



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**CIENCIAS / INGENIERÍA / QUÍMICA
MAESTRIA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Au SOPORTADOS EN
NANOESTRUCTURAS DE CERIA Y ÓXIDOS MIXTOS DE
LANTÁNIDOS ($Ce_{1-x}M_xO_{2+\delta}$) PARA EL ABATIMIENTO
DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS**

Tesis presentada por:

BRENDA JEANNETH ACOSTA RUELAS

**A la división de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el grado de:**

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Morelia, Michoacán.

Abril 2009.

RESUMEN**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Au SOPORTADOS EN
NANOESTRUCTURAS DE CERIA Y ÓXIDOS MIXTOS DE LANTÁNIDOS
(Ce_{1-x}M_xO_{2+/-δ}) PARA ABATIMIENTO DE CONTAMINANTES
ATMOSFÉRICOS**

Por

Brenda Jeanneth Acosta Ruelas

Marzo del 2009

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Co-Dirigida por: Dr. Andrey Simakov

El objetivo de la investigación fue la preparación de catalizadores de oro soportados en nanoestructuras de ceria y óxidos mixtos. Fue propuesto el estudio de un diseño factorial de experimentos 2³, para optimizar el proceso de preparación de especies de ceria nanoestructurada como nanotubos o nanobarras mediante un tratamiento hidrotérmico en una autoclave en presencia de NaOH; variando temperatura, tiempo de residencia y pH. Las condiciones de síntesis optimizadas fueron aplicadas a óxidos mixtos (Ce-La, Ce-Ru) previamente obtenidos por Sol-Gel. Las muestras seleccionadas de nanoestructuras se utilizaron como soportes en catalizadores de oro. El oro (3%) fue adicionado por la técnica depósito-precipitación usando HAuCl₄ como precursor de oro en presencia de urea.

Los materiales nanoestructurados obtenidos fueron caracterizados por SEM-EDS, BET, XRD, TEM y espectroscopía de UV-Vis modo reflectancia difusa. Su capacidad de almacenamiento de oxígeno fue medida por pulsos de hidrógeno. La evolución de la naturaleza

de las especies de oro en los catalizadores, dependiendo del soporte y del pretratamiento del catalizador (TPO y TPR), fue analizada por XPS, TEM, espectroscopía de UV-Vis modo reflectancia difusa y pruebas de actividad catalítica en la oxidación de CO.

Las muestras de ceria presentaron una mezcla de nanoestructuras que incluyen nanotubos y nanobarras mayoritariamente; además éstos fueron caracterizados con cambios dramáticos en propiedades estructurales, electrónicas, así como de actividad catalítica, en comparación con el compuesto inicial. Sin embargo, en los óxidos mixtos no se observaron cambios significativos en la estructura, probablemente bajo las condiciones experimentales seleccionadas se produjo un bloqueo por el segundo metal en la reconstrucción de los cristales de ceria. En los catalizadores preparados se encontraron las diferentes especies de oro (cationes Au^+ , Au^{3+} ; partículas con carga parcialmente negativa finamente dispersas – clúster de oro; nanopartículas metálicas). La contribución relativa depende de la naturaleza del soporte utilizado. Fue mostrado que las especies de oro catiónicas tienen un papel clave en la oxidación de CO. El uso de ceria nanoestructurada tiene efecto de incrementar la actividad en la oxidación de CO (valor en orden de 2) en comparación con los catalizadores basados en ceria inicial. Los catalizadores de oro soportados en ceria nanoestructurada pueden ser utilizados satisfactoriamente en la oxidación catalítica de CO a temperatura ambiente.

ABSTRACT**STUDY OF Au CATALYSTS SUPPORTED ON NANOSTRUCTURES OF CERIA AND MIXED OXIDES OF LANTHANIDES ($Ce_{1-x}M_xO_{2+\delta}$) FOR ELIMINATION OF ATMOSPHERIC CONTAMINANTS**

By

Brenda Jeanneth Acosta Ruelas

March 2009

Master in Sciences in Chemical Engineering

Directed by: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Co-Directed by: Dr. Andrey Simakov

The aim of study was the preparation of gold catalysts supported on nanostructured ceria and mixed oxides. In the current study 2^3 factorial design of experiments was proposed in order to optimize the process of ceria nanostructured species preparation like as nanotubes or nanorods by means of hydrothermal treatment of samples in autoclave under NaOH presence varying temperature, residence time and pH. The optimized synthesis conditions were applied also to (Ce-La, Ce-Ru) mixed oxides previously prepared by Sol-Gel. Selected nanostructured samples were used as supports for gold catalysts preparation. The gold (3%) was supported by deposition-precipitation technique using $HAuCl_4$ as a gold precursor in presence of urea.

The obtained nanostructured materials were characterized by SEM-EDS, BET, XRD, TEM and Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy. Their Oxygen Storage Capacity was measured by hydrogen pulses. The genesis of gold species nature in the prepared gold catalysts in dependence on used supports and type of catalyst pretreatment (TPO or TPR) was analyzed by XPS, TEM, Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy and catalytic activity test in the CO oxidation.

Ceria only samples present mainly mixture of nanotubes and nanorods; in addition, prepared nanostructured materials are characterized with dramatic changes in structural, electronics and reactive properties in comparison with initial materials. However, significant changes in the sample structure did not observed for mixed oxides probably due to the blocking of ceria crystal reconstruction by second metal under selected experimental conditions. The different gold species (gold cations Au^+ , Au^{3+} ; finely dispersed partly negative charged gold species – gold clusters; metallic nanoparticles) were found in the prepared catalysts. Their relative contribution depends on the nature of support used. It was shown that cationic gold species play a key role in the CO oxidation. Application of nanostructured ceria results in the dramatic activity rise in CO oxidation (two orders of value) in comparison with that for the catalysts based on conventional ceria. Prepared gold catalysts supported on nanostructured ceria could be successfully applied for catalytic CO oxidation at ambient temperature.

DEDICATORIA

A MIS PADRES

Soledad Ruelas López y Rogelio Acosta Hernández

Primeramente por el ejemplo de lucha y perseverancia que los caracteriza a ambos; por haberme heredado más que características físicas, cualidades que nos distinguen como familia. Por la vida, por el amor, y sobre todo por la educación que siempre me inculcaron a respetar y valorar. Por el simple hecho de hacerme sentir tan orgullosa de ustedes. Los amo.

A MIS HERMANAS

Por ser parte de mi vida, por las vivencias que hemos tenido que sobrepasar y superar; porque en todo momento sentí la confianza de ustedes y su credibilidad hacia mí. Las amo, nunca cambien.

A MIS ANGELITOS

Por iluminar a toda la familia y enseñarme otra parte de la vida tan maravillosa como lo es el ser su tía. Hermana te agradezco por estos angelitos que espero pueda guiar algún día.

A los grandes amores de mi vida

Esto es por ustedes y para ustedes...

ÍNDICE

	Página
Resumen	iii
Abstract	v
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xiv
Glosario	xvi
Lista de acrónimos	xviii
Agradecimientos	xix
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	4
1.1 Objetivos	6
1.3 Justificación	7
1.4 Alcances	8
1.5 Hipótesis	8
Capítulo 2. Marco Teórico	9
2.1 El mundo de lo “nano”	9
2.2 Catálisis en la nanociencia	19
2.3 Contaminación ambiental: qué es, qué produce y cómo prevenirla	24
2.4 El oro y su potencial como catalizador	32
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	37
3.1 Materiales reactivos	37
3.2 Síntesis de catalizadores de oro soportados en nanoestructuras, de la forma Au/CeO ₂ y Au/Ce _{1-X} M _X O _{2+/-δ} (donde M = La, Ru; X = 0.05, 0.02)	38
3.3 Caracterización	44

Capítulo 4. Resultados y Discusión	51
4.1 Tratamiento hidrotérmico a compuesto de CeO ₂ a diferentes condiciones	51
4.2 Influencia del tratamiento hidrotérmico, a las condiciones seleccionadas, en óxidos mixtos previamente sintetizados por Sol-Gel	75
4.3 Catalizadores de Au sintetizados por el método DP-Urea, soportados en nanoestructuras de ceria y óxidos mixtos (Ce-La y Ce-Ru)	90
4.4 Discusión general	112
Conclusiones	115
Recomendaciones	117
Bibliografía	118
Apéndices	124

LISTA DE FIGURAS

	Página	
Figura 1.1	Corte transversal de un convertidor catalítico de tres vías	3
Figura 2.1	Ejemplos de estructuras con las dimensiones promedio que presentan	9
Figura 2.2	Ejemplo de formaciones nanoestructuradas	11
Figura 2.3	Esquema representativo sobre las etapas del proceso Sol-Gel	13
Figura 2.4	Esquema representativo de la relación entre las reacciones de hidrólisis y condensación implicadas en el proceso Sol-Gel	13
Figura 2.5	Influencia de la manipulación del pH en el tamaño de las nanoestructuras	15
Figura 2.6	Ejemplos de autoclaves, dispositivos utilizados en síntesis hidrotérmica	16
Figura 2.7	Esquema representativo de la formación de nanoestructuras, mostrándose la influencia de la manipulación del pH por medio del lavado	17
Figura 2.8	Representación de la acción de un catalizador	21
Figura 2.9	Contaminación del aire	27
Figura 2.10	Oro, en su forma cristalina CCC (izquierda) y comúnmente (derecha)	32
Figura 2.11	Dependencia del pH con la actividad catalítica	33
Figura 2.12	Frecuencia de aparición de átomos con diferente número de coordinación dependiendo del tamaño de partícula de oro	34
Figura 2.13	Efecto de la interacción oro/soporte en la actividad catalítica (izquierda) y la selectividad (derecha)	35
Figura 3.1	Diagrama de flujo general del proceso de síntesis	38
Figura 3.2	Esquema de operación del equipo donde se realizaron pruebas de actividad catalítica	48
Figura 3.3	Esquema de operación del equipo donde se realizaron pulsos de hidrógeno, para OSC	50
Figura 4.1	CeO ₂ sintetizado vía Sol-Gel	52
Figura 4.2	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento A	53

Figura 4.3	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento B	54
Figura 4.4	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento C	55
Figura 4.5	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento D	56
Figura 4.6	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento E	57
Figura 4.7	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento F	58
Figura 4.8	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento G	59
Figura 4.9	Compuesto CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento H	60
Figura 4.10	Espectro EDS para CeO ₂ preparado bajo las condiciones del experimento A	62
Figura 4.11	Espectro EDS, donde se aprecia la presencia de sodio, Na, encerrado en el círculo	62
Figura 4.12	Comparativo de área superficial para los compuestos de CeO ₂ preparados a diferentes condiciones de tratamiento hidrotérmico	63
Figura 4.13	Patrones de difracción de CeO ₂ a diferentes condiciones de preparación	65
Figura 4.14	Gráfico comparativo de tamaño de cristal para CeO ₂ a diferentes condiciones de preparación, calculado por la ecuación de Scherrer	66
Figura 4.15	Espectros de UV-Vis en reflectancia difusa para los compuestos de CeO ₂	67
Figura 4.16	Gráfico comparativo de energía de Gap para los compuestos de CeO ₂ preparados a diferentes condiciones	69
Figura 4.17	Gráfico característico de mediciones de OSC mediante pulsos de hidrógeno	70
Figura 4.18	Resultados de las pruebas de OSC en soportes de CeO ₂	71
Figura 4.19	Estimación de OSC en soporte CeO ₂ _E	72
Figura 4.20	Comparación entre los valores de energía de gap y flujo difusivo (velocidad de difusión) de oxígeno en soportes de CeO ₂	74
Figura 4.21	Gráfico de conversión de CO en soportes de CeO ₂	75
Figura 4.22	Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	76
Figura 4.23	Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	76
Figura 4.24	Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	77

Figura 4.25	$Ce_{0.98}Ru_{0.02}O_2$	78
Figura 4.26	Espectro EDS para compuesto $Ce_{0.95}La_{0.05}O_2$ con tratamiento hidrotérmico	79
Figura 4.27	Espectro EDS para compuesto $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ con tratamiento hidrotérmico	80
Figura 4.28	Comparativo del área superficial de óxidos mixtos antes (prisma) y después de tratamiento hidrotérmico (cilindro)	81
Figura 4.29	Tamaño de cristal en óxidos mixtos después de tratamiento hidrotérmico determinado por la ecuación de Scherrer	83
Figura 4.30	Difractogramas de óxidos mixtos después de tratamiento hidrotérmico	84
Figura 4.31	Espectros de absorbancia de óxidos mixtos nanoestructurados (línea continua – antes de tratamiento hidrotérmico y línea punteada – después de tratamiento hidrotérmico)	86
Figura 4.32	Comparativo de energía de Gap para los óxidos mixtos antes (prisma) y después del tratamiento hidrotérmico (cilindro)	86
Figura 4.33	Pulsos de hidrógeno para medir OSC en óxidos mixtos	88
Figura 4.34	Gráfico de conversión de CO vs temperatura en óxidos mixtos	89
Figura 4.35	Perfil de consumo de oxígeno durante TPO	91
Figura 4.36	Perfil de consumo de hidrógeno durante TPR	92
Figura 4.37	Catalizador de la forma Au/CeO ₂ _A, después de TPO	94
Figura 4.38	Imagen de TEM del catalizador de la forma Au/CeO ₂ _A después de TPR	94
Figura 4.39	Imagen HRTEM de una partícula de oro soportada en CeO ₂	95
Figura 4.40	Características de las partículas de oro encontradas en los catalizadores	97
Figura 4.41	Caracterización de nanoestructuras encontradas en soportes de CeO ₂	98
Figura 4.42	Absorbancia del Au en el catalizador soportado en CeO ₂ _A, durante TPO	101
Figura 4.43	Absorbancia del Au en el catalizador soportado en CeO ₂ _A, durante TPR	102
Figura 4.44	Espectro XPS de la muestra Au-CeO ₂ _H, después de TPR, deconvolucionado	104

Figura 4.45	Espectro XPS donde se señala la posición de los picos de Au ⁰ y el cambio que presenta por influencia del tamaño de partícula	105
Figura 4.46	Actividad catalítica en sistemas de la forma Au/CeO ₂ después de TPO, donde CeO ₂ se encuentra nanoestructurado	107
Figura 4.47	Actividad catalítica en sistemas de la forma Au/CeO ₂ después de TPR, donde CeO ₂ se encuentra nanoestructurado	108
Figura 4.48	Influencia de los tratamientos térmicos (TPO – TPR) en la velocidad de reacción en catalizadores de la forma Au/CeO ₂ , con soporte nanoestructurado	109
Figura 4.49	Actividad catalítica en catalizadores de Au soportados en óxidos mixtos (Ce-La y Ce-Ru), después de TPO	110
Figura 4.50	Actividad catalítica en catalizadores de Au soportados en óxidos mixtos (Ce-La y Ce-Ru), después de TPR	111

LISTA DE TABLAS

	Página	
Tabla 2.1	Electronegatividad, χ , carga parcial, δM , radio iónico, r , y número de coordinación, n , de algunos metales tetravalentes	14
Tabla 2.2	Adsorción Física y Química	23
Tabla 2.3	Estándares de Calidad Nacional para el Aire Ambiental (NAAQS)	26
Tabla 2.4	Efectos en la salud de los contaminantes atmosféricos	28
Tabla 2.5	Tres Episodios Principales en Contaminación del Aire	29
Tabla 2.6	Efectos del CO en la salud de las personas	31
Tabla 3.1	Compuestos implicados en la síntesis	37
Tabla 3.2	Diseño de experimentos para la síntesis de nanotubos	42
Tabla 4.1	Comparativo de área superficial en compuestos de CeO ₂ sintetizados a diferentes condiciones	63
Tabla 4.2	Resultados del tamaño de cristal en CeO ₂ nanoestructurado, en nm	66
Tabla 4.3	Cambios en la energía de gap al someter a las muestras a diferentes condiciones de síntesis	68
Tabla 4.4	Resultados de OSC en muestras seleccionadas de CeO ₂ con tratamiento hidrotérmico	73
Tabla 4.5	Comparativo de estequiometría de los óxidos mixtos	80
Tabla 4.6	Cambios de área superficial de óxidos mixtos al pasar por los tratamientos de síntesis	82
Tabla 4.7	Tamaño de cristal en compuestos de óxidos mixtos tras el tratamiento hidrotérmico, en nm	83
Tabla 4.8	Cambios en energía de gap en los sistemas de soportes con los tratamientos involucrados en el proceso de síntesis	87
Tabla 4.9	Resultados de OSC y velocidad de difusión para compuestos de óxidos mixtos	88

Tabla 4.10	Tamaño de partícula de oro después de TPO y TPR en los diferentes sistemas	96
Tabla 4.11	Características de las nanoestructuras de CeO ₂ , después del tratamiento hidrotérmico	99
Tabla 4.12	Cambios de estado químico las partículas de oro debido a los diferentes tratamientos	102
Tabla 4.13	Contenido relativo de especies de oro en los catalizadores	104
Tabla 4.14	Resultados de las pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO	106

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por darme la dicha de vivir esta experiencia brindándome los medios y la capacidad de obtener las metas propuesta. Simplemente gracias por la vida y el amor que me has demostrado.

A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Mediante la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química por la formación recibida durante el programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Por la beca recibida para realizar los estudios de Maestría.

AL ESPACIO COMÚN DE EDUCACIÓN SUPERIOR

Po el apoyo otorgado para realizar la estancia científica en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, campus Ensenada.

AL Dr. J. RICARDO RANGEL SEGURA

Asesor en este proyecto de tesis, por su valiosa aportación, además de su apoyo, por la confianza y credibilidad en el desarrollo de la investigación. Por el interés mostrado ante sus estudiantes poniendo a disposición los recursos necesarios. Le expreso mi total y profundo agradecimiento por formar parte de esta etapa tan importante de mi vida.

Quiero hacer un especial énfasis en el agradecimiento al:

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA DE LA UNAM

Por todas las facilidades brindadas durante la estancia de investigación realizada en sus instalaciones; abarcando la disposición de laboratorios y equipos de análisis y caracterización.

AL Dr. ANDREY SIMAKOV

Primeramente por la confianza que depositó en mi durante el desarrollo del proyecto, pero sobre todo por su paciencia. Por su amistad, apoyo y sus aportaciones a ésta investigación. Por compartir sus conocimientos conmigo. Gracias por todo.

AL EQUIPO DE TRABAJO EN CNyN

Dr. Andrey Simakov, Dra. Elena Smolentseva, Dr. Felipe Castillón, Ing. Miguel Estrada, M.C. Eunice Vargas, por ayudarme en la comprensión y análisis del proyecto; por la amistad, pero sobre todo por ser excelentes personas que me han enriquecido no solo en el ámbito profesional.

A todo el personal técnico de CNyN que muy amablemente me atendió y brindo sus servicios:

XRD: M.C. Eloisa Aparicio Ceja

Laboratorio de catálisis: M.C. Erick Flores

SEM: Ing. Israel Gradilla

XPS: Dr. Jesús Antonio Díaz, Dr. Felipe Castillón

TEM: Ing. Francisco Ruiz, Dr. Rafael Vilchis

A Ing. Pedro Casillas, Lic. Margot Saenz, Ing. Juan Peralta y Sr. Efraín Mendoza.

A todos simplemente gracias por su atención y dedicación en la realización de este proyecto; que directa o indirectamente, hicieron aportaciones en él.

AL COMITÉ TUTORIAL DE ESTE TRABAJO DE TESIS

Dra. Mariana Ramos Estrada, Dr. Rafael Maya Yescas, M.C. Rodolfo Ruiz Hernández por la atención y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, igualmente por los comentarios que contribuyen al enriquecimiento del proyecto.

A MIS COMPAÑEROS DE TRABAJO

Ing. Karla María Rangel, Ing. Fernando Huerta, Ing. Miguel Estrada, M.C. Eunice Vargas. Por sus valiosas aportaciones, tiempo y paciencia; sin ustedes esto no se habría logrado. Pero sobre todo gracias por su amistad.

EN ESPECIAL

A la familia Avendaño Acosta por ofrecerme siempre su apoyo en todos los aspectos, a mis compadres y sus hijos que han dado alegría a mi vida desde que llegaron a ella.

A Yahir Alberto Carrasco Rodríguez, por una vez más formar parte de una etapa tan importante en mi vida, por tu comprensión y paciencia, por el amor que me brindaste y por estar ahí cuando más te necesite. A la Sra. Ofelia Rodríguez, personaje muy especial que me ha causado admiración su alegría, a toda la familia tan maravillosa que integran.

A Eli y Marlene, por hacer de mi estancia en Ensenada una experiencia muy especial y agradable, por toda su comprensión y apoyo, pero sobre todo por esa amistad incondicional que me han ofrecido y que se que siempre voy a tener. Gracias amigas por todo, por aceptarme como soy con mis ideales sin cuestionar y juzgar. Las quiero muchísimo.

A mis compañeros de laboratorio: Ing. Janneth López, Ing. Lidia Chávez, Ing. Karla Rangel, M.C. Francisco Becerra, a todos les agradezco su tiempo y apoyo y muy sinceramente su amistad que han servido de impulso en momentos difíciles.

A mis compañeros de maestría: Gaby, Rigo, Liliana, Andrés, Julián, Manolo, Daniel, Raúl, Mayra, Carlos, que juntos iniciamos este camino y espero y deseo de todo corazón que lo terminemos pese a los tropezones. Gracias por tantos momentos tan divertidos que hemos compartido y que siempre recordaré.

A mis amigos, que me han brindado una amistad sincera y me han hecho pasar unos días muy agradables y divertidos.

A mis profesores de la maestría: Dr. Ricardo Rangel, Dr. Rafael Maya, Dr. Agustín Castro, Dr. Javier Lara, Dr. Jaime Espino y al M.C. Rodolfo Ruiz, por la formación académica recibida.

Simplemente Gracias...

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los avances en las diferentes ramas de la ciencia y la tecnología han permitido el desarrollo de nuevos materiales, los cuales presentan propiedades físicas, químicas y electrónicas que algunos años atrás podrían considerarse inalcanzables. Muchos de éstos logros se atribuyen al afán del hombre por seguir mejorando su calidad de vida.

Desde mediados del siglo pasado, el Dr. Feynman (1959) planteó la posibilidad de la manipulación de los materiales en dimensiones muy pequeñas, del orden atómico [1]. Él sugería que el comportamiento de éstos materiales sería muy diferente al que exhibían cuando se hallaban en arreglos macroscópicos, tomando como principio que no existían leyes de la física que impidieran la construcción de materiales a estas escalas. Sus ideas quedaron plasmadas en el artículo titulado “*There is a plenty room at bottom*” (Hay mucho espacio al fondo). No fue sino hasta la década de los 80’s cuando se retoma este tema; el científico estadounidense Drexler (1989) presenta ante el senado de los Estados Unidos un informe titulado “*Molecular Nanotechnology*” –(Nanotecnología Molecular), para posteriormente publicar el libro “*The rises of the machines reaction*” (El surgimiento de las máquinas de reacción); en ambos documentos propone la construcción de moléculas manipulando átomo por átomo mediante el uso de equipos tan pequeños y exactos como los mismos átomos, pretendiendo imitar la formación de las estructuras vivas [1]. Desde entonces el estudio de materiales en escalas del orden de nanómetros ha venido a revolucionar las áreas de investigación, centrándose en la fabricación y aplicación de este tipo de materiales; esto ha avanzado a la par del desarrollo tecnológico de los dispositivos de observación tales como los microscopios de transmisión, entre otros.

Hasta este momento se han comprobado muchas de las teorías planteadas hace más de 50 años por Feynman. Los nanomateriales presentan propiedades y comportamientos diferentes y particulares en todas sus representaciones físicas (como nanotubos, nanocubos, etc.). Hoy en día la finalidad es aprovechar estas propiedades en distintas ramas de las ciencias, destacando las ciencias médicas y las dirigidas a la protección ambiental, entre otras [2].

Actualmente se hace uso de los nanomateriales para afrontar la problemática por el deterioro ambiental, que ha atraído la atención de la población mundial. El objetivo es disminuir los estragos que los avances tecnológicos han dejado en su camino hacia la modernidad, a través de la minimización de los daños ecológicos que el uso desmesurado de los recursos provoca, de los cuales muchos llegan a ser irreversibles.

La contaminación ha alcanzado niveles imprevistos, ya que en los últimos 20 años ha crecido de manera exponencial. La contaminación del aire resulta tema prioritario, ya que, por poner un ejemplo, sin comida, se puede vivir cerca de un mes; sin agua, sólo unos cuantos días; pero sin aire, se moriría en minutos. Un aire envenenado es tan nocivo como la ausencia del mismo, debido a que en lugar de llevar oxígeno a las células, la hemoglobina transporta veneno. Dentro de las principales fuentes de contaminación del aire se encuentra a los medios de transporte (~47%), sin dejar de mencionar a la acumulación de industrias (~33%) que ha cumplido con aumentar la producción de bienes, pero a un enorme costo social, originando una contaminación del ambiente que es incompatible con la salud humana y la conservación del ecosistema en el que se vive.

Desde que se logró implementar el uso de convertidores catalíticos de residuos de combustión incompleta en los automóviles, se ha buscado reducir la emisión de compuestos tales como parafinas, olefinas y monóxido de carbono; la mayoría de ellos considerados contaminantes primarios, debido al daño directo que causan en la salud de las personas y su influencia en el incremento del efecto invernadero en la atmósfera. Dentro de los instrumentos más modernos empleados en los automóviles se encuentran los convertidores catalíticos de tres vías, que reciben su nombre debido a que combaten principalmente las emisiones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos sin quemar, mediante mecanismo el redox; la función del convertidor catalítico de tres vías es transformar a éstos contaminantes en compuestos no tóxicos: dióxido de carbono, nitrógeno y agua, respectivamente [3]. La figura 1.1 ilustra el corte transversal de un convertidor catalítico de tres vías, señalándose las partes que lo integran.

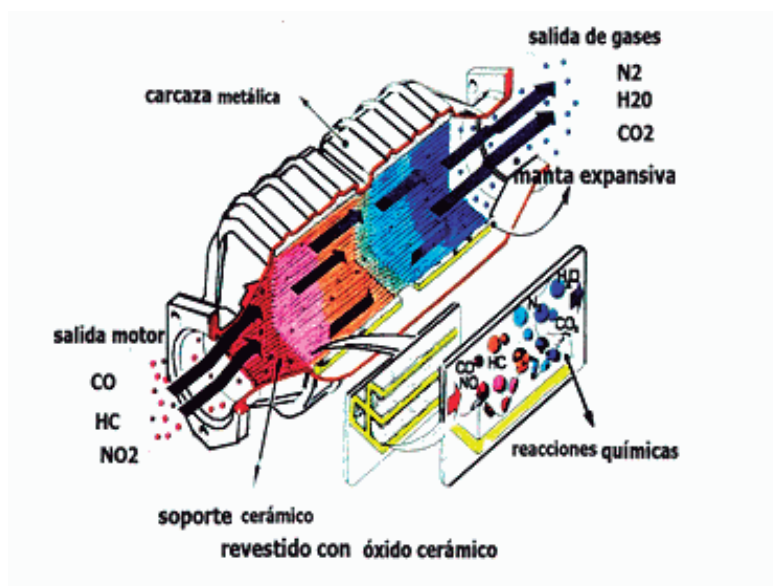


Figura 1.1. Corte transversal de un convertidor catalítico de tres vías [3].

De ahí el auge en el desarrollo de nuevos catalizadores mediante la manipulación de los componentes que los integran y, últimamente, de las propiedades que estos pueden ofrecer al variar sus formas en dimensiones nanométricas. Se han encontrado sistemas que ofrecen muchas ventajas respecto a los anteriores, una de las más importantes es en la actividad alcanzada por los catalizadores a temperaturas cercanas a la ambiental, disminuyendo considerablemente las concentraciones emitidas de estos gases contaminantes hacia la atmósfera entre el momento de arranque del motor y hasta que alcanza su temperatura de operación nominal [4].

La fabricación de sistemas catalizadores basados en metales nobles, no es nueva; sin embargo, se ha descubierto que la manipulación en el tamaño de partícula de estos metales mejora exponencialmente la actividad de los sistemas. Más recientemente, se plantea la posibilidad de integrar en un sistema catalítico (fase activa/soporte), la presencia de nanoestructuras en las especies que lo integran, alcanzándose mejorías respecto a cuando no se encuentran en esta forma [5].

Por todo lo anterior, el uso de nanomateriales, hoy por hoy, se ha convertido en una opción de desarrollo tecnológico que permitirá evolucionar el mundo de las ciencias en todas sus ramas.

1.1 Antecedentes

Se han implementado varias técnicas de síntesis, las cuales dan como resultado materiales cada vez más complejos y con características superiores a otros. La técnica sol-gel, aunque no es reciente, es una de las más utilizadas, dada su poca complejidad en el manejo de equipo y condiciones de preparación. Existen diferentes variables a manipular dentro de la técnica, sin embargo, está gobernada por las reacciones de hidrólisis y condensación que se realizan en el proceso, que a su vez son sensibles a los cambios de temperatura y pH. Martorana y Deganello [6] proponen un tipo de síntesis Sol-Gel modificada, donde integran la acción del ácido cítrico como agente gelificante. Este procedimiento permite sintetizar materiales homogéneos y completamente integrados en sus componentes; esto es la formación de una solución sólida. Además, el tiempo de obtención del material es relativamente rápido, en comparación con otros métodos. Desde los años 50's esta técnica se convirtió en la más empleada en síntesis fina, principalmente de sistemas catalizadores, dada las propiedades que presentan los compuestos finales.

A partir de la década de los 90's se dió a conocer la aparición de los nanotubos de carbono, descubiertos por Sumio Iijima [7], inmediatamente captando la atención de los investigadores alrededor del mundo. Desde entonces, después de haber obtenido excelentes resultados al aplicar materiales con esta característica, las nanoestructuras han sido estudiadas arduamente. Existen varios métodos para sintetizar nanoestructuras, uno de los más empleados es el tratamiento hidrotérmico en solución alcalina, ya que las variables son fáciles de manipular. Tsai y Teng [8] aplicaron un diseño de experimentos jugando con la temperatura en el tratamiento hidrotérmico a TiO_2 , obteniendo excelentes resultados en las propiedades físicas, químicas y electrónicas encontradas en las nanoestructuras formadas, mayoritariamente nanotubos de titania; además de ser un procedimiento sencillo y rápido en comparación con otros.

El estudio de las nanoestructuras en catálisis es muy amplio, sin embargo, desde los años 80's Haruta y col. [9], encontraron alta actividad catalítica de nanopartículas de oro en la reacción de oxidación de CO en comparación con partículas del orden de micras. Los resultados obtenidos de sus experimentos revelaron que las nanopartículas de oro, del orden de 2 a 4 nm, llegan a ser reactivas por debajo de la temperatura ambiente, en la reacción de oxidación de CO, la cual está

siendo usada por muchos investigadores como reacción de prueba estándar. Desde entonces, sistemas de catalizadores que usan como fase activa al oro, han sido estudiados utilizando soportes de diferente índole. Específicamente, los semiconductores atraen la atención de los investigadores debido a las propiedades que presentan como soportes de catalizadores; entre los más estudiados se encuentran el TiO_2 y el CeO_2 [6, 10]. Este último formando parte de los catalizadores más modernos empleados en los convertidores catalíticos de tres vías. Entre las propiedades explotadas del CeO_2 , se encuentra su movilidad de oxígeno, a la que se le atribuyen su facilidad para las reacciones de oxidación [11-12]. Estudios recientes, desarrollados por Guzmán y col. [5], demuestran la alta afinidad que se tiene entre el oro y el soporte de ceria cuando este último se encuentra nanoestructurado, mostrando una mejoría en la actividad catalítica hasta del doble comparando con aquellos sistemas cuyos soportes fueron ceria no nanoestructurada.

En el caso de los catalizadores basados en oro, el método de síntesis tiene un papel primordial en la productividad del material final, por lo anterior la elección del método es muy importante. En 1979, Geus y col., desarrollaron el método de depósito–precipitación (DP), y fue el mismo Haruta quien lo implementó en 1995, utilizando NaOH como agente precipitante en la preparación de catalizadores de la forma Au/TiO_2 [13]. Posteriormente, Zanella y col. [14], compararon diferentes métodos de preparación de catalizadores; dedujeron que el método de DP da mejores resultados cuando se usa urea como agente precipitante (DP-Urea), lográndose mayor efectividad al depositar una concentración de oro superior al 3%; hasta ahora ninguno de los resultados publicados ha superado ésta efectividad con una concentración diferente.

Centeno y col. [15], prepararon sistemas mixtos con bajas cantidades de oro soportado, preparados por el método DP. Reportaron que el oro se deposita preferencialmente en la fase de ceria del soporte; por lo que se puede concluir que resultan ser fuertemente afines en actividad; ya que según estudios recientes [16-17], el óxido de cerio impurificado con óxidos de tierras raras exhibe buena actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

Casaletto, y col. [18], sintetizaron varios sistemas de nanopartículas de Au soportadas en distintos óxidos (SiO_2 , CeO_2 y TiO_2) mediante dos técnicas: SMAD (solvated metal atom dispersion, por sus siglas en inglés) y DP. Para las nanopartículas de Au soportadas mediante el método de SMAD el efecto del tamaño del clúster de oro (tamaños entre 2-5nm) en la oxidación catalítica del CO desarrolló conversiones del 50% en un intervalo de temperaturas de 400 K a

600 K (127° C a 327° C). Sin embargo por el método de DP se encuentran diferentes estados de oxidación de Au (Au^0 , Au^{+1} y Au^{+3}) en la superficie del catalizador. La mejor actividad se mostró en el catalizador Au/CeO₂ el cual convierte el 50% del CO a una temperatura de 250 K (-23° C) atribuido a una mejor estabilización de los iones Au^{+1} .

Después de recapitular los antecedentes, se logró deducir el método de síntesis de los catalizadores que se espera exhiba mejores cualidades, es DP usando urea como agente precipitante; por lo tanto, se prepararon catalizadores de la forma Au/CeO₂, donde el soporte estuvo en forma de nanoestructuras sintetizadas por tratamiento hidrotérmico. Se realizaron varios sistemas de soportes, los cuales fueron sometidos a diferentes condiciones de tratamiento hidrotérmico; además se hizo un comparativo con el mismo sistema pero con óxidos mixtos, es decir, óxido de cerio impurificado con tierras raras, lantano y rutenio, a su vez sintetizados vía Sol-Gel.

1.2 Objetivos

Objetivo general:

Diseñar y estudiar sistemas catalíticos nanoestructurados de oro soportados en ceria (CeO₂) y en óxidos mixtos (Ce-Ru, Ce-La) los cuales deberán de presentar una elevada eficiencia en la eliminación de contaminantes atmosféricos a temperatura cercana a la ambiente, empleando como reacción modelo la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

Objetivos particulares:

- Establecer, a partir de un diseño factorial de dos niveles, involucrando las variables tiempo, temperatura y pH, las condiciones más adecuadas para la preparación de nanoestructuras de ceria.
- Elegir, a partir de los resultados del diseño factorial las nanoestructuras a las cuales se realizarán depósitos de oro. Así mismo, elegir las condiciones experimentales para la preparación de nanoestructuras de los óxidos mixtos, previamente sintetizados por sol-gel.

- Preparar sistemas catalizadores de especies de oro soportados en nanoestructuras de ceria y óxidos mixtos (Ce-La, Ce-Ru), por el método DP-Urea.
- Evaluar las características estructurales y electrónicas que se presentan entre la fase activa y el soporte. En una primera etapa considerando al soporte puro y en la subsecuente cuando se emplean óxidos de ceria impurificados con Ru o La.
- Estudiar la influencia de los diferentes tratamientos térmicos (TPR o TPO) a los que los catalizadores serán sometidos.
- Determinar el mejor sistema oro/soporte con respecto a la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

1.3 Justificación

La preocupación por reducir los contaminantes que afectan directamente la atmósfera, se convierte en tema controversial, debido a que la contaminación ambiental es un problema que preocupa tanto a científicos como a la población en general. Es común que los grandes centros de población sufran de este problema, principalmente por la afluencia de automóviles, grandes productores de CO, gas nocivo para la salud de las personas [19]. De ahí la importancia de implementar dispositivos o sistemas de ayuda a la minimización de las emisiones. Sin embargo la producción de CO no es solo procedente de autos, también de la industria, por lo que es de carácter urgente tomar medidas correctivas sobre este mal. Expuesto lo anterior, se propone el uso de nuevas alternativas que deben estar actuando directamente sobre las fuentes emisoras de los contaminantes, como sería el hecho de implementar el uso de convertidores catalíticos de tres vías, que actúen preferencialmente en la oxidación de CO.

A través de este proyecto se diseñará y desarrollará la síntesis de catalizadores, basados en oro, que puedan aplicarse en la eliminación de contaminantes atmosféricos, tales como los generados en el sistema de combustión interna de los automóviles, con la finalidad de aminorar los daños que sus emisiones causan al ambiente. Los catalizadores acelerarán la reacción de oxidación de CO a temperaturas cercanas a la ambiental.

1.4 Alcances

La investigación permitirá establecer cuál es la mejor ruta para obtener catalizadores de oro soportados en nanoestructuras de ceria y óxidos mixtos (Ce-La, Ce-Ru), los cuales deberán ser sometidos a pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, alcanzando conversiones elevadas y activándose a temperaturas cercanas a la ambiente.

1.5 Hipótesis

A través del estudio se obtendrán catalizadores de oro soportados en nanoestructuras de óxidos (Ce, Ce-La, Ce-Ru), donde la fase activa presentará tamaño de partícula homogéneo no mayor de 5 nm; además, los catalizadores de oro soportados en estos sistemas nanoestructurados serán activos en la reacción de oxidación de monóxido de carbono a temperaturas cercanas a la ambiente.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se pretende introducir al lector en los conceptos manejados en el proyecto de tesis; así como la importancia de ellos dentro del mismo. Además se describen las cualidades y propiedades físicas de los materiales que serán utilizados como fundamentales en el proceso experimental. Con esto se busca reforzar la justificación del proyecto y el impacto que tiene el tema tanto en el ámbito científico como en el social.

2.1 El mundo de lo “nano”

El prefijo “nano” significa una mil millonésima parte del metro ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). La nanotecnología trata sobre estructuras definidas de la materia con dimensiones en este orden de magnitud. Aunque la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es; además, tales estructuras han existido en la Tierra desde el mismo origen de la vida [3]. La nanotecnología abarca el diseño, la fabricación y la aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, y el entendimiento fundamental de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físico-químicos que implican las dimensiones del material. La nanotecnología se ha convertido en un nuevo dominio científico, campo conocido como nanociencia [2]. La figura 2.1 ilustra las dimensiones promedio que presentan algunas estructuras, con el fin de establecer un comparativo entre ellas.

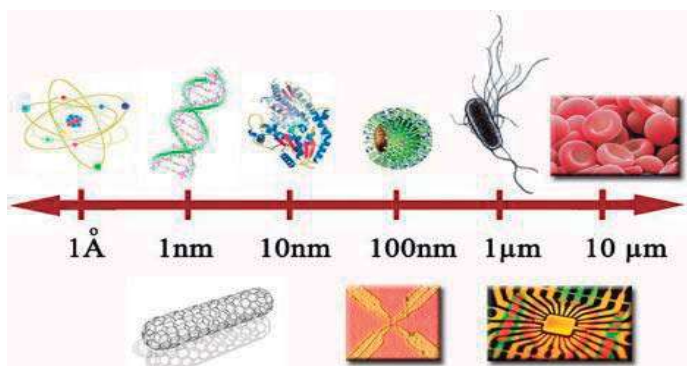


Figura 2.1. Ejemplos de estructuras con las dimensiones promedio que presentan.

Las dimensiones de un material nanoestructurado van desde los subnanómetros hasta algunos cientos de nanómetros. Los materiales en escala de micrómetros frecuentemente exhiben las mismas propiedades físicas superficiales que en bulto; sin embargo, materiales en escala de nanómetros presentan un caso contrario, exhibiendo algunas propiedades físicas extraordinarias. Transiciones de átomos o moléculas del bulto, toman lugar en este intervalo de tamaño.

Algunos ejemplos que motivan la fabricación de estructuras nanométricas son: los cristales a escala de nanómetros exhiben puntos de ebullición bajos (la diferencia puede ser tan grande como 1000° C con respecto al material macroscópico) y sus constantes de red se reducen, puesto que el número de átomos de superficie o iones llega a ser una fracción significativa del número total. La energía de superficie es aquella que se encuentra disponible en la superficie y la cual puede facilitar fenómenos de transporte, por ejemplo la difusión [20]. Esta propiedad de superficial es importante en la estabilidad térmica; los cristales de escalas nanométricas que solo son estables a temperaturas elevadas logran estabilizarse a temperaturas mucho menores. El bulto de los semiconductores se convierte en aislante cuando las dimensiones son suficientemente pequeñas. Aunque el oro no presenta propiedades catalíticas, se ha demostrado que en forma nanocristalina es un excelente catalizador a bajas temperaturas. El Gap de los semiconductores puede incrementarse o disminuirse por variaciones en las dimensiones del material.

Para explorar propiedades, fenómenos físicos y proponer aplicaciones novedosas; la habilidad de fabricar y procesar los materiales nanoestructurados se convierte en el primer obstáculo de la nanotecnología. Muchas tecnologías se han explorado; estos desarrollos pueden agruparse de varias maneras, una de ellas es de acuerdo al medio de crecimiento:

- Crecimiento en fase vapor, incluyendo pirólisis de reacción láser para síntesis de nanopartículas y depósito de capas atómicas (ALD) en películas delgadas.
- Crecimiento en fase líquida, incluyendo procesos coloidales para la formación de nanopartículas y auto ensamblaje de monocapas.
- Formación de fase sólida, incluyendo segregación de fases para hacer partículas metálicas en una matriz de vidrio y polimerización inducida de dos fotones para la fabricación de cristales fotónicos tridimensionales.
- Crecimiento híbrido, abarca los tres anteriores, crecimientos vapor-líquido-sólido (VLS) de nanoalambres.

Otra forma es por la técnica utilizada para formar los productos; en la figura 2.2, se presentan diferentes nanoestructuras, sintetizadas por variaciones en los métodos de preparación y compuestos implicados:

- Nanopartículas obtenidas a partir de procesos coloidales, combustión de flama y segregación de fases.
- Nanobarras y nanoalambres por templado basado en electroplacas, crecimientos en soluciones-líquido-sólido (SLS) y crecimientos anisotrópicos espontáneos.
- Películas delgadas por epitaxia de haz molecular (MBE) y depósito de capas atómicas (ALD).
- Materiales nanoestructurados de bulto, por ejemplo, cristales con gap fotónica por auto ensamblaje de partículas nanométricas.

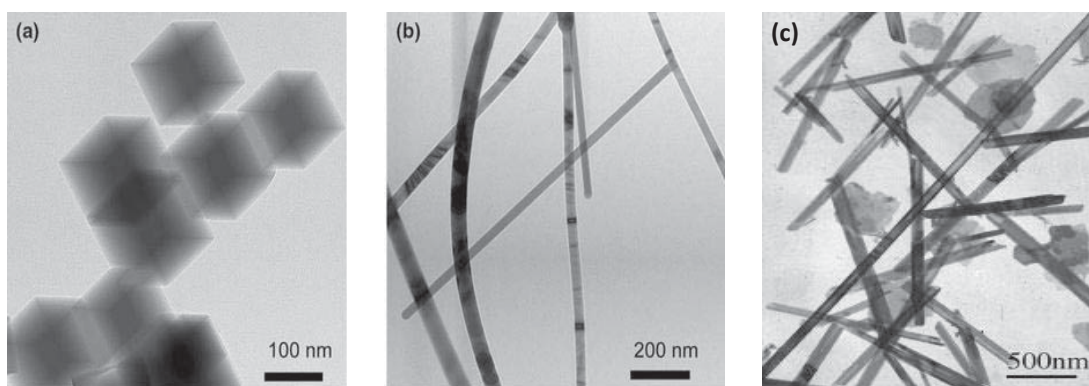


Figura 2.2. Ejemplo de formaciones nanoestructuradas: a) nanocubos de MgO, b) nanocintas de ZnO y c) nanotubos de La(OH)₃ [33-34].

Todas las rutas de formación anteriormente citadas, se agrupan en métodos de síntesis como procesos físicos o químicos, dependiendo de las manipulaciones que se haga con los materiales que preceden a las nanoestructuras. Los procesos físicos determinan la forma y tamaño de las formaciones resultantes. Sin embargo éstos pueden provocar daños en las superficies de las nanoestructuras fabricadas que pueden tener impacto sobre las propiedades físicas y en consecuencias en el rendimiento de las mismas o en los nanodispositivos. En este grupo se incluyen a las técnicas litográficas que implican la transferencia de un patrón a una película de un

polímero reactivo; nanomanipulaciones por instrumentos como STM, AFM, entre otros; autoensamblaje de nanopartículas o nanoalambres [2-3].

Los procesos químicos, implican la síntesis química por técnicas tales como Sol-Gel y tratamientos hidrotérmicos, donde se tienen reacciones implicadas entre las fases participantes. En este proyecto de investigación se utilizan estas dos técnicas para la obtención de los materiales empleados como soportes en los catalizadores, por lo que se les hace mención especial en los siguientes subtítulos.

2.1.1 Proceso Sol-Gel

Es una ruta química para obtener dispersiones coloidales de materiales inorgánicos o híbridos orgánicos-inorgánicos, particularmente óxidos e híbridos basados en óxidos. Dispersiones coloidales, polvos, fibras, películas delgadas y monolitos, pueden ser rápidamente preparados; en la figura 2.3 se presenta un esquema típico del proceso. Para la fabricación de las diferentes formas del producto final se requiere hacer consideraciones específicas. El proceso sol-gel ofrece muchas ventajas, incluyendo el manejo de bajas temperaturas en la síntesis y homogeneidad en los procesos moleculares. El proceso típico consiste en la hidrólisis y condensación de los precursores, los cuales pueden ser alcóxidos metálicos o sales inorgánicas y orgánicas. Para disolver los precursores son usados solventes orgánicos o acuosos; frecuentemente son adicionados catalizadores para promover las reacciones de hidrólisis y condensación [2].

Las reacciones de hidrólisis y condensación son ambos procesos multietapa, ocurren secuencialmente y en paralelo (figura 2.4). Cada secuencia de reacciones puede ser reversible. El resultado de la condensación es la formación de clústers en nanoescala de los óxidos metálicos o hidróxidos, frecuentemente con grupos orgánicos anclados o unidos a ellos. Estos grupos orgánicos pueden ser debidos a una hidrólisis incompleta o introducidos como ligaduras orgánicas no hidrolizables. El tamaño de los clústers en nanoescala, junto con la morfología del producto final, puede ser controlado por las reacciones de hidrólisis y condensación.

Para la síntesis de dispersiones coloidales de materiales multicomponente, el desafío es asegurar reacciones de hetero-condensación entre los diferentes constituyentes del precursor, los

cuales típicamente presentan diferentes reactividades químicas. La reactividad de un átomo metálico depende grandemente de la transferencia de carga y de la habilidad de incrementar su número de coordinación. Como regla, conforme la electronegatividad de un átomo metálico decrece, crece la habilidad de incrementar su número de coordinación y su radio iónico, como lo muestra la tabla 2.1. De acuerdo a la reactividad química del alcóxido correspondiente, se incrementa su radio iónico. Existen varias formas de lograr la hetero-condensación y lograr una mezcla homogénea de los múltiples componentes a niveles atómicos/moleculares [2].

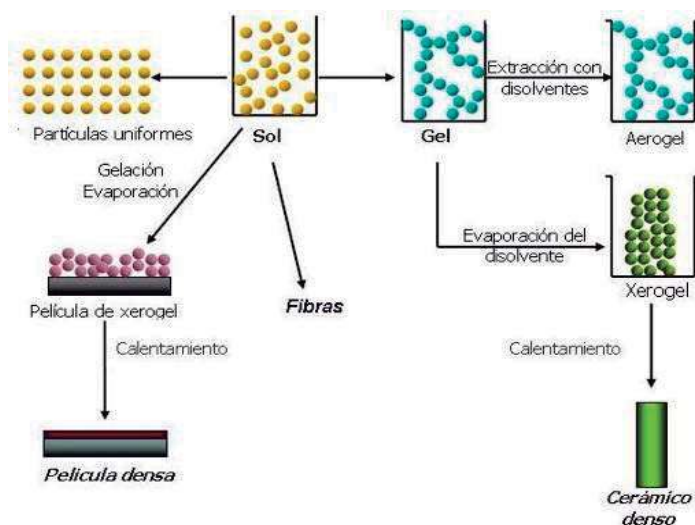


Figura 2.3. Esquema representativo sobre las etapas del proceso Sol-Gel.

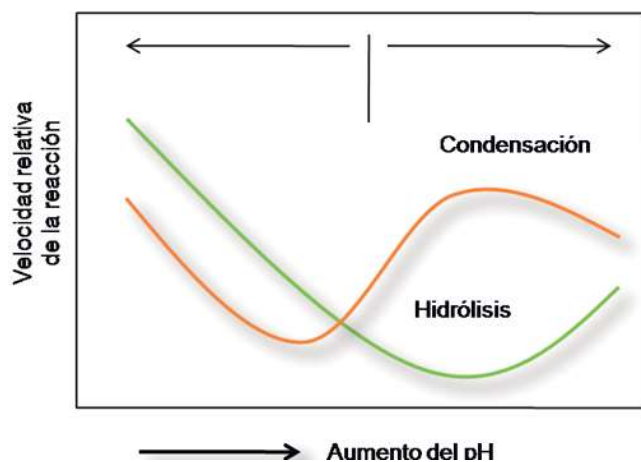


Figura 2.4. Esquema representativo de la relación entre las reacciones de hidrólisis y condensación implicadas en el proceso Sol-Gel.

Tabla 2.1. Electronegatividad, χ , carga parcial, δM , radio iónico, r , y número de coordinación, n , de algunos metales tetravalentes.

ALCÓXIDO	χ	δM	r (Å)	n
Si(OPr ⁱ) ₄	1.74	+0.32	0.40	4
Ti(OPr ⁱ) ₄	1.32	+0.60	0.64	6
Zr(OPr ⁱ) ₄	1.29	+0.64	0.87	7
Ce(OPr ⁱ) ₄	1.17	+0.75	1.02	8

Donde OPrⁱ es OCH₂CH₂CH₃

Primero, los precursores pueden ser modificados por unión de diferentes ligaduras orgánicas. Por donación de un átomo o ión metálico, ligaduras orgánicas grandes o más complejas pueden resultar en un precursor menos reactivo. Otra forma de controlar la reactividad de los alcóxidos es por modificación química del estado de coordinación con un agente gelificante. Un proceso sol-gel multietapa es otro camino de solucionar este problema. El precursor menos reactivo es primero parcialmente hidrolizado y los precursores más reactivos se hidrolizan después. En casos más extremos, uno de los precursores puede ser completamente hidrolizado primero y toda el agua es reducida, si el precursor hidrolizado tiene una baja velocidad de condensación, entonces el segundo precursor es introducido y forzado a condensar con el precursor hidrolizado. Las reacciones de condensación sólo son limitadas entre los precursores menos reactivos hidrolizados con precursores más reactivos.

Un cuidadoso control sobre el proceso sol-gel implica la mono-dispersión de nanopartículas de varios óxidos, incluyendo complejos óxidos, híbridos orgánicos-inorgánicos, y biomateriales, pueden ser sintetizados. La clave es promover la nucleación temporal seguida por la difusión controlada con el crecimiento subsecuente. El tamaño de partícula puede variarse por cambios en el pH y tiempo de envejecimiento. En un sol típico, los nanoclústers formados por la hidrólisis y condensación comúnmente tienen tamaño entre 1 y 100 nm, como se muestra en la figura 2.5, donde claramente se refleja la influencia del pH en el tamaño de las estructuras [21].

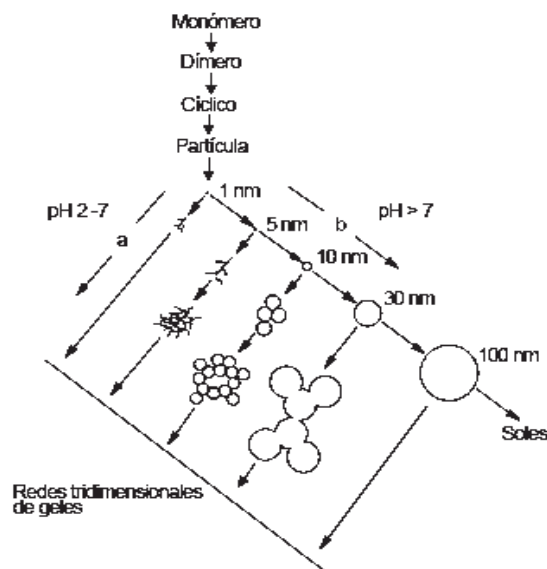


Figura 2.5. Influencia de la manipulación del pH en el tamaño de las nanoestructuras.

2.1.2 Tratamiento hidrotérmico, un método de alta presión

Los métodos de alta presión se forman de tres categorías principales: solventes a altas presiones en autoclaves – método hidrotérmico, uso de altas presiones en presencia de un gas reactivo y aplicación directa de presión hidrostática en sólidos. Algunas de las aplicaciones del estado sólido, necesitan cristales simples; los métodos hidrotérmicos incrementan la homogeneidad y las temperaturas de operación son bajas y además crecen cristales simples.

El método hidrotérmico original incluye el calentamiento de los reactivos en un recipiente cerrado, una autoclave (figura 2.6), con agua. Una autoclave usualmente es construida de paredes gruesas de acero inoxidable para soportar las altas presiones, y con un arreglo de válvulas de seguridad; esta puede ser recubierta con un material no reactivo como el teflón. La autoclaves es calentada por lo que la presión se incrementa, y el remanente de agua líquida queda por arriba de su temperatura de ebullición normal de 100°C , también llamada agua súper calentada. Estas condiciones, en las cuales la presión es llevada a presiones superiores a la atmosférica y la temperatura está por arriba de la temperatura de ebullición normal del agua (pero no temperaturas tan altas como las usadas en otros métodos), son conocidas como condiciones hidrotérmicas. Estas condiciones existen en la naturaleza, y numerosos minerales, incluyéndose la formación

natural de zeolitas, son formados por este proceso. El término ha sido extendido a otros sistemas con moderadas elevaciones de presión y temperaturas más bajas que los típicos utilizados en síntesis de cerámicas y sol-gel [22]. El uso de temperaturas bajas es una ventaja de este método. Este método se ha utilizado para la fabricación de nanoestructuras, en presencia de bases fuertes tales como hidróxidos de sodio (NaOH) y potasio (KOH) [17, 23-33].

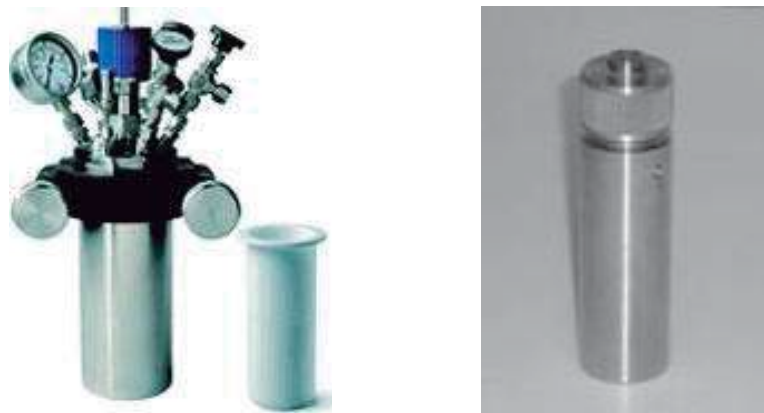


Figura 2.6. Ejemplos de autoclaves, dispositivos utilizados en síntesis hidrotérmica.

La formación de las nanoestructuras, a través del tratamiento hidrotérmico, comprende un desprendimiento de las capas atómicas del compuesto (del orden de 5), por superposición en la estructura del elemento incluido en la base (Na o K) que impide que las capas separadas vuelvan a conglomerarse. Por medio de un lavado se logra la remoción del compuesto (Na o K) de las estructuras; y por acción de cargas superficiales, las capas atómicas se enrollan formando las paredes de las nanoestructuras [26]. En la figura 2.7 se muestra una imagen representativa de la formación de las nanoestructuras, donde se resalta la influencia de la manipulación del pH por medio del lavado. En esta imagen el compuesto en estudio es el TiO_2 en su fase anatasa, que es convertida a titanato sódico, por la presencia del sodio, el cual es removido por lavado con HCl, mostrando que cuando se alcanza el pH de 7, las nanoestructuras se hacen presentes; después, tras la subsecuente disminución del pH, las nanoestructuras sufren un fenómeno de coagulado, donde recuperan la forma original pero claramente afectada en la estructura. Después se hace un lavado con NaOH con la finalidad de elevar los valores de pH, notándose que al llegar nuevamente a 7, se tiene presencia de las nanoestructuras.

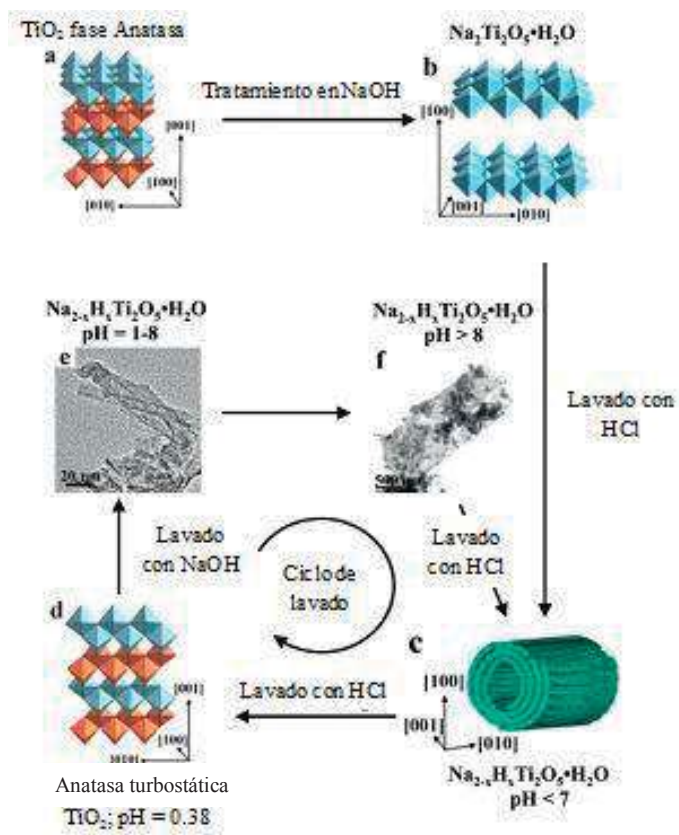


Figura 2.7. Esquema representativo de la formación de nanoestructuras, mostrándose la influencia de la manipulación del pH por medio del lavado [26].

2.1.3 Cómo estudiar los nanomateriales, grandes desafíos en la nueva ciencia

Muchas técnicas estructurales han sido aplicadas al estudio de los nanomateriales y nanoestructuras. Técnicas para caracterizar el bulto y la superficie tienen aplicación en el estudio de los nanomateriales. Sin embargo, los métodos de bulto se emplean para caracterizar el comportamiento colectivo de éstos, como XRD e isothermas de adsorción de gases. Los resultados no proveen información individual de las nanopartículas o mesoporos. Debido a que los nanomateriales poseen composición química y estructuras uniformes, los métodos de caracterización de bulto son usados extensamente. Los métodos para caracterización de superficie como SPM and TEM ofrecen la posibilidad de estudiar las nanoestructuras individualmente. Por ejemplo la superficie, la cristalinidad interna y la composición química de las nanopartículas

puede estudiarse usando TEM de alta resolución (HRTEM). Las técnicas de caracterización de bulto y superficie son complementarias en el estudio de los nanomateriales.

La invención y desarrollo del microscopio de tunelaje de barrido (STM) en los 80's y del microscopio de fuerza atómica (AFM) han abierto nuevas posibilidades para la caracterización, medición y manipulación de las nanoestructuras y nanomateriales. En combinación con otras técnicas desarrolladas, es posible estudiar y manipular las nanoestructuras a gran detalle y, frecuentemente, por debajo de los niveles atómicos. Lo anterior convierte a la nanotecnología en algo irresistible para los puntos de vista científicos, políticos y de negocios.

La nanotecnología ofrece un rango amplio de potenciales aplicaciones en los campos de la electrónica, óptica, comunicaciones y sistemas biológicos para formar nuevos materiales. Muchas aplicaciones posibles han sido exploradas y muchos dispositivos y sistemas han sido estudiados. Otros tantos están siendo propuestos en la literatura [2-3]. Es interesante notar que las aplicaciones de la nanotecnología en los diferentes campos son proporcionales a la demanda y esto representa diferentes retos. Las aplicaciones de las nanoestructuras y los nanomateriales son basadas en: (i) las propiedades físicas peculiares de los materiales nanométricos, por ejemplo, nanopartículas de oro usadas como pigmentos inorgánicos y como catalizador de baja temperatura; (ii) la alta área superficial, como titania mesoporosa para celdas fotoelectroquímicas, y nanopartículas para varios sensores; (iii) el tamaño pequeño ofrece posibilidades extras para la manipulación y acomodo en cuartos con múltiples funcionalidades.

Como nueva ciencia, la nanotecnología se enfrenta con varios desafíos; uno de los principales es la integración de los nanomateriales o nanoestructuras con los sistemas macroscópicos que pueden interactuar con las personas. También se incluyen la construcción de novedosas herramientas para estudiar los niveles nano que se manifestarán en los niveles macro. El tamaño y la complejidad de las estructuras a nanoescala propician el desarrollo de nuevas tecnologías de medición cada vez más exigentes. Nuevas técnicas de medición necesitan desarrollarse en escalas de nanómetros y muchas requieren innovaciones en la tecnología metrológica. Las mediciones de las propiedades físicas de los nanomateriales, requieren extrema sensibilidad de los instrumentos, mientras los niveles de error deben mantenerse muy bajos. En general, para la fabricación y procesamiento de nanomateriales y nanoestructuras, deben pasarse los siguientes obstáculos:

- Superar la energía de superficie, resultado de la enorme área superficial o gran superficie con relación al volumen.
- Lograr todos los nanomateriales con el tamaño deseado, distribución uniforme de tamaño, morfología, cristalinidad, composición química y microestructura; que juntos resultan en las propiedades físicas deseadas.
- Prevenir que los nanomateriales y nanoestructuras posean gran grosor debido al crecimiento de Ostwald o a la aglomeración por el factor tiempo.

La aplicación que se le está dando a las nanoestructuras en este trabajo se desarrolla en el área de catálisis ambiental, con la finalidad de poder obtener materiales aplicables en el abatimiento de los contaminantes atmosféricos. Los siguientes apartados explican estos temas medulares en el proyecto de investigación. Al final se hace mención del uso potencial del oro como nuevo catalizador con gran expectativa para tratar la problemática planteada.

2.2 Catálisis, en la nanociencia

El término catálisis se ha venido utilizando, desde finales del siglo XIX, para describir a todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influenciada por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente, dicha sustancia es conocida como catalizador [35]. Sin hacer algún tipo de exageración en la importancia de la catálisis, la mayoría de los procesos biológicos e industriales prácticamente no serían posibles sin ella. Algunas reacciones catalíticas son muy importantes (con sus catalizadores) en operaciones a gran escala, tales como la producción de ácido sulfúrico, fertilizantes agrícolas, plásticos y combustibles [36].

La catálisis puede desempeñar dos papeles fundamentales en las nanociencias: (1) catalizadores que se utilizan en algunos métodos de preparación de puntos cuánticos, nanotubos y una variedad de otras nanoestructuras; (2) algunas nanoestructuras por sí mismas pueden servir de catalizadores en otras reacciones químicas [2-3].

A continuación, se presenta una clasificación de catálisis detallada propuesta por Missen, considerando la naturaleza de las especies involucradas en la actividad catalítica:

1. Catálisis molecular. El término es usado para sistemas catalíticos donde especies de moléculas idénticas son la entidad catalítica. Muchos catalizadores moleculares son usados como catalizadores homogéneos, pero también pueden ser usados en sistemas multifase (catalizadores heterogéneos), tales como los que involucran la formación de polímeros.
2. Catálisis de superficie. Esta toma lugar en la superficie de un sólido poroso. Esto frecuentemente involucra propiedades para la superficie atómica y, por lo tanto, diferentes tipos de sitios (a diferencia de la catálisis molecular donde todos los sitios son equivalentes). Debido a que el catalizador es un sólido, la catálisis en la superficie por naturaleza es heterogénea. La naturaleza extendida de la superficie permite mecanismos de reacción diferentes a los de la catálisis molecular.
3. Catálisis enzimática. Las enzimas son proteínas, polímeros de aminoácidos, las cuales catalizan reacciones biológicas y bioquímicas en los organismos vivientes. Los sistemas involucrados deben ser coloidales, esto es, entre homogéneos y heterogéneos. Algunas enzimas son muy específicas y catalizan una sola reacción particular. Este tipo de catálisis es usualmente molecular.
4. Autocatálisis. En algunas reacciones, uno de los productos actúa como catalizador, y la velocidad de reacción se incrementa y la conversión completa de los reactivos es usual, esto es la autocatálisis. Algunas reacciones bioquímicas son autocatalíticas. Es importante mencionar que la actividad catalítica de los productos es causada por su formación.

Las próximas clasificaciones son basadas en el número de fases en el sistema:

5. Catálisis homogénea. Los reactivos y el catalizador están en la misma fase. La catálisis homogénea es molecular, pero lo inverso no necesariamente es verdad. Esta es responsable de cerca de la producción del 20% de reacciones catalíticas comerciales en la industria química.
6. Catálisis heterogénea. El catalizador y los reactivos están en diferente fase. Una implicación importante de este tipo es que la velocidad de reacción observada puede incluir efectos de las velocidades de los procesos de transporte además de velocidades de reacción intrínsecas. Aproximadamente el 80% de las reacciones catalíticas comerciales involucran catálisis heterogénea. Esto generalmente se debe a la gran flexibilidad

comparada con la catálisis homogénea, y al costo sumado de la separación del catalizador del sistema homogéneo

Para enfatizar en el concepto de catálisis, hay que dar especial interés en los puntos implicados en ellas, como lo son los catalizadores y el proceso de adsorción; por lo que en los siguientes subtítulos son abordados.

2.2.1 Catalizadores

Como se mencionó con anterioridad, el concepto de catálisis está íntimamente ligado al de catalizador. El catalizador, al participar en una reacción en cualquier proceso químico, no forma parte de la estequiometría de la reacción, sin embargo éste causa que dicha reacción se realice más rápida o más lenta, según sea conveniente, o lo hace con alguna de las reacciones implicadas [37]. La figura 2.8 representa la influencia del catalizador en una reacción al acelerarla, disminuyendo la energía de activación necesaria para que esta se realice.

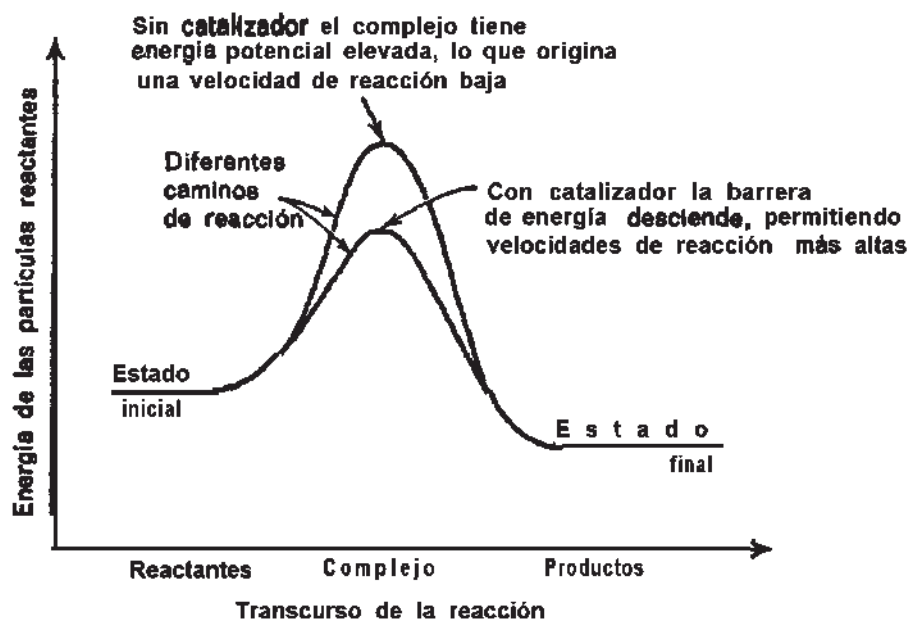


Figura 2.8. Representación de la acción de un catalizador [37].

La catálisis es un tipo especial de mecanismo de reacción de secuencia cerrada. En este sentido, un catalizador es una especie que se involucra en el mecanismo de la reacción pero es regenerado después de la formación de los productos para participar en otro ciclo catalítico [36].

Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces también se encuentra, para muchas reacciones, que la característica más importante de un catalizador es su selectividad. Entiéndase por selectividad (S) la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada no afectando a las demás, como se mencionó en el primer párrafo de este apartado. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos (B) que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada (A), como lo muestra la ecuación 2.1 [38].

$$S_{BA} = \frac{\text{velocidad neta de formacion de B}}{\text{velocidad neta de desaparicion de A}} = \frac{dC_B}{-dC_A} = 1 - \frac{k_2 C_B}{k_1 C_A} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde S es la selectividad, C representa las concentraciones de reactivo y producto, A y B, respectivamente; en la segunda parte k hace referencia a las constante de reacción.

Un catalizador sólido en una reacción en fase gas, comúnmente está en forma de partículas o pastillas de estructuras y tamaños variados, sintetizados por varias vías. Tales partículas son usualmente porosas y la superficie interior accesible a los reactivos generalmente es mucho más grande que el grosor de la superficie exterior. La forma de los poros de las partículas ofrece la posibilidad de desarrollar gradientes significativos de concentración y temperatura a través de la partícula, debido a la resistencia a la difusión del material y a la transferencia de calor, respectivamente [36].

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial; por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos, donde las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de reacción. El área superficial de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador. Además, existen otras tres propiedades que cumplen estos requerimientos: el volumen de espacios vacíos, la densidad del material sólido en la partícula y la distribución del volumen de espacios vacíos de acuerdo con el tamaño de los mismos (distribución del volumen de poros).

La aglomeración de las partículas porosas produce un gránulo que contiene dos regiones de espacios vacíos: espacios pequeños dentro de las partículas individuales, llamados microporos; y mayores entre las propias partículas, llamados macroporos; por lo que se dice que estos materiales contienen sistemas porosos bidispersos. El término partícula se refiere exclusivamente a la pequeña unidad individual con la cual se produce el gránulo [35].

2.2.3 Adsorción

La adsorción es debida a una atracción entre las moléculas de la superficie del adsorbente y las del fluido, el cual se denomina adsorbato. Experimentalmente se ha encontrado que la intensidad de esta atracción puede ser de dos órdenes de magnitud diferentes: en algunos casos, la atracción es ligera, de la misma naturaleza que la existente entre dos moléculas análogas, y se denomina adsorción física; en otros casos, las fuerzas de atracción son parecidas a las que intervienen en la formación de enlaces químicos, y el proceso se denomina adsorción química o quimisorción. La tabla 2.2 resume las diferencias entre la fisisorción y la quimisorción [35].

Tabla 2.2. Adsorción Física y Química.

PARÁMETRO	FISISORCIÓN	QUIMISORCIÓN
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_{\text{cond}}$)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida, baja E	No activada, baja E ; activada, alta E
Rango de acción	Es posible con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversibilidad	Altamente reversibles	Generalmente irreversible
Importancia	Para determinación de área superficial y tamaño de poro	Para determinación de área de centros activos y evaluación de la cinética de las reacciones superficiales

2.3 Contaminación ambiental: qué es, qué produce y cómo prevenirla

El problema de la contaminación ambiental es, en la actualidad, un tema cotidiano, principalmente entre los habitantes de las grandes ciudades, quienes utilizan términos que décadas atrás estaban reservados a científicos, ingenieros y técnicos. El término contaminante se ha definido, en la legislación mexicana, como “toda materia o energía, en cualquiera de sus estados físicos y formas que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición o condición natural”. Con base a lo anterior, el término contaminación se entiende como “la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico”.

La contaminación consiste, básicamente, en la generación de residuos en un medio, que se introducen por encima de la capacidad de este para eliminarlos. No es cuestión de qué productos se introducen, sino su cantidad. La proliferación de estos residuos supone un desequilibrio grave en el ecosistema, hasta el punto de llegar a imposibilitar la vida de las especies existentes.

Aunque la contaminación ha estado presente en el medio ambiente desde hace varios siglos, no es sino a partir de 1930, cuando el desarrollo tecnológico industrial se incrementa y las ciudades comienzan a crecer en forma desproporcionada, y se acelera el deterioro del medio ambiente llegando, en las últimas décadas, a alcanzar niveles tan grandes que no solamente se ve afectada la naturaleza, sino la misma existencia de la vida. Debido a esto, la actual contaminación se convierte en un problema más crítico que en épocas pasadas, de ahí que sea no solo un mal anunciado sino además necesario, justificado por la saciedad de las comodidades de la población.

Dada la complejidad del concepto de contaminación y todas las posibles referencias que a su vez puede abarcar, éste es clasificado de acuerdo al lugar donde se está produciendo el desequilibrio como: contaminación del agua, contaminación del suelo y contaminación del aire. Esta última es la de interés en este proyecto de tesis, por esta razón se hace especial hincapié en la contaminación del aire.

2.3.1 Contaminación del aire

El término contaminación del aire, comenzó a utilizarse de forma frecuente en la década de los 70's ya que para ese entonces se hizo evidente el deterioro en la calidad del aire, como consecuencia de las actividades productivas concentradas en grandes urbes, del número creciente de vehículos en circulación, de las emanaciones e incineración de toneladas de basura, del uso de sustancias químicas y, en gran medida, de los procesos de producción de energía eléctrica que requieren las ciudades para su funcionamiento. Solamente en la ciudad de México se emitían anualmente a la atmósfera alrededor de 4, 500,000 toneladas de contaminantes, a finales del siglo XX. Por otro lado, el problema de la contaminación atmosférica no es solo un problema local de cada ciudad, ya que debido a las características de movimiento del viento, los contaminantes en el aire pueden viajar miles de kilómetros y trasladar los problemas a otras localidades.

Los contaminantes del aire son sustancias que cuando están presentes en la atmósfera afectan de manera adversa la salud de los humanos, animales, plantas o vida microbiana; dañan materiales, o interfieren con el disfrute de la vida y el uso de propiedades. La cantidad de sustancias que pueden emitirse al aire y permanecer en él, es muy grande y variada, por lo que la clasificación de los mismos puede también ser muy amplia y variada.

La calidad del aire se establece con base en los contaminantes que se encuentran con mayor frecuencia y en mayores concentraciones en el aire de los grandes centros urbanos e industriales. Para cada uno de ellos se determinan concentraciones límites permisibles o estándares, y cuando la concentración de dichos contaminantes se encuentra por debajo de esas concentraciones, se dice que se tiene aire de buena calidad.

En 1970 el Acto de Limpiar el Aire (CCA) solicitó a la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América, investigar y describir los efectos ambientales de cualquier contaminante del aire que pueda afectar la salud humana o el ambiente. La EPA uso éstos estudios para establecer los Estándares de Calidad Nacional para el Aire Ambiental (NAAQS). Dichos estándares son para el aire que se encuentra normalmente en contacto con las personas. EPA enlistó los contaminantes en base a los daños que causan en la salud humana, estableciendo un criterio: primarios y secundarios. Los primarios fueron establecidos para proteger la salud humana dentro de un margen adecuado de seguridad. Los secundarios son

previstos para prevenir los daños ambientales. En la tabla 2.3 se enlistan los resultados de dicha investigación.

Tabla 2.3. Estándares de Calidad Nacional para el Aire Ambiental (NAAQS).

CONTAMINANTE	TIPO	CONCENTRACIÓN		PERIODO PROMEDIO O MÉTODO	EXCEDENTES PERMITIDOS ^a
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm		
CO	Primario	10,000	9	8 horas en promedio	Una por año
	Primario	40,000	35	1 hora en promedio	Una por año
Plomo	Primario y secundario	1.5		Máxima aritmética promedio medida encima de un cuarto de calendario	-
NO ₂	Primario y secundario	100	0.053	Aritmética anual promedio	-
Ozono	Primario y secundario	235	0.12	Máximo por hora en promedio	Uno por año
Ozono ^b	Primario y secundario	157	0.08	8 hora en promedio	^c
Particulate matter (PM ₁₀) ^d	Primario y secundario	150	-	24 horas en promedio	Un día por año
	Primario y secundario	50	-	Aritmética anual promedio	-
(PM _{2.5}) ^d	Primario y secundario	65	-	24 horas en promedio	Un día por año
		15	-	Aritmética anual promedio	-
SO ₂	Primario	80	0.03	Aritmética anual promedio	-
	Primario	365	0.14	Concentración máxima 24 horas	Una por año
SO ₂	Secundario	1,300	0.5	Concentración máxima 3 horas	Uno por año

^a Excedentes permitidos actualmente podrían ser un valor promedio por periodos de muchos años.

^b Propuesto por la EPA en julio de 1997.

^c Promedio de las cuatro concentraciones más altas en un periodo de 3 años.

^d Particulate matter estándares aplicados a partículas aerodinámicas con un diámetro de ≤ 10 micrones.

A continuación se presenta la clasificación de las fuentes contaminantes del aire; en la figura 2.9 se presentan los ejemplos más representativos de cada tipo.

- Fuente fijas. Toda instalación establecida en un solo lugar, que tenga como finalidad desarrollar operaciones y procesos industriales, comerciales, de servicio o actividades que pueden generar emisiones contaminantes a la atmósfera.
- Fuentes móviles. Cualquier tipo de medio de transporte o maquinaria, no fijos, con motores de combustión y similares, que con motivo de su operación generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera.

El control de la contaminación del aire no siempre es fácil, porque no es práctico eliminar todas las emisiones de un contaminante específico. Sin embargo, es responsable esperar un control de las emisiones hasta los niveles más bajos posibles, congruentes con la tecnología disponible y dentro de los límites de un costo razonable.



Figura 2.9. Contaminación del aire. a) Emisiones de automóviles (fuentes móviles); b) Emisiones de industria (fuentes fijas).

2.3.2 Efectos en la salud por contaminación del aire

La contaminación del aire puede afectar el cuerpo humano mediante el contacto con la piel, los ojos o el aparato respiratorio, es en esta última forma como mayor daño causa a la salud

(tabla 2.4). Las enfermedades respiratorias más importantes en el estudio de los efectos de la contaminación son bronquitis, asma, enfisema y cáncer pulmonar.

Tabla 2.4. Efectos en la salud de los contaminantes atmosféricos.

CONTAMINANTE	EFFECTOS EN LA SALUD	FUENTES PRINCIPALES
Óxidos de azufre	Son muy solubles y se absorben mediante los conductos del sistema respiratorio. Producen bronco constricción y agravan problemas de enfisema y asma. Su efecto irritante en las vías respiratorias se agudiza en presencia de partículas en las cuales se adsorbe y penetra la región inferior del aparato respiratorio, combinación que ha estado presente en episodios trágicos por contaminación del aire.	Se emiten en forma natural por volcanes. Se producen también por la quema de combustibles fósiles como el combustóleo y el diesel y en los procesos de fundición de algunos minerales.
Partículas	Este depende de la composición química y tamaño de las partículas. Cuando son mayores de 10 micras se depositan en la región extratorácica del aparato respiratorio, las menores pueden depositarse en los alveolos y provocar enfermedades respiratorias. Las partículas carbónicas pueden absorber sustancias orgánicas, como benzopirenos, que tienen actividad mutagénica y carcinogénica. Algunos compuestos de plomo producen problemas de tipo neuroconductual en niños y problemas en mujeres en edad reproductora.	Proceden de la quema de combustibles de los vehículos que utilizan diesel, de las chimeneas de las industrias de fundición, de pinturas, de cerámica y de plantas productoras de energía. Las tolveneras y los incendios forestales constituyen también una fuente natural de partículas en el aire.
Ozono	Es un potente oxidante que puede ejercer acción por dos mecanismos: oxidación de ácidos grasos poliinsaturados o de grupos sulfhídrico y aminoácidos de enzimas, proteínas y péptidos. Esto provoca una baja en la función pulmonar, en exposición prolongada puede producir fibrosis pulmonar, irritación de ojos, nariz, garganta y depresión de la actividad motora.	Se produce de forma secundaria a partir de los óxidos de nitrógeno y otros oxidantes fotoquímicos.
Óxidos de nitrógeno	Son corrosivos y tóxicos, se disuelven en la capa soluble que cubre el epitelio bronquial, modificando el pH y lesionando células, alteran los mecanismos de defensa y provocan, a largo plazo, la incidencia a enfermedades respiratorias.	Se generan principalmente por los procesos de combustión interna de los automóviles, en las plantas de energía y en la combustión industrial de combustibles.

En la tabla 2.4 se mostraron algunos efectos en la salud de los principales contaminantes del aire; dentro del panorama tan amplio que se muestra sobre los daños que pueden ocasionar a la salud de las personas estos contaminantes. Se hace notar que el monóxido de carbono, compuesto considerado contaminante primario, no aparece en la tabla 2.4; esto se debe a que se hace un análisis más detallado de éste (ver sección 2.3.3), dado que es el que se somete a estudio a través de una reacción en la parte experimental del presente trabajo de investigación.

A través de la historia se han presentado varios acontecimientos a nivel mundial que se han atribuido a los altos índices de contaminación presentes en el aire en el tiempo en que ocurrieron. En la tabla 2.5 se muestran los tres principales episodios, dada la cantidad de decesos que se presentaron.

Tabla2.5. Tres Episodios Principales en Contaminación del Aire.

	MEUSE VALLEY, 1930 (OCT. 1 – 5)	DONORA, 1948 (OCT. 26 – 31)	LONDRES, 1952 (DIC. 5 – 9)
Población	Sin dato	12,300	8,000,000
Clima	Anticiclón, inversión y niebla	Anticiclón, inversión y niebla	Anticiclón, inversión y niebla
Topografía	Valle con ríos	Valle con ríos	Planicie con ríos
Fuentes de contaminantes más probables	Industria (incluyendo plantas de acero y zinc)	Industria (incluyendo plantas de acero y zinc)	Quema de carbón en los hogares
Naturaleza de las enfermedades	Irritación química	Irritación química	Irritación química
Nº de muertos	63	17	4,000
Tiempo de las muertes	Inició después del segundo día del episodio	Inició después del segundo día del episodio	Inició el primer día del episodio
Sospechosos causantes de la irritación	Óxidos de azufre con partículas	Óxidos de azufre con partículas	Óxidos de azufre con partículas

2.3.3 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono, CO, es el contaminante del aire más abundante en la capa inferior de la atmósfera, sobre todo en el entorno de las grandes ciudades. Es un gas incoloro, inodoro e insípido y su punto de ebullición es de -192° C. Su densidad es del 96.5% de la del aire, siendo un gas muy ligero que no es apreciablemente soluble en agua. Es inflamable y arde con llama azul, aunque no mantiene la combustión. El CO se produce generalmente como resultado de alguno de los siguientes procesos químicos:

- Combustión incompleta del carbono.
- Reacción a elevada temperatura entre el CO₂ y materiales que tienen carbono.
- Disociación del CO₂ a altas temperaturas.
- Oxidación atmosférica del metano, procedente de la fermentación anaerobia de la materia orgánica.
- Proceso de producción y degradación de la clorofila en las plantas.

El CO químicamente es un agente reductor y su concentración promedio en la atmósfera es de 0.1 ppm. La mayor fuente de producción de CO es el motor de combustión interna (su concentración puede alcanzar hasta 115 ppm en embotellamientos vehiculares). Para abatir estas emisiones se ha optado por instalar los convertidores catalíticos en los automóviles, con lo que se reduce hasta un 90% las emisiones de CO. Como estos combustibles se usan para hacer funcionar máquinas, carros y calentar las casas, el monóxido de carbono liberado durante la combustión es un peligro siempre presente.

El CO es diferente de los otros contaminantes del aire porque este actúa en la salud humana, actuando con la hemoglobina en la sangre, formando carboxihemoglobina (COHb). El CO ataca a la hemoglobina violentamente 220 veces más fuerte que el oxígeno, por lo que pequeñas cantidades de CO en el aire que se respiren pueden causar que pequeñas cantidades de hemoglobina sean convertidas a COHb, de ahí el adjetivo de asesino silencioso. La hemoglobina convertida no podrá cumplir con su función de transportar el oxígeno en la sangre (como oxihemoglobina, O₂Hb). Esto es que la habilidad de la sangre de transportar el oxígeno sería deficiente, por lo que varias partes del cuerpo sufrirían una privación del mismo. En la tabla 2.6

se presentan los daños que sufriría una persona al ser expuesta a cada una las concentraciones dadas.

Se han realizado muchos estudios sobre los daños que el CO provoca en la salud y hasta hoy se tiene la certeza de que sus efectos, hasta cierto punto, llegan a ser reversibles y no causan daños permanentes, en contraste, la mayoría de los otros contaminantes del aire rara vez causan víctimas mortales en exposiciones por corto tiempo, y sus efectos son mucho menos probables de ser reversibles. No hay que perder de vista que el CO puede provenir de varias fuentes, no solo de automóviles, por lo que resulta crucial informarse para evitar la existencia en los hogares de aquellas que podrían ocasionar presencia de este gas.

Tabla 2.6. Efectos del CO en la salud de las personas.

% DE HEMOGLOBINA EN LA SANGRE CONVERTIDA A COHb	EFECTOS
0.3 – 0.7	Fisiología normal para no fumadores.
2.5 – 3.0	Decrementos en las funciones cardíacas en individuos perjudicados; alteraciones en el flujo sanguíneo; y, después de exposición prolongada, cambios en la concentración celular de glóbulos rojos.
4.0 – 6.0	Daños en la visión, decrementos en la vigilancia, capacidad para trabajar reducida al máximo.
3.0 – 8.0	Valores rutinarios en fumadores. Los fumadores desarrollan más células de glóbulos rojos que los no fumadores para compensar esto, al igual que la gente que vive en elevaciones muy altas, para compensar por la presión atmosférica más baja.
10.0 – 20.0	Pequeños dolores de cabeza, dificultad para respirar, dilatación de las células de la piel, visión por debajo de lo normal, daño potencial en fetos.
20.0 – 30.0	Severos dolores de cabeza, náuseas, deterioro anormal de la destreza.
30.0 – 40.0	Debilidad muscular, náuseas, vómito, débil de visión, dolores de cabeza muy severos, irritabilidad y daños a la razón.
50.0 – 60.0	Desmayos, convulsiones, coma.
60.0 – 70.0	Coma, actividad cardíaca y respiración depresivas, algunas veces fatal.
>70.0	Fatal.

2.4 El oro y su potencial como catalizador

El oro, cuyo símbolo es Au, es un elemento químico con número atómico 79 y peso molecular de 196.96 g/gmol. Se clasifica como metal pesado y noble; en el comercio es el más común de los metales preciosos. Como parte de sus características físicas se encuentra que exhibe color amarillo en bruto (figura 2.10), pero puede mostrarse negro, rubí o morado en divisiones finas. Por algunos es considerado como el elemento más bello de todos y es el metal más maleable y dúctil que se conoce. Como es un metal blando, son frecuentes las aleaciones con otros metales con el fin de proporcionarle dureza. Se trata de un metal muy denso, con alto punto de fusión y alta afinidad electrónica. Sus estados de oxidación más importantes son +1 y +3; también se encuentra en el estado de oxidación +2, así como en estados de oxidación superiores, pero es menos frecuente. Además, es buen conductor del calor y de electricidad: no le afectan el aire ni la mayoría de agentes químicos. Exhibe alta resistencia a la alteración química por parte del calor, la humedad y la mayoría de los agentes corrosivos, razón por la cual está bien adaptado a su uso en la acuñación de monedas y en la joyería [39-40].

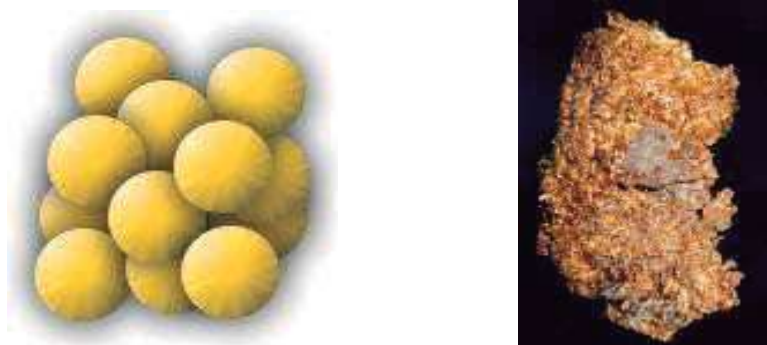


Figura 2.10. Oro, en su forma cristalina CCC (izquierda) y comúnmente (derecha).

El oro se ha convertido en uno de los catalizadores más estudiados en los últimos años. La forma en la cual evolucionó su aplicación en la catálisis, data de los años 70's cuando se encontró baja actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación. Fue en 1997 cuando Haruta y col. descubren las propiedades catalíticas del oro a bajas temperaturas, entre 25 y -70° C. La clave del descubrimiento, fue la preparación de nanopartículas de oro, soportadas en óxidos reducibles

(TiO_2 , Fe_2O_3) a partir de métodos tales como coprecipitación y depósito-precipitación. El control del tamaño de partícula se realizó variando la acidez de la solución con las sales precursoras (figura 2.11), y fue así como encontraron que el tamaño debe ser inferior a los 5 nm para obtener una mayor actividad [13, 41-42]. Cuando el tamaño de partícula de oro es suficientemente pequeño, la fracción de átomos por unidad de superficie se incrementa, los cuales tienden a comportarse más como átomos individuales, y una fracción más grande de éstos está en contacto con el soporte y la longitud del perímetro por unidad de masa del metal se incrementa.

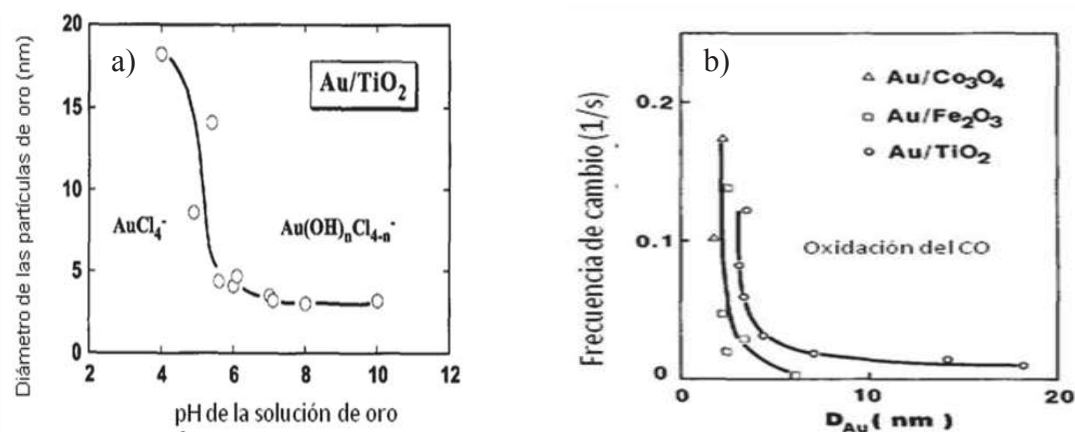


Figura 2.11. Dependencia del pH con la actividad catalítica: a) tamaño de partícula de oro respecto al pH; b) actividad catalítica respecto al tamaño de partícula [43].

Las nanopartículas de oro también muestran excelente actividad en las reacciones de oxidación de hidrocarburos, hidrogenación de hidrocarburos insaturados y reducción de óxidos de nitrógeno. Las excelentes propiedades de las nanopartículas de oro son consecuencia de una combinación de los efectos del tamaño y de las inusuales propiedades del átomo de oro individual, atribuidas al llamado efecto relativista, que estabiliza pares de electrones $6s^2$. Cuando el número atómico se incrementa, consecuentemente la masa del núcleo también lo hace, provocándose un aumento en la velocidad de los electrones internos $1s^2$ con el fin de mantener su posición; para el oro, alcanzan una velocidad cercana al 60% de la de la luz. Un efecto relativista en su masa resulta en la contracción del orbital $1s$. Entonces, todos los orbitales exteriores al s deben contraerse en simpatía, pero los electrones p y d son mucho menos afectados. En consecuencia, el par de electrones $6s^2$ es contraído y estabilizado, y el tamaño actual del oro es

~15% más pequeño que si estuviera en ausencia del efecto relativista [2]. Además, mucho de la química del oro, incluyendo las propiedades catalíticas, son determinadas por la alta energía y reactividad de los electrones 5d. El efecto relativista explica porque el oro difiere tanto de sus vecinos. Algunos de los requerimientos esenciales para la alta actividad catalítica del oro incluyen: tamaño de partícula (no mayor a 5 nm), uso de un soporte activo, y un método de preparación que logre el tamaño de partícula deseado en contacto directo con el soporte [2].

Cuando se tiene una partícula del orden de nanómetros, se disminuye el número de coordinación (número de átomos vecinos) en el cristal, aumentando la facilidad para quimisorber moléculas, debido a que se presenta exceso de energía superficial disponible para efectuar este proceso, sin olvidar que el comportamiento cambia. Además, se aumenta el área superficial. La forma es importante, debido a que es posible aumentar los defectos superficiales como escalones y esquinas, y con ello incrementar la posibilidad de tener sitios activos. En la figura 2.12, se ilustra la posibilidad de encontrar una partícula con ciertas características, de acuerdo a las dimensiones que presenta.

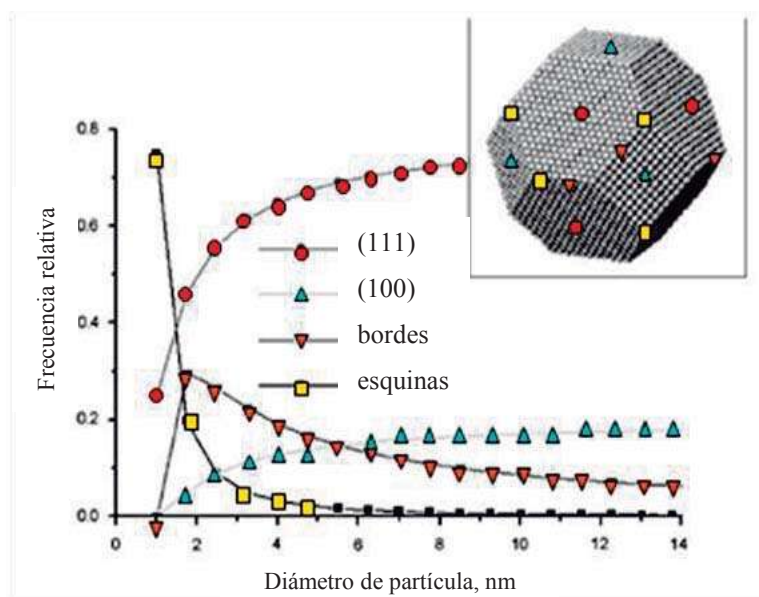


Figura 2.12. Frecuencia de aparición de átomos con diferente número de coordinación dependiendo del tamaño de partícula de oro [42].

2.4.1 El juego del soporte en catalizadores de oro

En fechas recientes [14-15, 44] se ha demostrado, que se puede presentar quimisorción en materiales que presenten movilidad de oxígeno, como es el caso del CeO_2 , aportando así una nueva ruta para que se lleve a cabo la reacción; además de que presenta mayor movilidad de los átomos en la superficie, es capaz de de estabilizar las especies de oro. Uno de los aspectos importantes es el tamaño de grano del óxido, ya que con tamaños menores se espera el aumento en las vacancias de oxígeno. El CeO_2 tiene la propiedad de formar un óxido inestable, es decir, puede pasar de su estado de oxidación Ce^{4+} a Ce^{3+} y así formar vacancias de oxígeno ó liberar oxígeno útil en reacciones de oxidación, a esta propiedad de movilidad de oxígeno se le conoce como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) [45-49]. En la figura 2.13, se aprecia la influencia de las características del soporte en la actividad y selectividad, respectivamente, en diferentes reacciones.

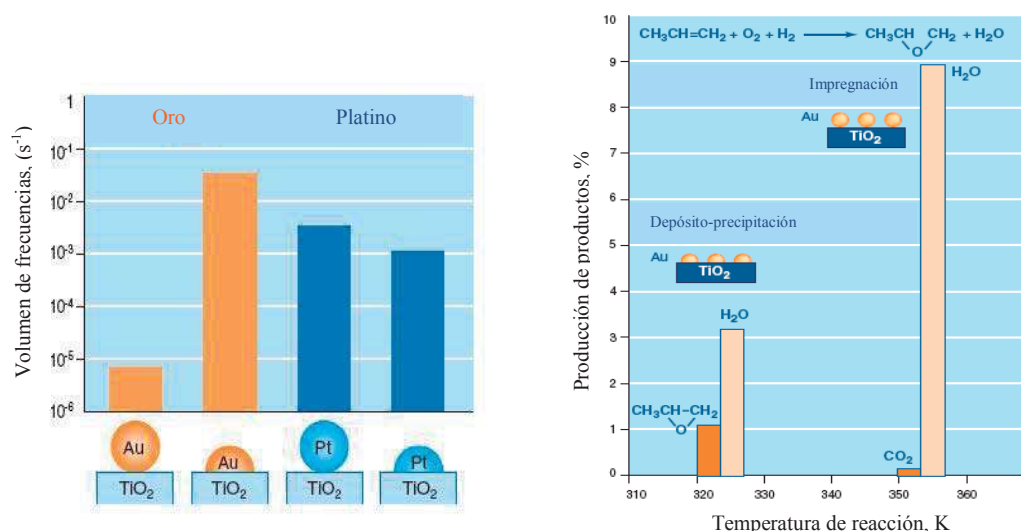


Figura 2.13. Efecto de la interacción oro/soporte en la actividad catalítica (izquierda) y la selectividad (derecha) [50].

Las especies de oro en los catalizadores producidos no siempre son del mismo tipo, ya que se pueden presentar cúmulos o cationes de oro; lo cual ha provocado controversia entre los

investigadores, al tratar de demostrar cuáles de las especies de oro son las causantes de la actividad catalítica: partículas de oro, cúmulos con diferente cantidad de átomos o el tipo de cationes [51-54].

Dentro de las aplicaciones que tienen los catalizadores de oro se encuentran: máscaras de seguridad para CO, producción gases de alta concentración de oxígeno y nitrógeno, sensores de gases para CO, hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados, sensores químicos; en electroquímica como baterías y algunos sensores electroquímicos [2].

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo son presentados los materiales reactivos utilizados como precursores para obtener los compuestos involucrados en el catalizador; además se describe el procedimiento de síntesis y, por último, se describen las aplicaciones que tuvieron las técnicas de caracterización que fueron utilizadas.

3.1 Materiales reactivos

El éxito de cualquier experimento radica, no solo en la ruta experimental, sino en la adecuada selección de los materiales reactivos que serán involucrados. Éstos deben cumplir con ciertas características y propiedades para cubrir las necesidades del experimento. En este proyecto de tesis, previa revisión de antecedentes [6, 16-17, 50], los materiales reactivos que fueron seleccionados se enlistan a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Compuestos implicados en la síntesis.

COMPUESTO PRECURSOR	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	COMPUESTO FINAL
Tetraclorourato Ácido (III) Hidratado	$\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	$\text{Au}(\text{OH})_3$
Acetato de Cerio (III) Sesquihidratado	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	CeO_2
Dodecarbonil Trirutenio	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Alfa Aesar	RuO_2
Nitrato de Lantano Hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	La_2O_3
Ácido Cítrico Anhidro	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	J.T. Baker	Óxidos mixtos
Hidróxido de Sodio	NaOH	Alyt	NaOH (10 y 5M)

3.2 Síntesis de catalizadores de oro soportados en nanoestructuras, de la forma Au/CeO_2 y $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2+\delta}$ (donde $\text{M} = \text{La, Ru}$; $\text{X} = 0.05, 0.02$)

Dada la complejidad del proceso de síntesis, fue necesario el desarrollo de varias etapas; cada una será descrita individualmente. A continuación se presenta el diagrama de flujo general del proceso de síntesis.

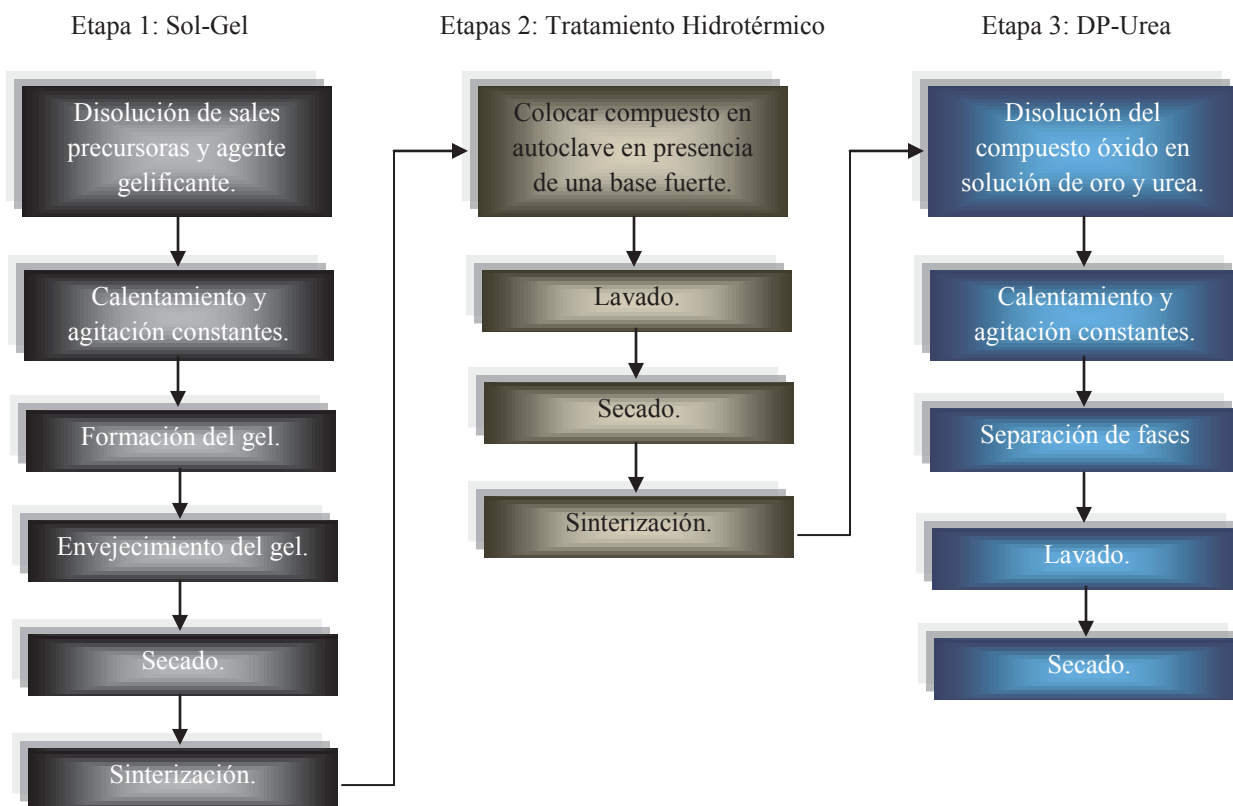


Figura 3.1. Diagrama de flujo general del proceso de síntesis.

3.2.1 Síntesis de compuestos $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (donde $\text{M} = \text{La, Ru}$; $\text{X} = 0.05, 0.02$) a través de la ruta Sol-Gel

Mediante el método Sol-Gel, previamente descrito, fueron preparados óxidos mixtos; en este caso, el óxido de cerio (CeO_2) es impurificado con óxidos de lantano (La_2O_3) y rutenio

(RuO₂), a diferentes concentraciones. Las estequiometrías propuestas fueron: Ce_{0.95}La_{0.05}O₂, Ce_{0.98}La_{0.02}O₂, Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ y Ce_{0.98}Ru_{0.02}O₂.

Para este experimento se aplicó el método modificado del complejo citrato, que utiliza como agente gelificante al ácido cítrico, descrito por Martorana y col. [6]. El procedimiento consistió, primeramente, en disolver las sales precursoras y el agente gelificante, en cantidades estequiométricas, en 10 mL de agua destilada y, según fuera el caso, isopropanol; las disoluciones formadas fueron agitadas durante 4 horas en temperatura constante a 60° C. Una vez transcurrido este tiempo, y percatándose que las sales estuvieron completamente disueltas, se agregó a la disolución de óxido de cerio el óxido del elemento impurificante, con agitación continua. Cuando la mezcla logró homogeneizarse, por acción de la agitación, se agregó lentamente el ácido cítrico. Se continuó la agitación a una temperatura de 80° C. El compuesto se colocó en una estufa a 70° C por 24 horas, con el objeto de retirar la mayor cantidad de solvente posible; pasado este periodo, se retiró del proceso de secado y se sometió a una molienda suave en un mortero. Se sinterizó el compuesto a una temperatura de 700° C por 4 horas, con una rampa de calentamiento de 5° C/minuto. El compuesto obtenido fue pesado, levemente molido en un mortero y colocado en un recipiente herméticamente cerrado.

Esta fue la primera etapa de preparación del material, en la cual se obtuvieron los óxidos mixtos que fungirán como soporte del catalizador. Sin embargo estos deben encontrarse en forma de nanoestructuras, lo que lleva a la explicación de la segunda etapa de síntesis.

3.2.1.1 Cálculos involucrados en el método Sol-Gel

En el método Sol-Gel utilizado para obtener los óxidos mixtos, se requirió conocer las cantidades estequiométricas necesarias de cada una de las sales precursoras, así como la del agente que actuó como gelificante, por lo que se realizaron una serie de cálculos que a continuación se presentan. Para el caso del compuesto Ce_{0.95}La_{0.05}O₂:

- Cálculo del peso molecular del compuesto:

Elemento	Peso molecular (g/gmol)	Cantidad	Peso molecular real (g/gmol)
Ce	140.116	0.95	133.1102
La	138.9	0.05	6.945
O	16	2	32

Peso molecular final: 172.055 g/gmol

- Determinación del porcentaje de los elementos presentes en el compuesto:

$$\%Ce = \frac{133.1102}{172.055} = 77.36\% \quad \text{Ec. 4.1}$$

$$\%La = \frac{6.495}{172.055} = 4.036\% \quad \text{Ec. 4.2}$$

- Relación para preparar 3 gramos de catalizador:

$$Ce = (3)(0.7736) = 2.3208 \quad \text{Ec. 4.3}$$

$$La = (3)(0.0403) = 0.1209 \quad \text{Ec. 4.4}$$

- Los cálculos anteriores se referían a las cantidades de compuestos puros, sin embargo, aquí se utilizaron sales precursoras, por lo que fue necesario calcular las cantidades necesarias de cada una de estas:

Sales precursoras	Fórmula química	Peso molecular (g/gmol)
Acetato de cerio	$Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$	344.26
Nitrato de lantano	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	432.9

$$\text{gr de } Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O = \frac{(344.26)(2.3208)}{140.116} = 5.7021 \text{ g} \quad \text{Ec. 4.5}$$

$$\text{gr de } La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = \frac{(432.9)(0.1209)}{138.9} = 0.3768 \text{ g} \quad \text{Ec. 4.6}$$

- Cálculo de la cantidad de agente gelificante, tomando como base a la sal presente en mayor cantidad:

$$\frac{(5.7021)(172.055)}{344.26} = 2.8498 \text{ g de } Ce_{0.95}La_{0.05}O_2 \quad \text{Ec. 4.7}$$

- Obtención de la cantidad de moles presentes:

$$\eta_{Ce} = \frac{2.8498}{172.055} = 0.0165 \text{ mol} \quad \text{Ec. 4.8}$$

- Considerando una relación equimolar, se tomó el peso molecular del ácido cítrico y, para asegurar que la condensación se realice, se consideró un 20% de exceso:

$$\text{gr. de ácido} = (0.0165)(192.13) = 3.17 \text{ g estequiométricos} \quad \text{Ec. 4.9}$$

$$\text{gr. de ácido} = (3.17)(1.2) = 3.8 \text{ g totales} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Los cálculos anteriores se realizaron para cada uno de los compuestos a sintetizar anteriormente planteados.

3.2.2 Síntesis de nanoestructuras a partir del óxido de cerio, por tratamiento hidrotérmico aplicando un diseño factorial 2^3

La síntesis de las nanoestructuras se realizó por medio de un tratamiento hidrotérmico [5, 17, 23-33], sin embargo, el método es estricto en el manejo de algunas variables tales como pH, temperatura y tiempo de tratamiento, por la repercusión en las propiedades estructurales y electrónicas del material final. Se decidió desarrollar un diseño de experimentos cuyos resultados arrojarían las mejores condiciones para la obtención de las nanoestructuras que, como se ha mencionado, servirán como soporte de la fase activa en el catalizador. Para lograr esto, se recurrió a un diseño factorial 2^3 , donde las variables estudiadas fueron temperatura, tiempo de residencia en la autoclave y molaridad de la base utilizada.

Cuando en los experimentos se requiere el estudio de los efectos de dos o más factores (variables), el diseño factorial de experimentos resulta ser el más eficiente. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de factores [55]. En la tabla 3.2 se presenta el diseño de experimentos seguido en la realización de éste estudio de optimización. Los valores elegidos para cada variable provienen de investigaciones previas sobre síntesis de otros sistemas [27].

Los resultados del diseño de experimentos se dan a conocer en el capítulo correspondiente a la presentación y discusión de resultados. Es importante mencionar que las condiciones que arrojen el compuesto con las mejores características tanto físicas, químicas como electrónicas, serán implementadas para la preparación de nanoestructuras de los óxidos mixtos, previamente preparados por la ruta Sol-Gel.

Tabla 3.2. Diseño de experimentos para la síntesis de nanotubos.

ORDEN DE EXPERIMENTACIÓN, MUESTRA	TEMPERATURA, ° C	TIEMPO, h	CONCENTRACIÓN NaOH, M
A	120	36	10
B	120	36	5
C	150	48	5
D	150	36	5
E	120	48	5
F	150	48	10
G	120	48	10
H	150	36	10

En el procedimiento para obtener nanoestructuras a partir de ceria y de los óxidos mixtos, el compuesto fue colocado en una autoclave en presencia de una base fuerte (NaOH). Dicho dispositivo fue puesto en una estufa a diferentes condiciones: para el caso de óxido de cerio, se somete a las condiciones correspondientes al nivel de experimentación planteado en la tabla del diseño de experimentos; para los óxidos mixtos (Ce-La, Ce-Ru) estos fueron expuestos a temperatura constante de 150° C por 36 horas con una concentración de la base de 5 M, condiciones optimizadas por el diseño factorial previamente descrito (justificación en el capítulo correspondiente a presentación y discusión de resultados). El compuesto obtenido fue lavado con agua destilada, hasta obtener un pH de 7. A continuación, se colocó en una estufa a temperatura de 110° C por 12 horas, con el fin de eliminar el exceso de humedad. Transcurrido el tiempo, éste fue sometido a otro proceso de sinterización igual al de la etapa anterior; y, finalmente, el material obtenido fue pesado, suavemente molido y colocado en un recipiente herméticamente cerrado.

La síntesis de los soportes en forma de nanoestructuras termina, por lo que hay que proseguir con la tercera y última etapa de síntesis, la del depósito del oro en los soportes, la cual

es fundamental dada la influencia que tendrá en la efectividad del catalizador. A continuación se describe la etapa final en la síntesis de los catalizadores.

3.2.3 Depósito del oro en las nanoestructuras, mediante la utilización del método depósito-precipitación con urea (DP-Urea)

Los catalizadores fueron preparados aplicando el método DP-Urea, ya que este es el que permite obtener tamaños de partículas del orden de nanómetros y una elevada carga de oro en el soporte (garantizado casi el 100% de efectividad del método) [12, 56].

El procedimiento seguido en la síntesis de los catalizadores, aplicando el método DP-Urea propuesto por Zanella y col [56], consistió en colocar 1 g del soporte (nanoestructuras de óxido de cerio y óxidos mixtos Ce-La, Ce-Ru) en una solución que contenía al precursor de oro, HAuCl_4 0.0016 M y urea 0.42 M (1:1). El pH inicial fue aproximadamente 3. La solución formada se sometió a una agitación por 4 h a temperatura constante de 80° C, notándose un incremento en el pH. Después del depósito, se realizó la separación de la solución precursora por decantación; se prosiguió con un lavado del sólido, primeramente con hidróxido de amonio 25 M (NH_4OH), y posteriormente con agua a vacío. El procedimiento de lavado se repitió por varias veces hasta alcanzar un pH de 7. Posteriormente se sometió a un secado a temperatura ambiente por 24 horas. El sólido obtenido fue almacenado en ausencia de luz.

3.3 Caracterización

A continuación se describe el manejo y preparación que se les dió a las muestras para aplicar las técnicas de caracterización que fueron seleccionadas para intervenir en este proyecto de tesis, incluyéndose la descripción técnica de los equipos.

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes de SEM permitieron apreciar la superficie de los soportes, morfología principalmente, incluyéndose los cambios que estos presentan después del tratamiento al que fueron sometidos. Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio JEOL modelo JSM 5300 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoNoran, modelo SuperDry II con ventana para ver elementos ligeros. La corriente utilizada fue de 25 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno (25-30 kV). La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr.

Se tomó una porción pequeña de muestra que fue colocada sobre una cinta de carbón, previamente adherida al portamuestras, para posteriormente introducirla al equipo. El análisis se realizó a tres magnificaciones diferentes. La preparación de las muestras consistió en hacer un recubrimiento muy fino con oro en una evaporadora a vacío, de la marca JEOL modelo JEE 400.

3.3.2 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

TEM es una técnica muy completa que proporcionó información confiable sobre las muestras, principalmente en cuestiones de morfología y características de superficie. En este caso, se pretendía conocer la estructuración de los soportes de los sistemas catalizadores. Además de conocer el tamaño de las partículas de oro depositadas y la dispersión física de éstas en el soporte. El equipo utilizado para este análisis fue un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL modelo 2010, el cual cuenta con un equipo de análisis EELS integrado. Se utilizó un voltaje de aceleración de 200 kV; el haz de electrones fue generado desde un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano. El cañón de electrones trabajó a un vacío de 10^{-9} Pa.

La preparación de las muestras fue muy cuidadosa, debido a que éstas debían poseer un espesor del orden de micras. Como las muestras eran en forma de polvos, se tomó una porción pequeña, aproximadamente 100 mg, la cual fue diluida en etanol. Una gota de la dilución se colocó en rejillas de cobre recubiertas de carbón. Al finalizar la preparación, las muestras fueron introducidas en la parte media de la torre del microscopio, donde se esperó unos minutos hasta

que se alcanzó de nuevo el ultra alto vacío de operación; posteriormente se inició con el bombardeo de electrones a la muestra.

3.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Con XPS fueron determinadas las especies químicas en la superficie de los catalizadores, es decir, el ambiente químico del oro, por lo que solo se requirió su intervención al terminar la tercera etapa de síntesis. Los análisis de XPS fueron obtenidos por un equipo Riber Cameca 3. Los análisis se llevaron a cabo de 600 a 0 eV tomando lecturas cada 1 eV. Para determinar los tipos de compuestos formados, se tomaron espectros de alta resolución en regiones pequeñas de energía de los elementos de interés cada 0.2 eV. La presión durante los análisis fue de 2×10^{-9} Torr. Los análisis se realizaron excitando una fuente no monocromática de rayos X usando un ánodo de Al con en energía de 1486.6 eV. La calibración de energía del equipo se realizó tomando los picos de Cu $2p_{3/2}$ en 932.4 eV y el Cu $3p_{3/2}$ en 74.9 eV. Para corregir el corrimiento en energía de los picos, se tomó como referencia el pico de C 1s, cuya posición debe estar en 284 eV.

Las porciones de aproximadamente 100 mg de muestras se fijaron en un sustrato de C, previamente adherido al portamuestras, el cual fue colocado en la cámara de introducción, donde se esperó se alcanzara la presión de operación. Posteriormente, el portamuestras fue cambiado a la cámara de análisis, donde se colocó a un ángulo de 60° con respecto a la fuente de rayos X.

3.3.4 Difracción de Rayos X (XRD)

Con XRD se estudió el comportamiento cristalino de los soportes debido a su manipulación con el tratamiento hidrotérmico, incluyendo los cambios en el tamaño de cristal en los principales planos cristalográficos del elemento mayoritario. Esta caracterización se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, en el cual el tubo de rayos X está fijo, el portamuestras y el detector están en movimiento; como condiciones de operación se establecieron la radiación Cu- α con un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA, con un tamaño de paso de 0.02 en un intervalo de análisis de $20-70^\circ$.

Para la realización de este análisis fueron tomadas porciones de 0.5 g de los soportes, después de la primer y segunda etapa de síntesis, con fin de comparar el comportamiento entre éstas dos; las muestras fueron colocados en el portamuestras del equipo.

3.3.5 Espectroscopía por Dispersión de Energía (Microanálisis EDS)

Existen varias técnicas para análisis cualitativo y cuantitativo de elementos presentes en un compuesto; en esta ocasión se recurrió a la técnica EDS, con la cual se obtuvo un espectro donde aparecen aquellos elementos involucrados en los compuestos, o si fuera el caso, alguna impureza que pudiera alterar la actividad del catalizador. El equipo utilizado para este análisis se encontraba anexo al microscopio electrónico de barrido, descrito anteriormente, por lo que las condiciones de operación son las mismas.

EDS analizó la superficie donde se enfocó el haz de electrones y los picos principales, que aparecieron en cada uno de los espectros, correspondían a los orbitales del elemento, por lo que en este caso se enfocó un punto y no se pretendió obtener una imagen, como fue el caso de SEM.

3.3.6 Medición del Área Superficial (Método BET)

Con las isothermas BET, obtenidas por la adsorción de nitrógeno, se determinó el área superficial de los soportes antes y después del tratamiento hidrotérmico. Esta técnica de caracterización se realizó en un analizador Micromeritics Gemini 2360, donde las muestras fueron introducidas en un baño de nitrógeno a su temperatura de ebullición normal de -195.8°C (77 K), a un intervalo de presiones inferior a 1 atm, tomándose como resultado a la isoterma de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Se pesaron 300 mg de muestra que se colocaron en los tubos dentro de los cuales se llevó a cabo el experimento; previamente, las muestras recibieron un tratamiento, el cual consistió en hacerles pasar un flujo de argón a 300°C por 1 h. Esto fue realizado en un desgasificador FlowPrep 060, el cual permitió calentar y a la vez inyectar un flujo sobre la muestra. Con este

tratamiento térmico se removieron gases adsorbidos sobre la superficie y su posterior arrastre por el flujo de gas.

3.3.7 Pruebas de Actividad Catalítica

Las pruebas de actividad catalítica permitieron medir la eficiencia de los catalizadores en la reacción de oxidación de monóxido de carbono, con esto fue posible obtener un gráfico de temperatura contra porcentaje de conversión de CO. El equipo para llevar a cabo este experimento estaba integrado por varios instrumentos agrupados en 3 conjuntos; en el primer conjunto se encontraban el micro-reactor en el que se llevaron a cabo las pruebas, el horno con el cual se mantuvo el control de la temperatura, y un termopar que midió la temperatura dentro del micro-reactor; el segundo grupo estuvo integrado por la serie de tanques para el suministro de gases, incluyéndose las válvulas correspondientes reguladoras de los flujos, así como el display de monitoreo de flujos. Un tercer conjunto constó de un espectrómetro de masas y un cromatógrafo de gases, que a su vez incluían programas computacionales para registros de temperatura y composición de flujos de gases. La figura 3.2 presenta el diagrama de operación del equipo integrado en sus tres componentes.

El procedimiento consistió en colocar 20 mg de catalizador mezclados en 100 mg de cuarzo (proceso conocido como dilución), sobre un tapón de fibra de cuarzo, en el micro-reactor de lecho fijo, dentro del horno. La prueba consistió en hacer pasar, a través del micro-reactor, un flujo de 80 mL/min de una mezcla con 1% en volumen de CO + 0.5% de O₂ en He, el cual fue incrementando su temperatura con una rampa de 1° C/min. La actividad se inició a temperatura ambiente y el incremento de temperatura terminó hasta alcanzar el 100% de conversión de CO ó 500° C.

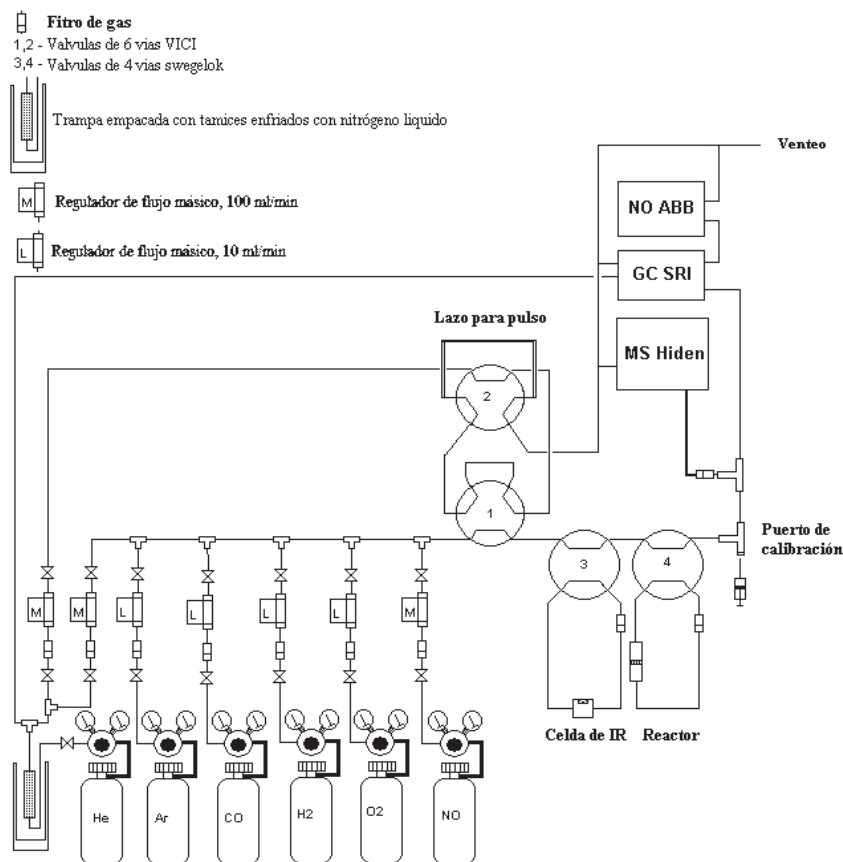


Figura 3.2. Esquema de operación del equipo donde se realizaron pruebas de actividad catalítica.

3.3.8 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Con esta prueba se conoció el comportamiento de los catalizadores ante los cambios de temperatura graduales a los cuales fueron sometidos, apreciándose la influencia del agente oxidante, el oxígeno, a la fase activa. El equipo, fue el utilizado en las pruebas de actividad catalítica.

Se tomó una muestra de 100 mg, de catalizador, la cual fue colocada en el interior del micro-reactor, para después hacerse pasar un flujo de gas de 40 mL/min; el cual contiene 20% en volumen de O₂ en He, sometidos a cambios de temperatura programada. En este caso los incrementos de temperatura fueron de 50 en 50° C con una rampa de calentamiento de 20° C/min, iniciándose a temperatura ambiente; el primer incremento se dió hasta los 50° C, después, se hizo un enfriamiento abrupto de la muestra y se tomó el espectro de UV-Vis; el siguiente incremento fue hasta 100° C y, de igual manera se obtuvo el espectro de UV-Vis. El proceso se varió al llegar

a los 200° C ya que alrededor de esta temperatura se inició la formación de especies metálicas de oro; fue entonces cuando de 200° C se pasó a 215° C y después a 230° C, continuando con la toma de espectros de UV-Vis entre cada uno de los incrementos. Después de los 230° C se incrementó a 250° C continuando con los intervalos de 50° C, hasta que se notó un comportamiento constante en la posición del plasmón.

3.3.9 Reducción a temperatura programada (TPR)

Aquí los catalizadores son expuestos a un agente reductor, el hidrógeno. Con esta prueba se conoce el comportamiento de los catalizadores ante los cambios de temperatura graduales y la influencia del hidrógeno, en la fase activa. El equipo, fue el utilizado en las pruebas de actividad catalítica.

Esta prueba se realizó de igual manera que TPO; en este caso, los catalizadores fueron sometidos a las mismas condiciones de tratamiento pero el flujo de gases estuvo exento de oxígeno, el cual fue sustituido por hidrógeno.

3.3.10 Espectroscopía de UV-Vis en forma de reflectancia difusa

Con UV-Vis se obtuvieron espectros de absorbancia de cada una de las muestras, en los cuales se distinguieron transiciones electrónicas en el régimen de las longitudes de onda en estudio: ultravioleta (UV 190-370 nm), visible (Vis 370-700 nm) y cercana al infrarrojo (NIR 700- nm). El equipo utilizado para este análisis fue un espectrofotómetro de UV-Visible de la marca Varian modelo Cary 300 Scan. Estos análisis fueron realizados en cada una de las etapas de síntesis; en los catalizadores, se realizaron lecturas de absorbancia en muestras frescas y entre cada uno de los incrementos de temperatura en TPO y TPR.

La técnica de caracterización consistió en depositar 300 mg de muestra en una celda de cuarzo, sin recibir algún tipo de tratamiento. El equipo se calibra con una tableta blanca de BaO. Dentro del equipo un haz de luz se hizo incidir sobre la muestra en intervalos de longitud de onda de 850 a 190 nm, la luz reflejada en forma de reflexión especular fue colectada en la esfera integradora del equipo.

3.3.11 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

Las determinaciones de OSC se realizaron sobre los soportes nanoestructurados, aplicando la técnica de pulsos de hidrógeno. La descripción de la operación del equipo empleado en esta prueba, se muestra en la figura 3.3. La corriente utilizada fue de 55 mA.

Las pruebas consistieron en depositar 100 mg de cada soporte en el micro reactor sobre un tapón de fibra de cuarzo. Como un pre-tratamiento, se hizo pasar un flujo de 50 mL/min O_2 durante 30 minutos a una temperatura de 620° C. El calentamiento se hizo con una rampa de 20° C/min, hasta alcanzar la temperatura deseada. Después del tratamiento de la muestra, se inició con los pulsos, que consistieron en hacer la carga de H_2 durante 2 minutos en el lazo, para después proseguir con la inyección durante 15 segundos al reactor. Primeramente se hicieron 5 pulsos sin reactor, para tomarse como referencia, después se hizo entrar el gas al reactor y se continuó hasta apreciar un comportamiento constante en los gráficos de consumo de hidrógeno, finalizando con 5 pulsos sin reactor.

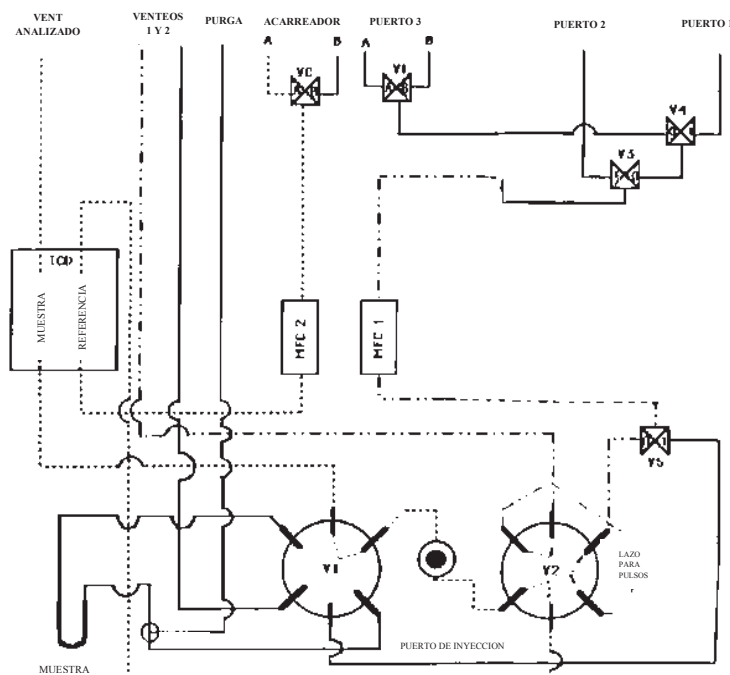


Figura 3.3. Esquema de operación del equipo donde se realizaron pulsos de hidrógeno, para OSC.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se ha designado para presentar los resultados y la discusión de los mismos, los cuales fueron obtenidos a partir de la caracterización realizada en cada una de las etapas de síntesis citadas en el desarrollo experimental.

4.1 Tratamiento hidrotérmico a compuesto de CeO_2 a diferentes condiciones

A continuación se describen los resultados de la primera etapa de síntesis, según el desarrollo experimental, que consistió en la preparación de nanoestructuras de óxido de cerio a diferentes condiciones por tratamiento hidrotérmico. Los materiales fueron caracterizados por SEM, EDS, área superficial por método BET, XRD, espectroscopía de UV-Vis. Al finalizar, se da a conocer las condiciones que serán seleccionadas para someter a los óxidos mixtos, sintetizados en la siguiente etapa.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Con este análisis se conocerá la morfología, o apariencia superficial, de los diferentes compuestos en estudio; con las fotomicrografías obtenidas se podrá establecer la influencia de las diferentes condiciones de tratamiento hidrotérmico en el compuesto comparándose con los resultados arrojados por aquel que no fue sometido al tratamiento.

Las figuras 4.2 – 4.9 que fueron tomadas de las muestras de CeO_2 después de los diferentes tratamientos, descritos en la parte experimental; se encuentran ordenados como se presentaron en el diseño de experimentos. Los aumentos son de 500, 1 000 y 10 000 X, en cada una.

En primera instancia se dan a conocer las fotomicrografías de SEM del compuesto sin tratamiento hidrotérmico (figura 4.1), sintetizado por sol-gel. El propósito es establecer un parámetro de comparación, debido a que este material servirá de base para la preparación de los sistemas oro/soporte y para lo cual será sometido a síntesis hidrotérmica (figuras 4.2 – 4.9).

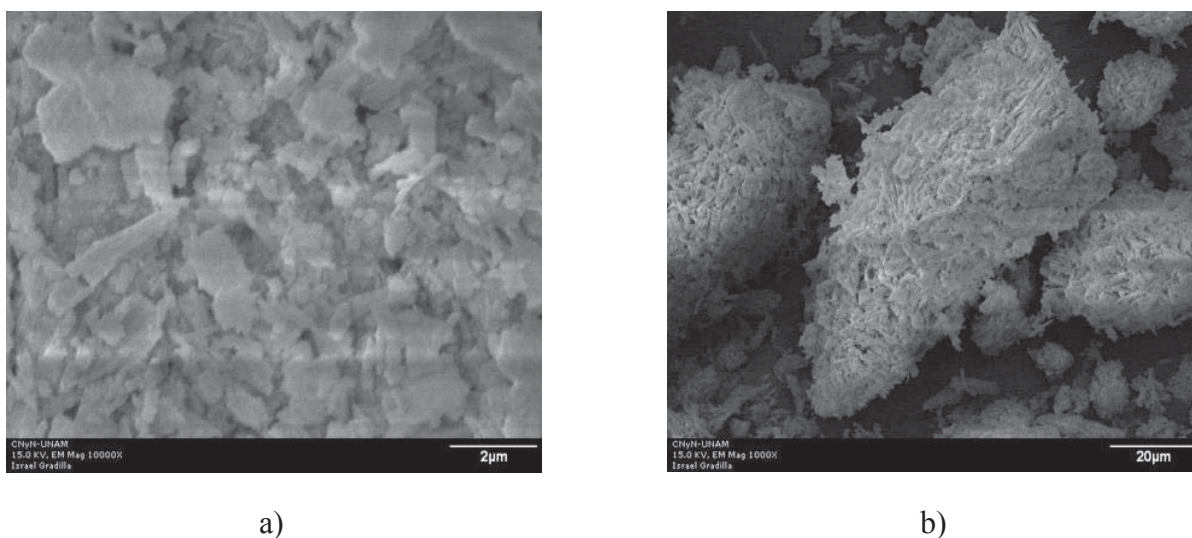


Figura 4.1. CeO_2 sintetizado vía Sol-Gel; a) 10 000X, b) 1 000X.

Las imágenes anteriores, corresponden al CeO_2 sin haber sido sometido a un tratamiento hidrotérmico; en ellas se aprecia una superficie sin aparente porosidad, donde es posible la identificación de estructuras cristalinas dispersas con una apariencia abrupta y rugosa. Los cristales no presentan ningún tipo de formación geométrica preferencial y los tamaños oscilan entre 1 y 5 μm .

A continuación, se muestran las imágenes que corresponden al CeO_2 , después de ser sometido a diferentes condiciones de pH, temperatura y tiempo de síntesis de tratamiento hidrotérmico, de acuerdo al diseño factorial de experimentos expuesto con anterioridad.

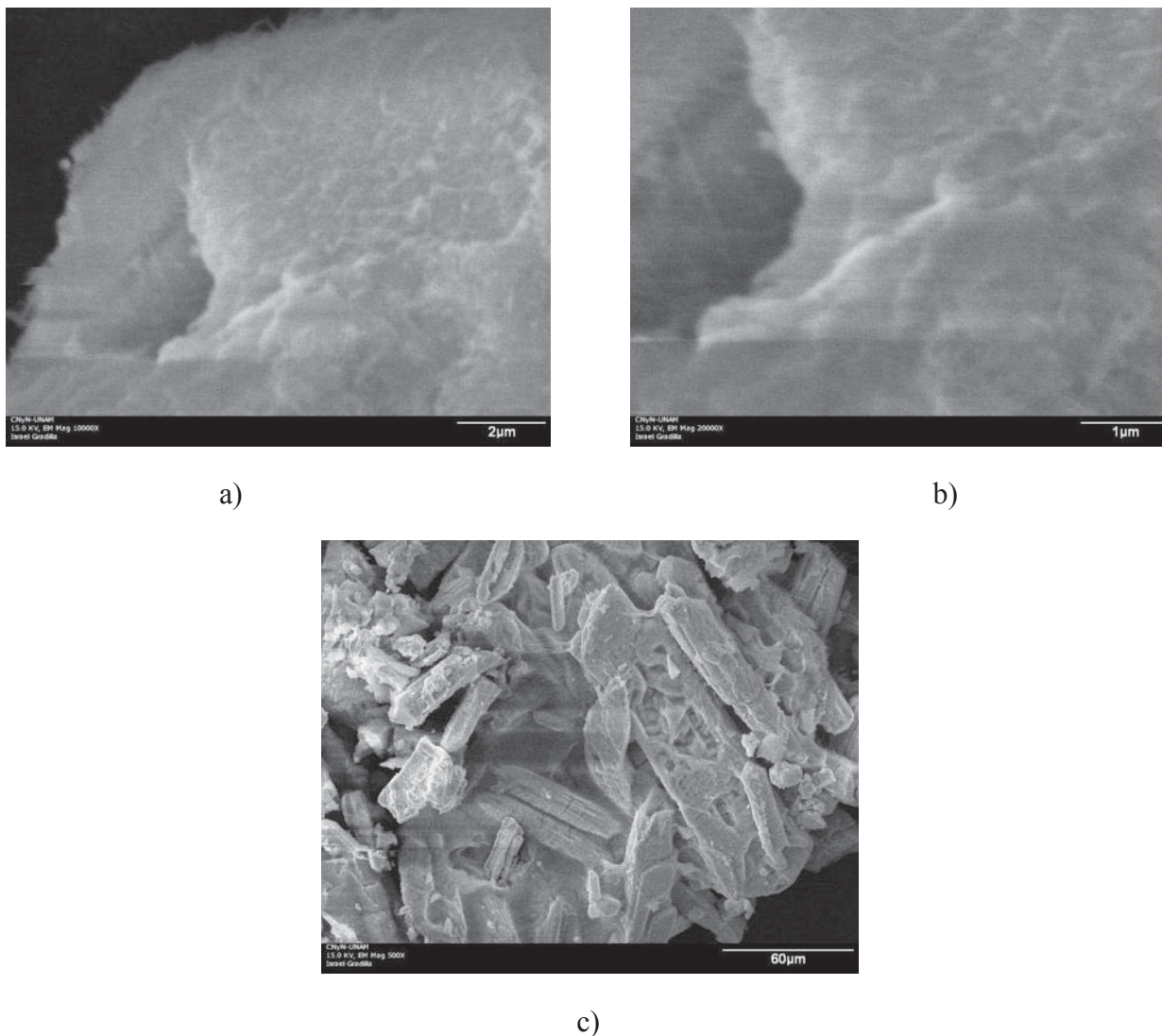


Figura 4.2. Compuesto CeO₂ preparado bajo las condiciones del experimento A; a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

La figura 4.2, corresponde a las imágenes SEM del experimento etiquetado como A; se aprecia una superficie con baja porosidad, sin embargo, se distingue la presencia de fibras muy finas y alargadas que se distribuyen uniformemente. En la imagen de menor amplificación (c), se observa una morfología de barras, sin embargo el tamaño de las formaciones resulta similar, del orden de 60 μm de longitud.

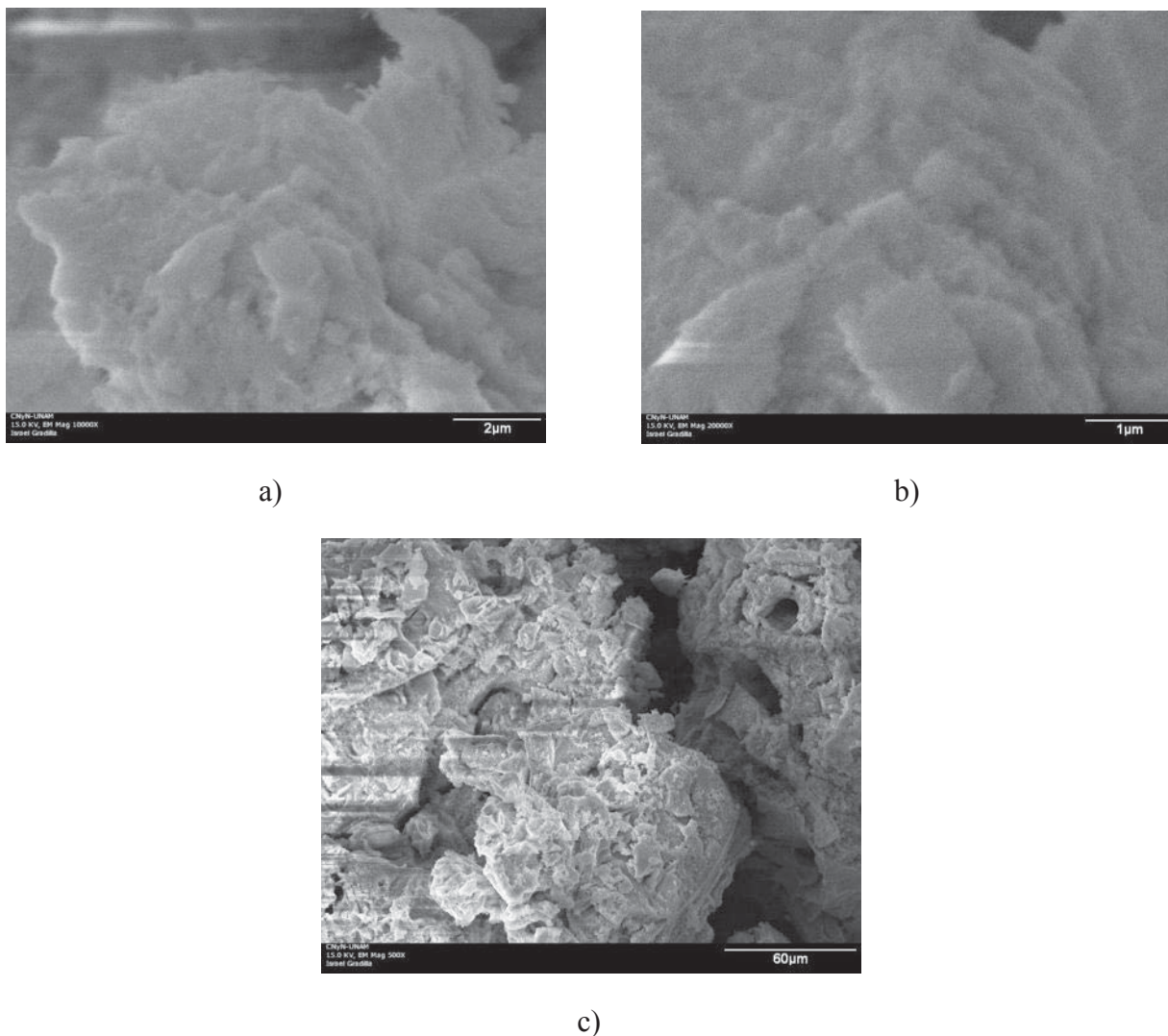


Figura 4.3. Compuesto CeO_2 preparado bajo las condiciones del experimento B; a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

Las fotomicrografías del experimento B, figura 4.3, muestran una serie de imperfecciones a manera de escalones en la superficie, donde se percibe la formación de cúmulos, solo que en este caso no se distingue la presencia de cristales definidos ó fibras en la superficie. La muestra claramente presenta alta densidad. En el caso de la mayor amplificación no existen formas definidas, es decir, no hay presencia de estructuras independientes, solo se observa una superficie rugosa al comparar con la imagen del compuesto original.

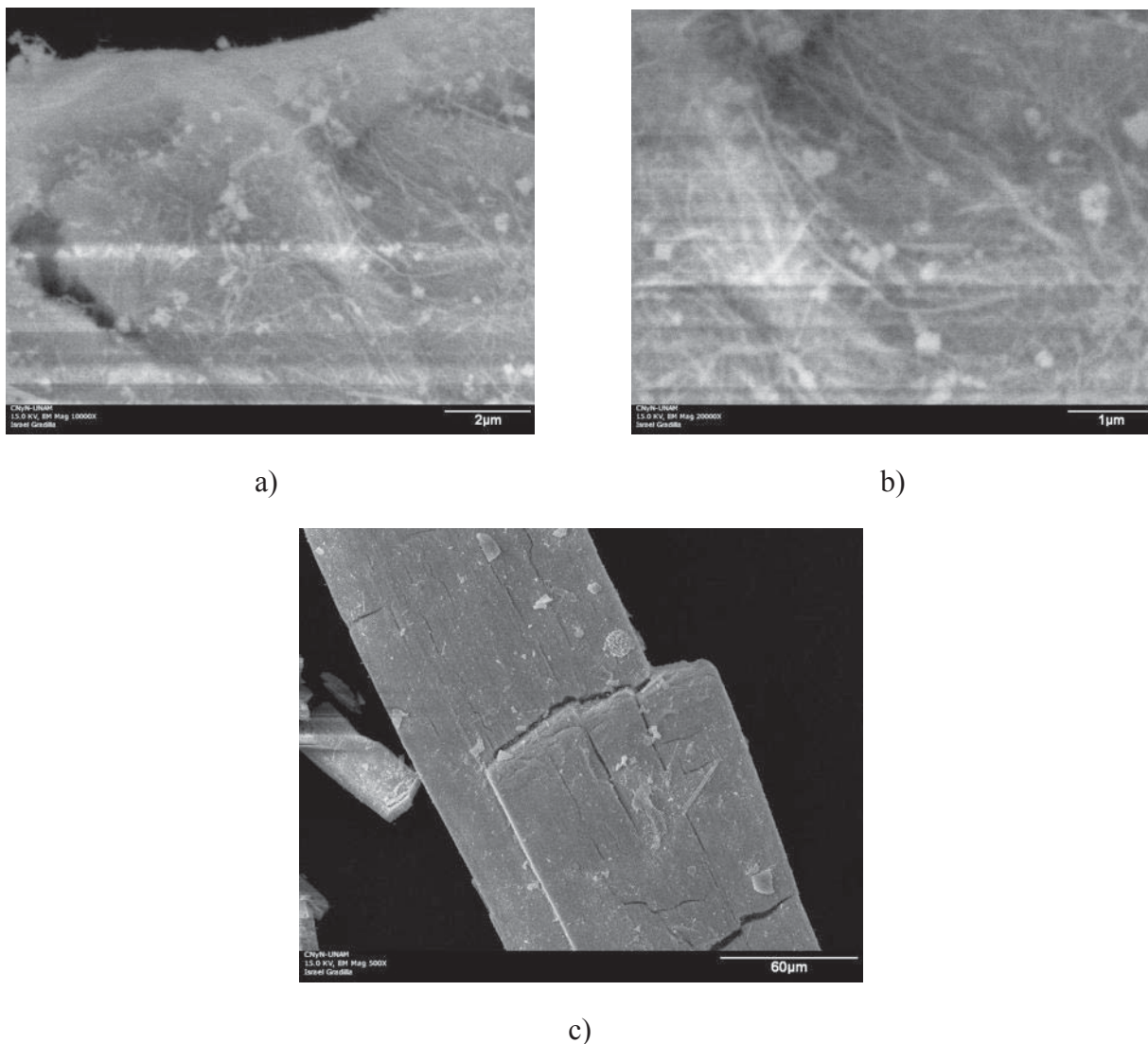


Figura 4.4. Compuesto CeO_2 preparado bajo las condiciones del experimento C. a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

El experimento C exhibió las imágenes de la figura 4.4, donde se aprecia un cambio muy radical respecto a los dos anteriores, debido a que en las ampliaciones mayores se logran percibir tanto cristales pequeños definidos como una especie de fibras alargadas, como cabellos, aparentemente flexibles, que son abundantes en la superficie, además de formaciones que aparentan grietas. En la fotomicrografía (c), se muestra una barra que asemeja un cristal grande, con un ancho del orden de $100\mu\text{m}$, con defectos cristalinos; este tipo de formaciones son abundantes en la muestra.

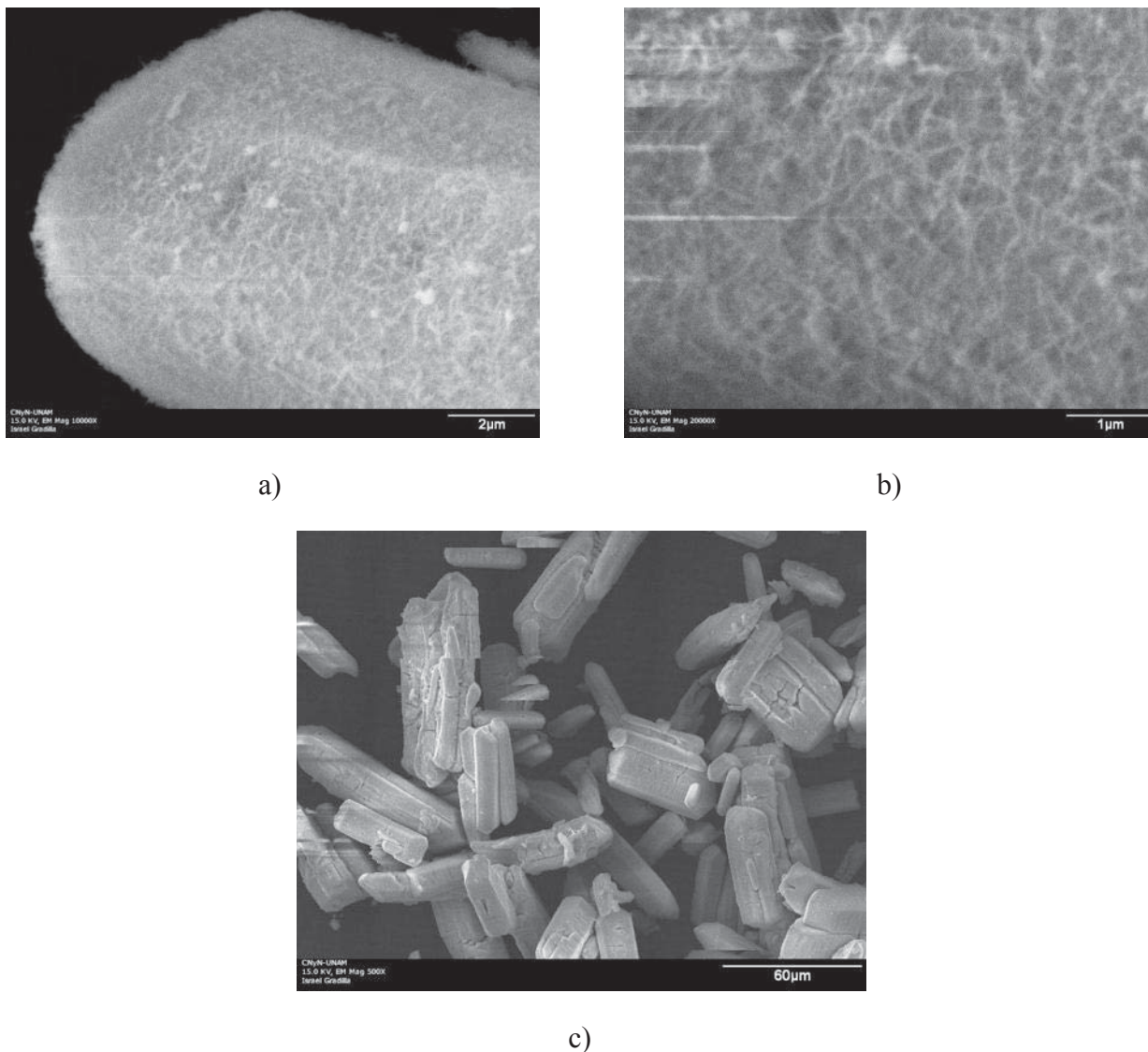


Figura 4.5. Compuesto CeO_2 preparado bajo las condiciones del experimento D. a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

En el compuesto preparado bajo las condiciones D, presentadas en la tabla del diseño de experimentos, las imágenes muestran una superficie con presencia de fibras cortas, más delgadas y abundantes (figura 4.5) en comparación con las que se presentan en el compuesto C, además, es posible distinguir una superficie rugosa. La morfología a menor amplificación muestra estructuras grandes con formas que asemejan cristales como barras hexagonales, comportamiento que se repite a lo largo de la muestra. La longitud de las barras no supera los 60 μm con diámetros oscilando entre 10 μm y 30 μm .

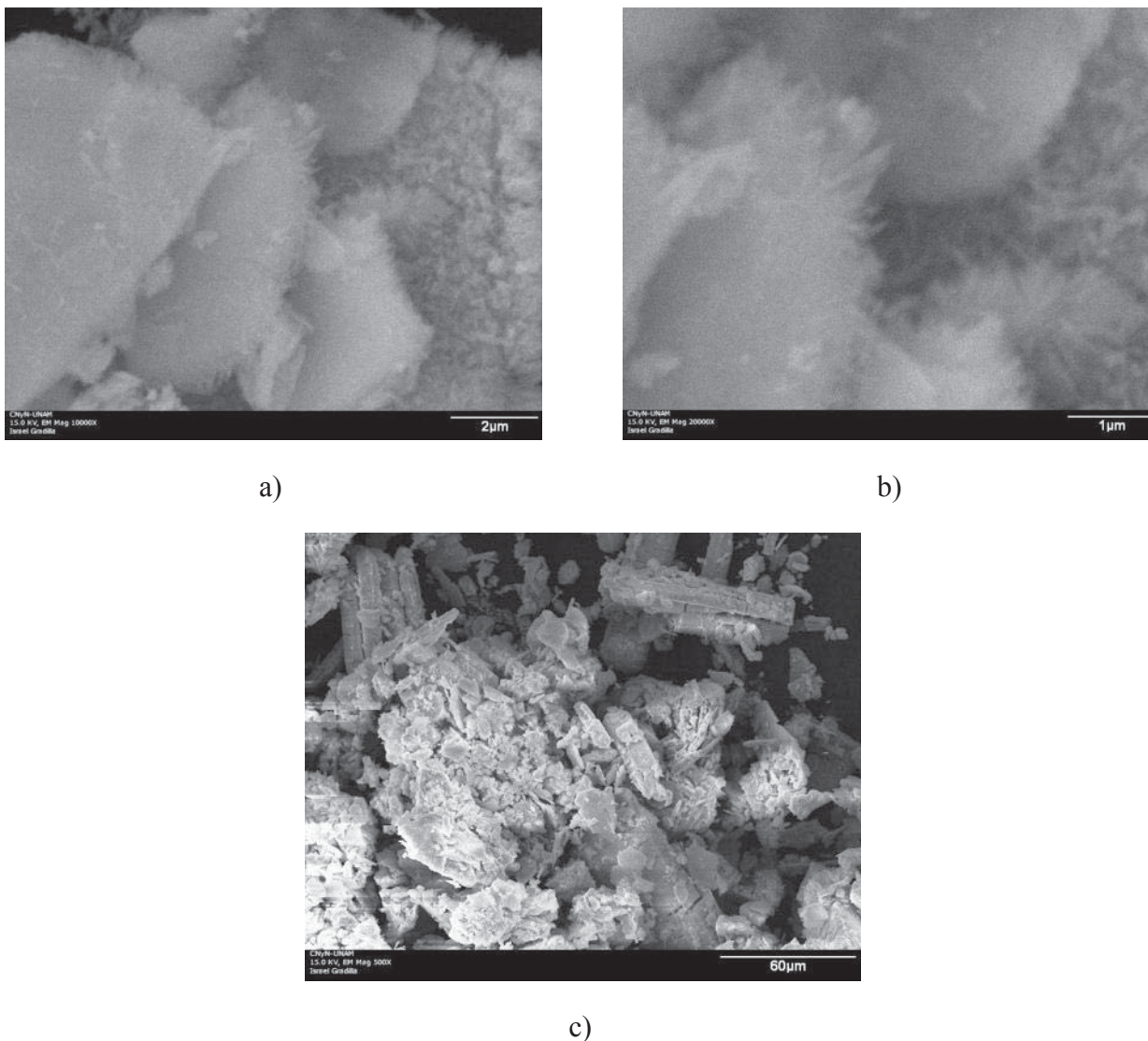


Figura 4.6. Compuesto CeO_2 preparado bajo las condiciones del experimento E; a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

Las fotomicrografías de E (figura 4.6) reflejan crecimiento de cristales en los bordes de la estructura madre, de alrededor de $1 \mu\text{m}$, fenómeno que se repite a lo largo de la muestra, lo que la hace homogénea en este aspecto; lo anterior se refleja en la rugosidad que presentan las estructuras en la imagen (c), es decir, que los crecimientos de cristales le dan esta apariencia. La superficie en general no presenta una orientación preferencial en las formaciones de mayor tamaño.

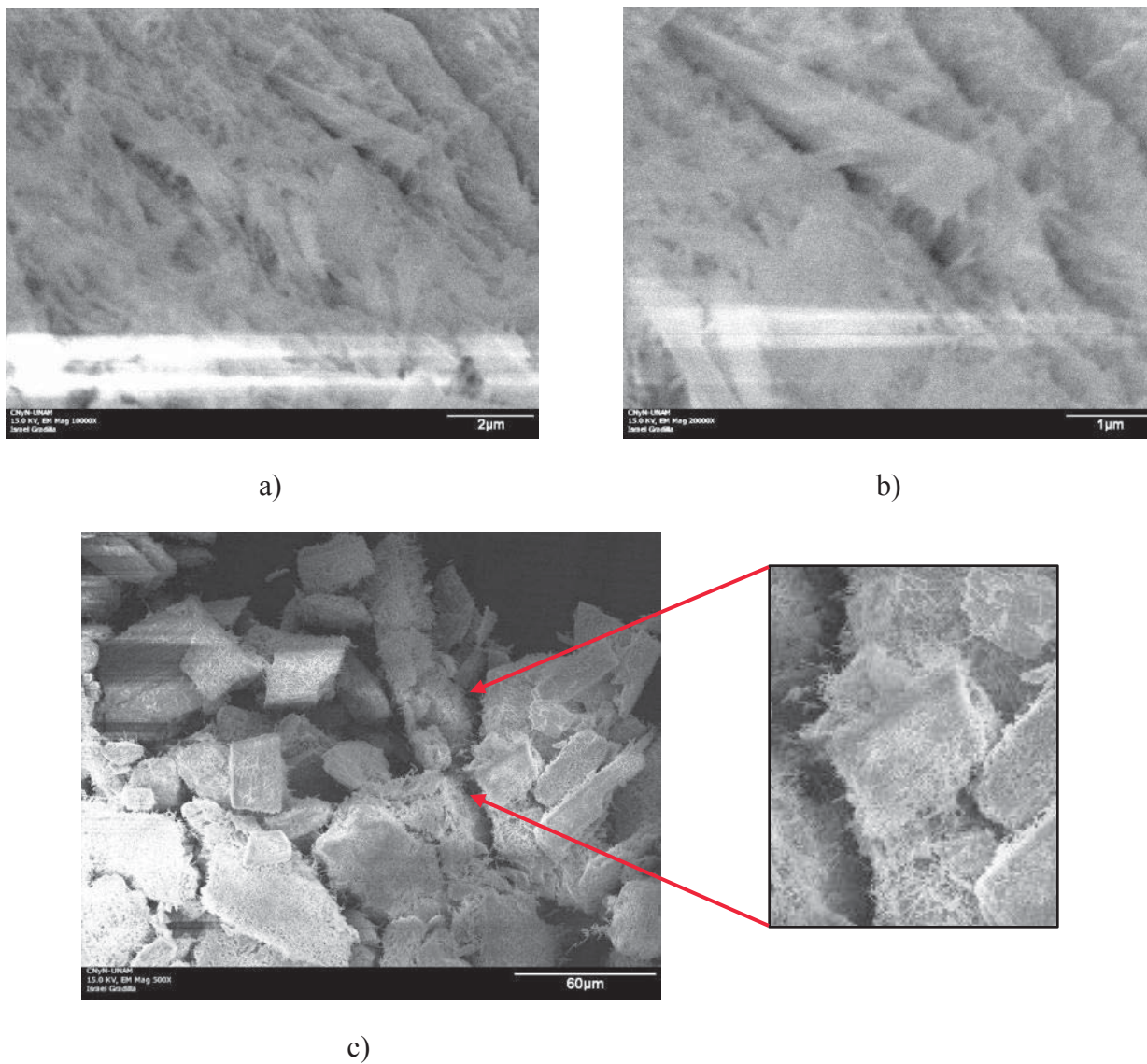


Figura 4.7. Compuesto CeO_2 preparado bajo las condiciones del experimento F; a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

En las imágenes de la figura 4.7 no se presentan cristales, más bien, son complejos de fibras gruesas definidas que le dan esa apariencia de tener una superficie “fibrosa”. Las fibras son largas y tienen ramificaciones a través de su estructura. Las imperfecciones en la superficie son constantes, aunque no regulares en la forma, ya que se encuentran formaciones muy variadas apreciables en una menor amplificación.

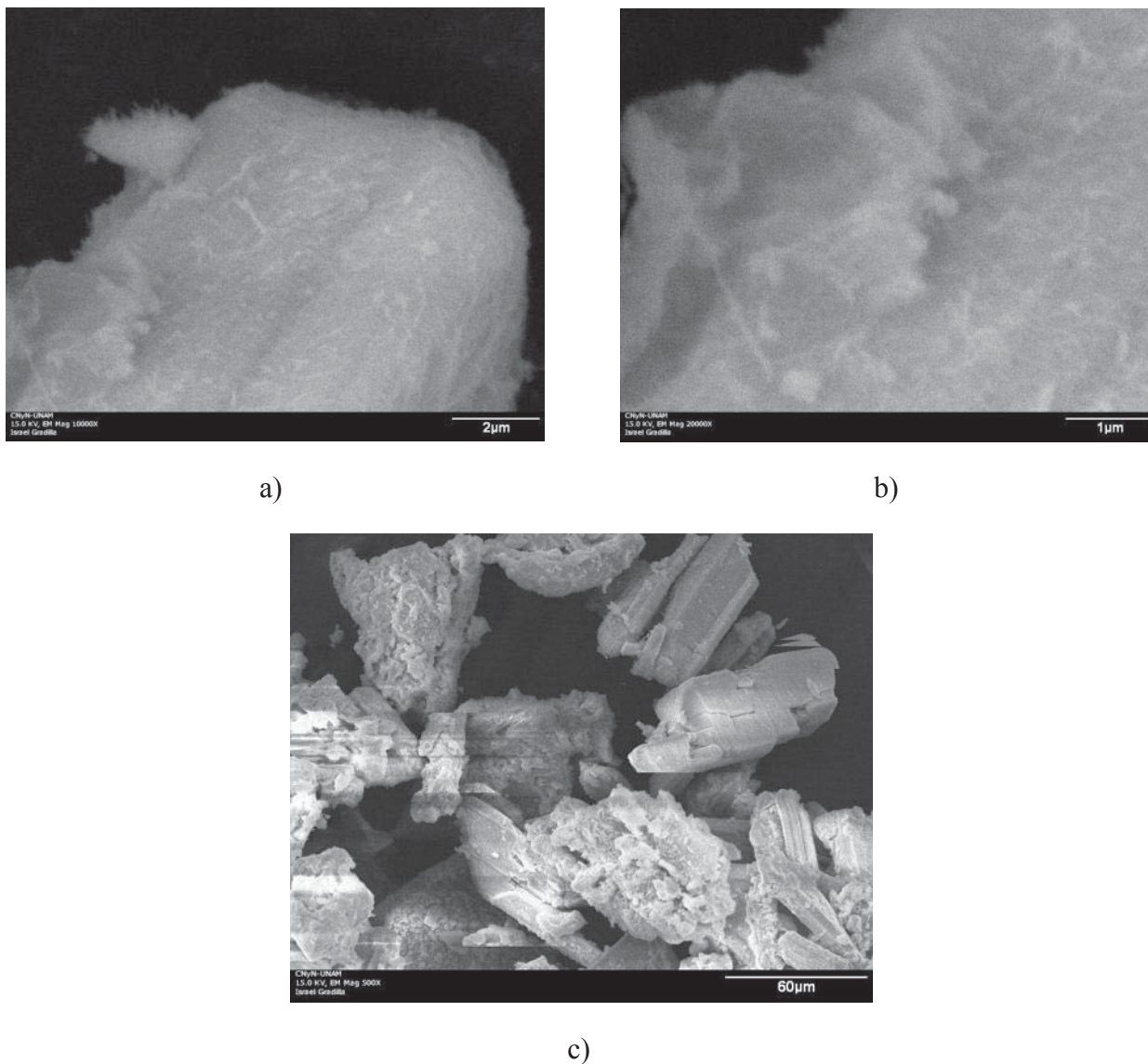


Figura 4.8. Compuesto CeO_2 preparado con las condiciones del experimento G; a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

En el caso del experimento G (figura 4.8), se obtuvo una apariencia similar al experimento A, donde se perciben agregados; sin embargo en este caso se presentan cristales dispersos en formas alargadas y estructuras simétricas. La última fotomicrografía presenta una estructura heterogénea con diversidad de simetrías, alcanzándose a percibir una apariencia fibrosa, aunque la superficie, según las imágenes a mayor amplificación, no presenta imperfecciones.

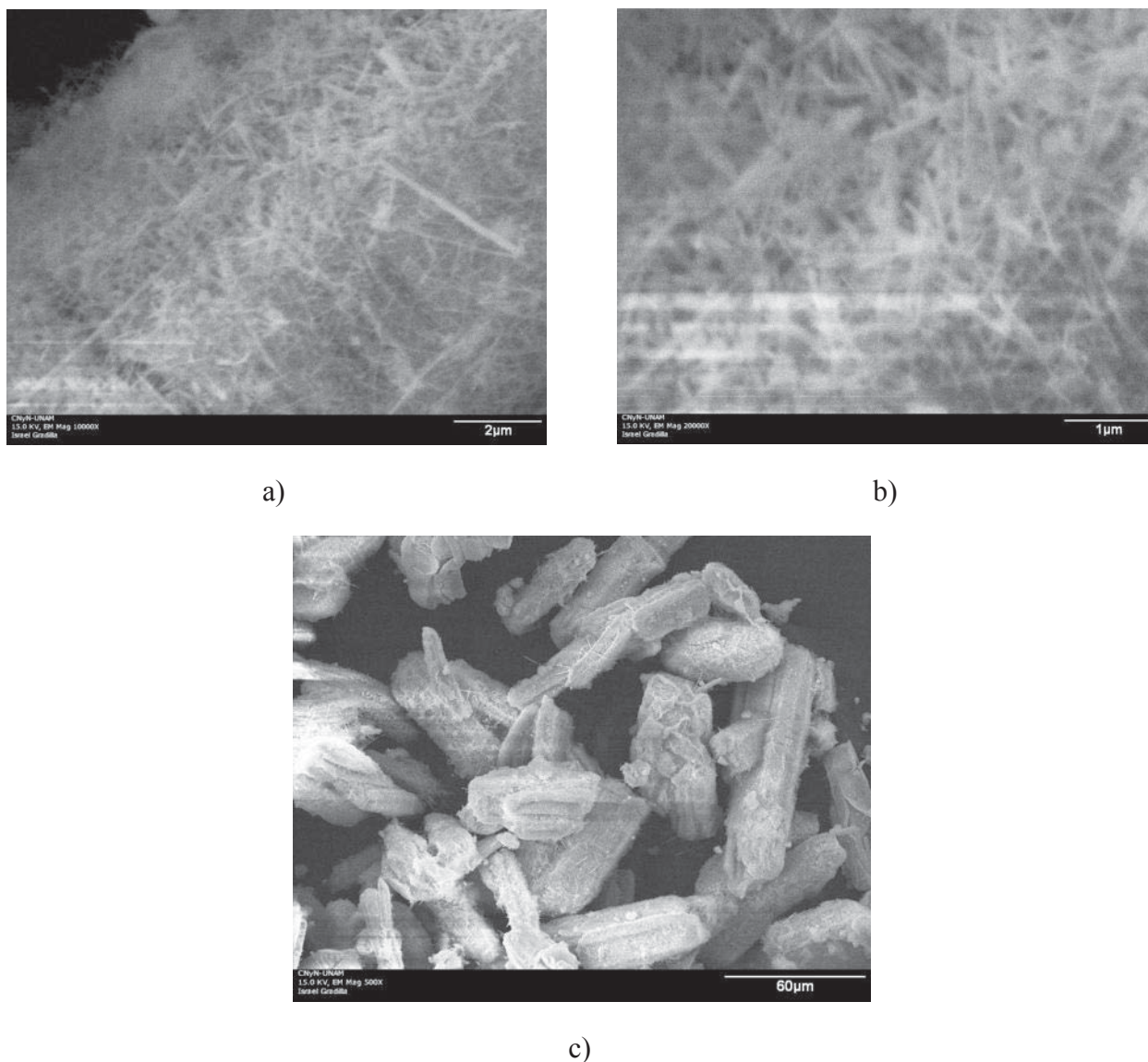


Figura 4.9. Compuesto CeO_2 preparado con las condiciones del experimento H; a) 10 000X, b) 20 000X, c) 500X.

La figura 4.9 muestra un compuesto conformado mayoritariamente por cristales finos y delgados de un tamaño de entre $2\ \mu\text{m}$ y $4\ \mu\text{m}$, orientados al azar sobre la superficie; sin embargo en los bordes se presenta algo parecido a pequeñas fibras, lo anterior se deduce debido a que en la imagen de menor amplificación se logra percibir una superficie “fibrosa” situación similar al compuesto F.

En todos los casos de experimentación, planteados en el diseño de experimentos, se lograron cambios en la morfología superficial, unos cambios más notorios y significativos que otros con respecto al compuesto de CeO_2 sin tratamiento hidrotérmico (figura 4.1), lo que claramente enfatiza la importancia del juego de las variables planteadas en el diseño factorial. Las muestras que fueron expuestas a un mayor tiempo de síntesis, presentan crecimiento de cristales y alta densidad, sin embargo, la manipulación del pH, resulta proporcional a los espesores de las fibras en la mayoría de los casos. Superficialmente, la temperatura no presenta gran influencia sobre las otras dos variables. Como se verá posteriormente, la morfología es un factor clave ya que el comportamiento de la fase activa puede ser diferente o mostrar características especiales que dependen de esta propiedad. Por lo anterior, se tomó la decisión de seleccionar cuatro posibles muestras de soportes de ceria para realizar los depósitos de oro en ellas.

4.1.2 Análisis de la energía por dispersión de electrones

Este análisis fue hecho con el fin de determinar la presencia de algún elemento ajeno, en particular de sodio, dado que el tratamiento incluyó poner en contacto los soportes con esta base. A continuación se presenta uno de los espectros resultantes, figura 4.10, el cual se repite en el resto de los compuestos, realizados a diferentes condiciones, lo que confirma que no existe contaminación en los soportes que en un futuro podría afectar la actividad del mismo catalizador. En la figura 4.11, como ejemplo se presenta un espectro donde aparece sodio, indicándose la posición del pico de este elemento, 1041 eV, en el caso que existiera en alguna de las muestras.

Los soportes que serán empleados en los catalizadores de oro, se encuentran libres de posibles impurezas y contaminación por el elemento sodio. La síntesis de las nanoestructuras que incluye el lavado con agua destilada, que finalizó hasta alcanzarse $\text{pH} = 7$, permitió la remoción completa de este elemento de los compuestos.

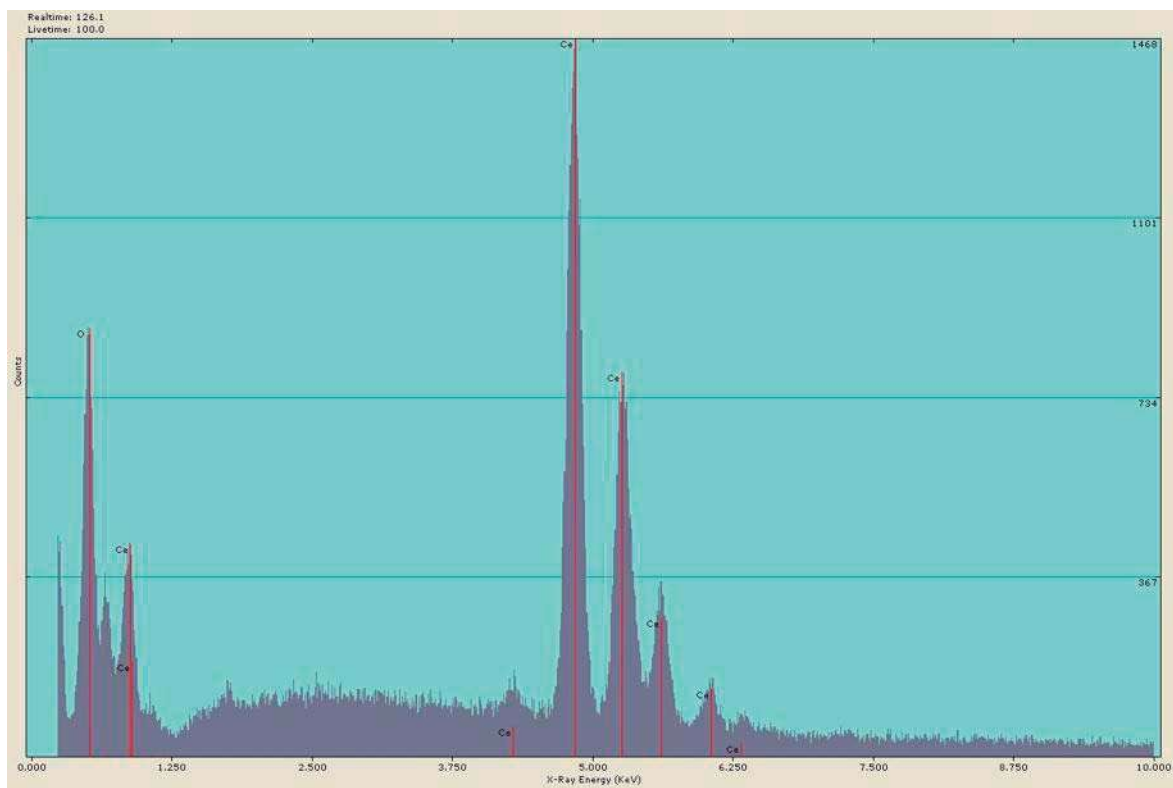


Figura 4.10. Espectro EDS para CeO_2 preparado bajo las condiciones del experimento A.

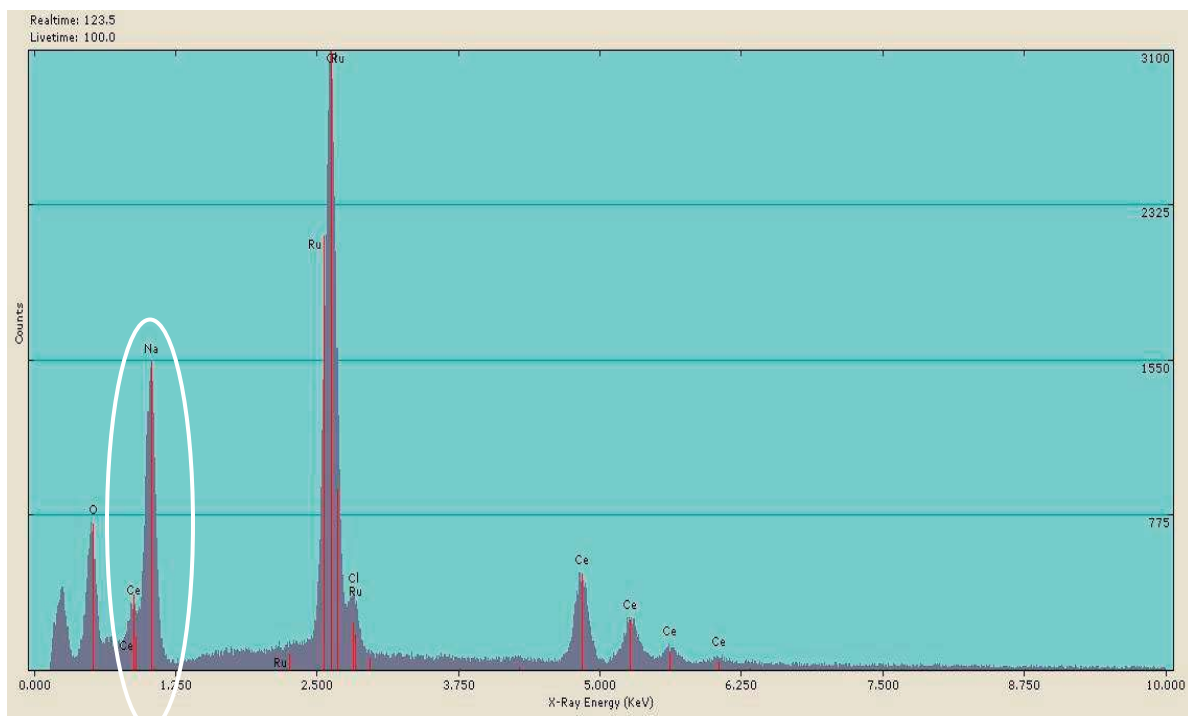


Figura 4.11. Espectro EDS, donde se aprecia la presencia de sodio, Na, encerrado en el círculo.

4.1.3 Área superficial

Con este análisis fue posible comparar los cambios en área superficial que se lograron tras someter las muestras al tratamiento hidrotérmico. En la tabla 4.1 se presentan dichos cambios, seguidos del gráfico (figura 4.12) que permite mejor apreciación.

Tabla 4.1. Comparativo de área superficial en compuestos de CeO_2 sintetizados a diferentes condiciones

COMPUESTO	ÁREA SUPERFICIAL, m^2/g	
	Sol-Gel	Tratamiento Hidrotérmico
CeO_2	4.38	
120° C, 36h, 10M A		70.5
120° C, 36h, 5M B		62.7
150° C, 48h, 5M C		51.78
150° C, 36h, 5M D		72.59
120° C, 48h, 5M E		59.1
150° C, 48h, 10M F		30.3
120° C, 48h, 10M G		61.19
150° C, 36h, 10M H		69.6

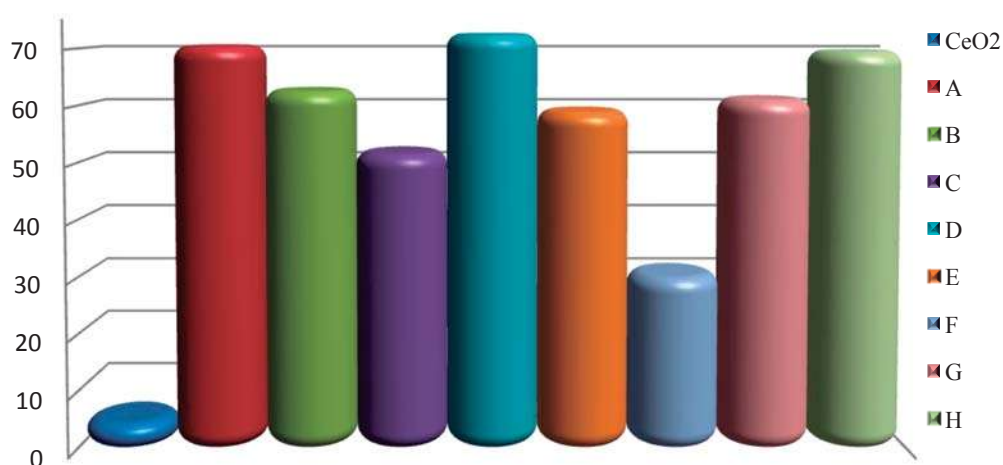


Figura 4.12. Comparativo de área superficial para los compuestos de CeO_2 preparados a diferentes condiciones de tratamiento hidrotérmico.

Los compuestos de CeO_2 , después del tratamiento hidrotérmico, presentan cambios muy significativos en área superficial; en todos los casos se logró superar al compuesto original por más de 1000%. Lo anterior se explica como resultado del fenómeno de formación de las nanoestructuras que, como se mencionó en el marco teórico, implica la fractura del compuesto en sus capas atómicas, que se logra por intermediación del elemento sodio entre ellas. Una vez removido éste elemento se empieza la formación de las nuevas especies por efectos de carga en la superficie, presentándose un enrollamiento de las capas desprendidas que formarán las paredes de las nanoestructuras (figura 2.7). Con lo anterior, la cantidad de especies aumenta y al agruparse se traducen como mayor área superficial.

Considerando la influencia de las interacciones hechas con las variables de estudio; se tiene que cuando las muestras son expuestas a un menor tiempo de residencia en la autoclave, éstas tienden a aumentar su área superficial, fenómeno posiblemente debido a que en niveles altos de la variable tiempo (150°C), la estructura tiene mayores posibilidades de reacomodarse o agruparse, propiciando un aumento en el tamaño de grano, consecuentemente disminuyendo el área superficial. La temperatura del tratamiento aparentemente no afecta esta propiedad, ya que al comparar las 3 mejores muestras, estas comparten este valor. El compuesto expuesto a las condiciones más extremas, es el que disminuyó considerablemente el valor al compararse con el resto de las muestras con síntesis hidrotérmica.

4.1.4 Difracción de rayos X

Con XRD, cualitativamente, fue posible apreciar los cambios en la cristalinidad por diferencias en la apariencia de las reflexiones en los espectros de difracción; cuantitativamente, se determinó el tamaño de los cristales en los compuestos de CeO_2 , en cada plano cristalográfico. A continuación, en la figura 4.13, se muestran los difractogramas de todos los compuestos de óxido de cerio preparados a diferentes condiciones de tratamiento hidrotérmico.

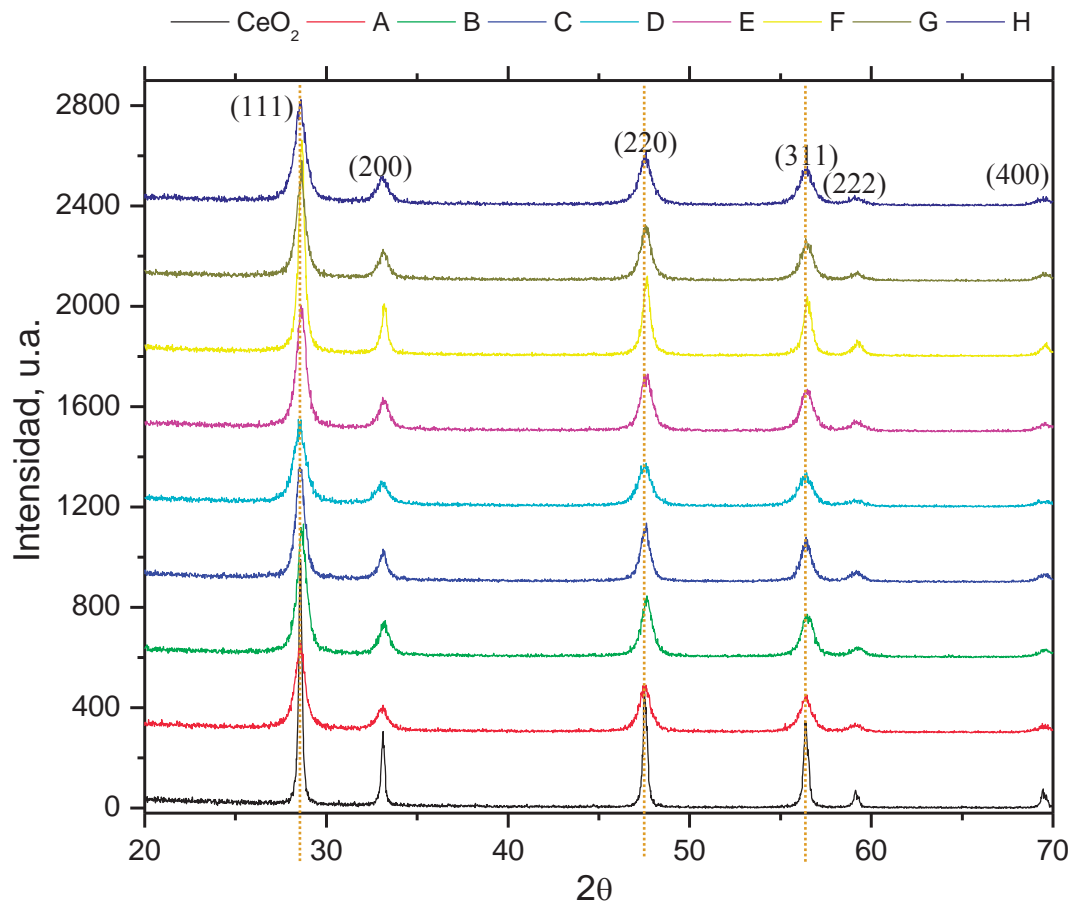


Figura 4.13. Patrones de difracción de CeO₂ a diferentes condiciones de preparación.

Los patrones de difracción anteriores, claramente muestran alteraciones en la cristalinidad del CeO₂. Todas las señales se muestran más anchas y menos intensas que las del compuesto en su forma original. Las más afectadas fueron las localizadas cerca de los ángulos de 70° (220) y 59° (400). El difractograma que más alteraciones presentó fue el del compuesto etiquetado como D, ya que sus reflexiones aparentan modificaciones en el tamaño de cristal. Con todo lo anterior, se tiene evidencia de que se logró modificar de cristalinidad del compuesto original. En el siguiente gráfico (figura 4.14) se aprecia el tamaño de cristal en cada uno de los planos cristalográficos del óxido de cerio, en orden descendente de acuerdo al diseño de experimentos, finalizando con el que no posee tratamiento hidrotérmico. Los resultados fueron obtenidos con la ecuación de Scherrer (Apéndice A).

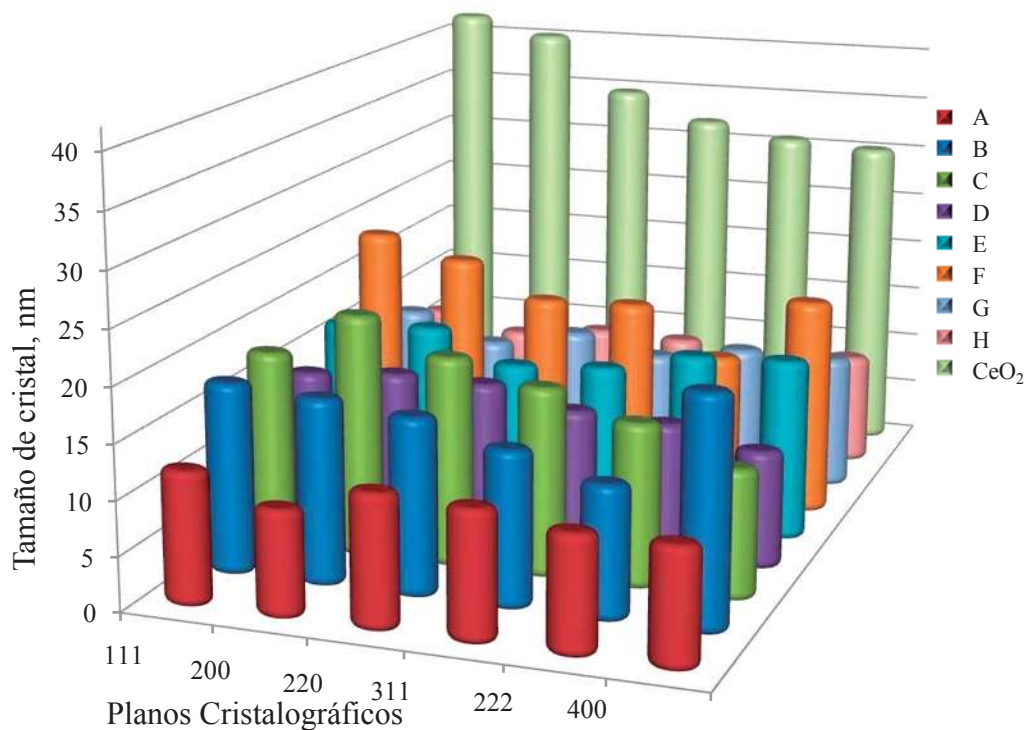


Figura 4.14. Gráfico comparativo de tamaño de cristal para CeO₂ a diferentes condiciones de preparación, calculado por la ecuación de Scherrer.

Tabla 4.2. Resultados de tamaño de cristal en CeO₂ nanoestructurado, en nm.

MUESTRA	PLANOS CRISTALINOS					
	111	200	220	311	222	400
CeO ₂	41.85	40.16	34.73	32.13	30.83	30.31
A	12.31	9.86	12.31	11.94	10.85	10.86
B	17.69	17.15	16.36	14.38	12.26	21.15
C	18.24	22.44	19.42	17.51	15.16	11.98
D	14.08	14.79	14.66	13	12.64	11.01
E	16.68	17.07	14.21	14.76	16.66	17.01
F	23.66	21.75	18.49	18.77	14.35	20.45
G	13.79	11.35	13.09	11.52	12.91	12.79
H	11.81	10.25	11.22	10.96	9.51	10.73

Es fácil apreciar que todos los compuestos redujeron su tamaño de cristal hasta en un 50%; sin embargo, los más pequeños fueron obtenidos en los compuestos etiquetados como A, D,

E y H, la mayoría fueron sometidos a un tiempo de tratamiento de 36 h. El tamaño de cristal, está disminuyendo como consecuencia de la formación de las nanoestructuras que, como se mencionó en el apartado 4.1.3, se producen por reacomodo de las capas que conforman la estructura original. Se ve una tendencia muy similar en la disminución en cada plano. En la tabla 4.2 se agruparon los valores del tamaño de cristal en cada plano cristalográfico.

4.1.5 Espectroscopía de UV-Vis

En la figura 4.15 se presentan los espectros de absorción de las diferentes muestras de CeO_2 , haciendo el comparativo con el CeO_2 sin ningún tipo de tratamiento y sintetizado por la vía sol-gel.

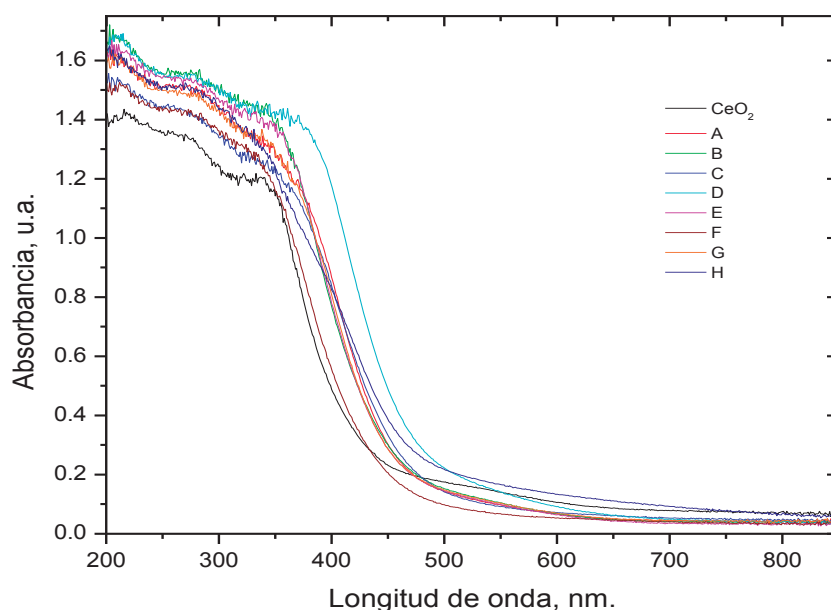


Figura 4.15. Espectros de UV-Vis en reflectancia difusa para los compuestos de CeO_2 .

Las longitudes de onda en las que se realizan las lecturas, arrojan información correspondiente a las transiciones electrónicas que se pueden lograr en los compuestos por la absorción de luz, la cual es diferente en todas las muestras. El gráfico anterior presenta la misma

tendencia en todas las líneas, debido a que el compuesto es el mismo, sin embargo, los cambios en la posición de cada uno indica que se logró manipular sus propiedades electrónicas. Resulta evidente el corrimiento hacia la región visible, lo que se interpreta como incremento en la cantidad de portadores de electrones entre las bandas de valencia y de conducción, zona conocida como gap, que provocan una disminución en la cantidad de energía requerida para poder iniciar con el flujo de electrones entre las bandas. Para poder cuantificar esta propiedad, es necesario hacer un cambio de unidades: en el eje de las abscisas se tendrán unidades de energía y en el eje de las ordenadas unidades de Kubelka-Munk (Apéndice B). En la tabla 4.3 se integran los valores de energía de gap.

Tabla 4.3. Cambios en la energía de gap provocados por la manipulación de las condiciones de síntesis.

COMPUESTO	ENERGÍA DE GAP, eV	
	Sol-Gel	Tratamiento Hidrotérmico
CeO ₂	3.36	
A		3.33
B		3.22
C		3.29
D		3.03
E		3.27
F		3.36
G		3.26
H		3.36

Los compuestos de CeO₂ con tratamiento F y H no presentan cambios en la energía de gap comparados con el CeO₂ sin tratamiento; el resto de los compuestos con tratamiento hidrotérmico disminuyen el valor hasta en un 10% como fue el caso del etiquetado como D. La disminución en los resultados de energía de gap, también se pueden relacionar con la disminución en tamaño de cristal para los compuestos tratados, debido a que el poseer cristales más pequeños la energía disponible será mayor, dado un aumento en el número de bordes, esquinas, escalones, etc. Este factor fue considerado clave para determinar las condiciones a las cuales serían tratados los compuestos impurificados, debido a que la energía de Gap es una propiedad de bulto, por lo

que el contar con una buena movilidad de electrones puede potenciar las propiedades del catalizador. En el gráfico de barras que se muestra en la figura 4.16 se pueden apreciar mejor las diferencias.

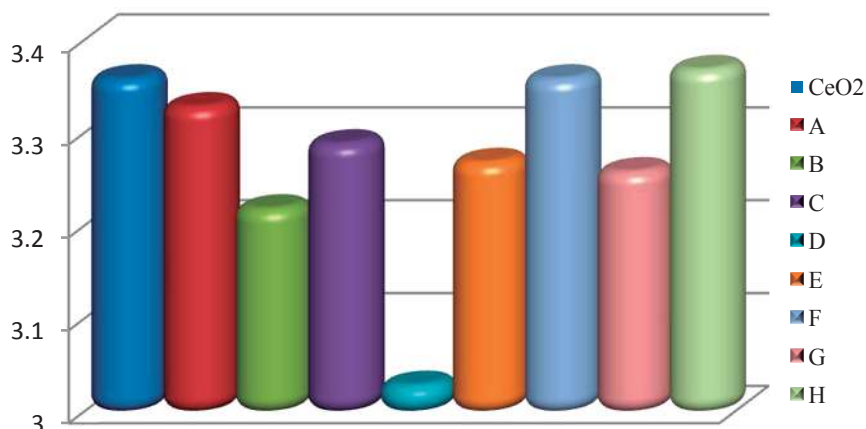


Figura 4.16. Gráfico comparativo de energía de Gap para los compuestos de CeO₂ preparados a diferentes condiciones.

Los análisis realizados hasta este punto en los compuestos de CeO₂ manipulados con tratamiento hidrotérmico a diferentes condiciones, fueron suficientes para decidir cuáles condiciones óptimas de preparación se aplicarían a los compuestos de óxidos mixtos: las del compuesto D. Recapitulando, fue el que presentó una menor energía de gap, por lo que sería más fácil promover transferencia de electrones; en SEM no mostró una estructura cristalina ni la formación o crecimiento de cristales, solo fueron fibras irregulares; en lo que respecta a BET presentó la mayor área superficial; y, en XRD fue el que obtuvo menor tamaño de cristal en todas los planos cristalográficos del CeO₂. Como fue planteado en el procedimiento experimental, los óxidos mixtos sintetizados en la segunda etapa fueron sometidos a un tratamiento hidrotérmico bajo éstas condiciones.

Como se mencionó anteriormente, dada la diversidad de las muestras en todas las propiedades analizadas hasta este punto, fue posible la selección de 4 de ellas para desempeñarse como soporte de los catalizadores cuya fase activa será el oro. Las muestras etiquetadas como A, D, E y H, fueron elegidas. A continuación se describen pruebas realizadas para conocer más

detalles sobre la naturaleza de estos soportes. Estas propiedades serán determinantes al evaluar la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

4.1.6 Capacidad de almacenamiento de oxígeno

La capacidad de almacenamiento de oxígeno, OSC por sus siglas en inglés, es una propiedad primordial en catalizadores, debido a la influencia que tiene sobre la actividad en reacciones de oxidación al fungir como donador de oxígeno para dichas reacciones. Un alto contenido de oxígeno superficial puede prácticamente garantizar la efectividad del catalizador. Los semiconductores tipo p son conductores debido a que tienen flujo de electrones en su capas positivas. La deficiencia de electrones en la superficie hace que tales metales óxidos rápidamente adsorban oxígeno y si la adsorción no es tan fuerte se convierten en catalizadores activos. Así, se promueve la facilidad y movilidad de las diferentes formas del oxígeno disponible y la accesibilidad a los diferentes sitios de enlaces con los diferentes niveles de energía.

Las mediciones se realizaron a través de pulsos de hidrógeno, prueba que consiste en exponer al soporte a un flujo de éste gas a temperatura alta. Durante la prueba se aprecia un decremento en la cantidad de hidrógeno consumido y es entonces cuando se puede estimar la cantidad de oxígeno disponible tanto en la superficie como aquel que proviene del bulto. La figura 4.17 muestra un gráfico típico de pulsos de hidrógeno.

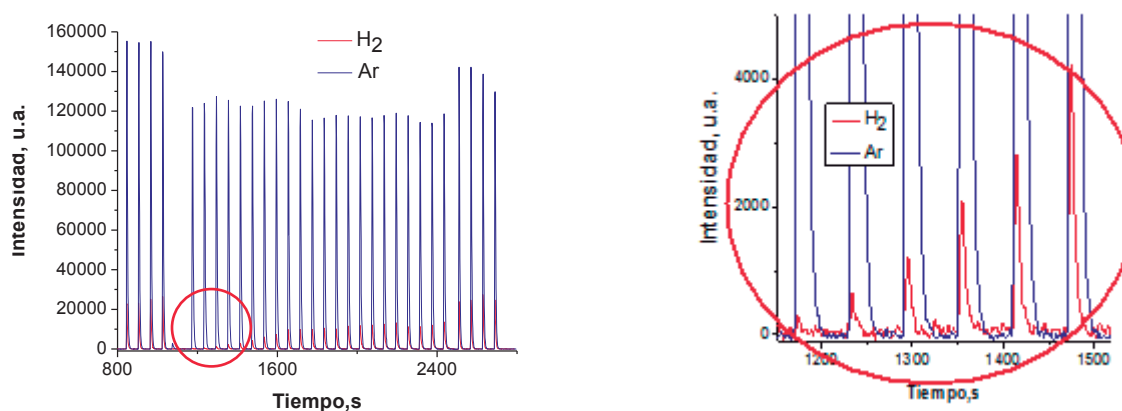


Figura 4.17. Gráfico característico de mediciones de OSC mediante pulsos de hidrógeno.

La figura 4.17 mostró el comportamiento en el consumo de hidrógeno durante la prueba, donde claramente se aprecia el incremento de la cantidad de H_2 detectada a la salida del reactor con el paso del tiempo. La prueba se detiene cuando el pico de hidrógeno presenta un comportamiento constante (consumo de H_2 constante), es entonces cuando se dice que se ha entrado al régimen de difusión, es decir, cuando el oxígeno que está reaccionando con el gas proviene del bulto por la difusión hacia la superficie. En la figura 4.18, se muestran los gráficos obtenidos después de realizar los cálculos correspondientes, se integran las 5 muestras en estudio.

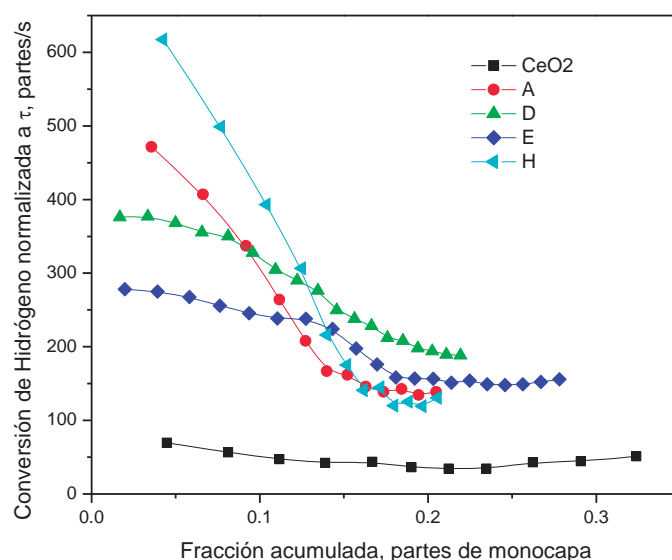


Figura 4.18. Resultados de las pruebas de OSC en soportes de CeO_2 .

De acuerdo al gráfico anterior, cada soporte presenta diferente movilidad de oxígeno tanto en superficie como en bulto, basados en el consumo de hidrógeno, traducido como conversión normalizada a τ , donde τ representa el tiempo de contacto del gas con la muestra. El oxígeno disponible en superficie, aparentemente es más activo en algunas muestras que en otras, por lo que la cantidad de pulsos se reduce cuando se presenta el primer caso. Los niveles de difusión llegan a ser muy altos en todos después del tratamiento hidrotérmico, lo que confirma la tendencia del compuesto al actuar como donador de oxígeno en varias reacciones. El compuesto original se ve claramente superado en los aspectos de oxígeno disponible en superficie y proveniente del bulto. La figura 4.19, integra dos imágenes sobre cómo se logró determinar la

OSC en los soportes de CeO_2 . Tomando la línea correspondiente al compuesto etiquetado como E, del gráfico de la figura 4.18, se presenta la tendencia mostrada en la figura 4.19 (a); a ésta se le debe de restar la cantidad de oxígeno proveniente del bulto, minimizando en lo posible la influencia de éste en la estimación. Para ello se traza una línea hasta el punto donde se aprecia un comportamiento constante en el gráfico. Posteriormente, se ajustan los puntos al eje de las abscisas, previamente normalizado al tiempo de residencia del gas en el reactor cuando se hacen los pulsos, y trazando una línea paralela al eje, se intercepta, tomándose como valor de la OSC el resultado de esta intercepción. En la tabla 4.4, se resumen los valores obtenidos de OSC y los resultados de los cálculos del flujo difusivo del oxígeno proveniente del bulto hacia la superficie.

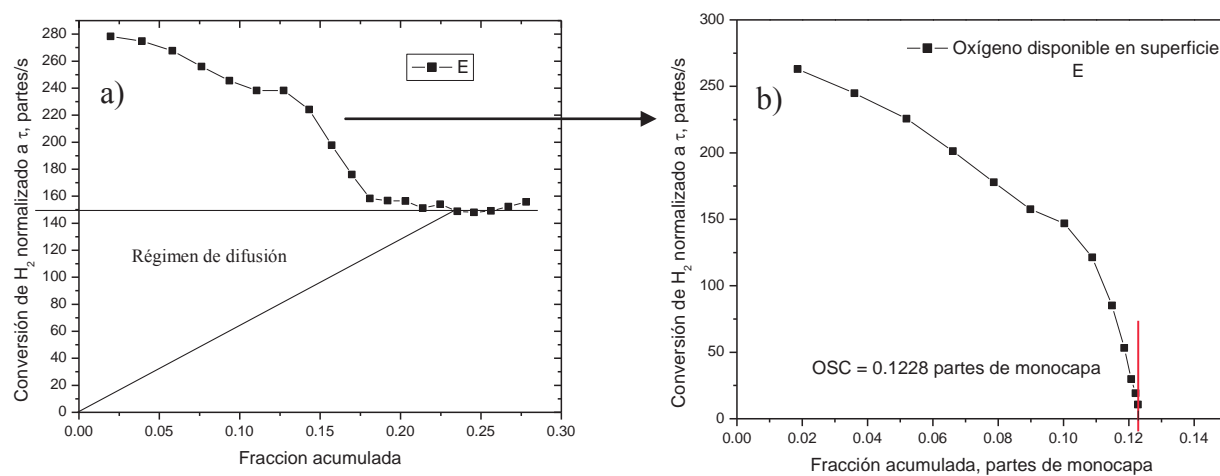


Figura 4.19. Estimación de OSC en soporte CeO_2 _E.

La figura 4.19 a), representa el oxígeno total del compuesto, aunque es importante distinguir las partes de la imagen. Cada punto representa un pulso de hidrógeno; el oxígeno disponible en superficie es la parte superior, mientras que el que proviene del bulto se encuentra representado en la parte inferior, cuando la curva inicia el comportamiento constante.

En todos los soportes que fueron sometidos al tratamiento hidrotérmico se encontró la misma OSC. Los etiquetados como A y H presentan una pendiente pronunciada en el gráfico de consumo de hidrógeno, contrario a los compuestos D y E que muestran un comportamiento más estable. Se propone que el fenómeno se debe a que el oxígeno de los compuestos D y E posee un enlace más fuerte que en los otros dos casos; por lo que el consumo de hidrógeno se hace más

lento y en consecuencia el número de pulsos requeridos aumenta. El hecho de que presenten la misma OSC se atribuye a que se hace un equilibrio con el consumo de hidrógeno; es decir, los que poseen oxígeno más fuertemente enlazado a la estructura requieren una cantidad de hidrógeno suficiente para realizar la reacción, posiblemente porque están presentando una mayor energía superficial que les permite anclarlo mejor. Caso contrario cuando el enlace del oxígeno con la estructura es más débil; este fácilmente puede reaccionar con el hidrógeno, por lo que consecuentemente el consumo aumenta muy rápido, de ahí que en el caso de A y H el número de pulsos sea mucho menor que en los compuestos D y E.

Tabla 4.4 Resultados de OSC en muestras seleccionadas de CeO₂ con tratamiento hidrotérmico

MUESTRA	OSC, PARTES DE MONOCAPA	FLUJO DIFUSIVO, mol O/s
CeO ₂	0.06	0.00228
A	0.10	0.00413
D	0.12	0.00805
E	0.12	0.00898
H	0.12	0.00212

Se analiza el flujo difusivo, el cual fue diferente para todos los casos. Esta propiedad puede asociarse con los cambios logrados superficial y electrónicamente; específicamente, la formación de defectos que permitirán una mayor movilidad de oxígeno y la integración de nuevos portadores de electrones, por la presencia de mayor energía disponible en la superficie.

Por lo anteriormente expuesto, se establece una comparación entre los sistemas preparados analizando la energía de gap y el flujo difusivo para cada soporte, ambas propiedades de bulto. El resultado se muestra en la figura 4.20, donde claramente se observa que a menor energía de gap, la velocidad de difusión es mayor, y viceversa. Lo anterior sucede debido a que la energía de gap necesaria para iniciar el flujo de electrones será menor, por lo que la difusión será más fácil y rápida que cuando se tengan menos portadores de electrones que agilicen este proceso.

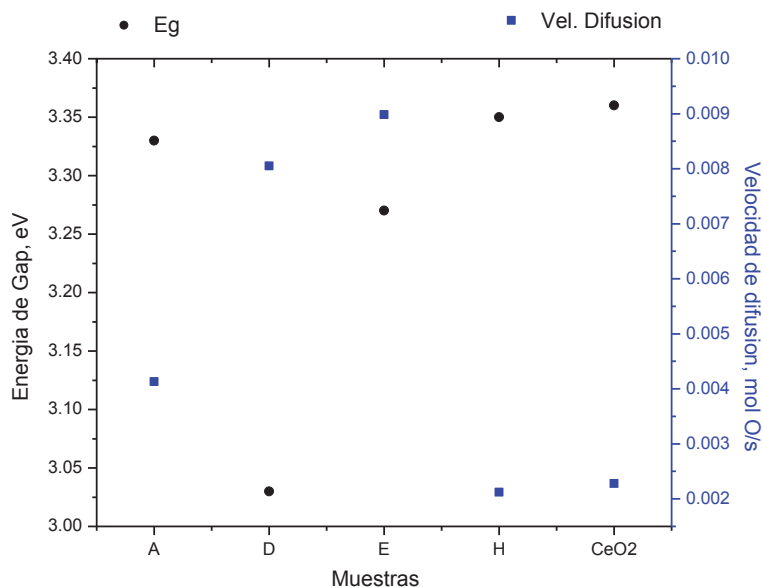


Figura 4.20. Comparación entre los valores de energía de gap y flujo difusivo (velocidad de difusión) de oxígeno en soportes de CeO_2 .

4.1.7 Actividad catalítica en oxidación de CO

Con el fin de determinar si los resultados de la actividad catalítica en los catalizadores estarían influenciados por reacción con el soporte, se realizaron estas pruebas. En la figura 4.21 se presenta el gráfico obtenido de conversión de CO contra temperatura para estos sistemas.

Los soportes de ceria nanoestructurada presentan la misma actividad en la reacción de oxidación de CO, aunque superan al compuesto original. El comportamiento de los soportes se atribuye al mecanismo de reacción que han seguido; debido a que éstos poseen la misma OSC, están realizando más rápido el proceso redox (reducción – oxidación), que la difusión, por esto es que no se ve influencia de ésta aun a los 500°C . El proceso redox se adecua a lo postulado por Mars van Krevelen [23], quienes sugieren la presencia de este proceso en la superficie del catalizador; es decir, al tiempo que se reduce el soporte este inmediatamente vuelve a oxidarse por la presencia de oxígeno en el flujo de reactivos. Sin embargo la velocidad de reacción está en función del proceso que se realice más rápido. Por citar un ejemplo, si los reactivos se adsorben en la superficie, reaccionan y se liberan más rápido que los que llegan a ocupar esos huecos, la

velocidad de reacción será mayor. Los cambios logrados en las propiedades electrónicas y estructurales en las nanoestructuras individualmente, aunque son considerables respecto al compuesto original, no tienen influencia en los resultados de actividad.

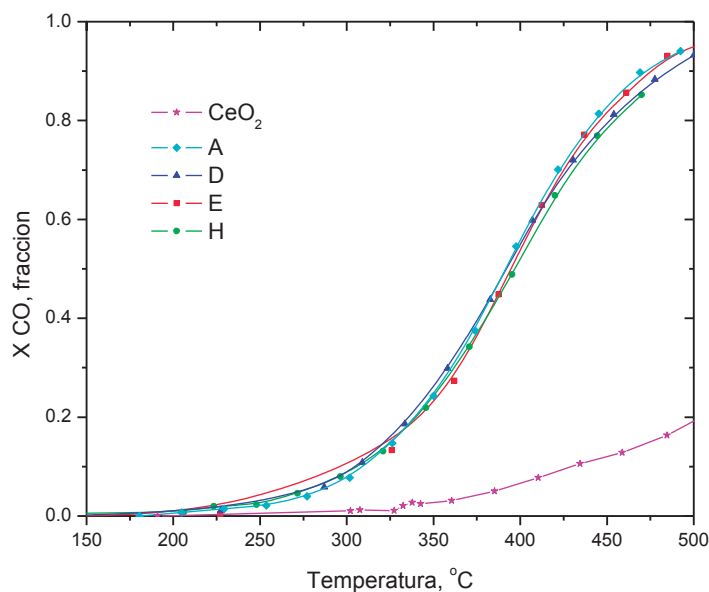


Figura 4.21. Gráfico de conversión de CO en soportes de CeO₂.

4.2 Influencia del tratamiento hidrotérmico, a las condiciones seleccionadas, en óxidos mixtos previamente sintetizados por Sol-Gel

Los óxidos mixtos fueron preparados por la técnica Sol-Gel, posteriormente, se sometieron a las condiciones de tratamiento hidrotérmico del compuesto etiquetado como D (150° C, 36 h, NaOH 5M), como se planteó en los objetivos. Los compuestos resultantes fueron analizados con las técnicas utilizadas en la etapa anterior, con fines de hacer comparaciones. En este caso se agrega al espectro de EDS el análisis cuantitativo de las muestras para establecer el comparativo entre la estequiometría resultante con la propuesta en el proceso de síntesis.

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Con esta caracterización se apreciarán los cambios en la morfología de los óxidos mixtos antes y después del tratamiento hidrotérmico. En todos los casos se hace comparación contra el compuesto original de CeO_2 , mostrado en la figura 4.1.

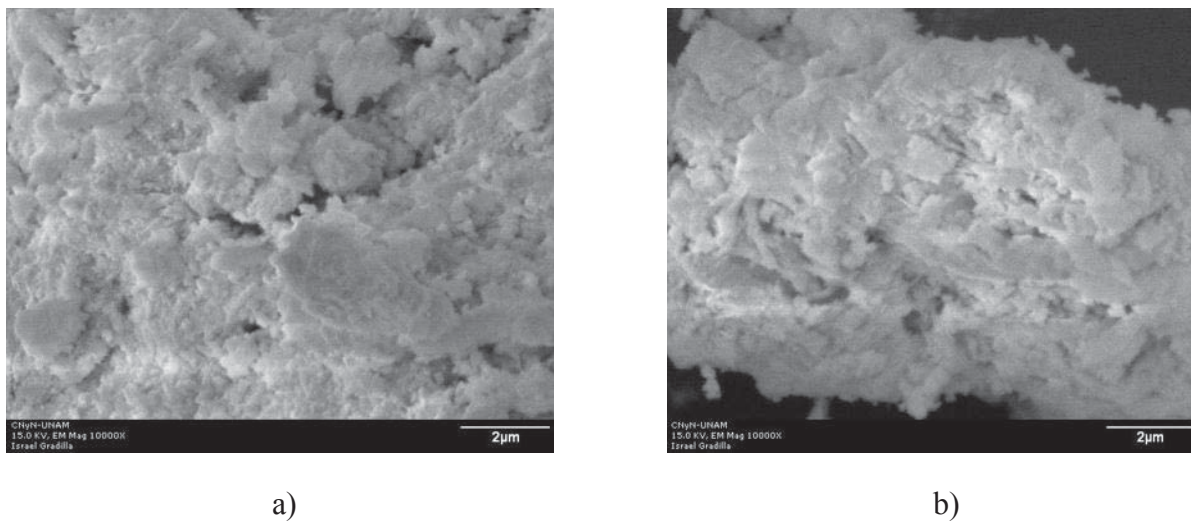


Figura 4.22. $\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$. a) Sol-Gel, b) Tratamiento hidrotérmico.

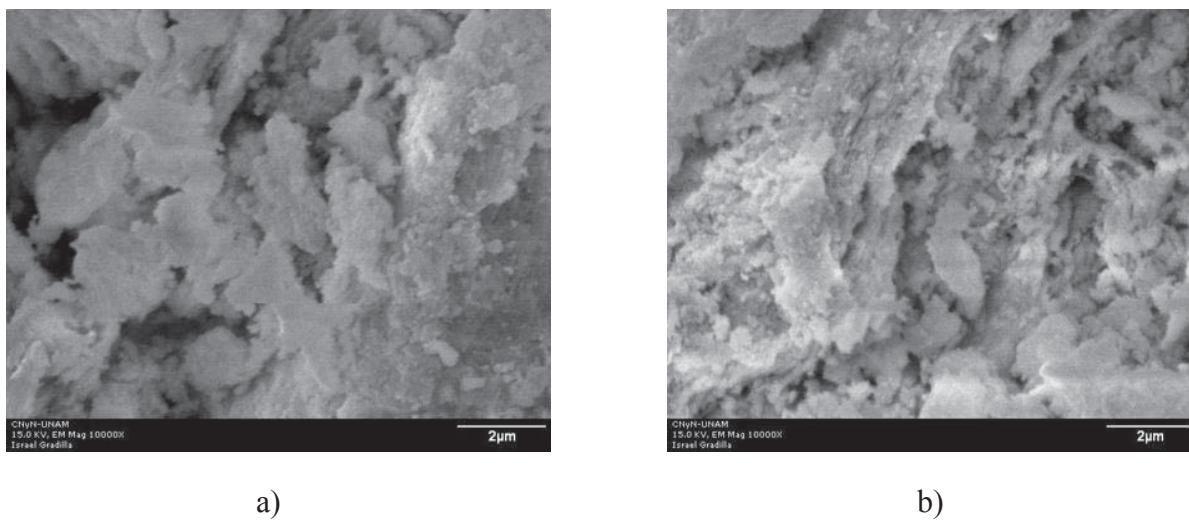


Figura 4.23. $\text{Ce}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_2$. a) Sol-Gel, b) Tratamiento hidrotérmico.

Las figuras 4.22 y 4.23, corresponden al compuesto de CeO_2 impurificado con lantano en mayor y menor proporción, respectivamente. Las fotomicrografías fueron tomadas antes y después del tratamiento hidrotérmico, ubicándose a la derecha e izquierda, respectivamente. Entre las fotomicrografías en cada figura, aparentemente no hay grandes cambios en morfología, sin embargo, resultan notorios aquellos sufridos debidos a la impurificación con otro metal; se aprecia que se logró alterar la porosidad en la superficie del que presenta mayor grado de impurificación. Los cambios no llegan a ser tan considerables en el compuesto de menor grado de impurificación cuya superficie no se ve afectada, sigue compacta, comportamiento muy similar al compuesto de CeO_2 . Las imágenes de la derecha, presentan estructuras muy similares, esto puede deberse a que ambas fueron sometidas a las mismas condiciones de tratamiento por lo que pudieron seguir el mismo patrón de reacomodo en la superficie.

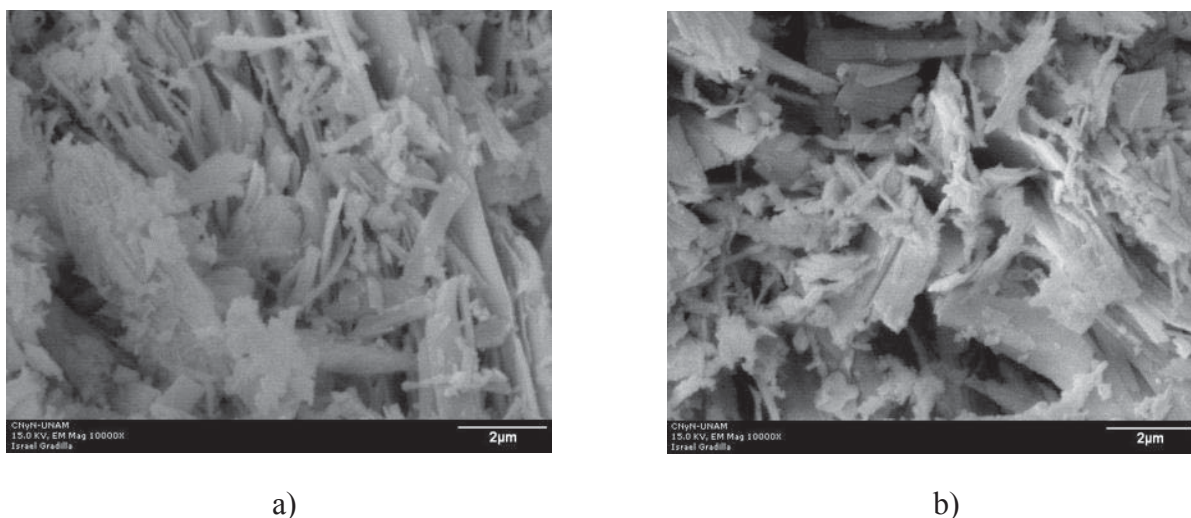


Figura 4.24. $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$. a) Sol-Gel, b) Tratamiento hidrotérmico.

La figura 4.24 presentó la superficie del CeO_2 impurificado con rutenio en mayor concentración, de igual manera, antes y después de someterse al tratamiento hidrotérmico. En estas imágenes se apreció que la superficie presenta una orientación definida en forma de cristales grandes regularmente acomodados, los cuales poseen longitudes del orden de $5 \mu\text{m}$. Esta apariencia se repite a lo largo de toda la muestra, lo que la convierte en homogénea en superficie. En la figura siguiente, se aprecian formaciones similares a las de los compuestos impurificados

con lantano, definitivamente la cantidad de rutenio, que fue menor en este caso, no logró hacer grandes diferencias comparado con los compuestos impurificados con lantano. Los cambios surgidos por la presencia de rutenio son mucho más marcados que los que aparecen por la presencia de lantano, lo que puede atribuirse a que el rutenio resulta ser más reactivo y en consecuencia provoca mayores modificaciones en la superficie.

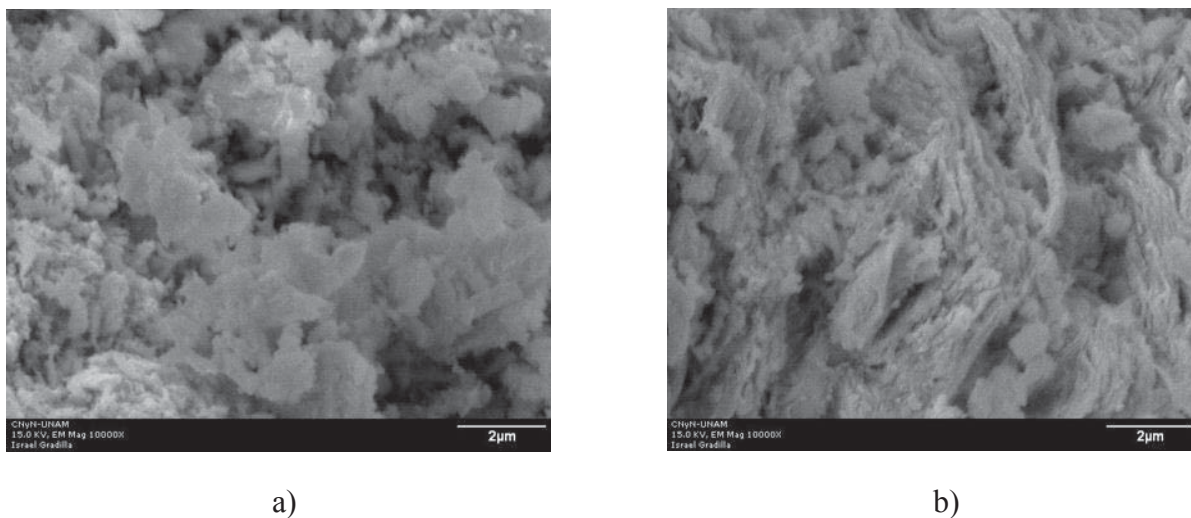


Figura 4.25. $Ce_{0.98}Ru_{0.02}O_2$. a) Sol-Gel, b) Tratamiento hidrotérmico.

En las imágenes anteriores (figura 4.25) se obtienen comportamientos muy parecidos, lo que se debe a que las condiciones fueron las mismas para todos los compuestos; al ver diseños similares se puede tener la certeza de que las especies que se encontrarán tendrán las mismas características en superficie. Lo curioso resulta en que al comparar todas las imágenes anteriores con las del compuesto de óxido de cerio etiquetado como D (figura 4.5), del cual se eligieron las condiciones de tratamiento, por lo menos en la amplificación de 10 000X, no se presenta una estructura similar y no se logran apreciar las fibras y los cristales dispersos. Esto puede ser consecuencia de la impurificación con los compuestos de lantano y rutenio; ya que se supone se logra bloquear la estructura de óxido de cerio, lo que impide que los cambios en las propiedades superficiales sean aproximados a los de que presentan cuando se encuentra puro.

4.2.2 Análisis de la energía por dispersión de electrones con análisis cuantitativo

En las siguientes imágenes se presentan los espectros resultantes del análisis EDS; también se incluye, en la parte inferior izquierda, los resultados del análisis cuantitativo.

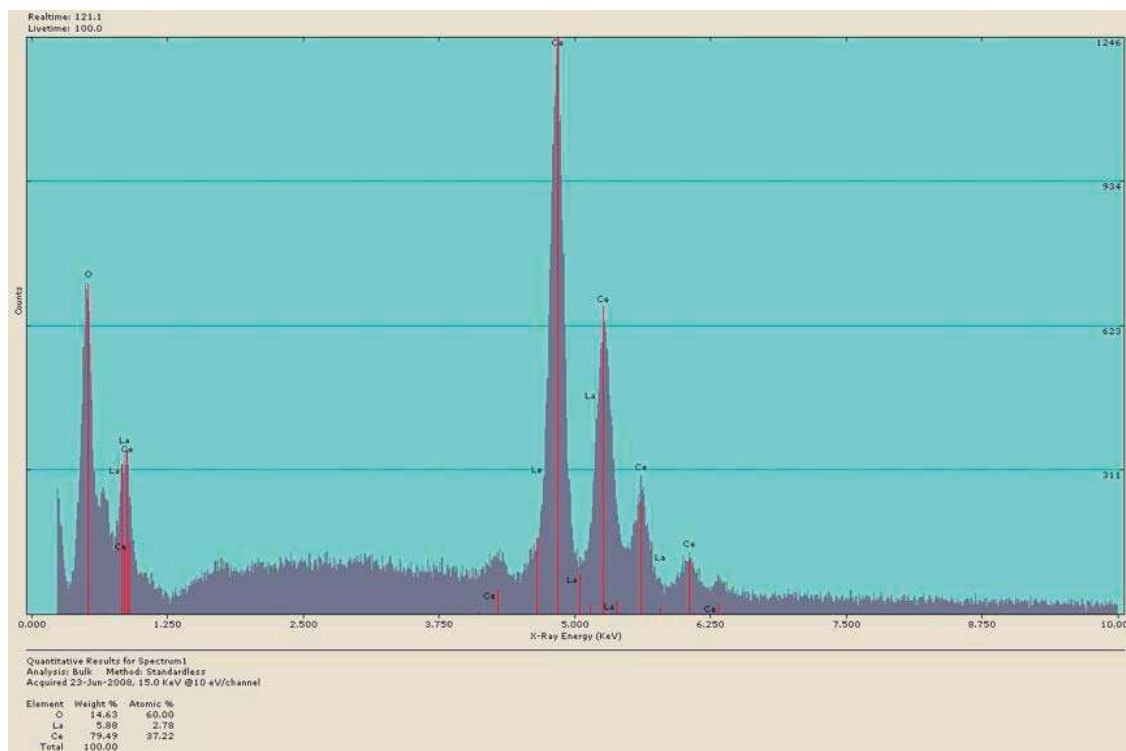


Figura 4.26. Espectro EDS para compuesto $Ce_{0.95}La_{0.05}O_2$ con tratamiento hidrotérmico.

En la figura 4.26 se presentó el espectro EDS del compuesto de $Ce_{0.95}La_{0.05}O_2$ después del tratamiento hidrotérmico; en él se aprecia que no existe presencia de algún elemento extraño a los del compuesto, aunque resultan poco apreciables los picos del lantano debido a su cercanía con el cerio, el equipo logra identificarlos y plasmarlos en el espectro. La figura 4.27 es el espectro resultante para el compuesto $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ tras el tratamiento hidrotérmico. En él resulta más fácil apreciar al elemento rutenio cuyos picos se encuentran separados de los del cerio siendo además muy pronunciados. En ninguno de los espectros obtenidos, una vez analizados los cuatro compuestos de óxidos mixtos, fue detectada la presencia de algún otro elemento que pudiera provocar la contaminación del catalizador, por lo que se asegura, los compuestos están libres de

sodio y se pudo proseguir con la siguiente etapa de experimentación, el depósito de oro en los soportes de óxidos mixtos.

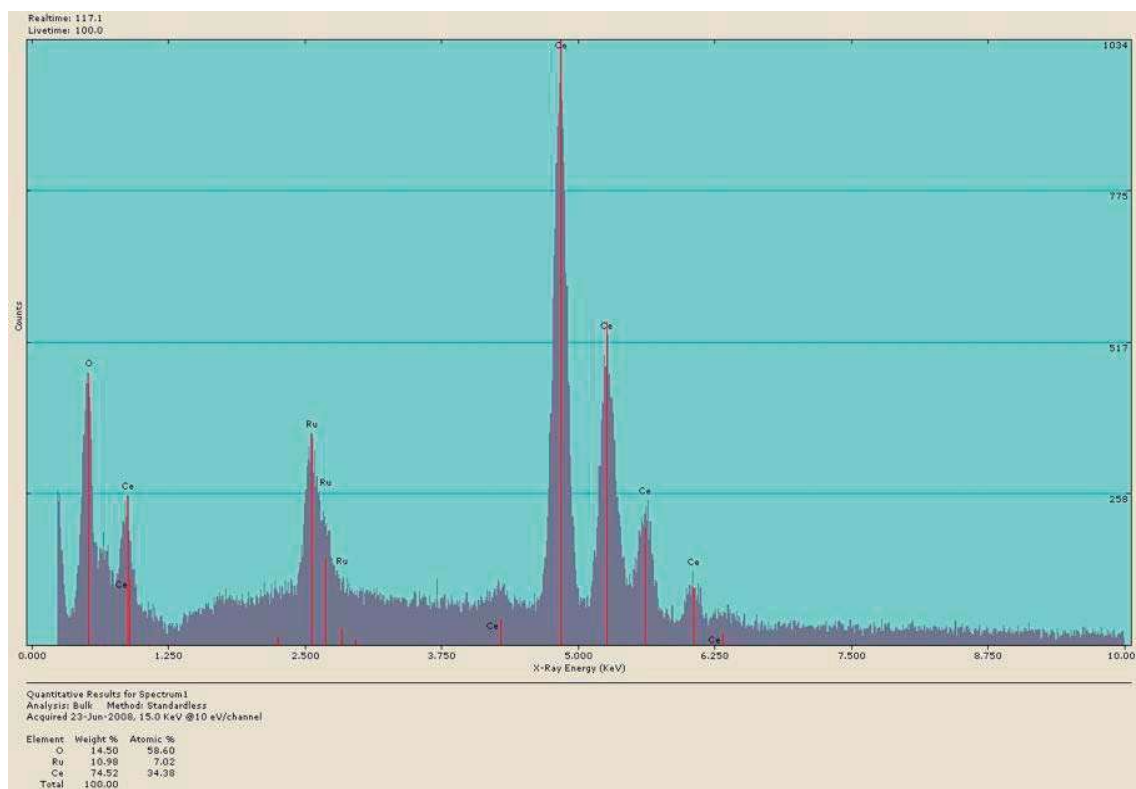


Figura 4.27. Espectro EDS para compuesto $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ con tratamiento hidrotérmico.

A través de los datos cuantitativos plasmados en el análisis EDS, fue posible establecer la comparación entre la estequiometría propuesta y la obtenida. En la tabla 4.5 se dan a conocer los resultados obtenidos.

Tabla 4.5. Comparativo de estequiometría de los óxidos mixtos.

ESTEQUIOMETRÍA PROPUESTA	ESTEQUIOMETRÍA OBTENIDA
$Ce_{0.95}La_{0.05}O_2$	$Ce_{0.98}La_{0.07}O_{1.57}$
$Ce_{0.98}La_{0.02}O_2$	$Ce_{0.99}La_{0.04}O_{1.57}$
$Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$	$Ce_{0.91}Ru_{0.18}O_{1.54}$
$Ce_{0.98}Ru_{0.02}O_2$	$Ce_{0.96}Ru_{0.16}O_{1.56}$

El análisis cuantitativo presentó una estequiometría muy cercana a la propuesta, encontrándose un margen de error del +/- 5% en todos los casos. Esto refleja la efectividad del método de síntesis usado para la obtención de los óxidos mixtos, sol-gel, que logra crear una fuerte interacción entre los componentes de las soluciones sólidas.

4.2.3 Área superficial

Los cambios contemplados en área superficial para los compuestos de óxidos mixtos, se ilustran en la figura 4.28; donde es posible establecer la influencia del tratamiento hidrotérmico, en este valor.

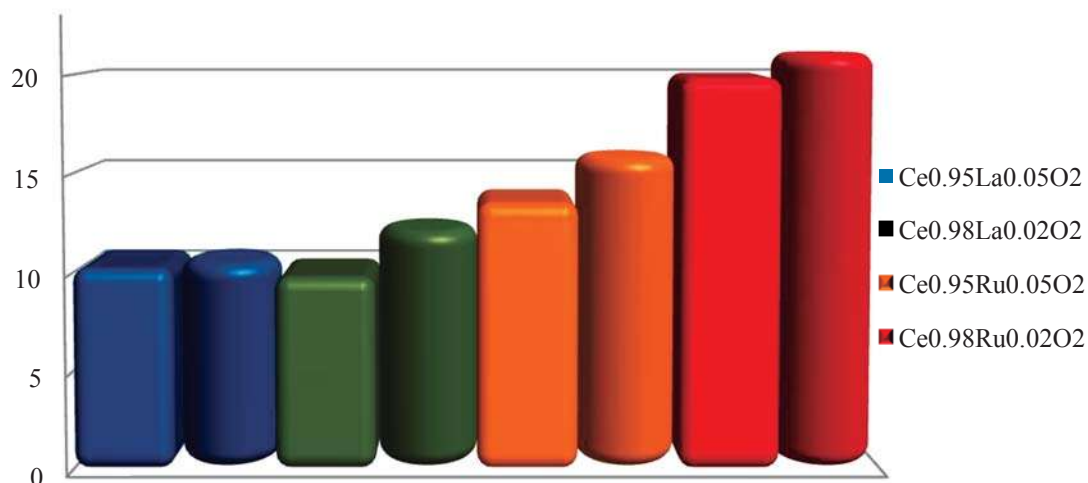


Figura 4.28. Comparativo del área superficial de óxidos mixtos antes (prisma) y después de tratamiento hidrotérmico (cilindro).

En primera instancia, al establecer una comparación de los resultados de los óxidos mixtos con el CeO₂ sin tratamiento hidrotérmico, se logra incrementar el área superficial hasta en un 400%. Después de someter a todos los compuestos mixtos al tratamiento hidrotérmico bajo las condiciones D, no se presentan grandes cambios. Los resultados indican un ligero incremento en todos los sistemas. La razón de este cambio relativamente pequeño se le atribuye al hecho de que

el elemento impurificante actúa como un factor que modifica las propiedades estructurales, electrónicas y consecuentemente las propiedades reactivas, al momento de hacer la síntesis por el proceso sol-gel, de manera que al ser expuestos a las condiciones experimentales seleccionadas, los cambios que se presentan no tienen una tendencia dramática como los de los compuestos no impurificados. Se propone que la energía desarrollada dentro de la autoclave no fue la suficiente como para propiciar un comportamiento similar en las nuevas estructuras (soluciones sólidas) o superior al de los compuestos de óxido de cerio.

La tabla 4.6 agrupa los datos de área superficial de los óxidos mixtos antes y después del tratamiento hidrotérmico, junto con los del óxido de cerio puro. Los cambios no llegan a ser tan considerables en comparación con los que se obtuvieron cuando se tiene al óxido puro.

Tabla 4.6. Cambios de área superficial de óxidos mixtos al pasar por los tratamientos de síntesis.

COMPUESTOS	ÁREA SUPERFICIAL, m ² /g	
	Sol-Gel	Tratamiento hidrotérmico
CeO ₂	4.1118	72.59
Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	10.2111	10.4344
Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	9.5470	12.0822
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	13.3957	15.8641
Ce _{0.98} RU _{0.02} O ₂	19.5766	21.0532

4.2.4 Difracción de rayos X

Con esta prueba, como se hizo con anterioridad en la primer etapa, se pretende hacer el comparativo en el tamaño de cristal en los principales planos cristalográficos del óxido de cerio; además de que, a través de los difractogramas, se observará la presencia de los nuevos compuestos que ahora se encuentran tras la impurificación y la influencia que estos tienen sobre los cambios en la cristalinidad del compuesto original. Comparando el tamaño de cristal se obtuvo la tabla 4.7; seguido de ésta aparece el gráfico (figura 4.29) donde se aprecian mejor las diferencias.

Tabla 4.7. Tamaño de cristal en compuestos de óxidos mixtos tras el tratamiento hidrotérmico, en nm.

PLANOS CRISTALOGRAFICOS	COMPUESTOS				
	CeO ₂	Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	Ce _{0.98} Ru _{0.02} O ₂
111	41.85	21.89	20.14	18.96	17.95
200	40.17	21.97	19.23	20.18	18.62
220	34.74	21.09	44.06	46.82	47.87
311	32.13	20.13	19.16	28.16	17.94
222	30.84	20.57	19.44	19.61	27.25
400	30.31	22.71	17.68	29.16	16.61

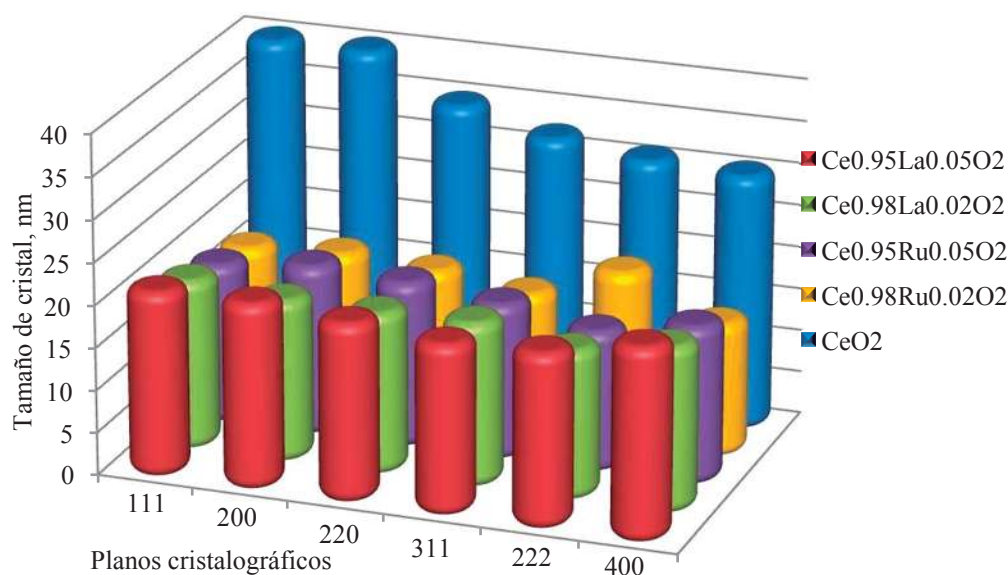


Figura 4.29. Tamaño de cristal en óxidos mixtos después de tratamiento hidrotérmico determinado por la ecuación de Scherrer.

Se logró apreciar la reducción del tamaño de cristal en un 50%, como mínimo, después de la impurificación por el método sol-gel; sin embargo, después del tratamiento hidrotérmico al que fueron sometidos, no hay cambios en este valor. En lo que respecta a la modificación en el tamaño de cristal, después del tratamiento hidrotérmico, no se presentó un cambio significativo en ellos debido a que el cristal de ceria estaba siendo bloqueado por los elementos impurificantes, lo que impidió o hizo más difícil la interacción con el NaOH, que es quien provoca la formación

de las nanoestructuras y, por consiguiente, la aparición de cristales más pequeños. Lo anterior puede corroborarse al comparar la influencia del tratamiento hidrotérmico sobre las estructuras de ceria que no tiene presencia de algún otro elemento, donde resulta claro que se ha logrado disminuir el tamaño de cristal y en consecuencia su forma.

En la figura 4.30 se presentan los difractogramas de los óxidos mixtos después del tratamiento hidrotérmico, comparados con el del óxido de cerio inicial.

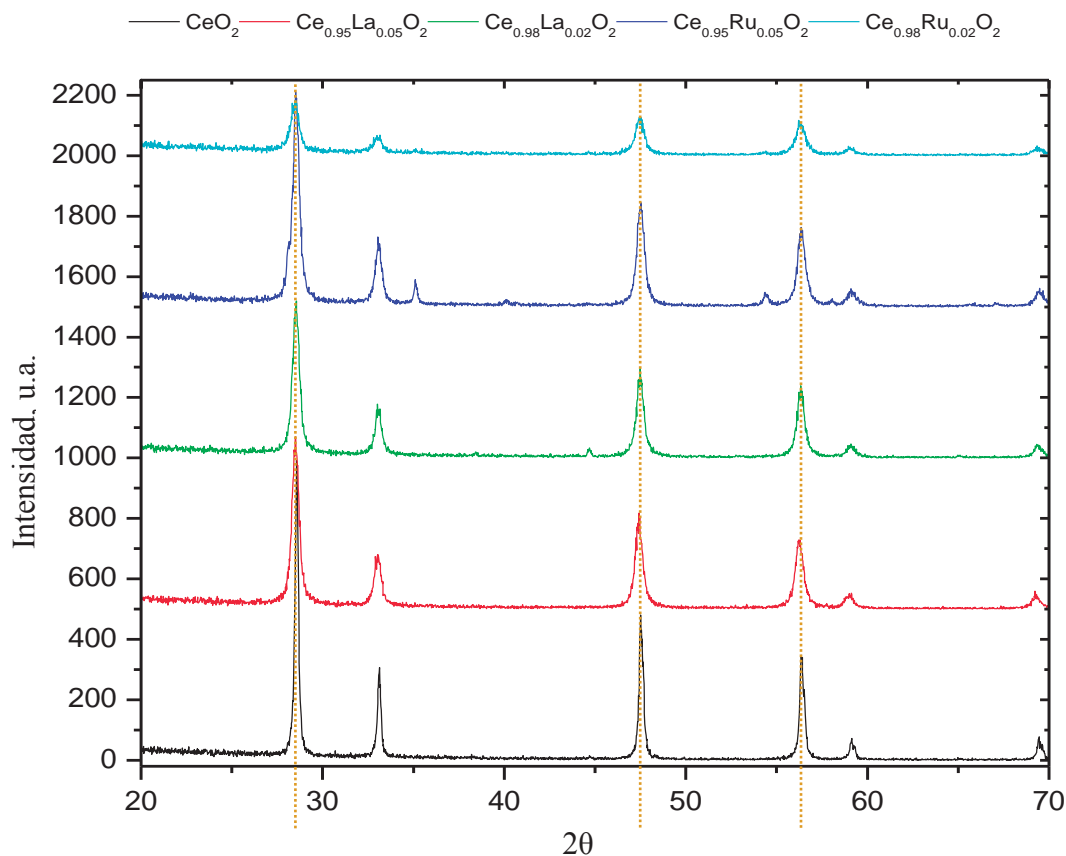


Figura 4.30. Difractogramas de óxidos mixtos después de tratamiento hidrotérmico.

Iniciando por la comparación después de la impurificación con sol-gel, de acuerdo a la figura anterior, lo más obvio resulta ser la modificación de la cristalinidad del compuesto original, CeO_2 , cuyos picos se hacen más anchos y menos pronunciados. Otro aspecto importante es las diferencias entre los difractogramas generados por las impurificaciones con lantano y los generados por el rutenio. Centrando la atención al pico correspondiente al plano cristalográfico

(111), en los difractogramas que presentan los compuestos impurificados con lantano, se espera un corrimiento de la reflexión hacia la izquierda, debido a que el diámetro del átomo de lantano es mayor y al momento de que este se posicione en el hueco octahédrico del CeO_2 se presentará un aumento en las distancias interplanares del CeO_2 , que consecuentemente tendrá que hacer el ajuste para poder cumplir con el enunciado de la Ley de Bragg, para poder generar la señal que se plasmara en el difractograma final. Lo anterior se convierte en evidencia de que se logró manipular la red cristalina del óxido de cerio por la presencia de un nuevo átomo. No se presentan nuevas reflexiones debido que los picos más característicos del óxido de lantano se encuentran traslapados con los del CeO_2 , que al ser el elemento mayoritario no permite su apreciación.

En los difractogramas correspondientes a los compuestos impurificados con rutenio, claramente se alcanzan a apreciar la formación de nuevas señales en los ángulos cercanos a los 35° , 55° y 60° , obviamente resultan más distinguibles en el de mayor grado de impurificación. En este caso no se presenta desplazamiento de los picos del CeO_2 debido a que el diámetro del átomo de rutenio es menor al tamaño del hueco donde este se posiciona, por lo que no presentan modificaciones en la red cristalina del CeO_2 .

Los difractogramas obtenidos, son comparados con las fichas técnicas de cada compuesto; las cuales se encuentran en el apéndice C, correspondientes a la base de datos PDFWIN 2005. No existen mayores cambios en la cristalinidad después de someter los compuestos al tratamiento hidrotérmico, debido a lo anteriormente expuesto.

4.2.6 Espectroscopía UV-Vis

La figura 4.31 muestra los espectros de absorbancia obtenidos para los óxidos mixtos, antes (línea continua) y después del tratamiento hidrotérmico (línea punteada). En los espectros, se nota un agrupamiento de los compuestos con el mismo grado de impurificación en el área de UV. Se cuenta con un comportamiento similar en la región NIR, y en la región visible no hay grandes cambios por corrimiento de los picos hacia longitudes de onda mayores, lo que puede traducirse como la creación de un mayor número de portadores en el gap. Las tendencias son las mismas debido a que se trata en la fase mayoritaria de CeO_2 , el rutenio es un caso especial porque

su naturaleza química lo coloca en la parte superior del espectro, consecuencia del color casi negro que presenta. De igual manera se hicieron los cálculos para obtener los valores en E_g y poder corroborar la influencia de las condiciones de tratamiento en los óxidos mixtos.

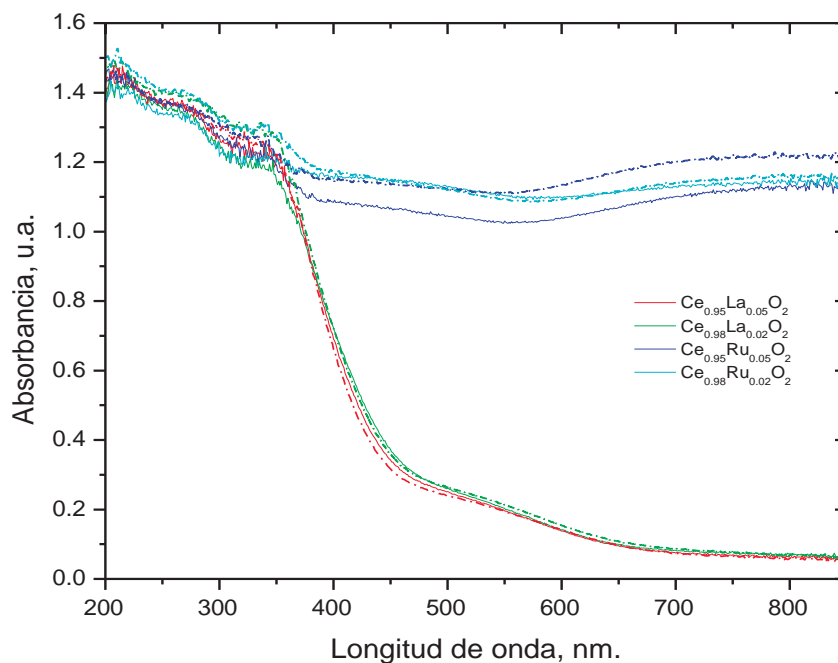


Figura 4.31. Espectros de absorción de óxidos mixtos nanoestructurados (línea continua – antes de tratamiento hidrotérmico – línea punteada – después de tratamiento hidrotérmico).

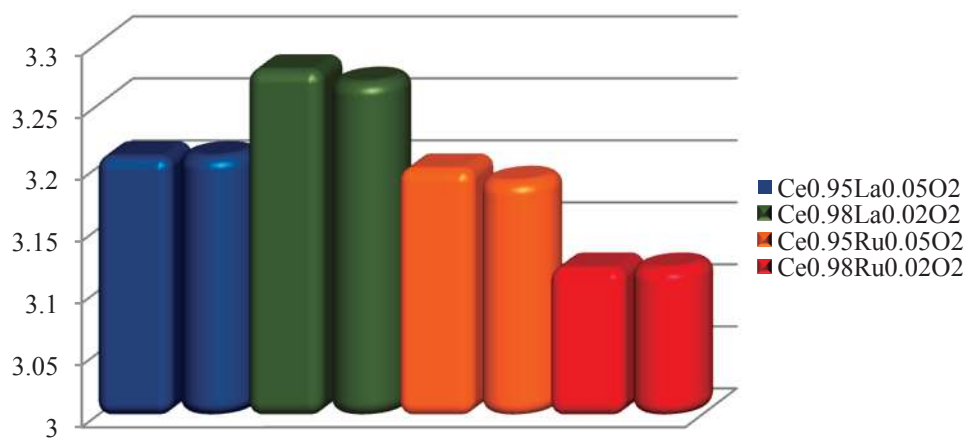


Figura 4.32. Comparativo de energía de Gap para los óxidos mixtos antes (prisma) y después del tratamiento hidrotérmico (cilindro).

Con la síntesis sol-gel se logra disminuir la energía de gap en los óxidos mixtos (figura 4.32) respecto al compuesto puro. Sin embargo, después del tratamiento hidrotérmico no se presentan cambios representativos en este valor. Caso contrario a lo revelado por los compuestos del óxido puro, después del tratamiento hidrotérmico (tabla 4.3). De nuevo se aprecia la nula modificación que se logró en los compuestos impurificados. A lo largo de la caracterización, la influencia del segundo metal, aún y cuando se encuentra en concentraciones pequeñas, ha sido determinante en las condiciones de tratamiento hidrotérmico seleccionadas; debido a que éstas no han presentado algún cambio trascendente en los resultados, como en el caso de los óxidos puros.

Tabla 4.8. Cambios en energía de gap en los sistemas de soportes con los tratamientos involucrados en el proceso de síntesis.

COMPUESTO	ENERGÍA DE GAP, eV	
	Sol-Gel	Tratamiento Hidrotérmico
CeO ₂	3.36	3.03*
Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	3.21	3.21
Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	3.28	3.27
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	3.2	3.19
Ce _{0.98} Ru _{0.02} O ₂	3.12	3.12

*Valor del compuesto tratado bajo las condiciones del experimento D.

4.2.6 Capacidad de almacenamiento de oxígeno

En esta ocasión se estudian los soportes de los compuestos impurificados con lantano, de igual manera que en los óxidos puros, por medio de pulsos de hidrógeno a temperatura alta (620° C). Los resultados de OSC para los compuestos impurificados con rutenio, no se presentan. Como la razón de ello se propone que el hidrógeno llega a la superficie del soporte, este reacciona convirtiéndose en partículas monoatómicas, no en vapor de agua, como ocurrió en el resto de las muestras. Por lo anterior, es que no se observan cambios en el consumo de hidrógeno.

La figura 4.33 presenta el gráfico de pulsos de hidrógeno obtenido de los óxidos mixtos impurificados con lantano, después del tratamiento hidrotérmico, claramente se ve el efecto de la impurificación en esta propiedad. El nivel de difusión es muy similar que en los casos del CeO₂

manipulados por tratamiento hidrotérmico. En la tabla 4.9 se dan a conocer los resultados de estas mediciones.

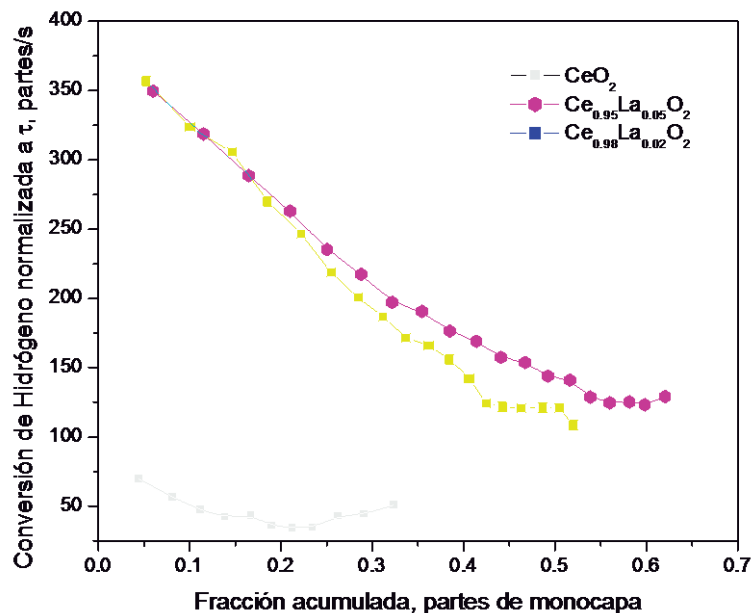


Figura 4.33. Pulsos de hidrógeno para medir OSC en óxidos mixtos.

Tabla 4.9. Resultados de OSC para compuestos de óxidos mixtos.

MUESTRA	OSC, PARTES DE MONOCAPA	FLUJO DIFUSIVO, MOL O/s
CeO ₂	0.06	0.00228
Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	0.32	0.00449
Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	0.27	0.00439

El lantano contribuye con oxígeno en la superficie, caso que no sucede cuando sólo se cuenta con el elemento puro, por eso el valor de OSC ahora es mayor. En el caso de la difusión no hay grandes cambios por lo que se puede estimar que depende directamente de la fase mayoritaria en bulto que es el CeO₂.

4.2.7 Actividad catalítica en la oxidación de CO

De igual manera que en los soportes de ceria nanoestructurados, se realizaron las pruebas de actividad catalítica en los soportes de los óxidos mixtos para establecer la influencia que podrían tener en los resultados de actividad del catalizador final.

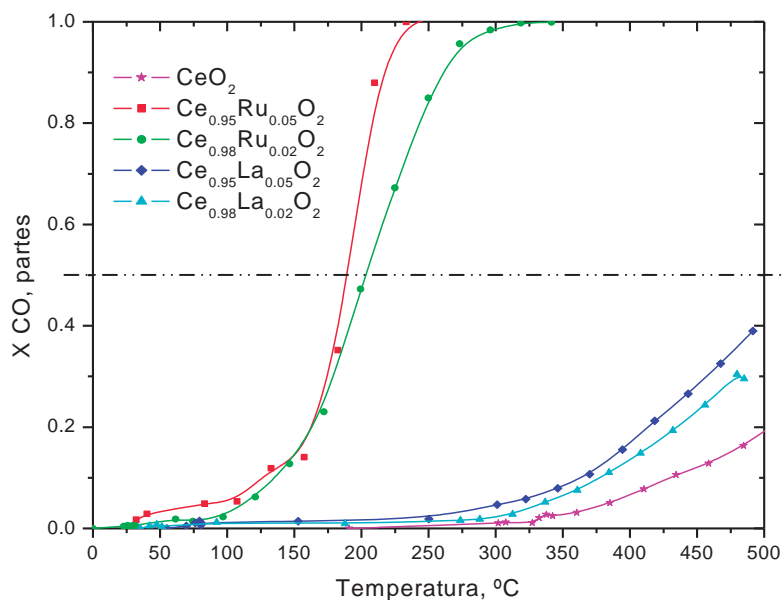


Figura 4.34. Gráfico de conversión de CO vs temperatura en óxidos mixtos.

La imagen anterior presentó el gráfico resultante de las pruebas de actividad catalítica en los soportes de los óxidos mixtos, después de tratamiento hidrotérmico. En todos los casos la actividad del CeO₂ se ve superada, cuando este no cuenta con tratamiento hidrotérmico. El óxido impurificado con lantano levemente supera la actividad del compuesto original, obteniéndose un 40% de conversión a los 500° C, mientras que los compuestos que poseen rutenio en su estructura presentan actividad a partir de la temperatura ambiente, logrando un 100% de conversión antes de los 300° C en ambos casos. El compuesto con mayor nivel de impurificación resultó ser más activo que el de menor grado en ambos casos. Definitivamente el sistema impurificado con rutenio, según la caracterización previa, es el que presenta mejores propiedades estructurales y electrónicas, que se integran al resultado de actividad. Se relaciona directamente con un

incremento en el número de defectos superficiales, como lo es la disminución del tamaño de cristal, provocado por efectos del acoplamiento del elemento impurificante.

Al realizar impurificaciones en la matriz de cerio fue posible lograr un efecto sinérgico en los sistemas creados, reforzado por la evidencia que se tiene; se propone que algunas propiedades del componente mayoritario, como son las redox, se ven afectadas provocando un intercambio de electrones más fácil que cuando este se encuentra en forma pura (figura 4.21).

Una vez terminada la caracterización en esta etapa y que se conoce a los soportes que serán utilizados, se procede con la realización de los depósitos de oro en ellos.

4.3 Catalizadores de Au sintetizados por el método DP-Urea, soportados en nanoestructuras de ceria y óxidos mixtos (Ce-La y Ce-Ru)

A continuación se presentarán los resultados de la última etapa de síntesis, los cuales corresponden al estudio de los catalizadores preparados por DP-Urea. En este caso los materiales serán caracterizados después de que estos fueron activados a diferentes atmósferas, una en oxidación (TPO) y otra en reducción (TPR). El propósito es conocer la influencia de los tratamientos en las propiedades de los catalizadores. La caracterización posterior a los tratamientos consistió en estudios de microscopía de transmisión electrónica (TEM), espectroscopía de UV-Vis y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS); además se dan a conocer los resultados de las pruebas de actividad catalítica.

En este proyecto experimental fueron sintetizados 9 catalizadores, todos a diferentes condiciones de preparación. Para una mejor comprensión, se han dividido en dos grupos; el primero incluye a aquellos que contienen al óxido de cerio como soporte, los cuales fueron etiquetados como A, D, E y H; según el diseño factorial. El segundo grupo lo integran aquellos cuyos soportes son de óxidos mixtos. De esta manera se dan a conocer los gráficos y tablas resultantes de la caracterización y pruebas realizadas en ellos.

4.3.1 Tratamientos térmicos en diferentes atmósferas: oxígeno e hidrógeno

La finalidad de los tratamientos, en estos sistemas, es fijar las especies de oro que se logran formar dependiendo de la naturaleza del gas, cuyo contenido será diferente y podrá estimarse a través de la caracterización de los catalizadores. Partiendo de estudios previos en catalizadores de la forma Au/CeO₂, fue posible establecer las reacciones que ocurren durante los tratamientos térmicos en oxígeno (TPO) e hidrógeno (TPR) [44]. Los datos que a continuación se presentan han sido corroborados por estudio in situ con espectrofotómetro de masas; además fueron analizados por espectroscopía de UV-Vis que se muestran más adelante.

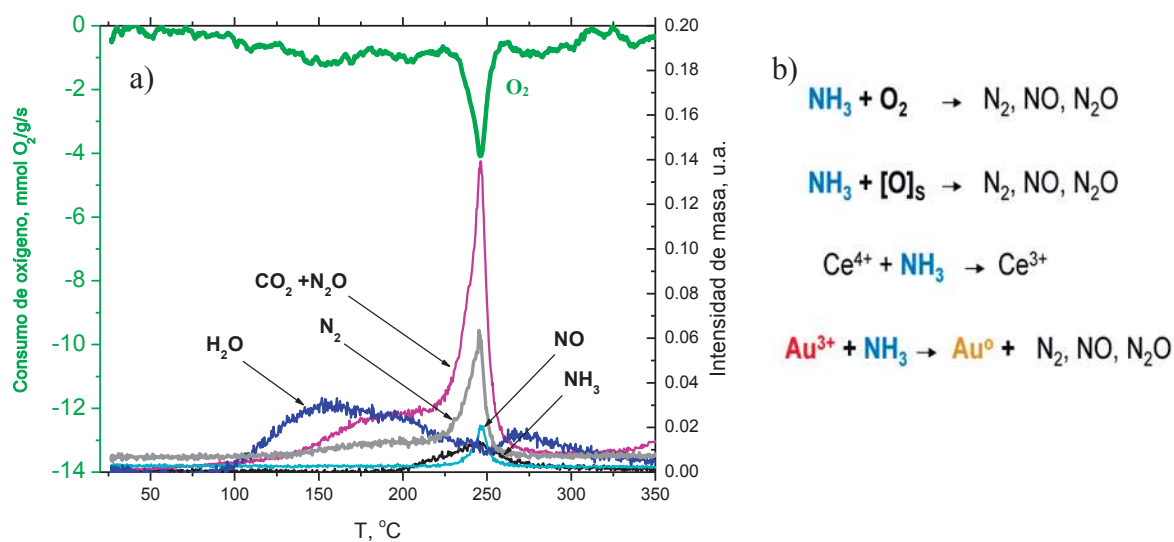


Figura 4.35. Perfil de consumo de oxígeno durante TPO: a) Aparición de compuestos por efectos del tratamiento; b) Reacciones sugeridas después de los 200° C [44].

En la figura 4.35 se presenta el diagrama típico del consumo de O₂ y desorción de los productos por la descomposición del precursor de oro. De acuerdo a este fue posible establecer una descripción de las reacciones consecutivas que se presentan por incrementos de temperatura en la exposición a este gas.

De acuerdo a los perfiles de TPO, donde la especie se identifican y cuantifican mediante un espectrofotómetro de masas, se muestra que en el intervalo de temperaturas de 20° C a 200° C se tiene presencia de H₂O, contenido en el catalizador por efecto del proceso de síntesis. Se

propone que esta agua reacciona con remanentes de hidróxido de amonio y urea, formando bióxido de carbono y amoniaco que se adsorbe en la superficie. Después de los 200° C inicia la aparición de nuevos compuestos tales como los nitrogenados y amoniaco que empiezan a desorberse al reaccionar con los compuestos presentes. En temperaturas superiores a los 200° C se estima que el precursor de oro, Au^{+3} , se descompone en partículas de oro metálico Au^0 , el soporte sufre de una reducción a Ce^{+3} ; ambas reacciones debidas a la presencia de amoniaco, el cual reacciona con el oxígeno que puede ser de la corriente, del soporte o de los complejos de oro ($\text{Au}(\text{OH})_3$). Todas las reacciones anteriores producen compuestos nitrogenados, N_2 , NO , N_2O ; de ahí que se tenga un pico tan intenso poco antes de los 250° C; misma posición donde el consumo de oxígeno acrecienta.

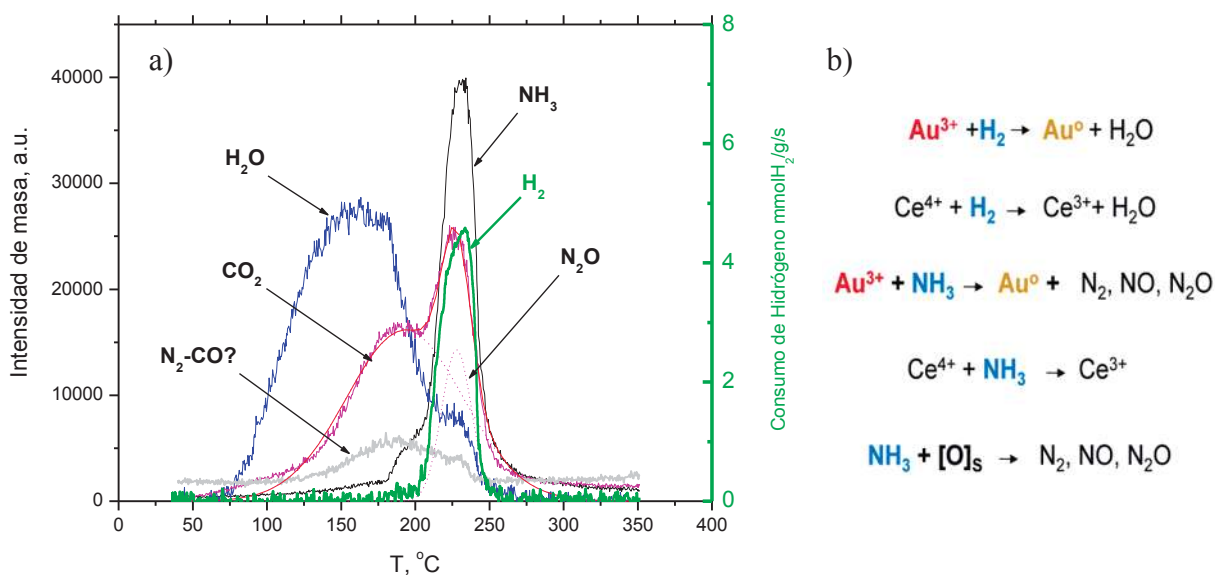


Figura 4.36. Perfil de consumo de hidrógeno durante TPR: a) Aparición de compuestos por efectos del tratamiento; b) Reacciones sugeridas después de los 200° C [44].

La figura 4.36 presenta el comportamiento del catalizador durante el consumo de H_2 ; de igual manera, se describieron las reacciones consecutivas que se presentan por el incremento de la temperatura en la exposición a este gas.

Al observar la figura anterior, se estableció que en el intervalo de temperaturas de 20° C a 200° C, el H_2O reacciona con remanentes de hidróxido de amonio y urea, formando bióxido de

carbono y amoniacos que se adsorben en la superficie. Hasta este punto el comportamiento es muy similar a TPO. Después de los 200° C inicia la aparición de nuevos compuestos tales como los nitrogenados y amoniacos, que empiezan a desorberse por reaccionar con los compuestos presentes. En temperaturas superiores a los 200° C se estima que el precursor de oro, Au^{+3} , se descompone en partículas de oro metálico Au^0 ; el soporte sufre de una reducción a Ce^{+3} . Ambas reacciones debidas a la presencia de amoniacos, el cual reacciona con el oxígeno que puede provenir del soporte o de los complejos de oro ($\text{Au}(\text{OH})_3$), pero además el hidrógeno causa una reducción directa del soporte y de las partículas de oro, produciendo H_2O nuevamente, tal como se indica en la lista de reacciones continuas a los perfiles. Todas las reacciones anteriores producen compuestos nitrogenados como N_2 , NO , N_2O ; de ahí que se tenga un pico tan intenso poco antes de los 250° C; misma posición donde se da el consumo máximo de hidrógeno.

4.3.2 Microscopía de transmisión electrónica

A través de la caracterización con TEM, fue posible apreciar la distribución y medir el tamaño de partículas de oro en los catalizadores. Se logra la visualización de las nanoestructuras que conforman los diferentes tipos de soportes; y además, se identifican las características de forma de las partículas de oro. Las imágenes que se presentan fueron tomadas después de TPO y TPR.

La figura 4.37 a) de TEM muestra el catalizador etiquetado como Au/CeO_2_A , en ésta se pueden apreciar las partículas de oro que aparecen como puntos contrastantes (puntos oscuros) depositados sobre la superficie del soporte nanoestructurado. La figura 4.37 b) muestra el gráfico donde se aprecia la distribución del tamaño de partículas en el catalizador.

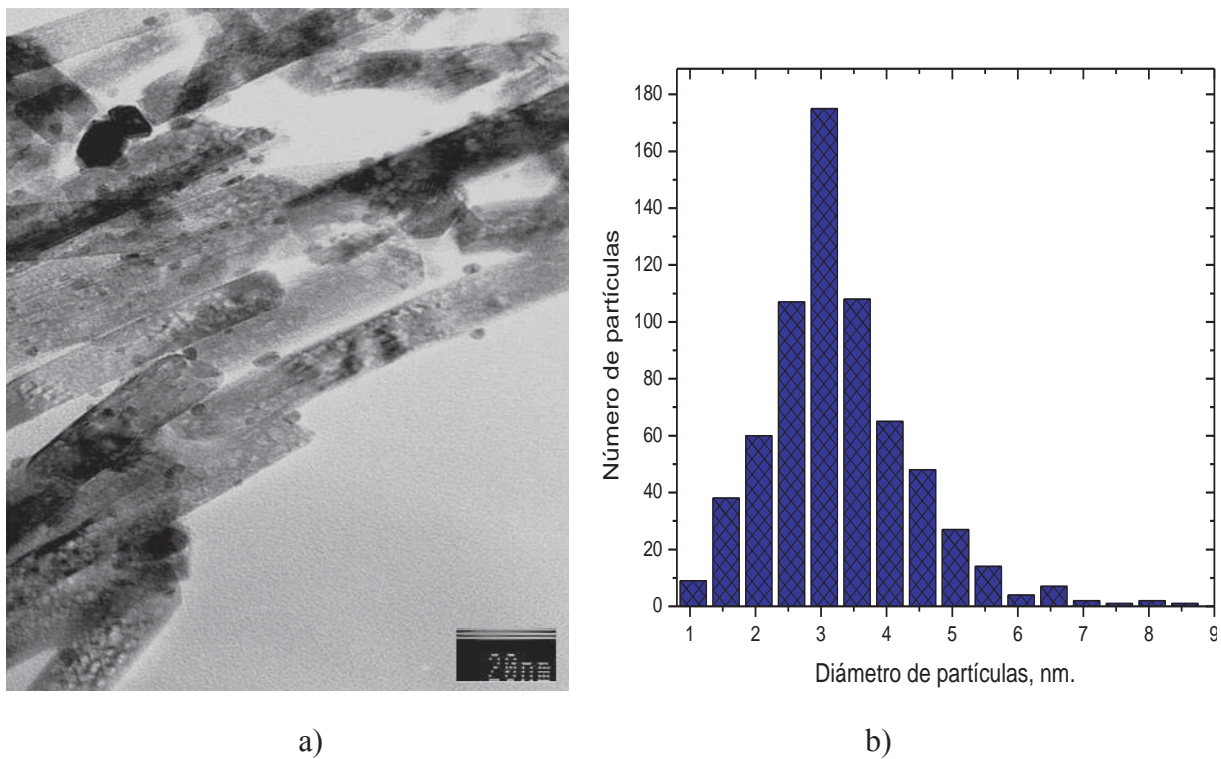


Figura 4.37. Catalizador de la forma Au/CeO₂_A, después de TPO. a) Imagen TEM; b) Histograma de frecuencia con la distribución del tamaño de partículas.

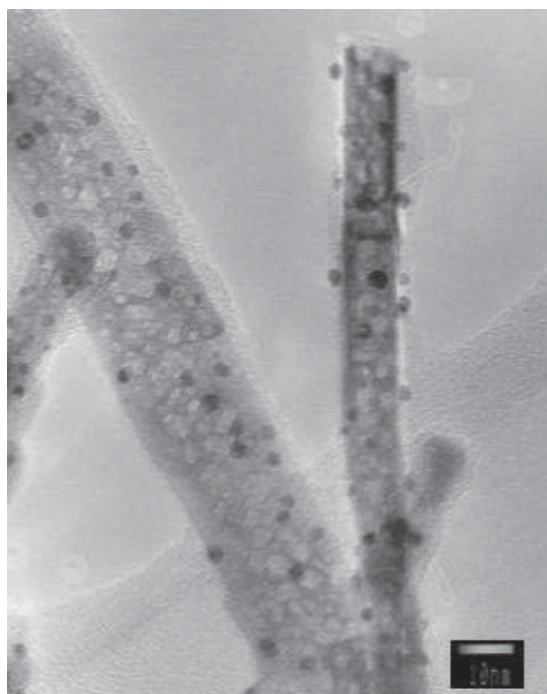


Figura 4.38. Imagen de TEM del catalizador de la forma Au/CeO₂_A después de TPR.

La figura 4.37, obtenida después de que el catalizador fue sometido a un tratamiento en oxígeno (TPO); confirma la presencia de partículas de oro en la superficie del soporte. Estas poseen un tamaño que oscila desde 1 nm hasta los 9 nm, con predominio de las que tienen diámetro de 3 nm. La imagen consecutiva, presenta al mismo catalizador cuando este es expuesto al tratamiento en hidrógeno (TPR), donde de igual forma son distinguibles las partículas de oro; sin embargo, éstas presentan un tamaño promedio menor, tal como lo muestra la tabla 4.10.

Los cambios en el tamaño de partículas, debidos a los tratamientos, se atribuyen a la interacción que tiene el oro con el soporte, la cual se explica en la figura 4.39. Aquí se presentan dos partículas, una pequeña y una de mayor tamaño. Con el paso del tiempo se nota la desaparición de la partícula pequeña, conformada por no más de 4 capas atómicas. Lo anterior se debe a que los átomos que la conforman inician un proceso de migración hacia el soporte, por lo que la partícula cada vez presenta un menor tamaño. Se propone que la partícula pequeña es inestable como consecuencia de la poca área de interacción con el soporte.

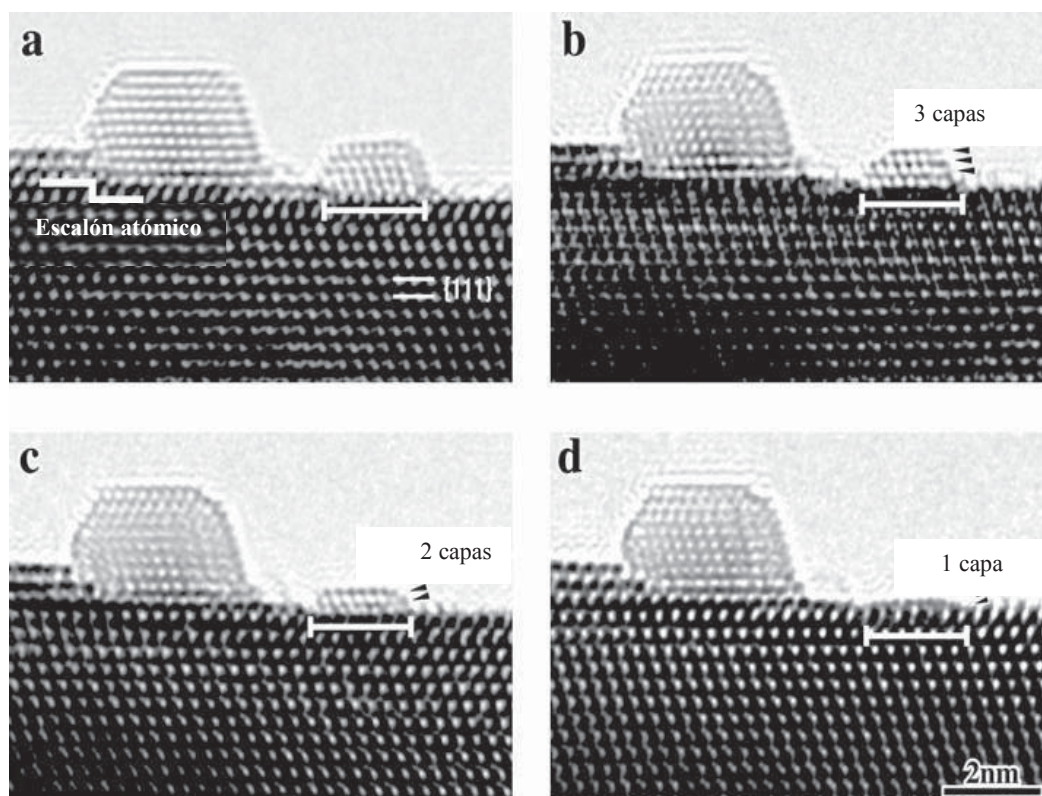


Figura 4.39. Imagen de HRTEM de una partícula de oro soportada en CeO₂. [57]

Cuando el catalizador es sometido a un proceso de reducción, es posible alterar la superficie del soporte creándose vacancias o huecos, por lo que se tiene un reacomodo de los átomos que sufren el proceso de migración sobre estas vacancias, lo que se ve reflejado en una disminución del tamaño de las partículas. En el caso de TPO, cuando se encuentran partículas con poca área de interacción con el soporte, estas pasarán por un proceso similar, solamente que los átomos que están migrando se reagruparán sobre otras partículas ya existentes, debido a que el soporte no contara con gran número de vacancias como las que posee después de TPR.

En la tabla 4.10 se presentan los resultados del tamaño de partículas de oro en los catalizadores después de haber sido sometidos a los diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 4.10. Tamaño de partícula de oro después de TPO y TPR en los diferentes sistemas.

CATALIZADOR	TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Au, nm.	
	TPR	TPO
Au/CeO ₂	4.5	5.6
Au/CeO ₂ _A	2.67	3.69
Au/CeO ₂ _D	2.35	3.73
Au/CeO ₂ _E	2.58	3.73
Au/CeO ₂ _H	3.1	3.78
Au/Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	3.67	4.12
Au/Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	4.16	3.94
Au/Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	2.83	3.52
Au/Ce _{0.98} Ru _{0.02} O ₂	2.13	3.12

Analizando las partículas de oro formadas después de los tratamientos, se presenta la figura 4.40, correspondiente al catalizador soportado en CeO₂ sin tratamiento hidrotérmico.

De acuerdo a la figura 4.40, donde se aprecia una imagen de TEM que revela claramente las características de las partículas, tanto en forma como en distancias interplanares, fue posible la confirmación de la presencia de CeO₂ en dos de sus planos cristalográficos y la de partículas de oro. Según la imagen, se aprecia una mayor densidad de partículas en las partes que presentan escalones o terrazas en la superficie, resaltando con esto la importancia de contar con defectos

estructurales. Resulta importante notar la forma de las partículas de oro, debido a que mientras menos esféricas sean, estas poseerán una mayor energía de superficie, debido a los bordes o esquinas, que en consecuencia las hará más activas. En un panorama más amplio las partículas presentan formas hemisféricas en su mayoría; cosa que se concluye después de analizar el resto de las imágenes de TEM. Cabe mencionar que la forma de las partículas no se ve afectada por el tratamiento térmico, solo el tamaño tal como se explicó anteriormente.

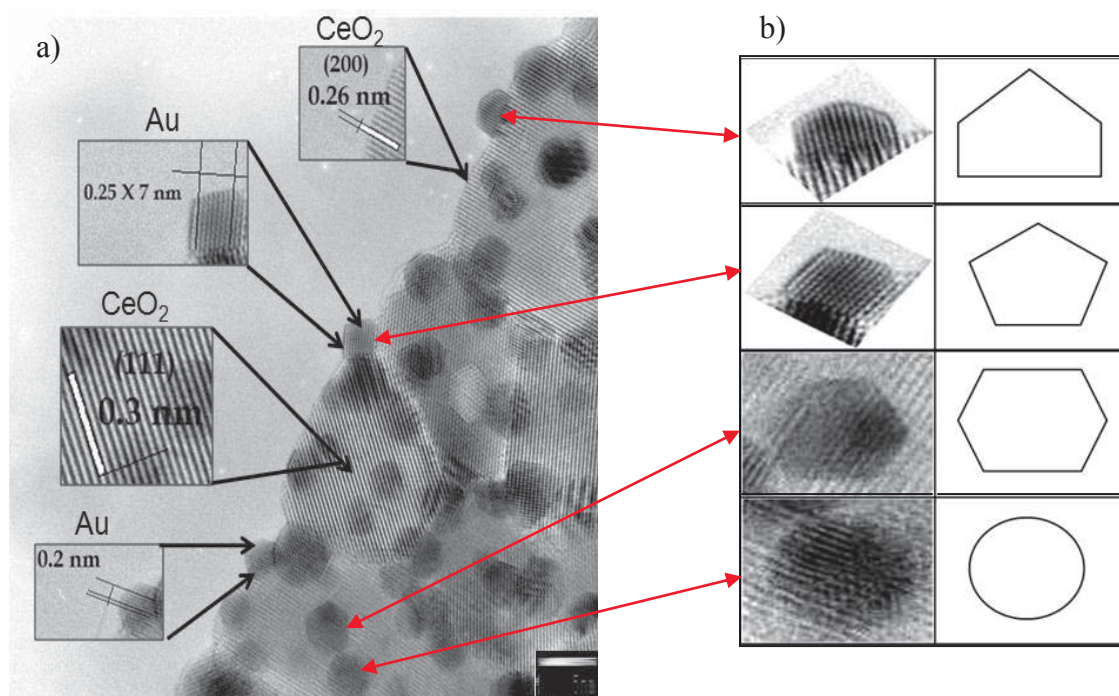


Figura 4.40. Características de las partículas de oro encontradas en los catalizadores. a) Distancias interplanares, b) Formas de las partículas de oro.

Uno de los objetivos de proyecto de investigación, era lograr la formación de nanoestructuras de los óxidos, específicamente nanotubos. A través de TEM es posible lograr una mejor apreciación de las nanoestructuras obtenidas. En la figura 4.41 se presenta una tabla descriptiva sobre cómo se identificaron las formaciones encontradas en los soportes de óxido de cerio. La tabla muestra de manera general las nanoespecies encontradas en los soportes después del tratamiento hidrotérmico. En ella se presenta un panorama sobre las características particulares de la forma de los materiales obtenidos: nanotubos y nanobarras. Las primeras dos

imágenes corresponden a nanotubos, sin embargo, su apariencia es diferente debido a que hay cambios en el tamaño del diámetro. En el caso de la tercera figura se presenta una nanobarra. Es posible la distinción de estos tres elementos debido al contraste que presentan sus imágenes, como se ha descrito en la literatura [7], los nanotubos presentan mayor contraste en los bordes, caso contrario en las barras que muestran mayor contraste en el centro. En el caso de la imagen central se aprecia un contraste homogéneo, es decir, no hay diferencia entre bordes y centro, por lo que se concluye que se trata de un nanotubo pero con un diámetro diferente al primero. Estas formaciones fueron predominantes en todos los casos de los óxidos puros, sin embargo se lograron características diferentes relacionadas con la longitud y espesor, lo que se resume en la tabla 4.11. Los datos presentados son valores promedio, debido a que se tienen pequeñas variaciones, lo cual es de esperarse debido a la dinámica del crecimiento cristalino.

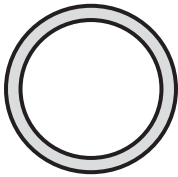






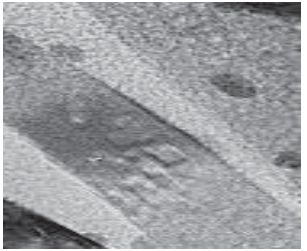
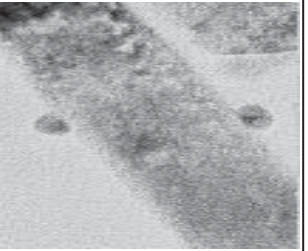
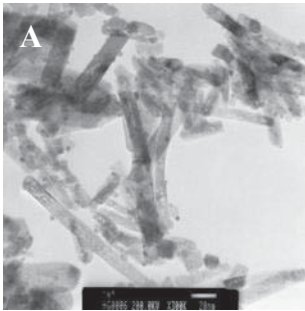

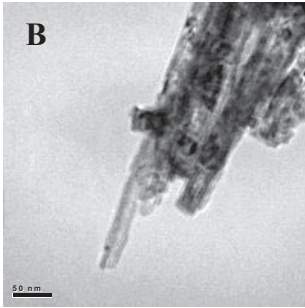
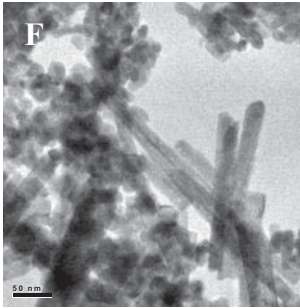
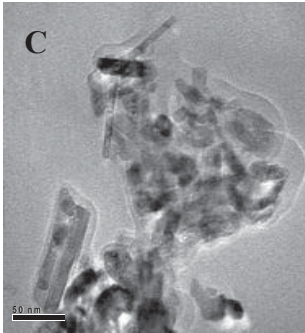
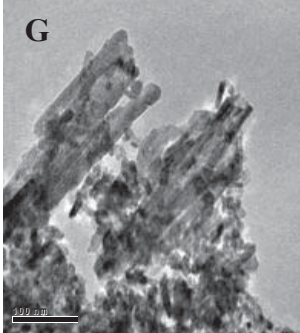
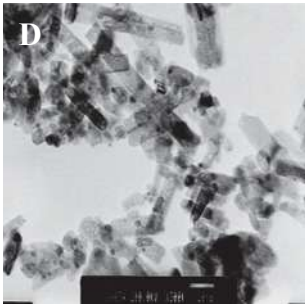
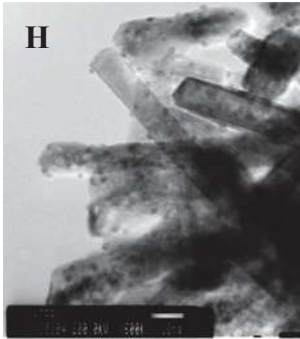
	Nanotubos		Nanobarras
Forma de diámetro			
Apariencia Superficial			
Imagen TEM de CeO2 después de tratamiento hidrotérmico			

Figura 4.41. Caracterización de nanoestructuras encontradas en soportes de CeO₂.

Tabla 4.11. Características promedio de las nanoestructuras de CeO₂, después del tratamiento hidrotérmico.

IMAGEN TEM	LONGITUD, nm	ESPESOR nm	IMAGEN TEM	LONGITUD, nm	ESPESOR nm
	100	19		300	20
	150	15		200	15
	200	30		250	30
	30	10		200	20

Después de analizar todas las muestras de compuestos de óxidos de cerio, no se encontró influencia directa de alguna de las variables en juego dentro del diseño de experimentos por lo que es importante la interacción de las tres para establecer el tipo de formaciones. Se considera necesaria la realización de réplicas de los experimentos y el diseño de otra serie de experimentos con otras posibles combinaciones.

4.2.4 Espectroscopía UV-Vis en TPO y TPR

A través de los espectros de absorbancia, obtenidos por espectroscopía de UV-Vis, fue posible apreciar el comportamiento de las especies de oro durante los tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidos los catalizadores. En las siguientes figuras se encuentran los espectros que corresponden al oro. A éstos se les substraen los datos correspondientes al espectro del soporte.

En esta prueba se monitorea la evolución de las señales características del oro, los cuales se presentan con el incremento en la temperatura. Se tiene la presencia de tres señales o picos; en el primero se presentan las especies de la forma Au^{+3} , con una interacción Au-O, conocida como banda de transferencia; en el segundo inicia la interacción Au-Au, pero aun sigue presente la banda de transferencia y, en el tercero se aprecia la aparición de especies de la forma Au^0 , por el plasmón, donde la interacción de Au-Au es más fuerte. La siguiente imagen muestra los cambios que ocurrieron al espectro del oro al ir variando las temperaturas en la oxidación; la anotación corresponde al valor de la longitud de onda donde se presenta la aparición de los picos representativos del elemento.

En la figura 4.42, se corrobora la aparición de nuevas especies de oro tras someter el catalizador a TPO. Aquí se presentan los 3 picos principales, como se puede apreciar el plasmón empieza a surgir después de los 200° C. El comportamiento es similar en todos los casos de los catalizadores soportados en CeO_2 a diferentes tratamientos. Lo importante de los gráficos de absorbancia, para todos los casos, es notar la posición central del primer y tercer pico, es decir, la longitud de onda donde la interacción Au-O es más fuerte y donde aparecen las especies de Au^0 . En la tabla 4.12 se presentan los datos con las longitudes de onda donde las interacciones se van presentando tras TPO y TPR en los catalizadores. En el siguiente espectro de UV-Vis (figura

4.43), se encuentra el mismo catalizador cuando este es sometido a TPR. De igual manera se señala la posición de las reflexiones características de las especies de oro.

Las figuras se pueden relacionar directamente con los datos mostrados en la sección 4.3.1, donde se describen los tratamientos y los cambios que el catalizador está presentando durante estos.

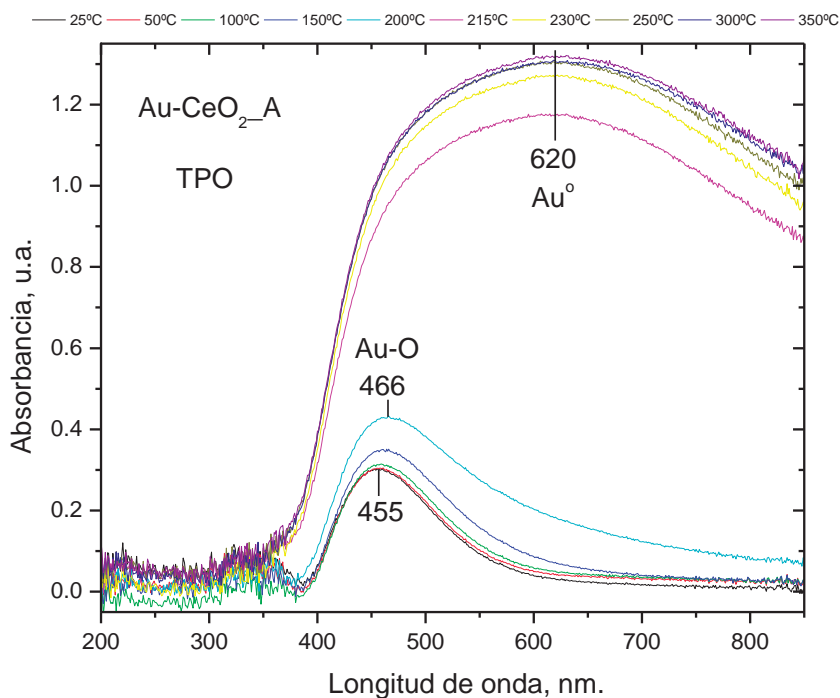


Figura 4.42. Absorbancia del Au en el catalizador soportado en CeO_2 _A, durante TPO.

En el caso del tratamiento en hidrógeno, el plasmón se presenta a menores longitudes de onda en comparación con el tratamiento en oxígeno. Lo anterior indica que en el caso de las especies estabilizadas por el hidrógeno, estas requerirán mayor energía para poder hacer la transferencia de electrones hacia la banda de conducción, por lo que es necesario inyectar energía suficiente para activar dichos electrones; caso contrario a cuando se utiliza oxígeno en el tratamiento.

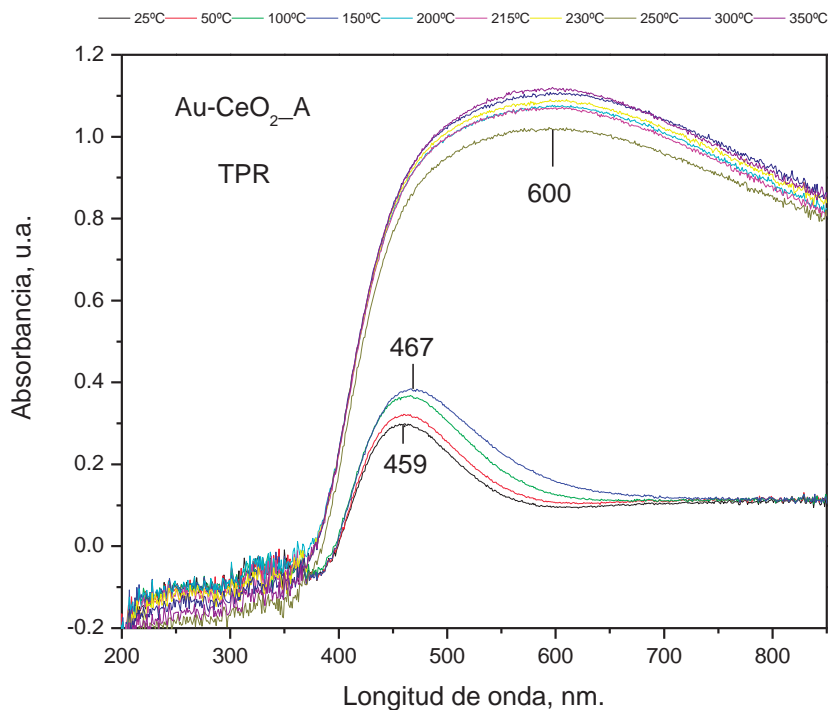


Figura 4.43. Absorbancia del Au en el catalizador soportado en CeO₂_A, durante TPR.

Tabla 4.12. Cambios de estado químico de las partículas de oro debido a los diferentes tratamientos.

CATALIZADOR	POSICIÓN DE BANDA DE TRANSFERENCIA, nm.			POSICIÓN PLASMÓN, nm.	
	T _{25° C}	TPO* _{200° C}	TPR* _{150° C}	TPO	TPR
	Au-CeO ₂	434	459	448	612
Au-CeO ₂ _A	456	465	467	620	600
Au-CeO ₂ _D	466	479	483	637	620
Au-CeO ₂ _E	462	468	469	635	607
Au-CeO ₂ _H	461	473	472	640	620
Au-Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	455	464	461	665	610
Au-Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	459	471	469	635	624

Nota: *, última temperatura antes de la presencia del plasmón.

Se propone que la presencia de la banda de transferencia de carga indica que el catalizador puede ser activo a las temperaturas en que ésta se está presentando, preferentemente, debido a la interacción que se tendrá entre las especies de oro y el oxígeno que será efectivo para las reacciones de oxidación. En el caso de TPR la temperatura de posición de la banda de transferencia es menor que en el caso de TPO, por lo que resulta casi obvio que los catalizadores serán más activos después del tratamiento en oxígeno.

4.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

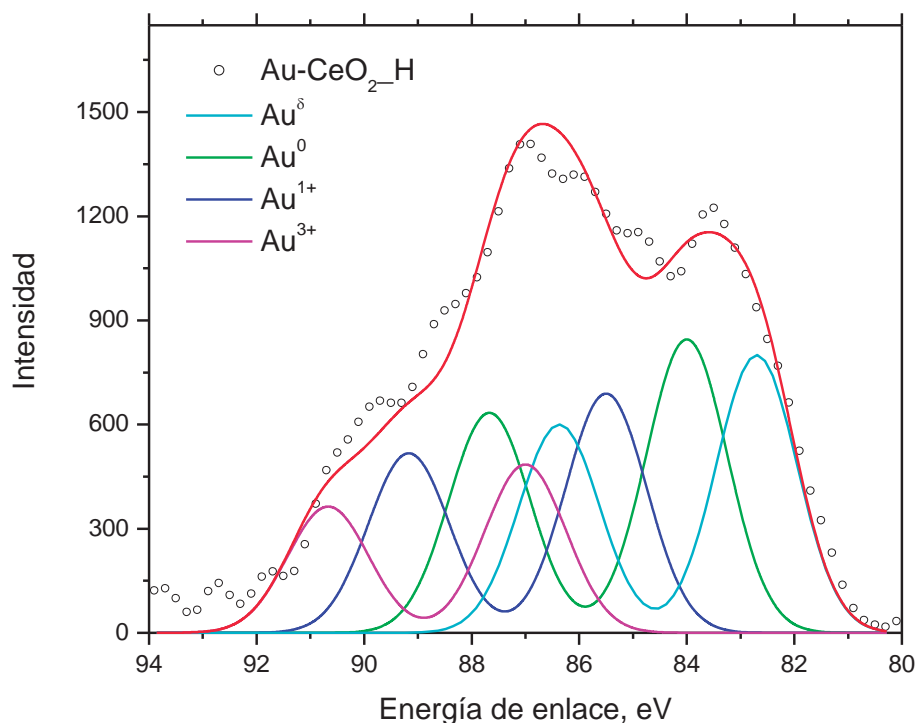
Esta técnica que estudia sólidos, superficies e interfaces, permitió caracterizar el ambiente químico de la fase activa en los catalizadores preparados. Por medio de los espectros de XPS, fue posible la identificación de las diferentes especies de oro (catiónico Au^{1+} , Au^{3+} ; metálico Au^0 y clústers $\text{Au}^{\delta-}$ con carga parcialmente negativa) así como el contenido relativo de cada una de dichas especies en los catalizadores. En el apartado 3.3.3 correspondiente a la descripción de la caracterización, se menciona como se hizo la calibración del equipo. En la tabla 4.13 se resumen los resultados obtenidos después de la deconvolución de los espectros. El valor que se presenta para cada especie resulta de la integración del área bajo la curva de los espectros (figura 4.44).

En el caso de los catalizadores soportados en ceria, los soportes que fueron expuestos a una menor temperatura de tratamiento (A y E), presentaron un menor contenido de especies catiónicas, incrementándose las de carácter metálico. En los soportes etiquetados como D y H, se encontró una mayor proporción de las especies catiónicas. Los cambios en pH en el tratamiento hidrotérmico, se vieron reflejados en el contenido de clústers de oro, notándose proporcional a la molaridad de la base. El tiempo de tratamiento no presentó influencia aparente sobre el tipo de especies de oro a depositarse.

En los catalizadores soportados en óxidos mixtos, el contenido de especies no difiere entre estos, se propone que es debido a que las condiciones de síntesis hidrotérmica son las mismas para todos. Además como se demostró en la sección 4.2.7, estos tendrán influencia en las pruebas de actividad del catalizador por lo que las especies fijadas no serán las únicas participantes.

Tabla 4.13. Contenido relativo de especies de oro en catalizadores.

CATALIZADOR	ESPECIES DE ORO, %			
	Au ^{&-}	Au ⁰	Au ¹⁺	Au ³⁺
Au-CeO ₂	25.15	60.49	10.07	4.28
A	32.3	62.52	5.10	0.00
D	8.45	44.58	27.77	19.21
E	10.84	53.52	25.32	10.31
H	28.28	29.97	24.50	17.25
Au-Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	40.08	25.18	20.00	14.75
Au-Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	10.58	68.27	13.21	7.94
Au-Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	24.81	61.88	6.33	6.98
Au-Ce _{0.98} Ru _{0.02} O ₂	22.52	67.83	9.65	0.00

Figura 4.44. Espectro XPS de la muestra Au-CeO₂_H, después de TPR, deconvolucionado.

Nota: la posición central de los picos en cada una de las especies respecto al pico 4f_{7/2}, corresponde: Au^{δ-} 83.25 ó 82.5, Au⁰ 84, Au¹⁺ 85.5 y Au³⁺ 87, en unidades de eV. [18, 52-54, 58-60]

El proceso de deconvolución se refiere a las operaciones matemáticas empleadas en la restauración de señales, cuya finalidad es la de recuperar datos cuando las señales de respuesta de varios elementos o compuestos se encuentran muy cercanos y se llegan a traslapar. En la figura 4.44 se mostró un espectro XPS de uno de los sistemas catalizadores en estudio; en ella se aprecian las reflexiones de las especies de oro que lograron fijarse al catalizador después del tratamiento en hidrógeno. La línea roja representa la suma de todas las curvas que están incluidas dentro del espectro. En la figura 4.45, se muestran los resultados de los experimentos de Radnik, donde se resalta la influencia del tamaño de partículas en la posición de los picos de oro en espectros de XPS.

Resulta obvio que todos los sistemas presenten contenido de especies metálicas, debido a la temperatura del tratamiento y la atmósfera implicada. La tendencia predominante, es que a mayor contenido de especies metálicas, las especies catiónicas Au^{+3} , se ven disminuidas, consecuencia de la pérdida de la banda de transferencia de carga que se muestra en los análisis de espectroscopía de UV-Vis. Esto ha sido expuesto de manera previa por algunos autores [58-60].

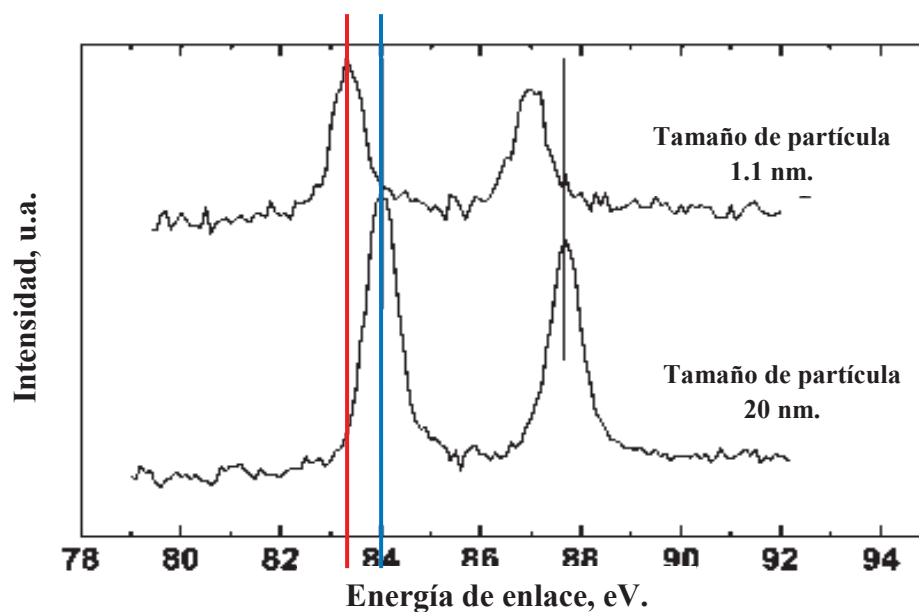


Figura 4.45. Espectro XPS, donde se señala la posición de los picos principales de oro y el cambio que sufre con el tamaño de partícula [60].

4.3.6 Pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO

Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores fueron probados en la reacción de oxidación de CO. Las pruebas de actividad se presentan de acuerdo al carácter del tratamiento térmico y al tipo de soporte, si es que este es puro o mixto. En la tabla 4.14 se agrupan los resultados obtenidos, mostrándose como temperatura de 50% de conversión de CO y la velocidad de reacción a temperatura ambiente; promedio obtenido después de realizar 5 mediciones a estas condiciones.

Tabla 4.14. Resultados de las pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

CATALIZADOR	TPO		TPR	
	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$r \times 10^{-6}, \text{mol CO/s/g}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$r \times 10^{-6}, \text{mol CO/s/g}$
Au-CeO ₂	91	1.61	144	0.75
Au-CeO ₂ _A	39	6.22	103	1.98
Au-CeO ₂ _D	46	4.95	95	2.04
Au-CeO ₂ _E	37	7.65	105	1.14
Au-CeO ₂ _H	43	6.69	70	3.26
Au-Ce _{0.95} La _{0.05} O ₂	87	1.13	136	0.57
Au-Ce _{0.98} La _{0.02} O ₂	73	1.62	135	0.74
Au-Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	61	2.84	47	7.33
Au-Ce _{0.98} Ru _{0.02} O ₂	71	1.70	69	5.02

Nota: T es la temperatura a la que se llega al 50% de conversión de CO, r es la velocidad promedio a temperatura de 25° C, después de 5 mediciones.

En las figuras 4.46 y 4.47, aparecen los gráficos de actividad catalítica en la oxidación de CO de los materiales de la forma Au/CeO₂, donde el soporte se presenta nanoestructurado, haciendo comparación con el soporte en forma convencional.

Los catalizadores muestran alta actividad para todos los sistemas donde el soporte se encuentra nanoestructurado, demostrando con esto que cuando el soporte se encuentra en ésta

forma es posible superar hasta el doble la actividad respecto a cuando éste se encuentra en forma no nanoestructurada. La actividad de los catalizadores recae directamente sobre la fase activa dado que los soportes reportaron actividad hasta después de los 250° C (figura 4.21), y en todos los casos, la actividad alcanza un máximo antes de este valor; el papel del soporte está dirigido a la influencia que este puede provocar en el tipo de especies de la fase activa que logran estabilizarse en ellos, según datos de XPS. Comparando ambos gráficos, mostrados en las figuras 4.46 y 4.47, es posible ver la influencia que tiene el tratamiento previo en la actividad; claramente los sistemas resultan mejores después de TPO, lo anterior se atribuye a un alto contenido de especies catiónicas (1+, 3+), por la interacción directa que se logra entre el oxígeno y el oro, estos datos son sustentados por los espectros de UV-Vis. Cuando el catalizador se somete a TPR, las vacancias de oxígeno que se logran formar en los soportes por el proceso de reducción, posiblemente están siendo ocupadas por átomos de oro coloidal, formando especies metálicas, menos activas que las especies catiónicas dada la falta de oxígeno disponible para la reacción, que ocupan los sitios activos y disminuyen el área de contacto con las mismas especies de oro, por lo que la actividad que presentan no logra superar a cuando son sometidos a TPO.

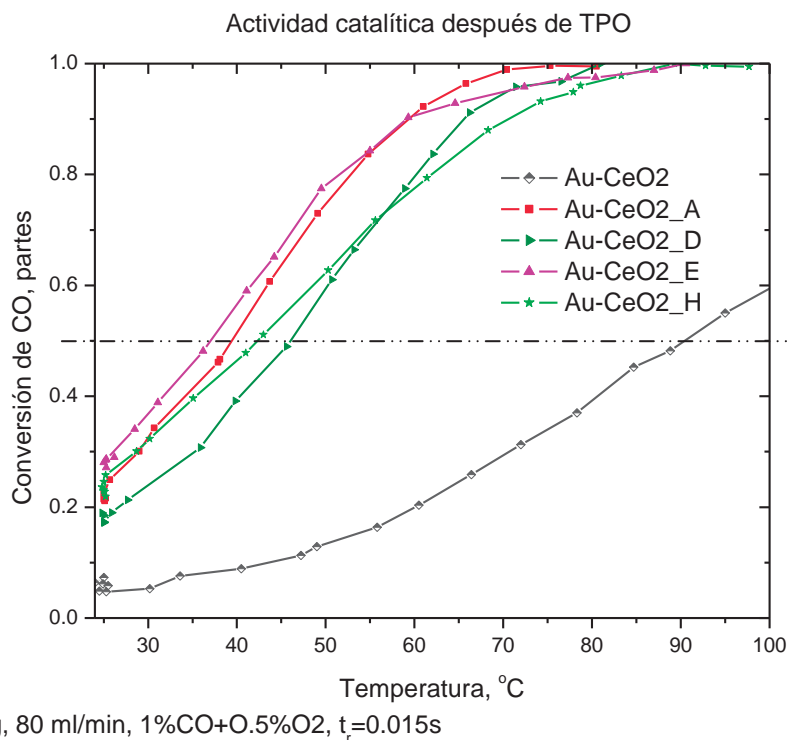


Figura 4.46. Actividad catalítica en sistemas de la forma Au/CeO₂ después de TPO, donde CeO₂ se encuentra nanoestructurado.

Es importante mencionar que cuando la reacción de oxidación inicia, los catalizadores con tratamiento en atmósfera de reducción, resultaron tener una mayor velocidad de reacción que cuando estos son oxidados, sin embargo, al analizar varias lecturas a las mismas condiciones, se aprecia un comportamiento muy inestable en TPR. Lo anterior se atribuye a que las primeras especies en reaccionar eran aquellas de contaban con oxígeno disponible, ya sea proveniente del soporte o del mismo flujo de entrada, este fenómeno ocurre y después existe mayoría de especies metálicas, según datos de XPS, especies menos activas que las anteriores; por lo que la primera lectura de velocidad de reacción no puede considerarse como verdadera y con el transcurso del tiempo las especies catiónicas van disminuyendo igual que la velocidad de reacción, aun a las mismas condiciones de temperatura. Lo anterior queda evidenciado en los gráficos mostrados en la figura 4.48; éste panorama se repite cuando se utilizan soportes de óxidos mixtos.

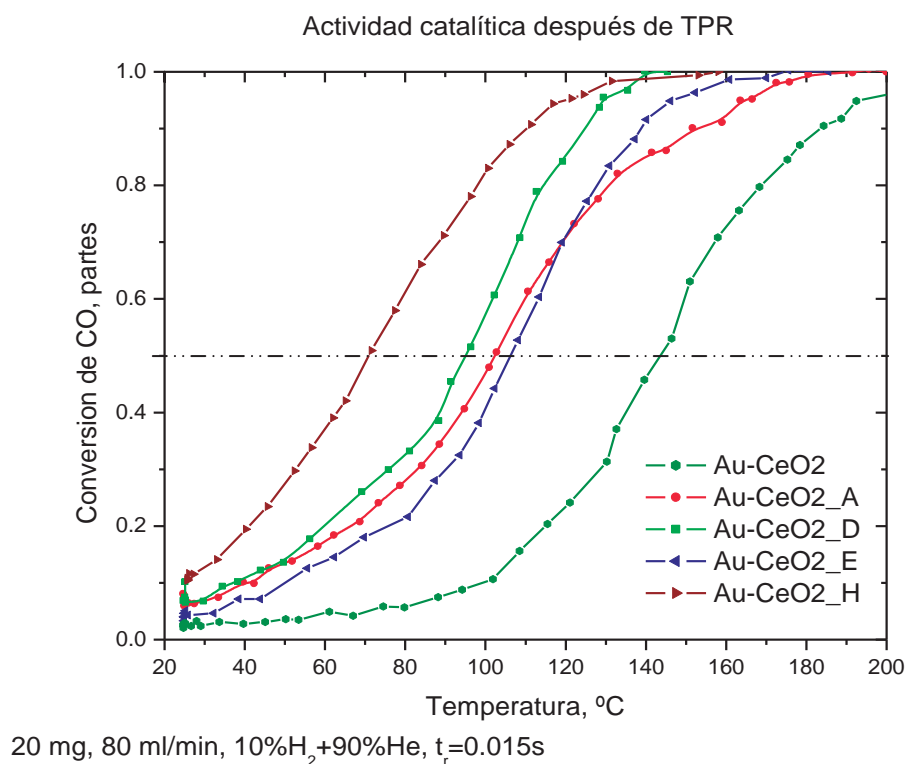


Figura 4.47. Actividad catalítica en sistemas de la forma Au/ CeO_2 después de TPR, donde CeO_2 se encuentra nanoestructurado.

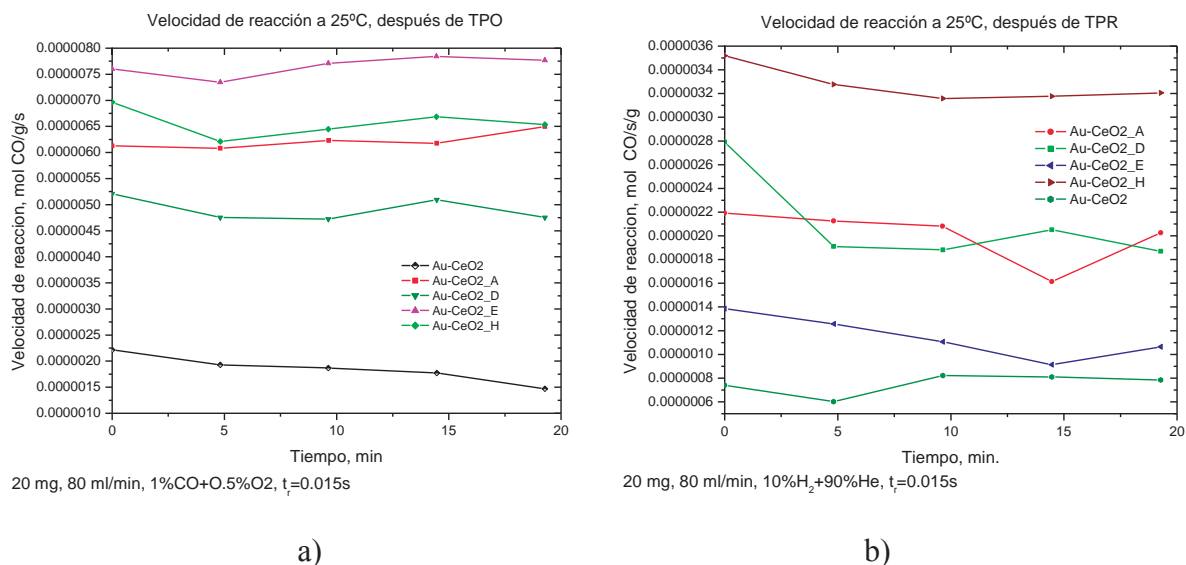


Figura 4.48. Influencia de los tratamientos térmicos (a) TPO, b) TPR) en la velocidad de reacción en catalizadores de la forma Au/CeO₂, con soporte nanoestructurado.

En las figuras 4.49 y 4.50, se presentan los gráficos de actividad para los catalizadores cuyos soportes están constituidos por óxidos mixtos. Primeramente, se obtiene una mejoría respecto a la actividad (figura 4.34) por la presencia de oro. Es importante separar entre los compuestos impurificados con lantano y rutenio; lo anterior debido a que el comportamiento de estos soportes en la reacción es diferente. En lo que respecta al compuesto original, este presenta actividad desde la temperatura ambiente hasta los 220° C.

Los catalizadores soportados en Ce-La, presentan casi la misma actividad que cuando se tiene presencia de cerio, aunque la actividad supera por mucho a la de los compuestos sin oro; la mejora se adjudica a la presencia una gran cantidad de especies catiónicas (Au⁺¹, Au⁺³), según datos de XPS, que tienen preferencia de depósito por el alto contenido de oxígeno en la superficie, el cual interacciona directamente entre el oro y el soporte. El tratamiento en oxígeno, al igual que en el caso anterior, mejora la actividad del soporte respecto al tratamiento en hidrógeno, lo que puede atribuirse a las mismas razones. El compuesto que contiene menor contenido de lantano, presenta mejor actividad en TPO que el de mayor concentración. De igual manera se atribuye este comportamiento a la presencia de mayor contenido de especies catiónicas y nanoespecies de oro altamente activas y dispersas en la superficie, que por consecuencia se reflejarán en un incremento en la actividad; sin embargo, cuando el soporte se reduce, muchos de

éstos clúster migrarán a los huecos y se convertirán en inactivos, por lo que la actividad se verá afectada.

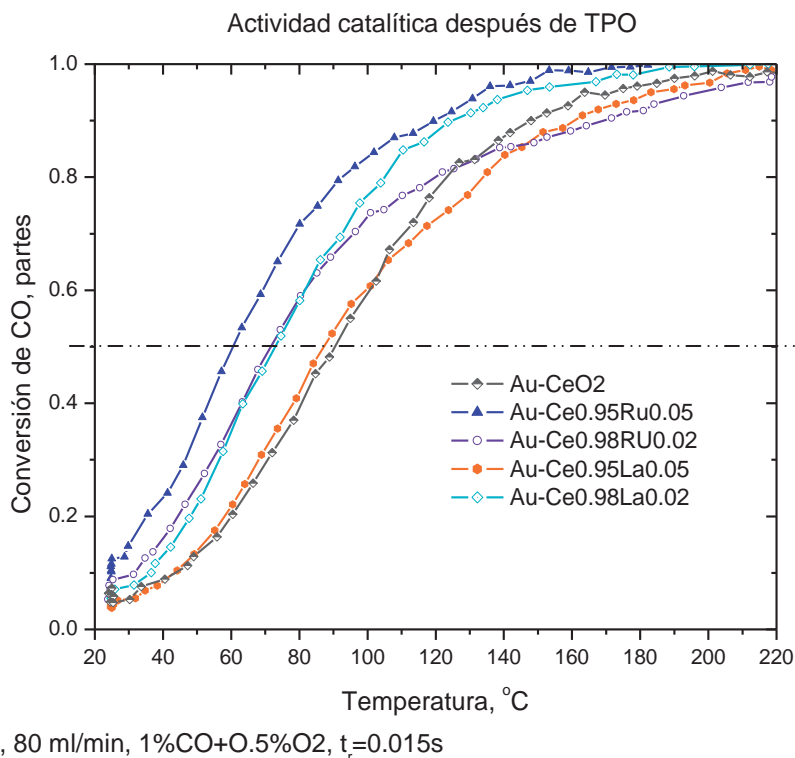


Figura 4.49. Actividad catalítica en catalizadores de Au soportados en óxidos mixtos (Ce-La y Ce-Ru) después de TPO.

Los compuestos que contienen rutenio, poseen mayor actividad que cualquiera de los otros (figura 4.34), cuando es depositada la fase activa el rendimiento se acrecienta; sin embargo, en este caso se puede atribuir la gran influencia del soporte en la actividad. En ambos tratamientos el comportamiento de los catalizadores con rutenio, supera a los demás. La influencia de los tratamientos se observa hasta después del 50% de conversión, ya que en TPR es posible lograr el 100% de conversión antes de los 100° C, mientras que en TPO se logra casi a 200° C, en ambos casos. Definitivamente el contenido de elementos impurificantes marca una pauta en la actividad catalítica, dado que el de mayor concentración domina la prueba; lo anterior puede deberse a que la cantidad de sitios activos crece de igual forma con la concentración, así como el número de defectos estructurales que servirán para establecer nuevos mecanismos de

reacción logrando con esto una mayor actividad en el desarrollo de la reacción. Definitivamente se presenta una combinación entre las propiedades redox y la OSC de los soportes, que actúan directamente sobre la fijación de las diferentes especies de oro, predominando los clústers, que en este caso son mucho más activos debido a la presencia del otro elemento que evita la inmersión de éstos en la estructura del soporte y por consiguiente su desactivación.

En general, los catalizadores soportados en óxidos mixtos con rutenio, resultan ser mejores que los soportados en lantano, sin embargo, estos no logran superar grandemente a los soportes de ceria, cuando estos se encuentra en forma de nanotubos o nanobarras, resaltando la influencia que puede tener la nanoestructura definida en dicho proceso de oxidación.

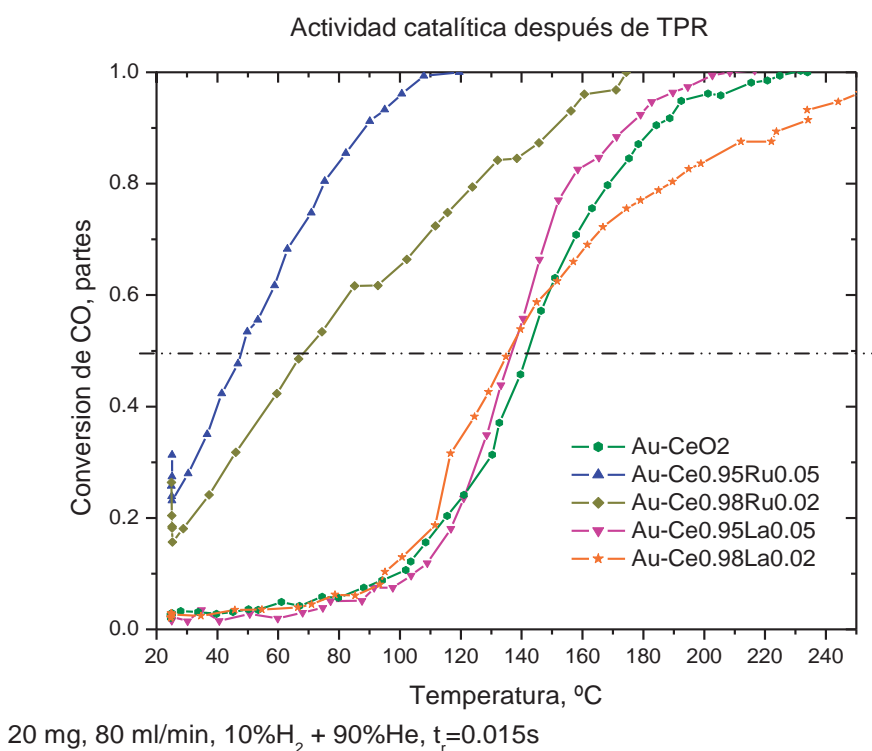


Figura 4.50. Actividad catalítica en catalizadores de Au soportados en óxidos mixtos (Ce-La y Ce-Ru) después de TPR.

4.4 Discusión General

La aplicación del diseño factorial de experimentos hizo posible obtener una gama de materiales con características estructurales, electrónicas independientes como función de las variables de estudio pH, temperatura y tiempo de síntesis. A partir de ese resultado se observó que las propiedades estructurales son consideradas factores claves para lograr el depósito y dispersión de las especies de la fase activa. Más aún, se observan diferencias significativas a este respecto, para cada compuesto preparado. Esas características difieren de las mostradas por el CeO₂ nativo. Con lo que en varios de los casos la síntesis hidrotérmica ha permitido la manipulación de la cristalinidad y el aumento en el área superficial. Al mismo tiempo, estos cambios propician en la mayoría de los casos, un incremento en la cantidad de portadores de electrones en el gap, que se manifiestan en los resultados obtenidos a través de la técnica de reflectancia difusa. Igualmente, las múltiples formas nanoestructuradas presentan defectos superficiales, lo que puede considerarse evidencia que se encontraban en algunos casos, aún en proceso de transformación.

Por medio de pulsos de hidrógeno, se obtuvieron valores de OSC igual para los soportes de CeO₂, sin embargo, se encuentra evidencia de que se tienen diferentes anclajes del oxígeno en cada soporte. Los cambios en el flujo difusivo del oxígeno de bulto, son debidos al contenido de los portadores, que se puede corroborar con los valores obtenidos de energía de Gap de los soportes (comparacion entre energía de Gap y flujo difusivo).

Después de analizar e integrar los resultados de la caracterización de los soportes nanoestructurados de ceria, se concluye que las mejores condiciones de preparación de nanoestructuras son 150° C, 36 h y 5M de NaOH, con las cuales se lograron un mayor número de defectos superficiales, y por ello fueron seleccionadas para aplicarse en el tratamiento a las muestras de óxidos mixtos. Los defectos superficiales son importantes porque se estima que es ahí donde la posibilidad de encontrar sitios activos es mayor, además de que presentan propiedades en superficie, por ejemplo una energía superficial importante; debido a que se está disminuyendo el número de coordinación (por disminución del tamaño de cristal).

La síntesis de los óxidos mixtos por el método sol-gel, permitió la formación de las soluciones sólidas propuestas, lo que confirma la efectividad del método en la síntesis de materiales mixtos. No se encontró evidencia mediante SEM o difracción de rayos x, de óxidos de La o Ru adicionales a los contenidos en las soluciones sólidas. Adicionalmente los análisis por EDS demostraron que la estequiometría propuesta y la lograda mediante la síntesis son muy cercanas, con un margen de error inferior al 5%.

En general, los óxidos mixtos se mantienen prácticamente constantes en sus propiedades estructurales y electrónicas, después de ser sometidos al tratamiento hidrotérmico bajo las condiciones seleccionadas, por lo que se concluye que éstas no fueron suficientes para lograr descomponer los óxidos mixtos en sus capas atómicas y consecuentemente lograr la formación de las nanoestructuras. Los soportes de ceria nanoestructurados presentan mejores propiedades que los de óxidos mixtos, sometidos a las mismas condiciones de tratamiento hidrotérmico, debido a que la influencia del segundo metal en la síntesis sol-gel, impide otras posibles manipulaciones sobre éstos compuestos mixtos, al menos a estas condiciones de hidrotreamiento.

Con la técnica DP-Urea, fue posible la preparación de catalizadores de oro soportados en óxidos de cerio nanoestructurados, con diferente morfología, y óxidos mixtos (Ce-La y Ce-Ru), presentándose homogeneidad en el tamaño de las partículas de la fase activa pero con variantes en forma, según las imágenes de TEM. Se confirman cambios en estado electrónico de las partículas de oro en los catalizadores cuando estos son sometidos a cambios graduales de temperatura a diferentes atmósferas (TPO-TPR). Los catalizadores resultaron ser más activos después de TPO, excepto en los catalizadores soportados en Ce-Ru, debida la alta reactividad que presenta el elemento impurificante en presencia de la atmósfera reductora. Aunque la velocidad de reacción es mayor después de TPR, los catalizadores resultan inestables después de este tratamiento.

La actividad catalítica depende de la mezcla de especies de oro que se encontraron; todos presentan alto contenido de especies metálicas (Au^0) y clústers ($\text{Au}^{-\delta}$), por lo que se estima que la actividad es determinada por el contenido de especies catiónicas (Au^{1+} y Au^{3+}), debido que los soportes de ceria presentan las mismas propiedades de OSC y actividad individualmente, antes del depósito; sin embargo, al tener soportes de óxidos mixtos, cuando el rutenio es el metal impurificante si presenta influencia sobre la actividad, caso contrario al lantano.

Al integrar los resultados de actividad catalítica con los de tamaño de partículas, se nota una correlación entre estos al ver que las partículas más grandes resultan ser más estables aunque menos activas a bajas temperaturas, mientras que las de menor tamaño son menos estables pero más activas a las mismas condiciones.

El mejor sistema de catalizadores fue Au/CeO₂ sometido a las condiciones H, el cual presentó el mejor desempeño en la reacción de oxidación de CO. Este catalizador tuvo un 30% de conversión a temperatura ambiente y alcanzó el 50% de conversión de CO antes de los 50° C en ambos casos de tratamiento a los que se sometió. De igual manera presenta una velocidad de reacción superior a temperatura ambiente.

El sistema que utiliza como soporte al óxido mixto impurificado con rutenio, presenta grandes posibilidades, por lo que puede considerarse cuando este se encuentre en forma de nanoestructuras definidas (nanotubos-nanobarras). Este sistema logró un excelente desempeño en atmósfera reductora en la reacción de oxidación de CO; alcanzando el 50% de conversión antes de los 50° C, con una velocidad de reacción alta a temperatura ambiente con un 33% de conversión.

El empleo de soportes nanoestructurados, dadas las propiedades que estas presentan, se convierten en una opción viable para incrementar la actividad de catalizadores.

CONCLUSIONES

Se logró cumplir con los objetivos planteados en este proyecto de tesis. Fueron obtenidos sistemas catalizadores de oro soportados en nanoestructuras; las cuales fueron sintetizadas, caracterizadas y probadas en la reacción de oxidación de CO. De ello se desprende lo siguiente:

- El diseño de experimentos permitió optimizar la síntesis hidrotérmica a través de la manipulación de las variables de estudio. Con base en los resultados de reflectancia difusa y de las observaciones en el microscopio de barrido se eligieron los mejores sistemas como soportes para los catalizadores. Así mismo, las condiciones elegidas como óptimas, se aplicaron en el tratamiento hidrotérmico a los sistemas mixtos.
- Como función de las combinaciones experimentales planteadas en el diseño factorial se obtuvieron diferentes nanoestructuras para cada sistema: nanotubos, nanobarras o polvos de estructura nanométrica y cuyas características físicas y estructurales están en función de las condiciones de síntesis por tratamiento hidrotérmico.
- Los soportes de óxidos mixtos no presentan cambios significativos después del tratamiento hidrotérmico, debido a que las condiciones experimentales no fueron suficientes para alcanzar niveles de energía dentro de la autoclave que propiciaran la formación de las nanoestructuras. Sin embargo, se observan cambios en las propiedades estructurales y electrónicas con respecto al CeO₂ inicial.
- Los soportes de ceria nanoestructurada presentan mejores propiedades que los de óxidos mixtos de igual manera sometidos al tratamiento hidrotérmico, debido a que la influencia del segundo metal en la síntesis sol-gel, es dominante e impide otras posibles manipulaciones sobre estos compuestos mixtos, por lo menos a estas condiciones de hidrotratamiento.
- Los catalizadores logran la fijación de las diferentes especies de oro (cationes Au⁺, Au³⁺; partículas con carga parcialmente negativa finamente dispersas – clúster de oro; nanopartículas metálicas Au⁰), donde la proporción relativa de estas, depende de la naturaleza del soporte.

- La actividad catalítica depende de las proporciones de especies de oro que se encontraron, debido que los soportes de ceria presentan las mismas propiedades de OSC y actividad individualmente, antes del depósito; sin embargo cuando se tienen soportes de óxidos mixtos, y el rutenio es el metal impurificante si presenta influencia sobre la actividad, contrario al lantano.
- Las especies de oro catiónicas tienen un papel clave en la oxidación de CO. Debido a que los que poseen mayor contenido de estas especies, presenta mejor actividad comparado con las otras muestras.
- La utilización de ceria nanoestructurada como soporte, resulta en incremento de la actividad en la oxidación de CO (en orden de dos a uno) en comparación con los catalizadores soportados en ceria convencional.
- Los mejores sistemas estudiados fueron: Au/CeO₂_H y Au/Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂; presentando la mejor actividad catalítica.
- A través de la microscopía de transmisión se corroboró la presencia de las especies integradas en los catalizadores, mediante la identificación de sus planos cristalográficos y sus distancias interplanares.
- Fue posible asegurar la formación de la solución sólida al no identificar crecimientos de cristales de los metales impurificantes fuera de la estructura del cerio.
- Se logró identificar las diferentes formas que presentaron las partículas de oro: hexagonales, pentagonales y hemisféricas.
- Los valores de 150° C, 36 h y 5 M, para las variables de temperatura, tiempo de residencia y molaridad de la base, respectivamente; fueron los que propiciaron las mejores propiedades estructurales y electrónicas del compuesto etiquetado como D. Logrando un área superficial mayor de 70 m²/g, una morfología defectuosa en la superficie, energía de gap inferior y tamaños de cristal menores del 50% comparando con el compuesto original.

Los sistemas catalizadores de oro soportados en nanoestructuras de ceria y óxidos mixtos, pueden ser empleados en el abatimiento de contaminantes atmosféricos, tales como el CO; mostrando buena actividad a temperatura ambiente.

□□□□□ □□□□□□□□□□

- Diseñar otro conjunto de experimentos que permita estudiar otras condiciones de síntesis de tratamiento hidrotérmico, más extremas de temperatura y tiempo, hasta lograr nanoestructuras con forma definida para los soportes mixtos.
- Hacer análisis de □□A a los soportes de óxidos mixtos y determinar cambios en propiedades físicas tales como el punto de fusión y lo que permitiría contar con una mayor evidencia sobre la modificación del compuesto original por incrustación de un material impurificante.
- Realizar estudios de estabilidad de los sistemas considerando tiempos prolongados de aplicación.
- □valuar la influencia que logran los soportes aquí estudiados, empleando otro metal como fase activa, como el caso de platino.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. del Río, *Nanomundo, la importancia de lo pequeño*, Centro de Investigación de energía S.A.M.
2. L. Cao (2001), *Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, Ed. Imperial College Press, 391 pp. 2001.
3. <http://www.oni.escuelas.edu.ar/2001/santa-fe-sur/motor/converti.htm>
4. Ch. C. Moore, F. Owens (2003), *Introduction to nanotechnology*, Ed. John Wiley & Sons, 257 pp. 2003.
5. M. Uzman, S. Carrettin, A. Corma, (2005), *Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO₂*, ACS, 127, 3263-3267.
6. F. Deganello, A. Martorana, (2002), *Phase analysis and oxygen storage capacity of ceria-lantana-based TWC promoters prepared by Sol-Gel routes*, Solid State Chem., 163, 527-533.
7. S. Iijima, (1991), *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 56-58.
8. C.C. Sai, H. Peng, (2006), *Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments*, Chem. Mater., 18, 367-373.
9. M. Haruta, S. Subota, (2000), *Oil and Gas J.*, 9, 126.
10. H. Hu, L. Qin, L. Shan, L. Shen, L. Peng, (2001), *Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents*, J. of Catalysis 225, 267-277.
11. S. Iwata, S. Iwata, L. Oguchi, L. Murauchi, H. Ohnita, L. Mizushima, (2006), *Oxidation behavior of reduced (CeO₂)_{1-x} - (ZrO₂)_x (x = 0, 0.2, 0.5) catalysts*, J. of Alloys and Compounds 40, 12, 107-110.

-
- 12 A. Suda, T. Yamamura, A. Morioka, T. Nagai, H. Sobuoka, T. Ito, H. Shinjo, (2003), *Atmospheric pressure solvothermal synthesis of ceria-zirconia solid solutions and their large oxygen storage capacity*, *Mater Sci*, 3, 225-2262
- 13 M. Haruta, (1997), *Size - and support - dependency in the catalysis of gold*, *Catalysis Today*, 36, 153 -166.
- 14 R. Zanella, S. Giorgio, C. Henry, C. Louis, (2002) *Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂*, *J. Phys. Chem.*, 106, 763-766.
- 15 M. Centeno, C. Portales, I. Carriozza, J. Odriozola, (2005), *Gold supported CeO₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation: influence of the ceria phase*, *Catalysis Letters* 102 29-297.
- 16 J. Vargas J., (2007), *Estructura y reactividad de compuestos de la forma Ce_{1-x}M_xO₂ (donde M = Ru, In, Ir) aplicables en la eliminación de contaminantes atmosféricos*, tesis de maestría de MSU, Morelia, Michoacán, México.
- 17 F. Huerta H., (2003), *Estudio de catalizadores nanoestructurados Ce_{1-x}M_xO₂ (M=La, Ru, X=0.05, 0.1) aplicables en la eliminación de CO con temperaturas de activación próximas a la temperatura ambiental*, tesis de maestría de MSU, Morelia, Michoacán, México.
- 18 M. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, A. M. Venezia, (2006), *XPS study of supported gold catalysts: the role of Au⁰ and Au^{+δ} species as active sites*, *Surface and interface analysis*, 38 215 -218.
- 19 J. Henry, J. Heinze, *Ingeniería ambiental*, Ed. Prentice Hall, 2^{ed.}, (1996), 5 -15.
- 20 D. Askeland, (1993), *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Ed. International Thomson Editores, 3^{ed.}, pag. 97, 197.
- 21 J. Brinker y J. Scherer, (1990), *Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Ed. Academic Press Limited, Londres.
- 22 J. Aguilar Guerrero, J.C. Gates, (2007), *Chemical communications* (Cambridge, England), 30 3210.

-
- [23] M. Oada, S. Saai, I. Oriai, I. Itari, S. Furuta, H. Matsui, (2004), *Cerium compound nanowires and nanorings template by mixed organic molecules*, *Advanced Materials*, 16, 1222 – 1226.
- [24] Y. Kolen'ko, K. Kovnir, A. Gavrilov, A. Garshev, J. Frantti, O. Lebedev, B. Churagulov, G. Van Tendeloo, M. Yoshimura, (2006), *Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide*, *J. Phys. Chem.*, 110, 4030 – 4038.
- [25] X. Wang, X. Sun, D. Yu, B. Zou, Y. Li, (2003), *Rare earth compound nanotubes*, *Advanced Materials*, 15, 1442-1445.
- [26] C.-C. Tsai, H. Teng, (2005), *Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments*, *Chem. Mater.* 18, 367 – 373.
- [27] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. Peng, (2002), *Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment*, *Advanced Materials*, 14, 1208 – 1211.
- [28] L. Vayssieres, (2003), *Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions*, *Advanced Materials*, 15, 464 – 467.
- [29] H. Zhang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, D. Yang, (2003), *Single crystalline CdS nanorods fabricated by a novel hydrothermal method*, *Chemical Physics Letters*, 377, 654 – 657.
- [30] X. Ma, H. Zhang, Y. Ji, J. Xu, D. Yang, (2003), *Synthesis of ultrafine lanthanum hydroxide nanorods by a simple hydrothermal process*, *Materials Letters*, 58, 1180 – 1182.
- [31] H. Zhu, Y. Wang, N. Wang, Y. Li, J. Yang, (2004), *Hydrothermal synthesis of indium hydroxide nanocubes*, *Materials Letters*, 58, 2631 – 2634.
- [32] D. Morgan, H. Zhu, R. Frost, E. Waclawik, (2008), *Determination of a morphological phase diagram of titania/titanate nanostructures from alkaline hydrothermal treatment of Degussa P25*, *Chem. Mater.*, 20, 3800 – 3802.
- [33] X. Wang, X. Sung, D. Yu, B. Zou, y. Li, (2003), *Rare earth compound nanotubes*, *Advanced Materials*, 15 No. 17, 1442 – 1445.

-
- [34] G. Glasell, H. Hassan, A. Elatahry, V. Abdalsayed, M. El-Shall, (2008), *Nanocatalysis on supported oxides for CO oxidation*, *Top Catal*, 47, 22 – 31.
- [35] J. Smith, (1991), *Ingeniería de la cinética química*, Ed. CECSA, 6^{edición}, México D.F.
- [36] R. Missen, C. Mims, B. Saville, (1999), *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, Ed. John Wiley and Sons Inc., Estados Unidos.
- [37] L. Schmidt, (1998), *The engineering of chemical reaction*, Oxford University Press, Estados Unidos.
- [38] O. Levenspiel, (1987), *Ingeniería de las reacciones químicas*, John Wiley and Sons, Estados Unidos.
- [39] G. Bond, C. Louis, D. Thomson, (2006), *Catalysis by gold*, Ed. Imperial College Press, 52 – 198.
- [40] V. Aguilar-Guerrero, B.C. Gates, (2007)., *Chemical communications* (Cambridge, England), 30 3210
- [41] G. Bond, (2002), *Gold: a relatively new catalyst*, *Catalysis Today*, 72, 5 – 9.
- [42] M.B. Cortie, E. Van der Lingen, (2002), *Catalytic gold nanoparticles*, *Materials Forum*, 26, 1 – 14.
- [43] L. Delanoy, N. Weiher, N. Tsatsaris, A. Beesley, L. Nchar, S. Schroeder, C. Louis, (2007), *Reducibility of supported gold (III) precursors: influence of the metal oxide support and consequences for CO oxidation activity*, *Topics in Catalysis*, 44, 263 – 273.
- [44] M. Estrada, (2009), *Estudio de las especies de oro sobre soportes de óxidos mixtos con diferentes movilidad de oxígeno*, Tesis de maestría de CICESE, Ensenada, B.C. México.
- [45] J. A. Rodrigue, X. Wang, P. Liu, W. Wen, J. C. Hanson, (2007), *Gold nanoparticles on ceria: importance of O vacancies in the activation of gold*, *Topics in Catalysis*, 44, 73 – 81.
- [46] A. Trovarelli (2002), *Catalysis by ceria and related materials*, Catalytic Science Series, Ed. Academic Press Inc, 2, 21 – 31.

- [47] A. Venetia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M. Cassaletto, L. Liotta, G. Deganello, (2005), *Relationship between structure and CO oxidation activity of ceria-supported gold catalysts*, J. Phys. Chem., 109, 2821 – 2827.
- [48] Z. Yuan, V. Radkiew, A. Vantomme, T. Tabakova, T. Ren, B. Su, (2008), *Mesoporous and nanostructured CeO₂ as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction*, Science direct, Catalysis Today, 131, 203 – 210.
- [49] K. Pillai, S. Deevi, (2006), *Highly active gold-ceria catalyst for the room temperature oxidation of carbon monoxide*, Applied catalysis, 299, 266 – 273.
- [50] M. Haruta, (2002), *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*, CatTech Feature, 6 No. 3, 102 – 113.
- [51] A. Karimko, R. Leibel, V. Plak, R. J. Behm, (2007), *The role of cationic Au³⁺ and nonionic Au⁰ species in the low-temperature water-gas shift reaction on Au/CeO₂ catalysts*, Journal of Catalysis 0, 1 – 12.
- [52] J. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. Gates, (2007), *Role of cationic gold in supported CO oxidation catalysts*, Topics in catalysis, 44 No. 1 – 2, 103 – 114.
- [53] A. Simakov, Tutovskaya, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Gurin, M. Avalos, M. H. Farias, (2007), *On the nature of active gold species in zeolites in CO oxidation*, Applied catalysis, 331, 121 – 128.
- [54] A.N. Petriakov, N. Bogdanchikova, A. Simakov, Tutovskaya, F. Jentoft, M. Farias, A. Diaz (2007), *Catalytically active gold clusters and nanoparticles for CO oxidation*, Surface Science, 601, 3792 – 3795.
- [55] D. Montgomery, (2006), *Diseño y análisis de experimentos*, Ed. Limusa Wiley, ed. 29, México, 170 – 250.

-
- [56] R. Zanella, S. Giorgio, C. Shin, C. Henry, C. Louis, (2004), *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*, Journal of Catalysis, 222, 357 – 367.
- [57] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta, (2006), *Analytical TEM observation of Au nanoparticles on cerium oxide*, Catalysis Today, 117, 62 – 68.
- [58] I. Tsubokaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestriakov, M. Avalos, M.H. Farias, (2007), *Structure and electronic states of gold species in mordenites*, Chemical Physics, 338, 23 – 32.
- [59] D. Bulushev, I. Yuranov, E. Suvorova, P. Büttner, L. Kiwi-Minsker, (2004), *Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation* Journal of Catalysis 224, 8 – 17.
- [60] J. Radnik, C. Mohr and P. Claus, (2002), *On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis*, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 172 – 177.

APÉNDICES

Apéndice A. Estimación de tamaño de cristal por ecuación de Scherrer

Consideraciones

Cristales cúbicos N_1 N_2 N_3 N

Cristales libres de tensión y defectos.

$$B(2\theta) = \frac{0.94 \lambda}{L \cos \theta}$$

Donde $B(2\theta)$ es el ancho (rad) a la mitad del pico, L es la longitud del cubo y λ representa a la longitud de onda de la fuente de rayos X (154 nm). Esta ecuación es válida para cristales cúbicos, pero frecuentemente es aplicada en materiales no cúbicos. Con ella se obtuvieron los siguientes resultados que muestran el tamaño de cristal en las principales reflexiones de los difractogramas de los sistemas estudiados en este proyecto de investigación.

Tabla A.1. Resultados de tamaño de cristal en CeO₂ nanoestructurado.

MUESTRA	PLANOS CRISTALINOS					
	111	200	220	311	222	400
CeO ₂	41.85	40.16	34.73	32.13	30.83	30.31
A	12.31	9.86	12.31	11.94	10.85	10.86
B	17.69	17.15	16.36	14.38	12.26	21.15
C	18.24	22.44	19.42	17.51	15.16	11.98
D	14.08	14.79	14.66	13	12.64	11.01
E	16.68	17.07	14.21	14.76	16.66	17.01
F	23.66	21.75	18.49	18.77	14.35	20.45
G	13.79	11.35	13.09	11.52	12.91	12.79
H	11.81	10.25	11.22	10.96	9.51	10.73

Apéndice B. Cambios de unidades de Absorbancia a unidades de Kubelka-Munk

La ecuación de energía

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

Donde h es la constante de Planck, c representa la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda donde se detecta la absorbancia. Se utilizó para poder ajustar los espectros de absorbancia y con esto obtener unidades de eV y no de nm, en lo que respecta al eje de las abscisas. En el eje de las ordenadas, donde se tienen unidades arbitrarias que hacen referencia a la intensidad del espectro de absorbancia, es necesario cambiar a unidades de Kubelka-Munk, que se encuentran relacionadas con el modelo de reflectancia difusa. Siguiendo la ecuación

$$KM = \frac{[E \times f(r)]^2}{\lambda}$$

Donde $f(r)$ representa a las lecturas de absorbancia en modo de reflectancia difusa. A raíz de las dos ecuaciones anteriores es posible obtener un espectro como el que se muestra en la figura B.1 donde por una extrapolación al eje de las X, es posible determinar la E_g .

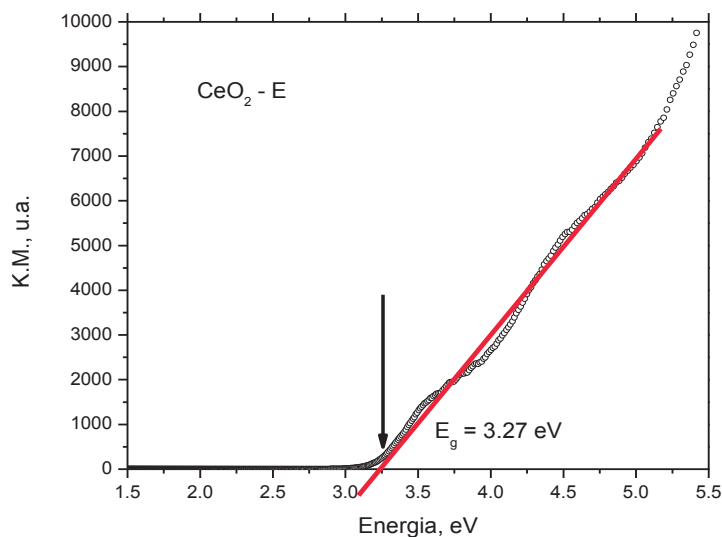


Figura B.1. Estimación de la energía de gap, por unidades de Kubelka-Munk.

Apéndice C. Fichas técnicas de la base de datos PDFWIN 2005

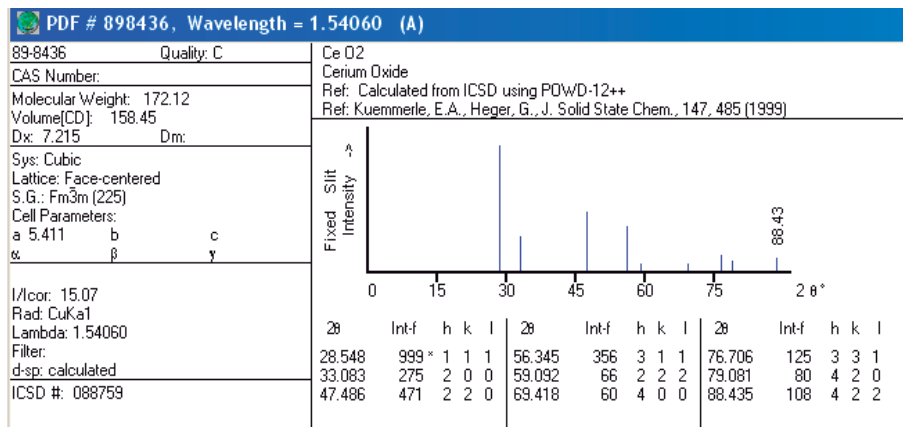


Figura C.1. Ficha técnica del compuesto CeO₂.

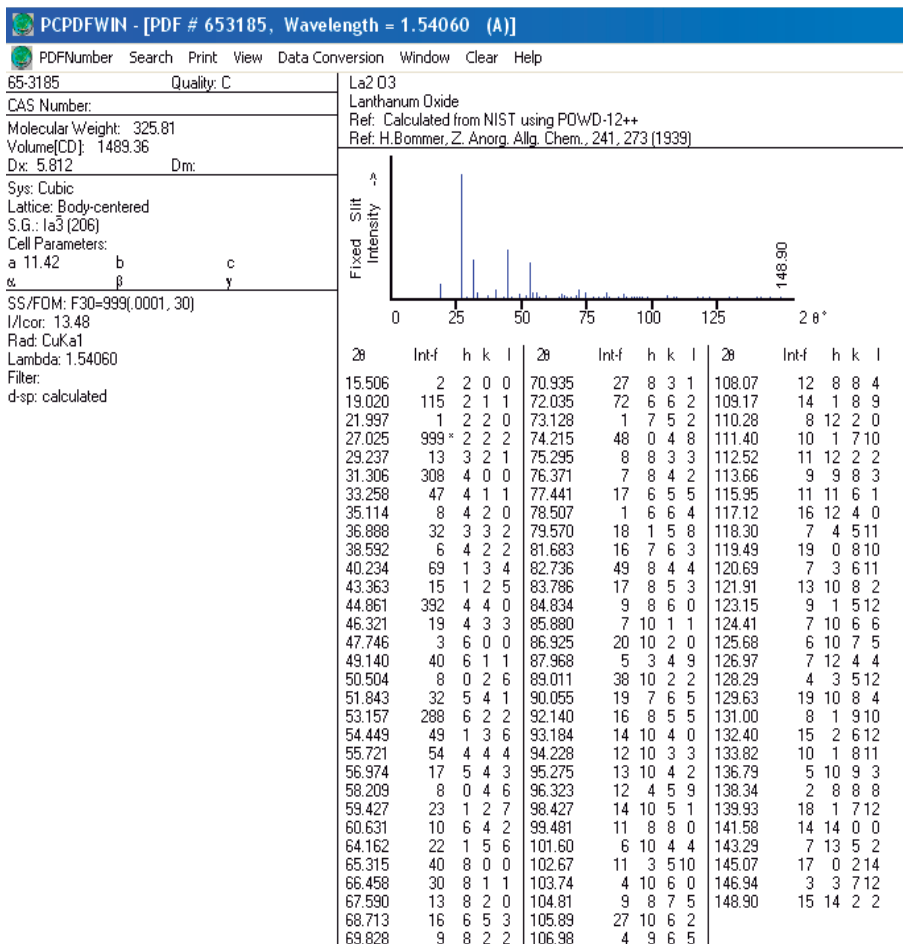


Figura C.2. Ficha técnica del compuesto La₂O₃.

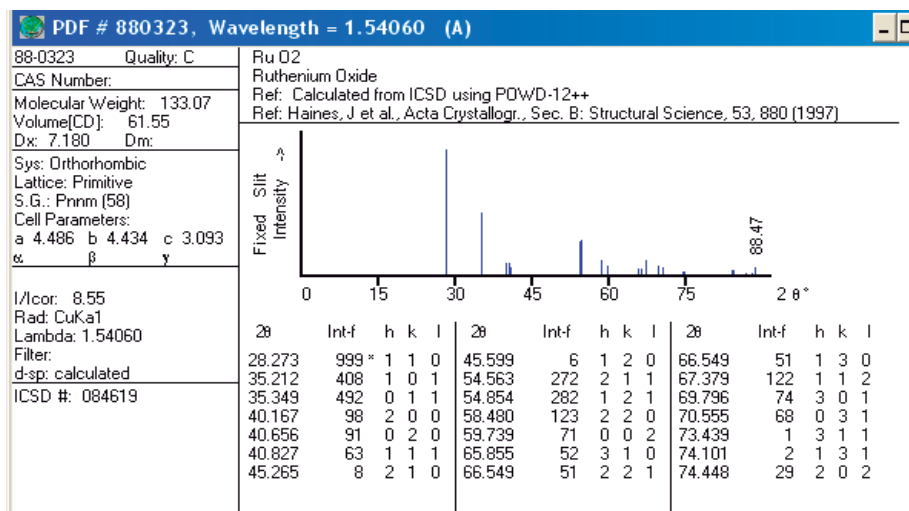


Figura C.3. Ficha técnica del compuesto RuO₂.