* 749 (2005) 103–107.
- [23] H. Xu, G. Vanamu, Z. Nie, H. Konishi, R. Yeredla, J. Phillips, Y. Wang, Photocatalytic oxidation of a volatile organic component of acetaldehyde using titanium oxide nanotubes, *J. Nanomaterials* (2006) 78902.
- [24] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa, Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) G488.
- [25] D. Bavykin, A. Lapkin, P. Plucinski, J. Friedrich, F. Walsh, Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO_2 nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19422.
- [26] M. Hodos, Z. Kónya, G. Tasi, I. Kiricsi, Catalysis by pre-prepared platinum nanoparticles supported on trititanate nanotubes, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) 341–350.
- [27] S. Chien, Y. Liou, M. Kuo, Preparation and characterization of nanosized Pt/Au particles on TiO_2 -nanotubes, *Synthetic Metals* 152 (2005) 333–336.

- [28] C. Tsai, H. Teng, Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment, *Chem.Mater.* 16 (2004) 4352–4358.
- [29] M. Cortés-Jácome, G. Ferrat-Torres, L. Flores Ortiz, C. Ángeles Chávez, E. López-Salinas, J. Escobar, M. Mosqueira, J. Toledo-Antonio, In situ termo-Raman study of titanium oxide nanotubes, *Catal. Today* 126 (2007) 248–255.
- [30] J. Toledo-Antonio, S. Capula, M. Cortés-Jácome, C. Ángeles-Chávez, E. López-Salinas, G. Ferrat, J. Navarrete, J. Escobar, Low-Temperature FTIR Study of CO Adsorption on Titania Nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 10799-10805.
- [31] M. Cortés-Jácome, J. Escobar, C. Ángeles Chávez, E. López-Salinas, E. Romero, G. Ferrat, J. Toledo-Antonio, Highly dispersed CoMoS phase on titania nanotubes as efficient HDS catalysts, *Catal. Today* 130 (2008) 56–62.
- [32] J. Toledo-Antonio, M. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez, J. Escobar, M. Barrera, E. López-Salinas, Highly active CoMoS phase on titania nanotubes as new hydrodesulfurization catalysts, *Appl. Catal. B* 90 (2009) 213–223.
- [33] M. Khan, O. Yang, Photocatalytic water splitting for hydrogen production under visible light on Ir and Co ionized titania nanotube, *Catal. Today* 146 (2009) 177–182.
- [34] K. Nishijima, Y. Fujisawa, N. Murakami, T. Tsubota, T. Ohno, Development of an S-doped titania nanotube (TNT) site-selectively loaded with iron (III) oxide and its photocatalytic activities, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 584–590.
- [35] V. Idakiev, Z. Yuan, T. Tabakova, B. Su, Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 149–155.
- [36] B. Zhu, Z. Sui, S. Wang, X. Chen, S. Zhang, S. Wu, W. Huang, Alternative approaches to fabrication of gold-modified TiO₂ nanotubes, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 1097–1104.
- [37] S. Awate, R. Sahu, M. Kadgaonkar, R. Kumar, N. Gupta, Photocatalytic mineralization of benzene over gold containing titania nanotubes: role of adsorbed water and nanosize gold crystallites, *Catal. Today* 141 (2009) 144–151.
- [38] L. Sikuvhuhulu, N. Coville, T. Ntho, M. Scurrrell, Potassium titanate: an alternative support for gold catalyzed carbon monoxide oxidation?, *Catal. Lett.* 123 (2008) 193–197.
- [39] Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Synthesis and thermal analysis of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 982–985.

- [40] J. Jiang, Q. Gao, Z. Chen, Gold nanocatalysts supported on protonic titanate nanotubes and titania nanocrystals, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 280 (2008) 233–239
- [41] T. Ntho, J. Anderson, M. Scurrall, CO oxidation over titanate nanotube supported Au: deactivation due to bicarbonate, *J. Catal.* 261 (2009) 94–100.
- [42] J. Tsai, J. Chao, C. Lin, Low temperature carbon monoxide oxidation over gold nanoparticles supported on sodium titanate nanotubes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 298 (2009) 115–124.
- [43] A. Grigorieva, E. Goodilin, L. Derlyukova, T. Anufrieva, A. Tarasov, Y. Dobrovolskii, Y. Tretyakov, Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process, *Applied Catalysis A: General* 362 (2009) 20–25.
- [44] A. Grigorieva, E. Goodilin, K. Dubova, T. Anufrieva, L. Derlyukova, A. Vyacheslavov, Y. Tretyakov, Titania nanotubes, nanorods and nanopowder in the carbon monoxide oxidation process, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1024–1028.
- [45] A. Kukovecz, M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi, Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles, *Chemical Physics Letters* 411 (2005) 445–449.
- [46] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, Study on composition, structure and formation process of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, *Dalton Trans.*, 2003, 3898–3901.
- [47] H. Zhang, G. Li, L. An, T. Yan, X. Gao, H. Zhu, Electrochemical Lithium Storage of Titanate and Titania Nanotubes and Nanorods, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 6143-6148.
- [48] D. Kim, J. Jang, N. Goo, M. Kwonc, J. Lee, S. Choi, D. Shin, S. Kim, K. Lee, Structural characterization and effect of dehydration on the Ni-doped titanate nanotubes, *Catalysis Today* 146 (2009) 230–233.
- [49] B. Vijayan, N. Dimitrijevic, T. Rajh, K. Gray, Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Reduction and Oxidation Processes of Hydrothermally Synthesized Titania Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 12994–13002.
- [50] A. Rendon-Rivera, J. Toledo-Antonio, M. Cortés-Jácome, C. Ángeles-Chávez, Generation of highly reactive OH groups at the surface of TiO_2 nanotubes, *Catalysis Today* 166 (2011) 18–24.

- [51] S. Kim, M. Kim, S. Hwang, S. Lim, Enhancement of photocatalytic activity of titania–titanate nanotubes by surface modification, *Applied Catalysis B: Environmental* 123– 124 (2012) 391– 397.
- [52] M. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, S. Suárez, R. Portela, B. Sánchez, J. Coronado, Highly selective one-dimensional TiO₂-based nanostructures for air treatment applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 251– 259.
- [53] M. Cortés-Jácome, M. Morales, C. Ángeles-Chávez, L. Ramírez-Verduzco, E. López-Salinas, J. Toledo-Antonio, WO_x/TiO₂ Catalysts via Titania Nanotubes for the Oxidation of Dibenzothiophene, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 6605–6614.
- [54] M. Cortés-Jácome, J. Toledo-Antonio, C. Ángeles-Chávez, E. López-Salinas, G. Ferrat, J. Escobar, J. Montoya de la Fuente, Role of the residual Na⁺ ions on the dispersion of WO_x species on titania nanotubes by in situ thermo-Raman study, *Catalysis Today*, 155 (2010) 241– 246.
- [55] M. Méndez-Cruz, J. Ramírez-Solís, R. Zanella, CO oxidation on gold nanoparticles supported over titanium oxide nanotubes, *Catalysis Today*, 166 (2011) 172-179.
- [56] M. Méndez, Preparación y Caracterización de Nanotubos de Óxido de Titanio por Síntesis Hidrotermal, Tesis de Maestría, (2006) UNAM, México.
- [57] H. Peng, G. Li, Z. Zhang, Synthesis of bundle-like structure of titania nanotubes, *Materials Letters*, 59 (2005) 1142-1145.
- [58] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, *Chem. Lett.* (1987) 405–408.
- [59] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
- [60] M. Haruta, M. Daté, Advances in the catalysis of Au nanoparticles, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427–437.
- [61] R. Zanella, S. Giorgio, C. Henry, C. Louis, Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634–7642.
- [62] S. Andersson, A. Wadsley, The Crystal Structure of Na₂Ti₃O₇, *Acta Cryst.*, 14 (1961) 1245-1249.
- [63] H. Izawa, S. Kikkawa, M. Kolzumi, Ion Exchange and Dehydration of Layered Titanates, Na₂Ti₃O₇ and K₂Ti₄O₉, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5023-5026.

- [64] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: structure sensitivity and mechanism, *Journal of Catalysis*, 223 (2004) 328–339.
- [65] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃–ZnO, Au/Fe₂O₃–ZrO₂ catalysts for the WGS reaction, *Applied Catalysis A: General* 202 (2000) 91–97.
- [66] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62–72.
- [67] P. Burattin, M. Che, C. Louis, Characterization of the Ni(II) Phase Formed on Silica Upon Deposition-Precipitation, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 7060–7074.
- [68] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *J. Catal.* 222 (2004) 357–367.
- [69] R. Zanella, C. Louis, Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples, *Catal. Today* 107–108 (2005) 768–777.
- [70] G.C. Bond, Gold: a relatively new catalyst, *Gold Bull.* 34 (2001) 117.
- [71] V. Aguilar-Guerrero, B. Gates, Kinetics of CO oxidation catalyzed by highly dispersed CeO₂-supported gold, *Journal of Catalysis*, Volume 260, Issue 2, (2008) 351–357.
- [72] S. Carrettin, P. Concepción, A., J. López Nieto, V. Puentes, Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2538–2540.
- [73] K. Chao, M. Cheng, Y. Ho, P. Liu, Preparation and characterization of highly dispersed gold nanoparticles within channels of mesoporous silica, *Catalysis Today*, 97 (2004) 49–53.
- [74] C. Chiang, A. Wang, C. Mou, CO oxidation catalyzed by gold nanoparticles confined in mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15: Pretreatment methods, *Catalysis Today* 117 (2006) 220–227.
- [75] M. Debeila, M. Raphulu, E. Mokoena, M. Avalos, V. Petranovskii, N. Coville, M. Scurrall, The effect of gold on the phase transitions of titania, *Materials Science and Engineering A* 396 (2005) 61–69.

- [76] J. Guzman, S. Carrettin, J. Fierro-Gonzalez, Y. Hao, B. Gates, A. Corma, CO Oxidation Catalyzed by Supported Gold: Cooperation between Gold and Nanocrystalline Rare-Earth Supports Forms Reactive Surface Superoxide and Peroxide Species, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4778–4781.
- [77] M. Shou, H. Takekawa, D. Ju, T. Hagiwara, D. Lu, K. Tanaka, Activation of a Au/TiO₂ catalyst by loading a large amount of Fe–Oxide: Oxidation of CO enhanced by H₂ and H₂O, *Catalysis Letters*, 108 (2006) 119-124.
- [78] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Application of alumina supported gold-based catalysts in total oxidation of CO and light hydrocarbons mixture, *Catalysis Today*, 113 (2006) 182–186.
- [79] W. Yan, S. Brown, Z. Pan, S. Mahurin, S. Overbury, S. Dai, Ultrastable Gold Nanocatalyst Supported by Nanosized Non-Oxide Substrate, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3614–3618.
- [80] M. Gaşior, B. Grzybowska, K. Samson, M. Ruszel, J. Haber, Oxidation of CO and C₃ hydrocarbons on gold dispersed on oxide supports, *Catalysis Today* 91–92 (2004) 131–135.
- [81] J. Mellor, A. Palazov, B. Grigorova, J. Greyling, K. Reddy, M. Letsoalo, J. Marsh, The application of supported gold catalysts to automotive pollution abatement, *Catalysis Today* 72 (2002) 145–156.
- [82] C. Kuo, H. Chen, J. Lin, B. Wan, Nano-gold supported on TiO₂ coated glass-fiber for removing toxic CO gas from air, *Catalysis Today* 122 (2007) 270–276.
- [83] G. Veith, A. Lupini, S. Pennycook, A. Villa, L. Prati, N. Dudney, Magnetron sputtering of gold nanoparticles onto WO₃ and activated carbon, *Catalysis Today* 122 (2007) 248–253.
- [84] D. Bavykin, A. Lapkin, P. Plucinski, L. Torrente-Murciano, J. Friedrich, Frank C. Walsh, Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes, *Topics in Catalysis* Vol. 39, Nos. 3–4, October 2006.
- [85] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [86] J. Thomas, R. Lambert (editores) “Characterisation of Catalysts”, Ed. John Wiley & Sons (1980) 12-29.
- [87] E. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- [88] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723-1732.

- [89] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, Characterization of Tungsta-Titania Catalysts, *Langmuir*, 8 (1992) 1744-1749.
- [90] Y. Koltypin, S. Nikitenko, A. Gedanken, The sonochemical preparation of tungsten oxide nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1107-1110.
- [91] M. Falco, S. Canavese, N. Fígoli, Preparation of tungsten oxide promoted zirconia by different methods, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 778-784.
- [92] C. Baes, R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Krieger Publishing Co., 1^a. Ed. (1986) pag. 258.
- [93] J. Díaz, J. Martínez, M. Galván, Un método no-convencional para depositar óxido de tungsteno, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, S1(2) (2009) 443-446.
- [94] M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Ed. Marcel Dekker, (2001).
- [95] A. Vázquez Vaamonde, J. Damborenea de Vaamonde, J. Damborenea (editores), *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, pág. 571.
- [96] W. Ji, J. Hu, Y. Chen, The structure and surface acidity of zirconia-supported tungsten oxides, *Catal. Lett.* 53 (1998) 15-21.
- [97] G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH₄ under lean conditions, *Catalysis Today* 50 (1999) 399-412.
- [98] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst prepared under various temperatures, *Surf. Interface Anal.* 31(2001) 73-78.
- [99] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, Vital Role of Moisture in the Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2129 -2132.
- [100] D. Lee, J. Lee, T. Jang, B. Kim, Oxygen sensitivity of nanostructured cerium oxide prepared by a thermochemical process, *Journal of Ceramic Processing Research*, 7 (2006) 148-151.