

TESIS DEFENDIDA POR  
**Miguel Angel Estrada Arreola**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

---

Dr. Andrey Simakov  
*Director del Comité*

---

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza  
*Miembro del Comité*

---

Dr. Vitalii Petranovskii  
*Miembro del Comité*

---

Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova  
*Miembro del Comité*

---

Dra. Laura Viana Castrillón  
*Coordinador del programa de posgrado  
en Física de materiales*

---

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales  
*Director de Estudios de Posgrado*

22 de mayo 2009

22 de mayo de 2009

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**“ESTUDIO DE LAS ESPECIES DE ORO EN CATALIZADORES DE ORO  
SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS CON DIFERENTE CAPACIDAD DE  
ALMACENAMIENTO DE OXÍGENO”**

TESIS

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

MIGUEL ANGEL ESTRADA ARREOLA

Ensenada, Baja California, México, mayo del 2009.

**RESUMEN** de la tesis de **Miguel Angel Estrada Arreola**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Mayo 2009.

ESTUDIO DE LAS ESPECIES DE ORO EN CATALIZADORES DE ORO  
SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS CON DIFERENTE CAPACIDAD DE  
ALMACENAMIENTO DE OXÍGENO.

Resumen aprobado por:

---

Dr. Andrey Simakov

El objetivo de éste trabajo de tesis fue estudiar cómo la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de soporte afectó la estabilización de especies de oro cinéticamente más activas para la reacción de oxidación de CO. Se realizó la síntesis de óxidos mixtos de Al-Ce, Al-Ce-Zr y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método sol-gel usando precursores orgánicos. La preparación de los catalizadores de oro se realizó por la técnica depósito-precipitación utilizando urea como agente precipitante, método que permite obtener mayor homogeneidad en el tamaño de partícula de oro depositada.

Con el propósito de evaluar la naturaleza de la interacción de las especies de oro con los soportes, fue necesario estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales de éstos. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: microscopía electrónica de barrido (SEM) equipado con un EDS, para obtener la composición química; adsorción de nitrógeno empleando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET), para conocer el área superficial; espectroscopía de UV-vis en el modo de reflectancia difusa, para determinar la naturaleza de las especies de oro y propiedades electrónicas de ceria; microscopía electrónica de transmisión (TEM), para estimar la distribución del tamaño de partículas de oro; espectroscopía de fotoemisión por rayos X (XPS), para determinar la naturaleza química y el contenido relativo de las especies de oro en los catalizadores; espectrometría de masas (MS), para estudiar la actividad catalítica de los catalizadores y la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los soportes mediante pulsos de hidrógeno; y, plasma inductivamente acoplado (ICP), para determinar la composición química elemental de las muestras preparadas.

Los resultados indicaron que las muestras de Al-Ce, Al-Ce-Zr y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron nanoestructuradas con diferente OSC. Se demostró que el uso de éstos soportes con específica OSC y aplicando un tratamiento térmico en oxígeno, controla el contenido relativo y la estabilidad de las especies de oro en los catalizadores, obteniéndose alta actividad catalítica en la oxidación de CO a temperatura ambiente.

**Palabras Clave:** sol-gel, óxidos mixtos de Al-Ce-Zr, OSC, depósito-precipitación catalizadores de oro, oxidación de CO.

**ABSTRACT** of the thesis presented by **Miguel Angel Estrada Arreola** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Physic of materials. Ensenada, Baja California, México, Mayo 2009.

STUDY OF GOLD SPECIES ON THE MIXED OXIDES SUPPORTED WITH  
DIFFERENT OXYGEN STORAGE CAPACITY.

The aim of current thesis was to study how oxides with different oxygen storage capacity (OSC) can affect on the stabilization of gold species active in the reaction of CO oxidation. The Al-Ce, Al-Ce-Zr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides were synthesized by the sol-gel method using organic metal precursors. The gold catalysts were prepared by deposition-precipitation technique using urea as precipitant agent allowing high uniformity of deposited gold particles in size.

Different techniques were used to study structural, electronic and surface properties of supports and catalysts in order to evaluate the nature of interaction of gold species with the support. The techniques were: scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDS to obtain the chemical composition, nitrogen adsorption using the Brunauer-Emmett-Teller theory (BET) for determining the surface area of samples, UV-vis spectroscopy in diffuse reflectance mode to evaluate the nature of the gold species and electronic state of ceria, transmission electron microscopy (TEM) to estimate the average size of gold particles formed, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to study the nature and relative contribution of gold species in catalysts, mass spectrometry (MS) to test the catalytic activity of the catalysts, titration of samples with hydrogen pulses at high temperature in order to estimate the OSC of supports and chemical analysis using inductively coupled plasma (ICP) to determine the elemental chemical composition of prepared samples.

According to the data obtained, synthesized Al-Ce, Al-Ce-Zr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides are nanostructured and characterized with different OSC. It was shown that use of supports with required OSC and catalyst temperature treatment in oxygen allows to control stability and the relative content of different gold species and to prepare gold catalysts highly active in CO oxidation at room temperature.

**Keywords:** sol-gel, OSC, Al-Ce-Zr, catalyst, gold, deposition-precipitation, CO oxidation

## Dedicatorias

### A mis padres

Herminia Arreola Alcauter y Xavier Cecilio Estrada Gonzales, con todo respeto y orgullo, por las múltiples experiencias de vida, afecto y calidez que siempre tengo en mi hogar.

### A mis hermanos

Francisco Javier y Juan Cecilio, por su apoyo incondicional y el cariño a pesar de las distancia, además de cuidar atentamente la salud de mis padres y mía.

### A mis amigos y compañeros

Por comprenderme y apoyarme en los momentos difíciles.

## Agradecimientos

Al director de tesis

Dr. Andrey Simakov

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

Al comité de tesis conformado por

Dr. Felipe F. Castellón, Dr. Vitalii Petranovskii y Dra. Elena Tchaikina por su tiempo dedicado en los avances de tesis y en la revisión de este trabajo, así como sus observaciones y su apoyo en el desarrollo integral.

A la Dra. Elena Smolentseva por su valiosa aportación en el trabajo de investigación, apoyo y amistad durante mi estancia en el posgrado. Gracias.

Al personal técnico del CICESE y CNYN-UNAM.

M.C. Eric Flores por su apoyo técnico en el laboratorio de catálisis.

M.C. Eloisa Aparicio por su apoyo técnico en difracción de rayos X.

Tec. Francisco Ruiz por su apoyo en las mediciones del microscopio de transmisión electrónica.

Ing. Pedro Casillas por su apoyo con la electrónica de los equipos de catálisis.

Tec. Juan Antonio Peralta, Tec Jorge Palores y Tec. Margot Sainz responsables del laboratorio de computo.

Ing. Israel Gradilla por su apoyo técnico en las mediciones del microscopio electrónico de barrido,

Dr. Jesús A. Díaz y Dr. Felipe Castellón por su apoyo técnico en las mediciones de XPS.

Dr. Hugo Tiznado por apoyo técnico en el manejo del equipo de TPR.

M.C. Mario E. Flores por su apoyo técnico y dedicación en las mediciones de ICP.

Sr. Gumesindo Vilchis por su apoyo en el revelado de las micrografías obtenidas

Tec. Alejandro Tiznado y Tec. Enrique Medina por su apoyo técnico en la construcción de los instrumentos necesarios para el desarrollo de este trabajo de tesis

Al personal académico y Administrativo del CICESE y CNyN-UNAM de quienes siempre he recibido un trato cordial y amable.

A mis profesores de la maestría los Drs. Francisco Mireles, Nina Bogdanchikova, Ernesto Cota, Leonel Cota, Wencel de la Cruz, Catalina López, Jesús A. Maytorena y José Valenzuela, por sus invaluable asesorías y aportaciones durante mi estancia en este centro.

Al CONACYT por su apoyo económico.

A mis amigos y compañeros de Ensenada especialmente Brenda, Viridiana, Iliana, Andrés, Tizoc, David, Isabel, Eunice, Gerardo y Viviana que han sido como una familia en Ensenada a la cual no tengo como agradecerle el compartir conmigo tantas experiencias.

A mis amigos de Morelia que pasar de estar tan lejos aún se puede sentir su apoyo.

A mis familiares y personas que siempre me han apoyado y brindado su amistad.

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Resumen español.....</b>	<b>i</b>
<b>Resumen inglés.....</b>	<b>ii</b>
<b>Dedicatorias.....</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>iv</b>
<b>Contenido.....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tablas.....</b>	<b>xiii</b>
<b>I. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 Importancia del estudio de los materiales.....</b>	<b>1</b>
<b>I.2 Catálisis.....</b>	<b>1</b>
<b>I.2.1 Clasificación de la catálisis.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2.2 Catálisis heterogénea.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.3 Impacto de la catálisis.....</b>	<b>5</b>
<b>I.3 Antecedentes.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1 Catalizadores de oro.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.2 Tamaño y forma de las partículas de oro.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.3 Efecto del soporte en los catalizadores.....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.4 Las especies y su Influencia en la actividad catalítica.....</b>	<b>15</b>
<b>I.4 Objetivos.....</b>	<b>19</b>
<b>I.4.1 Objetivo general.....</b>	<b>19</b>
<b>I.4.2 Objetivos particulares.....</b>	<b>19</b>
<b>I.5 Justificación.....</b>	<b>19</b>
<b>I.6 Alcances.....</b>	<b>20</b>
<b>I.7 Hipótesis.....</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo II. Materiales y Métodos.....</b>	<b>21</b>
<b>II.1 Preparación de los soportes.....</b>	<b>21</b>
<b>II.1.1 Descripción del método sol-gel empleando precursores orgánicos..</b>	<b>21</b>
<b>II.1.2 Síntesis de los soportes de óxidos mixtos de Al-Ce-Zr el método         de sol-gel empleando precursores orgánicos.....</b>	<b>24</b>
<b>II.2 Preparación de los catalizadores de oro.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1 Preparación de los catalizadores por el método depósito-         precipitación (DP).....</b>	<b>31</b>
<b>II.3 Técnicas de Caracterización.....</b>	<b>34</b>
<b>II.3.1 Composición química elemental (EDS).....</b>	<b>35</b>
<b>II.3.2 Adsorción de N<sub>2</sub> (BET).....</b>	<b>35</b>



## CONTENIDO (continuación)

	Página
II.3.3 Estructura Cristalina (XRD).....	36
II.3.4 Estado electrónico (UV-vis).....	37
II.3.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).....	40
II.3.6 Reducción y oxidación con temperatura programada.....	46
II.3.7 Composición química elemental (ICP).....	46
II.3.8 Estimación de tamaño de partícula (TEM).....	50
II.3.9 Estado de oxidación del oro (XPS).....	51
II.3.10 Funcionamiento del reactor para la oxidación de CO y descripción de método.....	52
 Capítulo III. Resultados y discusión.....	 57
III.1 Composición química de los soportes por EDS.....	57
III.2 Propiedades estructurales.....	58
III.3 Propiedades superficiales.....	62
III.4 Estado electrónico del óxido de cerio.....	63
III.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno.....	67
III.6 Análisis químico elemental de los catalizadores.....	70
III.7 Propiedades de los catalizadores y evolución de las especies de oro con diferentes tratamientos térmicos.....	71
III.8 Distribución del tamaño de partícula de oro metálico después de los tratamientos térmicos.....	74
III.9 Estado electrónico del oro después de los tratamientos térmicos (UV-vis).....	77
III.10 Estado de oxidación del oro después de los tratamientos térmicos..	83
III.11 Actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente.....	88
 IV Conclusiones.....	 91
 V Literatura citada.....	 92
 Apéndice A.....	 95
 Apéndice B.....	 108
 Apéndice C.....	 112

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Principales fuentes de contaminación del aire.....	6
2	Dependencia del pH con la actividad catalítica. A la izquierda se muestra como depende el tamaño de partícula de oro del pH y a la derecha la dependencia de la actividad catalítica con el tamaño de partícula de oro (Haruta, 1997).....	7
3	Efecto del la interacción oro soporte en la actividad catalítica (izquierda) y la selectividad (derecha) (Haruta, 2002).....	9
4	Micrografías obtenidas con TEM, mostrando los diferentes planos cristalinos formados en el catalizador sintetizado con DP (Haruta 2002).....	9
5	Dependencia de la frecuencia de aparición de átomos con diferente número de coordinación con el tamaño de partícula de oro (Haruta 2002).....	10
6	Efecto del número de coordinación de oro en la quimisorción de oxígeno y monóxido de carbono (López <i>et al.</i> , 2004).....	11
7	Oxidación del CO para diferentes catalizadores en función de la temperatura.(1) Au/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Au/Fe = 1/19, 400 °C), (2) 0.5 %w Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnación, 300 ° C), (3) Au polvos, (4) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (carbonato, 400 °C), (5) NiO (hidratado, 200 ° C), (6) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hidratado, 400 ° C), (7) 5 %w Au/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnación, 200 ° C), y (8) 5 %w Au/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnación, 200 ° C) (Haruta, 2005).....	12
8	Actividad catalítica en la oxidación del CO, las línea punteada representan a los soporte LS y las completas los de HS. □ CeO <sub>2</sub> LS- 300; ◇ Au/CeO <sub>2</sub> LS 300; △ Au/CeO <sub>2</sub> LS 500; ○ Au/CeO <sub>2</sub> LS 700; ■CeO <sub>2</sub> HS 300; ◆Au/CeO <sub>2</sub> HS 300; ● Au/CeO <sub>2</sub> HS 500; ▲ Au/CeO <sub>2</sub> HS 700 (Suk-Yin, 2006).....	14
9	Perfiles de TPR para los catalizadores (a) CeO <sub>2</sub> LS- 300, (b) Au/CeO <sub>2</sub> LS 300,(c) CeO <sub>2</sub> HS 300, (d) Au/CeO <sub>2</sub> LS 700 (Suk-Yin, 2006).....	14

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
10	Actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores con diferente mezcla de óxidos. A temperatura de 473 K, con una relación 1:1 de vapor – gas (Jinming <i>et al</i> , 2005).....	15
11	Dependencia del tamaño del cúmulo con la conversión, a dos concentraciones de O <sub>2</sub> diferentes (Salisbury <i>et al.</i> , 2000).....	16
12	Influencia del tratamiento sobre el contenido de las especies de Au, (A) fresca, (B) reducida a 100 °C y (C) reducida a 300 °C (Concepcion <i>et al.</i> , 2006).....	17
13	Correlación entre Conversión catalítica de la oxidación de CO y contenido de diferentes especies de Au (Concepcion <i>et al.</i> , 2006).....	17
14	Diferentes rutas de activación para las especies de Au (Zhengping, <i>et al.</i> , 2000).....	18
15	Diagrama general del método de síntesis.....	22
16	Diagrama de la síntesis de los soportes.....	26
17	Imagen del equipo empleado en la síntesis de los soportes.....	27
18	Esquema de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de Depósito-Precipitación con urea.....	33
19	Equipo utilizado para la preparación de los catalizadores. A la izquierda el depósito realizado en soporte activo de CeO <sub>2</sub> y a la derecha el depósito en el soporte inerte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
20	Esquema del fenómeno de reflectancia difusa observando en un sólido.....	37
21	Espectros de UV-vis de los catalizadores de oro sin sustracción del soporte y con sustracción.....	39

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
22	Espectros de UV-vis para el catalizador de Au soportado sobre el óxido mixto con composición $\text{Ce}_{0.044}\text{Al}_{0.347}\text{O}_{0.69}$ a diferentes temperaturas.....	40
23	Graficó de los pulsos de $\text{H}_2$ empleando el espectrómetro de masas..	41
24	Primeros pulsos de $\text{H}_2$ cuando el gas pasa por la muestra.....	42
25	Gráfica de OSC después de aplica la normalización en dos ejes.....	45
26	OSC de la superficie del material.....	45
27	Corrección de la calibración del análisis de ICP.....	49
28	Identificación de las partículas de Au en las imágenes utilizando TEM.....	50
29	Espectro experimental de XPS para el Au.....	51
30	Esquema del sistema de reacción, reducción y oxidación con temperatura programada.....	53
31	Perfiles de concentración obtenida con el espectrómetro masas durante la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente.....	54
32	Esquema de las partículas activas de oro.....	55
33	Espectro de EDS de la muestra $\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$ .....	57
34	Patrón de difracción de rayos x para la alúmina sintetizada comparándola con las alúminas de referencias.....	59
35	Patrones de difracción de los óxidos de Al-Ce sintetizados, $\text{CeO}_2$ comercial y $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	60
36	Patrones de difracción para los óxidos de Al-Ce-Zr.....	60

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
37	Espectros de absorción en unidades de absorbancia.....	64
38	Espectros UV-vis en unidades de función de la reflectancia.....	64
39	Espectro de UV-vis en unidades Kubelka-Munk.....	65
40	Consumo de H <sub>2</sub> en función de la fracciones de monocapa.....	68
41	Correlación entre la energía de brecha prohibida y la OSC en la superficie de las muestras.....	69
42	A la izquierda el perfil de consumo de H <sub>2</sub> y gases desorbidos durante TPR y a la derecha los espectros de UV-vis después de TPR a ciertas temperaturas.....	72
43	A la izquierda el perfil de consumo de O <sub>2</sub> y gases desorbidos durante TPO y a la derecha los espectros de UV-vis después de TPR a ciertas temperaturas.....	73
44	Histograma de distribución de tamaño de partícula de oro para la muestra Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
45	Interacción de una partícula de oro con óxido de CeO <sub>2</sub> (Akita <i>et al.</i> , 2006).....	76
46	Efecto de las vacancias de oxígeno en la distribución de tamaño de partícula de oro.....	77
47	Dependencia del tamaño de partícula de oro con la posición del plasmón.....	78
48	Estimaciones de la dependencia de la posición del plasmón con las propiedades eléctricas del soporte. A la izquierda la señal del pico obtenido en función de su porcentaje en peso, a la derecha la correlación con la cantidad en porcentaje peso de la mezcla de óxidos de Ce-Zr.....	79

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
49	Espectros de UV-vis para los catalizadores de oro soportados. Las curvas negras indican las muestras a 350 °C sin tratamiento; las rojas después de TPR; las verdes después de TPD y las azules después de TPO. Las líneas más gruesas indican que son las muestras después de 6 meses de realizar el tratamiento térmico.....	82
50	Distribución de las especies de oro en los catalizadores frescos.....	83
51	Distribución de las especies de oro en Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de los diferentes tratamientos térmicos.....	84
52	Distribución de las especies de oro en el catalizador Au/Al <sub>0.338</sub> Ce <sub>0.021</sub> Zr <sub>0.03</sub> O <sub>0.061</sub> .....	85
53	Esquema de los procesos que se presenta durante los tratamientos térmicos.....	86
54	Esquema de las reacciones de los agentes reductores (NH <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> ) y los agentes oxidantes (O <sub>2</sub> y [O] <sub>s</sub> ) con los precursores de oro y el soporte durante TPR y TPO.....	87
55	Actividad catalítica de los catalizadores de oro considerando que todo el oro es cinéticamente activo.....	88
56	Actividad catalítica de los catalizadores de oro considerando que los átomos de oro cinéticamente activos se encuentran en la superficie de las partículas metálicas observadas en TEM.....	89
57	Esquema de difracción de rayos X.....	96
58	Procesos generados por la excitación de rayos X o fotones.....	100

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla</i>		<b>Página</b>
I	Tipos de sólidos utilizados en las diferentes reacciones catalíticas.....	4
II	Dependencia del número de coordinación del oro con la actividad catalítica en función del diámetro.....	11
III	Área superficial de los óxidos de cerio calcinados.....	13
IV	Reacciones que intervienen en la formación del gel.....	23
V	Compuestos empleados en la síntesis.....	24
VI	Peso atómico de los metales y fracción en peso del soporte a sintetizar.....	27
VII	Etiquetas para los diferentes óxidos sintetizados.....	30
VIII	Etiquetas para identificar los catalizadores.....	34
IX	Estimación de la ppm de cada metal en las muestras.....	48
X	Resultados obtenidos de la calibración del equipo para ICP.....	48
XI	Parámetros utilizados en la deconvolución.....	52
XII	Resultados del análisis químico elemental por EDS.....	58
XIII	Picos principales de las muestras tomadas como referencia.....	61
XIV	Tamaño de cristal de los óxidos de Al-Ce.....	61
XV	Tamaño de cristal de los óxidos de Al-Ce-Zr.....	62
XVI	Resultados de área superficial $S_{\text{BET}}$ .....	63

## LISTA DE TABLAS (continuación)

Tabla		Página
XVII	Energía de brecha prohibida de los soportes.....	65
XVIII	Porcentaje de reducción y reoxidación de las muestras.....	66
XIX	Resultado de la OSC en la superficie de las muestras.....	68
XX	Resultados obtenidos del análisis químico elemental con la espectroscopía ICP.....	70
XXI	Distribuciones de tamaño de partícula de oro.....	75
XXII	Posición del plasmón de Au de las muestras después de los tratamientos térmicos.....	77
XXIII	Posición de la banda de transferencia de carga de las muestras...	80



# **I Introducción**

---

## **I.1 Importancia del estudio de los materiales**

La ciencia de los materiales es una herramienta que contribuye a entender y mejorar las propiedades en éstos; a su vez, abarca el estudio de las diferentes técnicas de obtención de materiales y caracterización, buscando siempre la optimización, sin perder de vista el satisfacer las necesidades de la sociedad.

Recientemente se ha abierto un nuevo campo científico: la nanociencia. El estudio de los materiales a escala nanométrica, debido a que con el cambio de tamaño, éstos modifican drásticamente sus propiedades. Una de las áreas de estudio de la nanociencia es la catálisis, donde ambas pueden interaccionar ya sea como catalizadores en la obtención de nanoestructuras, ó, mediante la síntesis de catalizadores nanoestructurados.

Integrando los avances en el estudio de los materiales con la aparición de la nueva ciencia, se hace posible la obtención de materiales que con mejores propiedades al compararse con los convencionales. Hoy en día es una realidad encontrar en múltiples aplicaciones científicas, tecnológicas y de uso común en la sociedad, palabras con el prefijo *nano*; por lo que su implementación en sistemas para abatir problemas estratosféricos como los relacionados al ambiente, son una realidad.

## **I.2 Catálisis**

Etimológicamente la palabra catálisis proviene de dos palabras griegas, *kata* que significa disminución y *lysis* cuyo significado es romper, por lo que se hace referencia a la disminución de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas. El concepto de catálisis está íntimamente ligado con el de catalizador. Entiéndase por catálisis al conjunto de procesos a través de los cuales se altera la velocidad de una reacción química sin afectar la conversión en el equilibrio; lo anterior se logra mediante el empleo de un agente externo conocido como catalizador, el cual cumplirá con la función de modificar la velocidad de

reacción estableciendo nuevas rutas o mecanismos de reacción. La catálisis es un conjunto de procesos a través de los cuales se incrementa la velocidad de una reacción química sin afectar la conversión en el equilibrio. Los catalizadores no alteran sus propiedades antes o después de la reacción química.

Para que se lleven a cabo Las reacciones químicas es necesaria cierta cantidad de energía (energía de activación  $E_a$ ), por lo que el efecto de los catalizadores es que modifica el mecanismo de reacción que consecuentemente disminuirá la energía de activación en la reacción de estudio. (Fuentes y Díaz, 1995).

El fenómeno de la catálisis siempre ha estado presente en la naturaleza. Algunos ejemplos de este fenómeno son: la fotosíntesis de las plantas y la digestión en los seres vivos. Se estima que la reacción catalítica más antigua, y que aún se emplea, es la fermentación del vino; la cual se cree empezó hace 7000 años.

Los hechos históricos que llevaron a la consolidación de la catálisis como una rama de la ciencia fueron: en 1812 Thenard observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos; en 1817 Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de platino en contacto con alcohol se tornó incandescente y a la vez observó la formación de ácido acético; en 1825 Fumiseri sugirió que había una posible dependencia entre la adsorción y la reacción química; en 1831 se realizó la primer patente para la oxidación del  $SO_2$  utilizando esponja de platino; en 1834 Faraday hizo mención al fenómeno de envenenamiento; en 1836 Berzelius agrupó todas estas observaciones atribuyéndolas a una fuerza misteriosa capaz de destruir las uniones moleculares (Fuentes y Díaz, 1995).

### **I.2.1 Clasificación de la catálisis**

La catálisis se clasifica en 3 grandes grupos: homogénea, heterogénea y enzimática. Los catalizadores homogéneos se caracterizan por tener todas las especies cinéticamente activas en una sola fase; la velocidad de conversión no depende de las concentraciones y no presenta el fenómeno de envenenamiento. Algunas aplicaciones de la catálisis homogénea son la oxidación de olefinas con óxido de propileno y formación de trióxido de azufre utilizando óxido nítrico. La catálisis heterogénea se caracteriza por tener dos fases y una

superficie de contacto en la cual se lleva a cabo la reacción. La fase gaseosa o líquida, es una reserva de moléculas por reaccionar, o bien, moléculas que no reaccionaron. Una ventaja de este tipo de catálisis es que fácilmente se separa el catalizador de los reactivos y productos. La catálisis enzimática es una mezcla orgánica que generalmente contiene una proteína con un coloide liofílico; se caracteriza por ser altamente selectiva y se lleva a cabo a bajas temperaturas (Fuentes y Díaz, 1995).

### **1.2.2 Catálisis heterogénea**

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los catalizadores se propone modificar algunas características como: aumentar el área superficial, mejorar la estabilidad térmica, aumentar la estabilidad de sitios activos y mejorar la dispersión de los sitios activos. Para lo anterior, es necesario utilizar catalizadores soportados, que se caracterizan por tener dos fases: una cinéticamente activa y otra que mejora sus propiedades.

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

**Tabla I. Tipos de sólidos utilizados en las diferentes reacciones catalíticas.**

<i>Tipos de sólidos</i>	<i>Reacciones</i>	<i>Catalizadores</i>
Conductores	Hidrogenación dehidrogenación, hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores (óxidos y sulfuros)	Oxidación Dehidrogenación	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	Desulfuración (hidrogenación)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Aislantes (óxidos)	Deshidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
Ácidos	Isomerización polimerización	SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Craqueo, alquilación	Zeolitas

Con el objetivo de mejorar la selectividad y la actividad, el factor clave a estudiar es la interfase soporte-fase activa, donde se estima que los catalizadores presentan mayor actividad catalítica. Debido a lo anterior, el estudio de los catalizadores ha cambiado, ya que no es suficiente conocer los materiales a utilizar en las diferentes reacciones o cuáles podrían formar el mejor sistema de catalizador. También se ha resaltado la importancia de identificar la formación de los sitios activos (tratamiento térmico, interacción con el soporte, entre otros) para poder prevenir el fenómeno de desactivación.

La formación de pequeñas partículas de metales a menudo provoca inestabilidad de la fase activa, ya que es necesaria poca energía para que éstas tiendan a unirse nuevamente, perdiendo su actividad catalítica. Para evitar este efecto es necesario estabilizar y dispersar las especies metálicas. La probabilidad de formar sitios activos en los metales (fase activa) depende de la disponibilidad de los sitios totales en la superficie, por lo tanto es necesario

un aumento en el área superficial. (Bond y Thompson, 1999). Por otra parte, ningún método de síntesis puede controlar completamente el tamaño de partícula, por lo que es necesario estudiar la distribución de tamaño de partícula. Muchos de los métodos de síntesis buscan ubicar el tamaño de partícula en un intervalo muy pequeño.

### **I.2.3 Impacto de la catálisis**

El empleo de catalizadores logra disminuir el tamaño de los reactores utilizados y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción; consecuentemente, obtener el producto deseado en menor tiempo y, si se encuentra un sistema catalizador apropiado, aumentar la eficiencia de conversión y selectividad en la reacción (disminución de productos secundarios).

En el área de producción, se estima que en la industria de la transformación química, alrededor del 90% de los procesos utilizan un catalizador. En cuanto a la protección del medio ambiente, el 80% de las reacciones son autocatalíticas, para el resto es necesario utilizar un catalizador (Lambert y Pacchioni, 1997). En la actualidad se estima que el impacto económico de utilizar los procesos catalíticos es de 10 000 millones de dólares por año, esta cifra se estimó para el año 2005 y fue reportada por el Institute for Interfacial Catalysis (IIC). (Institute for interfacial Catalysis, 2005). Entre los procesos catalíticos más importantes se encuentran: síntesis de amoníaco, en la cual se utiliza el hierro; síntesis de ácido sulfúrico utilizando óxido de vanadio; descomposición del petróleo y refinación de las gasolinas con zeolitas (Fuentes y Díaz, 1995).

El aumento en los volúmenes de producción ha incrementado el consumo de energía en sus diferentes formas. Específicamente, la energía calorífica producida mediante la quema de los combustibles fósiles, ha contribuido directamente a la contaminación ambiental, debido a que las reacciones de combustión incompletas incrementan la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$ ) los cuales causan desequilibrios ambientales, como el efecto invernadero, la inversión térmica y las lluvias ácidas (Lambert y Pacchioni, 1997).

Dentro de las principales fuentes de contaminación del aire se encuentran los medios de transporte. Sin embargo, otro factor de gran impacto es la cantidad de industrias que han aumentado su producción, pero a un enorme costo social, originando mayor contaminación del ambiente, lo cual recae directamente en el deterioro de la salud humana y del ecosistema. En la figura 1 se muestran los diferentes factores que contribuyen en la contaminación ambiental.

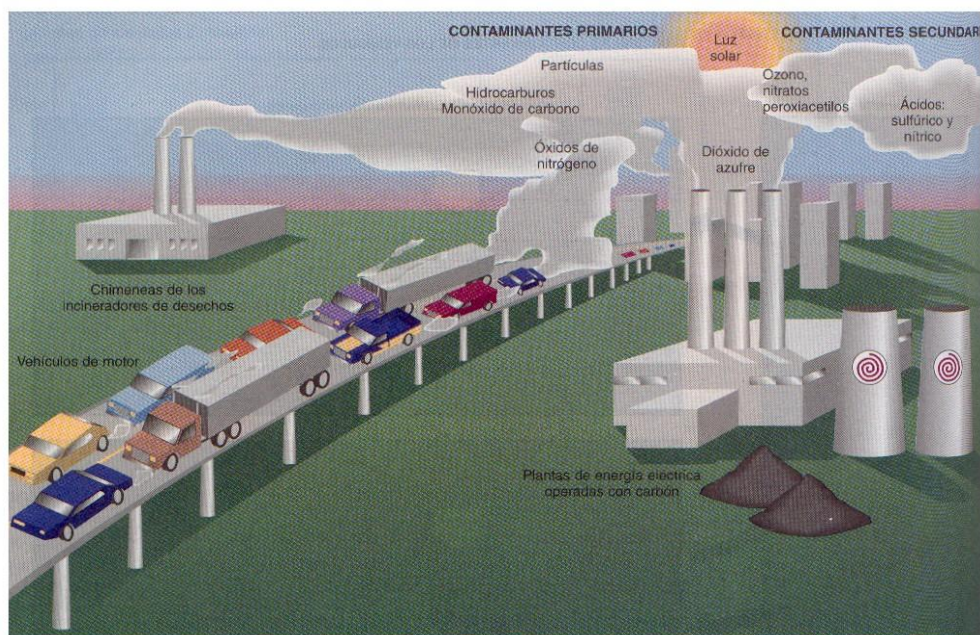


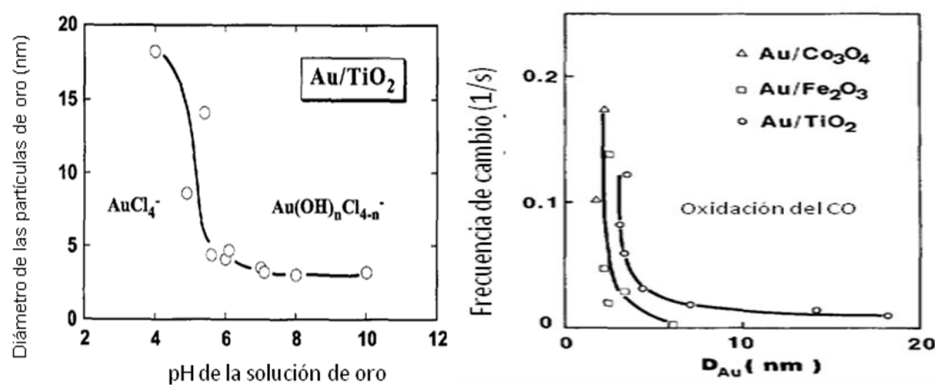
Figura 1. Principales fuentes de contaminación del aire.

## 1.3 Antecedentes

### 1.3.1 Catalizadores de oro

Uno de los catalizadores más utilizados en los últimos años son los que contienen oro como fase activa. La aplicación del oro en las reacciones catalíticas, data de 1970, cuando se revela una baja actividad en las reacciones de hidrogenación utilizando oro (Haruta, 2004). Sin embargo, en 1997 el grupo de Haruta descubre buena actividad

catalítica del oro a temperaturas entre  $25^{\circ}\text{C}$  y  $-70^{\circ}\text{C}$ , las cuales son excepcionalmente bajas para un sistema catalítico. La clave del descubrimiento, es la preparación de nanopartículas de oro soportadas en óxidos con propiedades de óxido-reducción (redox), empleando coprecipitación y depósito-precipitación como métodos de síntesis. El tamaño de partícula de oro se controla variando la acidez de la solución que contiene las sales precursoras (figura 2). De esta forma se encontró que el tamaño de la partícula de oro con diámetros menores a 5 nm presenta mayor actividad en la reacción de oxidación de CO como se muestra en la figura 2 (Haruta, 1997).



**Figura 2. Dependencia del pH con la actividad catalítica. A la izquierda se muestra como depende el tamaño de partícula de oro del pH y a la derecha la dependencia de la actividad catalítica con el tamaño de partícula de oro (Haruta, 1997).**

La cantidad de fase activa en el catalizador también es importante. Andreeva y col., en el 2002, estudiaron catalizadores de oro soportados con 5%, 3% y 1% en peso de oro. La mejor relación fue con la cantidad de 3% en peso de oro (Andreeva *et al.*, 2002).

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

### **I.3.2 Tamaño y forma de las partículas de oro**

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

El grupo de Haruta, en el 2002, demostró que los catalizadores de oro no eran tan activos como los de paladio, por efecto del tamaño de partícula de oro; esto se debía a la temperatura de fusión. El oro tiene una temperatura de fusión de 1064 °C y el Pd de 1554 °C; de tal forma que al realizar el mismo método de síntesis, el tamaño de partícula de Pd era de 5 nm y el de Au de 30 nm. Para corregir esto, el grupo decidió sintetizar catalizadores de oro por diferentes métodos. Con el método de depósito-precipitación, controlaron el tamaño de partícula de oro, debido a que depende del pH al cual se lleve a cabo la síntesis, como se muestra en la figura 2 (Haruta, 2002). Este mismo grupo, estudió diferentes tipos de soportes, como óxidos y algunos hidróxidos de metales de transición. Siendo éstos últimos los más activos, logrando conversiones del 50% de CO a temperaturas menores de 0° C, presentaron desactivación al cabo de 6 semanas. El catalizador más estudiado fue el que presentaba mayor estabilidad, no el más activo catalíticamente. Por lo que se enfocaron en la síntesis de soportes de área superficial mayores de 50 g/m<sup>2</sup>, esto para aumentar la dispersión de las especies de oro en el soporte y evitar la formación de especies de oro de mayor tamaño (Haruta, 2002)

Haruta y colaboradores, en el año 2002, utilizaron diferentes métodos de síntesis de los catalizadores de oro, logrando demostrar cómo el método de síntesis afecta a la actividad catalítica y cómo es que el soporte influye en la formación de sitios activos. El método de depósito-precipitación produjo una interacción mayor entre el soporte y la fase activa, formando de esta manera partículas de oro semiesféricas, que resultaron ser cinéticamente más activas, a diferencia de los catalizadores de platino, en los cuales no se



presentó este efecto (figura 3). También observaron un aumento en la selectividad de los catalizadores de oro, en la reacción de oxidación del propeno, cuando las partículas presentaron forma semiesférica (figura 3). A través del microscopio de transmisión, les fue posible presentar evidencia directa de la formación de este tipo partículas de oro. En la figura 4 se muestra una micrografía del catalizador de oro soportado en  $\text{TiO}_2$ . (Haruta, 2002).

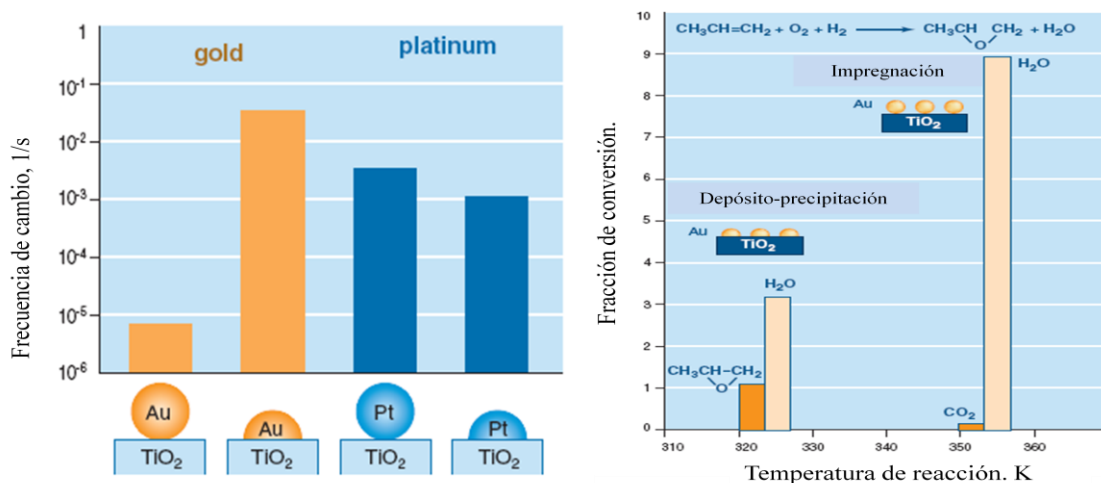


Figura 3. Efecto de la interacción oro soporte en la actividad catalítica (izquierda) y la selectividad (derecha) (Haruta, 2002).

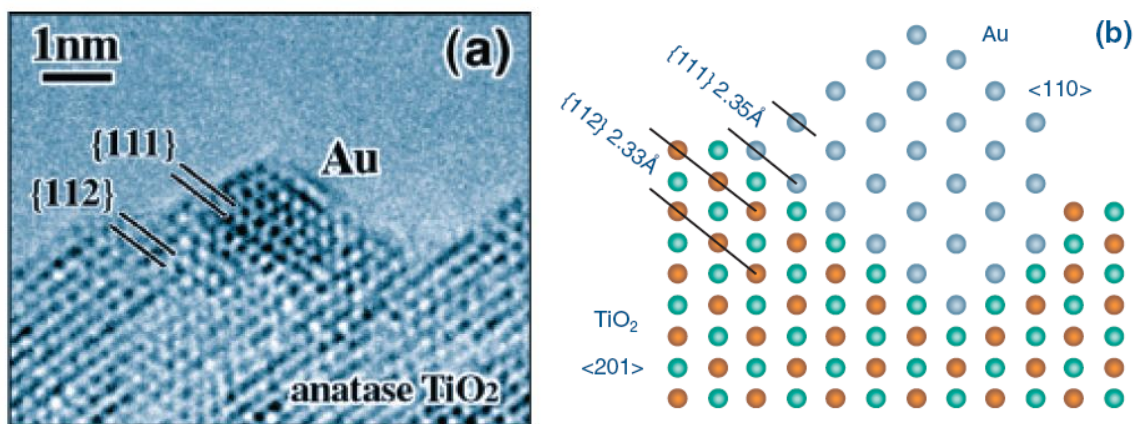
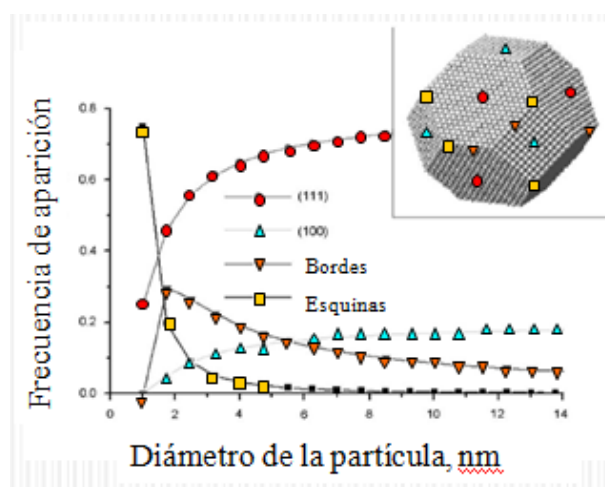


Figura 4. Micrografías obtenidas con TEM, mostrando los diferentes planos cristalinos formados en el catalizador sintetizado con DP (Haruta, 2002).

El número de coordinación de los átomos de oro también es un factor que afecta a la actividad catalítica. Si se considera una partícula teórica como la que se muestra en la figura 5, la cantidad de átomos con un determinado número de coordinación depende del tamaño de la partícula de oro; sin embargo, se puede cambiar el modelo teórico y así modificar esta simulación. Se espera que los átomos con menor número de coordinación (esquinas) tengan la mayor probabilidad de quimisorber y sean sitios cinéticamente más activos (Schimpf, *et al.*, 2002).



**Figura 5. Dependencia de la frecuencia de aparición de átomos con diferente número de coordinación con el tamaño de partícula de oro (Schimpf *et al.*, 2002).**

En el trabajo de López y col. del año 2004, se muestran cálculos de teoría funcional de la densidad (DFT, por su acrónimo en inglés), en relación a las energías de enlace de CO y átomos de oxígeno sobre partículas de oro. En dichos cálculos se determinó la relación que tiene el número de coordinación de los átomos de oro con la energía de enlace entre el O-Au y el CO-Au. En la figura 6, se aprecia que la energía con las que se encuentran unidos tanto el oxígeno como el CO a la superficie de oro, es menor para cúmulos conformados por 10 átomos que para átomos en las esquinas, aristas o superficies de Au (111). Por lo tanto concluyeron que los átomos de oro con menor número de coordinación tienen mayor probabilidad de presentar una quimisorción disociativa y formar sitios cinéticamente más activos (López *et al.*, 2004).

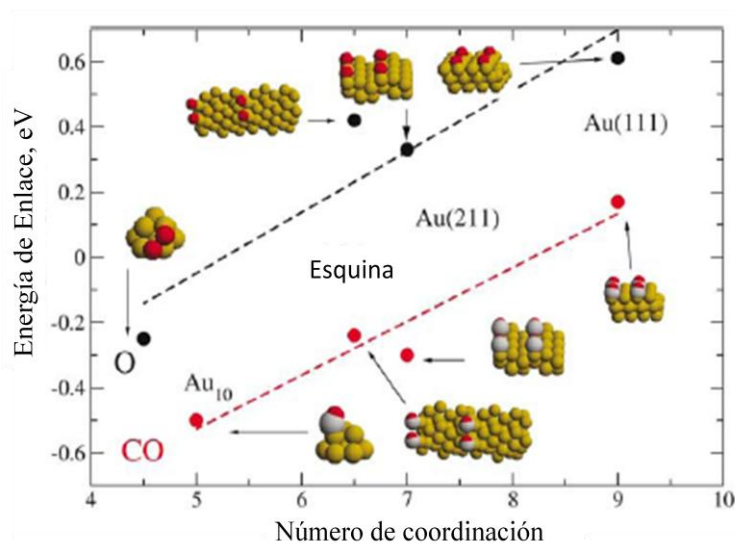


Figura 6. Efecto del número de coordinación de oro en la quimisorción de oxígeno y monóxido de carbono (López *et al.*, 2004).

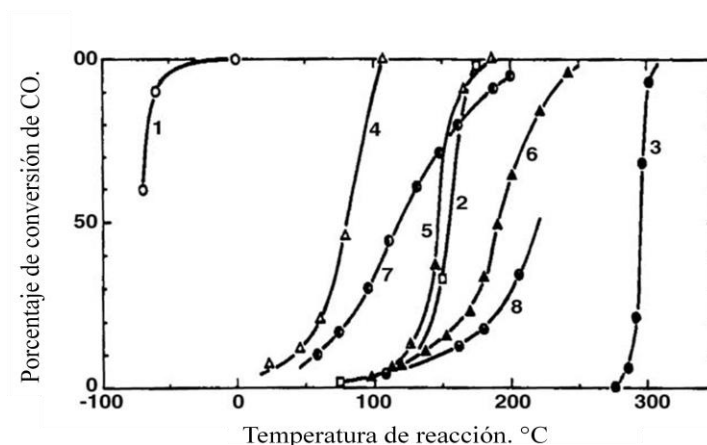
Otros cálculos teóricos, muestran que la actividad catalítica está en función de la frecuencia de conversión de CO a CO<sub>2</sub> por gramo de oro por segundo (TOF, por su acrónimo en inglés) y de la velocidad por átomo de oro (AR por su acrónimo en inglés); además, dependen del diámetro de la partícula de oro y del tipo de consideraciones que se realicen como se muestra en la tabla II.

Tabla II. Dependencia del número de coordinación del oro con la actividad catalítica en función del diámetro.

Consideración	TOF	AR
Velocidad uniforme en toda la superficie	Constante	$d^{-1}$
Velocidad determinada por el perímetro de los sitios activos	$d^{-1}$	$d^{-2}$
Velocidad determinada por los escalones	$d^{-0.6}$	$d^{-1.6}$
Velocidad determinada por las esquinas	$d^{-2}$	$d^{-3}$

### I.3.3 Efecto del soporte en los catalizadores de oro

Haruta y col. en el 2005, sintetizaron catalizadores de oro soportados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por el método de coprecipitación; y por depósito-precipitación, los catalizadores fueron soportados en  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Realizaron análisis de actividad catalítica para comparar la eficiencia de diferentes sistemas catalizadores, encontrando que el más activo es el catalizador de oro sobre el soporte de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 7) (Haruta, 2005).



**Figura 7. Oxidación del CO para diferentes catalizadores en función de la temperatura.**(1) Au/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Au/Fe = 1/19, 400 °C), (2) 0.5 % wt Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (impregnación, 300 °C), (3) Au polvos, (4)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (carbonato, 400 °C), (5) NiO (hidratado, 200 °C), (6)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hidratado, 400 °C), (7) 5 wt% Au/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (impregnación, 200 °C), y (8) 5 wt% Au/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (impregnación, 200 °C) (Haruta, 2005).

Por otro parte, en fechas recientes se ha demostrado que se puede presentar mayor probabilidad de una quimisorción en materiales que presenten movilidad de oxígeno, como es el caso del  $\text{CeO}_2$ , aportando así una nueva ruta para que se lleve a cabo la reacción. El óxido de cerio, presenta mayor movilidad de los átomos en la superficie y es capaz de estabilizar a las especies de oro. Uno de los aspectos importantes es el tamaño de grano del óxido de cerio, ya que con tamaños menores se espera un aumento en las vacancias de oxígeno. El  $\text{CeO}_2$  tiene la propiedad de formar un óxido con capacidad redox, es decir, puede pasar de su estado de oxidación  $\text{Ce}^{4+}$  al de  $\text{Ce}^{3+}$  formando vacancias de oxígeno o

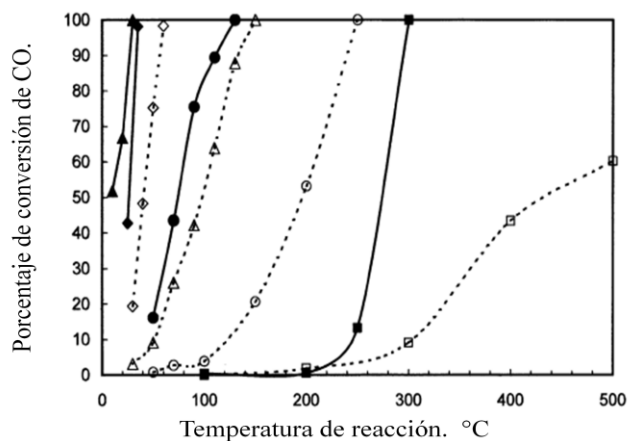
liberando oxígeno de su estructura. A esta capacidad de movilidad de oxígeno se le conoce como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés).

En el trabajo realizado por Suk-Yin Lai en el 2006 se utilizó óxido de cerio comercial con baja área superficial (LS) y otro sintetizado en el laboratorio con mayor área (HS). A estos óxidos se les aplicaron tratamientos térmicos (calcinações) a 300° C, 500° C y 700° C en atmósfera de aire; nuevamente se determinó su área superficial para estudiar el efecto del tratamiento térmico. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla III. En la figura 8 se observan las pruebas de actividad, donde el catalizador más activo fue el calcinado a 500° C, que tiene un área superficial menor que el calcinado a 300° C; el efecto se atribuye a la presencia de compuestos como el agua y cloro que no se han evaporado a 300° C, disminuyendo la actividad catalítica. En la figura 9 se muestran los perfiles de reducción con temperatura programada (TPR por su acrónimo en inglés) para los cuatro catalizadores. Se observó un mayor consumo de H<sub>2</sub> del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, que es el de mayor área (Suk-Yin, 2006).

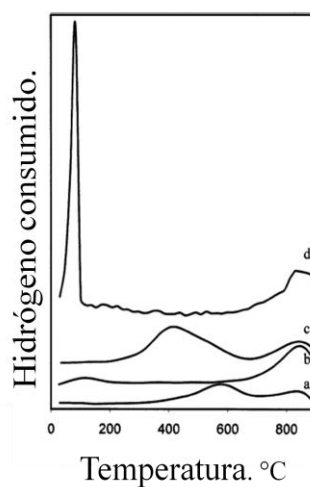
**Tabla III. Área superficial de los óxidos de cerio calcinados.**

Muestra	Cantidad de oro (%W)	S <sub>BET</sub> después de la calcinación.(g/m <sup>2</sup> )		
		300 °C	500 °C	700 °C
CeO <sub>2</sub> LS	-	6.7	6.7	5.5
Au/CeO <sub>2</sub> LS	0.7	7.0	6.3	6.4
CeO <sub>2</sub> HS	-	65.5	60.7	29.1
Au/CeO <sub>2</sub> HS	1.5	84.6	78.7	43.0

Con los perfiles obtenidos de TPR, se concluyó que hay una mayor interacción entre las especies de oro y el soporte, debido a que el soporte con mayor área superficial es el que proporciona mayor consumo de hidrógeno, lo que indica mayor cantidad de sitios para oxidar.



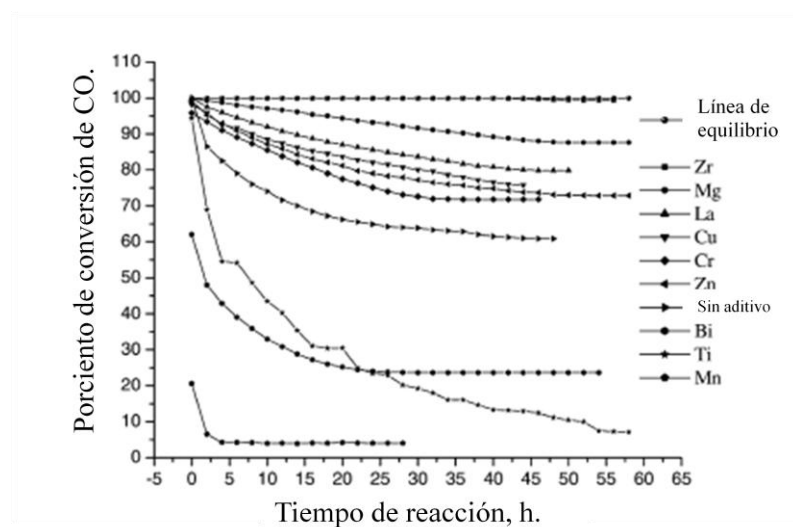
**Figura 8.** Actividad catalítica en la oxidación del CO, las líneas discontinuas representan a los soporte LS y las continuas a los de HS.  $\square$   $\text{CeO}_2$  LS 300;  $\diamond$   $\text{Au/CeO}_2$  LS 300;  $\triangle$   $\text{Au/CeO}_2$  LS 500;  $\circ$   $\text{Au/CeO}_2$  LS 700;  $\blacksquare$   $\text{CeO}_2$  HS 300;  $\blacklozenge$   $\text{Au/CeO}_2$  HS 300;  $\bullet$   $\text{Au/CeO}_2$  HS 500;  $\blacktriangle$   $\text{Au/CeO}_2$  HS 700 (Suk-Yin Lai, 2006).



**Figura 9.** Perfiles de TPR para los catalizadores (a)  $\text{CeO}_2$  LS- 300, (b)  $\text{Au/CeO}_2$  LS 300, (c)  $\text{CeO}_2$  HS 300, (d)  $\text{Au/CeO}_2$  LS 700 (Suk-Yin Lai, 2006).

Sin embargo, otro de los factores a estudiar es el aditivo, los cuales generalmente se emplean para estabilizar el catalizador. En el trabajo realizado por Jinming Hua y col. En el 2005 para la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  a partir de agua en fase vapor y monóxido de carbono, se muestra que al adicionar diferentes metales se presentan modificaciones de la actividad

catalítica y la estabilidad. Las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores dieron como resultado que al adicionar Bi, Ti ó Mn al soporte de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , éstos se comportan como un veneno, disminuyendo la actividad catalítica y la estabilidad. Para los metales Zn, Cr y Cu, se observó un pequeño aumento en la actividad catalítica y en la estabilidad; sin embargo, los que presentaron la mejor actividad fueron los catalizadores con La, Mn y Zr con una conversión aproximada al 90% y buena estabilidad. Los resultados se muestran en la figura 10 (Jinming *et al.*, 2005).

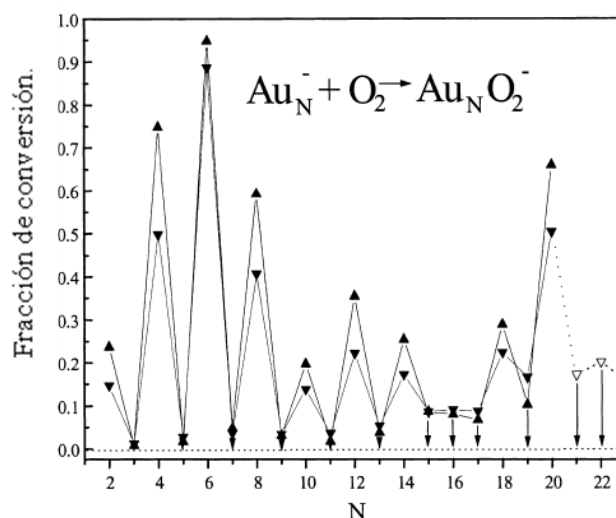


**Figura 10.** Actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores con diferente mezcla de óxidos. A temperatura de 473 K, con una relación 1:1 de vapor – gas (Jinming *et al.*, 2005).

### I.3.4 Las especies de oro y su influencia en la actividad catalítica

Las especies de oro en los catalizadores producidos no siempre son del mismo tipo, ya que se pueden presentar cúmulos, nanopartículas ó cationes de oro; por esta razón se ha provocado un debate entre los investigadores, al tratar de demostrar cuál de ellas es la cinéticamente más activa. Salisbury y col. en el año 2000, mostraron que el oro oxidado tiene sitios activos en los catalizadores; por la síntesis de cúmulos de oro con diferentes cantidades de átomos, se relacionó cuál de ellos tenía la mayor actividad catalítica. La síntesis de los cúmulos se realizó evaporando átomos de un cilindro hueco de oro, los cuales se analizaron en un reactor por medio de pulsos realizando dos corridas con

diferentes concentraciones de oxígeno, para poder identificar al cúmulo capaz de producir oxígeno más reactivo, ya sea peróxido ( $O_2^-$ ) o un estado de oxidación mayor (superoxo). En la figura 11 se observan las pruebas de actividad de los cúmulos utilizando espectrometría de masas. Los resultados muestran que los cúmulos con un número impar de átomos presentan una actividad muy baja, mientras que los átomos con números pares son muy activos. El cúmulo más activo es el que está conformado por 6 átomos (Salisbury *et al.*, 2000).

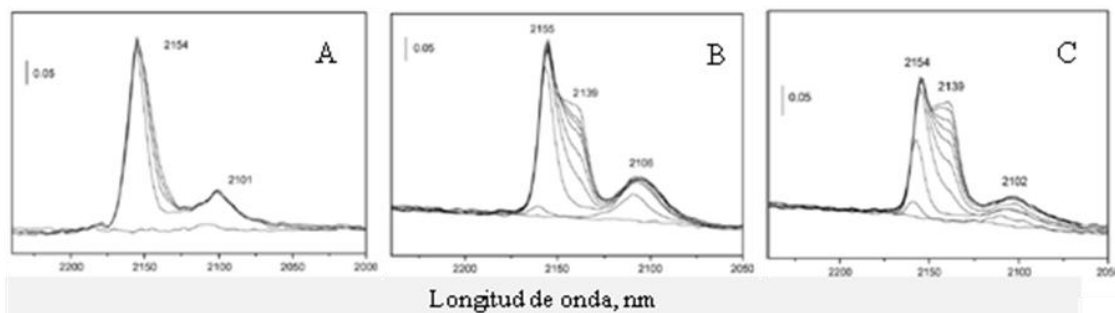


**Figura 11.** Dependencia del tamaño del cúmulo con la conversión, a dos concentraciones de  $O_2$  diferentes (Salisbury *et al.*, 2000).

En el estudio realizado por Concepción P. y colaboradores en el 2006, se determinó la presencia de especies de oro diferentes a las metálicas, y poder corroborar la fijación y estabilización de éstas en los catalizadores, en la figura 12 se muestra el resultado de un análisis de adsorción de CO empleando la espectroscopía de infrarrojo, en muestras de Au/CeO<sub>2</sub> a -183 °C, incrementando la presión del gas. En el inciso (A) se observa la muestra fresca, en el (B) se encuentra la muestra reducida a 100 °C y en el (C) la muestra está reducida a 300 °C. El pico que se observa en la longitud de onda de 2154 cm<sup>-1</sup> corresponde a la adsorción de CO en la especie Au<sup>+</sup>, la cual demuestra ser la más estable. De manera similar la especie metálica (Au<sup>0</sup>) se encuentra a 2102 cm<sup>-1</sup>. La especie que demostró ser menos estable fue la registrada a 2130 cm<sup>-1</sup> que corresponde CO adsorbido en

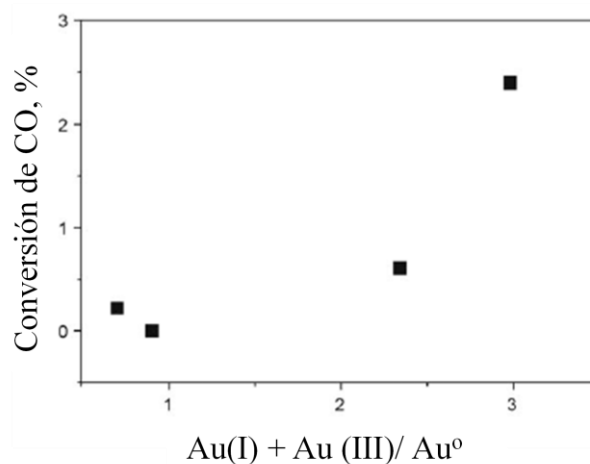


sitios de Au-O pues desaparece cuando se reduce a 300 °C (Concepcion *et al.*, 2006). En conclusión, las especies catiónicas son cinéticamente más activas a temperaturas bajas.



**Figura 12.** Influencia del tratamiento sobre el contenido de las especies de Au, (A) fresca, (B) reducida a 100 °C y (C) reducida a 300 °C (Concepcion *et al.*, 2006).

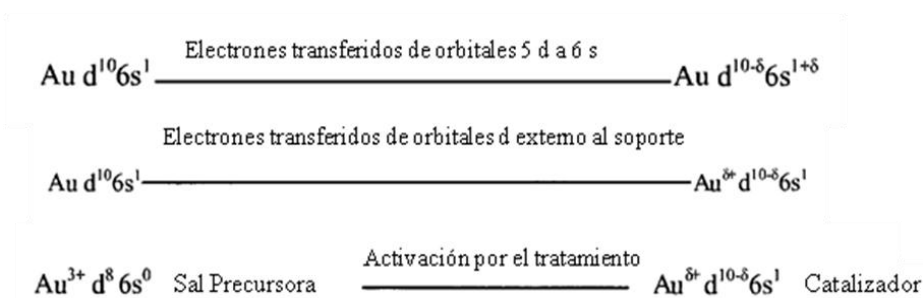
Este grupo también estudió la correlación entre la conversión catalítica de la oxidación de CO y el contenido de diferentes especies de Au (figura13). El estudio indicó que la relación de especies de oro en mayor cantidad son las especies catiónicas, por lo que se concluye que las especies cinéticamente activas son las especies catiónicas.



**Figura 13.** Correlación entre conversión catalítica de la oxidación de CO y contenido de diferentes (Concepcion *et al.*, 2006).

Después de la revisión en la literatura, se puede apreciar que la formación de una especie de oro cinéticamente activa no solo depende del tamaño, soportes o especies de oro, también se puede modificar cambiando la configuración electrónica del átomo de oro formando un estado excitado. Aún no se determina completamente como se puede formar el estado excitado, sin embargo hay varias teorías sobre de los factores que pueden influir. Para formar un estado excitado del oro existen dos posibles rutas (i) la transferencia de un electrón del orbital 5d al orbital 6s formando especies de oro con una configuración de la siguiente forma  $\text{Au } d^{10-\delta} s^{1+\delta}$ ; (ii) la transferencia de electrones del oro hacia el soporte formando la configuración electrónica  $\text{Au } d^{10-\delta} s^{1+\delta}$ .

Zhengping Hao y col. en el 2000 plantearon una tercer ruta para la formación de estados excitados; sometieron el catalizador fresco a diferentes tratamiento térmicos para oxidar las especies de oro en la muestra y así formar especies diferentes a las de  $\text{Au}^{3+}$  las cuales se deben a la presencia de sodio y cloro en los precursores y pasar a un estado de oxidación de  $\text{Au}^{1+}$ , que se ha reportado como el más activo para la oxidación del CO (figura 14) (Zhengping *et al.*, 2000).



**Figura 14. Diferentes rutas de activación para las especies de Au (Zhengping *et al.*, 2000).**

## **I.4 Objetivos**

### **I.4.1 Objetivo general**

Formar sistemas de catalizadores de oro soportado en óxidos mixtos de Al-Ce-Zr con diferente movilidad de oxígeno; además, estudiar qué tipo de soporte puede estabilizar a las especies de oro cinéticamente más activas en la reacción de oxidación de CO.

### **I.4.2 Objetivos particulares**

- Preparar los soportes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce-Zr-O, Al-Ce-O, Al-Ce-Zr-O, por el método sol-gel empleando sales precursoras orgánicas.
- Estudiar estructura, estado electrónico y composición de los soportes (XRD, BET, ICP, EDS, UV-vis).
- Estimar de la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los soportes.
- Preparar los catalizadores de oro por el método de depósito-precipitación (DP) con urea.
- Estudiar la estructura y la composición de los catalizadores (TEM, ICP, UV-vis).
- Estudiar la naturaleza y la estabilidad de las especies de oro después de diferentes tratamientos térmicos con diferentes técnicas espectroscópicas como, UV-vis, XPS, espectrometría de masas.
- Evaluar la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

## **I.5 Justificación**

Una vez que se conocen los factores que pueden influir en la actividad catalítica de los catalizadores de oro, es fácil deducir que la actividad depende primordialmente de la partícula de oro formada, tanto del tamaño como de la forma de ésta. Como se mencionó en los subtítulos anteriores, esta cualidad de los catalizadores de oro, dependerá de la

interacción que se logre entre la fase activa y el soporte, lo que exige a la investigación la búsqueda de los soportes adecuados para ello.

Los materiales que se proponen estudiar en este trabajo de investigación forman un sistema complejo (soporte-fase activa), pero a la vez apropiado, ya que se conforma por el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que tiene un área superficial extensa, capaz de dispersar el resto de las especies y proporcionar estabilidad térmica; el  $\text{CeO}_2$  proporciona movilidad de oxígeno en la superficie y en el bulto; finalmente el  $\text{ZrO}_2$  puede aumentar la cantidad de defectos en el  $\text{CeO}_2$  y modificar su OSC.

El presente trabajo experimental es un estudio de las propiedades físico-químicas de los soportes de óxidos mixtos de Al-Ce-Zr preparados por el método de sol-gel. Además, incluye un análisis del efecto del método de síntesis en las propiedades electrónicas y la capacidad de almacenamiento de oxígeno del  $\text{CeO}_2$ , así como las especies de oro que se pueden estabilizar en el soporte. También se espera obtener información sobre estabilidad las especies de oro que son cinéticamente más activas en la reacción de oxidación de CO y estudiar los posibles cambios en las especies de oro después de aplicar tratamientos térmicos en diferentes atmósferas.

## **I.6 Alcances**

La investigación pretende desarrollar un sistema catalítico (fase activa-soporte) basado en el oro, que mejore su actividad y estabilidad al probarse en la reacción de oxidación de CO; además de estudiar la evolución de las especies de la fase activa después de diferentes tratamientos térmicos.

## **I.7 Hipótesis**

Se espera que al incrementar la capacidad y movilidad de oxígeno en los soportes, aumente la estabilidad y la cantidad de las especies de oro cinéticamente más activas para la reacción de oxidación de CO.

## **II Materiales y Métodos**

---

Debido a la complejidad de la preparación de los materiales, este capítulo se ha dividido en varias secciones. En la primera parte, se plantea el desarrollo experimental para la síntesis de los soportes, se presenta una explicación general del método empleado. En la segunda etapa, se describe el depósito de la fase activa en los soportes, al igual que la descripción de la técnica empleada. Finalmente se describen las técnicas de caracterización aplicadas.

### **II.1 Preparación de los soportes**

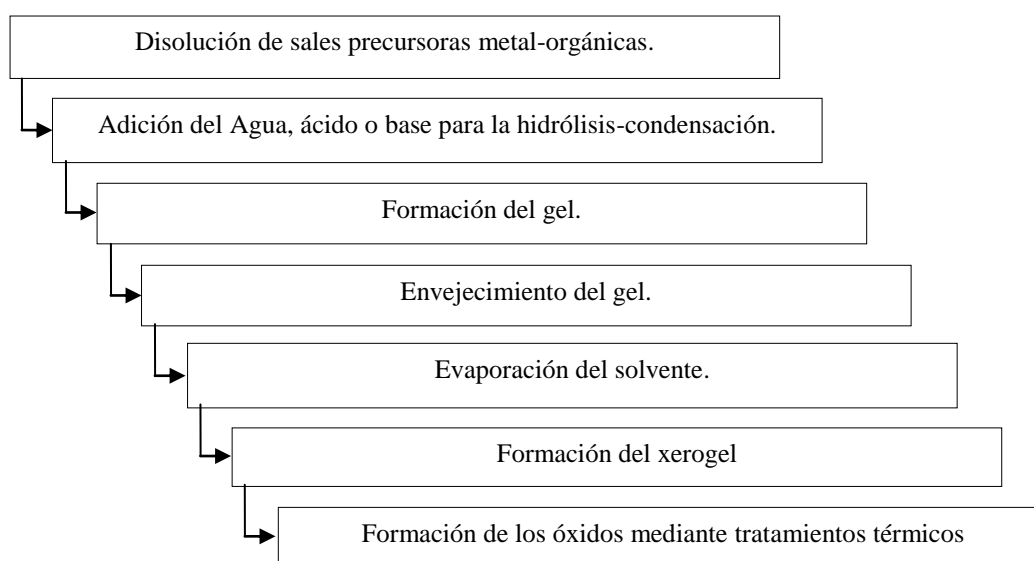
La preparación de los soportes se realizó por la técnica sol-gel empleando precursores orgánicos; este método permite obtener alta pureza y cambios en propiedades físicas como: distribución de tamaño y volumen de poro. Además controla la homogeneidad del sólido a nivel molecular y permitir la preparación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

#### **II.1.1 Descripción del método sol-gel empleando precursores orgánicos**

Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido. Un gel es un sólido poroso continuo entrecruzado que contiene una fase líquida. En la figura 15 se presenta el diagrama de flujo del procedimiento general del método de sol-gel orgánico.

El método consiste básicamente de 4 etapas principales: la formación de un hidrogel, el envejecimiento, la eliminación del solvente y el tratamiento térmico. Para la formación del hidrogel, es necesaria una dispersión coloidal de los componentes dando paso a la hidrólisis, la cual permite la formación de un complejo que propicia la aparición de la red sólida en la condensación. La hidrólisis y la condensación son reacciones de

desplazamiento nucleofílico, en las cuales la reactividad de los órgano-metálicos depende de la carga parcial del átomo metálico y de su número de coordinación. En la hidrólisis se lleva a cabo el rompimiento del enlace carbono-metal, dando lugar a los alcóxidos metálicos (R-O-M), los cuales durante la condensación formaran la solución sólida deseada. Durante la etapa de condensación se forman cadenas grandes con ramificaciones, donde se incorporan los diferentes metales que se desean en la solución sólida y posteriormente se presenta la formación del gel. La forma en la cual se llevan a cabo las reacciones de estas dos etapas se encuentran en la tabla IV.



**Figura 15. Diagrama general del método de síntesis.**

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

Tabla IV. Reacciones que intervienen en la formación del gel.

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

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

Finalmente la calcinación se realiza en presencia de un gas reactivo (aire,  $O_2$  ó  $H_2$ ) o inerte ( $N_2$ , Ar ó He) para formar los óxidos y quemar los residuos orgánicos de la muestra. La exposición de la muestra a altas temperaturas por un largo periodo de tiempo, puede provocar la sinterización y, como consecuencia, una disminución del área superficial, por lo que es importante la elección adecuada de los gases a utilizar, las rampas de calentamiento y temperaturas finales de calentamiento. Las reacciones que se llevan a cabo pueden generar calor o consumirlo, de tal forma que este factor también debe ser tomado en cuenta. Las características físicas del sólido obtenido, dependerán de parámetros tales como la

temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo empleado para cada etapa y los gases utilizados.

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

## II.1.2 Síntesis de los soportes de óxidos mixtos Al-Ce-Zr por el método de sol-gel empleando precursores orgánicos

El éxito de cualquier experimento radica, no solo en el procedimiento experimental, sino en la selección adecuada de los reactivos, los cuales deben cumplir con ciertas características y propiedades para satisfacer las necesidades del experimento. Los reactivos utilizados se presentan en la tabla V.

**Tabla V. Compuestos empleados en la síntesis.**

Material	Fórmula Química	Pureza	Marca	Compuesto a obtener
Tetraclorourato Ácido (III) hidratado	$\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	AlfaAesar	$\text{Au}(\text{OH})_3$
4,2-Pentadianato de Cerio (IV)	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	75.6%	AlfaAesar	$\text{CeO}_2$
4,2-Pentadianato de Zirconio (IV)	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$	99%	AlfaAesar	$\text{ZrO}_2$
Sec-butóxido de Aluminio	$\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$	95%	AlfaAesar	$\text{Al}_3\text{O}_2$
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	95%	AlfaAesar	

A través del método de sol-gel empleando precursores orgánicos, fueron preparados óxidos mixtos; llamados así dada la intervención de varios elementos. Las estequiometrias propuestas fueron:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  100%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90 %  $\text{CeO}_2$  10%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70 %  $\text{CeO}_2$  30%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90



% CeO<sub>2</sub> 5% ZrO<sub>2</sub> 5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70 % CeO<sub>2</sub> 15% ZrO<sub>2</sub> 15%, CeO<sub>2</sub> 60% ZrO<sub>2</sub> 40%. Como referencia se usó el CeO<sub>2</sub> comercial (AlfaAesar 99.99 %).

La metodología seguida se basó en lo reportado por Gabriela Pérez Osorio en el 2004. El procedimiento para obtener 15 gramos de soporte consistió en disolver las sales precursoras en cantidades estequiométricas. Las sales órgano-metálicas precursoras de Ce y Zr se disolvieron en etanol y se agitaron durante dos horas; las disoluciones formadas fueron agitadas durante 3 horas a una temperatura constante de 90 °C. En la etapa de hidrólisis se agregó agua gota a gota, durante 8 horas con agitación y temperatura constantes. Transcurrida la hidrólisis, se mantuvo la temperatura a 90 °C durante 10 horas. Una vez formado el gel, se continuó con la agitación durante dos horas más (envejecimiento). Posteriormente, se evapora el solvente a una temperatura de 90 °C aplicando vacío con una bomba mecánica, formándose el xerogel. Pasado este periodo, el compuesto fue retirado y sometido a un calentamiento a 450 °C en flujo de N<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto, lo anterior con la finalidad de descomponer parte de los componentes orgánicos que aún permanecen en las muestras y, además, secarlas completamente. Finalmente, se realizó la calcinación en presencia de oxígeno a 650 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto, asegurándose con esto la completa eliminación de los componentes orgánicos (Pérez G., 2004). El compuesto obtenido fue molido en un mortero y colocado en un recipiente herméticamente cerrado. En la figura 16, se presenta el diagrama de flujo seguido en la síntesis de los soportes.

En la figura 17, se observa el equipo utilizado para la síntesis de los soportes, se hacen notar los instrumentos primordiales que ayudan a controlar las condiciones (temperatura y flujo del refrigerante) importantes durante el proceso.

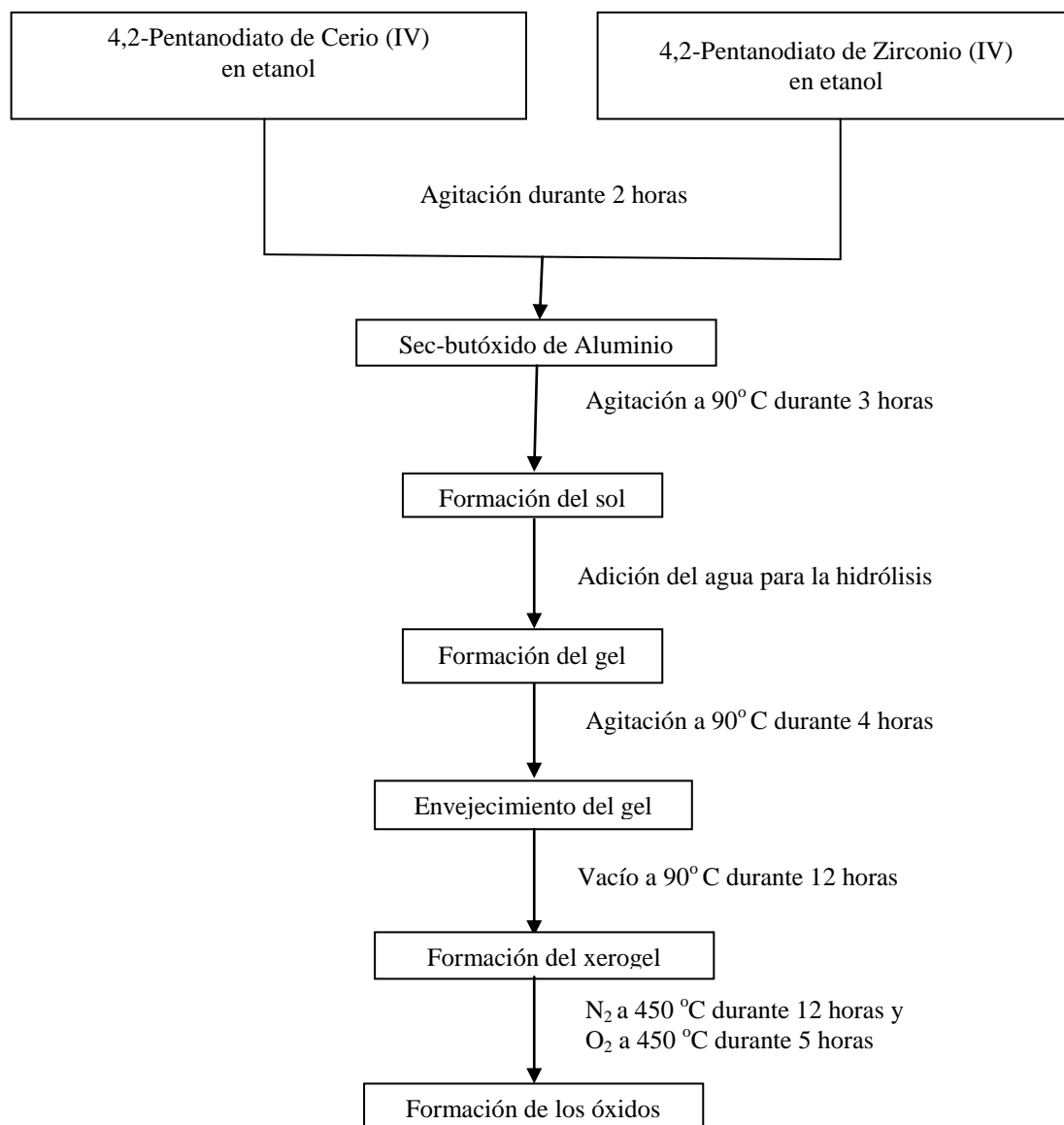
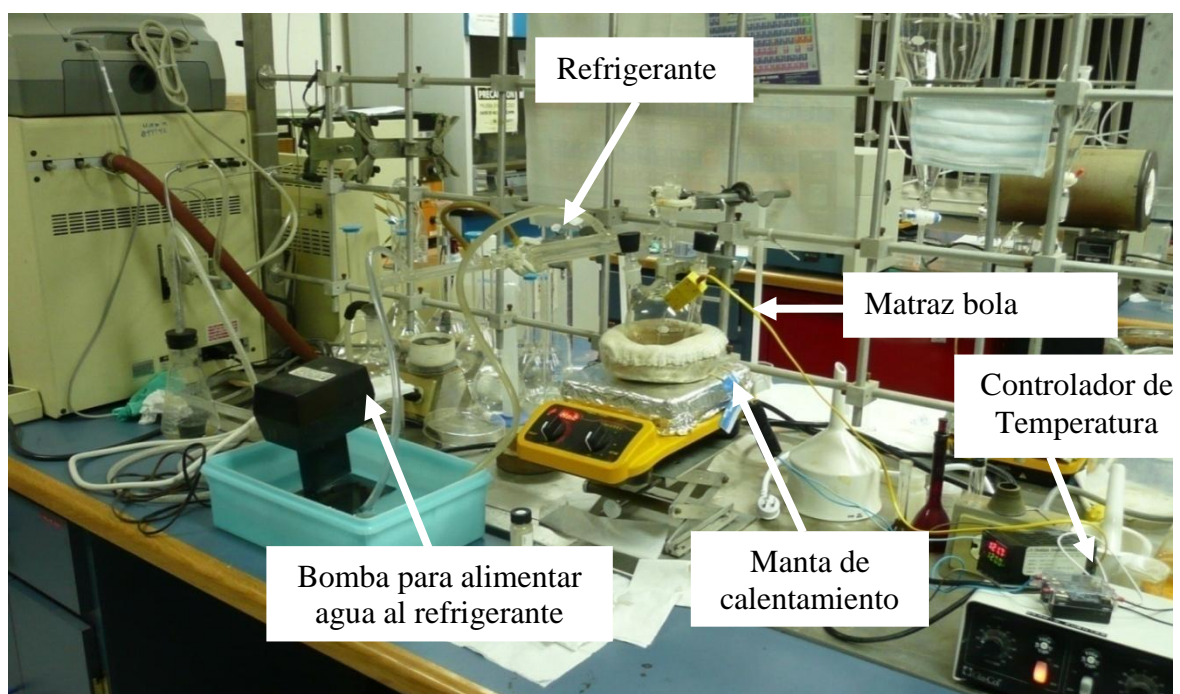


Figura 16. Diagrama de la síntesis de los soportes.



**Figura 17.** Imagen del equipo empleado en la síntesis de los soportes.

Para aplicar el método sol-gel y obtener los óxidos mixtos, se requirió conocer las cantidades estequiométricas de cada una de las sales orgánicas precursoras, por lo que se realizaron una serie de cálculos matemáticos que garantizan la efectividad del método. A continuación se presentan las ecuaciones y un ejemplo de los cálculos realizados para obtener las cantidades de cada una de las sales precursoras en la síntesis de un óxido mixto. El ejemplo de óxido mixto que se detalla a continuación es el de  $\text{CeO}_2$  30 % peso y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70 % peso. En la tabla VI se muestran los parámetros necesarios para determinar la cantidad en peso del precursor orgánico.

**Tabla VI.** Peso atómico de los metales y fracción en peso del soporte a sintetizar.

Elemento	Peso atómico del metal (g/gmol)	% w óxido
$\text{CeO}_2$	140.12	30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	26.98	70
$\text{ZrO}_2$	91.22	0

Para determinar el porcentaje de los metales presentes en el compuesto se utilizó la ecuación (1):

$$X_{W_M} = \frac{PA_M}{PA_M + PM_{O_2}} * X_{\text{óxido}} \quad (1)$$

Donde:

M = Al, Ce ó Zr

$X_{W_M}$  = fracción en peso del metal, u.a.

$PA_M$  = peso atómico del metal, g/gmol.

$PM_{O_2}$  = peso molecular del oxígeno, g/gmol.

$X_{\text{óxido}}$  = fracción en peso de óxido, u.a.

Sustituyendo para los valores de  $Ce_{0.30}Al_{0.70}O_2$  se tiene:

$$X_{W_{Ce}} = \frac{140.12 \frac{g}{mol}}{140.12 \frac{g}{mol} + 32 \frac{g}{mol}} * 0.3 = 0.2442$$

$$X_{W_{Al}} = \frac{26.98 \frac{g}{mol}}{26.98 \frac{g}{mol} + 32 \frac{g}{mol}} * 0.7 = 0.3706$$

La ecuación (2) se empleó para calcular la cantidad de metal en la mezcla de óxidos:

$$w_M = X_{W_M} * w_T \quad (2)$$

Donde:

$w_M$  = peso del metal, g

$w_T$  = peso total, g

Sustituyendo los valores correspondientes y considerando 15 gramos de muestra:

$$w_{Ce} = 0.0814 * 15 \text{ g} = 3.66 \text{ g}$$

$$w_{Al} = 0.4765 * 15 \text{ g} = 5.56 \text{ g}$$

La ecuación (3) se aplicó para calcular el peso del óxido correspondiente:

$$w_{\text{óxido}} = \frac{w_M}{X_{w_M}} \quad (3)$$

Donde:

$w_{\text{óxido}}$  = peso del óxido, g.

Sustituyendo:

$$w_{\text{óxido de Ce}} = \frac{3.66g}{0.2442} = 4.5g$$

$$w_{\text{óxido de Al}} = \frac{5.56g}{0.3706} = 10.5g$$

Para confirmar que las cantidades los óxidos son los correctas se recalculo la fracción en peso del óxido con la ecuación (4).

$$X_{\text{óxido}} = \frac{w_{\text{óxido}i}}{w_{\text{óxido}i} + w_{\text{óxido}j}} \quad (4)$$

Donde:

$X_{\text{óxido}}$  = fracción en peso del óxido, u.a.

Sustituyendo:

$$X_{\text{óxido de Ce}} = \frac{4.5}{4.5 + 10.5} \approx 0.30$$

$$X_{\text{óxido de Al}} = \frac{10.5}{4.5 + 10.5} \approx 0.70$$

La cantidad de la sal orgánica precursora se determino por medio de la ecuación (5).

$$w_{\text{precursor organico}} = \frac{w_T * w_M}{PA_M} \left[ \frac{PM_{\text{Precursor}}}{\text{Pureza}} \right] \quad (5)$$

Donde:

$w_{\text{precursor organico}}$  = peso del precursor orgánico, g.

$PA_M$  = peso atómico del metal, g/gmol

$PM_{\text{precursor}}$  = peso molecular del precursor orgánico, g/gmol.

Pureza = fracción del compuesto deseado en la solución, u.a.

$$w_{\text{precursor organico Ce}} = \frac{15 \text{ g} * 4.5 \text{ g}}{140.12 \text{ g/mol}} \left[ \frac{437 \text{ g/mol}}{0.756} \right] = 15.12 \text{ g}$$

$$w_{\text{precursor organico Al}} = \frac{15 \text{ g} * 10.5 \text{ g}}{27 * 2 \text{ g/mol}} \left[ \frac{246 \text{ g/mol}}{1} \right] = 101.29 \text{ g}$$

Los cálculos anteriores se realizaron para cada uno de los compuestos a sintetizar. Sin embargo la forma en la cual se etiquetaron las muestras fue en función de su fracción molar, las cuales se obtienen con las ecuaciones (6) y (7).

$$n_M = \frac{X_{w_M}}{PA_M} \quad (6)$$

Donde:

$n_M$  = número de moles del elemento, mol

$$Y_M = \frac{n_M}{n_T} \quad (7)$$

Donde:

$Y_M$  = fracción molar del elemento, u.a.

$n_T$  = número totales de moles, mol.

La tabla VII muestra los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones (6) y (7), además de las etiquetas para cada compuesto sintetizado.

**Tabla VII. Etiquetas para los diferentes óxidos sintetizados.**

Compuesto	Etiqueta
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 90 % $\text{CeO}_2$ 10%	$\text{Al}_{0.385}\text{Ce}_{0.013}\text{O}_{0.602}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 70 % $\text{CeO}_2$ 30%	$\text{Al}_{0.347}\text{Ce}_{0.044}\text{O}_{0.609}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 90 % $\text{CeO}_2$ 5% $\text{ZrO}_2$ 5%	$\text{Al}_{0.382}\text{Ce}_{0.006}\text{Zr}_{0.009}\text{O}_{0.609}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 70 % $\text{CeO}_2$ 15% $\text{ZrO}_2$ 15%	$\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$
$\text{CeO}_2$ 60% $\text{ZrO}_2$ 40%	$\text{Ce}_{0.289}\text{Zr}_{0.269}\text{O}_{0.442}$
$\text{CeO}_2$ comercial	$\text{CeO}_2$ comercial

Esta fue la primera etapa de preparación de las muestras, en la cual se logró obtener los óxidos mixtos que serán utilizados como soporte de la fase activa, la cual fue el oro (Au), como se ha mencionado.

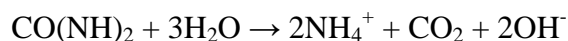
## **II.2 Preparación de los catalizadores de oro.**

Existen varias técnicas desarrolladas para realizar el depósito de Au en los soportes. La técnica que permite obtener tamaño de partícula homogéneo y mayor cantidad depositada de oro en el soporte, es la de depósito-precipitación (DP). Haruta lo implementa utilizando NaOH como agente precipitante (DP-NaOH). Sin embargo, cuando se utiliza urea como el agente precipitante, permite la adición gradual y homogénea de iones a través de toda la solución provocando el incremento del pH y la precipitación de hidróxidos metálicos en solución. Los primeros en recurrir a esta técnica para el depósito de oro fueron G. Bond y D. Thompson en 1999 (G. Bond y D Thompson, 1999).

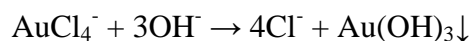
### **II.2.1 Preparación de los catalizadores por el método depósito-precipitación (DP).**

Los catalizadores fueron preparados aplicando el método DP-Urea, ya que éste 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 (Zanella R, *et al.*, 2002).

El procedimiento seguido para el desarrollo del método DP-Urea, fue propuesto por Zanella y col. en el 2002. Consistió en colocar 1 g del soporte en una solución que contenía al precursor de oro (HAuCl<sub>4</sub> 0.0016 M y urea 0.42 M). El pH inicial fue aproximadamente de 3. La solución formada se sometió a una agitación por 4 horas a temperatura constante de 80 °C, con un incremento en el pH hasta el punto de neutralización (pH = 7). Durante este proceso se presentó la formación de grupos OH por la descomposición de la urea (Zanella R, *et al.*, 2002).



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



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

Después del depósito, se realizó la separación de la solución precursora por decantación; se prosiguió con dos etapas de lavados de los sólidos, en la primera con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 25 M, y la segunda con agua des-ionizada. El procedimiento de lavado se repitió por varias veces para eliminar el contenido de los aniones de cloro residuales. Posteriormente se realizó un secado a temperatura ambiente por 24 horas. El sólido obtenido fue almacenado en un lugar oscuro y bajo refrigeración. En la figura 18 se muestra el diagrama con las condiciones en cada etapa de la síntesis.

La forma en la cual se realizaron los cálculos se muestra en las ecuaciones (8) y (9). La cantidad de gramos del precursor de oro se calculo con la ecuación (8):

$$w_{\text{HAuCl}_4} = M * PM_{\text{HAuCl}_4} * w_{\text{soporte}} * 0.1 \text{ l H}_2\text{O} / \text{g soporte} \quad (8)$$

Donde:

$w_{\text{HAuCl}_4}$  = peso de precursor de oro, g

M = molaridad de solución, mol/l.

$w_{\text{soporte}}$  = peso del soporte, g.

La cantidad de urea se determina por la ecuación (9):

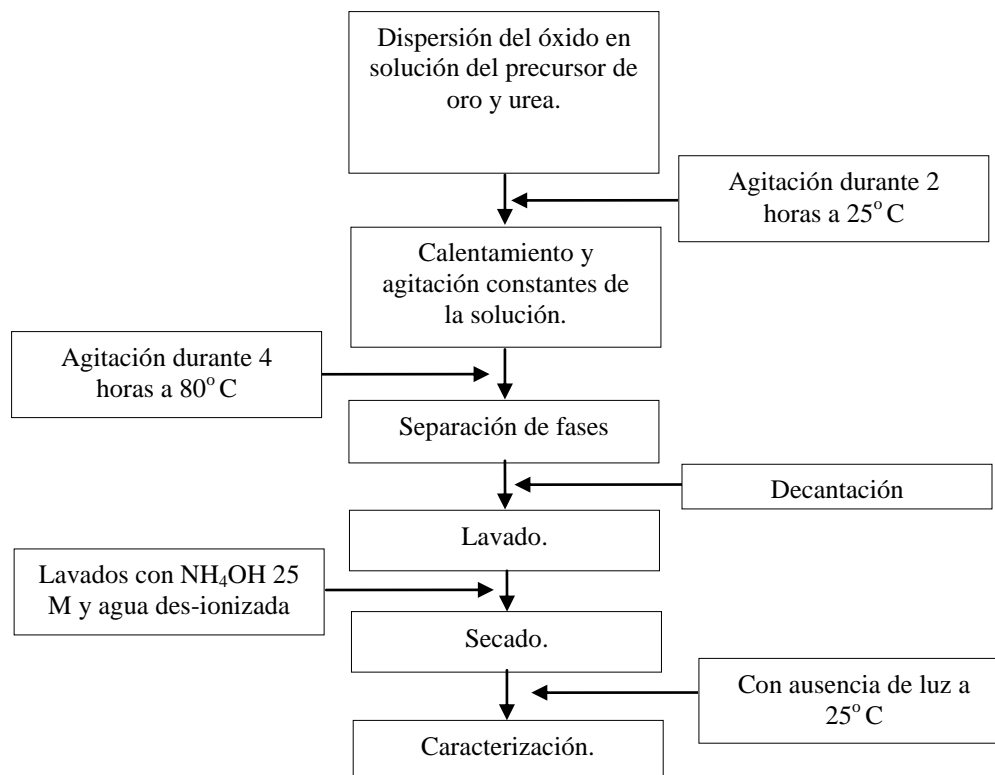
$$w_{\text{urea}} = M * PM_{\text{urea}} * w_{\text{soporte}} * 0.1 \text{ l H}_2\text{O} / \text{g soporte} \quad (9)$$



Donde:

$w_{\text{urea}}$  = peso de la urea, g.

$M$  = molaridad de la solución, mol/l.



**Figura 18. Esquema de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea.**

En la figura 19 se muestra el equipo utilizado para realizar el depósito de las partículas de oro empleando la técnica anteriormente descrita. Seguido de ésta, se encuentra la tabla VIII, donde se dan a conocer las etiquetas con que serán identificados los catalizadores a partir de este momento.

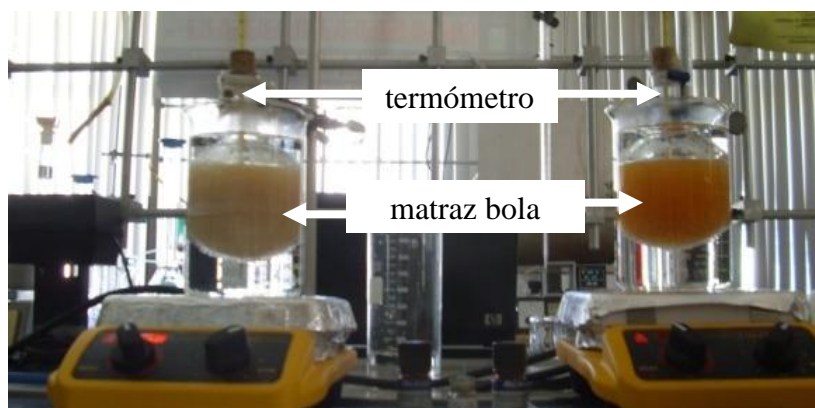


Figura 19. Equipo utilizado para la preparación de los catalizadores. A la izquierda el depósito realizado en soporte activo de  $\text{CeO}_2$  y a la derecha el depósito en el soporte inerte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabla VIII. Etiquetas para identificar los catalizadores.

Catalizador
$\text{Au/CeO}_2$
$\text{Au/Al}_2\text{O}_3$
$\text{Au/Al}_{0.385}\text{Ce}_{0.013}\text{O}_{0.602}$
$\text{Au/Al}_{0.347}\text{Ce}_{0.044}\text{O}_{0.609}$
$\text{Au/Al}_{0.382}\text{Ce}_{0.006}\text{Zr}_{0.009}\text{O}_{0.609}$
$\text{Au/Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$
$\text{Au/Ce}_{0.289}\text{Zr}_{0.269}\text{O}_{0.442}$

## II.3 Técnicas de Caracterización

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

### II.3.1 Composición química elemental (EDS)

Existen varias técnicas para análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en una muestra a analizar; una de ellas es la técnica de energía por dispersión de electrones (EDS por sus siglas en inglés) con la cual se puede obtener un espectro donde aparecen los elementos que se encuentran en las muestras. El equipo que se utilizó para realizar este análisis fue un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5300 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoFisher, modelo SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros. La corriente utilizada fue de 25 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

Se pesaron aproximadamente 0.01 g de las muestras. Cada una de las muestras se adhirió a una cinta de grafito previamente colocada en un portamuestras.

### II.3.2 Adsorción de N<sub>2</sub> (BET)

El área superficial es una medición que determina la cantidad total de espacio disponible en los sólidos; en catálisis es importante, ya que es un parámetro al que se le atribuye la dispersión de la fase activa. El área superficial de las muestras se determinó por medio de adsorción de N<sub>2</sub> a su temperatura de ebullición (-196 °C). Esta técnica de caracterización se realizó usando un equipo modelo Micromeritics Gemini 2360, en el que las muestras fueron introducidas en un baño de N<sub>2</sub>. Se aplicó la ecuación de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (ecuación (10)), en el intervalo de linealidad de la isoterma de adsorción, a presiones relativas  $p/p^0$  de 0.05 a 0.3, donde  $p$  es la presión vapor y  $p^0$  la presión de saturación de N<sub>2</sub>.

Se pesó aproximadamente 0.1 g de muestra y después se colocaron en los tubos dentro de los cuales se llevó a cabo el experimento. Previamente, las muestras fueron tratadas en flujo de argón a 300 °C por 1 h. Esto fue realizado en un degasificador FlowPrep 060, el cual permite calentar e inyectar un flujo de gas inerte a la muestra. Lo

anterior con la finalidad se remover impurezas adsorbidas sobre la superficie de las muestras.

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

Ecuación de BET:

$$\frac{p}{V(p - p^0)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{p}{p^0} \quad (10)$$

Donde:

V = cantidad de gas adsorbido a la presión de trabajo, l.

p = presión atmosférica, torr.

$p^0$  = presión de saturación a la temperatura de adsorción, torr

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

$V_m$  = Volumen ocupado por la monocapa, l.

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

### II.3.3 Estructura Cristalina (XRD)

Con la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) se establecieron los diferentes planos cristalinos de las muestras y los cambios en el tamaño de cristales presentes en cada reflexión de los patrones de difracción. La 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 y tanto el portamuestras como el detector están en movimiento. Las condiciones de operación que se utilizaron fueron: una radiación Cu-K $\alpha$  con una longitud de onda 1.54 nm, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA; una velocidad de paso de 0.02 2 $\theta$ /min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 20° a 80°.

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

(11), propuesta por Scherrer, permitió determinar el tamaño de cristal en cada plano cristalino empleando factores obtenidos del patrón de difracción de cada una de las muestras.

$$d_c = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (11)$$

Donde:

$d_c$  = diámetro del cristal, nm.

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación, nm.

$\theta$  = ángulo de difracción, radianes.

$K$  = constante de Scherrer, radianes.

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

La constante de Scherrer se toma dependiendo de la morfología del cristal, los valores que se toman están en un intervalo de 0.89 a 1.39, para ésta estimación se uso un valor de 1.

### II.3.4 Estado electrónico (UV-vis)

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 cercano ó infrarrojo (NIR 700-850 nm). La reflectancia difusa se presenta cuando los materiales son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda (figura 20).

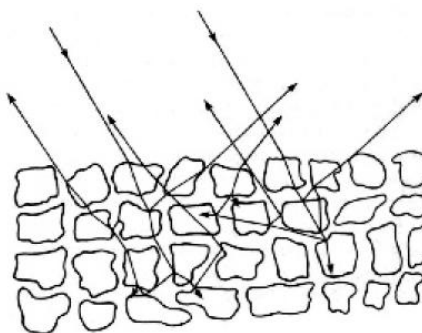


Figura 20. Esquema del fenómeno de reflectancia difusa observando en un sólido.

Los espectros de adsorción de radiación en la zona del UV-vis, en el modo reflectancia difusa se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary 300 Scan, utilizando intervalo de longitud de onda entre 190 nm a 850 nm y una velocidad de barrido de 600 nm/min. Se utilizó un blanco de referencia PTF Halon Varian (teflón). Los espectros para los soportes se midieron en unidades de absorbancia, posteriormente se paso a unidades de reflectancia y a función de reflectancia, con la finalidad de obtener las unidades Kubelka-Munk (K-M) que son las unidades más adecuadas cuando se realiza mediciones en reflectancia difusa. La metodología usada para obtener las unidades de funciones de reflectancia y unidades K-M, se presenta en la serie de ecuaciones (12), (13) y (14) (Escobedo *et al.*, 2006).

Se calculo la reflectancia con la ecuación (12).

$$R = \frac{1}{10^A} \quad (12)$$

Donde:

A = absorbancia, u.a

R = reflectancia, u.a

El cálculo de la función de reflectancia se realizo con la ecuación (13):

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (13)$$

Donde:

f(R) = función de reflectancia, u.a.

Finalmente el cálculo para obtener las unidades en Kubelka-Munk se realizó con la ecuación (14).

$$f(K - M) = (f(R) * hv)^2 \quad (14)$$

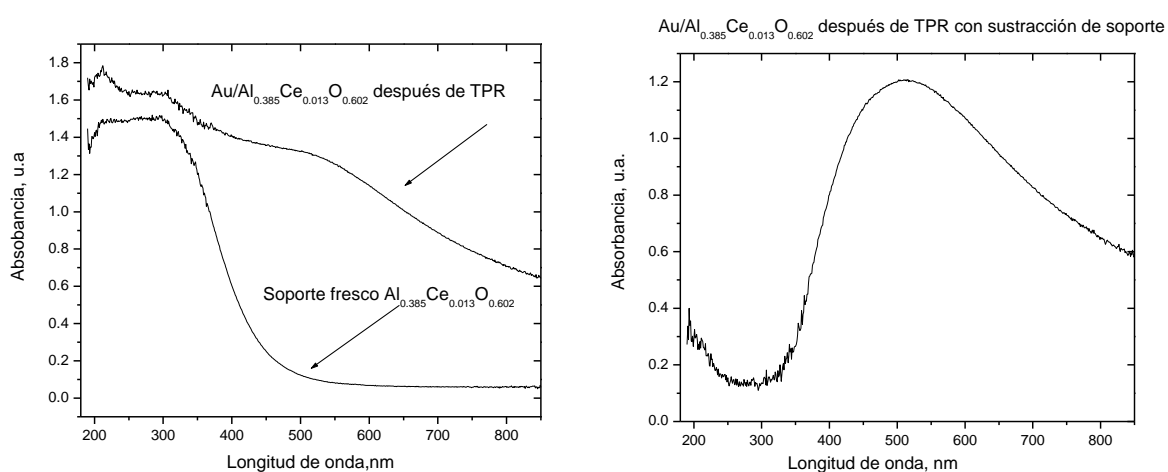
Donde:

f(K-M) = función Kubelka Munk, eV<sup>2</sup>.

h = constante de Planck. eV x s

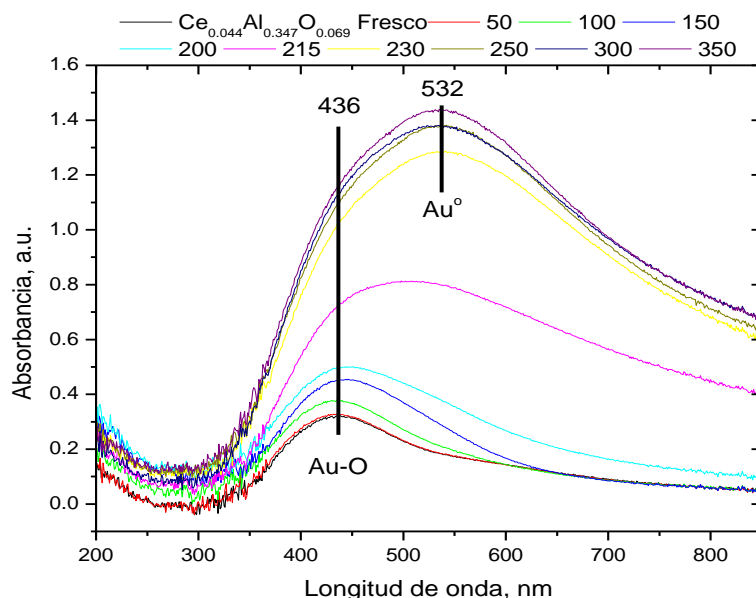
v = frecuencia, s<sup>-1</sup>

Los espectros para los catalizadores (de Au) se midieron unidades de absorbancia, pero en esta ocasión no solo se sustrajo el blanco de referencia, sino que también se restó el espectro el soporte utilizando en cada caso, con la finalidad obtener únicamente las señales características de las especies de oro. Se realizaron tratamientos térmicos con temperatura programada a temperaturas de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 215 °C, 230 °C, 250 °C, 300 °C y 350 °C, en flujo de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. En la figura 21 se muestra un ejemplo de los espectros, a la izquierda sin sustraer el soporte y a la derecha con la sustracción de soporte, ambos tomados después de TPR a 350 °C.



**Figura 21. Espectros de UV-vis de los catalizadores de oro sin sustracción del soporte y con sustracción.**

En el caso de los catalizadores de oro, la técnica de UV-vis en el modo de reflectancia difusa, permite identificar dos especies de oro. Una, el plasmón debido a la presencia de oro metálico (Au<sup>0</sup>); otro, por la presencia de la banda de transferencia de carga entre el oro y el oxígeno (Au-O), las posiciones de estas señales se observan en la figura 22.



**Figura 22. Espectros de UV-vis para el catalizador de Au soportado sobre el óxido mixto con composición  $\text{Ce}_{0.044}\text{Al}_{0.347}\text{O}_{0.69}$  a diferentes temperaturas.**

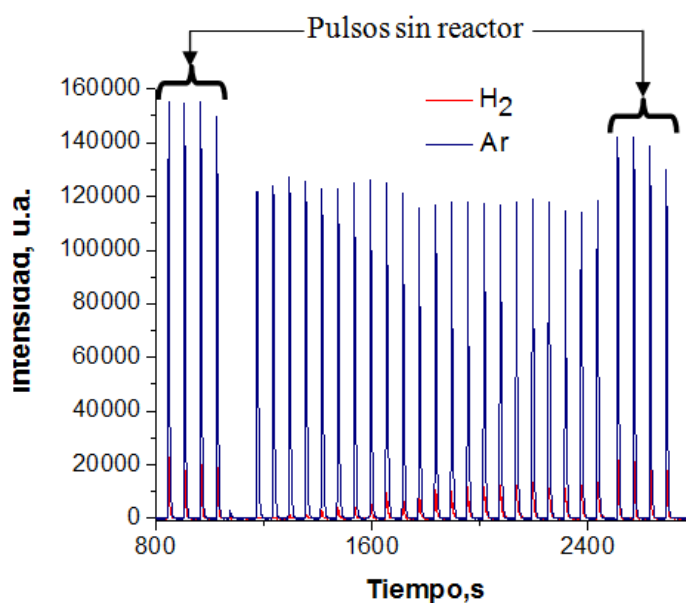
### II.3.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La OSC es un factor importante cuando se realizan reacciones de oxidación, ya que indica la cantidad de oxígeno con la que el sólido puede contribuir durante la reacción. La OSC está relacionada a la estabilización de las especies activas en los catalizadores. esta propiedad de los soportes fue determinada utilizando dos equipos: Altamira Instruments con analizador TCD y filamento de tungsteno, corriente de 30 mA, y un volumen de lazo de 50  $\mu\text{L}$ ; y un espectrómetro de masa HIDEN HPR-20 que trabajó a un vacío de  $10^{-6}$  Torr y un volumen de lazo de 46  $\mu\text{L}$ .

Se pesaron aproximadamente 0.1 gramos de muestra en un reactor de vidrio en forma de U y se colocaron en un horno cilíndrico. Se realizaron pulsos de  $\text{H}_2$  a temperatura de  $620^\circ\text{C}$ , para realizar la medición de la OSC de cada uno de los soportes por medio de la reacción entre  $\text{H}_2$  y el oxígeno de la estructura ([O]) de cada uno de los soportes. Los pulsos se realizaron aplicando un tratamiento térmico a la muestra con flujo de 80 ml/min de  $\text{O}_2$  y una rampa de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $620^\circ\text{C}$ , en esta última

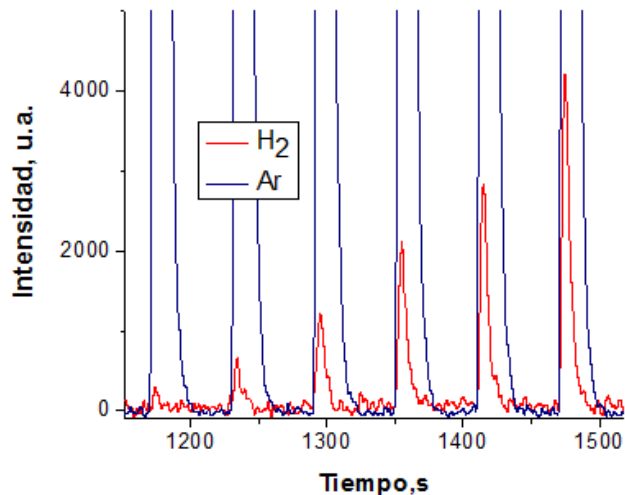


temperatura se mantuvo por 30 minutos, para saturar a las muestras con oxígeno; se cambió a un flujo de gas inerte (Ar y/o Helio) con una velocidad de flujo de 80 ml/min, para limpiar la superficie, después se realizaron los pulsos de H<sub>2</sub> con el volumen de lazo cada 2 minutos a temperatura de 620° C. El Ar se utilizó como trazador para corregir cambios en la sensibilidad del equipo y poder observar el inicio y el final del pulso.



**Figura 23.** Gráfico de los pulsos de H<sub>2</sub> empleando el espectrómetro de masas.

En la figura 23 se observa que los primeros 4 pulsos de H<sub>2</sub> no pasan por la muestra siendo necesarios para hacer una calibración de la cantidad de H<sub>2</sub> que realmente se tiene en cada experimento. Después de que el H<sub>2</sub> pasa por la muestra y el nivel del pico se vuelve constante en cada pulso, se realizaron nuevamente 4 pulsos sin que el H<sub>2</sub> pase por la muestra con la finalidad de conocer la estabilidad del detector. La figura 24 muestra los primeros pulsos dentro del reactor, donde se observa el aumento en la intensidad del pico de H<sub>2</sub> en cada pulso.



**Figura 24. Primeros pulsos de H<sub>2</sub> cuando el gas pasa por la muestra.**

La diferencia entre el H<sub>2</sub> que no reacciona y el H<sub>2</sub> total en el pulso sin reactor permite calcular la cantidad H<sub>2</sub> que se está consumiendo en cada pulso, que es la misma de oxígeno disponible de la estructura de las muestras. En la reacción se puede observar que se tiene un relación 1:1 entre H<sub>2</sub> en fase gaseosa y el oxígeno de la estructura.



Para poder realizar un análisis adecuado de los resultados que se pueden obtener de este tipo de análisis se hicieron una serie de cálculos, la secuencia en la cual se realizaron estos cálculos se muestra en las ecuaciones (15) a la (21). Como primer paso se calculó las áreas en cada pulso (área bajo la curva) y se realizó una comparación con los pulsos sin el reactor para conocer la cantidad de H<sub>2</sub> inicial y poder determinar la cantidad de H<sub>2</sub> consumido en cada pulso usando la ecuación (15).

$$X_{\text{CH}_2} = \frac{H_2 \text{ inicial} - H_2 \text{ del pulso}}{H_2 \text{ inicial}} \quad (15)$$

Donde:

$X_{CH_2}$  = conversión de  $H_2$  en cada pulso, u.a.

$H_{2\text{ inicial}}$  = cantidad de  $H_2$  del pulso inicial,  $\mu\text{mol}$ .

$H_{2\text{ del pulso}}$  = cantidad de  $H_2$  que no se consume en el pulso.

La normalización de estos valores para las diferentes muestras se realizó utilizando el tiempo residencia, definido como el tiempo en el que el gas tiene contacto con la superficie de la muestra. Por medio de la ecuación (16) se aplicó dicha normalización.

$$X_N = \frac{X_{CH_2}}{\tau} \quad (16)$$

Donde:

$X_N$  = conversión normalizada,  $s^{-1}$ .

$\tau$  = tiempo residencia, s

El tiempo residencia se puede calcular con la ecuación (17):

$$\tau = \frac{F}{V} \quad (17)$$

Donde:

$F$  = flujo total del gas, ml/s.

$V$  = volumen de la muestra, ml

El volumen de la muestra se puede conocer con la ecuación (18):

$$V = \frac{w}{\rho} \quad (18)$$

Donde:

$V$  = volumen de la muestra, ml

$w$  = peso de la muestra, g

$\rho$  = densidad de la muestra, g/ml

Para realizar la normalización en eje de la variable independiente se tomó en cuenta la cantidad de oxígeno teórico en la superficie del  $CeO_2$  y la cantidad de oxígeno disponible experimental. La normalización se realizó utilizando la ecuación (19).

$$\theta = \frac{OSC_E}{OSC_T} \quad (19)$$

Donde:

$\theta$  = fracción del oxígeno disponible, u.a.

$OSC_E$  = capacidad de almacenamiento de oxígeno experimental,  $\mu\text{mol/g}$ .

$OSC_T$  = capacidad de almacenamiento de oxígeno teórico disponible en una monocapa,  $\mu\text{mol/g}$ .

La OSC experimental ( $OSC_E$ ) se determinó con la ecuación (20).

$$OSC_E = \frac{H_{2\text{ inicial}} - H_{\text{depulso}}}{w_m} \quad (20)$$

Donde:

$w_m$  = peso de la muestra, g

La OSC teórica ( $OSC_T$ ) se estimó empleando la ecuación (21) utilizando el valor reportado de por Bond y Thompson de 19,46  $\mu\text{moles de O}_2/\text{m}^2$  (Bond y Thompson, 1999).

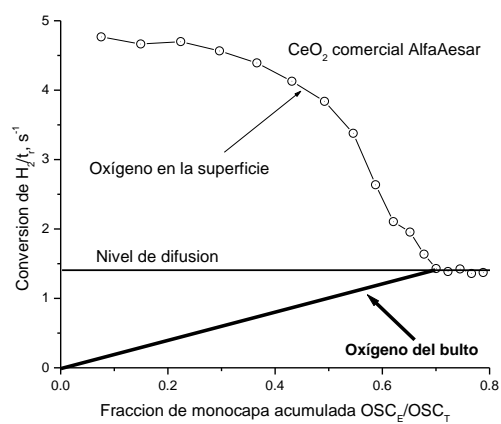
$$OSC_T = \frac{19.46 * A_s * X_{Ce}}{2} \quad (21)$$

Donde:

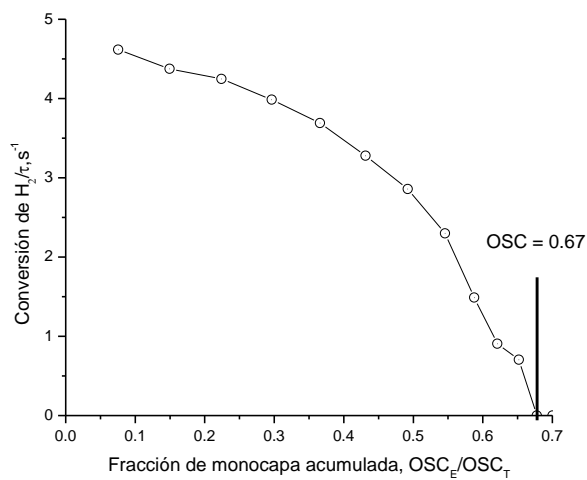
$A_s$  = área superficial,  $\text{m}^2/\text{g}$

$X_{Ce}$  = fracción molar de  $\text{CeO}_2$  en el soporte, u.a.

Utilizando las ecuaciones anteriores y datos experimentales, se obtuvo el gráfico que se muestra en la figura 25. En ella se observó la presencia de tres factores importantes, el oxígeno en la superficie, el oxígeno del bulto y el nivel de difusión de oxígeno del bulto en los materiales. Se realizó la estimación del oxígeno únicamente de la superficie, considerando que la contribución del oxígeno del bulto se comporta de forma lineal hasta el nivel de difusión (figura 26).



**Figura 25.** Gráfica de OSC después de aplicar la normalización en dos ejes.



**Figura 26.** OSC de la superficie del material.

De esta forma se pueden obtener los valores del oxígeno únicamente de la superficie para las diferentes muestras.

### **II.3.6 Reducción y oxidación con temperatura programada**

Los análisis de TPO (oxidación) y TPR (reducción), son útiles para conocer los cambios que presentan las muestras en función de la temperatura. Los análisis indican a que temperatura reacciona la fase activa o se presenta la descomposición de los precursores o remanentes de la síntesis. Esta técnica es utilizada para cuantificar la cantidad de gas que está reaccionando en la fase gaseosa y poder estimar la propiedad redox de los materiales. Las pruebas se llevaron a cabo en un micro-reactor de vidrio en forma de U, colocando aproximadamente 0.1 gramos de la muestra en él; el flujo total fue de 80 ml/min con 20 % del gas reactivo ( $H_2$  u  $O_2$ ) y 80 % de He como gas de arrastre; se utilizó una rampa de calentamiento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . La identificación de los gases fue por espectrometría de masas utilizando un equipo HIDEN HPR-20 operando a una presión de  $10^{-6}$  torr.

### **II.3.7 Composición química elemental (ICP)**

El análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes en la muestras, se puede realizar más apropiadamente, cuando se analiza todo el material (superficie y bulto). La técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP por sus siglas en ingles) puede analizar todo el material; sin embargo es necesaria una preparación muy laboriosa de las muestras. Como requisito para realizar las mediciones, fue necesario disolver completamente las muestras usando una mezcla de ácidos. El equipo utilizado fue el ICP Emission Spectrometer Varian Liberty 110 bajo las siguientes condiciones: presión de Ar para producir el plasma de 150 KPa, temperatura del plasma  $1500^\circ\text{C}$ , velocidad de la bomba para inyectar la solución de las muestras a 25 rpm con un diámetro interno del tubo de 2 mm, tiempo de estabilización del equipo 15 s, tiempo de análisis de 10 s, y tiempo entre análisis para limpiar las líneas de inyección de muestra de 30 s.

Se pesaron aproximadamente 50 mg de las muestras y se colocaron en un tubo de vidrio para someterlo a un tratamiento térmico y eliminar el agua sobre la superficie, posteriormente se colocaron en un recipiente de vidrio y se agregaron 10 ml de agua regia

(HNO<sub>3</sub>, HCl en proporción 3:1) de dos en dos ml, con la ayuda del ultrasonido, la cuba de calentamiento se mantuvo en agitación a 40 °C hasta la disociación completa del sólido. Los estándares de cada uno de los elementos a analizar y para las curvas de calibración fueron: Ce 1000 ppm AlfaAesar, Zr 1000 ppm AlfaAesar, Al 1000 ppm y Au 1000 ppm AlfaAesar. Se prepararon concentraciones a 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm, respectivamente, aforados a 100 ml. La concentración de patrones se calculó con la ecuación (22). Para la medición de los volúmenes se utilizaron pipetas calibradas.

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad (22)$$

Donde:

C<sub>1</sub> = concentración de la solución patrón, ppm

V<sub>1</sub> = volumen que se debe de tomar de la solución patrón, ml.

C<sub>2</sub> = concentración deseada, ppm

V<sub>2</sub> = volumen al que se realiza el aforo, ml

Sustituyendo para 5 ppm:

$$V_1 = \frac{5\text{ppm} * 100\text{ml}}{1000\text{ppm}} = 5\text{ml}$$

Los porcentajes en peso teórico, fueron tomados de cálculos anteriores (sección II.1.2). La ecuación (23) se utilizó para el cálculo de las partes por millón (ppm) teóricas.

$$pmm = \frac{w_i}{V} \quad (23)$$

Donde:

ppm = partes por millón, mg/l.

w<sub>i</sub> = peso del componente i, mg.

V = volumen de la solución, l.

El cálculo del peso de cada componente se muestra se realizo con la ecuación (24).

$$w_i = \frac{x_w W_T}{1000} \quad (24)$$

En la tabla IX se muestra la cantidad de cada metal en fracción peso, así como el volumen al cual se realiza el aforo para poder calcular las partes por millón del metal en la solución final.

**Tabla IX. Estimación de las ppm de cada metal en las muestras**

Elemento	$x_w$ teórico	$w_{\text{de muestra}}$ , g	Volumen de aforo, ml	ppm, mg/l
Au	0.03	0.0504	250	6.05
Al	0.37	0.0504	250	48.39
Ce	0.24	0.0504	250	74.59

La tabla X muestra los resultados que proporcionó el equipo, los cuales fueron corregidos utilizando las intensidades obtenidas previamente con la calibración.

**Tabla X. Resultados obtenidos de la calibración del equipo para ICP.**

Concentración, ppm	Intensidad, u.a
0	1829
10	61850
20.1	109900
49.9	291400
100	597000

Se graficó la concentración en ppm en función de la intensidad (figura 27), para obtener una correlación entre las dos y poder conocer la ecuación corrigiendo los resultados obtenidos.



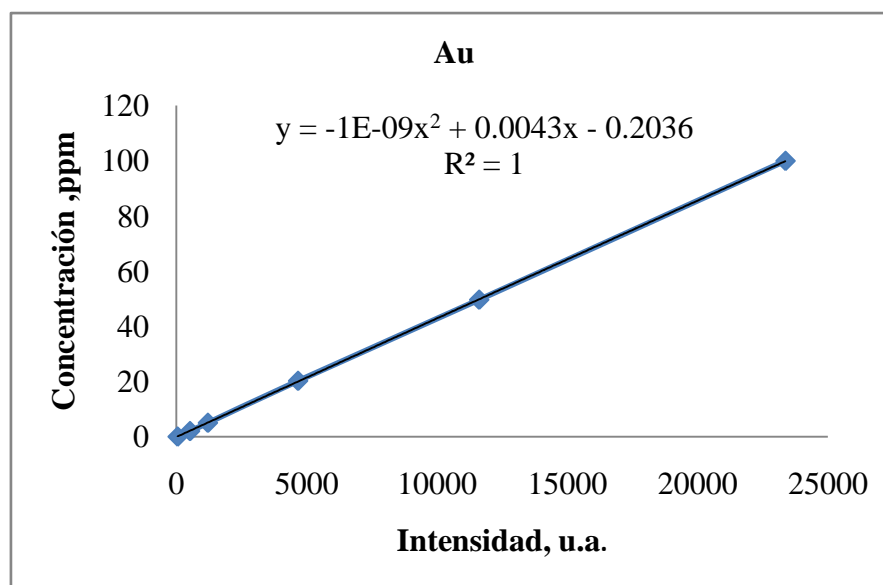


Figura 27 Corrección de la calibración del análisis de ICP.

La metodología que se realizó para la corrección anteriormente mencionada, para la calibración del equipo se describe a continuación. Empleando los valores obtenidos de la intensidad registrada por el equipo y las ppm para cada elemento (tabla X), se obtuvo una ecuación determinada para cada elemento y de así poder obtener la ecuación que permitió determinar valores más adecuados de las concentraciones (ppm). Por ejemplo para el Au.

$$ppm = -1E - 9 * int^3 + 0.043 * int - 0.2036$$

Donde:

int = Intensidad del plasma, u.a.

Sustituyendo:

$$ppm = -1E - 9 * 866.8^3 + 0.043 * 866.8 - 0.2036 = 3.58 ppm$$

Las fracciones en peso se determinan por la ecuación (26):

$$w_i = \frac{ppm * V}{w_T} \quad (26)$$

El peso total de la muestra debe ser medido en mg.

Sustituyendo:

$$w_{Au} = \frac{3.58ppm * 0.25l}{50.4mg} = 1.78 u. a$$

### II.3.8 Estimación de tamaño de partícula (TEM)

La caracterización por esta técnica se realizó cuando el oro se depositó en los soportes nanoestructurados. Lo anterior se debe a que con TEM se apreció la interacción física entre el soporte y la fase activa. Además se conoció el tamaño de las partículas de oro depositadas. Las imágenes de TEM fueron tomadas en un equipo Jeol 2010 a 200 KeV como voltaje de aceleración; la presión base de la cámara fue de  $10^{-5}$  Pa.

Las muestras fueron finamente molidas y dispersadas en alcohol isopropílico, posteriormente se depositan en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbón.

La estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando como mínimo 200 partículas de Au como las que se pueden observar en la figura 28.

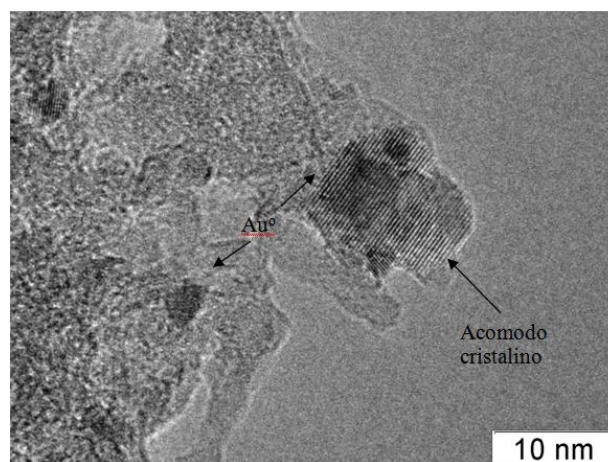


Figura 28. Identificación de las partículas de Au en las imágenes utilizando TEM.

### II.3.9 Estado de oxidación del oro (XPS)

La técnica de XPS permitió determinar los ambientes químicos en la superficie de los catalizadores; para este trabajo se analizó solo el oro. Los análisis de XPS fueron obtenidos en un sistema modificado de ablación laser, Riber LDM-32, usando un programa de análisis Cameca Mac3. La presión base en la cámara de análisis fue de  $1 \times 10^{-10}$  torr, una fuente de rayos X usando la línea de emisión  $k_{\alpha}$  de Al a 1486.6 eV, el ángulo de despegue del electrón fue  $45^{\circ}$ .

Las muestras fueron montadas en láminas delgadas de aluminio y después fueron introducidas a la cámara de análisis. La posición de los picos del XPS fue corregida utilizando el pico 1s del C situado a 284.5 eV.

En la figura 29 se muestra un espectro obtenido en XPS donde se puede observar la presencia de las diferentes especies de oro en la superficie. La deconvolución del espectro experimental se realizó usando gaussianas, los parámetros que se fijaron según el manual del equipo y valores reportados en la bibliografía se presentan en la tabla XI.

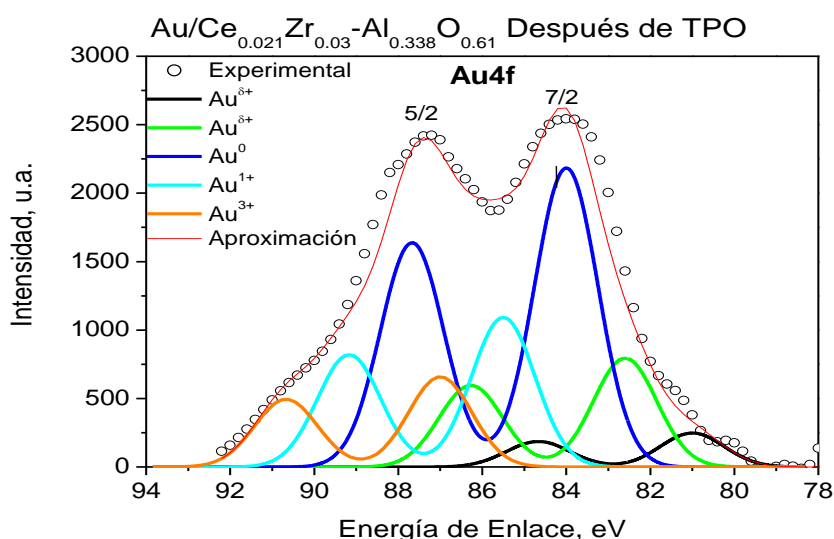


Figura 29. Espectro experimental de XPS para el Au.

**Tabla XI. Parámetros utilizados en la deconvolución.**

Especie	Pico 4 <sub>f7/2</sub> , eV	Pico 4 <sub>f5/2</sub> , eV
Au <sup>0</sup>	84	87.67
Au <sup>1+</sup>	85.5	89.17
Au <sup>3+</sup>	87	90.67
Au <sup>δ+</sup>	81-83	84.67-86.67

La relación de áreas del pico 7/2 y 5/2 se mantuvo constante en un valor de 0.75.

La ecuación (27) se utilizó para calcular la fracción de cada especie que se encuentra en la superficie.

$$F_{sAu} = \frac{A_{sAu}}{A_{sT}} \quad (27)$$

Donde:

$F_{sAu}$  = La fracción de la especie de oro, u.a.

$A_{sAu}$  = Área de la especie de oro, u.a.

$A_{sT}$  = Área de las especies totales de oro., u.a.

### **II.3.10 Funcionamiento del reactor para la oxidación de CO y descripción del método**

Las pruebas de actividad catalítica permitieron medir la eficiencia de los catalizadores en la reacción de oxidación de monóxido de carbono; con esto fue posible obtener el gráfico de temperatura contra porcentaje de conversión a CO<sub>2</sub>. El equipo utilizado para la determinación de la actividad catalítica consistió de un micro-reactor de vidrio en forma de U con un volumen interno de 1ml, un horno con el cual se puede mantener el control de la temperatura, y un termopar para la medición de la temperatura dentro del micro-reactor. Por otro lado se encuentra una serie de tanques de suministros de gases, incluyéndose las válvulas y reguladores de los flujos másico. Por último se tiene

acoplado a todo este sistema un espectrómetro de masas HPR-20 Hiden que a su vez incluye programas para registro de temperatura. El diagrama del equipo se muestra en la figura 30.

Se colocaron aproximadamente 0.05 g de muestra, sobre una cama de fibra de cuarzo, en el micro-reactor de lecho fijo, posteriormente fue colocado dentro del horno. La prueba consistió en hacer pasar, a través del micro-reactor, un flujo de 80 ml/min de una mezcla estequiométrica que consiste de 1% en volumen de CO y 0.5 % en volumen de O<sub>2</sub> de CO, 0.5 % de O<sub>2</sub>, utilizando He como gas de arrastre. La actividad se determinó a temperatura ambiente durante un periodo de 30 minutos.

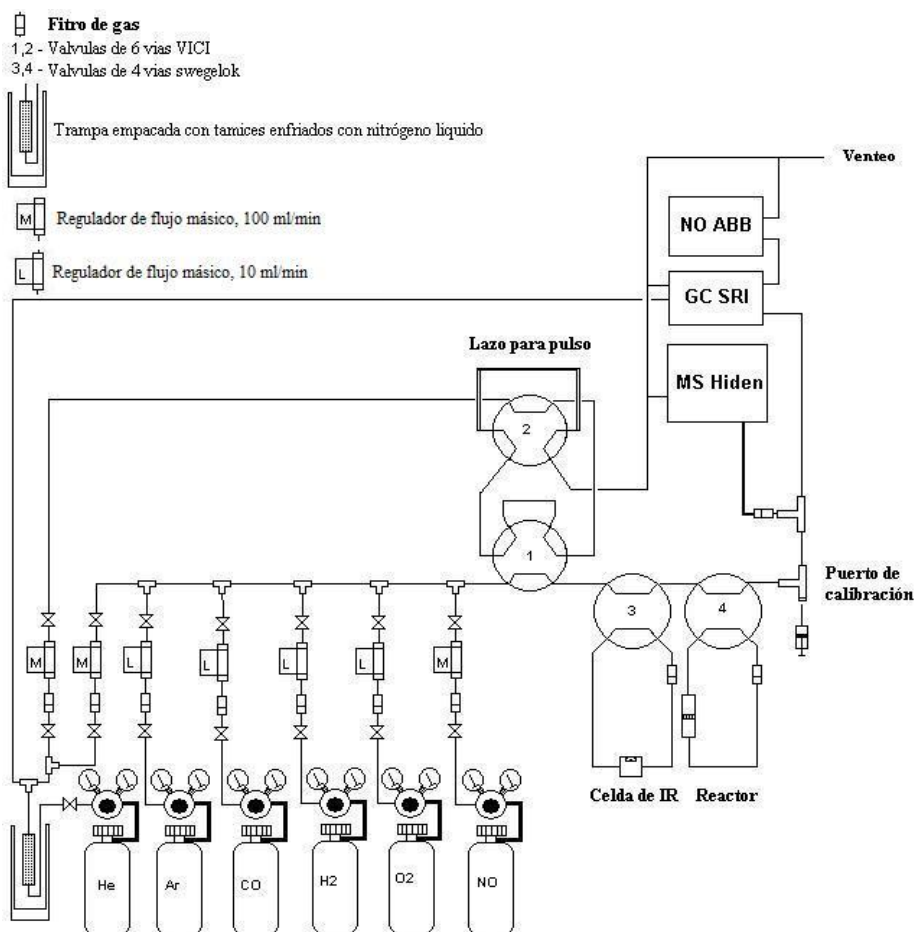
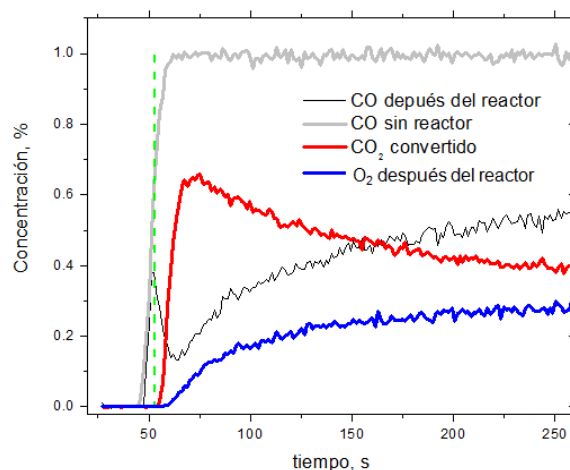


Figura 30. Esquema del sistema de reacción, reducción y oxidación con temperatura programada.

En la figura 31 se muestran los perfiles obtenidos por la técnica de espectrometría de masas, para la reacción de oxidación de CO.



**Figura 31. Perfiles de concentración obtenida con el espectrómetro masas durante la reacción la oxidación de CO a temperatura ambiente.**

La conversión de CO se determinó utilizando la ecuación (28):

$$X_{CO} = \frac{[C]_{Sr} - [C]_{Dr}}{[C]_{Sr}} \quad (28)$$

Donde:

$[CO]_{Sr}$  = concentración de CO sin reactor, u.a.

$[CO]_{Dr}$  = concentración de CO después del reactor, u.a.

Para el cálculo de la frecuencia de conversión (TOF) se utilizó la ecuación (28).

$$TOF = \frac{F_T * y * X_{CO}}{n_{Au}} \quad (28)$$

Donde:

TOF = frecuencia de conversión de CO, mol de CO/mol de Au\*s

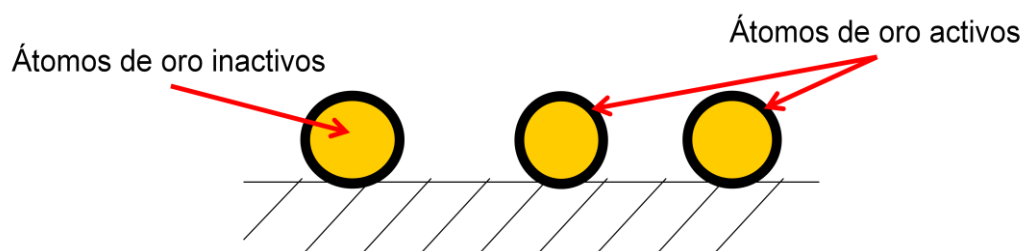
$X_{co}$  = conversión de CO, u.a.

$F_T$  = flujo total, moles/s

$y$  = fracción molar de CO, u.a.

$n_{Au}$  = contenido de oro activo en la muestra, mol.

Para la estimación de la cantidad de sitios activos se tomó en cuenta el diámetro de la partícula de oro. Para la estimación de los sitios disponibles se estableció que los átomos cinéticamente activos de oro se encuentran en la superficie de las partículas. La manera en la que se visualizó esta disposición de átomos de oro sobre la superficie de oro es mostrado en la figura 32.



**Figura 32. Esquema de las partículas de oro cinéticamente activas.**

La forma en la cual se realizaron los cálculos se muestran en las ecuaciones (30) a la (34). La cantidad de átomos de oro en la superficie de una partícula depositada de oro se estimó empleando la ecuación (30).

$$Au^0_{superficie} = \frac{A_{s PAu}}{A_{s Au}} \quad (30)$$

Donde:

$Au^0_{superficie}$  = Átomos de oro en la superficie de partícula de oro, u.a.

$A_{s PAu}$  = Superficie de una partícula esférica de oro determinado por TEM,  $nm^2$ .

$A_{s Au}$  = Superficie de un átomo de oro de acuerdo al diámetro (0.358nm),  $nm^2$ .

La cantidad total de átomos se calculó con la ecuación (31).

$$Au^0_{totales} = \frac{V_{P Au}}{V_{Átomo Au}} \quad (31)$$

Donde:

$V_{P\text{Au}}$  = Volumen de una partícula de oro determinado por TEM,  $\text{nm}^3$ .

$V_{\text{Átomo Au}}$  = Volumen de un átomo de oro de acuerdo al diámetro (0.358nm),  $\text{nm}^3$ .

$\text{Au}^0_{\text{totales}}$  = Átomos totales de oro, u.a.

La fracción de átomos de oro metálico activo se determinó por la ecuación (32):

$$F_{ac\text{ Au}^0} = \frac{\text{Au}^0_{\text{superficie}}}{\text{Au}^0_{\text{totales}}} \quad (32)$$

Donde:

$F_{ac\text{ Au}^0}$  = Fracción de oro metálico activo, u.a.

Finalmente el número de moles totales de oro se calculó con la ecuación

(34).

$$n_{\text{Au}} = F_{T\text{ ac}} * C_{\text{Au}} * w \quad (34)$$

Donde:

$C_{\text{Au}}$  = Contenido de oro de el catalizador, mol/g.

w = Peso de muestra, g.

$n_{\text{Au}}$  = número de moles de oro, mol.



### III Resultados

Este capítulo se ha designado para presentar los resultados de la caracterización de los sistemas obtenidos como se mostró el capítulo II. El análisis cuidadoso y adecuado de los resultados permitirá establecer conclusiones sobre qué tipo de soporte puede estabilizar a las especies de oro más activas.

#### III.1 Composición química de los soportes por EDS

En la figura 33 se presentan un ejemplo de espectro resultante tras someter al soporte etiquetado como  $\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$  al análisis EDS. En él, se proporcionan el análisis químico elemental en % peso y % atómico de cada elemento involucrado en la estequiometría del soporte. En la tabla XII se presentan los resultados para todos los materiales sintetizados.

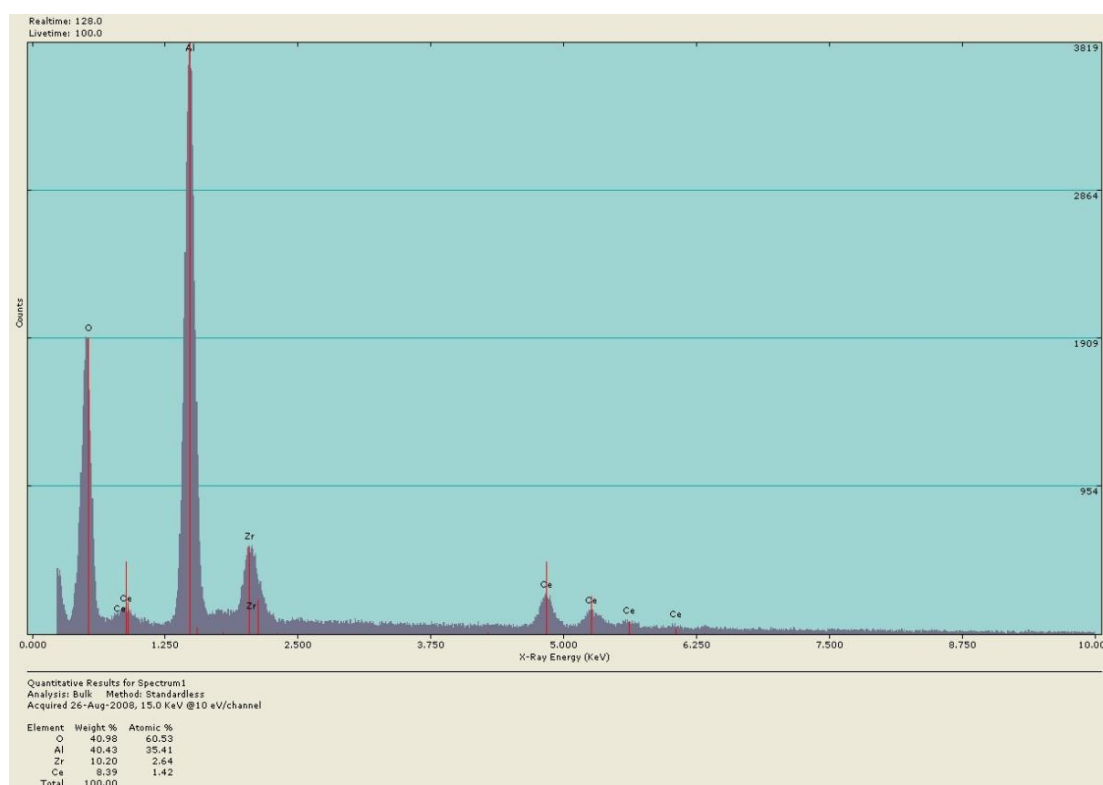


Figura 33. Espectro de EDS de la muestra  $\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$ .

**Tabla XII. Resultados del análisis químico elemental por EDS.**

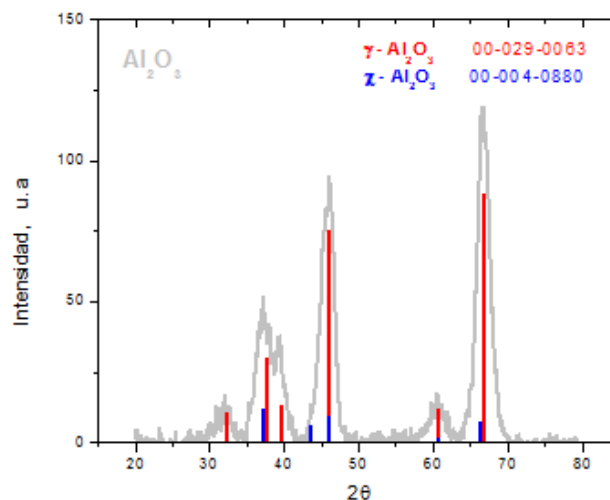
Muestra	Elemento	X atómico experimental	X atómico teórico
$\text{Al}_{0.382}\text{Ce}_{0.006}\text{Zr}_{0.009}\text{O}_{0.609}$	O	0.602	0.603
	Al	0.386	0.381
	Ce	0.004	0.006
	Zr	0.009	0.008
$\text{Al}_{0.385}\text{Ce}_{0.013}\text{O}_{0.602}$	O	0.600	0.602
	Al	0.394	0.385
	Ce	0.006	0.013
$\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$	O	0.605	0.610
	Al	0.354	0.338
	Ce	0.026	0.021
	Zr	0.016	0.030
$\text{Al}_{0.347}\text{Ce}_{0.044}\text{O}_{0.609}$	O	0.600	0.609
	Al	0.377	0.347
	Ce	0.073	0.044
$\text{Ce}_{0.289}\text{Zr}_{0.269}\text{O}_{0.442}$	O	0.655	0.442
	Ce	0.070	0.289
	Zr	0.272	0.269

Se obtuvo que los soportes que contenían Al en su estructura, presentaron concentraciones mayores teóricamente que experimentalmente. Los resultados mostraron que en las muestras solo se tienen los elementos deseados en los soportes. Sin embargo se sabe que la principal desventaja de esta técnica de análisis es el área que analiza (menor de una micra), por lo tanto los resultados no son del todo representativos.

### III.2 Propiedades estructurales

La difracción de rayos X es una de las técnicas utilizadas para conocer las propiedades estructurales de los materiales, ya que es posible la identificación de las fases cristalinas. El patrón de difracción obtenido del óxido de aluminio (figura 34), presenta la aparición de dos tipos de alúmina:  $\gamma$ -alúmina y  $\chi$ -alúmina; lo anterior fue concluido al compararse con las fichas 00-0029-0063 y 00-0004-0880 de la base de datos (JCPDS-

ICCD, 2000). Para la muestra de óxido de cerio se usó como referencia la ficha 00-0034-0394; y para la mezcla de óxidos de Ce y Zr la ficha 00-0038-1437 que tiene fracciones molares  $\text{Ce}_{0.0533}\text{O}_{0.6667}\text{Zr}_{0.28}$ .



**Figura 34. Patrón de difracción de rayos x para la alúmina sintetizada comparándola con las alúminas de referencias.**

En la figura 35 se observan los patrones de difracción de los soportes de  $\text{CeO}_2$ , y Al-Ce-O, es posible distinguir los picos representativos a las fases cristalinas del  $\text{CeO}_2$ . En el caso de las muestras con Al-Ce- O se presenta una disminución de intensidad y aumento del ancho de las reflexiones que corresponden al  $\text{CeO}_2$  comercial; desapareciendo la mayoría de los planos cristalinos de este compuesto. Por otra parte, para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se aprecia el mismo efecto, sin embargo la intensidad de las señales es mayor comparado con los de  $\text{CeO}_2$ .

En la figura 36 se observan los patrones de difracción de los óxidos de Ce-Zr-O, Al-Ce-Zr- O y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Claramente se notan las señales de los planos cristalinos principales correspondientes a la alúmina en la muestra de óxido mixto que la incluye. Sin embargo, no se distinguen las señales correspondientes a los planos cristalinos del óxido de Ce-Zr; efecto que se presenta cuando el tamaño de los cristales de los elementos es tan pequeño, que no es posible detectarlos con esta técnica.

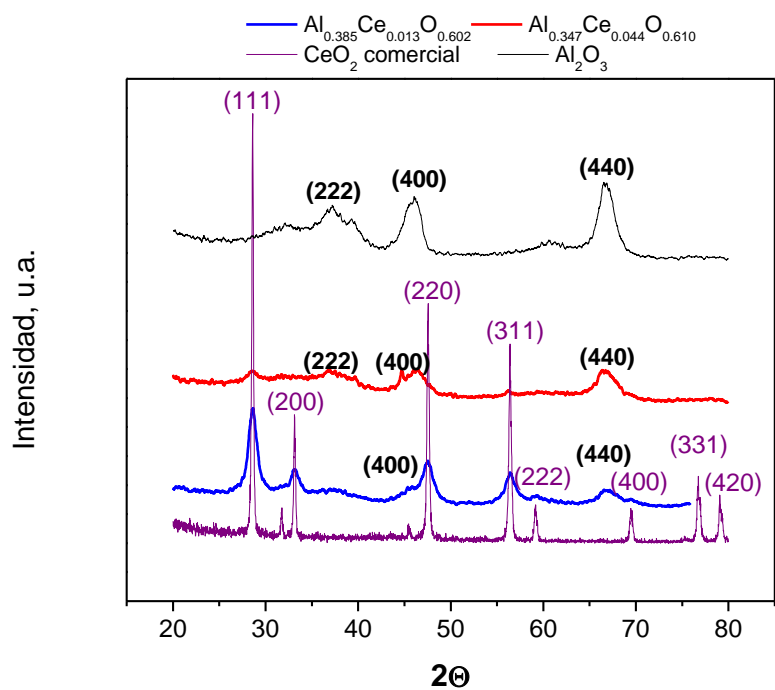


Figura 35. Patrones de difracción de los óxidos de Al-Ce sintetizados,  $\text{CeO}_2$  comercial y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

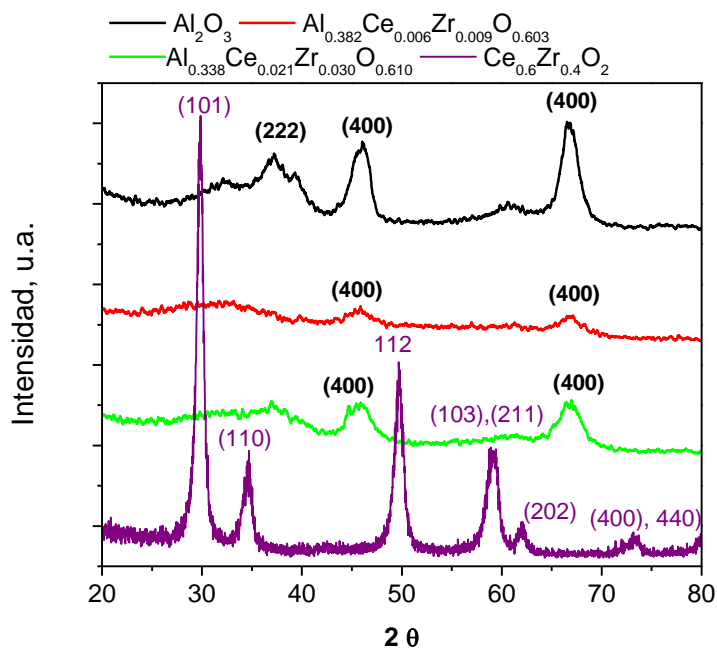


Figura 36. Patrones de difracción para los óxidos de Al-Ce-Zr.

En la tabla XIII se presentan los valores del tamaño de cristal de las muestras, estimado mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 11); los planos cristalinos estudiados fueron aquellos que presentaron las reflexiones con mayor intensidad. Como resultados se obtuvieron estructuras cúbicas centradas en las caras en todos los cristales analizados.

**Tabla XIII. Picos principales de las muestras tomadas como referencia.**

CeO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ce <sub>0.289</sub> Zr <sub>0.269</sub> O <sub>0.442</sub>	
Posición 2θ	Tamaño, (nm)	Posición 2θ	Tamaño, (nm)	Posición 2θ	Tamaño, (nm)
28.6	45 <sup>a</sup>	45.8	5 <sup>b</sup>	29.8	12 <sup>c</sup>
33.1	38 <sup>a</sup>	66.8	6 <sup>b</sup>	34.5	8 <sup>c</sup>
47.5	34 <sup>a</sup>			49.7	9 <sup>c</sup>
56.4	33 <sup>a</sup>			59.1	7 <sup>c</sup>
59.1	36 <sup>a</sup>				
69.4	36 <sup>a</sup>				
76.7	31 <sup>a</sup>				

<sup>a</sup> Picos del CeO<sub>2</sub>, <sup>b</sup> Picos del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y <sup>c</sup> picos del Ce<sub>0.289</sub>Zr<sub>0.269</sub>O<sub>0.442</sub>

En la tabla XIV se muestran los resultados de tamaño de cristal para los compuestos de CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para los óxidos mixtos de Ce-Al.

**Tabla XIV. Tamaño de cristal de los óxidos de Al-Ce.**

Al <sub>0.385</sub> Ce <sub>0.013</sub> O <sub>0.602</sub>		Al <sub>0.347</sub> Ce <sub>0.044</sub> O <sub>0.609</sub>	
Posición 2θ	Tamaño, (nm)	Posición 2θ	Tamaño, (nm)
28.6	3 <sup>b</sup>	28.6	9 <sup>b</sup>
32.3	3 <sup>b</sup>	32.3	9 <sup>b</sup>
46.0	3 <sup>a</sup>	46	5 <sup>a</sup>
66.8	5 <sup>a</sup>	47.6	8 <sup>b</sup>
		56.4	8 <sup>b</sup>
		66.9	5 <sup>a</sup>

Finalmente, la tabla XV, integra el valor de tamaño de cristal para las reflexiones de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en los óxidos mixtos de Al-Ce-Zr.

**Tabla XV. Tamaño de cristal de los óxidos de Al-Ce-Zr.**

$\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.610}$		$\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.610}$	
Posición $2\theta$	Tamaño, (nm)	Posición $2\theta$	Tamaño, (nm)
<b>45.9</b>	<b>4<sup>a</sup></b>	<b>45.9</b>	<b>3<sup>a</sup></b>
<b>66.9</b>	<b>5<sup>a</sup></b>	<b>66.7</b>	<b>2<sup>a</sup></b>

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

### III.3 Propiedades superficiales

Los resultados del área superficial serán empleados para el cálculo de la OSC, ya que es necesario tomar en cuenta este factor para conocer el contenido de oxígeno en la superficie de los soportes; además, se busca comprobar que el método de síntesis permite obtener materiales capaces de dispersar de manera más efectiva la fase activa. En la tabla XVI se presentan los resultados de área superficial de los soportes.

Al analizar los resultados de esta del área superficial, se confirma que el método sol-gel aumenta el área superficial. Es posible establecer una estrecha relación entre este valor y el de tamaño de cristal, ya que las muestras que presentan menor tamaño de cristal son aquellas que cuentan con mayor área superficial. Claramente las muestras de óxidos mixtos tienen mayor área superficial que los óxidos puros.

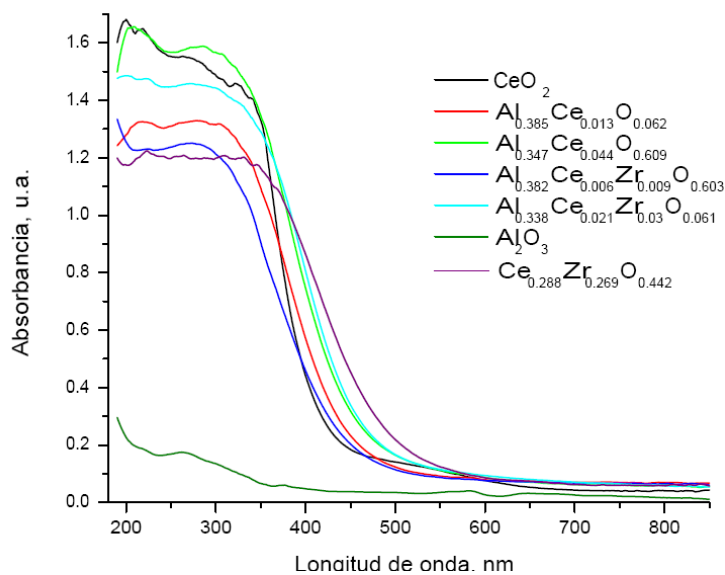
**Tabla XVI. Resultados de área superficial  $S_{\text{BET}}$ .**

<b>Soporte</b>	<b>Área superficial, (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	206
$\text{CeO}_2$ comercial (Alfa Aesar)	22
$\text{Al}_{0.385}\text{Ce}_{0.013}\text{O}_{0.602}$	340
$\text{Al}_{0.347}\text{Ce}_{0.044}\text{O}_{0.609}$	271
$\text{Zr}_{0.269}\text{Ce}_{0.289}\text{O}_{0.442}$	36
$\text{Al}_{0.382}\text{Ce}_{0.006}\text{Zr}_{0.009}\text{O}_{0.603}$	266
$\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.610}$	298

### III.4 Estado electrónico del óxido de cerio

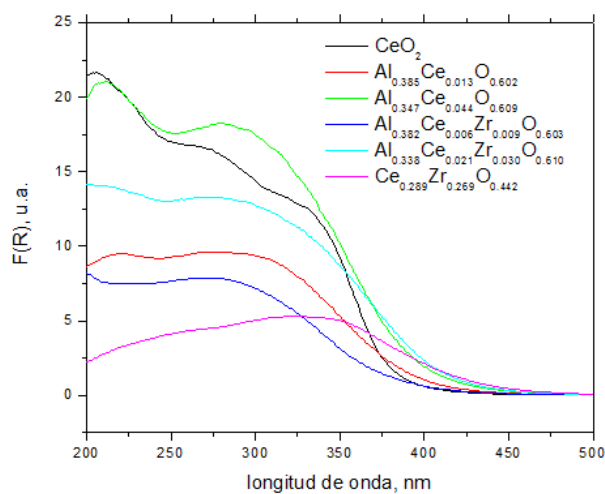
Por medio de la espectroscopía de UV-vis se pueden apreciar los cambios en el estado electrónico del óxido de cerio. Los espectros obtenidos en unidades de absorbancia se presentan en la figura 37. En ellos, se puede observar la diferencia entre los soportes del óxido de cerio comercial y las mezclas de óxidos sintetizadas, principalmente por el cambio en sus pendientes. El espectro del óxido de aluminio no presenta una absorción significativa de energía, sin embargo al provocar cambios estructurales de este material se modifica la absorción de energía.

El punto en el cual comienza la absorción de energía es un valor importante, ya que permite calcular la energía mínima requerida para promover los electrones de su banda de valencia a la banda de conducción (energía de brecha prohibida).



**Figura 37. Espectros de absorción en unidades de absorbancia.**

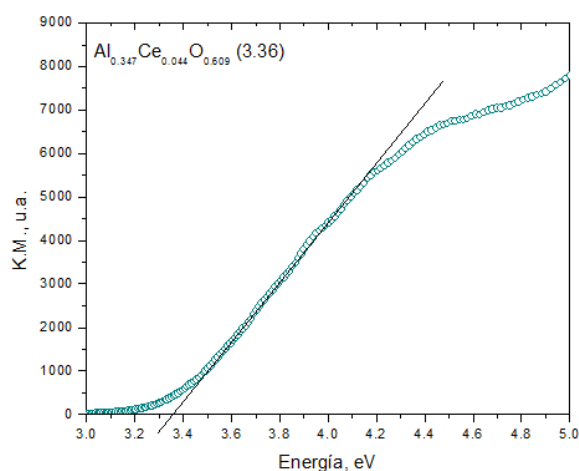
Aplicando las ecuaciones (12) y (13), se realizó un cambio en las unidades del eje de las ordenadas, a unidades  $f(R)$  (figura 38). Siguiendo con el camino establecido para obtener los resultados en unidades de energía, se debe realizar este paso.



**Figura 38. Espectros UV-vis en unidades de función de la reflectancia.**



Con la finalidad de obtener un valor apropiado de la energía de brecha prohibida, se utilizaron las unidades Kubelka-Munk (K-M) siguiendo la metodología descrita en la sección II.3.4. La energía de brecha prohibida está asociada a cambios en la estructura de los materiales y a la cantidad de defectos en el óxido de cerio. La figura 39 permite apreciar la forma en la que se determinó gráficamente estos valores. Siguiendo el mismo procedimiento se obtuvieron los valores correspondientes de la energía de la banda prohibida.



**Figura 39. Espectro de UV-vis en unidades Kubelka-Munk.**

En la Tabla XVII se presentan las estimaciones de la energía de la brecha prohibida. Las muestras se etiquetan en función del contenido en fracción molar de Ce, el óxido de cerio comercial tiene una fracción molar de 0.333 u.a.

**Tabla XVII. Energía de brecha prohibida de los soportes.**

Contenido de Ce en fracción molar, u.a.	Energía de Brecha prohibida
0.006	3.28
0.013	3.36
0.021	3.14
0.044	3.35
0.289	3.05
0.333	3.37

Se realiza la medición de la energía de gap después del tratamiento térmico con  $H_2$ , con la finalidad de relacionar los cambios en la energía con la presencia de defectos estructurales (se sabe que este gas provoca la aparición de defectos superficiales debido a la reducción del soporte). Durante los experimentos, se presentan cambios instantáneos en el color de los sólidos reducidos (fenómeno de reoxidación). En la tabla XVIII se muestran los cambios de energía de brecha prohibida: primeramente en las muestras frescas, después de someterlas a la reducción térmica y finalmente, transcurrido un mes de realizar la reducción. En la tabla se muestran los resultados que indican la fracción no reducida y la fracción que se reóxida en cada muestra.

**Tabla XVIII. Porcentaje de reducción y reoxidación de las muestras.**

Contenido de Ce en fracción	$E_g$ Frescos, eV	$E_g$ TPR, eV	$E_g$ TPR mes eV	Fracción no reducida	Fracción de reoxidación
0.006	3.28	3.22	3.25	0.98	0.99
0.013	3.36	3.33	3.36	0.99	0.99
0.021	3.19	2.9	3.04	0.91	0.95
0.044	3.35	3	3.24	0.90	0.93
0.289	3.05	2.95	2.71	0.97	1.09
0.333	3.37	3.37	3.37	1.00	1.00

Los resultados resaltan que después de una reducción térmica se disminuye la energía de brecha prohibida. Una de las posibles causas de dicho efecto, se debe a que en el óxido de cerio puede formar mayor cantidad de vacancias de oxígeno por reacción del hidrógeno en fase gaseosa (véase sección II.3.5.). Sin embargo, el efecto también puede presentarse por un cambio en la forma de los cristales de  $CeO_2$ . Los óxidos de Al-Ce-Zr presentan una menor energía de brecha prohibida; cumpliéndose uno de los objetivos, pues es una evidencia experimental de que se están modificando las propiedades del óxido de cerio. La velocidad de reoxidación es diferente para cada muestra, lo que indica que están interaccionando de diferente manera con el oxígeno y por lo tanto presentan diferente movilidad de oxígeno, sin embargo no todas las muestras logran retomar su nivel inicial de energía.

El óxido de cerio comercial no presenta cambios después del tratamiento, lo que indica que es más estable y, consecuentemente, será más difícil crear defectos en él por un tratamiento térmico, o bien la velocidad de oxidación es mucho mayor que el resto de las muestras.

### **III.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno**

La OSC depende de la estructura de los óxidos, por lo que puede modificarse por cambio en ésta como los son: tamaño de cristal y/o creación de defectos estructurales por presencia de otros elementos o compuestos. El contenido de oxígeno disponible se determina por la reacción de las muestras ante pulsos de hidrógeno a alta temperatura. Los datos obtenidos se muestran en la figura 40.

Es posible observar que la conversión de hidrógeno depende la naturaleza de las muestras, así como del oxígeno disponible. Usualmente el nivel de conversión de hidrógeno es alto en el primer pulso y decrece con el aumento en el número de pulsos, hasta llegar a un nivel estable. Este nivel estable se le atribuye al transporte de oxígeno que va del bulto a la superficie en el intervalo de tiempo de los pulsos. Las mediciones del consumo de hidrógeno en estas condiciones permiten estimar la velocidad de difusión.

Los resultados fueron obtenidos siguiendo la metodología descrita en la sección II.3.5; se presentan en la tabla XIX. El óxido de aluminio no se analiza ya que es un óxido que es muy estable y no es capaz de proporcionar oxígeno. Para el resto de las muestras se reportan los resultados la OSC en la superficie.

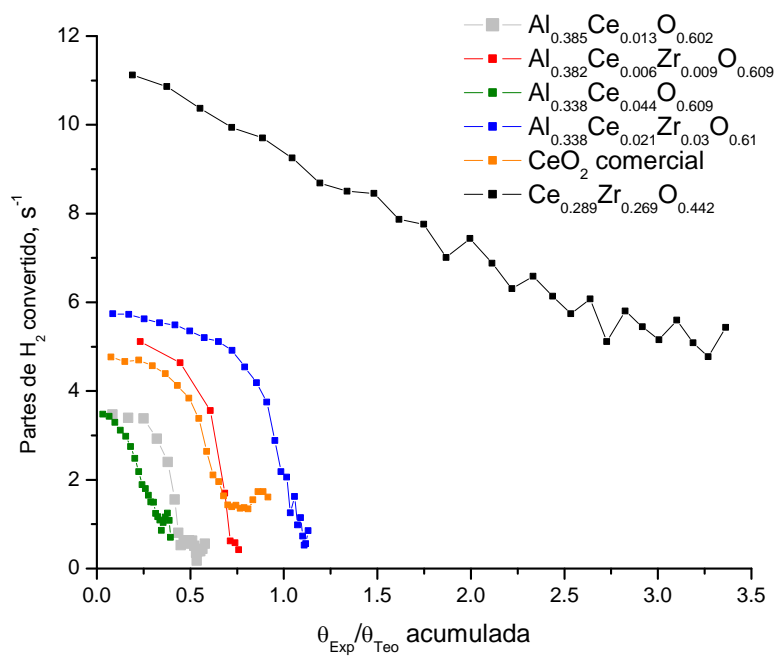


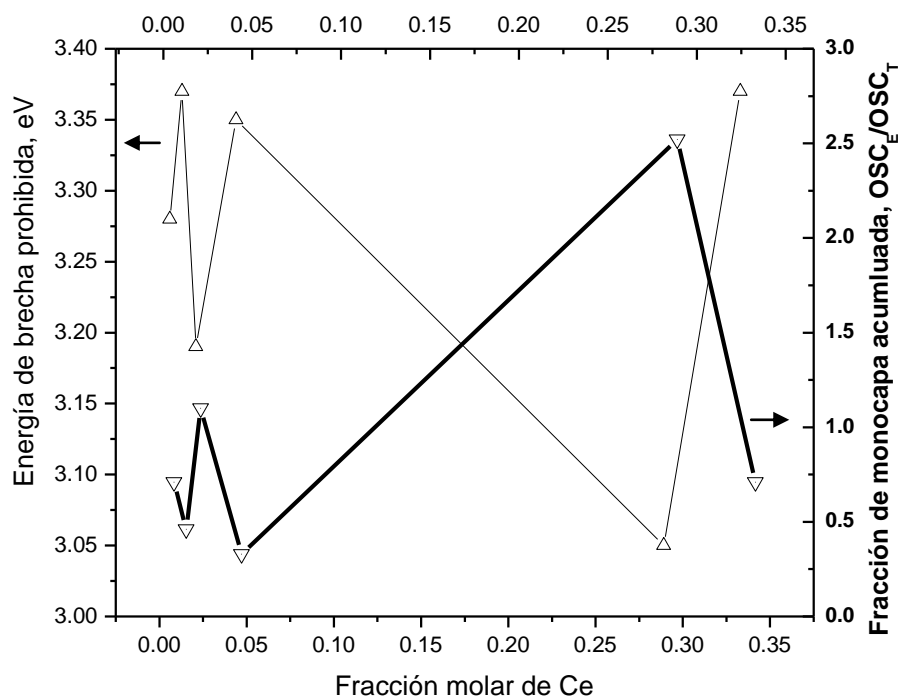
Figura 40. Consumo de  $\text{H}_2$  en función de la fracciones de monocapa.

Tabla XIX. Resultado de la OSC en la superficie de las muestras.

Soporte	Fracción de monocapa, u.a.
$\text{CeO}_2$ comercial	0.71
$\text{Al}_{0.385}\text{Ce}_{0.013}\text{O}_{0.602}$	0.54
$\text{Al}_{0.347}\text{Ce}_{0.044}\text{O}_{0.609}$	0.33
$\text{Zr}_{0.269}\text{Ce}_{0.289}\text{O}_{0.442}$	2.52
$\text{Al}_{0.382}\text{Ce}_{0.006}\text{Zr}_{0.009}\text{O}_{0.603}$	0.72
$\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.610}$	1.10

La tabla muestra que uno de los objetivos planteados se ha logrado, ya que se tiene diferente movilidad de oxígeno en la superficie de las muestras, esto permitirá estudiar cómo afecta a la estabilidad de las especies de oro. Se observa que las muestras con óxidos de Al-Ce-Zr tienen mayor contenido de oxígeno disponible en la superficie, aunque tiene una menor cantidad de  $\text{CeO}_2$  comparándolos con los óxidos de Al-Ce. También se resalta que la OSC depende del tamaño de cristal de  $\text{CeO}_2$ , la muestra  $\text{Al}_{0.385}\text{Ce}_{0.013}\text{O}_{0.602}$  tiene un tamaño de 3 nm y mayor OSC y la muestra  $\text{Al}_{0.347}\text{Ce}_{0.044}\text{O}_{0.609}$  tiene un tamaño de 9 nm pero menor OSC.

La figura 41 muestra la dependencia que tiene la OSC con la energía de la brecha prohibida del  $\text{CeO}_2$  (sección III.4.), se observa una dependencia inversamente proporcional con el estado electrónico del  $\text{CeO}_2$ , es decir a menor energía de la brecha prohibida las muestras presentan mayor OSC en la superficie.



**Figura 41.** Correlación entre la energía de brecha prohibida y la OSC en la superficie de las muestras.

Los resultados reportados son únicamente del oxígeno disponible en la superficie, por lo que es posible afirmar que los defectos estructurales que se provocan en los soportes están localizados en la superficie.

Finalmente las mediciones para la contribución de oxígeno del bulto no se reportan, ya que se presentan cambios significativos en la estabilidad de los equipos y las señales son débiles, posiblemente podrían confundirse con ruido.

Hasta este punto se han presentado los resultados de caracterizaciones en los soportes, únicamente. Estos resultados permitirán un mejor entendimiento del comportamiento de la fase activa (oro) en los sistemas sintetizados.

### III.6 Análisis químico elemental de los catalizadores

La técnica de análisis ICP permite determinar las concentraciones químicas elementales de los metales en las muestras analizadas. Una de sus desventajas es que solo pueden analizar elementos como los metales. En la tabla XX se presentan los resultados de análisis realizado a las muestras sintetizadas en este trabajo de tesis.

**Tabla XX. Resultados obtenidos del análisis químico elemental con la espectroscopia ICP.**

Catalizador	Elemento	% peso teórico	% peso experimental
Au/CeO <sub>2</sub>	Au	3	<b>3.9</b>
	Ce	81	<b>79.1</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au	3	<b>3.4</b>
	Al	53	<b>43.5</b>
Au/ Al <sub>0.385</sub> Ce <sub>0.013</sub> O <sub>0.602</sub>	Au	3	<b>2.6</b>
	Ce	8	<b>3.9</b>
	Al	48	<b>40.2</b>
Au/ Al <sub>0.347</sub> Ce <sub>0.044</sub> O <sub>0.609</sub>	Au	3	<b>1.8</b>
	Ce	24	<b>10.0</b>
	Al	37	<b>35.1</b>
Au/ Al <sub>0.382</sub> Ce <sub>0.006</sub> Zr <sub>0.009</sub> O <sub>0.609</sub>	Au	3	<b>3.0</b>
	Al	48	<b>40.1</b>
	Zr	3	<b>2.4</b>
	Ce	5	<b>2.5</b>
Au/ Al <sub>0.338</sub> Ce <sub>0.021</sub> Zr <sub>0.03</sub> O <sub>0.61</sub>	Au	3	<b>2.3</b>
	Al	37	<b>27.1</b>
	Zr	14	<b>6.1</b>
	Ce	9	<b>7.3</b>

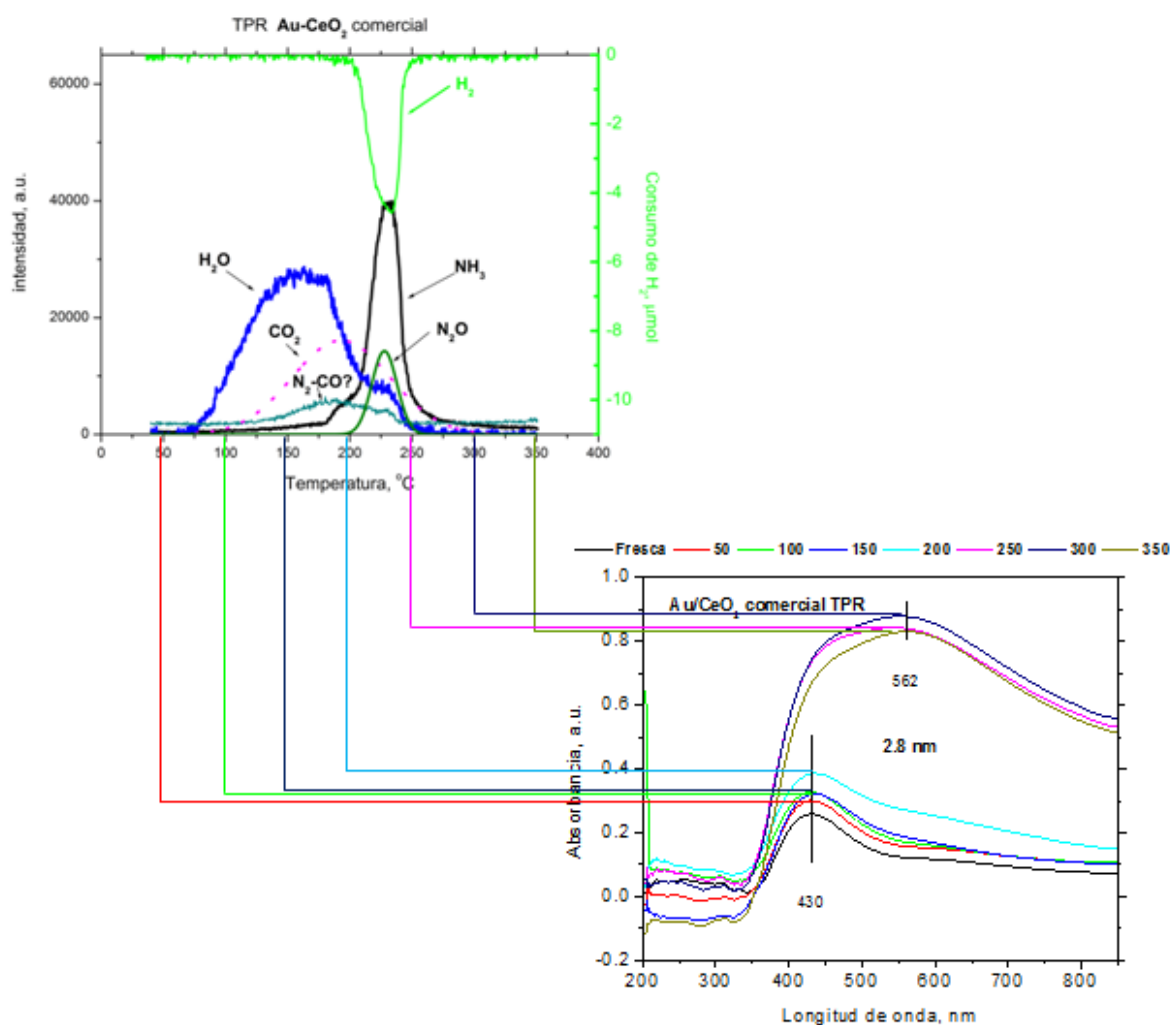
La mayoría de los elementos presentan una alta aproximación entre las concentraciones experimentales y teóricas. Sin embargo, al realizar mediciones extras a las muestras para corroborar los resultados, en cada una, los valores obtenidos en cada análisis eran diferentes. Se concluye que el equipo empleado para el análisis, no es lo suficientemente estable para analizar las muestras preparadas en este trabajo y por lo tanto los resultados obtenidos no son confiables.

### **III.7 Propiedades de los catalizadores y evolución de las especies de oro con diferentes tratamientos térmicos**

La contribución relativa de las especies de oro (partículas, cúmulos y cationes) depende de la naturaleza del soporte empleado; de la atmósfera (tipo de gas) que se utilice en el tratamiento térmico y de su estabilidad por efectos de la temperatura, o, por su naturaleza. Para lo que fue necesario analizar simultáneamente los perfiles de TPR y los espectros de UV-vis.

El análisis con temperatura programada en flujo de  $H_2$  se presentan en la figura 42. Se observa la evolución de las especies de oro en función de la temperatura. Los perfiles muestran 3 dominios en los intervalos de temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $275\text{ }^\circ\text{C}$  y de  $275\text{ }^\circ\text{C}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . En el primer intervalo de temperatura los espectros de UV-vis muestran que conforme se aumenta la temperatura cambia el estado electrónico de las especies de oro, ya que se observa un cambio en la posición de la señal correspondiente a la transferencia de carga entre el oro y el oxígeno (436 nm hasta 456 nm). Al analizar los perfiles de TPR se confirma la descomposición térmica de los componentes del precursor de Au (urea, agua) y la formación de compuestos como: CO,  $CO_2$  y  $N_2$ . El desplazamiento de la señal de transferencia de carga se debe a la descomposición térmica del precursor de oro (formación de Au-O y  $Au(OH)_3$ ) que se lleva a cabo en la superficie de los catalizadores. Sin embargo no se detecta la presencia de Au metálico debido a que no observa la señal que corresponde al plasmón. En el segundo intervalo se presenta la reducción química de los precursores de Au con  $H_2$  acompañada con la formación de nanopartículas de  $Au^0$  (plasmón a 532 nm), además de la formación y desorción de  $NH_3$  y

$N_2O$ . La cantidad estimada de  $H_2$  para reducir el oro es de  $152 \mu\text{mol/g}$  y la cantidad de  $H_2$  consumido durante TPR es de  $366 \mu\text{mol/g}$ , por lo que se asume que parte del  $H_2$  esta reaccionando con el óxido de cerio del soporte. La reducción del  $CeO_2$  másico se puede detectar a partir de  $400^\circ\text{C}$ , pero es posible disminuir esta temperatura por la presencia de oro con tamaño nanométrico. (Andreeva *et al.*, 2002). Se puede proponer que el  $H_2$  reacciona con el soporte en presencia de las partículas metálicas finas. La presencia del óxido de nitrógeno en los productos de desorción es una evidencia directa de que el  $NH_3$  esta reaccionando con el oxígeno de la superficie de los catalizadores (precursor de oro u óxido de cerio).

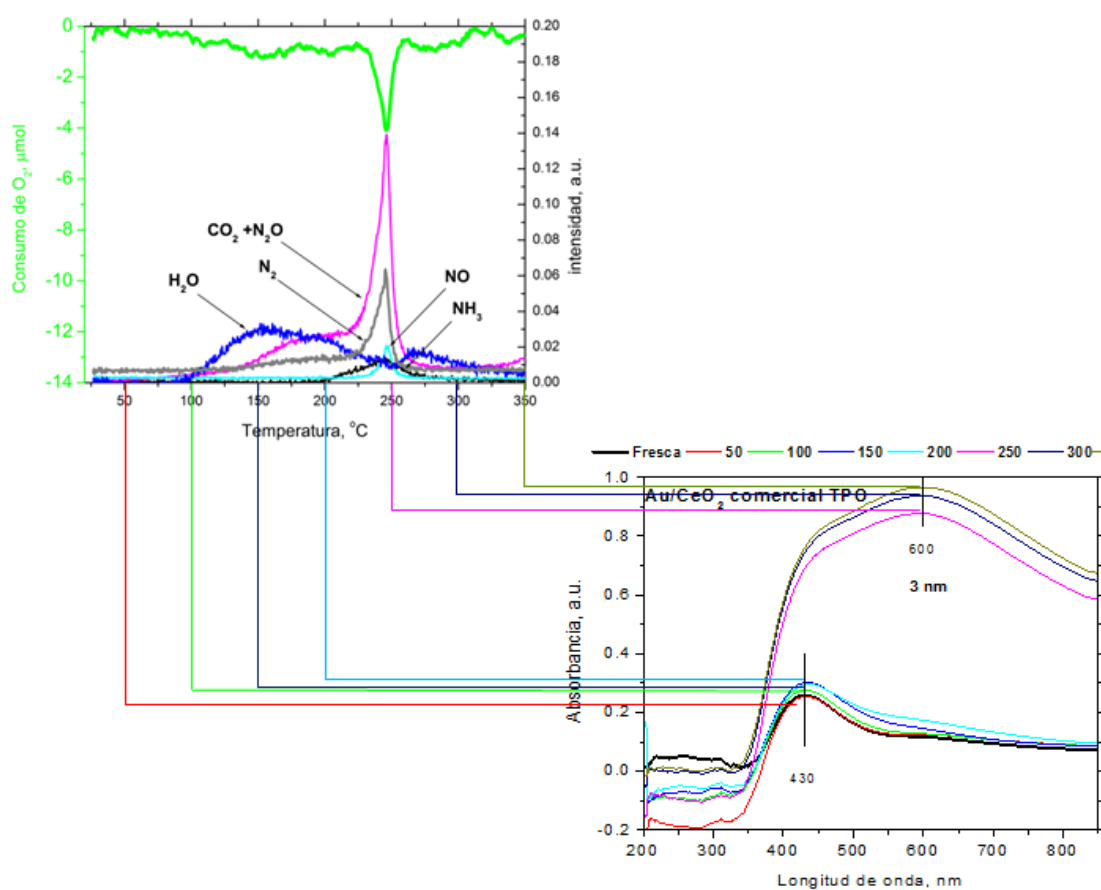


**Figura 42.** A la izquierda el perfil de consumo de  $H_2$  y gases desorbidos durante TPR y a la derecha los espectros de UV-vis después de TPR a ciertas temperaturas.



Finalmente, en la tercera parte del análisis no se observó ningún cambio relacionado al plasmón, lo que significa que se pueden estabilizar las especies de oro metálico sobre los soportes sintetizados. También la señal de transferencia de carga indica la presencia especies catiónicas en las muestras reducidas.

El análisis con temperatura programada en flujo de  $O_2$  se presentan en la figura 43, se observa que hay intervalos parecidos a los anteriores, pero con diferente contribución de las especies desorbidas y consumidas. Presentan menor cantidad de  $NH_3$  desorbido, pero mayor cantidad de  $NO$  y  $N_2O$ , por la reacción de  $NH_3$  con  $O_2$  en fase gaseosa.



**Figura 43.** A la izquierda el perfil de consumo de  $O_2$  y gases desorbidos durante TPO y a la derecha los espectros de UV-vis después de TPR a ciertas temperaturas.

El análisis con temperatura programada en flujo de  $O_2$  se presentan en la figura 43. Se observa que hay intervalos parecidos a los anteriores, pero con diferente contribución de las especies desorbidas y consumidas. Presentan menor cantidad de  $NH_3$  desorbido, pero mayor cantidad de  $NO$  y  $N_2O$ , por la reacción de  $NH_3$  con  $O_2$  en fase gaseosa. Después de los tratamientos con oxígeno se presenta un corrimiento hacia mayor longitud de onda. El efecto del corrimiento puede ser causado por el tratamiento térmico que descompone los precursores del oro y también modifica las propiedades electrónicas del soporte, por consecuencia se provoca un cambio en el estado electrónico del plasmón. Los cambios en el estado electrónico del soporte dependen de su naturaleza (aislantes, semiconductores o conductores).

### III.8 Distribución del tamaño de partícula de oro metálico después de los tratamientos térmicos

Al cuantificar tamaño y cantidad de partículas de oro observadas y empleando los histogramas resultantes (figura 44), se puede hacer una estimación del tamaño promedio de partícula de oro.

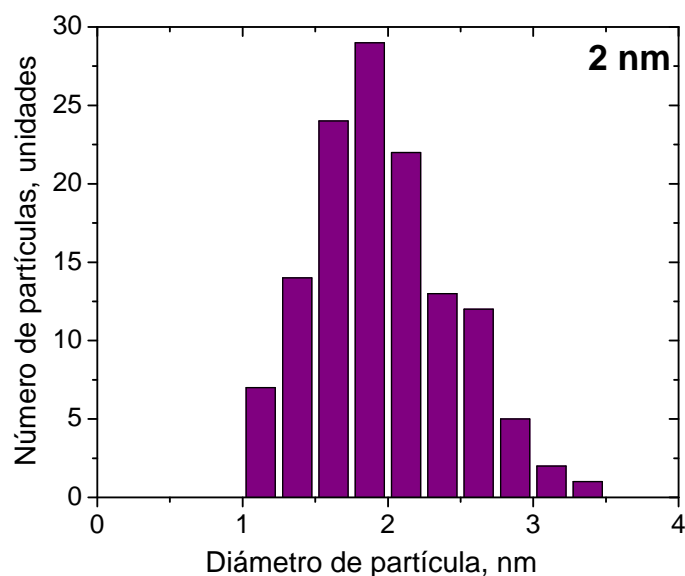


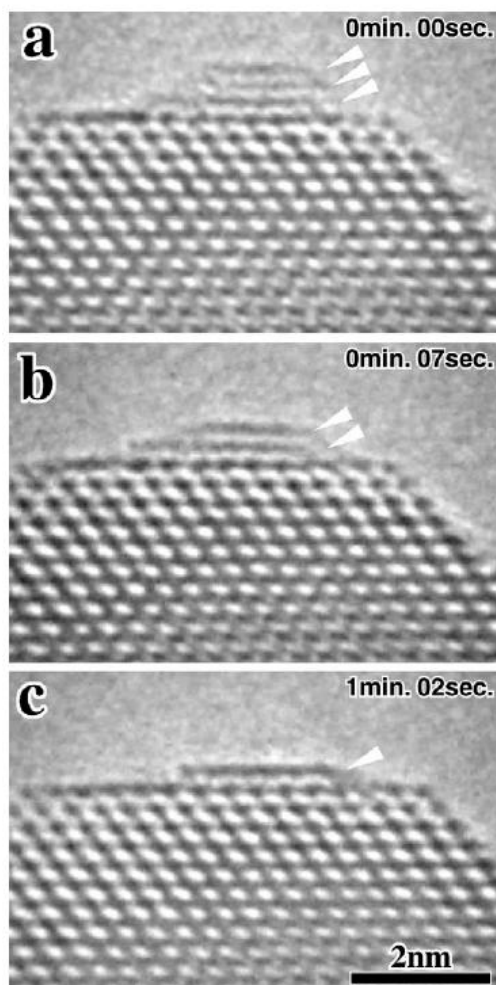
Figura 44. Histograma de distribución de tamaño de partícula de oro para la muestra  $Au/Al_2O_3$ .

Se realiza la estimación para las muestras después de TPR y TPO. Los resultados obtenidos se presentan en tabla XXI. Al estudiar los resultados, se puede establecer una dependencia del tamaño partícula de oro con el tipo de tratamiento; de tal forma que después del tratamiento térmico con flujo de H<sub>2</sub>, el tamaño de partícula de oro disminuye notablemente.

**Tabla XXI. Distribuciones de tamaño de partícula de oro**

Catalizador	Tamaño de partícula de oro, nm	
	TPR	TPO
Au-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3.9
Au-CeO <sub>2</sub>	2.8	3.0
Au-Ce <sub>0.013</sub> Al <sub>0.385</sub> O <sub>0.603</sub>	3.8	5.8
Au-Ce <sub>0.044</sub> Al <sub>0.347</sub> O <sub>0.609</sub>	3.7	4.6
Au-Ce <sub>0.006</sub> Zr <sub>0.009</sub> Al <sub>0.385</sub> O <sub>0.603</sub>	1.2	2.4
Au-Ce <sub>0.021</sub> Zr <sub>0.03</sub> Al <sub>0.338</sub> O <sub>0.61</sub>	1.6	12.4

Los cambios en el tamaño de partícula de oro pueden ser causados por: el vacío realizado durante el análisis, el tipo de soportes, el efecto de la atmosfera y/o la interacción del haz de electrones de equipo con las muestras. Por ejemplo los análisis de TEM realizados por Akita T. y col. en el 2006, muestran como una partícula de oro soportada sobre CeO<sub>2</sub> disminuye su tamaño por efecto del haz de electrones durante el análisis (figura 45). Estos cambios se presentan en un intervalo de tiempo muy corto, observándose una reducción desde 3 monocapas hasta una monocapa de oro. Los autores proponen que el óxido de cerio es reducido por el haz de electrones formando vacancias. Estas vacancias pueden estabilizar dentro de ellas oro dispersado a nivel atómico provocando la disminución el tamaño de partícula de oro. (Akita *et al.*, 2006)



**Figura 45.** Interacción de una partícula de oro con óxido de  $\text{CeO}_2$  (Akita *et al.*, 2006).

En general cuando el oro es soportado sobre un óxido reducible y sometido a un proceso de reducción (por electrones o química), es posible alterar la estructura del soporte creando vacancias o huecos (figura 46), en las cuales se lleva a cabo un reacomodo de los átomos de oro (migración de átomos de oro hacia las vacancias); consecuentemente, se presenta una disminución del tamaño de las partículas de oro. Para TPR se presentan tres fenómenos de reducción, (i) la reducción los precursores de oro; (ii) la reducción de soporte activo; y (iii) finalmente la reducción térmica, reducciones que siempre son más baja que en el caso de la oxidación. Para TPO se presenta solo la reducción de los precursores de oro

por efectos térmicos. Por lo tanto en el caso de TPO, la probabilidad de reducir el soporte no es tan alta, de tal forma la partícula de oro presentará un tamaño mayor comparado con TPR.

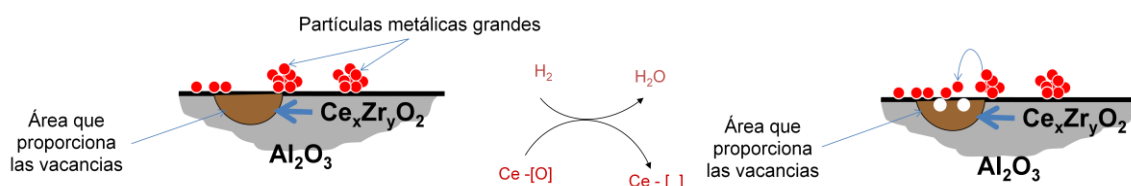


Figura 46. Efecto de las vacancias de oxígeno en la distribución de tamaño de partícula de oro.

### III.9 Estado electrónico del oro después de los tratamientos térmicos

Los catalizadores fueron analizados con UV-vis después de los diferentes tratamientos térmicos. En los espectros se presentan dos señales: banda de transferencia de carga y plasmón. La posición ( $\lambda_{m\acute{a}xima}$ ) que corresponde al plasmón de oro se presenta en la tabla XXII.

Tabla XXII. Posición del plasmón de Au de las muestras después de los tratamientos térmicos.

Catalizador	Posición del plasmón ( $Au^0$ ),nm	
	TPR	TPO
$Au/Ce_{0.021}Zr_{0.03}Al_{0.338}O_{0.61}$	TPR	TPO
$Au/Ce_{0.006}Zr_{0.009}Al_{0.385}O_{0.603}$	518	523
$Au/CeO_2$	508	555
$Au/Ce_{0.013}Al_{0.385}O_{0.603}$	562	600
$Au/Ce_{0.044}Al_{0.347}O_{0.609}$	509	525
$Au/Al_2O_3$	532	543
$Au/Ce_{0.021}Zr_{0.03}Al_{0.338}O_{0.61}$	500	530

La tabla anterior muestra la dependencia del tipo de tratamiento térmico con la posición del plasmón, además se observa un desplazamiento del plasmón hacia mayor longitud de onda para todas las muestras cuando se realiza una oxidación comparado con la reducción. El cambio en la posición de plasmón, se debe a factores como la naturaleza de los soportes (conductores, aislantes, semiconductores) y cambios estructurales (tamaño de partícula de oro).

Por ejemplo en el trabajo realizado por Tuzovskaya y colaboradores en el año 2007, se reportaron cálculos teóricos del comportamiento del plasmón de Au soportado en zeolita (aislante). Concluyen que cuando el tamaño de partícula de oro aumenta se tiene un desplazamiento del pico del plasmón hacia menor longitud de onda (Tuzovskaya *et al.*, 2007). En este caso, se tiene dos tipos de soportes: (i) el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que es un aislante; (ii) el  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  semiconductores, por lo que se espera que el comportamiento del plasmón sea más complicado. Se realizó una correlación entre el tamaño de partícula la posición plasmón para las muestras que se están estudiando. La correlación se presenta en la figura 47.

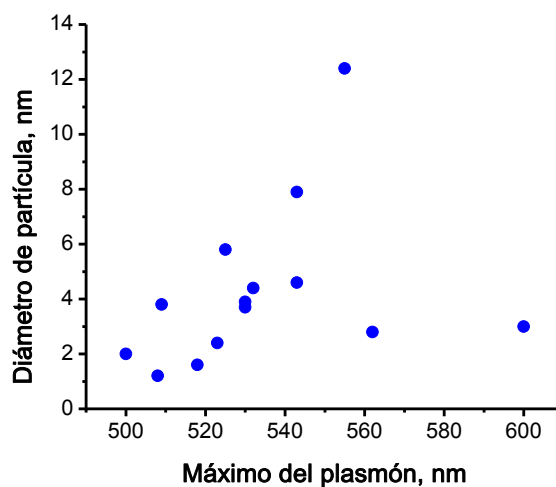
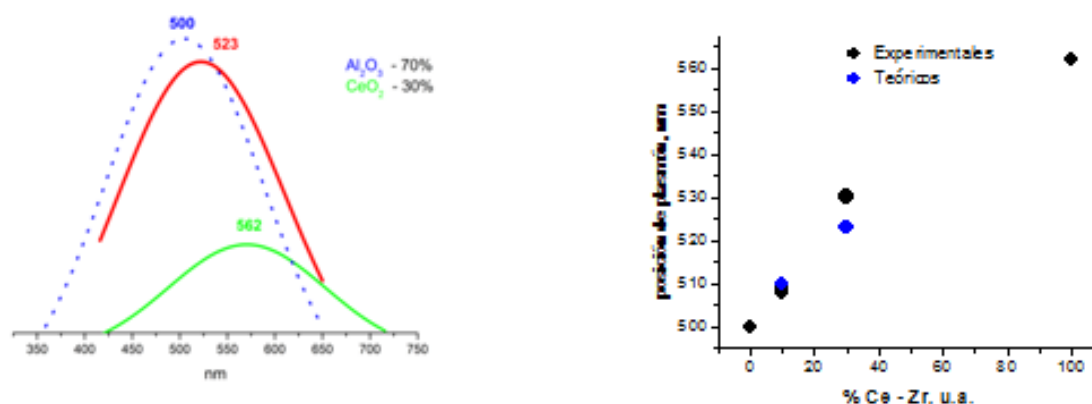


Figura 47. Dependencia del tamaño de partícula de oro con la posición del plasmón.

En la figura anterior se observa que no existe relación entre el tamaño de partícula y la posición del plasmón de oro. Con la finalidad de encontrar una correlación entre el corrimiento de la señal que corresponde al plasmón y la naturaleza de los soportes se realizaron dos estimaciones. La primera de ellas, consiste en distribuir la señal entre las dos partes del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ ) considerando la posición y el ancho para el plasmón de las nanopartículas de oro en alúmina y en ceria. La contribución del oro soportado en estos óxidos al plasmón se realizó tomando en cuenta el porcentaje en peso de cada óxido. En la figura 48 se muestra esta estimación a la izquierda. La curva azul corresponde al plasmón de oro en la alúmina, la curva verde al plasmón de oro en ceria, finalmente la curva roja es el resultado que se obtiene de la estimación tomando en cuenta las fracciones en peso de los óxidos. La correlación entre la cantidad en porcentaje en peso de la mezcla de óxidos de Ce-Zr con la posición del plasmón se muestra a la derecha de la figura. La estimación realizada y los datos experimentales no presentan una gran diferencia.



**Figura 48.** Estimaciones de la dependencia de la posición del plasmón con las propiedades eléctricas del soporte. A la izquierda la distribución de la señal del pico obtenido en función de su porcentaje en peso, a la derecha la correlación con la cantidad en porcentaje en peso de la mezcla de óxidos de Ce-Zr.

Finalmente, se puede afirmar que las partículas de oro se depositaron en dos diferentes sitios del soporte en alúmina y en ceria (ceria-zirconia). Por consecuencia la posición del plasmón depende de la cantidad relativa de la mezcla de óxidos de Ce-Zr.

En la tabla XXIII se hace la comparación de la posición ( $\lambda_{\text{máxima}}$ ) de la banda de transferencia de carga entre el (Au-O) para las muestras frescas y las muestras después del tratamiento a 150 °C.

**Tabla XXIII. Posición de la banda de transferencia de carga de las muestras.**

Catalizador	Posición de la banda de transferencia de carga (Au-O), nm		
	Fresca	TPR (150 °C)	TPO (150 °C)
Au/Ce <sub>0.021</sub> Zr <sub>0.03</sub> Al <sub>0.338</sub> O <sub>0.61</sub>	420	439	439
Au/Ce <sub>0.006</sub> Zr <sub>0.009</sub> Al <sub>0.385</sub> O <sub>0.603</sub>	405	420	421
Au/CeO <sub>2</sub>	430	430	430
Au/Ce <sub>0.013</sub> Al <sub>0.385</sub> O <sub>0.603</sub>	435	441	440
Au/Ce <sub>0.044</sub> Al <sub>0.347</sub> O <sub>0.609</sub>	436	456	458
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325	325	325

Las muestras frescas presentaron diferencia en la posición de la banda de transferencia de carga; en el soporte inerte (alúmina) hay mayor energía en la banda de transferencia de carga. Para los soportes que incluyen ceria y los óxidos de Al -Ce-Zr se disminuye este valor. Por lo cual se puede proponer que la posición de esta banda depende de la naturaleza del soporte (cantidad de defectos, oxígeno activo disponible y área superficial). En el CeO<sub>2</sub> hay especies de oro con menor energía de transferencia de carga, comparado con la alúmina, ya que el CeO<sub>2</sub> es un óxido reducible que proporciona oxígeno activo, el cual puede interactuar con el precursor de oro y así modificar la energía de la



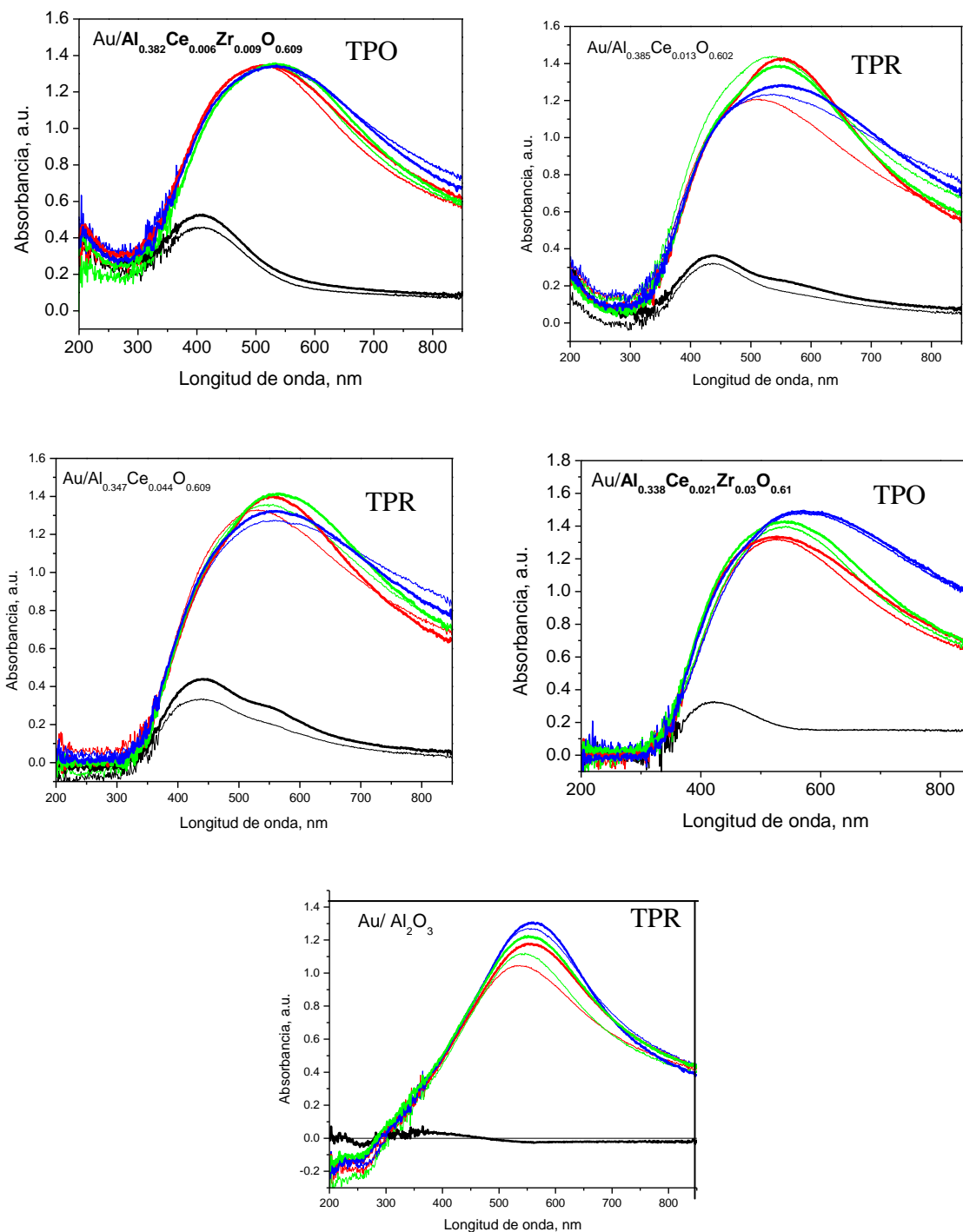
transferencia de carga. Los óxidos mixtos de Al-Ce-Zr proporciona una mayor dispersión (tienen mayor área superficial) de los defectos estructuras y del oxígeno activo disponible, razón por la cual es posible esperar cambios en la naturaleza del precursor de oro y como resultado se observan cambios en la posición de las especies de oro con transferencia de carga.

La temperatura de 150° C no es suficiente para descomponer los precursores de oro (figura 43), sin embargo se observan diferentes cambios en la posición de la banda de transferencia de carga para los diferentes soportes. Por ejemplo la alúmina y ceria no presentan cambios en la posición de la banda de transferencia de carga a diferencia de los óxidos mixtos. La alúmina no puede proporcionar cambios en los precursores de oro por ser soporte inerte, mientras que la ceria tiene poca área superficial (22 m<sup>2</sup>/g) comparado con el resto de los soportes, por lo tanto la probabilidad de afectar a la naturaleza de los precursores de oro es menor. Los óxidos mixtos de Ce-Zr-Al presentan alta área superficial (mayor de 260 m<sup>2</sup>/g) y alto contenido de oxígeno activo, de tal forma que aumenta la probabilidad de interacción del soporte con los precursores de oro, modificando la naturaleza de ellos.

Comparando los tratamientos térmicos (TPR y TPO), no se observan cambios significativos en la energía que corresponde a la banda de transferencia de carga, por lo que se puede concluir que la temperatura de 150° C no es suficiente para reducir los precursores de oro ni los soportes.

La estabilidad es un factor importante en los catalizadores, por lo que es necesario estudiar las especies presentes y como evolucionan con el tiempo. En la figura 49 se muestran los espectros de UV-vis de los catalizadores después de los tratamientos térmicos (a 350 °C) y el cambio que presentaron después de 6 meses de realizar el tratamiento.

En los espectros de UV-vis se observa que los soportes que proporcionan mayor cantidad de oxígeno disponible en la superficie presentan mejor estabilidad de las especies de oro y después de un tratamiento con oxígeno debido a que este tratamiento no provoca cambios tan significativos en el soporte y los precursores de oro.



**Figura 49.** Espectros de UV-vis para los catalizadores de oro soportados. Las curvas negras indican las muestras a 350 °C sin tratamiento, las rojas después de TPR, las verdes después de TPD y las azules después de TPO. Las líneas más gruesas indican que son las muestras después de 6 meses de realizar el tratamiento térmico.

### III.10 Estado de oxidación del oro después de los tratamientos térmicos

La técnica de XPS proporciona información sobre el contenido de las diferentes especies de oro en la superficie de los catalizadores; mediante la deconvolución de su espectro, es posible determinar la contribución de cada una de las especies. En este trabajo de tesis se detecta la formación de tres especies: oro catiónico  $1^+$  y  $3^+$ , oro metálico y partículas finas de oro con carga parcialmente negativa (menores de 1 nm). Los análisis de XPS se realizaron con porciones nuevas de cada muestra para cada tratamiento térmico.

Al aplicar la metodología descrita en la sección II.3.6 se obtiene el contenido relativo de las especies de oro para cada catalizador. Con los resultados es posible establecer la influencia que tiene el tipo de soporte y de tratamiento térmico en la estabilización de las especies de oro.

En la figura 50 se muestra la contribución de las diferentes especies de oro en los catalizadores antes de cada tratamiento (muestras frescas).

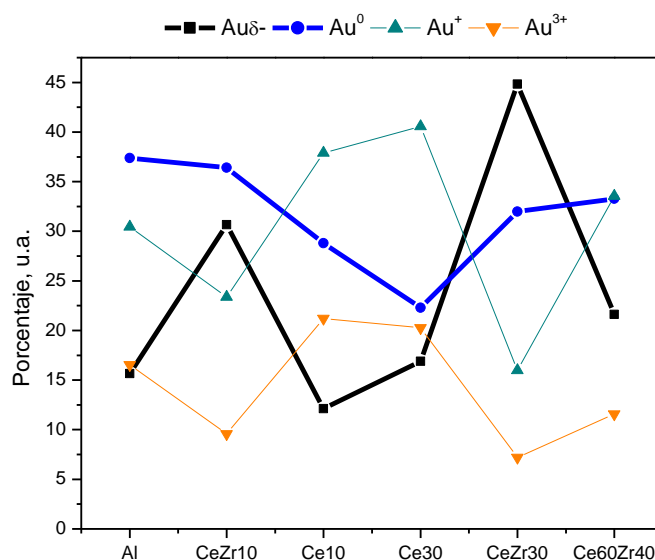
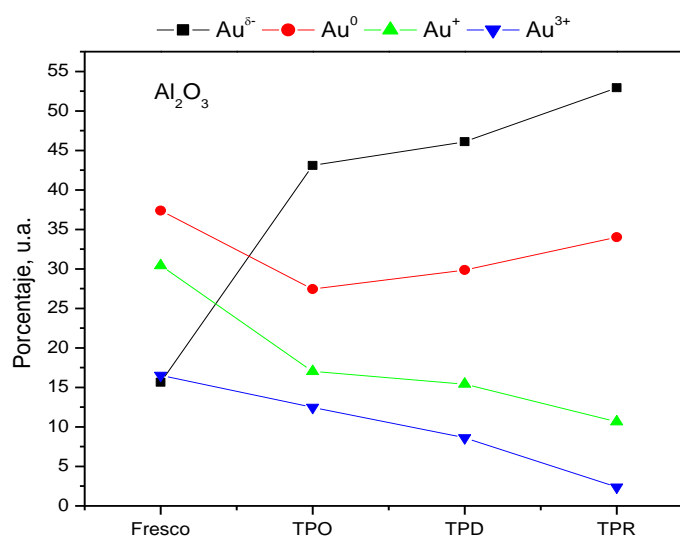


Figura 50. Distribución de las especies de oro en los catalizadores frescos.

Los espectros de XPS detectan gran cantidad de oro metálico en todas las muestras frescas, sin embargo en los espectros de UV-vis mostrados en la sección III.6 no se encuentra éste tipo de especies en las muestras frescas ni en las muestras tratadas a temperaturas menores de 150° C. Una de las razones, podría ser que al someter los catalizadores frescos a vacío se puede provocar descomposición de los precursores de oro y en consecuencia la formación de especies metálicas (Corma y Garcia, 2009). Sin embargo el contenido relativo de las especies de oro depende del tipo de soporte. Se observa que la cantidad de cationes y partículas finas de oro dependen entre sí inversamente.

Al realizar el análisis a un catalizador con un soporte inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) después de los diferentes tratamientos, se obtiene la distribución de las especies de oro que se muestra en la figura 51.



**Figura 51.** Distribución de las especies de oro en Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de los diferentes tratamientos térmicos.

En la figura anterior se aprecia la influencia en el contenido de especies catiónicas, por el tratamiento térmico al que se somete el catalizador. En el caso de la muestra frescas, se presenta el contenido más alto de éstas especies; sin embargo están van disminuyendo en el siguiente orden de los tratamientos: TPO>TPD>TPR. También se observa que la cantidad de oro metálico aumenta según inversamente proporcional a la reducción de las

especies de oro catiónicas (oxígeno, helio, hidrógeno). El soporte de alúmina sintetizado por el método de sol-gel orgánico presenta gran cantidad de defectos estructurales, por lo que es posible estabilizar partículas de oro pequeñas, es decir partículas muy dispersadas. Por ejemplo en la figura se observa un aumento en la cantidad relativa de partículas finas (menores de 1 nm) hasta 55 % después de TPR, las cuales no son detectables por TEM. Sin embargo otra parte de las partículas de oro detectables por TEM tienen un tamaño promedio de 1.8 nm después de TPR.

La distribución de las especies de oro en un soporte reducible ( $\text{CeO}_2$  y óxidos mixtos de (Al-Ce-Zr) muestra otro comportamiento con los diferentes tratamientos térmicos, comparado con un soporte inerte. En la figura 52 se observa un ejemplo de un catalizador de oro sobre un soporte reducible.

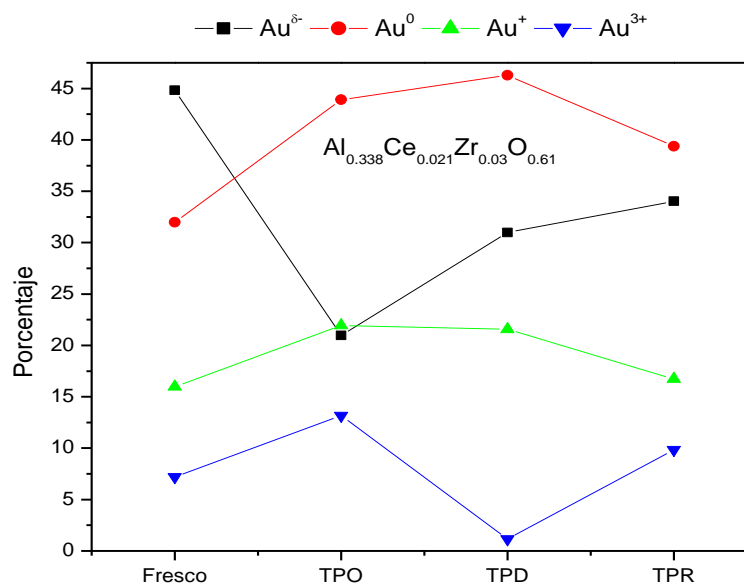


Figura 52. Distribución de las especies de oro en el catalizador  $\text{Au}/\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$ .

La tendencia que muestran los soportes reducibles, basada en el contenido relativo de las partículas finas de oro, disminuye según el tratamiento de la siguiente manera:  $\text{TPR} > \text{TPD} > \text{TPO}$ . Dicha disminución es causa por efectos térmicos, ya que las partículas finas tienden a unirse y formar partículas más grandes (partículas metálicas). Sin embargo

después de TPR, se observa el efecto contrario. Se propone que se presenta una redistribución de algunas partículas metálicas, por efecto de la interacción de éstas con los sitios reducidos del soporte.

Finalmente, la caracterización de los catalizadores permitió establecer los procesos que se están llevando a cabo durante los tratamientos térmicos. En la figura 53 se muestran los cambios de los precursores de oro y el soporte con los diferentes gases reactivos.

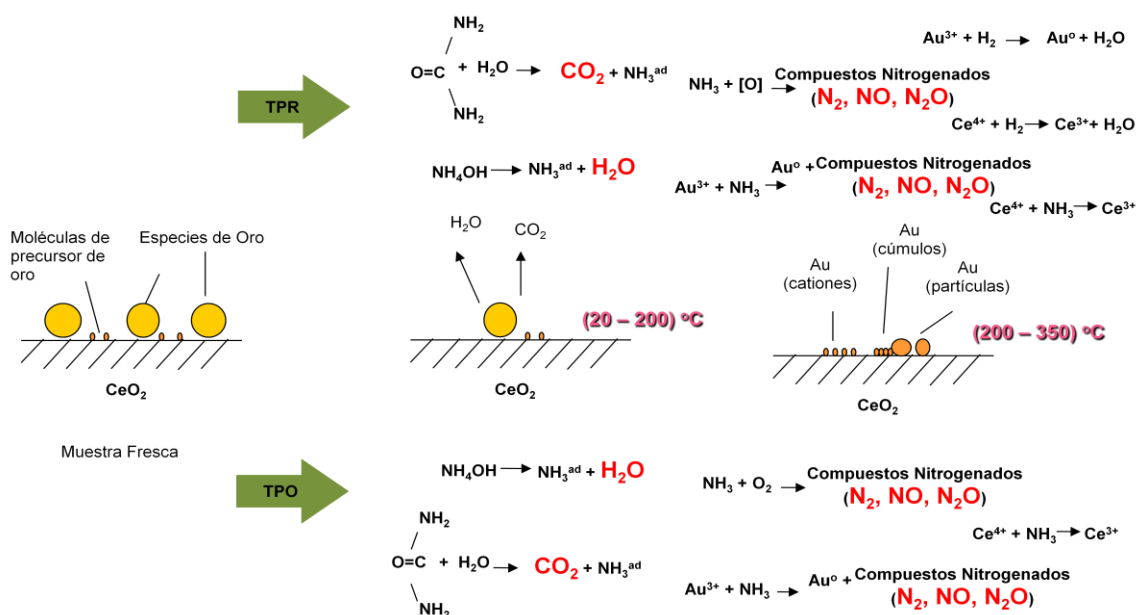
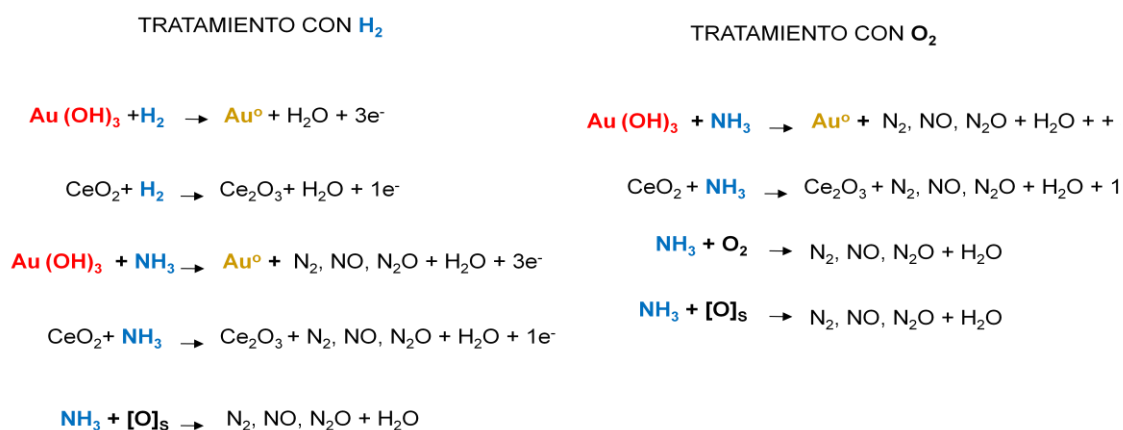


Figura 53. Esquema de los procesos que se presentan durante los tratamientos térmicos.

De acuerdo con los perfiles de TPR en el intervalo de temperatura de  $20^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , se observa la desorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ , por lo que puede afirmarse que la urea está reaccionando con el  $\text{H}_2\text{O}$  y se está formando tanto  $\text{CO}_2$  y vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, el  $\text{NH}_3$  producido puede adsorberse en la superficie de los catalizadores e interactuar con los precursores de oro. Durante este intervalo de temperatura se observa solo la banda de transferencia de carga, por lo que se concluye que a estas temperaturas no es posible reducir los precursores de oro y formar partículas metálicas, predominando las especies catiónicas de oro (figura 42 y 43).

En el segundo intervalo de temperaturas de 200° C a 350° C, se observa la formación de partículas metálicas por la reacción de los hidróxidos de oro con agentes reductores (H<sub>2</sub> y/o NH<sub>3</sub>), lo anterior corroborado en los espectros de UV-vis por la presencia del plasmón. El H<sub>2</sub> también puede reaccionar con el soporte y provocar la formación de vacancias de oxígeno. La formación de NO y N<sub>2</sub>O en flujo de H<sub>2</sub> es evidencia directa de la oxidación de NH<sub>3</sub> con las especies de oxígeno del soporte y/o oxígeno del precursor de oro.

En los perfiles de TPO se presenta los mismos efectos que para TPR en el primer intervalo de temperaturas, pero en el segundo intervalo (200° C a 300° C) se detecta una cantidad mayor de NO y de N<sub>2</sub>O, ya que se dispone de mayor cantidad de O<sub>2</sub> en fase gaseosa. La probabilidad de reducir a los hidróxidos de oro y el soporte disminuye cuando se realiza TPO en comparación con TPR. En la figura 54 se presenta la contribución relativa de agentes reductores (NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>) durante TPR y TPO.

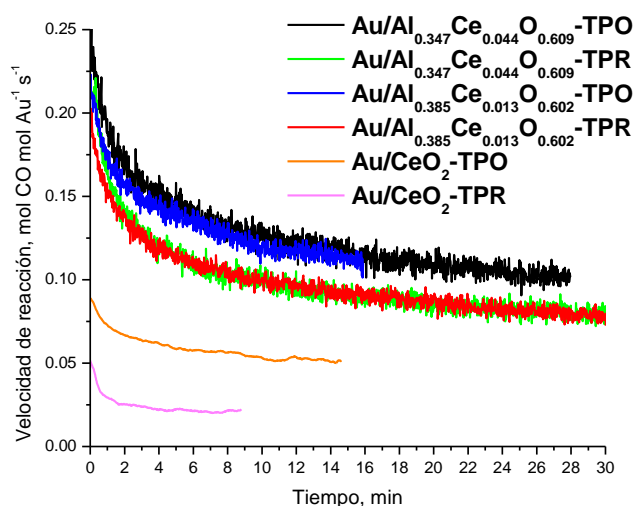


**Figura 54.** Esquema de las reacciones de los agentes reductores (NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>) y los agentes oxidantes (O<sub>2</sub> y [O]<sub>s</sub>) con los precursores de oro y el soporte durante TPR y TPO.

### III.11 Actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente.

La actividad catalítica se estudio en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente, debido a que los catalizadores de oro tienen un nivel de actividad suficiente para oxidar CO a esta temperatura.

En la figura 55 se muestran los perfiles de actividad catalítica para diferentes catalizadores de oro, considerando que todos los moles de oro en las muestras son sitios activos. La actividad catalítica se calcula usando unidades de TOF, las cuales indican los moles de CO convertidos por segundo y por moles de oro. Cuando se realizan las consideraciones anteriores se obtienen el nivel mínimo de actividad catalítica.



**Figura 55.** Actividad catalítica de los catalizadores de oro considerando que todo el oro es cinéticamente activo.

El nivel de actividad de las muestras sintetizadas es mayor que las del óxido de cerio comercial; sin embargo, éste nivel disminuye con el paso del tiempo, efecto que se puede asociar con: (i) cambio del estado electrónico de los sitios activos consecuencia de las transformaciones redox (óxido-reducción) que se llevan a cabo durante la reacción; y/o (ii) por bloqueo parcial de los sitios activos por adsorción de CO<sub>2</sub> después de iniciar la

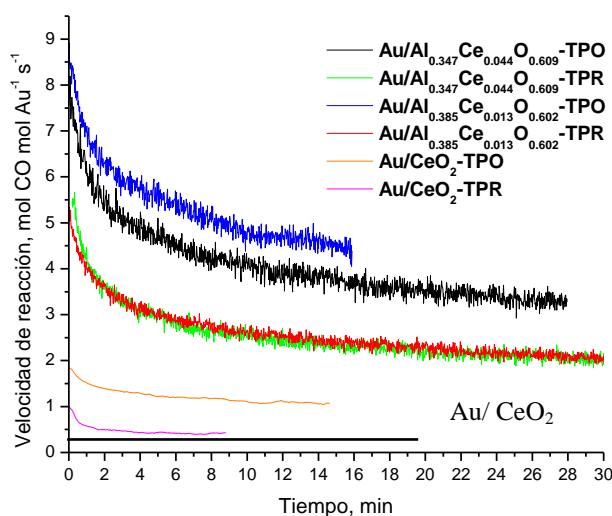


reacción. Las muestras después de TPO son más activas comparadas con las muestras después de TPR. Además los catalizadores después de TPO tienen mayor cantidad de cationes ( $\text{Au}^{1+}$  y  $\text{Au}^{3+}$ ) comparándolos con las muestras después de TPD y TPR, de acuerdo a los datos de XPS. Dicho lo anterior se puede resaltar que las especies de oro cinéticamente activas son los cationes de oro, de la misma manera que se reporta (Corma y Garcia, 2009).

Para comparar los resultados obtenidos con datos de otros autores es necesario hacer una consideración, la cual es común para catalizadores metálicos y consiste en que el oro cinéticamente activo se encuentra en la superficie de las partículas metálicas de oro.

Los valores obtenidos a  $25^\circ\text{C}$  para catalizadores  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ , en el trabajo realizado por Aguilar-Guerrero y Gates, fue de  $0.056$ , mol de  $\text{CO}/\text{mol}$  de  $\text{Au}^*\text{s}$ . El nivel de actividad para estos catalizadores es cercano al catalizador de oro sintetizado en el presente trabajo soportado sobre  $\text{CeO}_2$  después de TPO, el cual es uno de los catalizadores que presenta menor actividad catalítica como se muestra en la figura 55.

Con la finalidad de comparar adecuadamente los catalizadores en la figura 56 se muestra los perfiles de actividad catalítica, considerando que solo los átomos de oro sobre la superficie son activos.



**Figura 56.** Actividad catalítica de los catalizadores de oro considerando que los átomos de oro cinéticamente activos se encuentran en la superficie de las partículas metálicas observadas en TEM.

La actividad catalítica aumenta significativamente cuando se considera que los átomos activos de oro se encuentran sobre la superficie de las partículas metálicas. También se aprecia que la actividad para los catalizadores estudiados en el trabajo realizado por Aguilar-Guerrero y Gates en el 2007 es menor, al compararse con los sintetizados en este trabajo de tesis.

Sin embargo los catalizadores de oro tienen otras especies (cationes, cúmulos y partículas finas menores de 1 nm), no solo oro metálico, las cuales también contribuyen en la actividad catalítica. De acuerdo a los análisis de XPS, se conoce la proporción de las diferentes especies de oro en los catalizadores. Sí se realiza el cálculo de actividad catalítica tomando en cuenta todas las especies de oro, se disminuiría la actividad, ya que las especies de oro metálico son aproximadamente el 50% y proporcionan una cantidad pequeña de átomos activos, además el resto de las especies de oro representan mayor cantidad de sitios activos, ya que tienen tamaños menores e incluso se pueden considerar como átomos aislados. Dicho lo anterior es evidente que para la estimación adecuada de la cantidad de sitios activos es necesario emplear técnicas más avanzadas y así lograr una medición estandarizada de la actividad catalítica.

## IV Conclusiones

---

- El método de síntesis de sol-gel orgánico permite obtener óxidos mixtos nanoestructurados de Al-Ce y Al-Ce-Zr con alta área superficial, diferentes propiedades electrónicas y diferente movilidad de oxígeno.
- Se presenta una relación inversamente proporcional de la OSC en la superficie de los óxidos mixtos de Al-Ce-Zr y  $\text{CeO}_2$  con la energía de la brecha prohibida de ceria.
- Se logró obtener catalizadores de oro con alta actividad catalítica en la oxidación de CO, usando soportes de óxidos mixtos (Al-Ce-Zr) nanoestructurados y el método de depósito-precipitación con urea en la síntesis.
- Se logró obtener catalizadores de oro con especies de oro muy dispersas. El 50 % de oro son cationes y partículas finas con tamaños menores de 1 nm, el resto son partículas metálicas de oro con tamaños de 1.2 nm a 12.4 nm.
- El contenido relativo de las especies de oro en los catalizadores depende del tratamiento térmico y de la naturaleza del soporte. Hay mayor contenido de cationes de oro después de la oxidación y para los soportes con mayor OSC en la superficie.
- El tamaño de partícula de oro metálico depende del tratamiento térmico y las propiedades del soporte; es menor para reducción y para los soportes con mayor OSC en la superficie.
- Las especies de oro tienen mayor estabilidad después de la oxidación y en los soportes con mayor OSC.
- La actividad catalítica de los catalizadores de oro en la oxidación de CO a temperatura ambiente, depende del tratamiento térmico y de la naturaleza del soporte; es mayor para los catalizadores de oro soportados sobre óxidos mixtos nanoestructurados y después de la oxidación.

## V Literatura citada

---

- Andreeva**, Idakiev, Tabakova, Ilieva, Falaras, Bourlinos, Travlos, 2002, "Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO<sub>2</sub> catalyts" *Catalysis Today* 72: 51–57.
- Aguilar-Guerrero** y Gates 2007 "Genesis of a highly active cerium oxide-supported gold catalyst for CO oxidation" *The Royal Society of Chemistry Chem. Commun.* 3210–3212
- Akita**, Okumura, Tanaka, Kohyama, Haruta, 2006 "Analytical TEM observation of Au nano-particles on cerium oxide", *Catalysis Today* 117: 62–68.
- Bond** y Thompson 1999 "Catalysis by Gold", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41(3-4): 319–388.
- Concepción**, Carretin y Corma, 2006 "Stabilization of cationic gold species on Au/CeO<sub>2</sub> catalyts under working conditions". *Applied Catalysis A: General* 307: 42–45.
- Corma** y Garcia ,2008 "Supported gold nanoparticles as catalyts for organic reactions", *Chem. Soc. Rev.*, 37: 2096 – 2126.
- Haruta**, 1997, "Size and support-dependency in catalysis of gold", *Catalysis Today* 36: 153-166.
- Haruta**, 2002, "Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides", *Applied Catalysis A*, 6: 102 – 115 .
- Haruta**, 2004, "Gold as a Novel Catalyst in the 21stCentury: Preparation, Working Mechanism and Applications" *Gold Bulletin* 37: 1–2
- Haruta**, Hutchings, 2005, "A golden age of catalysis: A perspective", 291 (2005) 2–5. *Applied Catalysis A: General* 291: 2–5
- Fuentes y Díaz**, 1995 "Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?", ed fondo de cultura económica, México D.F., pp 1-50

- Jinming**, Qi, Yuanhui Zheng, Kemei y Xingyi, 2005, “Influence of modifying additives on the catalytic activity and stability of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> catalysts for the WGS reaction”, *Catalysis Letters* 102: 99-108.
- Lambert**, Pacchioni, 1997, “Reactivity of supported clusters and thin films”, Ed. Springer, pp 3-4.
- Lopez**, Janssens, Clausen, Xu., Mavrikakis, Bligaard y Nørskov, 2004, “On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation”, *Journal of Catalysis* 223: 232–235.
- Morales**, Sánchez, y Pal, 2006 “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures” *Revista Mexicana de Física S* 53 (5): 18–22.
- Pérez G.** “Estudio de catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> preparados por el método sol-gel para la oxidación de CO”, Tesis de doctorado, CICESE pp 115.
- Salisbury**, Wallace, Whetten, 2000, “Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: a stoichiometric process correlated to electron affinity”, *Chemical Physics* 262: 131-141.
- Schimpf**, Lucas, Mohr, Rodemerck, Brückner, Radnik, Hofmeister, Claus, 2002 “Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions”, *Catalysis Today* 72: 63–78.
- Suk-Yin**, Yongfu, Shuiju, 2006, “Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene”, *Journal of Catalysis* 237: 303–313.
- Zanella**, Giorgio, Henry y Louis, 2002, “Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>”, *J. Phys. Chem. B*, 106: 7634-7642.
- Zhengping**, Lidun, Hongli, Tianduo H. “Mechanism of gold activation in supported, gold catalysts for CO oxidation”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol 70, No 1, 153 -160, (2000).

**Web** Institute for interfacial Catalysis, 2005 <http://iic.pnl.gov/research/index.stm>.

## APENDICE A

---

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X permite la caracterización de la estructura interna de los materiales cristalinos, es decir materiales cuyo arreglo atómico presenta una periodicidad en tres dimensiones. El material puede presentarse en forma de polvos, cada uno de los cuales puede estar compuesto a su vez por uno o varios cristales.

Los rayos X se obtienen haciendo incidir electrones de alta energía sobre un “blanco” de un material metálico. Para la obtención de los rayos x es necesaria una fuente de electrones, una fuente de alto voltaje y un blanco metálico. Concretamente estas fuentes llamadas también tubos de rayos x poseen dos electrodos uno que funciona como ánodo (el blanco metálico) y otro como cátodo (la fuente de electrones). El ánodo se mantiene a potencial de tierra, mientras que el cátodo se encuentra a un potencial negativo del orden de 10-50 kV. El cátodo está formado esencialmente por un filamento que se calienta mediante una corriente eléctrica.

Cada elemento químico produce un conjunto particular de radiaciones características (también llamadas “líneas características”) las cuales son consecuencia de las diferencias en la configuración electrónica de cada uno de ellos.

Si tenemos un haz de rayos X incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción.

Como se puede ver de la figura, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de  $2d\sin(\theta)$ . Para tener interferencia constructiva, se debe cumplir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ( $n\lambda$ ). Así se tiene la condición para la difracción de Bragg.

$$2d_{hkl} = n\lambda \quad (35)$$

Relaciona el ángulo  $\theta$  que forman el haz incidente y la familia de planos con la distancia interplanar  $d$  y la longitud de onda  $\lambda$  asociada con los rayos x.

Esta ecuación expresa la condición que deben cumplir los haces difractados por las familias de los planos (h,k,l) para dar lugar a un pico de difracción es decir cuando hay interferencia constructiva entre los haces dispersados lo cual sucede si la diferencia entre el camino de ellos es  $n$  veces la longitud de onda empleada en donde  $n$  es un número entero. Para un polvo aparecen varios picos de diferente intensidad, estos se etiquetan de acuerdo a la familia de los planos de la generación.

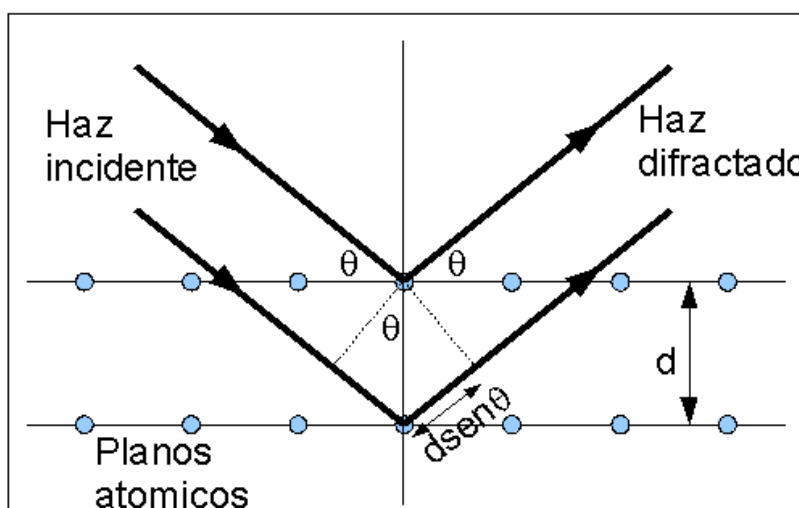


Figura 57. Esquema de difracción de rayos X.

### ANÁLISIS EDS

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es uno de los equipos más versátiles en el estudio y análisis de materiales.

El equipo dispone de un cañón de electrones que se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) de Tungsteno y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. La aceleración se lleva a cabo por una diferencia de potencial de 1000 a 30 000 volts. Se utilizan lentes magnéticas para crear



campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios.

Los electrones se detectan mediante un dispositivo fotomultiplicador de centelleo y la señal resultante se presenta en forma de distribución bidimensional de intensidad que puede verse y almacenarse como una imagen digital.

Se dice que un átomo está en su “estado base” cuando su energía total es mínima. Cuando los electrones son movidos a niveles de energía superiores o sacados del átomo, dejando un hueco en un nivel inferior, se dice que el átomo estará “excitado”. Para excitar un átomo el haz electrónico debe tener una energía más alta que la energía crítica para sacar un electrón de un nivel dado. A esta energía crítica se le conoce también como borde de absorción. Las energías de los rayos X característicos son clasificados de acuerdo con el tipo de transición que provoca.

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

Los análisis de EDS (Espectrómetro de Dispersión de energía de Rayos X) se obtienen por la interacción de electrones con la muestra, también pueden ser detectados en un MEB equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X. La detección de rayos X se lleva a cabo con un detector de silicio dopado con litio. Este material tiene la característica de que produce pares de electrón-hueco cuando un rayo X pasa por otro material. Los electrones son atraídos por un electrodo de oro de potencial positivo que está colocado al frente del detector, y los huecos por una respectiva placa de potencial negativo en la parte posterior del detector. Si los rayos X tienen mucha energía, entonces produce gran cantidad de electrones y huecos y por lo tanto se detecta una corriente alta. Si los rayos x tienen poca energía, la corriente detectada será mínima. De esta manera, y con la ayuda de la electrónica asociada, se detectan los rayos X de acuerdo con la energía que inciden. El análisis de rayos X (EDS) identifica los elementos presentes en la muestra y en que proporciones se encuentran. Los elementos químicos detectados mediante el EDS se

pueden rastrear en un área o en una línea sobre la muestra, obteniéndose un mapa o perfil químico de esa zona que revelará las posibles concentraciones de dicho elemento.

El poder de penetración de los rayos es muy alto y todos los fotones que provienen del volumen de interacción contribuyen a la imagen de este tipo, limitando su resolución a  $1\ \mu\text{m}$ . La eficiencia de colección es baja puesto que los rayos X no pueden ser enfocados con las lentes produciendo velocidades de barrido lentos y tiempos de conteo largos para los análisis cuantitativos.

### **FUNCIONAMIENTO DE TEM**

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (sin fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. Para explicar la amplificación de la imagen figura 43 partiremos de la imagen producida por la lente objetiva la cual sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en una pantalla o una placa fotográfica.

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

El microscopio electrónico cuenta con tres aperturas, las cuales realizan distintas funciones. La apertura condensadora nos permite obtener un haz electrónico más homogéneo, puesto que al no permitir el paso de los electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática. La apertura

colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y el haz transmitido. Si la imagen producida dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de campo claro. El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados produce una imagen de campo oscuro. La apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta, nos permite seleccionar con alta precisión el área de donde se obtiene el patrón de difracción.

### **ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X**

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

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

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

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

Proceso de fotoionización:  $A + h\nu = A^+ + e^-$

Conservación de la energía:  $E(A) + h\nu = E(A^+) + E(A)$

Como la energía del electrón está representada por la energía cinética (KE), la ecuación de la conservación de la energía en este proceso, se puede escribir como:

$$KE = h\nu - [E(A^+) - E(A)] \quad (36)$$

Donde el último término (el que está entre paréntesis) es la energía de enlace del electrón, por lo que la ecuación queda como:

$$KE = h \nu - BE \quad (37)$$

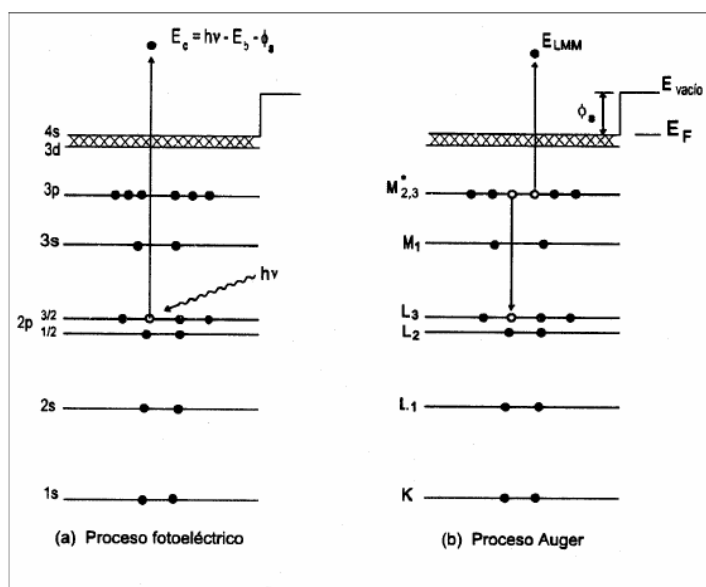
La BE es la medida directa de la energía requerida para mover al electrón desde su nivel inicial al nivel de vacío y la KE del fotoelectrón está dada por la ecuación anterior.

Si BE se mide con respecto al nivel de Fermi, entonces hay que tener en cuenta la función trabajo ( $\phi$ ). Si la muestra no es conductora hay que tener en cuenta los efectos de carga ( $\delta E$ ),

$$KE = h \nu - BE - \phi - \delta E \quad (38)$$

La función trabajo se corrige para cada instrumento y los efectos de carga se corrigen en cada medición.

En la figura siguiente se muestran los procesos que se presentan cuando se excitan rayos X o fotones.



**Figura 58. Procesos generados por la excitación de rayos X o fotones.**

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

Las fuentes de rayos X más comunes son: radiación de Al  $K\alpha$ :  $h\nu = 1486.6$  eV y Mg  $K\alpha$ :  $h\nu = 1253.6$  eV.

Los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética entre 0 y 1250 ó 0 y 1480, respectivamente; y, el IMFP para estos electrones es muy pequeño, lo cual hace a esta técnica sensible a la superficie.

El camino libre medio inelástico (IMFP) es una medida de la distancia promedio recorrida por un electrón a través de un sólido antes de que sea dispersado inelásticamente; esto es dependiente de la energía cinética inicial del electrón y de la naturaleza del sólido.

La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para el nivel particular involucrado. Debido a que hay una variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Sin embargo, hay una probabilidad diferente, o sección eficaz, para cada proceso.

Los requerimientos básicos para un experimento de foto emisión son:

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

## **ESPECTRÓMETRO DE MASAS**

El espectrómetro de masas permite determinar que moléculas están presentes a la salida del reactor. El espectrómetro de masas se basa en las diferencias de masa entre moléculas, cada molécula tiene una masa específica la cual es evaluada por el equipo. Los compuestos provenientes del reactor entran a una cámara donde se ionizan los gases, los cuales son analizados en la primera parte del espectrómetro. La fuente de ionización es un elemento importante para determinar qué tipos de muestras pueden ser analizadas por espectrometría de masas.

Los iones se envían en un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se induce un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae o repele a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo que los iones tienen carga

idéntica) aprovechando esta propiedad los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total. El detector mide exactamente la distancia que se ha desviado cada ion y de aquí se calcula el “cociente masa por unidad de carga”.

En el analizador total de masa los iones con cierta carga son desviados, así como su velocidad se ve afectada por la fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos, esta fuerza puede ser explicada mediante la fuerza de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (39)$$

Donde  $E$  es la fuerza del campo eléctrico,  $B$  es la inducción del campo magnético,  $q$  es la carga de la partícula,  $v$  es su velocidad y  $\times$  simboliza el producto cruz o producto vectorial entre la velocidad y la inducción del campo magnético. La fuerza de Lorentz determina la relación de masa/carga, estáticamente o dinámicamente. Basándose en este cociente el analizador dirige los iones mediante la variación del campo magnético o eléctrico hacia el detector.

Para filtrar los iones de acuerdo a su relación masa/carga se utiliza el método denominado cuadrupolo; el cual consiste de 4 barras alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos. A dichos pares (polos) se les aplica una tensión de radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino sin problema, desviándose todos los demás no sintonizados fuera del cuadrupolo y de esta manera no impactan en el detector. Los componentes del equipo se muestran en la siguiente figura.

El elemento final del espectrómetro total es el detector. El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. Típicamente se utiliza un cierto tipo de multiplicador de electrones (electromultiplicador), su funcionamiento se basa el efecto cascada producido al impactar un determinado ion (o iones) en el mismo. Aplicando una diferencia de potencial entre sus extremos, se consigue

el aumentar el factor de amplificación, que vendrá determinado por el número de subetapas amplificadoras que componen el detector.

### **UV-vis**

La espectroscopía ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible es una espectroscopía de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones del visible y ultravioleta cercana (UV). La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopía UV-vis se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula o sólido, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) comprende entre 190 y 850 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz ( $I_0$ ) es atenuada hasta  $I$ . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia ( $T$ ) ( $T = I/I_0$ ). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia ( $A$ ) en lugar de la transmitancia ( $A = -\log T$ ), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente

según la Ley de Beer-Lambert:  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$  ( $\epsilon$ : coeficiente de absorptividad molar,  $l$ : camino óptico,  $c$ : concentración de la especie absorbente).

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I / I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia ( $A$ ) depende de la transmisión:

$$A = -\log (\%T) \quad (40)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una lámpara incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD (siglas en inglés de charge-coupled device: dispositivo de cargas [eléctricas] interconectadas). Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

### **Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo**

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo costo económico, se puede analizar la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en pocos minutos. Además, desde los últimos años la utilización del LASER acoplado al ICP-MS, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, entre otros. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del



análisis. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones metálicos. El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (Cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (Skimmer).

El sistema de inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador. Este sistema consigue la atomización, por efecto Venturi, del flujo del líquido que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica.

Se puede definir un plasma como cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura ( $8000^{\circ}\text{C}$ ) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros ó átomos excitados. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por un generador de radiofrecuencia.

Por efecto Joule, en este caso de fricción iónica y electrónica, se consiguen energías altísimas, llegando a obtener temperaturas de hasta  $8000^{\circ}\text{C}$  en las zonas de máxima intensidad de campo.

Coexistiendo con el plasma se encuentran al menos las siguientes especies iónicas: electrones ( $e^{-}$ ), iones de argón ( $\text{Ar}^{+}$ ), átomos de argón en estado fundamental ( $\text{Ar}^0$ ), átomos de argón excitados ( $\text{Ar}^{*}$ ), moléculas de argón ionizadas ( $\text{Ar}^{2+}$ ), neutras ( $\text{Ar}^0$ ) y excitadas ( $\text{Ar}^{2*}$ ). Con esta variedad de especies, es de esperar que se produzcan procesos de recombinación radiante del tipo:



Este tipo de procesos explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación.

La antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar.

El flujo de gas en estos tres tubos es variable. El interno proviene del nebulizador (gas de arrastre) y es el que arrastra la muestra con el flujo. El tubo intermedio o gas plasmógeno posee un flujo de 0.5 l/min, mientras que en el externo el flujo es alto (15 l/min) y tiene el objetivo de estabilizar el plasma. La antorcha está rodeada por una espiral de 2 a 4 vueltas (Load Coils) que transmite una radiofrecuencia al gas del interior de la antorcha. El material con el que está construida la espiral es cobre y en su interior circula agua con objeto de refrigerarla. La radiofrecuencia transmitida es de 27 a 40 MHz. La espiral induce un campo electromagnético oscilante al final de la antorcha y en el interior de la espiral. Una chispa de alto voltaje provoca la formación de iones de Ar<sup>+</sup> y electrones en las paredes del tubo externo de la antorcha creando el plasma, el cual llega a la zona de inducción y favorece el acoplado al campo oscilante. La radiofrecuencia origina colisiones no elásticas entre Ar<sup>+</sup> y los electrones, de modo que por efecto Joule, se alcanzan temperaturas de hasta 10000 K, dando lugar a más iones de Ar<sup>+</sup> y excitando los átomos presentes en el plasma hasta una energía característica del primer potencial de ionización del Ar de 15.76 eV.

En el núcleo del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 10 000K. El nebulizador perfora el plasma y las moléculas de muestra son calentadas por conducción y radiación cuando atraviesan el plasma anular. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5

000 a 7 000 K. El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado  $M^+$ . Conociendo la temperatura en el canal central y los valores de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán.

Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en el espectrómetro de masas. Esto se hace gracias a la interfase de extracción de iones (ion extraction interface). La interfase posee dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos al MS a través de un nivel de vacío creciente. A la primera sección se le denomina sampler y a través de él se accede a una cámara con un vacío a presión generada por la bomba Turbomolecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones + y bombeado hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo a través de las lentes iónicas. Las lentes iónicas tienen como objetivo enfocar el haz de iones que entrará en el cuadrupolo.

# APENDICE B

## FICHAS DE XRD

### FICHA DE XRD PARA $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Apr 21, 2009

00-004-0880

Status Primary **QM:** Blank (B) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **Weight %:** Al52.93 O47.07 **Atomic %:** Al40.00 O60.00  
**Compound Name:** Aluminum Oxide **Common Name:**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alumina

**Radiation:** CuK $\alpha$   **$\lambda$ :** 1.5418 **Camera Diameter:** 114 **Reference:** Stumpf et al. Ind. Eng. Chem. 42, 1398 (1950).

**SYS:** Cubic **SPGR:** P **AuthCellVol:** 502.46 **Z:** 10.000 **Author's Cell [ AuthCell-a: ]** **AuthCellVol:** 502.46 ] **Dcalc:** 3.370  
**SS/FOM:** F 6.0 = 1(0.221, 27.0 ) **Reference:** Ibid.

**Space Group:** P **Z:** 10 **Molecular Weight:** 101.96  
**Crystal Cell [ XtlCell-a: ]** **XtlCell-b:** 7.95 **XtlCell-c:** 7.95 **XtlCell-a:** 90 **XtlCell-b:** 90 **XtlCell-c:** 90 **XtlCell-y:** 90 **XtlCellVol:** 502.46 ]  
**Reduced Cell [ RedCell-a: ]** **RedCell-b:** 7.95 **RedCell-c:** 7.95 **RedCell-a:** 90 **RedCell-b:** 90 **RedCell-c:** 90 **RedCell-y:** 90 **RedCellVol:** 502.46 ]

**CAS:** 1344-28-1 **Pearson:** cP50.00  
**Subfile(s):** Cement and Hydration Product, Corrosion, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern, Superconducting Material (Superconductor Reaction Product)  
**Last Modification Date:** 01/24/2006

**Database Comments:** General Comments: d and I values revised by Stumpf in 1960, using corundum as standard. All reflections are diffuse. Sample Preparation:  $\alpha$  alumina trihydrate heated 1 hour at 800 C in moving dry air. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

#### 00-004-0880 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l
37.4408	2.4	40	3	1	1	42.8227	2.11	30	3	2	1
39.6722	2.27	20	2	2	2	45.7884	1.98	20	4	0	0
						60.4572	1.53	10	5	1	1
						67.3055	1.39	100	5	2	2

## FICHA DE XRD PARA CeO<sub>2</sub>

00-034-0394

Apr 21, 2009

<b>Status</b> Primary	<b>QM:</b> Star (S)	<b>Pressure/Temperature:</b> Ambient	<b>Chemical Formula:</b> Ce O2	<b>Weight %:</b> Ce81.41 O18.59	<b>Atomic %:</b> Ce33.33 O66.67
<b>Compound Name:</b> Cerium Oxide	<b>Mineral Name:</b> Cerianite-(Ce), syn	<b>Common Name:</b> ceria			
<b>Radiation:</b> CuKα1	<b>λ:</b> 1.5406	<b>Filter:</b> Graph Mono	<b>d-Spacing:</b> Diff.	<b>Cutoff:</b> 22.1	<b>Intensity:</b> Diffractometer
<b>Reference:</b> Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 20, 38 (1984).					
<b>SYS:</b> Cubic	<b>SPGR:</b> Fm-3m (225)	<b>AuthCellVol:</b> 158.46	<b>Z:</b> 4.000	<b>Author's Cell [ AuthCell-a:</b> 5.411(12)	<b>AuthCellVol:</b> 158.46 ]
<b>SS/FOM:</b> F 16.0 = 130( 0.007; 16.0 )	<b>Reference:</b> Ibid.				<b>Dcalc:</b> 7.215
<b>Space Group:</b> Fm-3m (225)	<b>Z:</b> 4	<b>Molecular Weight:</b> 172.12			
<b>Crystal Cell [ XHCell-a:</b> 5.411	<b>XHCell-b:</b> 5.411	<b>XHCell-c:</b> 5.411	<b>XHCell.a:</b> 90	<b>XHCell.y:</b> 90	<b>XHCellVol:</b> 158.46 ]
<b>Reduced Cell [ RedCell-a:</b> 3.826	<b>RedCell-b:</b> 3.826	<b>RedCell-c:</b> 3.826	<b>RedCell.a:</b> 60	<b>RedCell.β:</b> 60	<b>RedCellVol:</b> 39.61 ]
<b>CAS:</b> 1306-38-3	<b>Pearson:</b> cF12.00	<b>Prototype Structure:</b> Ca F2	<b>Mineral Classification:</b> halide (Subgroup), oxide (Subgroup)		
<b>Subfile(s):</b> Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral), NBS Pattern, Primary Pattern				<b>Entry Date:</b> 11/12/1982	
<b>Last Modification Date:</b> 01/24/2006	<b>Cross-Ref PDF # s:</b> 00-004-0593 (Deleted), 01-075-0120 (Primary), 01-075-0151 (Deleted), 01-075-0390 (Primary), 04-001-2097				

**Database Comments:** Additional Patterns: See PDF 01-075-0120, 01-075-0151 and 01-075-0390. To replace 00-004-0593. Color: Light gray, yellowish brown. Sample Preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1,350 C with an applied stress of 28 MPa. Structures: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299(1) K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

### 00-034-0394 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	2θ	d(Å)	I	h	k	l	2θ	d(Å)	I	h	k	l
28.5547	3.1234	100	1	1	1	59.0856	1.5622	8	2	2	2	88.4075	1.1048	14	4	2	2
33.0616	2.7056	30	2	0	0	69.3986	1.3531	8	4	0	0	95.3925	1.0415	11	5	1	1
47.478	1.9134	52	2	2	0	76.697	1.2415	14	3	3	1	107.2643	0.9566	4	4	4	0
56.334	1.6318	42	3	1	1	79.069	1.2101	8	4	2	0	114.7277	0.9147	13	5	3	1

**FICHA DE XRD PARA  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

00-029-0063

Apr 21, 2009

**Status** Primary **QM:** Blank (B) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **Weight %:** Al52.93 O47.07 **Atomic %:** Al40.00 O60.00  
**Compound Name:** Aluminum Oxide **Common Name:**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Radiation:** CuK $\alpha$   **$\lambda$ :** 1.5418 **Reference:** Rooksby. X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay 264 (1951).

**SYS:** Cubic **SPGR:** Fd-3m (227) **AuthCellVol:** 497.55 **Z:** 10.900 **Author's Cell [ AuthCell-a: AuthCell-b: AuthCell-c: AuthCell-d: AuthCell-e: AuthCell-f: AuthCell-g: AuthCell-h: AuthCell-i: AuthCell-j: AuthCell-k: AuthCell-l: AuthCell-m: AuthCell-n: AuthCell-o: AuthCell-p: AuthCell-q: AuthCell-r: AuthCell-s: AuthCell-t: AuthCell-u: AuthCell-v: AuthCell-w: AuthCell-x: AuthCell-y: AuthCell-z: ]** **Dcalc:** 3.709  
**SS/FOM:** F 7.0 = 8( 0.092; 9.0 ) **Reference:** Ibid.

**Space Group:** Fd-3m (227) **Z:** 10.9 **Molecular Weight:** 101.96  
**Crystal Cell [ XtlCell-a: XtlCell-b: XtlCell-c: XtlCell-d: XtlCell-e: XtlCell-f: XtlCell-g: XtlCell-h: XtlCell-i: XtlCell-j: XtlCell-k: XtlCell-l: XtlCell-m: XtlCell-n: XtlCell-o: XtlCell-p: XtlCell-q: XtlCell-r: XtlCell-s: XtlCell-t: XtlCell-u: XtlCell-v: XtlCell-w: XtlCell-x: XtlCell-y: XtlCell-z: ]**  
**Reduced Cell [ RedCell-a: RedCell-b: RedCell-c: RedCell-d: RedCell-e: RedCell-f: RedCell-g: RedCell-h: RedCell-i: RedCell-j: RedCell-k: RedCell-l: RedCell-m: RedCell-n: RedCell-o: RedCell-p: RedCell-q: RedCell-r: RedCell-s: RedCell-t: RedCell-u: RedCell-v: RedCell-w: RedCell-x: RedCell-y: RedCell-z: ]**

**Pearson:** cF54.50 **Prototype Structure:** Al<sub>2</sub> Mg O<sub>4</sub>  
**Subfile(s):** Cement and Hydration Product, Corrosion, Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern, Superconducting Material (Superconductor Reaction Product)  
**Last Modification Date:** 01/24/2006

**Database Comments:** Footnotes for D-spacings and Intensities: 1 Revised from 4.33. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

**00-029-0063 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 $\text{\AA}$**

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d(<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d(<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
19.5803	4.53	35	1	1	1	45.7884	1.98	80	4	0	0
31.9559	2.8	45	2	2	0	60.4572	1.53	10	5	1	1
						66.7615	1.4	100	4	4	0

## FICHA DE XRD PARA Ce-Zr-O

00-038-1437

Apr 21, 2009

**Status** Primary **QM:** Indexed (I) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Zr<sub>0.84</sub>Ce<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub> **Weight %:** Ce17.11 O24.42 Zr58.47  
**Atomic %:** Ce5.33 O66.67 Zr28.00 **Compound Name:** Cerium Zirconium Oxide

**Radiation:** CuK $\alpha$ 1  **$\lambda$ :** 1.5406 **d-Spacing:** Diff. **Intensity:** Diffractometer **Reference:** Meriani, S., Spinolo, G. Powder Diffraction 2, 255 (1987).

**SYS:** Tetragonal **SPGR:** P42/nmc (137) **AuthCellVol:** 69.33 **Author's Cell [ AuthCell-a: AuthCell-b: AuthCell-c: ]** 5.239(11) **AuthCellVol:** 69.33 ]  
**SS/FOM:** F 30.0 = 22(0.03; 45.0) **Reference:** Ibid.

**Space Group:** P42/nmc (137) **Molecular Weight:** 131.04  
**Crystal Cell [ XtlCell-a: XtlCell-b: XtlCell-c: ]** 5.239 **XtlCell.a:** 90 **XtlCell.b:** 90 **XtlCell.c:** 90 **XtlCell.y:** 90 **XtlCellVol:** 69.33 ]  
**Crystal Data Axial Ratio [ c/a: ]** 1.4403 ]  
**Reduced Cell [ RedCell-a: RedCell-b: RedCell-c: ]** 3.638 **RedCell.a:** 90 **RedCell.b:** 90 **RedCell.c:** 90 **RedCell.y:** 90 **RedCellVol:** 69.33 ]

**Pearson:** tP? **Subfile(s):** Corrosion, Inorganic, Primary Pattern **Entry Date:** 05/20/1987 **Last Modification Date:** 01/24/2006  
**Cross-Ref PDF #'s:** 04-007-4922

**Database Comments:** General Comments: This phase is metastable, made by "non equilibrium" cooling conditions.

00-038-1437 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l
29.8781	2.988	100	1	0	1	59.3572	1.5557	20	2	1	1	114.0872	0.918	1	2	2	4
34.128	2.625	9	0	0	2	62.0589	1.4943	6	2	0	2	115.758	0.9095	1	4	0	0
34.8256	2.574	15	1	1	0	72.1004	1.3089	3	0	0	4	121.9537	0.8809	2	2	1	5
42.4848	2.126	1	1	0	2	73.6262	1.2855	4	2	2	0	123.7528	0.8734	3m	3	2	3
46.6056	1.8362	28	1	1	2	80.6349	1.1905	7	2	1	0	123.7528	0.8734	m	0	0	6
50.1069	1.819	13	2	0	0	81.4111	1.1811	3	3	0	1	124.5965	0.87	3	4	1	1
58.5055	1.5763	15	1	0	3	82.6335	1.1667	3	1	1	4	126.1056	0.8641	2	3	1	4

## APENDICE C

---

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se han publicado en un artículo de una revista internacional, además fueron presentados en 6 contribuciones en congresos internacionales y 13 contribuciones en congresos nacionales, además de ser presentados en 2 seminarios.

### ARTÍCULO

1. Kriventsov, Simakova, Simakov, Smolentseva, Castellón, **Estrada**, Vargas, Yakimchuk, Ivanov, Aksenov, Andreev, Novgorodov, Kochubey, Fuentes, 2009, “*XAFS study of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic nanosystem doped by Ce and Ce-Zr oxides*”. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2009, disponible en red desde marzo del 2009.

### CONGRESOS INTERNACIONALES

1. Simakov, Castellón, Prieto, **Estrada-Arreola**, Sandoval, Fuentes, 2006, “*Kinetic and transient study of CO oxidation over gold catalysts supported on Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol-gel*” Libros de resúmenes de VI Simposio Internacional: Investigación Química en la Frontera, 15-17 de Noviembre del 2006, Tijuana, B.C., México, p.111-112.
2. Castellón, Simakov, Prieto, **Estrada-Arreola**, Sandoval, Fuentes, 2006, “*Study of electronic states of gold species in Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CexZr1-xO2) by XPS, DRS and TPR techniques*” Libros de resúmenes de VI Simposio Internacional: Investigación Química en la Frontera, 15-17 de Noviembre del 2006, Tijuana, B.C., México, p.113-114.
3. Prieto, Simakov, Castellón, **Estrada**, Sandoval, Fuentes, 2007, “*Gold catalyst supported on Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol gel*” Proceedings of the 20<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, June 17-22, Houston, Texas, USA.



4. Simakov, Castillon, Tiznado, Perez, **Estrada-Arreola**, Khabibulin, Lapina, Fuentes, 2007, "*Pd and Au catalysts supported on nanocrystalline mixed oxides prepared by sol gel method*" Proceedings of International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, July 16-20, Berkeley, USA, p.223.
5. Simakov, Smolentseva, Castillón, **Estrada**, Vargas, Flores, Fuentes, Avalos, Simakova, Simakova, 2008 "*Genesis of gold species supported on nanosized mixed Ce-Zr-Al oxides prepared by sol-gel*" Abst. 14<sup>th</sup> International congress on catalysis ICC 2008, 13-18 July 2008, Seoul, Korea, PII-12-97.
6. Simakov, Smolentseva, Castillon, **Estrada**, Vargas, Fuentes, 2008, "*The gold species transformation supported on nanosized Ce-Zr-Al-O mixed oxides prepared by organic sol-gel*" Abst. 18<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering" CHISA 2008, 24-28 August 2008 Prague, Czech Republic, p 231-232.

## CONGRESOS NACIONALES

1. Prieto, Simakov, Castillón, **Estrada**, Sandoval, Bernal, Fuentes, 2007, "*Catalizador de Au-Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por sol gel*" Libros de resúmenes de XII Simposio en Física de Materiales, 6-9 febrero 2007, Ensenada, México, p. 44.
2. Castillón, Smolentseva, Simakov, Vargas, **Estrada**, Fuentes, 2008 "*Electronic spectroscopic análisis of Au-Ce-Al-O system prepared by sol-gel*" Libros de resúmenes de XIII Simposio en Ciencia de Materiales, 12-15 febrero 2008, Ensenada, México, p. 38.
3. Simakov, Smolentseva, Castillón, Flores, Vargas, **Estrada**, Fuentes, 2008, "*Transient analysis of CO oxidation over gold catalysts supported on nanosized Ce-Zr-Al-O systems prepared by sol-gel*" Libros de resúmenes de XIII Simposio en Ciencia de Materiales, 12-15 febrero 2008, Ensenada, México, p. 66.

4. Smolentseva, Simakov, Castellón, Flores, Vargas, **Estrada**, Fuentes, 2008, “*Study of gold species supported on nanosized Ce-Zr-Al-O systems prepared by sol-gel method*”, Libros de resúmenes de XIII Simposio en Ciencia de Materiales, 12-15 febrero 2008, Ensenada, México, p. 67.
5. Vargas, Simakov, Smolentseva, Castellón, **Estrada**, Fuentes, 2008, “*Aplicación de técnicas transitorias para el análisis de reacciones catalíticas heterogéneas*” Libros de resúmenes de XIII Simposio en Ciencia de Materiales, 12-15 febrero Ensenada, México, p. 78.
6. **Estrada**, Vargas, Simakov, Smolentseva, Castellón, Fuentes, 2008 “*Determinación del estado de oxidación del Au en catalizadores de oro por medio de la absorción de CO utilizando espectroscopía de infrarrojo*” Libros de resúmenes de XIII Simposio en Ciencia de Materiales, 12-15 febrero, Ensenada, México, p. 84.
7. Simakov, Smolentseva, Castillon, **Estrada**, Vargas, Flores, Fuentes, Avalos, Simakova, Simakova, 2008, “*Transient analysis of CO oxidation over Au-Ce-Zr-Al-O catalysts prepared by Sol Gel*” Proceedings of Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (MCCRE-2008), June, Ixtapa-Zihuatanejo, Mexico. CD disco.
8. Castillon, Smolentseva, Simakov, Vargas, **Estrada**, Fuentes, 2008, “*UV-vis and XPS analysis of Au-Ce-Al-O system prepared by sol-gel*. Proceedings of Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (MCCRE-2008), June, Ixtapa-Zihuatanejo, Mexico. CD disco.
9. Smolentseva, Simakov, Castillon, Vargas, **Estrada**, Flores, Fuentes, 2008, “*The gold species supported on nanocrystalline Ce-Zr-Al-O system prepared by sol-gel*”. Proceedings of Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (MCCRE-2008), June, Ixtapa-Zihuatanejo, Mexico. CD disco.

10. Castillón, Smolentseva, **Estrada**, Vargas, Acosta, Rangel, Simakov, Fuentes, 2009, “*Estudio por XPS de la naturaleza de las especies de oro en catalizadores de oro nanoestructurados*” Libros de resúmenes de XIV Simposio en Ciencia de Materiales, 10-13 febrero, Ensenada, México, p. 35.
11. Simakov, Kriventsov, Simakova, Smolentseva, Castillón, **Estrada**, Vargas, Ivanov, Novgorodov, Kochubey, Fuentes, 2009, “*The nature of gold species in the gold catalysts supported on nanostructured alumina and alumina dopped with Ce-Zr mixed oxides according to XAFS study*”. Libros de resúmenes de XIV Simposio en Ciencia de Materiales, febrero, Ensenada, México, p. 52.
12. Acosta, Rangel, Smolentseva , **Estrada**, Castillón, Simakov, 2009, “*Preparación de nanoespecies de CeO<sub>2</sub> con diferente morfología*” Libros de resúmenes de XIV Simposio en Ciencia de Materiales, febrero, Ensenada, México, p. 67.
13. **Estrada**, Acosta., Smolentseva, Simakov, Rangel, 2009, “*Estudio de la capacidad de almacenamiento de oxígeno en óxidos de cerio*” Libros de resúmenes de XIV Simposio en Ciencia de Materiales, febrero, Ensenada, México, p. 82.

#### SEMINARIOS IMPARTIDOS

1. **Estrada, 2008**, “Estudio de las especies de oro sobre soportes con diferente movilidad de oxígeno” Universidad Michoacana De San Nicolás De Hidalgo. Morelia, Michoacán, Diciembre.
2. **Estrada, 2009**, “Estudio de las especies de oro en catalizadores de oro soportados en óxidos mixtos con diferente capacidad de almacenamiento de oxígeno” Universidad Nacional Autónoma De México Centro de Nanociencia y Nanotecnología. Ensenada, B.C. Abril.