



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

**“Síntesis, caracterización y evaluación
catalítica de nanoestructuras metal noble-
titania”**

TESIS

**Que para obtener el grado de Doctor en
Ciencias en Metalurgia y Materiales**

Presenta:

Cecilia Encarnación Gómez

Directores de Tesis:

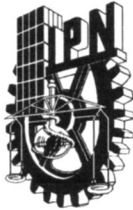
Dr. Jorge Roberto Vargas García

Dr. José Antonio Toledo Antonio



México, D.F.

Enero 2011.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 22 del mes de Febrero del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE

para examinar la tesis titulada:

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE NANOESTRUCTURAS METAL NOBLE-TITANIA

Presentada por el alumno:

ENCARNACIÓN GOMEZ CECILIA
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)

Con registro:

A	0	6	0	0	6	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA



JOSE ANTONIO TOLEDO ANTONIO

DR. CARLOS ANGELES CHÁVEZ

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DRA. MARIA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 6 del mes Enero del año 2011, el (la) que suscribe Cecilia Encarnación Gómez alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro A060067, adscrito a la sección de estudios de posgrado e investigación-ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Jorge Roberto Vargas García y Dr. José Antonio Toledo Antonio y cede los derechos del trabajo intitulado "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nanoestructuras metal noble-titania, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección ceci_egomez@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Cecilia Encarnación Gómez

Nombre y firma

Contenido

	Página
Resumen	
Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Antecedentes	
2.1 Nanotecnología en catálisis	4
2.2 Catalizadores convencionales	5
2.2.1 Tipos de soportes convencionales	6
2.2.2 Métodos convencionales para la preparación de catalizadores	11
2.3 Nueva generación de catalizadores	11
2.3.1 Nueva generación de soportes	12
2.3.2 Nuevos métodos para la preparación de catalizadores	16
2.4 Interacciones metal-soporte	18
2.5 Hidrogenación de naftaleno	21
Capítulo III. Desarrollo experimental	
3.1 Síntesis de catalizadores M/TiO_2 NT donde $M = Pt, Ag, Au, Ir$ y Pd	27
3.2 Caracterización química	29
3.2.1 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)	29
3.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	29
3.3 Caracterización estructural	30
3.3.1 Caracterización por Difracción de rayos (DRX)	30
3.3.2 Espectroscopia Raman	30
3.4 Caracterización morfológica	30
3.4.1 Microscopía electrónica HAADF-STEM y HRTEM	30

3.5 Determinación de la densidad de sitios activos superficiales y dispersión	31
3.5.1 Desorción a temperatura programada de hidrógeno (TPD-H ₂)	
3.8 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	32
3.9 Evaluación catalítica en la hidrogenación de naftaleno	32
Capítulo IV. Resultados y discusión	
4.1 Caracterización química	36
4.1.1 Espectroscopia de absorción atómica	36
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	37
4.1.3 Espectroscopia RAMAN	40
4.1.4 Caracterización morfológica por TEM, HAADF-STEM y HRTEM	45
4.1.5 Desorción a temperatura programada de hidrógeno (TPD-H ₂)	63
4.1.6 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	65
4.1.7 Caracterización química superficial mediante XPS	68
4.1.8 Espectroscopia infrarrojo (IR) de adsorción de CO	74
4.2 Evaluación catalítica en la hidrogenación de naftaleno	78
Conclusiones	87
Apéndice A	88
Referencias	102

Lista de tablas

Número	Título de la Tabla	Página
2.1	Revisión de catalizadores empleados en la hidrogenación de naftaleno y reacciones afines.	25
4.1	Contenido metálico inicial y final de los catalizadores Pt/TiO ₂ -NT.	36
4.2	Posición de las bandas de vibración de los espectros Raman de las muestras con diferente contenido metálico	44
4.3	Tamaño partícula promedio para los sistemas M/TiO ₂ -NT preparados mediante impregnación-descomposición en fase vapor.	61
4.4	Tamaños de partícula promedio para diferentes sistemas metálicos incorporados sobre TiO ₂ -NT y TiO ₂ -NP.	65
4.5	Dispersión, tamaño y superficie metálica expuesta del sistema Pt/TiO ₂ -NT con diferente concentración de Pt.	68
4.6	Consumo de H ₂ en μmol de las especies presentes en el catalizador.	71
4.7	Parámetros XPS de los catalizadores Pt/TiO ₂ -NT con diferente concentración metálica.	75
4.8	Cantidad de CO adsorbido y asignación de las bandas de vibración en los espectros FTIR.	79
4.9	Velocidades de reacción en la hidrogenación de naftaleno a 250 °C de los sistemas Pt/TiO ₂ -NT con diferente carga metálica inicial.	85

Lista de Figuras

Número	Título de la Figura	Página
2.1	Imágenes de TEM de diferentes catalizadores nanoestructurados soportados preparados por diversas técnicas	19
3.1	Diagrama de flujo de las etapas del desarrollo experimental	27
3.2	Esquema de la metodología para la incorporación de partículas metálicas sobre la superficie externa de TiO ₂ -NT.	28
3.3	Equipo utilizado para la reducción de los sistemas Pt/TiO ₂ -NT	33
3.4	Trayectoria de la hidrogenación de naftaleno	33
4.1	Patrones de DR-X reportados en un estudio previo	37
4.2	Patrones de DR-X de los sistemas Pt/TiO ₂ -NT con diferente contenido metálico inicial en % peso	40
4.3	Patrones de DR-X de los catalizadores reportados por Chen	42
4.4	Espectro Raman de los nanotubos de TiO ₂ tratados térmicamente a diferentes temperaturas y el precursor de TiO ₂ anatasa como referencia	43
4.5	(I) Espectros Raman de los sistemas Pt/TiO ₂ -NT con diferente concentración metálica inicial	44
4.6	Imágenes de TEM de los sistemas Pt/TiO ₂ -NT con diferente contenido metálico nominal: (a) 1% peso Pt; (b) 6% peso Pt; (c) 10% peso Pt; (d) 14% peso Pt y (e) 20% peso Pt.	47
4.7	Imágenes de HAADF-STEM de los sistemas Pt/TiO ₂ -NT con diferente carga metálica inicial de Pt; (a) 1% peso; (b) 3% peso; (c) 6% peso; (d) 10% peso; (e) 14% peso y (f) 20% peso.	48

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales nanoestructurados Pt/TiO₂-NT (NT = nanotubos) mediante una nueva metodología de síntesis denominada impregnación-descomposición en fase vapor. Esta metodología consistió en dos etapas secuenciales de preparación: a 180 °C en donde ocurre la sublimación del precursor Pt(acac)₂ y se provoca su interacción con los grupos OH de la superficie del soporte TiO₂-NT. Posteriormente, en la segunda etapa a 400 °C ocurre la descomposición del precursor metalorgánico, en donde el Pt libre forma núcleos preferencialmente en los defectos superficiales que se producen en el soporte. Esta característica y el contacto homogéneo entre la fase vapor del precursor y el soporte promovieron una dispersión uniforme, tamaño de partícula pequeño y características químicas superficiales favorables para la catálisis, las cuales fueron determinadas mediante diferentes técnicas de caracterización. El análisis químico realizado mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS), mostró que esta nueva metodología, promueve una alta eficiencia en comparación con otras técnicas en fase vapor^{1,2}. Las partículas de Pt incorporadas sobre el soporte TiO₂-NT, se encontraron principalmente en estado reducido (Pt⁰), con una dispersión uniforme y un tamaño de partícula pequeño en un intervalo de 1.4 – 2.2 nm, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante XPS, TPD-H₂ y microscopia electrónica HAADF-STEM, respectivamente. Además, los resultados de FTIR-CO revelaron que las partículas de Pt se encuentran preferencialmente en sitios de borde, los cuales de acuerdo a la literatura³⁻⁵, facilitan el rompimiento de enlaces en diversas reacciones catalíticas como la hidrogenación de naftaleno. El

sistema Pt/TiO₂-NT fue probado en esta reacción de prueba, en donde se obtuvo una actividad catalítica alta y selectividad hacía la formación de decalina cis, el cual es un producto más conveniente por ser susceptible a una posterior reacción de apertura de anillos nafténicos.

Abstract

This work presents the synthesis, characterization and catalytic performance of nanostructured materials Pt/TiO₂-NT (NT=nanotubes) by a new approach called vapor phase impregnation-decomposition method. This approach consisted in two steps as follows: Pt precursor [Pt(acac)₂] is sublimated in vacuum at T_{evap}: 180 °C and this vapor interact with –OH groups at the TiO₂-NT support surface. In a second stage, at T_{dep}: 400 °C the metalorganic precursor decomposition took place, where free Pt formed nucleus in the surface defects of the support. This process in addition with the homogeneous contact between the precursor vapors and the support, led to a uniform phase dispersion, small particle size and surface features that improved its catalytic performance. Compositional analysis was performed by atomic absorption spectroscopy (AAS) and showed that this new approach promotes an elevated dispersion fully comparable with other vapor phase methods. Pt nanoparticles incorporated onto TiO₂-NT support, were founded mainly in reduced state (Pt⁰) in an uniformly scattered and in a particle size of 1.4 – 2.2 nm measured by XPS, TDP-H₂ and HAADF-STEM microscopy, respectively. Additionally, FTIR-CO results exhibited that Pt nanoparticles were preferably founded on edge sites which, in accordance with literature, promotes the breaking of ligands for various catalytic reactions, for example, for naphthalene hydrogenation reaction. Pt/TiO₂-NT system was tested in this reaction, where exhibited an elevated catalytic activity and selectivity for decaline cis formation, which is a more convenient bi-product because its ease for a subsequent for a ring-opening reaction aiming at cetane number improvement.

I. Introducción.

Las partículas de metales nobles de tamaño nanométrico, han ocupado un lugar central en la catálisis heterogénea por muchos años, incluso antes del reconocimiento de la nanotecnología¹⁻³. La enorme importancia de la nanotecnología sobre la catálisis heterogénea queda patente, si se tiene en cuenta que la mayoría de los catalizadores industriales contienen al menos un componente activo en forma de nanopartículas de tamaño menor a 20 nm, dispersas sobre soportes de alta área superficial⁴. Además, como una nueva necesidad actual, la catálisis heterogénea es la clave de la “química verde” y las expectativas de eliminar, o al menos disminuir, la contaminación generada por los procesos químicos y de refinación de hidrocarburos. Particularmente, muchos esfuerzos se han enfocado a la reducción de ciertos componentes perjudiciales para la salud, como los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos contenidos en los combustibles fósiles⁵. Además, un alto contenido de compuestos aromáticos disminuye la calidad del combustible, por lo tanto es deseable que se reduzca, junto con el contenido de azufre, la cantidad de aromáticos^{6, 7}. Un compuesto modelo dentro de los hidrocarburos aromáticos es el naftaleno, que ha sido ampliamente utilizado para la hidrogenación en fase líquida mediante catalizadores constituidos por metales nobles⁸. Los metales del grupo Pt, son en muchos casos más activos que metales como Ni o Co en condiciones de presión y temperatura moderadas, lo cual justifica su alto costo⁹.

Por ello, se ha hecho necesario el desarrollo de catalizadores más activos, selectivos y con alta selectividad¹⁰⁻¹³. Estas propiedades pueden ser controladas o modificadas principalmente por la naturaleza de la fase activa, el tipo de material soporte y el método de incorporación o depósito de la fase activa. Entre los soportes generalmente utilizados

se encuentran materiales de alta área superficial, como: Al_2O_3 , silico-aluminatos mesoporosos (MCM-41), SiO_2 y zeolitas. Actualmente, gracias a los métodos de síntesis basados en la nanotecnología, se han obtenido materiales como los nanotubos de TiO_2 (TiO_2 -NT) con un área expuesta entre 300 y 500 m^2/g y una acidez moderada. El número de trabajos reportados utilizando TiO_2 -NT como soporte en una gran cantidad de procesos catalíticos se ha incrementado significativamente en la última década¹⁴⁻²¹. Esto se debe a que la estructura nanotubular exhibe una alta área superficial con un alto volumen de poros cuyo diámetro interno es de alrededor de 7 nm, lo cual abre nuevas posibilidades para dispersar una gran cantidad de metales^{21, 22}, óxidos metálicos²³ o sulfuros^{24, 25}.

A su vez, el método de depósito o incorporación impacta también en las propiedades de las partículas metálicas depositadas, tales como tamaño, estructura, morfología y dispersión. En este sentido, las técnicas en solución acuosa como la impregnación húmeda, sol-gel, intercambio iónico y depósito - precipitación han sido las más utilizadas^{9, 14-16}. Sin embargo, las técnicas en fase vapor proporcionan ventajas importantes como: la eliminación de solventes orgánicos que requieren de etapas de secado y reducción que pueden alterar el tamaño de partícula de la fase activa y la potencialidad de obtención del catalizador en una sola etapa¹⁷⁻¹⁹. La técnica de depósito químico en fase vapor (CVD) ha sido utilizada convencionalmente para el depósito de películas continuas sobre substratos masivos²⁰. Sin embargo, en las últimas dos décadas se han propuesto algunas modificaciones al proceso CVD para lograr el depósito de nanopartículas sobre substratos de área superficial elevada que consisten en partículas de tamaño de varias decenas de nanómetros. Una de estas modificaciones ha sido el CVD de lecho fluidizado en aplicaciones prácticas en el depósito de Si para componentes microelectrónicos y actualmente para la síntesis de catalizadores²²⁻²⁵. Una de las limitantes importantes de este proceso es que las partículas menores a ~20 nm (dependiendo del tipo de material

soporte) no pueden ser suspendidas adecuadamente en un lecho fluidizado y en consecuencia no pueden ser procesadas. Otra modificación, es el proceso CVD en dos etapas, que consiste en (1) la sublimación del precursor a cierta temperatura en presencia de las partículas del material soporte que se encuentran en una cama fija, y (2) la posterior descomposición del precursor en una zona de mayor temperatura, para lograr la incorporación de las partículas metálicas sobre el soporte. Sin embargo, en este método las partículas soporte permanecen estacionarias dentro del reactor y la eficiencia y la distribución de las partículas incorporadas son afectadas por un contacto no-homogéneo entre la fase vapor y el soporte sólido. En el presente trabajo se explora un nuevo método derivado del proceso CVD en dos etapas el cual consiste en realizar una mezcla previa entre el material soporte ($\text{TiO}_2\text{-NT}$) y el precursor metalorgánico (Pt-acetilacetato), para asegurar un contacto homogéneo, y posteriormente realizar las etapas de (1) sublimación y (2) descomposición del precursor. El nuevo método, denominado impregnación-descomposición en fase vapor, presenta ventajas importantes como: alta dispersión de las partículas de metales nobles aún en altas concentraciones de metal, tamaño de partícula homogéneo y alta eficiencia en el depósito. Por lo anteriormente expuesto este trabajo propone los siguientes objetivos:

1. Lograr la incorporación de nanopartículas de metales nobles (Pt, Ag, Au, Ir y Pd) sobre nanotubos de TiO_2 a través del método impregnación-descomposición en fase vapor.
2. Investigar las propiedades químicas, estructurales y morfológicas de los sistemas constituidos por nanopartículas metálicas incorporadas sobre nanotubos de TiO_2 ($\text{M/TiO}_2\text{-NT}$ donde $\text{M} = \text{Pt, Ag, Au, Ir y Pd}$).
3. Evaluar el desempeño de los sistemas $\text{M/TiO}_2\text{-NT}$ (catalizadores) preparados por esta nueva metodología de depósito en la hidrogenación de naftaleno.

II. ANTECEDENTES.

2.1 Nanotecnología en catálisis.

La nanotecnología ha cobrado gran importancia en los últimos años debido al rápido desarrollo de técnicas tanto para la síntesis y la caracterización de materiales y dispositivos en la nanoescala, así como las perspectivas que tal tecnología ofrece para mejorar las propiedades de los materiales aplicados en diversos campos incluyendo la medicina²⁶, electrónica²⁷⁻³⁰, química³¹⁻³³, biotecnología³⁴ e ingeniería³⁵. El esfuerzo constante en los diversos campos de aplicación impacta directamente en el desarrollo de nuevos materiales encaminados a crear nuevas tecnologías que permitan obtener por ejemplo, catalizadores más eficientes, medicamentos más efectivos y circuitos electrónicos miniaturizados más rápidos, por mencionar algunos. Estas son las razones fundamentales de la importancia actual de la nanotecnología, las propiedades sorprendentes de los materiales en la escala nanométrica³⁶. Los materiales nanoestructurados han ocupado un lugar central en la catálisis heterogénea por muchos años, incluso antes del reconocimiento de la nanotecnología. De esta manera, es conveniente evaluar críticamente el impacto de tal desarrollo sobre la catálisis heterogénea. La importancia de la catálisis en la industria química queda patente si se tiene en cuenta que alrededor del 90% de los productos químicos se obtienen con la ayuda de catalizadores³⁷. Muchos compuestos intermedios orgánicos necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos, tintes, resinas y pigmentos solo pueden ser fabricados mediante procesos catalíticos. La mayor parte de los procesos involucrados en el tratamiento del crudo y la petroquímica, tales como las etapas de purificación, refinado y las transformaciones químicas, requieren catalizadores. El control de las emisiones al medio ambiente como las de combustión de los automóviles

y la purificación de gases procedentes de centrales eléctricas e industrias serían inconcebibles sin catalizadores. Los estudios en este campo buscan aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes. De este modo, la investigación de nuevos productos y su fabricación son importantes disciplinas tecnológicas³⁸.

2.2 Catalizadores convencionales.

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores que son esenciales para la conversión de los combustibles fósiles a productos químicos, dentro de ellos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos³⁹. Estos catalizadores presentan características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas. Los catalizadores heterogéneos convencionales están constituidos por soportes que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial, de tal manera que la relación de área activa por unidad de volumen es alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura son favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos⁴⁰. Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica⁴¹. Algunos óxidos de metales de transición, aluminosilicatos (naturales o sintéticos), zeolitas, carbón activo, son los materiales más comúnmente empleados como soportes sobre los que se dispersa el componente activo^{42,43-50}. Estos materiales son estables química, térmica y mecánicamente. Además, son económicamente accesibles y pueden adaptarse a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen mediante la modificación de determinados parámetros (acidez-basicidad, propiedades redox, tamaño de poro, etc.). Una gran cantidad de estudios sobre catalizadores soportados se han reportado en la literatura para diversos tipos de procesos químicos⁵¹⁻⁵³. Estos trabajos están enfocados al desempeño de catalizadores en diferentes tipos de reacciones

químicas, entre las que se pueden mencionar: la alquilación⁵⁴, hidrogenación-deshidrogenación⁵⁵⁻⁵⁶ y oxidación selectiva⁵⁷. Particularmente, la hidrogenación profunda de aromáticos en diesel es un proceso clave en la industria de la refinación moderna debido a las actuales restricciones ambientales. Además, la reducción del contenido de aromáticos tiene un efecto positivo sobre el número de cetano⁵⁸. Por estas razones, un gran número de estudios se han dirigido al desarrollo de catalizadores que cumplan con los requerimientos de alta actividad catalítica y selectividad, así como al entendimiento de los fenómenos involucrados en un proceso catalítico. Los factores que han sido ampliamente investigados para mejorar el desempeño catalítico en una reacción química de interés incluyen: el tipo de soporte, el método de incorporación de la fase activa y la interacción metal-soporte.

2.2.1 Tipos de soportes convencionales.

Los materiales porosos han sido estudiados ampliamente como catalizadores y como soportes de catalizadores. Entre los materiales porosos con mayor número de aplicaciones se encuentran las zeolitas⁵⁹, alúmina^{60, 61}, silica MCM-41⁶² y diversos tipos de carbón poroso⁶³. Las zeolitas son mallas moleculares de aluminosilicatos cristalinos las cuales tienen estructuras de poro abierto y capacidad de intercambio iónico. Las zeolitas han sido utilizadas específicamente en la conversión de hidrocarburos y abarcan hoy en día un amplio intervalo de procesos relacionados con la industria del crudo y el gas natural, gracias a sus propiedades de acidez y área superficial alta. Estos procesos incluyen, el craqueo catalítico (FCC), hidrogenólisis, isomerización, oligomerización, transformación de aromáticos, así como la conversión de metanol a hidrocarburos. Sin embargo, las zeolitas presentan severas limitaciones cuando se trata de moléculas grandes, especialmente en sistemas en fase líquida como es frecuente en el caso de la síntesis de químicos finos, debido a la limitada transferencia de masa en sólidos

microporosos. Además pueden dar lugar reacciones no deseables de craqueo selectivo. Por estas razones, se han propuesto alternativas para mejorar la difusión de los reactantes, como es el incremento del tamaño de poro de las zeolitas^{59, 64} disminuyendo su tamaño de cristal o bien, implementando un sistema mesoporoso adicional dentro de los cristales microporosos⁶⁵. Particularmente, los catalizadores de metales nobles, Pd o Pt, soportados sobre zeolitas de tamaño de poro grande han sido utilizados en procesos de hidrogenación de compuestos aromáticos, hidrogenólisis y apertura de anillos^{7-13, 66}. P. Liu y col.⁶⁷ reportaron en un estudio reciente, la hidroisomerización de n-heptano sobre catalizadores de Pt/zeolita- β modificada con Cr (III) por intercambio iónico. Estos catalizadores mostraron una alta selectividad y conversión catalítica hacia los productos isomerizados en comparación con catalizadores del mismo tipo sin Cr. El Cr introducido en la zeolita- β por intercambio iónico incrementa el número y la resistencia de los sitios ácidos, optimiza la reducción del Pt soportado y mejora la dispersión, lo cual impacta directamente en el desempeño catalítico. Otros catalizadores de metales como el Co, Mo, Ni o carburos como el Mo_2C , han sido estudiados para superar el problema de la baja resistencia al envenenamiento por azufre que presentan los catalizadores constituidos por metales nobles, así como su alto costo.

S. Ardakani y col.⁶⁸ utilizaron una serie de catalizadores soportados tales como Mo_2C /zeolita HY en la hidrogenación y apertura de anillos de naftaleno. La efectividad de estos catalizadores en la apertura de anillos fue comparable a la de catalizadores de metales nobles dispersados sobre soportes ácidos. La resistencia de los sitios ácidos y la carga de Mo son los factores que contribuyen al control de la selectividad de los productos, con una moderada acidez requerida para limitar los productos pesados y la formación de coque. Los catalizadores bimetálicos soportados sobre zeolitas- β de tamaño de poro grande también han demostrado un comportamiento favorable en la

desaromatización y el incremento del número de cetano desde la patente de Amoco en 1994⁶⁹. B. Pawelec y col.⁷⁰ compararon el desempeño de catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados sobre zeolita- β y sílica-alumina (SA) en la hidrogenación simultánea de tolueno y naftaleno en presencia de dibenzotiofeno. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador más activo en la hidrogenación de tolueno fue el constituido por Pt-Pd/zeolita- β , no solamente debido a su carga metálica mayor (1.5% Pt - 1.9% Pd), sino también a los sitios ácidos de la zeolita los cuales participan en el mecanismo de spillover de hidrógeno. Sin embargo, el catalizador Pt-Pd/SA es más selectivo a la formación de tetralina a pesar de su contenido metálico menor (0.5% Pt-0.4% Pd). Independientemente del soporte utilizado, un efecto sinérgico entre las partículas de Pt y Pd fue observado en la hidrogenación de naftaleno. De manera general, aunque la actividad catalítica intrínseca y la tolerancia al azufre se incrementan mediante la deposición de metales nobles sobre soportes ácidos como las zeolitas β y HY, también se acelera la velocidad de depósito de coque y la producción de gases indeseables.

Como se ha mencionado el papel del tamaño de poro afecta la difusión de moléculas grandes y por lo tanto, muchos estudios se han enfocado en estudiar soportes moleculares mesoporosos denominados MCM-41. Para este tipo de materiales, la acidez, la estructura del soporte y la dispersión metálica son parámetros importantes que afectan la actividad y la estabilidad de los catalizadores. Sin embargo, los soportes mesoporosos MCM-41 de sílice con un diámetro de poro uniforme de 3.5 nm, son casi inactivos debido a la pequeña cantidad de sitios ácidos suficientes para catalizar las reacciones de hidrogenólisis/apertura de anillos. Mediante la introducción de heteroátomos tales como Al, Ti o Zr en la estructura de la sílice se puede incrementar la acidez del sólido mesoporoso. S. Albertazzi y col.⁷¹ sintetizaron catalizadores Pd/Pt en diferentes concentraciones, soportados sobre Si/Zr MCM-41 para la hidrogenación de naftaleno.

Estos catalizadores mostraron una buena actividad catalítica a temperaturas altas (300 °C) en comparación con catalizadores del mismo tipo dispersados sobre soportes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. No obstante, los catalizadores soportados sobre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentaron mayor actividad a menor temperatura (260 °C) aunque una mayor formación de productos de craqueo. Los catalizadores soportados sobre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraron una buena estabilidad al incrementarse el contenido de DBT (dibenzotiofeno) en la alimentación. Estos datos confirmaron que el soporte es un parámetro clave para obtener un buen desempeño de las reacciones de hidrogenólisis/isomerización/apertura de anillos y evitar las reacciones de craqueo. Se puede afirmar que la actividad en la hidrogenación es atribuida principalmente a los metales nobles, mientras la tio-tolerancia es debida al soporte ácido. Las ventajas de los soportes mesoporosos han sido demostradas mediante la alta eficiencia obtenida en reacciones de hidrogenación usando metales nobles soportados sobre materiales mesoporosos MCM-41⁷¹⁻⁷⁵.

Taillades y col.⁷² sintetizaron catalizadores Pd-Rh sobre soportes aluminosilicatos mesoporosos y evaluaron la actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno y apertura de anillos para mejorar la calidad del diesel en procesos industriales. Estos catalizadores presentaron actividad catalítica incluso a presión atmosférica. A una presión de 6 MPa mostraron una actividad catalítica alta en el craqueo selectivo (hidrogenación de naftaleno a tetralina/apertura de anillos). No obstante, se tiene una formación significativa de productos de craqueo no selectivo y una mayor producción de tetralina que decalina. Una conclusión importante de este trabajo es la alta actividad de estos catalizadores a baja temperatura comparados con catalizadores en condiciones industriales, en donde además se mejoró el número de cetano en siete puntos a 280-300 °C y con menos del 10% de formación de productos de craqueo no selectivo.

Los catalizadores mesoporosos ordenados, han dado la pauta a nuevos procesos catalíticos mejorados más eficientes, en donde los métodos de síntesis, la modificación de la superficie y las aplicaciones han sido objeto de una gran cantidad de estudios¹⁵⁻³¹

Una completa revisión de los métodos de preparación de sólidos mesoporosos ordenados y sus aplicaciones en catálisis han sido reportadas por A. Taguchi⁷⁶ y A. Corma⁷⁷.

Entre los soportes empleados en catálisis heterogénea la alúmina es el más ampliamente usado debido a su bajo costo, la estabilidad de su estructura y su amplia gama de propiedades texturales. Aunque existen varias fases cristalinas de la alúmina, las más importantes en la catálisis heterogénea son la γ por su estabilidad y la η por su acidez. La alúmina es anfótera es decir puede actuar como ácido en medio básico o como base en medio ácido. Además, su punto de fusión es ligeramente superior a los 2000 °C, característica deseable en un soporte, lo que repercute en una mayor estabilidad térmica. Una de las ventajas de la alúmina es que no se reduce con hidrógeno y que aunado a su alta temperatura de fusión permite la activación de la fase metálica de los catalizadores usando hidrógeno a altas temperaturas. La actividad y acidez máxima de estos materiales se obtiene a temperaturas de 400-700 °C, en este intervalo de temperaturas existe un balance entre los sitios Brønsted y Lewis. La alúmina requiere de cierta cantidad de agua en su estructura en forma de hidróxidos para ser más eficientes catalíticamente. Las que están totalmente hidratadas contienen acidez tipo Brønsted y pequeña cantidad de tipo Lewis. Diversos estudios han mostrado que la alúmina ejerce fuertes interacciones con las fases activas comparada con otros soportes como la sílice, titania o carbón⁷⁸. Estas interacciones serían responsables de la alta dispersión de las partículas metálicas soportadas y de que éstas permanezcan estables durante la operación en esquemas de hidrot ratamiento (HDT). Sin embargo, también existen aspectos negativos dado que esas interacciones son probablemente responsables de la formación de fases sulfuradas

relativamente menos activas⁷⁹. M. Trueba y col.* realizaron una revisión de los aspectos más importantes para mejorar las propiedades de alúmina como soporte para aplicaciones catalíticas. El método de síntesis es el punto de partida que los autores consideraron para lograr un buen control de las propiedades químicas y estructurales de la alúmina. Otro estudio detallado y completo sobre el uso de la alúmina como soporte y sus propiedades fue realizado por Poisson, Brunelle y Nortier.⁸⁰

2.2.2 Métodos convencionales para la preparación de catalizadores.

Uno de los factores de mayor impacto en el desempeño de un catalizador es el método de incorporación de la fase activa sobre el soporte. Diversas técnicas han sido desarrolladas para mejorar las propiedades químicas, morfológicas y estructurales del catalizador. Las técnicas en solución acuosa han sido durante años las más utilizadas debido a las ventajas que ofrecen: control de pH, composición química y morfología. Entre los métodos más utilizados para la síntesis de catalizadores se encuentran; impregnación húmeda, depósito-precipitación, intercambio iónico, coprecipitación y sol-gel. Particularmente, los catalizadores para reacciones **de hidrogenación** Una amplia revisión de las diferentes técnicas en fase líquida ha sido reportada en los últimos años por Grieve⁸¹, Trindade⁸², Murray⁸³, entre otros.

2.3 Nueva generación de catalizadores.

El enfoque de la catálisis heterogénea durante una gran parte del siglo XX fue mejorar la actividad de procesos catalíticos importantes, esto es, la velocidad para producir más moléculas producto por sitio y por unidad de tiempo. En este siglo, el principal reto para la ciencia de la catálisis es entender las características moleculares de las estructuras catalíticas para poder controlar y dirigir la selectividad de la reacción. El potencial impacto

de la nanotecnología sobre la catálisis heterogénea ha sido rigurosamente investigado en la actualidad. Una investigación en “SciFinder” usando el término nanotecnología y catálisis heterogénea reveló más de 540 publicaciones científicas entre abril 2000 a 2006¹⁸. Estas publicaciones están enfocadas a la síntesis de nanoestructuras para aplicaciones catalíticas o a examinar la dependencia de las propiedades catalíticas sobre la forma y tamaño de materiales nanoestructurados. Por otra parte, los avances en las técnicas de caracterización con resolución atómica y el mejoramiento en la precisión de métodos computacionales, como la teoría de densidad funcional y el modelado dinámico molecular, han facilitado el entendimiento de los fenómenos catalíticos⁸⁴. Por ejemplo, simulaciones atomísticas computacionales revelaron que es posible crear nanotubos de Si unidimensionales con diámetros tan pequeños como 0.5 nm. Como es sabido, las estructuras con dimensiones tan pequeñas presentan propiedades diferentes que el mismo material en volumen. La combinación única de propiedades de estas estructuras como: alta relación superficie/volumen, estabilidad mecánica, conductividad eléctrica y absorción óptica plasmónica superficial los hacen materiales prometedores en aplicaciones catalíticas. Se puede decir que la nanociencia y la nanotecnología han contribuido al avance de la catálisis⁸⁵ J. D. Aiken* y S. V. Kuchibhatla⁸⁶ reportaron recientemente, revisiones completas de la síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales nanoestructurados (nanopartículas, nanotubos y nanofibras) como catalizadores y soportes de catalizadores.

2.3.1 Nueva generación de soportes.

Como se mencionó en el apartado 2.1, los materiales nanoestructurados han ocupado un lugar fundamental en la catálisis heterogénea desde hace muchos años, incluso antes del reconocimiento de la nanotecnología. Las zeolitas por ejemplo, son importantes soportes

de catalizadores debido a su acidez, asociada con la estructura de los iones Al. Sin embargo, la relación específica entre las condiciones de síntesis y la estructura de la zeolita no ha sido rigurosamente establecida y la posición de los iones de Al en la red no está bien controlada. La formación de las estructuras zeolíticas son un mecanismo de auto-ensamblado de aluminatos y iones silicato alrededor de un agente formador de la estructura⁸⁷ Los avances en la nanociencia pueden ayudar a mejorar el entendimiento de la disposición de este grupo de iones y del agente formador de la estructura durante la síntesis, así como la estructura final de la zeolita. La nanotecnología asimismo, ha contribuido al desarrollo de nuevos soportes basados en materiales de dimensiones nanométricas con geometrías diferentes como: nanopartículas, nanotubos, nanowires, nanorods, etc. Particularmente, los nanotubos han despertado el interés en diversas áreas científicas, gracias a sus novedosas propiedades: elevada dureza, extraordinaria resistencia mecánica, alta relación longitud/radio, elevada área superficial y estructura altamente porosa, entre otras. Después del reconocimiento de la existencia de los nanotubos de carbono en 1991, un gran número de estudios se han enfocado en la obtención de otros materiales nanométricos tubulares, entre los que se pueden mencionar: óxido de silicio, nitruro de silicio, nitruro de boro, nitruro de galio, óxido de titanio, etc. El óxido de titanio (TiO_2 o titania) presenta notables propiedades como: estabilidad química, fotoactividad, no toxicidad y bajo costo²¹. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes como baja superficie específica y baja estabilidad térmica⁸⁸. Para solucionar estos problemas y mejorar sus propiedades se han desarrollado materiales como óxidos mixtos constituidos por alúmina-titania para reacciones de hidrotratamiento⁸⁹ y para eliminar gases de combustión CO y NO. Se ha estudiado también, la combinación titania-silice para la epoxidación de oleofinas⁹⁰ y para la oxidación selectiva de etanol a acetaldehído⁹¹. Algunos de estos estudios, han profundizado especialmente en el método

de preparación y las características finales del catalizador alúmina-titania. En los nanotubos de TiO_2 se ha logrado incrementar el área superficial específica y además, las características estructurales de los nanotubos pueden incrementar potencialmente el número de centros activos. La estructura cristalina de los nanotubos de titania parece ser un derivado del ácido titánico $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, con una concentración relativamente alta de sitios ácidos Bronsted en la superficie $\text{Ti} - \text{O}$. Los sitios ácidos de Lewis también son modificados en comparación con el TiO_2 o el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ como un resultado del desplazamiento de los planos $\text{Ti} - \text{O}$. Otra propiedad de los nanotubos es su baja tendencia al auto-texturizado comparado con otros tipos de nanotubos⁹²

En realidad, estos nanotubos son isoestructuras del ácido titánico o incluso del titanato de sodio, pero se ha aceptado el nombre de nanotubos de titania. Los nanotubos de titania (TiO_2 -NT) son materiales atractivos en diversas aplicaciones: fotocatalisis⁹³, sensores⁹⁴, producción y almacenamiento de energía⁹⁵, hidrogenación de CO_2 ⁹⁶ y CO ⁹⁶⁻⁹⁸ y como soporte de metales nobles en diversos procesos catalíticos⁴². El TiO_2 -NT ha sido utilizado como soporte de una gran variedad de metales nobles como: Au ⁹⁹⁻¹⁰⁵ Pt ¹⁰⁶⁻¹¹¹, Ag ¹¹², Pd ¹¹³, Ru ¹¹⁴ algunos óxidos como WO_x ¹¹⁵, NiO ¹¹⁶ y fases como CoMoS ¹¹⁷. Este tipo de catalizadores han mostrado un desempeño interesante en varios procesos importantes, tales como oxidación, hidrogenación, hidrodesulfuración, etc.

K. P. Yu y col.¹¹⁸ prepararon catalizadores Pt/TiO_2 NT para la adsorción e hidrogenación de CO . Este catalizador mostró un área superficial relativamente alta de $187 \text{ m}^2/\text{g}$ y las nanopartículas de Pt de tamaño entre 1-3 nm se encontraban uniformemente dispersas. El análisis realizado por XPS reveló la composición química del Pt en tres estados de oxidación: Pt^{2+} (60%), Pt^{4+} (30%) y Pt^0 (10%). Los resultados obtenidos en la adsorción e hidrogenación de CO_2 mostraron la efectividad de este catalizador atribuida a un efecto sinérgico de los nanotubos de área superficial alta y de las nanopartículas de Pt .

A. Grigorieva y col.¹⁰⁷ observaron también un efecto sinérgico en catalizadores Pt/TiO₂ NT (área superficial = 110 m²/g, tamaño de partícula de Pt ~ 3nm) en comparación a muestras de TiO₂ rutilo (10 m²/g) y TiO₂ nanotubular (110 m²/g) en la oxidación de CO. La actividad catalítica fue monitoreada a diferentes temperaturas, obteniéndose una alta actividad desde la temperatura ambiente. También se observó que el catalizador Pt/TiO₂ NT es mucho más activo que un catalizador de Pt soportado sobre Al₂O₃.

V. Idakiev y col.¹⁰⁰ evaluaron el efecto de la incorporación de nanopartículas de Au sobre nanotubos de TiO₂ (Au/TiO₂ NT) en la reacción de conversión agua-gas en un intervalo de temperatura de 140 – 300 °C. El desempeño de este catalizador fue comparado con catalizadores constituidos por nanopartículas de Au sobre titania mesoporosa de alta área superficial y sobre alúmina. El catalizador Au/TiO₂ NT resultó ser más activo que el catalizador preparado sobre alúmina, pero menos activo que el preparado sobre titania mesoporosa. Los patrones de difracción de rayos X del catalizador Au sobre titania mesoporosa mostraron las reflexiones características de la anatasa, mientras los patrones de Au/TiO₂ NT mostraron picos anchos que pueden pertenecer a capas de titanato H₂Ti_nO_{2n+1}. Tanto el contenido y el tamaño de las nanopartículas de Au depositadas sobre los nanotubos de TiO₂ y la titania mesoporosa fueron casi las mismas. El comportamiento observado de los catalizadores Au/TiO₂ NT podría estar relacionado a la estructura peculiar y a la naturaleza de los nanotubos de TiO₂. De acuerdo a este estudio la catálisis del Au es dependiente de las condiciones de preparación. Mientras que la actividad y selectividad catalítica son controladas por el contacto de las nanopartículas de Au con el soporte. Como algunas nanopartículas de Au son insertadas en el interior de los tubos de TiO₂, estas pueden bloquear y disminuir el área de contacto superficial, razón por la cual los autores atribuyen una menor actividad catalítica del sistema Au/TiO₂ NT en comparación con los catalizadores Au/TiO₂ mesoporosa.

M. Wang y col¹¹³. sintetizaron catalizadores Pd/TiO₂ NT y los evaluaron en la electro-oxidación de metanol. Para evaluar el desempeño de estos catalizadores, los compararon con Pd soportado sobre nanopartículas de TiO₂ y Pd puro. El contenido de Pd en los tres casos fue el mismo. El desempeño catalítico de los tres materiales evaluados en este estudio fue el siguiente: Pd/TiO₂ NT > Pd/TiO₂ nanopartículas > Pd puro. Los autores atribuyen un mejor desempeño catalítico del sistema Pd/TiO₂ NT debido al efecto del soporte de alta área superficial, lo cual promueve una alta dispersión de las nanopartículas de Pd, así como un menor tamaño de partícula (10 nm) que en los otros dos catalizadores probados en este estudio.

Se puede decir que el tipo de soporte es de crucial importancia para obtener nanopartículas metálicas altamente dispersas que puedan mejorar el desempeño de los catalizadores en una reacción de interés.

2.3.2 Nuevos métodos para la preparación de catalizadores.

Los nuevos métodos de preparación de catalizadores han sido desarrollados para lograr un mejor control del tamaño de partícula, de la estructura y la morfología de la fase activa. Particularmente, la síntesis en fase vapor ha adquirido gran importancia en los últimos años para la preparación de catalizadores nanoestructurados. Las técnicas en fase vapor permiten obtener desde partículas aglomeradas con una estructura abierta hasta partículas no aglomeradas de tamaño uniforme y con una dispersión alta¹¹⁸. Específicamente, la técnica depósito químico en fase vapor (CVD) permite generar diversos tipos de estructuras. Aunque la técnica CVD ha sido utilizada principalmente para la síntesis de películas continuas o densas sobre sustratos, ha sido también investigada para producir estructuras como nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanocompósitos o películas altamente orientadas como soporte, promotor o material

activo. Diversos procesos CVD desarrollados en las últimas décadas permiten la formación de estructuras nanoestructuradas. Los procesos relativamente nuevos incluyen: CVD de lecho fluidizado, CVD giratorio, CVD en dos etapas y CVD asistido por láser. Sin embargo, CVD ha recibido gran atención como una alternativa para la preparación de catalizadores soportados debido a las ventajas que ofrece sobre los métodos tradicionales. Los primeros intentos para obtener materiales catalíticos nanoestructurados por CVD fueron publicados en 1980^{ref}. Desde entonces, hay un gran número de artículos dirigidos a la fabricación de catalizadores soportados por CVD. Varios de los nuevos procesos CVD, permiten la incorporación de nanopartículas activas sobre soportes porosos en fase gaseosa, sin la necesidad de utilizar solventes líquidos y sin las etapas de secado y reducción del catalizador, las cuales pueden promover cambios indeseables del tamaño de partícula. Además, la alta dispersión y la distribución uniforme de tamaño de la fase activa en catalizadores preparados por CVD, tiene una influencia positiva en la actividad catalítica^{ref}. El depósito químico en fase vapor en lecho fluidizado es la técnica más empleada frecuentemente para la incorporación de partículas sobre la superficie de partículas submicrométricas¹¹⁹. Adicionalmente, el CVD catalítico y CVD giratorio son consideradas las técnicas más adecuadas para la preparación de nanotubos de carbono sobre partículas de metal activo¹²⁰⁻¹²⁴. El CVD en dos etapas consiste en la adsorción en fase gas del precursor sobre el substrato seguido de un tratamiento térmico requerido para obtener el catalizador activo. Se han podido producir por esta técnica nanopartículas metálicas activas altamente dispersas sobre la superficie de nanotubos de carbono y nanotubos de titanía, aun con altos contenidos de metal^{125, 126}. El CVD convencional puede producir películas activas catalíticamente¹²⁷, compósitos¹²⁸, nanotubos de carbono¹²⁹ y partículas en niveles micro o nanométrico, mediante un adecuado control de las condiciones de depósito.

P. Serp y col.¹³⁰ publicaron en el 2002 una revisión de los principales métodos CVD para la preparación de catalizadores soportados. Un amplio estudio de los diferentes tipos de soportes, precursores, variantes del método CVD y propiedades superficiales pueden encontrarse en esta investigación. Específicamente, el CVD en dos etapas es una técnica que permite obtener catalizadores soportados con una alta dispersión de la fase activa. M. Che y col.¹³¹ estudiaron el desempeño de catalizadores Mo/SiO₂ preparados por CVD en dos etapas en la metátesis fotoinducida de propileno. En comparación con un catalizador preparado por un método de impregnación convencional, el catalizador preparado mediante CVD en dos etapas presentó una mayor actividad catalítica resultado de la alta dispersión obtenida mediante esta técnica.

La técnica impregnación-descomposición en fase vapor propuesta en este trabajo es una metodología derivada de la técnica CVD en dos etapas, la cual es una alternativa prometedora para la preparación eficiente de catalizadores con una alta dispersión y un adecuado control en el tamaño de las partículas metálicas. En la Figura 3.1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de diferentes tipos de catalizadores nanoestructurados soportados sintetizados mediante diversas técnicas en fase vapor y técnicas en fase líquida mencionadas en la sección 2.2.2.

2.4 Interacciones metal-soporte.

El primer estudio sobre la modificación de las propiedades catalíticas de un metal por el soporte sobre el que se encuentra disperso, se debió a Schwab y Schultes en 1930¹³². Sus trabajos han dado lugar a una intensa investigación, que trata de encontrar tanto una explicación científica como nuevas aplicaciones catalíticas. Posteriormente, Solymosi¹³¹ y Schwab¹³² realizaron los primeros trabajos relacionados con efectos del soporte en catalizadores heterogéneos. A finales de los años setenta, Tauster y col.¹³³ descubrieron que al utilizar como soportes óxidos parcialmente reducibles, tales como el TiO₂ se podía

modificar la quimisorción de H₂ y CO en metales del grupo 8, 9 y 10, tras reducción a alta temperatura, arriba de 500 °C. El término strong metal-support interaction (SMSI) se introdujo para definir este efecto. Además, se ha demostrado que esta interacción puede modificar la actividad y selectividad de los metales nobles en diferentes reacciones, tales como aquellas en las que intervengan moléculas que contengan enlaces carbonílicos.

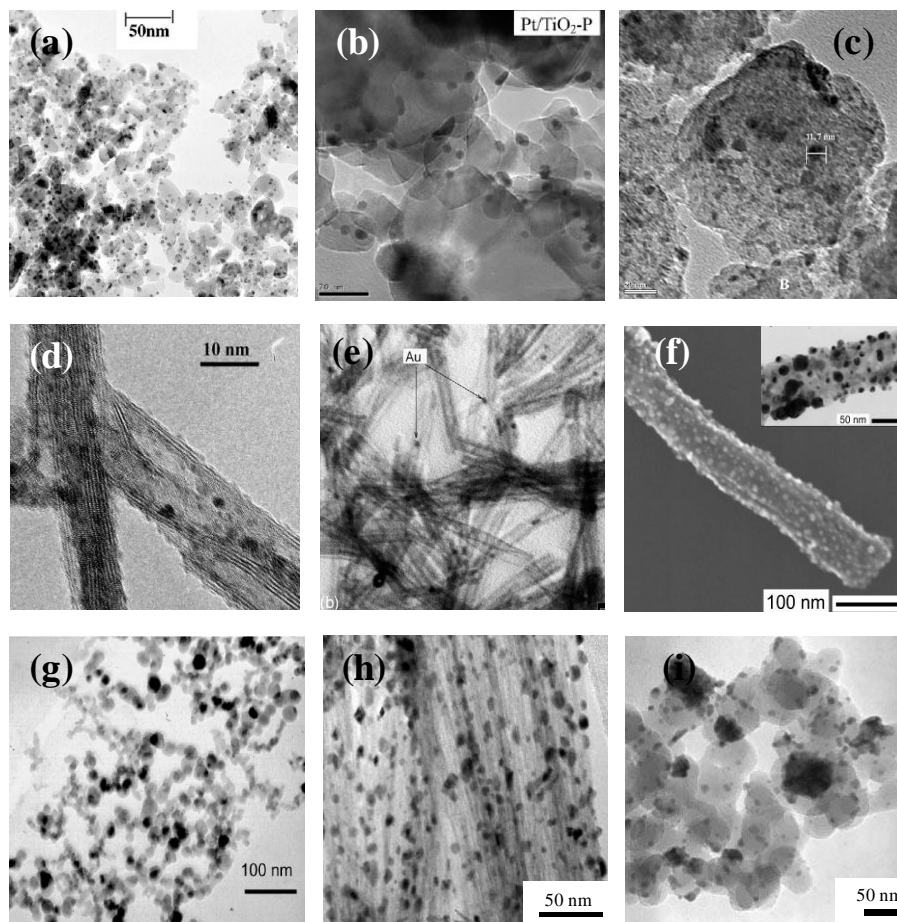


Figura 3.1 Imágenes de TEM de diferentes catalizadores nanoestructurados soportados preparados por diversas técnicas: (a) Au/ α -Fe₂O₃ coprecipitación⁸⁰; (b) Pt/TiO₂ sol-gel⁸³; (c) Mo₂C/HY zeolita impregnación húmeda⁴⁵; (d) Pt/TiO₂-NT depósito fotoquímico⁸⁴; (e) Au/TiO₂-NT depósito-precipitación⁸⁷; (f) Au/TiO₂-NT sol-gel usando templates de celulosa⁹⁰; (g) Si/TiO₂ láser pirólisis de silano⁹⁸; (h) Pt/TiO₂-NT CVD¹³⁰; (i) Rh/SiO₂ CVD lecho fluidizado⁹⁶.

Vannice y col.¹³⁴ demostraron que la actividad de un catalizador Pd/TiO₂ en el estado SMSI en la metanación de CO era mayor que la de Pd soportado en sílice, alúmina o

sílice-alúmina, y esa misma mejora en la actividad se observó también catalizadores de Pt. También comprobaron que el grado de recubrimiento de CO sobre la superficie de los catalizadores en condiciones de reacción fue muy pequeño para el Pt/TiO₂ en el estado SMSI, a pesar de su elevada actividad catalítica¹³⁵. En otro estudio, Tauster¹³⁶ propuso una migración de la titania reducida a la superficie metálica e interacciones metal-Ti³⁺ para explicar el fenómeno SMSI. Hermann¹³⁷ llegó a una conclusión similar tras estudiar la conductividad eléctrica de catalizadores Pt, Rh y Ni soportados en TiO₂ durante distintos tratamientos de reducción en H₂ a baja (200 °C) y alta (500 °C) temperatura. Resasco y Haller¹³⁸ propusieron un modelo de la interacción metal soporte de Rh sobre TiO₂. De acuerdo a este modelo, posterior a una reducción a alta temperatura, se produce una transferencia de carga localizada desde el TiO₂ reducido hacia las partículas metálicas. Mientras que tras a una reducción a baja temperatura, se produce una transferencia de carga deslocalizada desde las partículas de Rh al soporte. Además, estos autores sugirieron en un estudio posterior, que la superficie del metal se recubre con pequeñas fracciones móviles de TiO₂ que han sido parcialmente reducidas tras el tratamiento de reducción a alta temperatura¹⁶⁹. Este modelo denominado 'efecto geométrico' explica la disminución de la capacidad para quimisorber H₂ y CO de los catalizadores en el estado SMSI, ya que la cantidad de átomos metálicos superficiales disminuye. Por otra parte, el aumento de la actividad catalítica en estos sistemas se ha atribuido a la creación de sitios especiales en la interfase metal-soporte que serían capaces de activar el enlace carbonílico o la molécula de CO mediante interacción con los átomos de oxígeno¹⁷⁰. Estudios por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, han mostrado la decoración de las partículas de Rh con porciones de soporte en catalizadores Rh/TiO₂ reducidos a 500 °C¹⁷¹⁻¹⁷⁶ También se ha verificado que junto con el efecto geométrico hay un importante efecto electrónico en el sistema Rh/TiO₂, y

que las perturbaciones electrónicas se observan después del tratamiento de reducción a temperaturas inferiores a las necesarias para inducir el efecto geométrico¹⁷⁷.

Un gran número de trabajos hacen referencia al SMSI para explicar el comportamiento catalítico en diversos tipos de reacciones químicas¹⁷⁰⁻¹⁷⁶. A. Yu y col.¹⁷⁷ reportaron una revisión del efecto del soporte sobre la morfología y las propiedades electrónicas de clusters metálicos soportados. Por su parte, B. C. Gates¹⁷⁸ realizó una revisión sobre la síntesis, estructura y catálisis de clusters metálicos soportados. G. L. Haller¹⁷⁹ reportó recientemente una revisión de la perspectiva actual de la catálisis, haciendo énfasis en el efecto de las interacciones metal-soporte de diversos tipos de partículas metálicas y soportes, basándose en los estudios pioneros de Resasco y Tauster entre otros.

Un factor clave en el diseño de catalizadores metálicos es la comprensión profunda de los mecanismos de reacción y el papel de las diferentes especies metálicas en todas las etapas del proceso. El desempeño de un catalizador metálico soportado es gobernado por una mezcla compleja de factores como la morfología, dispersión y propiedades electrónicas de las partículas metálicas. No obstante, hoy en día se cuenta con una gran cantidad de métodos modernos que permiten caracterizar los sitios activos, la morfología y estados electrónicos de metales soportados.

2.5 Hidrogenación de naftaleno.

La política ambiental a nivel mundial ha impuesto una reducción de emisiones contaminantes provenientes de la combustión de compuestos como el diesel. Específicamente, emisiones como NO_x, CO, azufre y partículas. Las partículas son el principal constituyente de los contaminantes de carbono, consideradas como causantes de una amplia variedad de efectos adversos ambientales y de salud. La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos en el combustible diesel es un proceso efectivo para la

reducción de partículas en los gases de combustión. Además, un alto contenido de compuestos aromáticos disminuye la calidad del combustible, por lo tanto es deseable que se reduzca junto con el contenido de azufre, la cantidad de aromáticos. Un compuesto modelo dentro de los hidrocarburos aromáticos es el naftaleno, el cual ha sido ampliamente utilizado para la hidrogenación en fase líquida mediante catalizadores constituidos por metales nobles¹⁸⁰. El naftaleno es hidrogenado a cis y trans decahidronaftaleno (cis decalina y trans decalina), a través de un intermediario parcialmente hidrogenado, el tetrahidronaftaleno (tetralina). De los dos isómeros, la trans-decalina es más estable debido a que no tiene sustituyentes no axiales. La cis-decalina tiene mayor movilidad que la trans-decalina, pero es menos estable ya que tiene un sustituyente axial en cada anillo. Desde el punto de vista, de la reducción de partículas, la decalina (hidrocarburo saturado) es un producto más conveniente que la tetralina¹⁸¹.

Un aspecto importante es que la saturación de aromáticos mediante hidrotratamiento catalítico puede incrementar el número de cetano significativamente¹⁸². La hidrogenación profunda es necesaria en la actualidad para reducir el contenido de aromáticos en combustibles debido a las estrictas regulaciones ambientales. Un parámetro importante en las reacciones de hidrogenación, es la temperatura. Debido a que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, la hidrogenación profunda es favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, los catalizadores para hidrotratamiento convencionales como el CoMo y el NiMo soportados sobre alúmina, son activos solamente a temperaturas relativamente altas (>300 °C)¹⁸¹. Por lo tanto, es importante considerar la hidrogenación profunda a temperaturas menores a 300 °C. Los candidatos potenciales son los catalizadores constituidos por metales nobles. No obstante, estos catalizadores son fácilmente desactivados por compuestos de azufre. Por esta razón, un gran número de investigaciones han sido dedicadas al diseño de catalizadores de metales nobles

resistentes al envenenamiento por azufre a bajas temperaturas de hidrotratamiento, que puedan mejorar la calidad del diesel¹⁸²⁻¹⁸⁵. Diversas propuestas para el diseño de catalizadores incluyen el uso de diferentes tipos de soportes. Es claro que un mejor entendimiento del efecto del soporte sobre el comportamiento catalítico es muy importante y puede orientar en la selección y diseño del mejor catalizador para una reacción específica. La hidrogenación de compuestos aromáticos es sensible al soporte usado, pero ni el papel del soporte en la reacción, ni el mecanismo de reacción sobre la superficie metálica ha sido completamente determinado. Desde los estudios de Vannice¹⁸⁶ y muchos otros trabajos posteriores, se han propuesto modelos para explicar las propiedades catalíticas. Uno de estos modelos propone, por ejemplo, que el benceno adsorbido sobre sitios ácidos en la región interfacial metal-óxido puede reaccionar con el spillover de hidrógeno desde la interfase metal-soporte²⁹. De acuerdo a este mecanismo, la actividad de hidrogenación del catalizador soportado está determinada por tres factores principales. El primer factor es la dispersión metálica o superficie de metal expuesto, la cual proporciona los sitios activos para la adsorción disociativa de hidrógeno. El segundo factor es el soporte, el cual proporciona los sitios activos para la adsorción de reactivos aromáticos. El tercer factor es la velocidad de spillover de hidrógeno atómico adsorbido, el cual determina la velocidad de reacción superficial entre dos especies adsorbidas. Particularmente, la hidrogenación de naftaleno a tetralina y decalina ha sido elegida como reacción modelo debido a que no se llevan a cabo otras reacciones alternas como la hidrogenólisis y la isomerización que puede ocurrir a bajas temperaturas. Por lo tanto, esta reacción se ha utilizado para determinar el efecto SMSI para establecer una correlación entre la actividad catalítica y las propiedades del catalizador en metales nobles soportados sobre: $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ²⁹, Al_2O_3 ²⁶, SiO_2 ¹⁶, entre otros. Otros materiales como las zeolitas y la sílica mesoporosa MCM-41, han sido ampliamente utilizados como

soportes de diversos metales. En la Tabla 2.1 se muestra una revisión de los principales catalizadores reportados en la literatura para reacciones de hidrogenación de naftaleno. Estudios termodinámicos de la hidrogenación de naftaleno se han llevado a cabo por Lin y col.¹⁸⁷ en donde se ha encontrado que la formación de decalinas se ve favorecida a bajas temperaturas y altas presiones de hidrógeno. Corma y col.¹⁸⁸ estudiaron cinéticamente la hidrogenación de naftaleno y tetralina sobre catalizadores de Pt soportado a temperaturas de 225 – 275 °C; la velocidad de la hidrogenación de tetralina a decalina fue un orden de magnitud menor que la hidrogenación de naftaleno a tetralina. Incluso por debajo de las condiciones termodinámicamente favorables para la formación de decalina, la hidrogenación de naftaleno dio principalmente tetralina y la formación de decalinas fue observada solamente en una conversión de naftaleno cercana al 100%.

K. Ito y col. investigaron el mecanismo de la hidrogenación de naftaleno a cis y trans decalina sobre catalizadores Pt/TiO₂. La tetralina fue hidrogenada a decalina fácilmente, mientras la hidrogenación de naftaleno no se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de reacción (160 °C y 2.96 MPa). Sin embargo, la hidrogenación de naftaleno solamente produce tetralina a una alta conversión (>90%) de naftaleno debido a que el naftaleno residual adsorbido sobre sitios activos previene la hidrogenación de tetralina.

Tabla 1. Revisión de catalizadores empleados en la hidrogenación de naftaleno y reacciones afines.

Fase activa	Soporte	Reacción de prueba	Autor y año
NiMo y Pt-Ir	Zeolita β , zeolita HY, Al-SBA-15, alúmina y silica-alúmina	Apertura selectiva de anillos de decalina	K. Chandra y col. (2009) ¹⁸⁷
Pt	HMFI-SBA-15	Hidrogenación (HYD), contracción y apertura de anillos de tetralina	R. Contreras y col. (2009) ¹⁸⁸
Pd	Zeolita β mesoporosa	(HYD) de naftaleno y pireno Hidrodesulfuración	T. Tang y col. (2008) ¹⁸⁹
Mo ₂ C	Zeolita HY	Apertura selectiva de anillos de naftaleno	X. Liu y col. (2008) ¹⁹⁰
NiMo	Silica mesoporosa hexagonal-Al(Ti, Zr)	(HYD) de naftaleno	A. Montesinos y col. (2008) ¹⁹¹
Pt	γ -Al ₂ O ₃	Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (HDS de DBT) e hidrodesaromatización de naftaleno (HDA)	V. G. Valdovino y col. ¹⁹² . (2008)
Rh, Rh-Mo	γ -Al ₂ O ₃	HDS de DBT y (HYD) de naftaleno	S. A. Giraldo y col. ^[6b]
Rh, Ru, Pd, Pt	Carbón	(HYD) de naftaleno libre de benzotiofeno	N. Hiyoshi y col. (2007) ^[7b]
Mo ₂ C	Zeolita HY	(HYD) y apertura de anillos de naftaleno	S. J. Ardakani y col. (2007) ¹⁹³
Co dopado con Pt, Ir, o Pd	Zr MSU mesoporosa	(HYD), hidrogenólisis/hidrocraqueo de tetralina	A. Infantes y col. (2007) ¹⁹⁴
Ni, Pt, Pd	γ -alúmina	(HYD) de tetralina	S. Dokjampa y col. (2007) ¹⁹⁵
Pt-Pd-F	γ -alúmina	(HYD) de tetralina en presencia de DBT	S. Jongpatiwut y col. (2007) ¹⁹⁶
Mo, Pt, Ru, Pd	γ -alúmina	(HYD) de naftaleno y HDS de DBT	D. Pérez y col. (2006) ^[120]
NiO	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	(HYD) de naftaleno (correlación estructura-actividad)	S. R. Kirumakki y col. (2006) ¹⁹⁷
PtPd	Nanotubos de carbono multiparedes (MWNT)	(HYD) simultánea de tolueno y naftaleno y HDS de DBT	B. Pawelec y col. (2006) ¹⁹⁸
Pt-Mo	γ -Al ₂ O ₃	HDS simultánea de DBT e (HYD) de naftaleno	M. H. Pinzón y col. (2006) ¹⁹⁹

Fase activa	Soporte	Reacción de prueba	Autor y año
Au, Au-Pt	γ -alúmina, SiO ₂	(HYD) de naftaleno	B. Pawelec y col. ²⁰⁰ (2005)
Pd-Pt Pd-Au	Arcilla montmorillonita Al/Ce/Mg	(HYD), hidrogenólisis y apertura de anillos de naftaleno y tiotolerancia al DBT	S. Albertazzi y col. ²⁰¹ (2005)
Pt ₇₅ -Ir ₂₅	bohemita	Apertura de anillos Hidrogenólisis.	U. Nylen y col. ²⁰² (2004)
Pd-Pt	Alumino-silicato mesoporoso	(HYD) de naftaleno	M. Jacquin y col. ²⁰³ (2004)
Pt, Pd y Pt-Pd	Alúmina	(HYD) de naftaleno, tetralina y fenantreno	S. Jongpatiwut y col. ²⁰⁴ (2004)
Pt	Zeolita USY	(HYD) y apertura de anillos de tetralina	M. Arribas y col. ^[210] (2004)
Au-Pd	Silica-alúmina amorfa	(HYD) simultánea de naftaleno y tolueno en presencia de DBT	A. M. Venecia y col. ²⁰⁵ (2004)
Pd-Pt	Si/Zr MCM-41	(HYD), hidrogenólisis y apertura de anillos de naftaleno	S. Albertazzi y col. ²⁰⁶ (2004)
Rh, Pt, Ir y Ru	Alumino-silicato mesoporoso	(HYD) de naftaleno y apertura de anillos	M. Jacquin y col. ^[240] (2003)
Ni, Ni-Pd	Silica-alúmina	(HYD) simultánea de naftaleno y tolueno	V. L. Barrio y col. ²⁰⁷ (2003)
Pd	Alúmina y titania	(HYD) de naftaleno en presencia de dimetilsulfuro	K. Ito y col. ²⁰⁸ (2003)
Ni	Alumino-silicato mesoporoso	(HYD) de naftaleno	M- Mandreoli y col. ²⁰⁹ (2002)
PtPd y Li-PtPd	γ -Zr-SiO ₂	(HYD) simultánea de tolueno y naftaleno en presencia de DBT	S. Murcia y col. ²¹⁰ (2002)
Pt	Alúmina, titania, titania-zirconia	Hidrogenación de naftaleno	Ch. M. Lu y col. ²¹¹ (2000)
(Pt, Pd, Ru)-Mo	γ -Al ₂ O ₃	HDS de DBT y (HYD) de naftaleno	L. I. Merino y col. ²¹²
Pd-Pt	Zeolita USY y HY	(HYD) de tetralina	H. Yasuda y col. ²¹³ (1999)
(P)NiMo (P)NiW	Ti-HMS (Si/Ti mesoporoso)	(HYD) de naftaleno (correlación estructura- actividad)	T. Halachev y col. ²¹⁴ (1998)
Ru	Mn ₂ O ₃ -ZnO, Ru/Mn ₂ O ₃ - NiO and Ru/Mn ₂ O ₃ - La ₂ O ₃ .	(HYD) de naftaleno y antraceno	T. Kotanigawa y col. ²¹⁵ (1997]

III. Desarrollo Experimental

En la Figura 3.1 se muestra el desarrollo experimental seguido para la síntesis, caracterización y evaluación del desempeño de los sistemas nanoestructurados M/TiO₂-NT y M/TiO₂-NP, donde M = Pt, Ag, Au, Ir y Pd; NT = nanotubos; NP = nanopartículas.

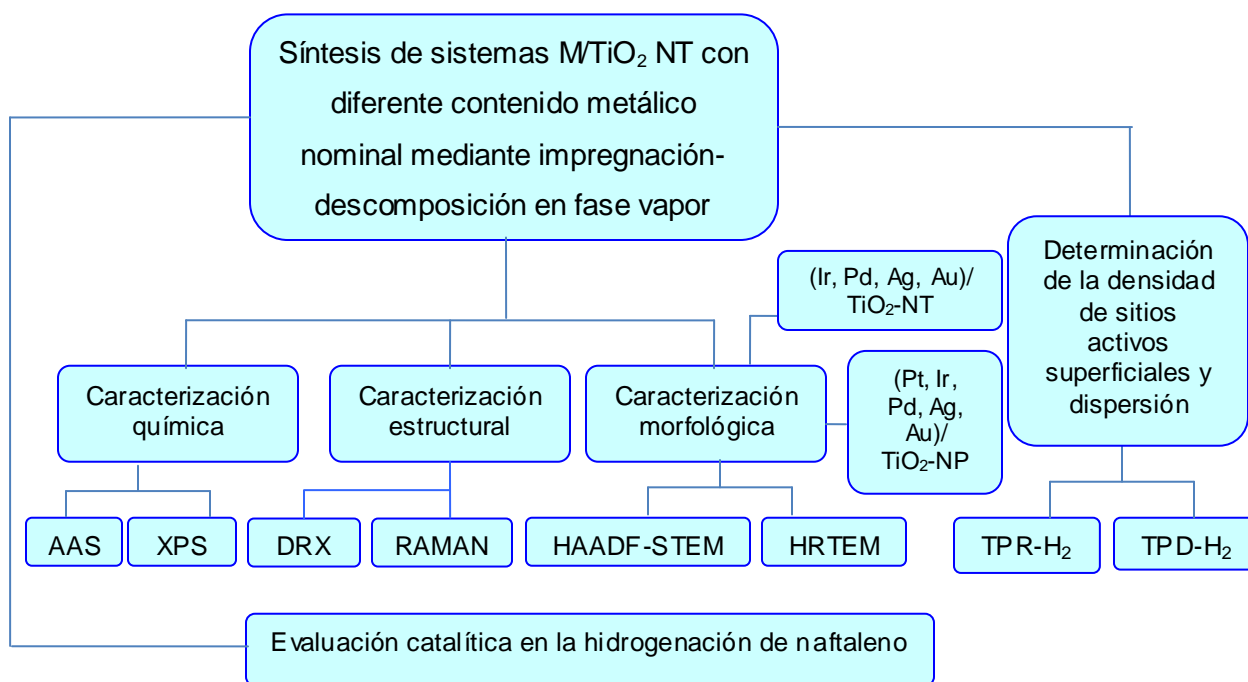


Figura 3.1 Diagrama de flujo de las etapas del desarrollo experimental.

3.1 Síntesis de los sistemas nanoestructurados M/TiO₂-NT.

Los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente contenido metálico inicial, así como los sistemas Ag, Au, Pd e Ir depositados sobre TiO₂-NT se prepararon en un reactor horizontal de cuarzo. Para la incorporación de la fase metálica sobre los nanotubos se utilizó una estrategia de depósito derivada de la técnica CVD en 2 etapas. Esta nueva estrategia es el proceso denominado impregnación-descomposición en fase vapor. Este proceso se

inicia con realizar una mezcla entre el material soporte en polvo y el precursor metalorgánico, la cual es molida suavemente en un mortero de agata durante un tiempo de aproximadamente 30 min. Esta mezcla es colocada en un tubo de cuarzo de ½ pulgada de diámetro con una placa o membrana porosa de vidrio en su interior, como se muestra en la Figura 3.2. Esta membrana permite el paso del flujo del gas inerte y evita que la mezcla del soporte en polvo y el precursor sean arrastrados. La elevada área superficial del material soporte y el buen contacto entre soporte y precursor, promueven la incorporación de nanopartículas altamente dispersas sobre las paredes externas del soporte $\text{TiO}_2\text{-NT}$. Después de la incorporación, se observa un cambio de coloración en el soporte $\text{TiO}_2\text{-NT}$ y no se observa depósito sobre las paredes del reactor. Se puede inferir que el depósito obtenido únicamente sobre el soporte es indicativo de la alta eficiencia alcanzada mediante esta nueva metodología, lo cual puede ser comprobado con los resultados obtenidos mediante análisis químico.

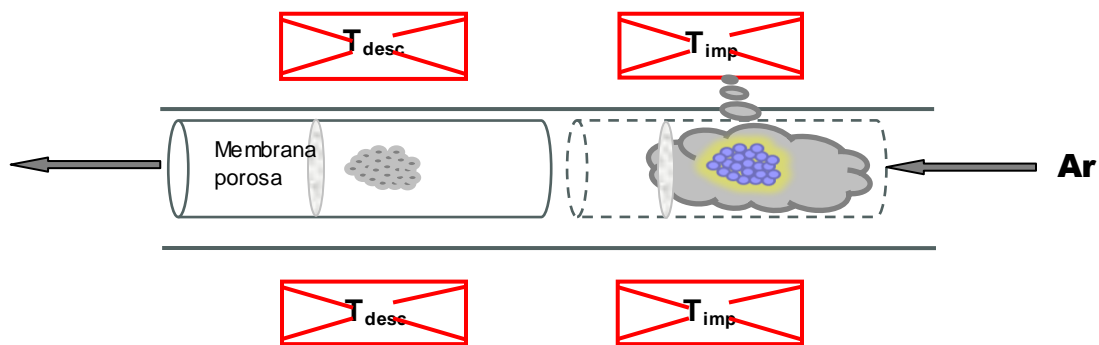


Figura 3.2 Esquema de la metodología para la incorporación de partículas metálicas sobre la superficie externa de $\text{TiO}_2\text{-NT}$.

Esta metodología consiste en dos etapas secuenciales de incorporación del metal sobre el soporte. En la primera etapa se realiza una impregnación en fase vapor del precursor en el soporte a la temperatura que en este trabajo se denomina temperatura de impregnación; $T_{imp} = 180$ °C. En la segunda etapa se lleva el sistema a una zona de mayor temperatura (temperatura de descomposición) $T_{desc} = 400$ °C para promover la descomposición del precursor y lograr la incorporación de las partículas metálicas sobre el soporte. El tiempo en cada una de las etapas fue de 10 min. La presión total del sistema fue de 500 torr y la velocidad de flujo del gas de arrastre (Ar) $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Los precursores metal-orgánicos utilizados fueron los siguientes: Pt \rightarrow Pt(acac) (98% pureza); Pd \rightarrow Pd(acac)₂ (98% pureza); Ag \rightarrow Ag(ac) (97% pureza); Ir \rightarrow Ir(acac) (98 % pureza). Los metales nobles Ir, Pd, Au y Ag se incorporaron sobre el soporte TiO₂-NT y sobre nanopartículas de TiO₂ fase anatasa (TiO₂-NP), para comprobar la efectividad de la técnica. Estos sistemas se caracterizaron únicamente mediante HAADF-STEM.

3.2 Caracterización química.

3.2.1 Espectroscopia de absorción atómica (AAS).

La composición química de los sistemas Pt/TiO₂ NT se determinó por espectroscopia de absorción atómica (AAS), con un aparato Perkin-Elmer 2380.

3.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El estado de oxidación del Pt y la composición química superficial fueron determinados por XPS. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro Thermo-VG Scalab 250 equipado con una fuente de rayos X de Al K α (1486.6 eV) y un analizador hemisférico.

3.3 Caracterización estructural.

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de DRX de los sistemas Pt/TiO₂ NT se obtuvieron en un difractómetro Bruker Advanced D8 con una radiación de Cu K α . El difractómetro Bruker D-8 tiene una configuración θ - θ y un monocromador de haz secundario de grafito. Las condiciones de operación fueron: intervalo de 15-110° con una velocidad de barrido de 0.02° por 8 s, en un modo de análisis paso a paso.

3.3.2 Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman fueron obtenidos usando un espectrómetro Jobin Yvon Horiba, equipado con un microscopia confocal (Olympus BX41) con un láser iónico de argón operando a 514.5 nm y 10 mW. El espectrómetro está equipado con un detector CCD. Una cantidad de 20 mg de muestra fue colocada en una celda Linkam adaptada directamente al microscopio del instrumento. Este tipo de celda permite tener una atmósfera y temperatura controladas. La ventana de vidrio de la celda es de 1 mm de espesor.

3.4 Caracterización morfológica.

3.4.1 Microscopía electrónica de transmisión y barrido anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).

La morfología de los sistemas M/TiO₂-NT se llevó a cabo mediante el análisis de las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión y barrido (STEM) en un microscopio JEM-2200FS con un voltaje de aceleración de 200 kV. El microscopio está equipado con una cañón de emisión de campo tipo Schottky y una configuración de

ultra alta resolución (UHR) ($C_s=0.5$ mm; $C_c=1.1$ mm; resolución punto por punto = 0.19 nm) y una columna con filtro de energía tipo omega. Las imágenes de la morfología fueron obtenidas usando un detector anular de gran ángulo (HAADF), el cual colecta electrones provenientes de la dispersión Rutherford. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se llevó a cabo en un microscopio Titan 80-300 el cual opera con un voltaje de aceleración de 300 kV y tiene un corrector de aberración esférico en el modo TEM el cual da una resolución punto por punto cercana a 0.1 nm. Las muestras en polvo se suspendieron en isopropanol a temperatura ambiente y posteriormente fueron dispersadas mediante agitación ultrasónica. De esta solución se tomo una alícuota la cual se colocó un una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro.

3.5 Determinación de la densidad de sitios activos superficiales y dispersión.

3.5.1 Desorción a temperatura programada de hidrógeno (TPD-H₂).

Los estudios de TPD de H₂ se realizaron en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000, empleando 0.3 gramos de muestra, los cuales se colocaron en una celda de cuarzo en forma de **U**. El análisis comenzó con un tratamiento térmico en flujo de N₂ de 60 mL/min a 400 °C durante 60 min, con una rampa de temperatura de 10 °C/min. En seguida se disminuyó la temperatura a 300 °C, y se permite la adsorción (quimisorción) de H₂ durante 60 min, pasando a través de la muestra una mezcla de 25% H₂ / 75% N₂ con una velocidad de flujo de 10 mL/min. Concluida esta etapa, la muestra se enfrió a temperatura ambiente en flujo de H₂/N₂ de 10 mL/min. Luego, se purgó con N₂ durante 15 min, para remover el gas que haya quedado en el sistema (H₂). Finalmente, inicia el análisis de TPD, calentando desde temperatura ambiente (aproximadamente

25°C) hasta 400 °C con flujo de N₂ de 10 mL/min y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.8 Reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

La reducción a temperatura programada de los sistemas Pt/TiO-NT se realizó en un equipo (QUANTACHROME Co) CHEMBET-3000. Los experimentos se realizaron empleando 0.1 gramos de muestra, al cual se le dio un tratamiento térmico con nitrógeno durante 60 min a 400 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 10 mL/min. Después, se enfrió a temperatura ambiente y se pasó un flujo de la mezcla 5% H₂ / 95% N₂. Los termogramas de TPR se registraron utilizando una rampa de calentamiento a 10 °C/min hasta llegar a 400 °C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.

3.9 Evaluación catalítica en la hidrogenación de naftaleno.

Los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente contenido metálico fueron reducidos a una temperatura de 300 °C durante 2 h y un flujo de H₂ de 60 cm³/min, antes de las pruebas de hidrogenación. Esto con la finalidad de garantizar que el Pt incorporado en el soporte TiO₂-NT se encontrase en estado metálico (Pt⁰). La Figura 3.3 muestra el reactor utilizado para la reducción de los precursores metálicos.

La actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno fue evaluada en un reactor tipo batch Parr, con una carga de 0.3 g de naftaleno (Aldrich 99 % pureza) disuelto en 100 mL de n-hexadecano (Aldrich 99% pureza) y 0.05 g de catalizador. Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo durante 4 h a temperaturas desde 120 a 250 °C y una presión de H₂ de 1030 psi (7.1 MPa) y una agitación de 1000 rpm.

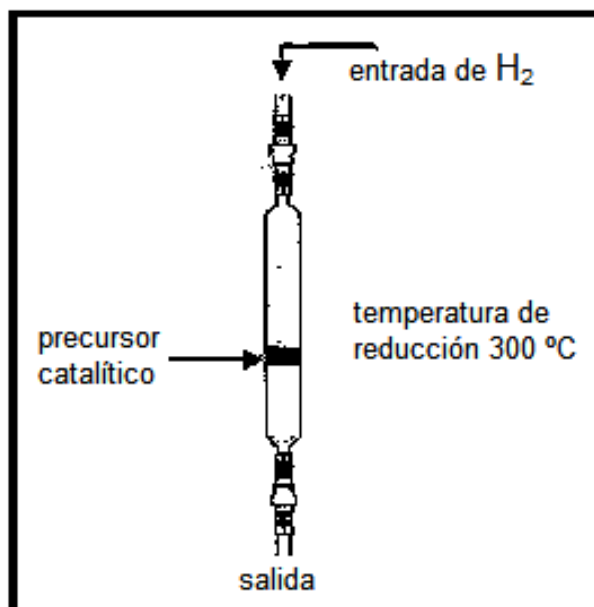


Figura 3.3 Equipo utilizado para la reducción de los sistemas Pt/TiO₂-NT.

Los productos líquidos se analizaron en un cromatógrafo de gases (detector FID y una columna capilar de dimetilpolisiloxano, 50 m × 0.2 mm × 0.5 mm). La hidrogenación de naftaleno ocurre en dos etapas: la conversión a tetralina, seguida de la formación de decalinas cis y trans (Figura 3.4).

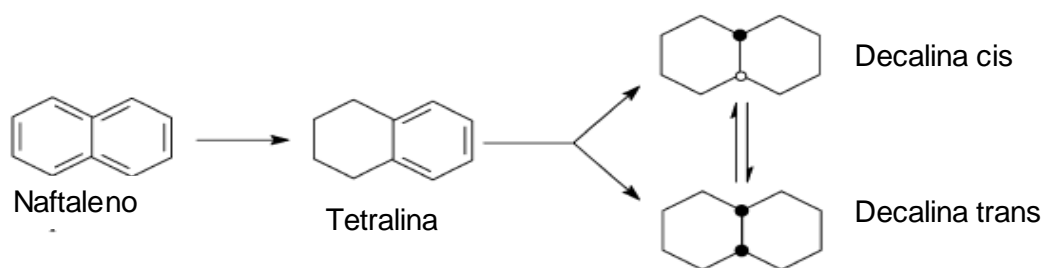


Figura 3.4 Trayectoria de la hidrogenación de naftaleno.

Las ecuaciones para determinar las velocidades de reacción r_1 , r_2 y r_T :

$$-r_N = \frac{dC_N}{dt} = k_1 C_N \quad (1)$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T \quad (2)$$

$$r_D = \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_T \quad (3)$$

Donde C_N, C_T, C_D , es la concentración de naftaleno, tetralina y decalina, respectivamente en mol/L y t es el tiempo de reacción.

La constante k_1 es calculada de la forma integrada de la ecuación (1) y asumiendo la cinética de pseudo primer orden:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{N_0}}{C_N} \right) \quad (4)$$

Donde $C_{N_0}, C_{T_0}, C_{D_0}$ son las concentraciones iniciales de naftaleno, tetralina y decalina, respectivamente, en mol/L.

La constante k_2 es evaluada mediante la integración de la ecuación (2) y asumiendo que C_{T_0} and $C_{D_0} = 0$ and $C_{N_0} \neq 0$.

$$R_T = \frac{C_T}{C_{N_0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right] + \frac{C_{T_0}}{C_{N_0}} e^{-k_2 t} \quad (5)$$

Donde R_T es la producción de tetralina, k_1 se calculó de la ecuación (4) y las condiciones iniciales C_{N_0} y C_{T_0} son conocidas. La variación de la concentración de tetralina en función del tiempo de reacción también es conocido, por lo tanto, k_2 se determinó mediante el

método de mínimos cuadrados usando un criterio de convergencia ($\epsilon \leq 0.0001$)

$$\sum_{i=1}^N \text{abs} \left[(R_T^{\text{calc}})_i - (R_T^{\text{exp}})_i \right] \leq \epsilon \quad \text{Donde } N \text{ es el número de datos experimentales.}$$

IV. Resultados y discusión

4.1 Caracterización química y estructural

4.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

Los sistemas nanoestructurados Pt/TiO₂-NT se prepararon con diferentes contenidos metálicos iniciales mostrados en la Tabla 4.1. El contenido metálico final fue determinado mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AAS), para los sistemas Pt/TiO₂-NT.

Tabla 4.1 Contenido metálico inicial y final de los catalizadores Pt/TiO₂-NT.

Contenido metálico (% peso)	
Inicial	Final
0.5	---
1.0	---
3.0	---
6.0	5.95
10	---
14	14.5
20	21.2

Los resultados de AAS indican una buena correspondencia entre la carga metálica inicial y final, lo cual sugiere que esta nueva metodología de síntesis promueve una alta eficiencia en la incorporación de Pt. Se observó que únicamente el soporte presentaba un cambio de coloración, lo cual es indicativo de la incorporación del metal sobre el soporte. En la técnica CVD en un reactor de paredes calientes, usualmente se observa el depósito del metal tanto en el substrato como en las paredes del reactor, lo cual se ve reflejado en la baja eficiencia de depósito de este tipo de proceso en fase vapor^{1,2}. En contraste, con la

técnica impregnación-descomposición en fase vapor empleada en este estudio, no se observó depósito en las paredes del reactor. La buena correspondencia entre el contenido metálico inicial y final y la ausencia de depósito en las paredes del reactor, sugieren una más alta eficiencia de este proceso.

4.1.2 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DR-X)

Las características microestructurales del sistema Pt/TiO₂-NT se investigaron por DR-X. En la Figura 4.1 se muestran los patrones de DR-X de los nanotubos de TiO₂ utilizados como soporte en el presente trabajo reportados en un estudio previo.

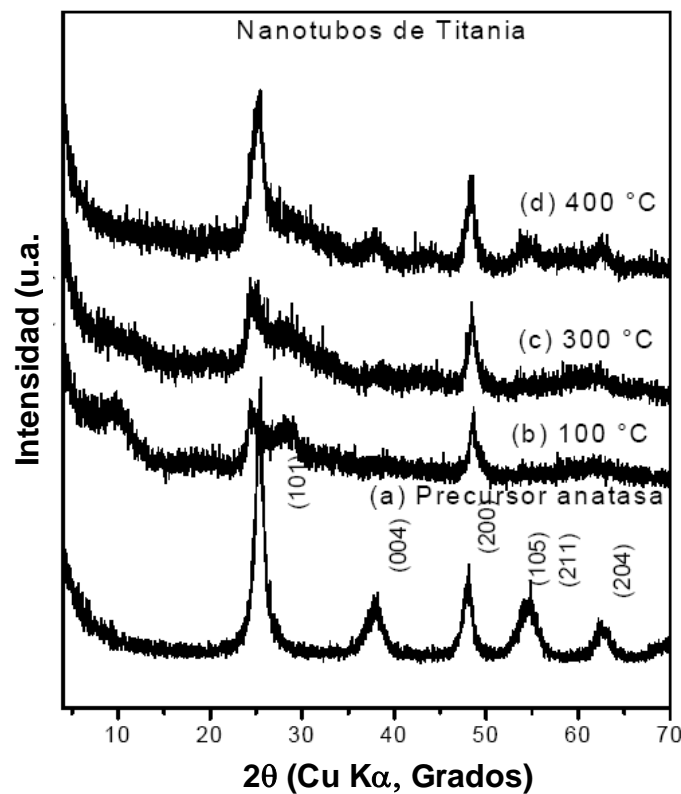


Figura 4.1 Patrones de DRX reportados en un estudio previo.

En esta serie de patrones de DR-X, se observa en el inciso (a), el patrón correspondiente al TiO₂ fase anatasa utilizado como precursor de los nanotubos. Las reflexiones

observadas en 2θ de 25.37° , 37.96° , 47.93° , 54.64° y 62.75° , corresponden a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) de la fase anatasa de acuerdo la carta JCPDS 21-1272. En Figura 4.1 (b) se presenta el patrón de DR-X de la muestra obtenida directamente del tratamiento hidrotérmico a 100°C . Se pueden apreciar cuatro reflexiones principales en 2θ de 9.7° , 24.4° , 28.5° y 48.5° . De acuerdo a ese estudio, los nanotubos presentan una estructura laminar descrita por una simetría ortorrómbica, cuyos parámetros de red son: $a = 0.301$, $b = 0.382$ y $c = 0.86$ nm. La característica principal encontrada en el análisis estructural de los nanotubos de TiO_2 , es que la reflexión a ángulos bajos ($2\theta < 10^\circ$) se ha asignado a la distancia entre las paredes de la estructura nanotubular (tubos multiparedes)^{ref}. Otra característica importante es que las reflexiones son muy anchas y de baja intensidad y no coinciden totalmente con la estructura tetragonal original de la fase anatasa.

En la Figura 4.2 se presentan los patrones de DR-X del sistema Pt/ TiO_2 -NT con diferente carga metálica inicial preparados a 400°C por impregnación-descomposición en fase vapor. Adicionalmente, se muestra el patrón de DR-X del soporte nanotubular como referencia. Las reflexiones observadas en los patrones de DR-X del soporte nanotubular de TiO_2 antes de la incorporación del metal se encuentran en posiciones $2\theta = 25.11^\circ$, 28.6° y 48.3° . Esta última, se traslapa con la reflexión correspondiente al plano (200) en 2θ de 47.93° del TiO_2 fase anatasa. Las posiciones angulares de las reflexiones observadas después de la incorporación del metal sobre los nanotubos a 400°C , están muy cercanas a las correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 . Este resultado coincide con el patrón de difracción mostrado en la Figura 4.1 de los nanotubos de TiO_2 tratados a 400°C . En los patrones de DR-X de la Figura 4.1, las reflexiones en 9.7° y 28.6° desaparecen con la

incorporación del Pt a 400 °C, lo cual es consistente con lo reportado en los patrones de DR-X de la Figura 4.2, en donde a esta misma temperatura estas dos reflexiones desaparecen, a la vez que las otras reflexiones se vuelven más intensas y más cercanas a las reflexiones (101), (004), (200), (105) y (204) de la estructura original tetragonal del TiO₂ en fase anatasa. De acuerdo a estudios previos, esto podría deberse a un colapso de las capas laminares de los nanotubos^{69s}.

En la Figura 4.1 (b – h) se muestran los patrones de DR-X de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente carga metálica inicial preparados a 400 °C por impregnación-descomposición en fase vapor. Adicionalmente se muestra el patrón de DRX del soporte nanotubular como referencia. Las reflexiones observadas en los patrones de DRX del soporte nanotubular de TiO₂ antes de la incorporación del metal se encuentran en posiciones 2θ : 25.11°, 28.6° y 48.3°. Estas posiciones angulares coinciden con las reflexiones atribuidas a los nanotubos de TiO₂ reportadas previamente¹. Según la literatura, los nanotubos presentan una estructura laminar descrita por una simetría ortorrómbica, cuyos parámetros de red son: $a = 0.301$, $b = 0.382$ y $c = 0.86$ nm. Aunque las posiciones angulares después de la incorporación del metal en los nanotubos están muy cercanas a las correspondientes a la fase anatasa de la titania, se pueden apreciar con mayor intensidad.

En los patrones de DRX de la Figura 4.1, las reflexiones en 9.7 y 28.6° desaparecen con la incorporación del Pt a 400 °C, lo cual es consistente con lo reportado en los patrones de DR-X de la Figura 4.2, en donde a esta misma temperatura estas dos reflexiones desaparecen, a la vez que las otras reflexiones se vuelven más intensas y más cercanas a las reflexiones (101), (004), (200), (105) y (204) de la estructura original tetragonal del precursor TiO₂ anatasa.

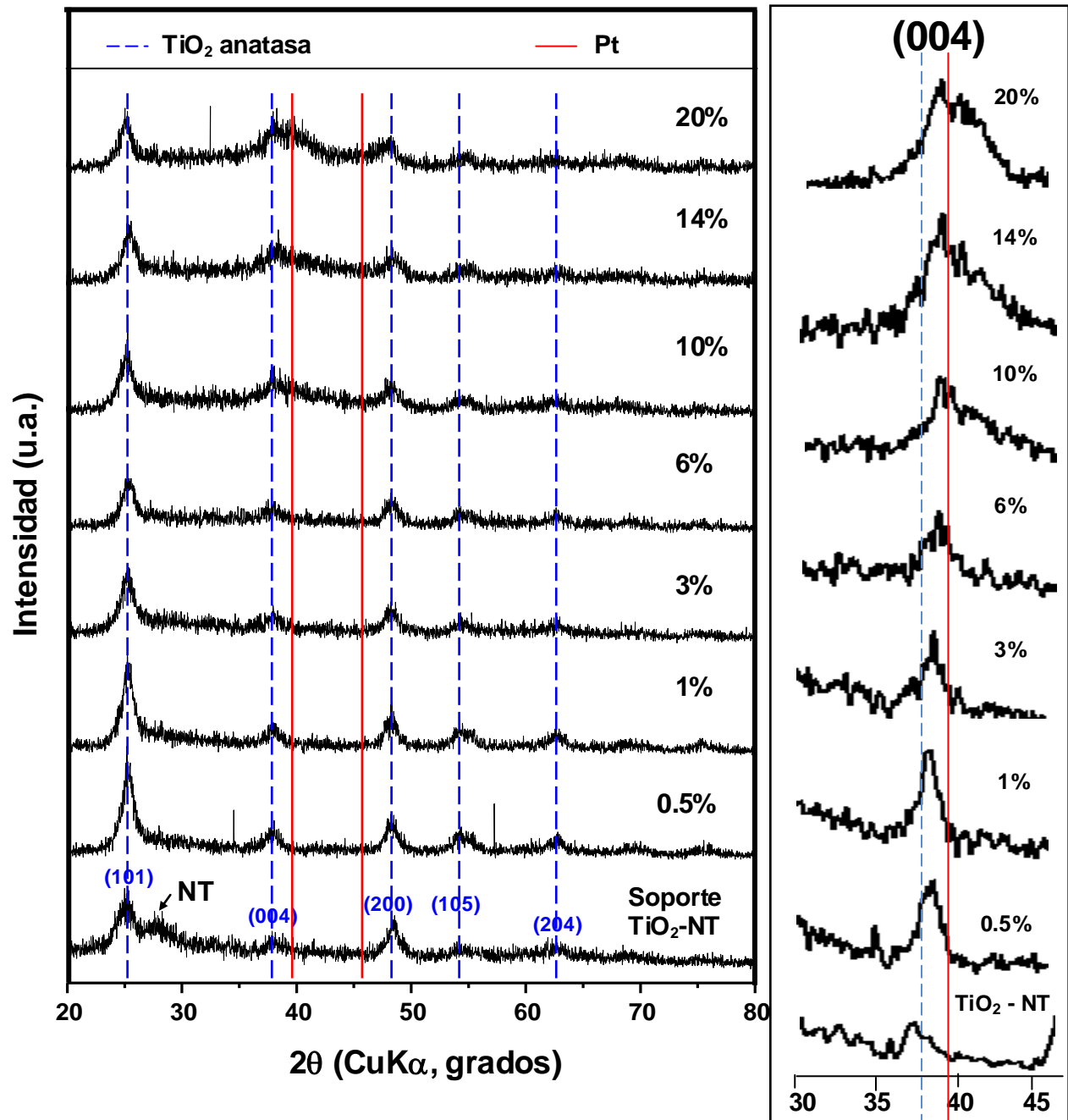


Figura 4.2 Patrones de DR-X de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente contenido metálico inicial en % peso.

Esto se debe de acuerdo con estudios previos, a un colapso de las capas laminares de los nanotubos⁶⁹.

Por otra parte, se puede observar que no hay evidencia de reflexiones características del Pt en concentraciones de 0.5-10% peso Pt. Esto puede deberse a que la concentración metálica es inferior al límite de detección de la técnica de DRX, o bien, a que las partículas se encuentran altamente dispersas sobre la superficie del soporte en tamaños inferiores a los 3 nm³. Sin embargo, conforme la concentración de Pt se va incrementando, la reflexión correspondiente al plano (004) en $2\theta = 37.96^\circ$ de la anatasa se va haciendo más ancha. Cuando la concentración de Pt se incrementa hasta el 20% peso, se observa la aparición de una reflexión ancha y de baja intensidad en $2\theta = 39.45^\circ$, esta reflexión está muy cercana a la correspondiente al plano (004) de la anatasa. Esta reflexión en $2\theta = 39.45^\circ$ coincide con la reflexión correspondiente al plano (111) del Pt de estructura fcc (carta JCPDS 06-0598). Estos resultados son consistentes con el trabajo reportado por Chen y col.³ quienes sintetizaron catalizadores Pt/nanotubos de carbono (C-NT) y Pt-Ru/C-NT con contenidos metálicos entre 18.1 y 20.3% peso respectivamente. En los patrones de DRX de ese estudio (Figura 4.3), si se observan las reflexiones características del Pt y Pt-Ru en las posiciones $2\theta = 39.70^\circ$ y 40.15° , respectivamente. El tamaño de las partículas metálicas reportado oscilan entre 2 y 20 nm.

Se puede concluir que los principales factores que determinan la presencia de las reflexiones correspondientes al Pt sobre TiO₂-NT son la concentración metálica y el tamaño y dispersión de las partículas metálicas⁴⁻⁷. Por otra parte, se puede decir que a la temperatura de síntesis de los catalizadores Pt/TiO₂-NT (400 °C), se tiene una transformación parcial del soporte a la fase anatasa de la titania lo cual es congruente con estudios previos^{8,9}.

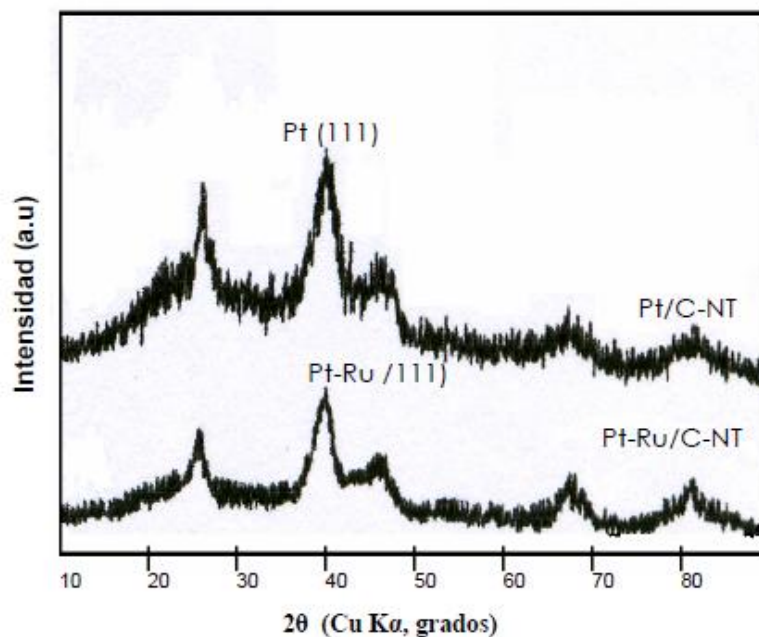


Figura 4.3 Patrones de DRX de los catalizadores reportados por Chen³.

4.1.3 Espectroscopia RAMAN.

El espectro Raman de los nanotubos de TiO_2 utilizados en este estudio y reportados en un trabajo previo⁸ preparados por tratamiento hidrotérmico en medio alcalino a $100\text{ }^\circ\text{C}$, muestran tres bandas principales que ocurren en 278 , 450 y 700 cm^{-1} y otras bandas menos intensas 192 , 380 , 825 y 903 cm^{-1} . En la Figura 4.4 se muestran los espectros Raman reportados en el estudio antes mencionado, en donde se observan las bandas para el precursor original de TiO_2 anatasa y los nanotubos de TiO_2 , tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Con el tratamiento térmico de los nanotubos de TiO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se observan además de las bandas atribuidas a los nanotubos, los picos de las bandas de vibración características de la titania fase anatasa en 152 , 394 , 503 y 630 cm^{-1} . Esto indica que existe una transformación parcial de la estructura nanotubular del TiO_2 hacia la estructura TiO_2 anatasa conforme se incrementa la temperatura. Es decir, la estructura nanotubular coexiste con la fase anatasa del TiO_2 aun a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

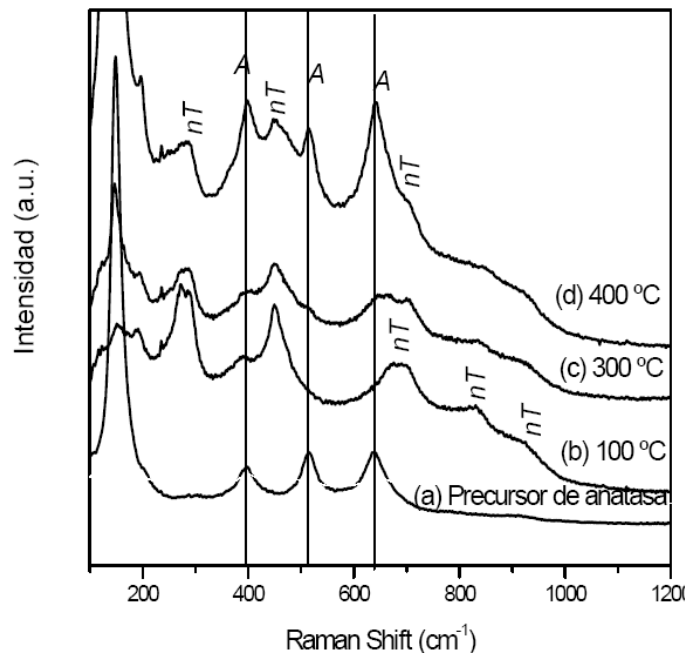


Figura 4.4 Espectro Raman de los nanotubos de TiO₂ tratados térmicamente a diferentes temperaturas y el precursor de TiO₂ anatasa como referencia⁸.

En la Figura 4.5 (I) se presentan los espectros Raman de las muestras Pt/TiO₂-NT preparadas a 400 °C. Cabe mencionar que en el espectro Raman de la Figura 4.5 (I-c) no se aprecian con claridad bandas de vibración de los elementos presentes, por esta razón se presenta en la Figura 4.5 (II) el espectro graficado individualmente para su mejor apreciación. Se observa casi en todos los casos la presencia tanto de las bandas de vibración atribuidas a la fase anatasa del TiO₂ como las bandas principales del TiO₂ nanotubular. Esto es consistente con lo observado en los espectros Raman de la Figura 4.4, en donde a una temperatura de tratamiento de 400 °C coexisten las fases de TiO₂ anatasa y TiO₂ nanotubular. Las posiciones de las bandas para cada uno de los casos ilustrados en la Figura 4.5 y las del TiO₂ anatasa se muestran en la Tabla 4.2. Las bandas de mayor intensidad del espectro Raman del TiO₂ fase anatasa en 144, 409, 505 y 640 cm⁻¹ corresponden a los modos de vibración E_g, B_{1g}, A_{1g}, y E_g, respectivamente¹⁰.

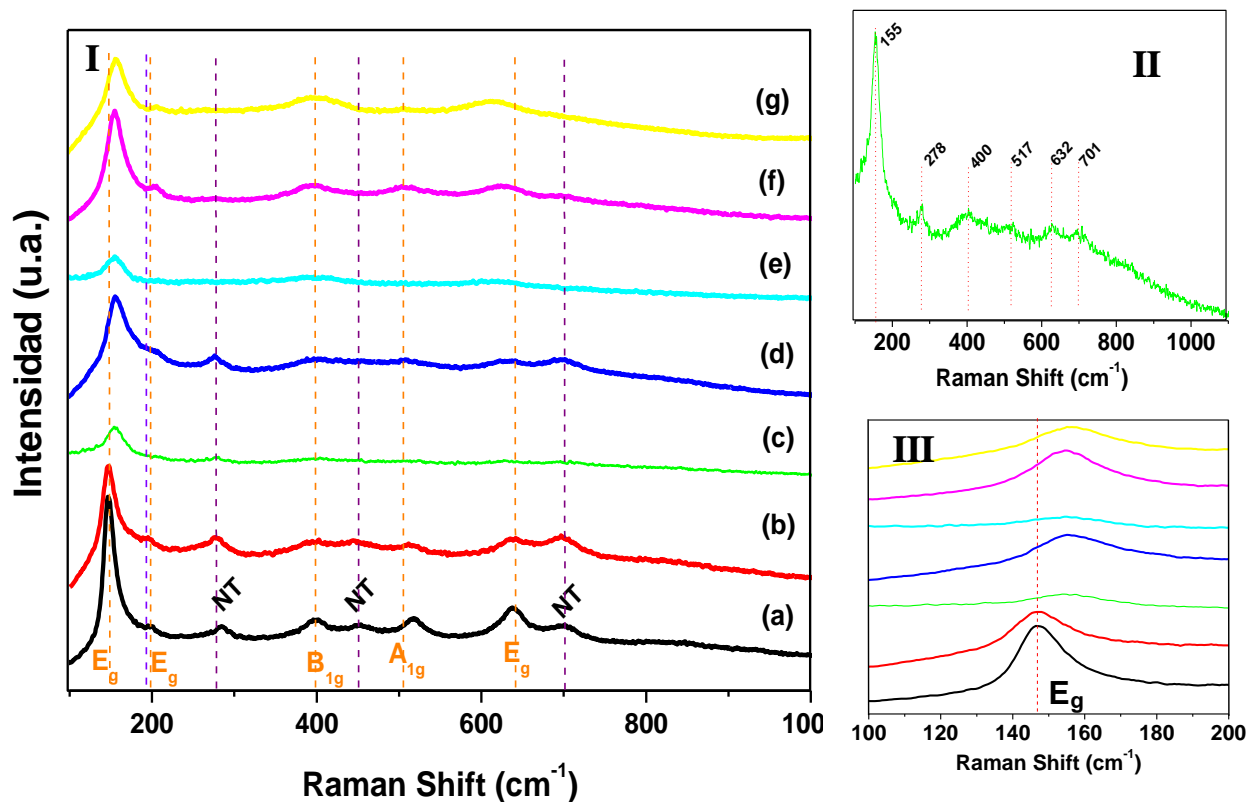


Figura 4.5 (I) Espectros Raman de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente concentración metálica inicial; (a) 0.5% peso; (b) 1.0% peso, (c) 3.0% peso; (d) 6.0% peso; (e) 10% peso; (f) 14% peso y (g) 20% peso. (II) Espectro Raman de la muestra con carga metálica del 3% peso Pt; (III) Amplificación de la banda E_g.

De acuerdo a los espectros Raman de la Figura 4.5, después de la incorporación de Pt sobre los nanotubos a 400 °C, se observan bandas cercanas a la fase anatasa del TiO₂ en 147, 196, 398, 517 y 638 cm⁻¹. Conforme se incrementa la carga metálica de Pt estas bandas siguen siendo observables en casi todas las muestras, con ligeras variaciones en la posición (Tabla 4.2). Además, se pueden apreciar las bandas de mayor intensidad atribuidas a los nanotubos de TiO₂ en 285, 452 y 701 cm⁻¹, excepto la banda en 452 cm⁻¹, la cual solo es visible en bajas concentraciones de metal (0.5% y 1% peso Pt). Esto sugiere que a la temperatura de incorporación de las nanopartículas de Pt sobre los

nanotubos de TiO₂, el sistema está constituido por una mezcla de fases de TiO₂, las cuales son anatasa y TiO₂ nanotubulares^{7rep}. De manera general, la intensidad de las bandas de la fase anatasa y de los nanotubos disminuye en intensidad con la incorporación de Pt. Particularmente, la banda de mayor intensidad de la anatasa en 144 cm⁻¹ designada como E_g, pierde notablemente su intensidad con la incorporación del Pt. Este modo de vibración corresponde a la vibración externa de la estructura de la anatasa y es bien resuelta en todas las muestras, lo cual indica que la fase anatasa se encuentra en forma de nanocristales²¹. Además, este modo de vibración se vuelve más ancho y cambia de frecuencia con la incorporación del metal de 144 cm⁻¹ a 154 cm⁻¹. Diversos factores como los defectos de la red y la no-estequiometría por deficiencias de oxígeno, pueden contribuir a los cambios en la posición, el ancho y la forma del pico del modo E_g²².

Tabla 4.2 Posición de las bandas de vibración de los espectros Raman de las muestras con diferente contenido metálico.

<i>Muestra</i>	<i>Raman Shift (cm⁻¹)</i>												
<i>Precursor TiO₂ anatasa</i>	144		200			400		505	640		796		
<i>TiO₂-NT</i>		192		278	380		450			700		825	903
<i>Pt/TiO₂-NT (0.5% peso)</i>	147		196	285		398	452	517	638	701			
<i>Pt/TiO₂-NT (1.0% peso)</i>	147	193		279		403	447	515	637	697			
<i>Pt/TiO₂-NT (3.0% peso)</i>	155			278		400		517	632	701			
<i>Pt/TiO₂-NT (6.0% peso)</i>	155		203	277		396		507	625	700			
<i>Pt/TiO₂-NT (10% peso)</i>	155					400			617				
<i>Pt/TiO₂-NT (14% peso)</i>	155		200	276		395		506	627	697			
<i>Pt/TiO₂-NT (20% peso)</i>	156		203			396		507	611				

Además, otros factores pueden contribuir al ensanchamiento y cambio de frecuencia del modo E_g, como el desorden inducido por otras fases²¹. El ensanchamiento y el cambio

de posición del modo E_g de la anatasa con la incorporación del Pt pueden indicar que existe una fuerte interacción entre la estructura del soporte y las nanopartículas de Pt altamente dispersas en la superficie, lo que impide la movilidad, migración y aglomeración de las nanopartículas de Pt en la superficie del soporte. En el estudio de L. Li y col.²⁵ los espectros Raman de catalizadores Pt/TiO₂ anatasa preparados por impregnación y fotodeposición mostraron cambios semejantes en la intensidad y el ensanchamiento de las bandas correspondientes a la titania anatasa del soporte. La introducción de Pt sobre el soporte de TiO₂ anatasa resultó en la aparición de la banda en 170 cm⁻¹, traslapada por las bandas correspondientes a la fase anatasa en 143 y 196 cm⁻¹. En la Figura 4.5 (III) se muestra una amplificación de la banda E_g en donde se observa con mayor detalle el ensanchamiento y cambio de posición de esta banda de vibración. De la misma manera que en el estudio de Li, es posible atribuir el ensanchamiento del pico E_g a la interacción electrónica entre el Pt y el TiO₂, aunque no se observan bandas adicionales a las que corresponden al soporte. Otros sistemas han sido estudiados, por ejemplo el WO_x/TiO₂-NT²⁶, en donde la variación en la posición y la intensidad del modo E_g de la anatasa indican una reacción superficial entre especies de W y el soporte.

Por otra parte, existe una notable inhibición de la banda A_{1g} de TiO₂ anatasa con la incorporación del metal. Esta banda corresponde a la vibración Ti—O del soporte. La inhibición de dicha vibración Ti—O a medida que se adiciona Pt es indicativo de la formación de enlaces Ti—O—Pt, al incrementar la concentración de Pt todos los Ti—O superficiales se saturan con Pt, un componente metálico más pesado que inhibe la vibración correspondiente a dicho enlace.

4.1.4 Caracterización morfológica por TEM, HAADF-STEM y HRTEM.

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes de TEM de los sistemas nanoestructurados Pt/TiO₂-NT preparados a 400 °C con diferente contenido metálico inicial. Para todas las muestras se puede observar la morfología nanotubular del soporte en contraste gris y puntos en contraste negro decorando la superficie de los nanotubos de TiO₂. Para la muestra con un contenido metálico de 1% peso Pt, solo se observa una pequeña cantidad de partículas de Pt, mientras que la densidad de sitios metálicos se incrementa conforme se aumenta el contenido metálico. En todas las imágenes se aprecia que las partículas metálicas se encuentran homogéneamente dispersas sobre el soporte nanotubular.

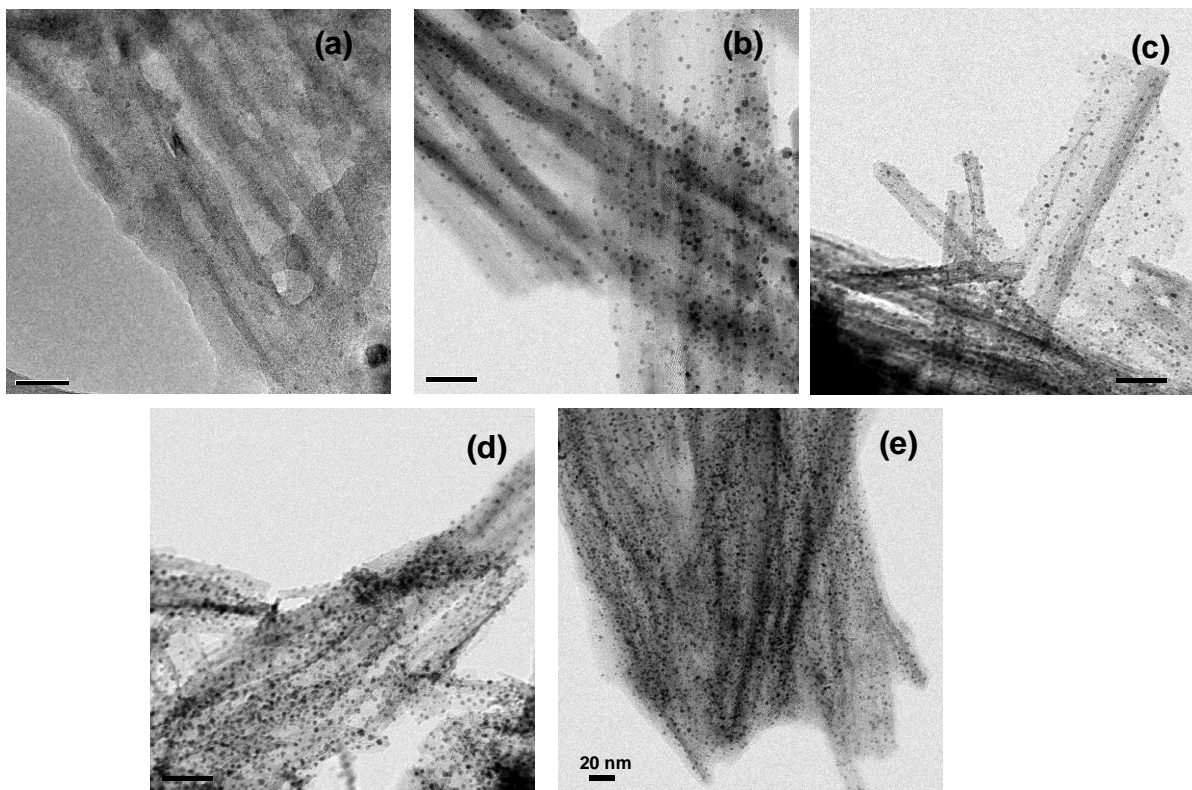


Figura 4.6 Imágenes de TEM de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente contenido metálico nominal: (a) 1% peso Pt; (b) 6% peso Pt; (c) 10% peso Pt; (d) 14% peso Pt y (e) 20% peso Pt.

Para resaltar la diferencia en contraste producida por las partículas metálicas de Pt en

comparación con los átomos de Ti y O del soporte se utilizó la técnica HAADF-STEM. En la Figura 4.7 se presentan las imágenes de HAADF-STEM de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente concentración de Pt, preparados a 400°C.

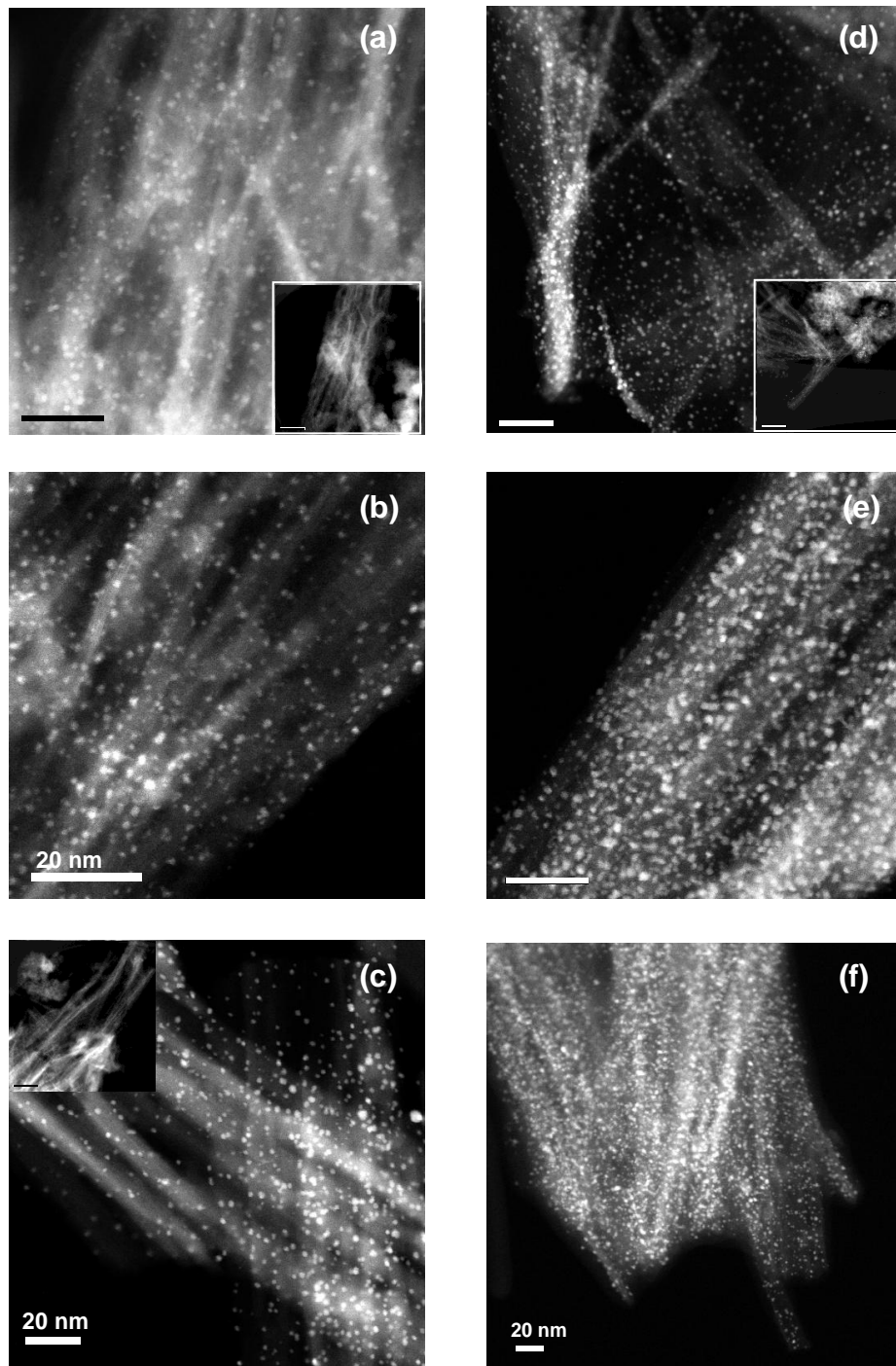


Figura 4.7 Imágenes de HAADF-STEM de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente carga metálica inicial de Pt; (a) 1% peso; (b) 3% peso; (c) 6% peso; (d) 10% peso; (e) 14% peso y (f) 20% peso.

Se puede observar que la estructura nanotubular del soporte se conserva a la temperatura de incorporación de las partículas de Pt (400 °C), sin embargo, hay regiones en donde se observa una transformación parcial del soporte a la fase anatasa original del soporte, como se aprecia en los insertos de las Figuras 4.7 (a), (c) y (d). Esta apreciación concuerda con los resultados de DRX donde a la temperatura de incorporación de la fase metálica se tienen reflexiones cercanas a la fase anatasa del precursor de los nanotubos de TiO₂.

Aun cuando la carga metálica aumenta hasta 20% peso Pt se observa una alta dispersión de los sitios metálicos sobre la superficie de los nanotubos de TiO₂, promovida por la metodología impregnación-descomposición en fase vapor. También es importante mencionar que aún con una alta carga metálica (20% peso Pt), no se observan partículas aglomeradas como en el caso de las partículas obtenidas por otros métodos de síntesis. H. Tang y col.⁸ utilizaron un método de electrodeposición en una solución electrolítica de H₂PtCl₆ para obtener partículas de Pt depositadas sobre nanofibras de carbono gráfico. Solo una carga máxima de 8.27% Pt fue dispersada sobre el soporte, observándose una alta densidad de sitios metálicos de tamaño promedio de 40 nm. No obstante, se observa una incipiente formación de partículas aglomeradas de Pt. Debido a que el tamaño de partícula, la carga metálica y la dispersión son factores que tienen un fuerte impacto en el desempeño catalítico varios estudios se han dedicado a estudiar este efecto. Por ejemplo, P. Castellazi y col.⁹ evaluaron el efecto de la concentración metálica, el tamaño y la dispersión de partículas de Pd depositadas en alúmina sobre la actividad catalítica en la combustión de metano. Los autores utilizaron un método convencional de impregnación húmeda. El catalizador con menor contenido metálico (1% peso) presentó la mayor dispersión, sin embargo, su actividad catalítica fue menor que las otras dos composiciones estudiadas (2 y 4% peso Pd). Los autores lo atribuyen a que el catalizador con menor

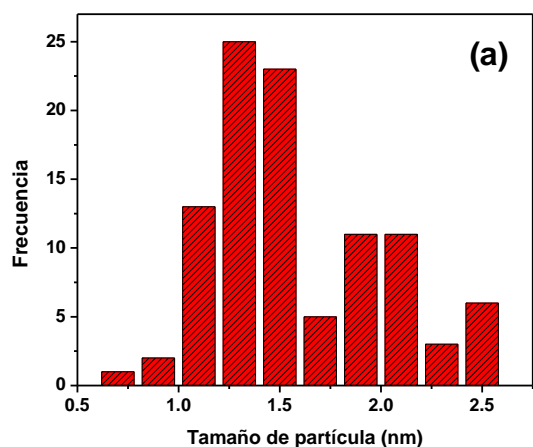
carga metálica presentó un tamaño de partícula mayor a 8 nm, en comparación con los catalizadores de 2 y 4% Pd cuyo tamaño de partícula en ambos casos fue menor a 8 nm.

En este trabajo se determinó la distribución del tamaño de partícula mediante el conteo de 100 partículas de las imágenes de HAADF-STEM utilizando el software Digital Micrograph (Figura 4.8). El tamaño promedio de partícula de Pt se encuentra entre 1.4 y 2.2 nm, encontrándose el tamaño de partícula promedio más pequeño para la muestra con una carga metálica del 3%. Cabe mencionar que aún cuando la concentración de Pt se incrementa, el tamaño de partícula no crece considerablemente, siendo el valor más grande el correspondiente a la muestra con una carga metálica de 20% peso Pt (2.2 nm).

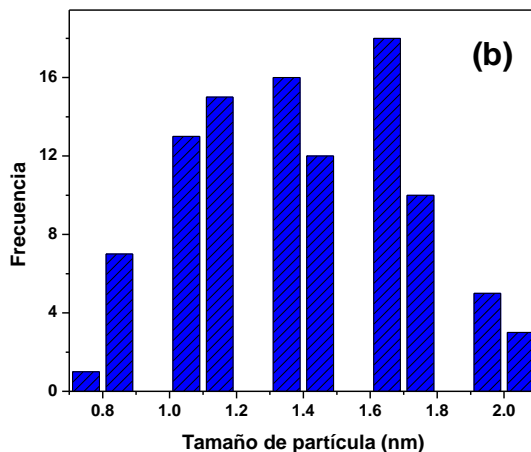
En los histogramas se puede observar que existe una estrecha distribución de tamaños de partícula, es decir, el tamaño de las partículas oscila entre 1 y 3 nm aproximadamente.

Este parámetro de distribución es importante ya que mientras más uniforme sea, se pueden asociar propiedades catalíticas específicas del material para cada tamaño obtenido y desde luego, con el análisis de su estructura¹⁰.

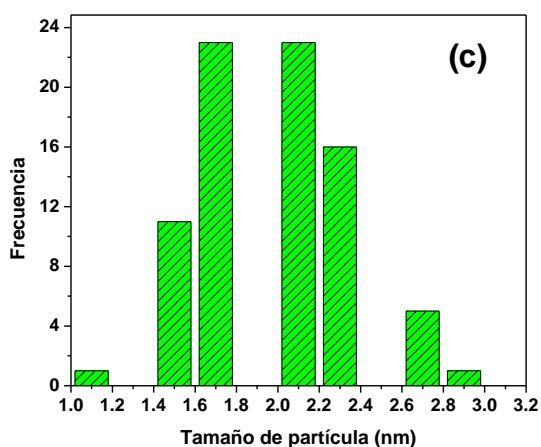
Regularmente, las nanopartículas obtenidas por métodos convencionales de síntesis como impregnación húmeda y depósito-precipitación promueven la formación de nanopartículas en un amplio intervalo de tamaños. K. Y. Ho y col.¹¹ sintetizaron nanopartículas de Au sobre TiO₂ mediante depósito-precipitación. Un amplio intervalo de tamaños de partícula de 0.5-18 nm fue reportado por estos autores.



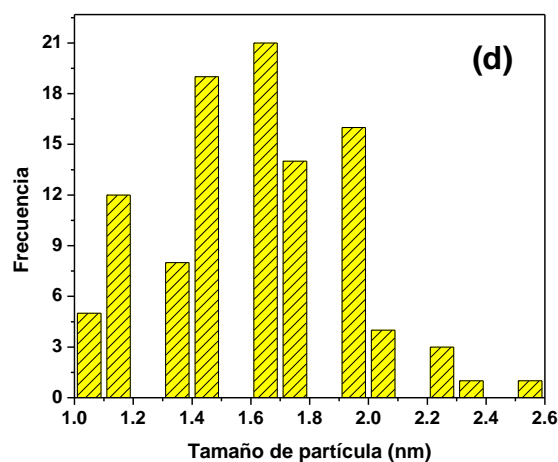
Población = 100
 Promedio = 1.6 nm
 Desviación estándar = 0.41 nm



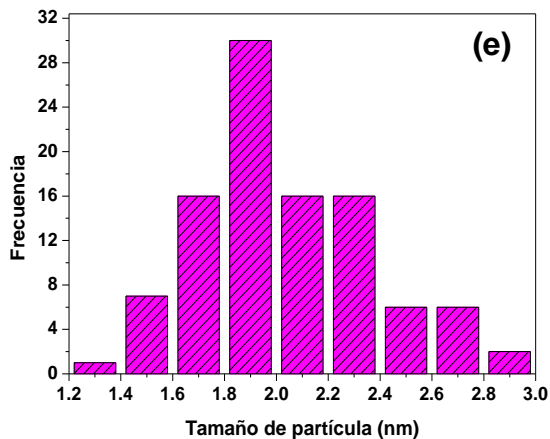
Población = 100
 Promedio = 1.4 nm
 Desviación estándar = 0.31 nm



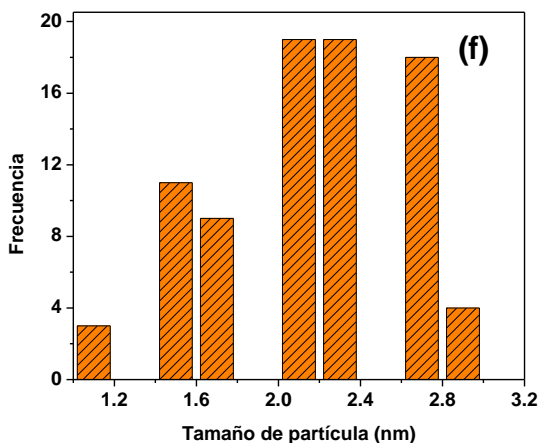
Población = 100
 Promedio = 1.9 nm
 Desviación estándar = 0.35 nm



Población = 100
 Promedio = 1.6 nm
 Desviación estándar = 0.31 nm



Población = 100
 Promedio = 2.1 nm
 Desviación estándar = 0.33 nm



Población = 100
 Promedio = 2.2 nm
 Desviación estándar = 0.45 nm

Figura 4.8 Distribución del tamaño de partícula de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente carga metálica nominal de Pt (a) 1% peso; (b) 3% peso; (c) 6% peso; (d) 10% peso; (e) 14% peso y (f) 20% peso.

Mediante el uso de la técnica CVD convencional, S. Capula y col.¹² reportaron la síntesis de nanopartículas de Pt y Pt-Ir sobre nanotubos de TiO₂. El tamaño de partícula promedio de Pt y Pt-Ir obtenido en este estudio fue de 5.8 nm y 4.7 nm respectivamente. Además, la distribución de tamaños de partícula se encontró en un intervalo de 1 a 9 nm para ambos sistemas. Recientemente, C. Liang y col.¹³ reportaron la síntesis de nanopartículas de Pd sobre nanofibras de carbono (Pd/CNF) mediante CVD en dos etapas. Un tamaño de partícula promedio de 3 nm y una distribución de tamaños de partícula muy estrecho entre 2 a 4 nm fueron obtenidos mediante esta técnica de depósito. En la Figura 4.9 se presentan imágenes de HAADF-STEM y TEM de los dos estudios arriba mencionados.

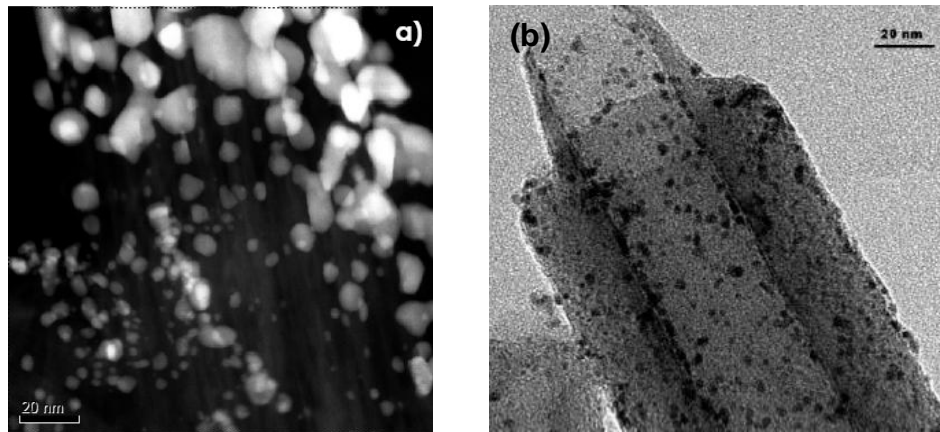


Figura 4.9 Imágenes de (a) HAADF-STEM de Pt/TiO₂-NT por CVD convencional¹²; (b) TEM de Pd/CNF por CVD en dos etapas¹³.

Como puede observarse el tamaño de partícula promedio es mayor y la distribución es menor.

Es importante resaltar que generalmente las nanopartículas de metales nobles, tales como el Pt, Au, Pd, tienen gran movilidad y tienden a migrar en la superficie y a aglomerarse en partículas de mayor tamaño cuando las interacciones con el soporte son débiles⁵⁰. En este trabajo, no obstante la alta carga metálica, las nanopartículas de Pt no se agregaron, es

decir, al no haber crecimiento apreciable de las nanopartículas metálicas se sugiere una estrecha interacción con la superficie de los nanotubos de TiO_2 . En consecuencia el soporte tiene la capacidad de dispersar una alta cantidad de nanopartículas metálicas en su superficie.

En la técnica utilizada en este estudio, para lograr la alta dispersión de Pt, los grupos OH superficiales del soporte juegan un papel primordial ya que interaccionan con los precursores de los metales y los fijan a su superficie durante la etapa de impregnación en fase vapor. En los métodos convencionales de impregnación por vía húmeda y/o alcohólica, el solvente empleado para disolver el metal, compite por los grupos OH superficiales, por lo que hay menos sitios para la interacción con los precursores metálicos, por lo tanto, la interacción es menor y los metales se agregan en nanopartículas de mayor tamaño. El método desarrollado en esta tesis consiste en: 1) mezclado físico del soporte y el precursor $\text{Pt}(\text{acac})_2$, en un mortero de ágata 2) impregnación en fase vapor a $180\text{ }^\circ\text{C}$, en el que se sublima el $\text{Pt}(\text{acac})_2$ y se provoca la interacción con los grupos OH de la superficie del soporte y 3) descomposición del precursor metal-orgánico a $400\text{ }^\circ\text{C}$, e incorporación del Pt en la superficie del soporte. Por este método, todos los OH superficiales del soporte están disponibles e interaccionan con el grupo cetona del $\text{Pt}(\text{acac})_2$ fijándolos en su superficie, esto ocurre principalmente en la etapa de impregnación a $180\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando se descompone el precursor metal-orgánico a $400\text{ }^\circ\text{C}$, libera Pt que se fija fuertemente en los defectos superficiales del soporte, produciendo una alta dispersión de nanopartículas de Pt.

Por otra parte, cuando la carga metálica es baja, la dispersión de Pt en la superficie de los nanotubos es menos homogénea. En bajas cargas metálicas (1 y 3%) existen zonas altamente pobladas de nanopartículas de Pt mientras que en otras regiones del soporte,

no se aprecian nanopartículas (fotografías no mostradas). Esto sugiere que a bajas cargas metálicas el precursor de Pt difunde únicamente en las regiones más cercanas en las que se encuentra en contacto con el soporte y que su concentración es menor que la que se requiere para saturar todos los grupos OH superficiales del soporte. A medida que se incrementa la concentración de Pt, todos los nanotubos aparecen decorados por una alta densidad de nanopartículas de Pt. En altas concentraciones de Pt (14 – 20%) es probable que se llegue a una saturación superficial, incrementándose ligeramente, en consecuencia, el tamaño de partícula.

Siguiendo con la caracterización de las nanopartículas de Pt homogéneamente distribuidas en la superficie de los nanotubos de TiO_2 , algunas muestras representativas fueron observadas por microscopía electrónica de alta resolución. En la Figura 4.10 y 4.11 se presentan las imágenes de HRTEM de los sistemas Pt/ TiO_2 -NT con un contenido metálico nominal de 1% y 6% peso Pt, respectivamente. Varias partículas individuales y aisladas de Pt pueden ser observadas en las imágenes de HRTEM. En la Figura 4.10 (b), se presenta una amplificación de una nanopartícula aislada a partir del cual se obtuvo la transformada de Fourier (FT) presentada en la Figura 4.10(c). De la medición directa de los puntos de la FT de dicha nanopartícula se determinaron las distancias interplanares presentadas en la tabla insertada en la Figura 4.10, (ver apéndice B). La medición de las distancias interplanares de la partícula de Pt para el catalizador Pt/ TiO_2 -NT (1% peso) fueron de 0.23 nm, 0.23 nm y 0.19 nm que corresponden a los planos (1 1 1), (-1 -1 1) y (002) de la fase cúbica del Pt según la carta JCPDS 04-0802, vista desde la dirección [1 -1 0].

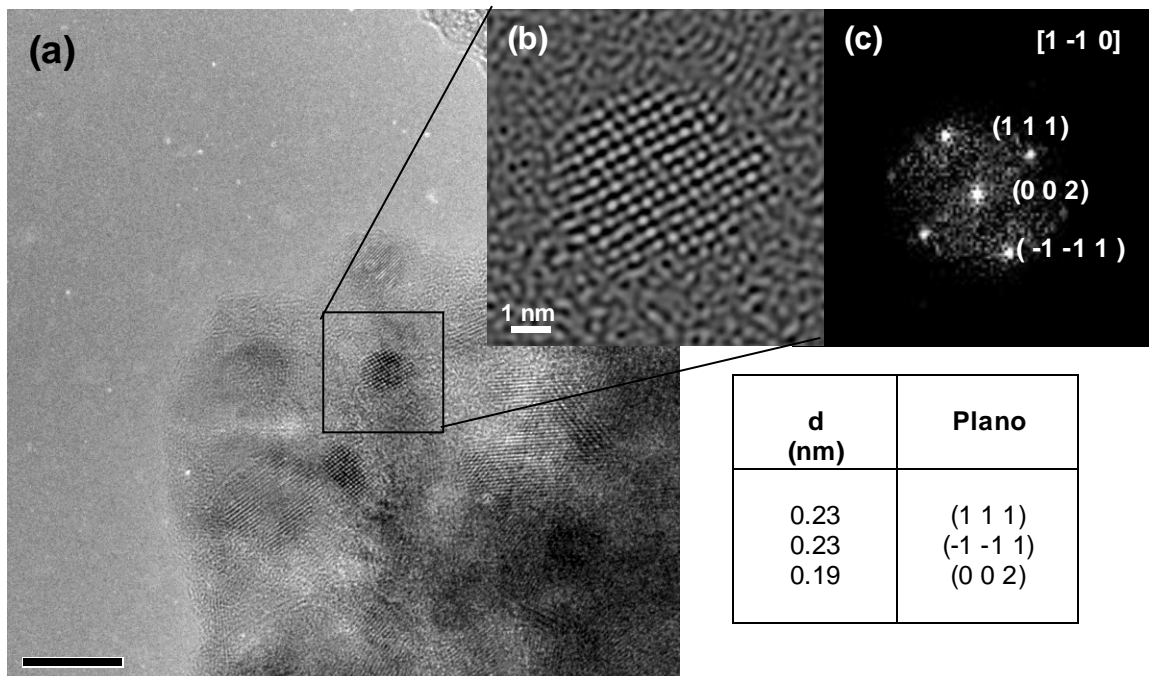


Figura 4.10. Imagen del sistema Pt/TiO₂-NT con una carga metálica nominal de 1% peso. (a) HRTEM, (b) magnificación de una partícula de Pt, (c) Transformada de Fourier.

Por otra parte, en el catalizador Pt/TiO₂-NT con carga metálica del 6% peso mostrado en la Figura 4.11 (a) y (b), se observa mayor densidad de nanopartículas a partir de las cuales se obtuvieron sus correspondientes transformadas de Fourier para obtener las distancias interplanares para varias partículas. En la partícula de la Figura 4.11 (a), las distancias interplanares fueron de 0.21 nm, 0.21 nm y 0.19 nm, correspondientes a los planos (1 1 1), (-1 -1 1) y (0 0 2) de la fase cúbica del Pt (carta JCPDS 04-0802), vista a lo largo de la dirección [1 -1 0], lo cual coincide con las distancias interplanares del Pt de la muestra anterior.

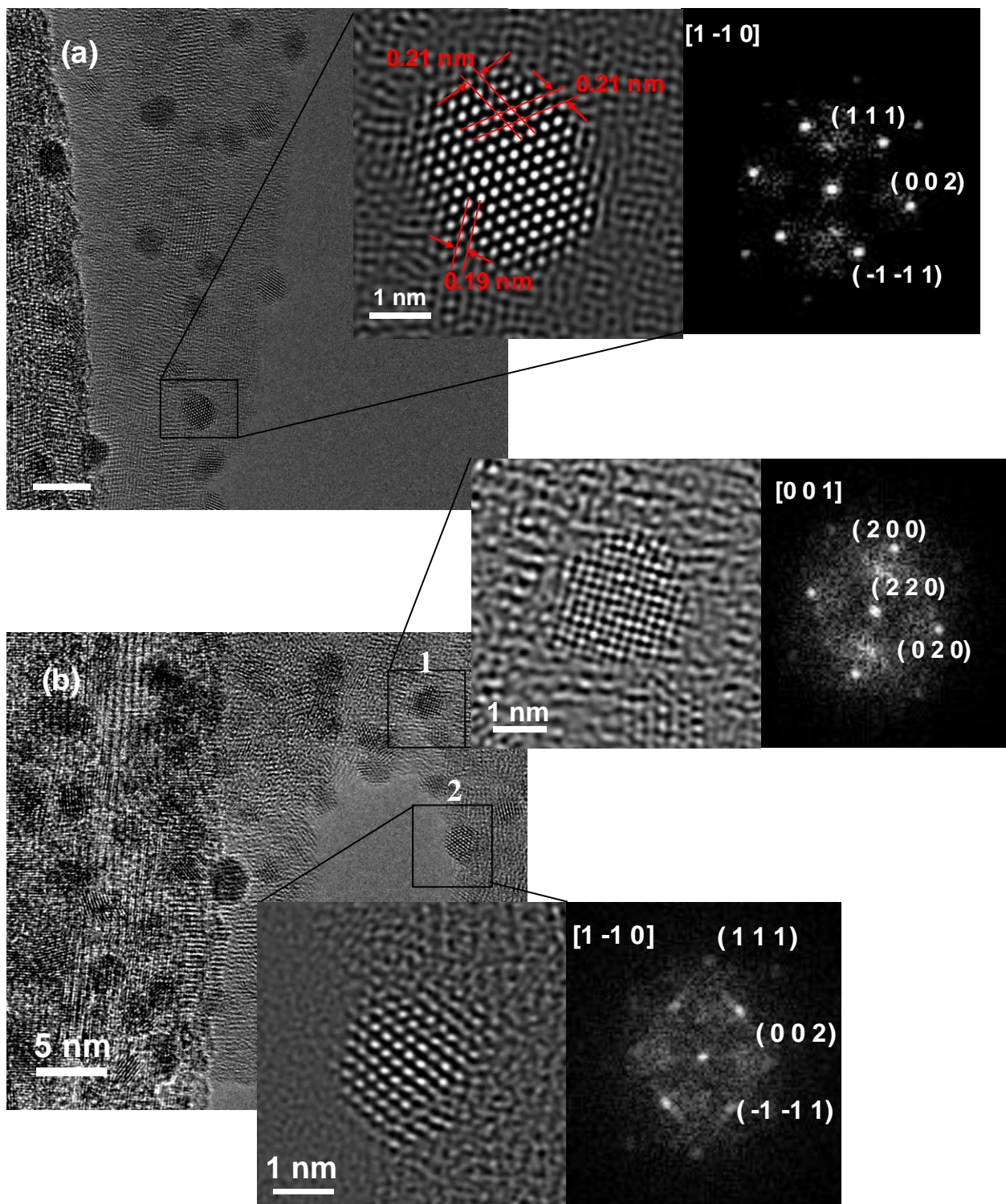


Figura 4.11 (a) y (b). Imágenes de HRTEM y su respectiva partícula ampliada y transformada de Fourier del sistema 6%Pt/TiO₂-NT.

En la Figura 4.11 (b) se muestran las imágenes amplificadas de dos partículas y su respectiva FT a partir de la cual se determinaron las distancias interplanares. Las distancias interplanares de la partícula 1 de la Figura 4.11 (b), son 0.19 nm 0.19 nm y 0.13 nm los cuales corresponden a los planos (2 0 0), (0 2 0) y (2 2 0) del Pt fcc, visto desde la dirección [0 0 1]. Por lo tanto, se puede decir que la partícula presenta una geometría cúbica y muestra planos superficiales correspondientes a la familia de planos {2 0 0}. Como se observa el cubo es truncado en los bordes en los planos correspondientes a la familia {2 2 0}. En la partícula 2 de la misma Figura 4.11 (b), la FT muestra distancias interplanares de 0.22 nm, 0.22 nm y 0.19 nm, correspondientes a los planos (1 1 1), (-1 -1 1) y (0 0 2) del Pt fcc, vista a lo largo de la dirección [1 -1 0]. Es importante mencionar que la mayoría de las partículas estudiadas, aunque no todas presentadas en este trabajo, presentaron los mismos planos superficiales expuestos. A partir del estudio por HRTEM se determinó que la mayoría de las partículas de Pt presentan planos superficiales de la familia {1 1 1} con planos truncados en los bordes de la familia de planos {0 0 2}. Por lo tanto, se concluye que las partículas metálicas depositadas por la técnica impregnación-descomposición en fase vapor, corresponden a la fase cúbica del Pt con una geometría octaédrica truncada en los bordes, con planos superficiales correspondientes a {1 1 1} y superficies truncadas en los bordes en {0 0 2}. En la Figura 4.12 se muestran imágenes de las partículas simuladas en proyección bidimensional y tridimensional, obtenidas a partir de las imágenes de la Figura 4.11 (b), considerando una estructura fcc del Pt y SG 225 (Fm3m). Diversos estudios muestran que las nanopartículas de Pt presentan estructuras del tipo cubo-octaedro, octaedro truncado, icosaedro, etc. Se ha argumentado que esas estructuras son las más estables termodinámicamente¹⁴.

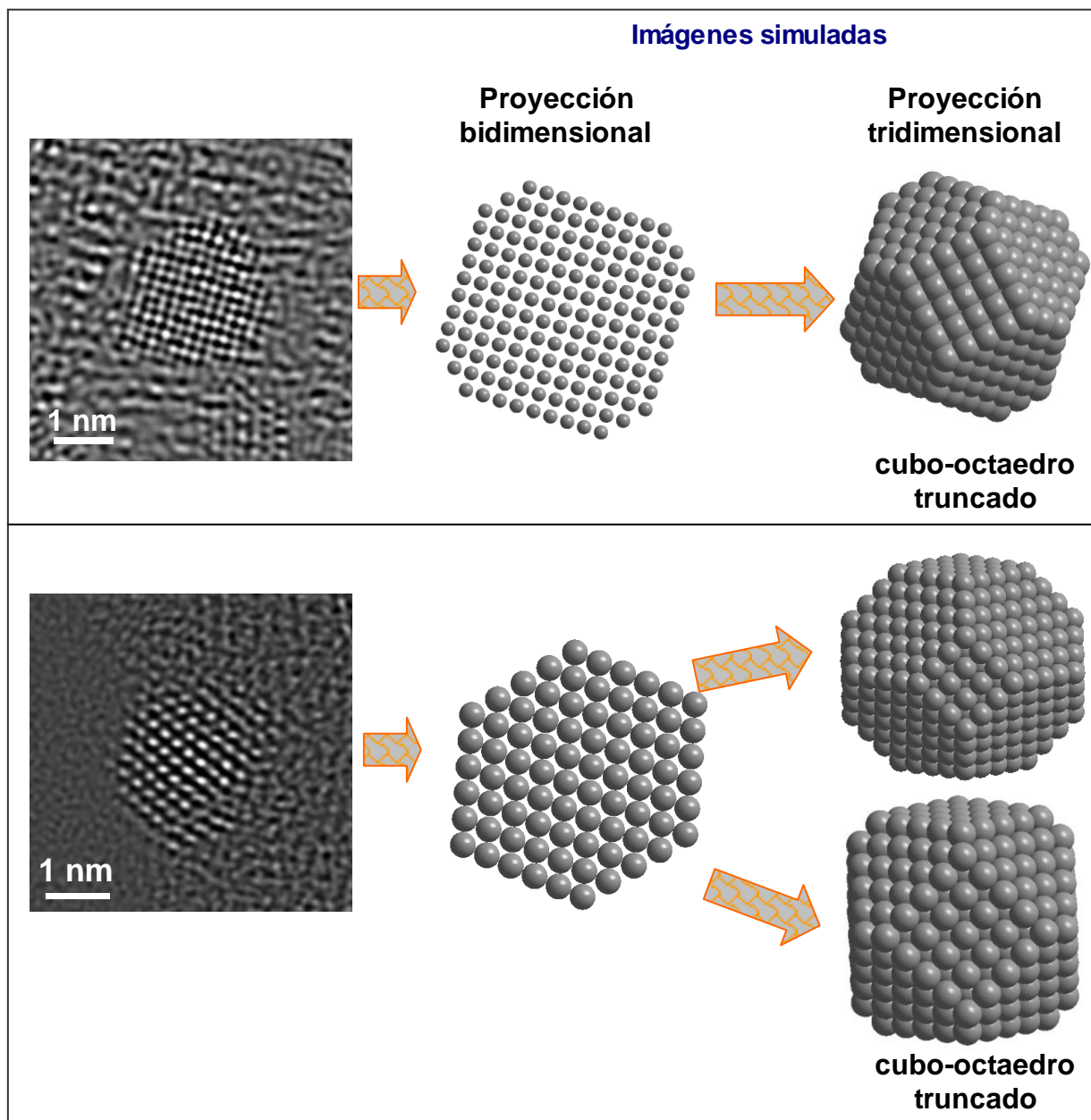


Figura 4.12. Partículas simuladas a partir de las partículas de Pt/TiO₂-NT preparadas mediante impregnación-descomposición en fase vapor.

Extrapolación de la metodología impregnación-descomposición en fase vapor a otros metales.

Otros metales fueron incorporados sobre los nanotubos de TiO₂ para comprobar la efectividad de la técnica impregnación-descomposición en fase vapor. En la Figura 4.13

se muestran las imágenes de HAADF-STEM de los sistemas nanoestructurados Ir/TiO₂-NT, Pd/TiO₂-NT, Ag/TiO₂-NT y el sistema bimetalico Pt-Ir/TiO₂-NT preparados a 400 °C mediante impregnación-descomposición en fase vapor.

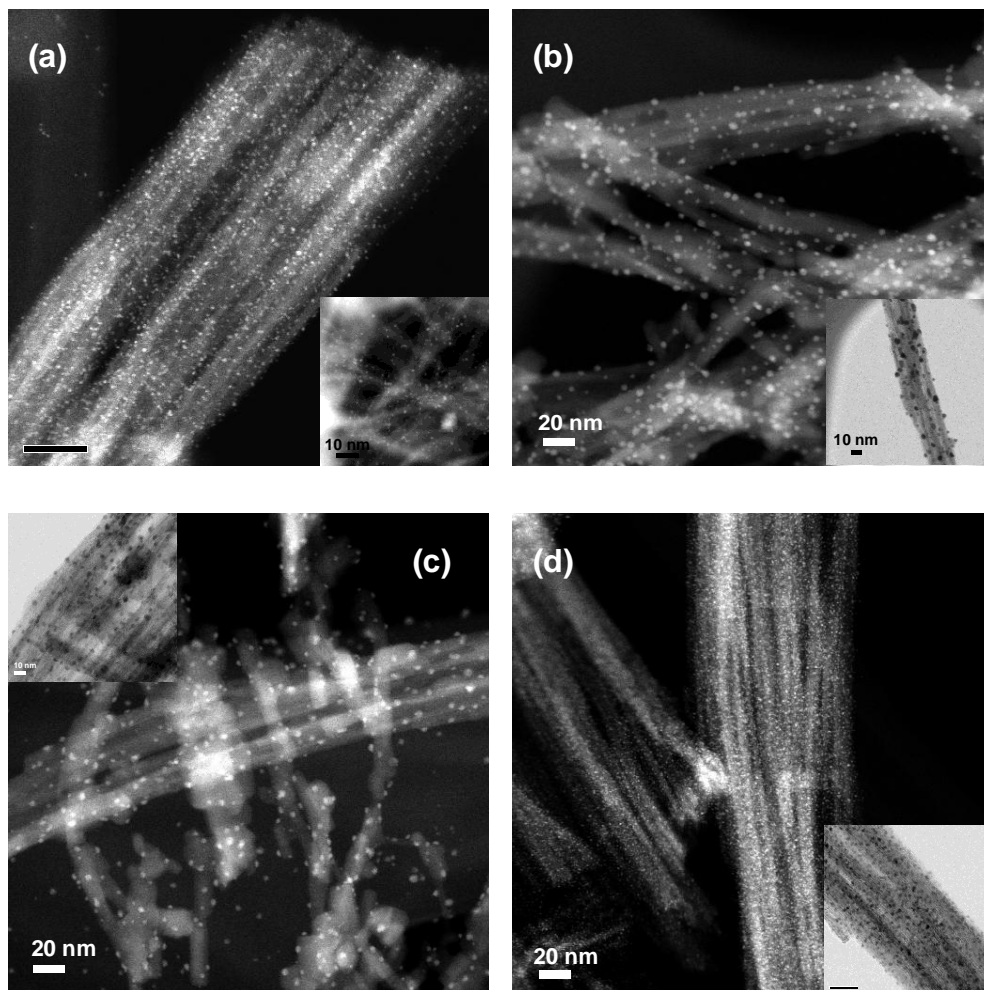


Figura 4.13. Imágenes de HAADF-STEM de los sistemas nanoestructurados (a) Ir/TiO₂-NT; (b) Pd/TiO₂-NT; (c) Ag/TiO₂-NT y (d) Pt-Ir/TiO₂-NT.

Una alta densidad de puntos blancos brillantes correspondientes a las nanopartículas de los metales depositados se pueden observar en todas las imágenes. La carga metálica inicial para cada una de las muestras fue de 14% peso. Cabe destacar que aun cuando la concentración de metal es muy alta, se observa al igual que en el caso del Pt, una alta

dispersión y no se aprecia en ninguno de los casos partículas metálicas aglomeradas. En la Figura 4.14 se observan las imágenes del sistema Au/TiO₂-NT con diferente carga metálica inicial. Al igual que en los casos anteriores se pueden observar una gran cantidad de partículas sobre los nanotubos de TiO₂ altamente dispersas y con un tamaño de partícula homogéneo, a pesar del incremento en el contenido metálico.

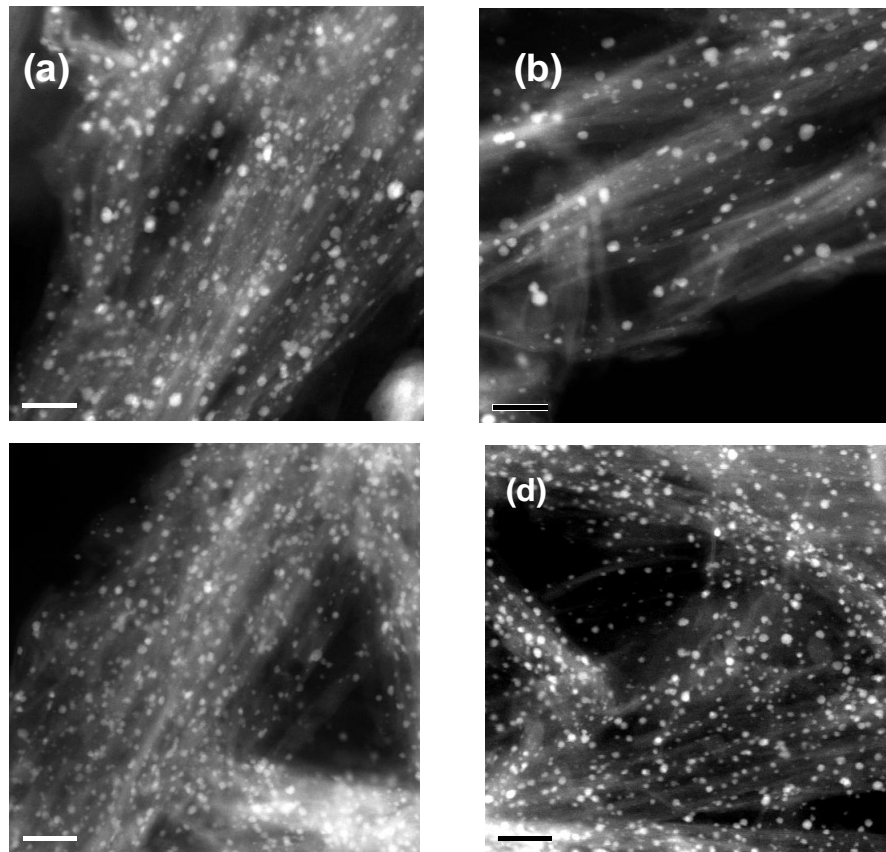
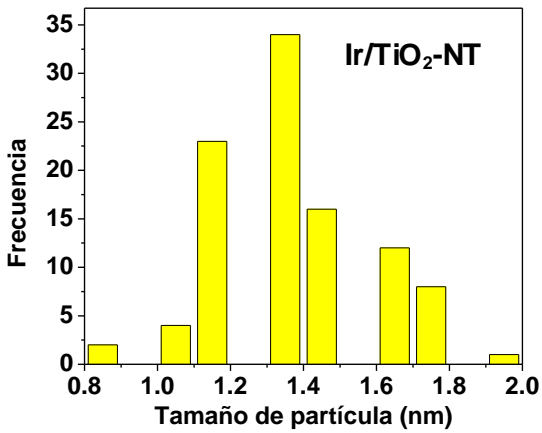
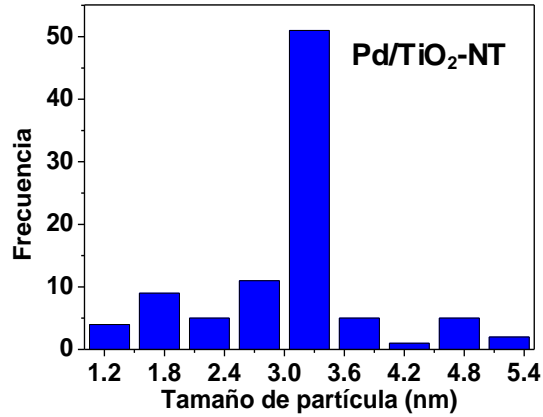


Figura 4.14. Imágenes del sistema nanoestructurado Au/TiO₂-NT con diferente concentración metálica inicial; (a) 1% peso; (b) 3% peso; (c) 6% peso y (d) 10% peso.

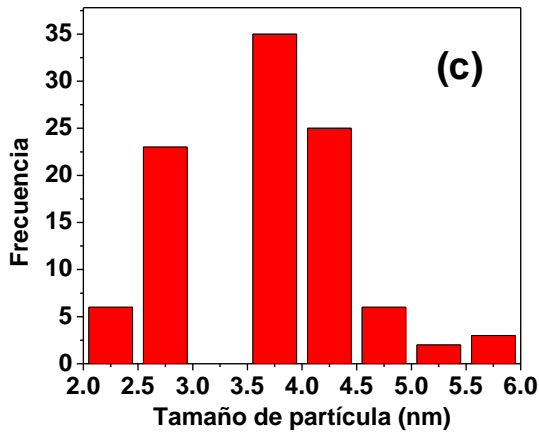
En la Figura 4.15 se presenta la distribución del tamaño de partícula del sistema Au/TiO₂-NT con diferente concentración de Pt, determinada mediante el conteo de 100 partículas de las imágenes de HAADF-STEM mediante el software Digital Micrograph.



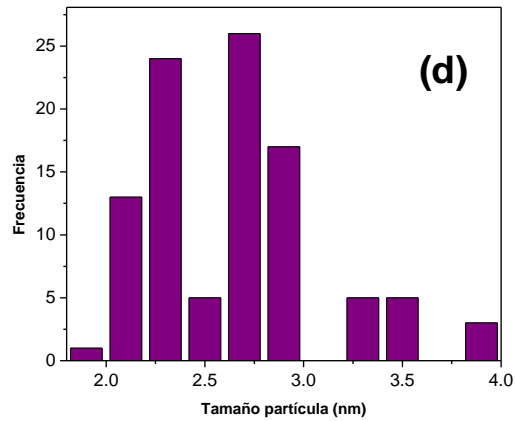
Población = 100
 Promedio = 1.3 nm
 Desviación estándar = 0.2 nm



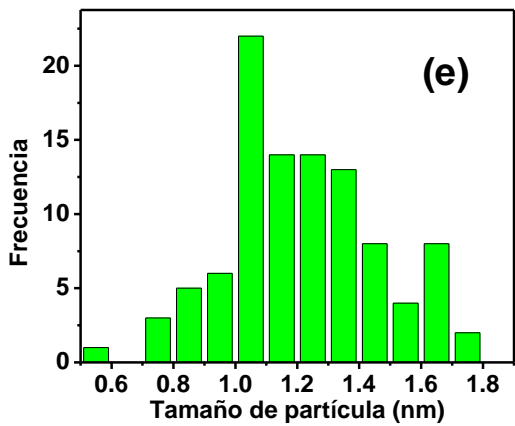
Población = 100
 Promedio = 3 nm
 Desviación estándar = 0.8 nm



Población = 100
 Promedio = 3.6 nm
 Desviación estándar = 0.7 nm



Población = 100
 Promedio = 3.6 nm
 Desviación estándar = 0.7 nm



Población = 100
 Promedio = 1.2 nm
 Desviación estándar = 0.2 nm

Figura 4.15. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas nanoestructurados; (a) Ir/TiO₂-NT; (b) Pd/TiO₂-NT; (c) Ag/TiO₂-NT, (d) 10%Au/TiO₂-NT y (e) Pt-Ir/TiO₂-NT.

En general, una estrecha distribución de tamaños de partícula se puede observar en los histogramas para cada uno de los sistemas. El tamaño promedio de partícula más pequeño obtenido por la técnica impregnación-descomposición en fase vapor, fue el del sistema Pt-Ir/TiO₂-NT (1.2 nm), mientras que los sistemas Au/TiO₂-NT y Ag/TiO₂-NT presentaron el valor promedio más grande (3.6 nm). Se puede afirmar que la técnica impregnación-descomposición en fase vapor, permite obtener nanopartículas de metales nobles soportadas sobre nanotubos de TiO₂ con una alta dispersión, un tamaño de partícula pequeño y una distribución estrecha y homogénea de tamaños. En la Tabla 4.3 se presenta el tamaño de partícula promedio para los sistemas M/TiO₂-NT presentados en este trabajo.

Tabla 4.3 Tamaño partícula promedio para los sistemas M/TiO₂-NT preparados mediante impregnación-descomposición en fase vapor.

Sistema	Contenido metálico (% peso)	Tamaño de partícula promedio (nm)
Pt/TiO ₂ -NT	1	1.6
	3	1.4
	6	1.9
	10	1.6
	14	2.1
	20	2.2
Ir/TiO ₂ -NT	14	1.3
Pd/TiO ₂ -NT	14	3.0
Ag/TiO ₂ -NT	14	3.6
Au/TiO ₂ -NT	10	3.6
Pt-Ir/TiO ₂ -NT	14	1.2

A pesar de que las técnicas en solución acuosa son los métodos más utilizados para la preparación de nanopartículas metálicas¹⁵, la técnica en fase vapor utilizada en este estudio promueve importantes ventajas, tales como: simplicidad de la técnica, ya que se puede obtener la fase activa en una sola etapa sencilla y rápida; buen control de la

concentración metálica y reproducibilidad en los resultados. Además, los métodos típicos en solución acuosa, como la impregnación, no permiten trabajar con todos los sistemas catalíticos, uno de los cuales son los catalizadores soportados de Au, ya que el Au no forma un óxido estable, como el Pt, por lo tanto no interactúa fuertemente con el óxido de la superficie del soporte. Cuando los catalizadores de Au son calcinados, iones de cloruro residual del reactivo inicial HAuCl_4 actúan como mineralizador, ya que la elevada temperatura de reacción y el punto de fusión del Au ($1064\text{ }^\circ\text{C}$), promueven la aglomeración de las nanopartículas de Au. Esta aglomeración es perjudicial para el desempeño catalítico debido a que para algunas reacciones se requieren tamaños de partícula menores a los 5 nm.

Por otra parte, es bien sabido que el soporte juega también un papel fundamental en el tamaño de las nanopartículas. G. M. Veith y col.¹⁶ utilizaron la técnica de magnetron sputtering para desarrollar una estrategia de preparación de catalizadores metálicos soportados. En dicho trabajo se pretendió demostrar que la técnica magnetron sputtering permite obtener nanopartículas metálicas cuyo tamaño de partícula fuera independiente del soporte. Tres tipos de soporte fueron utilizados: carbón activado, grafito y WO_3 . No obstante, el uso de diferentes soportes mostró cambios en el tamaño de partícula, aunque mostró también una estrecha distribución de tamaños de partícula. Otro aspecto importante de este trabajo desarrollado por Veith, fue el análisis del incremento de la concentración metálica sobre el tamaño de partícula de Pt. Ellos realizan una comparación con un catalizador comercial fabricado por E-TEK denominado Pt/XC72 (carbón negro Vulcan) con 20% peso de Pt, mediante impregnación húmeda. El catalizador fabricado por E-TEK tuvo un diámetro promedio de 2.6 nm con una desviación estándar de 0.79 nm, mientras que el catalizador preparado por sputtering alcanzó un tamaño de partícula

promedio de 1.6 nm con una desviación estándar de 0.49 nm. Por lo tanto, la técnica de sputtering mostró la capacidad para obtener partículas de Pt uniformemente dispersas y con tamaño de partícula menor que el catalizador comercial sintetizado por un método químico en solución. Sin embargo, las muestras con baja carga metálica preparadas por sputtering presentaron una baja dispersión y uniformidad.

Los resultados obtenidos mediante la técnica sputtering comparados con los reportados en este trabajo son similares en la estrecha distribución de tamaños de partícula mostrada en los histogramas de frecuencia. La muestra con un contenido metálico del 20% peso, presentó un tamaño de partícula promedio un poco mayor (2.2 nm) y una desviación estándar de 0.45 nm.

Incorporación de partículas de metales nobles (Pt, Ir, Pd y Ag) sobre nanopartículas de TiO₂ anatasa (TiO₂-NP) mediante impregnación-descomposición en fase vapor.

En la Figura 4.16 se presentan imágenes de HAADF-STEM de sistemas nanoestructurados constituidos por partículas de metales nobles soportados sobre nanopartículas de TiO₂ fase anatasa (Hombifine N Sachleben 98% pureza, tamaño de partícula = 8 nm) y su respectivo histograma de frecuencia. La carga metálica para cada metal fue del 14% peso. En este caso el soporte tiene la misma naturaleza química aunque diferente estructura y morfología que los nanotubos de TiO₂, no obstante, se puede observar que las nanopartículas se encuentran uniformemente distribuidas sobre el soporte. Con estos resultados se sugiere que la elevada área superficial de los soportes nanoestructurados (nanopartículas y nanotubos en el presente caso) contribuyen a la alta dispersión obtenida en los sistemas metálicos preparados mediante impregnación-descomposición en fase vapor.

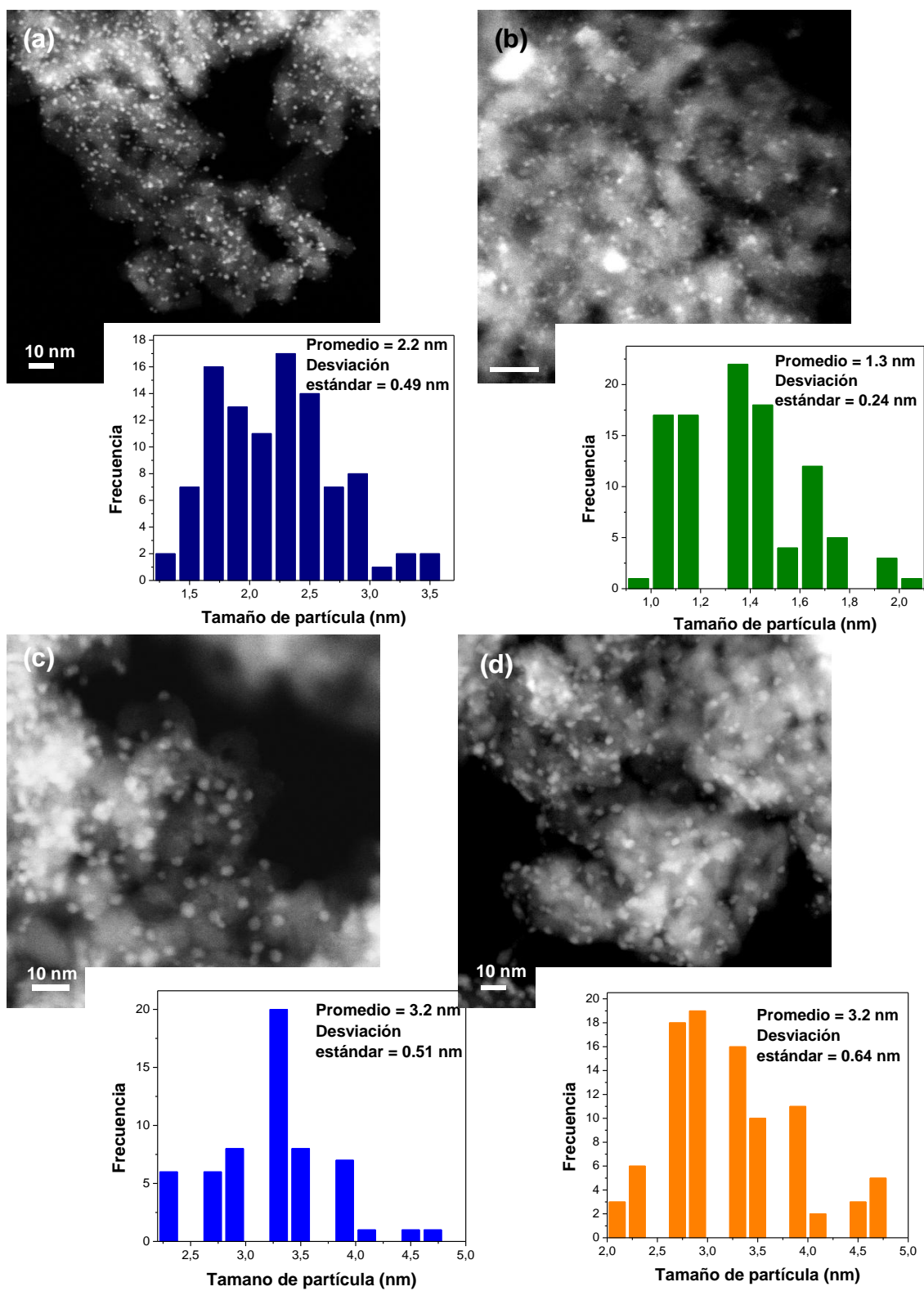


Figura 4.15. Imágenes de HAADF-STEM de los sistemas nanoestructurados y su respectivo histograma de frecuencia: (a) Pt/TiO₂-NP; (b) Ir/TiO₂-NP; (c) PdTiO₂-NP y (d) Ag/TiO₂-NP.

Al igual que en el caso de los sistemas metálicos soportados sobre nanotubos de TiO_2 se tiene una estrecha distribución de tamaños de partícula y el tamaño promedio para cada uno de los casos son muy similares a los valores obtenidos de las nanopartículas soportadas sobre nanotubos de TiO_2 (Tabla 4.4). A partir de estos resultados se puede concluir que el método de impregnación-descomposición en fase vapor desarrollado, puede extrapolarse a otros metales y a otros soportes mediante la selección adecuada del precursor y la generación de grupos OH superficiales en el soporte que interaccionen fuertemente con el precursor del metal noble a dispersar.

Tabla 4.4 Tamaños de partícula promedio para diferentes sistemas metálicos incorporados sobre TiO_2 -NT y TiO_2 -NP.

*Metal incorporado sobre nanotubos de TiO_2	Tamaño de partícula promedio (nm)	*Metal incorporado sobre nanopartículas de TiO_2	Tamaño de partícula promedio (nm)
Pt	2.2	Pt	2.1
Ir	1.3	Ir	1.3
Pd	3.2	Pd	3.0
Ag	3.2	Ag	3.6

* La carga metálica de estos sistemas es del 14% peso

4.1.5 Desorción a temperatura programada de hidrógeno (TPD- H_2).

En la Figura 4.16 se presentan los resultados de la desorción a temperatura programada de hidrógeno (TPD- H_2) de los sistemas Pt/ TiO_2 -NT con diferente concentración metálica. En general, todos los sistemas analizados con distinta carga metálica presentan tres picos de desorción en el intervalo de 50 - 400 °C. Estos picos corresponden a la desorción de hidrógeno proveniente de tres sitios diferentes.⁹ El primer pico, el de mayor área, se encuentra en un intervalo de temperatura de 50 - 150 °C, corresponde a la desorción de H_2 sobre cristales de Pt dispersado^{17,18}. El pico localizado en un intervalo de 150 - 250 °C esta asociado a la desorción de hidrógeno en sitios localizados en la periferia de la interfase metal-soporte¹⁹. El pico localizado a alta temperatura en el intervalo de 250-400 °C se

debe a la desorción de hidrógeno asociado con el soporte. La variación en la concentración de hidrógeno que se desorbe del primer pico es función de la concentración de Pt. Se observa que la mayor desorción de hidrógeno la presenta el sistema con mayor contenido de Pt (20% peso), seguida del sistema con carga metálica del 10% peso Pt. No obstante, los sistemas con carga metálica del 1, 3 y 6%, no presentan el mismo comportamiento. El sistema con carga metálica del 1% peso, desorbe mayor cantidad de hidrógeno, seguido de las muestras con 3 y 6% peso. Posiblemente, la mayor desorción de hidrógeno que presentan los sistemas con carga metálica del 10 y 20% peso Pt, se deba a esta alta concentración de sitios metálicos decorando toda la superficie de los nanotubos, mientras que la desorción que presenta la muestra con carga metálica del 1%, puede atribuirse a la alta dispersión de las partículas de Pt sobre los nanotubos de TiO_2 , como se verá a continuación.

Este mismo comportamiento se observa en la señal atribuida a la desorción de hidrógeno proveniente de la interfase metal-soporte, ya que al incrementarse el número de partículas de Pt se incrementa el número de sitios activos debidos a este tipo de interacción. La intensidad de la señal asociada con el soporte aumenta para los catalizadores con mayor carga metálica debido a que el Pt cataliza la desorción de hidrógeno sobre los sitios activos del TiO_2 .

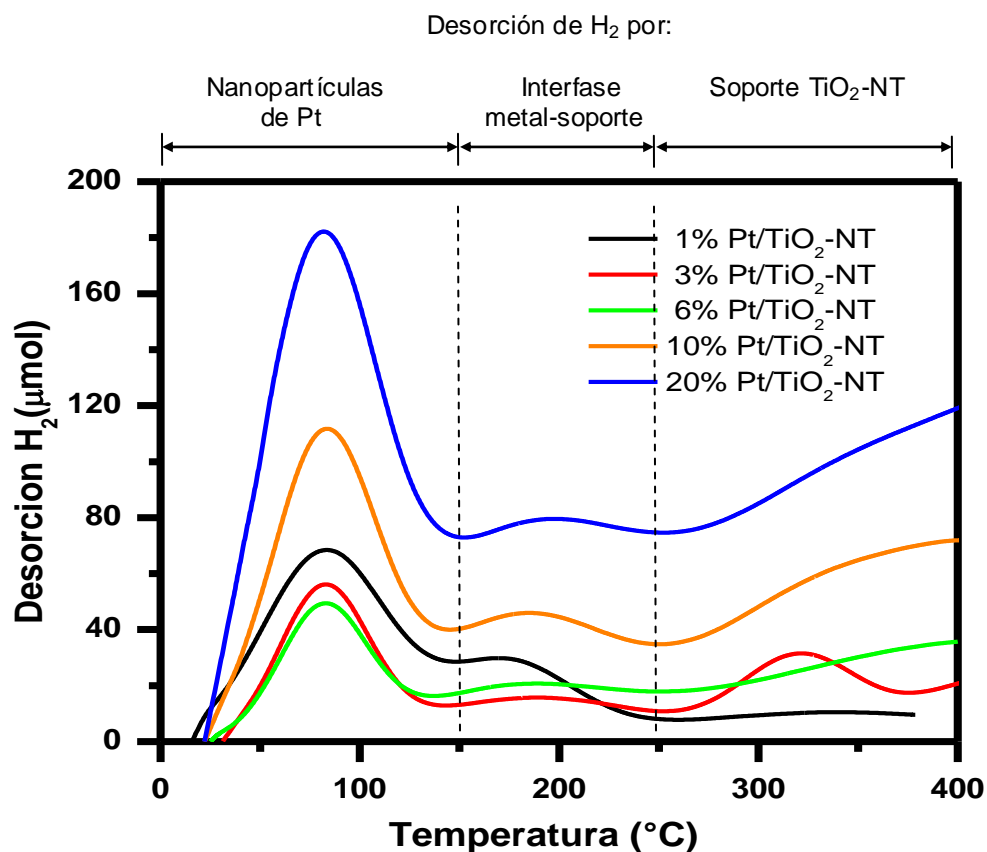


Figura 4.16. TPD-H₂ de los sistemas Pt/TiO₂-NT preparados por impregnación-descomposición en fase vapor a 400 °C con diferente carga metálica.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados del cálculo de la dispersión, superficie metálica expuesta (S), en metros cuadrados por gramo de Pt y por gramo de catalizador (m^2/g_{Pt} y m^2/g_{cat}), así como el tamaño de partícula de cada sistema. Estas variables fueron determinadas a partir de la cantidad de H₂ desorbido según las ecuaciones descritas en la parte experimental. Los resultados de la Tabla 4.4 muestran que los sistemas con mayor carga metálica (10 y 20% peso Pt) presentan la menor dispersión, mayor tamaño de partícula (ϕ) y mayor superficie metálica expuesta por gramo de catalizador (S). Los resultados indican que al aumentar la carga metálica, la dispersión y la superficie metálica expuesta (S en m^2 por gramo de metal disminuyen; mientras que aumenta el tamaño de

partícula. Al incrementar la carga metálica, a 20% peso, todos los grupos OH de la superficie del soporte han sido poblados por partículas de Pt, por lo que los átomos de Pt interaccionan entre ellos mismos formando partículas de mayor tamaño, lo que da origen a una disminución del área metálica expuesta necesaria para la desorción de H₂. Adicionalmente, los tamaños de partícula determinados por esta técnica (TPD-H₂) son muy cercanos a los tamaños directamente medidos en las imágenes de HAADF-STEM, presentados en la Figura 4.7.

Tabla 4.5 Dispersión, tamaño y superficie metálica expuesta del sistema Pt/TiO₂-NT con diferente concentración de Pt.

Carga metálica (Pt) [% peso]	Dispersión (%)	S [m ² /g _{Pt}]	S [m ² /g _{cat}]	Φ [nm]	Tamaño de partícula (nm) (HAADF-STEM)
1	0.97	272	27.2	1.03	1.6
3	0.71	198	19.8	1.41	1.4
6	0.51	142	14.2	1.98	1.9
10	0.48	133	13.3	2.10	1.6
20	0.41	115	11.5	2.07	2.2

4.1.6 Reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

En la Figura 4.17 se presentan los termogramas de la reducción de H₂ en los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente concentración de Pt, sin ningún tratamiento previo, es decir, directamente de la síntesis. Se observa que los sistemas Pt/TiO₂-NT exhiben cinco señales importantes de TPR. A baja temperatura ocurre la reducción de especies de Pt⁴⁺, seguidas por la reducción de especies de Pt²⁺, de la interacción metal-soporte y, finalmente la reducción de TiO₂ superficial²⁰⁰ y del volumen TiO₂²⁰¹. El catalizador con una carga metálica de 6% peso Pt, muestra tres picos de reducción en el intervalo de 50 a 200 °C. Los picos de reducción en 62 y 108 °C corresponden a la reducción de especies de

PtO_x, el pico en 62 °C el cual es asignado a la reducción de especies de Pt⁴⁺ con alta dispersión corresponde a un consumo de H₂ de 0.13 μmol como se lista en la Tabla 4.5; mientras que el pico en 108 °C corresponde a la reducción de partículas de mayor tamaño (especies de Pt²⁺) con un consumo de H₂ de 0.27 μmol. Los termogramas de TPR muestran que el Pt se reduce por completo alrededor de los 300 °C. La señal que se encuentra traslapada alrededor de 315 °C se atribuye a la reducción de una especie de Pt^{δ+}-O-Ti, este resultado concuerda con lo encontrado por P. Panagiotopoulou en un sistema Pt/TiO₂ donde sitios en la periferia de las partículas de Pt están en contacto con el TiO₂ parcialmente reducido y dan origen a una señal²⁰⁰. En el intervalo de 250 °C a 600 °C aparecen los picos de reducción característicos de los nanotubos de TiO₂. La temperatura de reducción del TiO₂ reportada a T>600°C²⁰⁰⁻²⁰³ disminuye debido a que la reducción del TiO₂-NT es catalizada por el Pt⁵⁵. El cambio en la posición de esta señal de reducción podría reflejar interacciones sinérgicas entre PtO_x y TiO₂. Por otro lado, el primer pico de reducción del TiO₂-NT que aparece alrededor de 315 °C en la muestra con una carga de Pt del 6% peso, es atribuido a la reducción de O₂ superficial proveniente de los grupos OH⁻^{200,201}. Esto sugiere que la presencia del Pt facilita la reducción de especies de oxígeno en la superficie del TiO₂-NT.

En el TPR-H₂ del sistema con una carga metálica de 20% peso Pt, la reducción de especies de Pt⁴⁺ se alcanza a 135°C y las de Pt²⁺ a 253 °C, mientras que la reducción de la especie Pt^{δ+}-O-Ti se obtiene a 332°C. A esta le siguen la reducción de TiO₂ superficial en 493 °C y volumen TiO₂ en 611 °C.

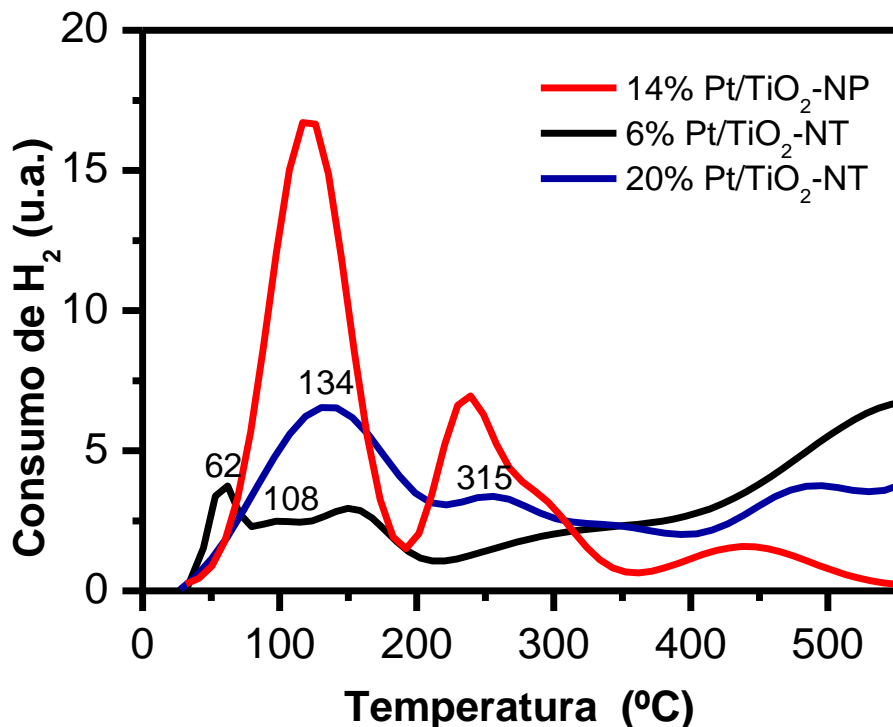
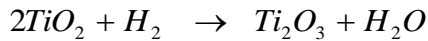
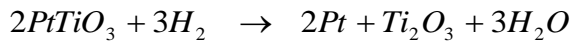
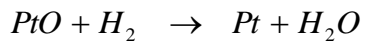
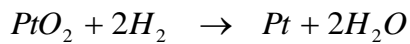


Figura 4.17. Termogramas de los sistemas Pt/TiO₂-NT y Pt/TiO₂-NP.

Tabla 4.6. Consumo de H₂ en μmol de las especies presentes en el catalizador.

	Pt ⁴⁺	Pt ²⁺	Pt superficie	TiO ₂	Volumen	Consumo total de H ₂ (μmol)	Reducción Pt (%)
14%Pt/TiO ₂ -NP	3.04	2.39	0.98	0.78	0.76	7.95	21
6%Pt/TiO ₂ -NT	0.13	0.27	0.32	0.97	3.06	4.76	6
20%Pt/TiO ₂ -NT	1.73	0.31	0.87	0.88	1.43	5.21	5

Estequiométricamente para reducir completamente 0.0 15 gramos muestra del sistema 6%Pt/TiO₂-NT se requieren alrededor de 166 μmol de H₂, de los cuales solo 9 μmol se requieren para reducir las especies de PtO_x de acuerdo con los siguientes procesos de reducción:



Sin embargo, la reducción de las especies de PtO_x solo requirió de $0.73 \mu\text{mol}$ de H_2 . Este resultado indica que este catalizador se reduce en aproximadamente 6%, debido al método de preparación del catalizador.

En la reducción de TiO_2 -NT se emplean aproximadamente $4 \mu\text{mol}$ de los $157 \mu\text{mol}$ de H_2 requeridos estequiométricamente lo cual sugiere que solo una fracción de TiO_2 es reducible, posiblemente debido a la pérdida en el volumen, de defectos de Ti-OH que facilitan la inserción de H_2 en la red de TiO_2 ²⁰⁶ ocasionada por la curvatura de los nanotubos, factores que disminuyen el número de especies de TiO_2 susceptibles de ser reducidas por el H_2 . El sistema 1%Pt/ TiO_2 – NT muestra un aumento en el consumo de H_2 debido a un mayor contenido de Pt. Sin embargo, la proporción de TiO_2 reducible no se incrementa con el contenido de Pt.

4.1.7 Caracterización química superficial mediante XPS

La composición superficial elemental de los sistemas Pt/ TiO_2 -NT se determinó por XPS. Las muestras se analizaron sin tratamiento de reducción previo. Es decir, de su condición directa después de la síntesis por impregnación-descomposición en fase vapor. En la Figura 4.18 se presentan los espectros XPS de los sistemas Pt/ TiO_2 -NT correspondientes a la señal de Pt 4f, y de lado derecho la señal correspondiente a la señal del Ti 2p. Dos dobletes fueron necesarios para ajustar la señal de cada uno de ellos. Los valores de la energía de enlace fueron asignados a diferentes estados de oxidación de los átomos de

Pt (Pt^0 , Pt^{4+} y Pt^{2+}) de acuerdo a la literatura^{27,28}. En la Tabla 4.6 se muestran los principales parámetros obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS de los catalizadores Pt/TiO₂-NT con diferente carga metálica inicial. Para el sistema 1%Pt/TiO₂-NT se observan picos en 71.1 eV y 74.5 eV atribuidos a las señales del Pt 4f 7/2 y Pt 4f 5/2 del Pt^{2+} . Debido a que la carga metálica en esta muestra es muy baja (1% peso inicial) no pudo ser cuantificada la cantidad de Pt^{2+} . En la muestra con 3% peso Pt (Figura 4.18 b), dos señales distintas correspondientes a dos diferentes estados de oxidación pueden ser observados. El pico en 71.5 eV corresponde a la señal 4f 7/2 del Pt^{2+} , con su correspondiente pico 4f 5/2 en 74.8 eV. Además, en esta misma muestra se observan picos en 74.1 y 77.4 eV, atribuidos a las señales del Pt 4f 7/2 y Pt 4f 5/2 del Pt^{4+} ^{29, 30}. La cantidad de Pt en % atómico de cada uno de los estados de oxidación encontrados se muestra en la Tabla 4.6. Cabe mencionar que en los sistemas 1%Pt/TiO₂-NT y 3%Pt/TiO₂-NT, no se obtuvo Pt metálico (Pt^0) directamente del proceso de síntesis como en el caso de los catalizadores con alta concentración de Pt (6, 10, 14 y 20%) como se verá a continuación. En la Figura 4.18 (c), (d), (e) y (f) se presentan los espectros XPS de los sistemas Pt; 6, 10, 14 y 20% peso, respectivamente. Los espectros de cada una de estos sistemas presentan picos muy cercanos en un intervalo de 70.3 – 70.9 eV asignados a la señal 4f 7/2 del Pt^0 , con su respectivo pico 4f 5/2 en un intervalo de 73.6 – 74.2 eV. Al igual que en las sistemas con baja carga metálica (1 y 3% Pt) se observan señales correspondientes al Pt^{2+} en un intervalo de 71.8 – 72.3 eV atribuido a la señal 4f 7/2 con su correspondiente pico 4f 5/2 en un intervalo de 75 – 76 eV. Existe un ligero cambio en la energía de enlace de los picos de las señales correspondientes al Pt, como se observa en la Figura 4.18. Este cambio de energía de enlace ha sido atribuido en algunos estudios reportados previamente, a dos factores principales: el efecto del tamaño de partícula y el

efecto ligando^{31, 32}. Varios autores han investigado la relación entre el tamaño de partícula y el cambio en la energía de enlace hacia valores de energía mayores con la disminución del tamaño de partícula^{33,34}. En el presente caso, los valores de energía de enlace del Pt⁰ 4f 7/2, cambian de 70.3, 70.9, 70.5 y 70.7 eV para los sistemas con carga metálica de 6, 10, 14 y 20%, respectivamente. A pesar de que este cambio en la energía no es tan grande podría ser atribuido a la variación en el tamaño de partícula observado en las imágenes de HAADF-STEM de los sistemas con carga metálica 6, 10, 14 y 20% peso, en donde el tamaño de partícula promedio fue de 1.9, 1.6, 2.1 y 2.2 nm, respectivamente. Estos resultados son consistentes con el estudio realizado por Y. T. Kim y col.³¹, en donde reporta cambios en la energía de enlace de 71.4, 71.6 y 72.3 eV para muestras de Pt/MWNT (nanotubos de carbono multiparedes) con tamaños de partícula promedio de 4.7, 4.2 y 1.5 nm, respectivamente. Adicionalmente, F. Alonso y col,³³ argumentan que cuando no existen cambios en la posición de las bandas, en el FWHM, o bien en la forma de los picos de las señales correspondientes al Pt, existe una distribución uniforme del tamaño de partícula. Por otra parte, la relación atómica superficial del Pt con diferentes estados de oxidación presentes en los sistemas con una concentración metálica del 6, 10, 14 y 20% Pt, se produjo una gran cantidad de Pt metálico (Pt⁰) en comparación con el otro estado de oxidación obtenido (Pt²⁺). La relación atómica Pt⁰/Pt⁰ + Pt²⁺ de las muestras con carga metálica de 6, 10, 14 y 20% peso Pt fue de 0.65, 0.76, 0.79 y 0.87, respectivamente. Esto quiere decir, que en este estudio, del total de los átomos de Pt producidos alrededor del 65%, 76%, 79% y 87%, para cada caso se encuentra en forma de Pt⁰.

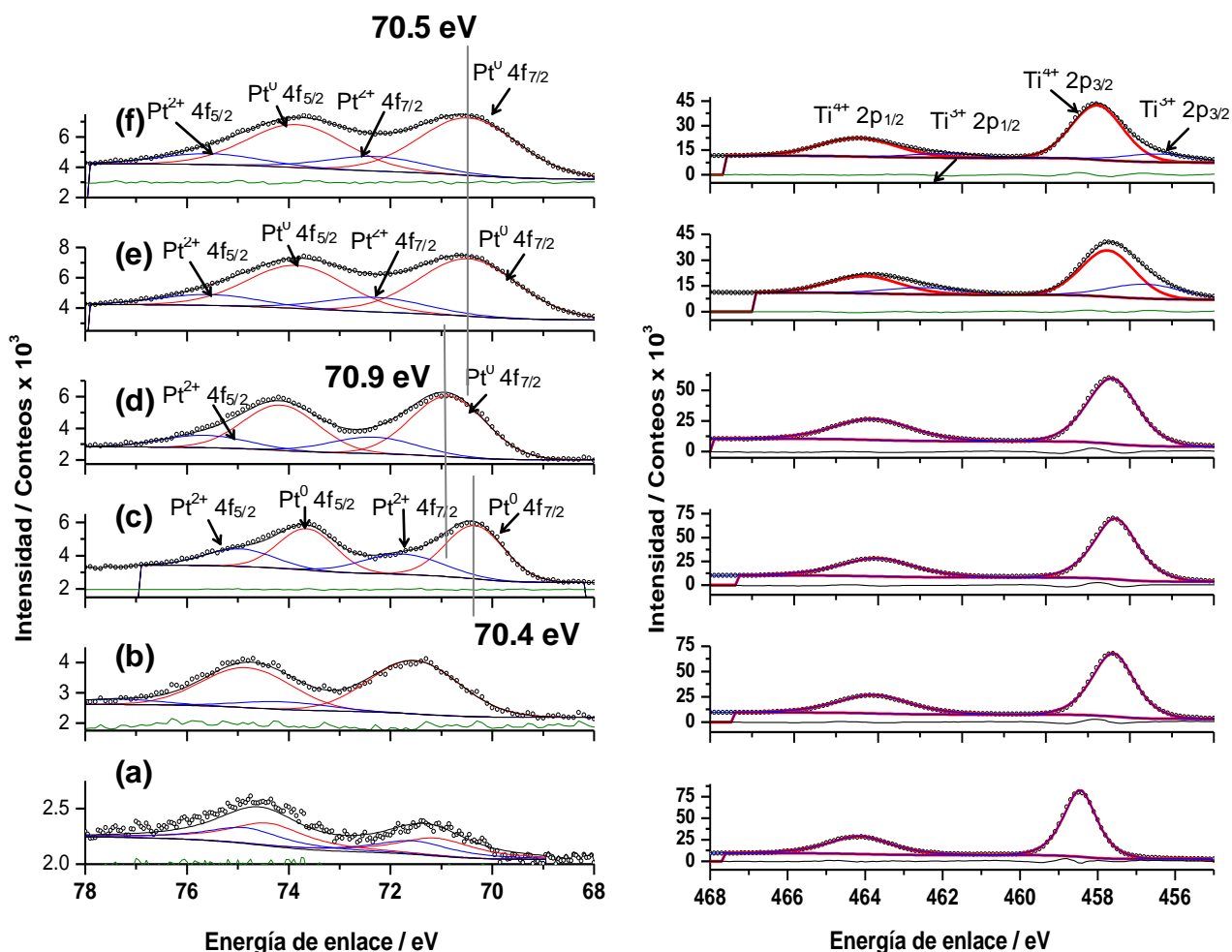


Figura 4.18. Espectros XPS de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente concentración metálica nominal; (a) 1.0% peso; (b) 3.0% peso; (c) 6.0% peso; (d) 10% peso; (e) 14% peso y (f) 20% peso.

En comparación con un método de impregnación húmeda recientemente reportado³⁴ para la síntesis de catalizadores Pt/TiO₂-NT, solamente el 10% de Pt se encontró en forma de Pt⁰ y el 90% restante se encontraba en estados de oxidación de Pt²⁺ y Pt⁴⁺. En otro estudio reportado por S. H. Chien y col.³⁵ en catalizadores Pt/TiO₂ preparados mediante un método de depósito fotoquímico, obtuvieron el 16% de Pt⁰, el 64% de Pt²⁺ y el 20% de Pt⁴⁺. Con respecto a la señal del Ti 2p para todas las muestras analizadas con diferente concentración metálica se observa la presencia de las señales atribuidas al Ti⁴⁺ 2p_{3/2} en un intervalo de 458.5 eV con su respectivo pico 2p_{1/2} en 464.1 eV.

Tabla 4.7. Parámetros XPS de los catalizadores Pt/TiO₂-NT con diferente concentración metálica.

Sistema	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	Asignación	% at	Pt ⁰ /Pt ⁰ +Pt ²⁺	Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺ +Ti ³⁺	Pt/Pt+Ti
Pt/TiO ₂ -NT – 1%	71.1	1.84	Pt ²⁺	*	-	-	-
	458.46	1.04	Ti ⁴⁺	18.07			
Pt/TiO ₂ -NT – 3%	71.53	2.08	Pt ²⁺	0.54	-	-	-
	74.83	2.08	Pt ⁴⁺	0.08			
	458.4	1.23	Ti ⁴⁺	20.03			
Pt/TiO ₂ -NT – 6%	70.34	1.36	Pt ⁰	0.59	0.65	-	0.04
	71.77	1.86	Pt ²⁺	0.31			
	458.34	1.27	Ti ⁴⁺	19.46			
Pt/TiO ₂ -NT – 10%	70.86	1.72	Pt ⁰	0.98	0.76	-	0.06
	72.34	2.0	Pt ²⁺	0.31			
	458.42	1.46	Ti ⁴⁺	19.88			
Pt/TiO ₂ -NT – 14%	70.47	2.37	Pt ⁰	1.76	0.79		0.11
	72.31	2.4	Pt ²⁺	0.45			
	458.53	1.54	Ti ⁴⁺	13.92		0.3	
	457.62	2.12	Ti ³⁺	5.95			
Pt/TiO ₂ -NT – 20%	70.74	1.95	Pt ⁰	2.82	0.87		0.14
	72.62	1.95	Pt ²⁺	0.41			
	458.8	1.5	Ti ⁴⁺	16.27		0.17	
	457.33	2.04	Ti ³⁺	3.29			

* En el espectro XPS de la muestra con contenido metálico del 1% peso Pt se observan los picos atribuidos a la señal de Pt²⁺, sin embargo el % atómico de Pt²⁺ en esta muestra no pudo ser cuantificado debido a la baja carga metálica.

Este pico cambia a valores de menor energía cuando la valencia del Ti⁴⁺ es reducido a Ti³⁺, debido a la incorporación de Pt, para los sistemas con alta concentración de Pt (14 y 20% peso). En estos casos los picos 2p_{3/2} para las muestras de 14 y 20%, ubicados en 458.53 y 458 eV, respectivamente, corresponden a átomos de Ti⁴⁺. Mientras que los picos en 457.62 y 457.33 eV, corresponden a átomos de Ti³⁺, para las mismas muestras de 14 y 20% Pt, respectivamente. La relación atómica superficial de Ti³⁺/Ti³⁺+Ti⁴⁺ fue de 0.3 y 0.17 para ambas muestras, respectivamente, lo cual sugiere que la alta carga de metal depositado sobre el soporte nanotubular de TiO₂, induce a una reducción de una

cantidad considerable de átomos de Ti, sobretodo para el caso de la muestra con una carga metálica de 14% peso Pt.

Los resultados anteriores indican que la técnica impregnación-descomposición en fase vapor permite obtener una gran cantidad de Pt en estado reducido (Pt^0); con valores de 65, 76, 79 y 87% correspondientes a altas concentraciones de metal, 6, 10, 14 y 20% peso, respectivamente.

Es probable que en bajas concentraciones de metal (1 y 3% peso Pt), el Pt que se incorpora en la superficie se oxide por la presencia de oxígeno proveniente de la descomposición del precursor metal-orgánico y por su alta dispersión. Mientras que en altas concentraciones de metal (6, 10, 14 y 20% peso), la cantidad de oxígeno proveniente de la descomposición del precursor no es suficiente para oxidar a todo el Pt, además de que su dispersión, es decir, su disponibilidad para reaccionar es más baja.

Por otra parte, la alta cantidad de Pt induce la reducción parcial del soporte de Ti^{4+} a Ti^{3+} debido a que hay una transferencia de carga electrónica de las partículas de Pt al soporte lo que promueve la reducción del Ti provocando lo que en la literatura se conoce como SMSI (strong-metal support-interaction)¹⁷⁰.

4.1.8 Espectroscopia infrarrojo (IR) de adsorción de CO.

Los espectros FTIR de la adsorción de CO a temperatura ambiente de las muestras con diferente carga metálica inicial de Pt, previamente reducidas a 400 °C se presentan en la Figura 4.19. La adsorción de CO por átomos de Pt se presenta en la amplificación de la región en $2150 - 1850\text{ cm}^{-1}$, mostrada al lado derecho de la Figura 4.19.

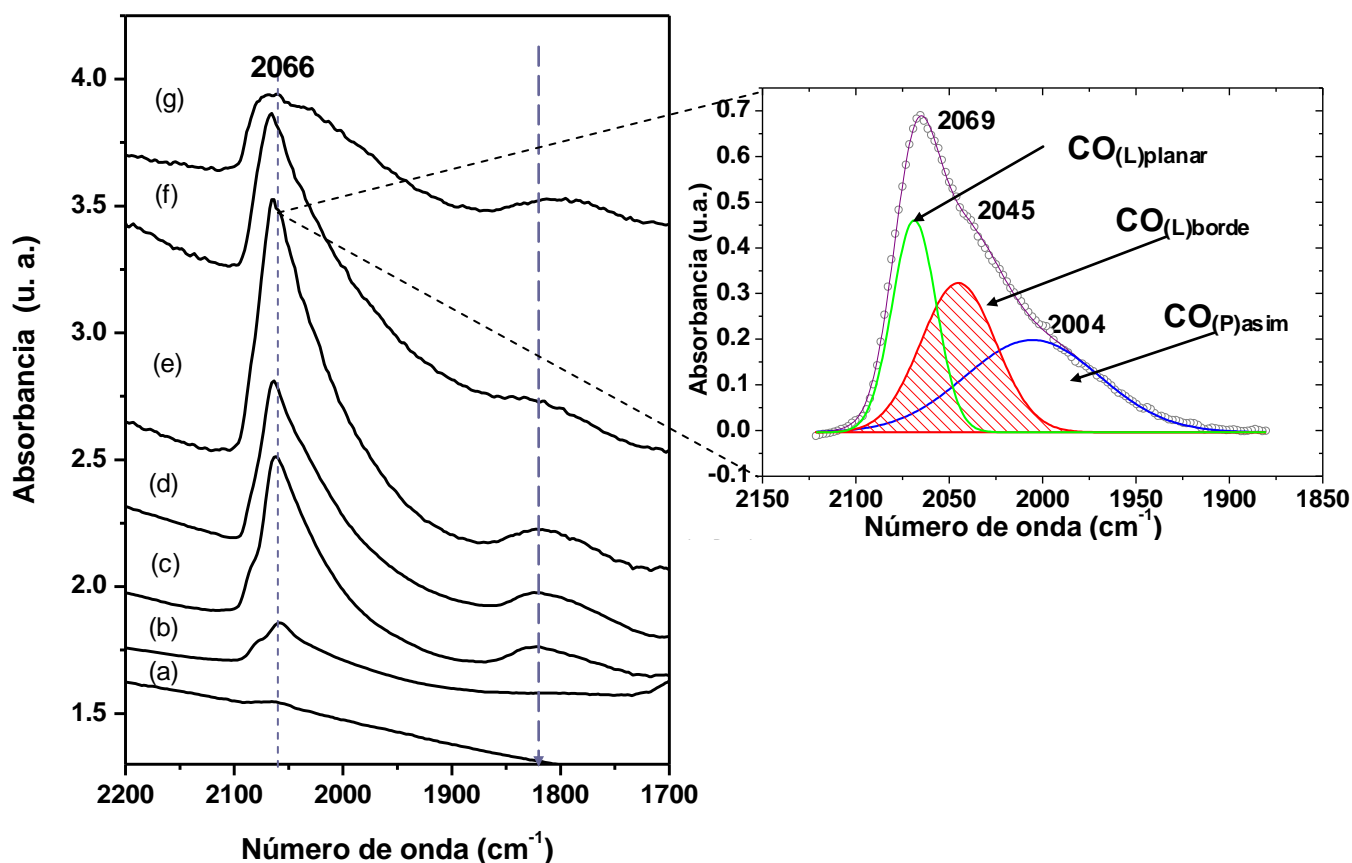


Figura 4.19. Espectros FTIR de la adsorción de CO de las muestras con diferente concentración de Pt nominal; (a) 0.5% peso, (b) 1.0% peso, (c) 3.0% peso, (d) 6.0% peso, (e) 10% peso, (f) 14% y (g) 20% peso.

La deconvolución de los espectros FTIR normalizados del CO adsorbido muestran que cada espectro está compuesto de cuatro bandas de vibración de CO (Figura 4.19 a-g) en sitios con diferentes energías de adsorción atribuidas a diferentes sitios de Pt de acuerdo a la literatura^{36, 37}. Tres de estas bandas de adsorción se aprecian en la amplificación de la de la Figura 4.19. Para las muestras con una concentración de Pt de 0.5 y 1% peso no se observa la banda de vibración en $\sim 1819 \text{ cm}^{-1}$, no obstante es posible que esta banda tenga una baja intensidad y se pierde en el fondo del espectro. En la Tabla 4.7 se muestran los principales parámetros obtenidos de la deconvolución de las bandas de vibración, así

como la asignación de los sitios de Pt y la cantidad de CO adsorbido en cada tipo de sitio. Las dos primeras bandas observadas en un intervalo de 2066 – 2074 cm^{-1} y 2052 – 2046 cm^{-1} fueron asignadas al CO linealmente coordinado³⁸. Como la molécula de CO ocupa simultáneamente sitios planos y de borde, estas dos bandas de vibración pueden ser atribuidas al CO adsorbido linealmente en átomos localizados en los sitios planos de las nanopartículas de Pt (denotados como $\text{CO}_{(\text{L})\text{plano}}$), y el CO adsorbido linealmente en átomos de Pt localizados en los bordes de las nanopartículas (denotados como $\text{CO}_{(\text{L})\text{borde}}$)³⁹. Otra banda de vibración del CO ocurre en $\sim 1823 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración simétrica del CO adsorbido en sitios puente en las nanopartículas de Pt referidos como $\text{CO}_{(\text{P})\text{sim}}$, con su correspondiente banda de vibración asimétrica en 2032 – 2000 cm^{-1} (denotados como $\text{CO}_{(\text{P})\text{asim}}$). De los resultados mostrados en la Figura 4.19 y la Tabla 4.7 se puede observar que en los sistemas con una carga metálica del 3, 6, 10, 14 y 20% peso Pt se tiene mayor cantidad de Pt en los sitios de borde de la vibración lineal del CO ($\text{CO}_{(\text{L})\text{borde}}$). No obstante, se observa que para las muestras con carga metálica de 6, 10, 14 y 20% peso Pt, la cantidad de CO adsorbido por átomo de Pt en los sitios planares es muy cercana a la cantidad de CO adsorbido en los sitios de borde. Además, una gran cantidad de CO en sitios puente ($\text{CO}_{(\text{P})\text{asim}}$) fue adsorbida por el Pt, lo cual sugiere que la adsorción de CO puenteada ocurre preferencialmente sobre los sitios planos de las nanopartículas de Pt. La cantidad de CO (en μmol de CO) que interactúa con los diferentes sitios de Pt, se determinó mediante la integración del área de cada banda de vibración del espectro FTIR, y tomando en cuenta el coeficiente de extinción molar (ϵ) para la adsorción $\text{CO}_{(\text{L})}$ y $\text{CO}_{(\text{P})}$, reportado en la literatura⁴⁰.

Tabla 4.8. Cantidad de CO adsorbido y asignación de las bandas de vibración en los espectros FTIR.

Catalizador	ν CO (cm ⁻¹)	Asignación	(μ mol CO/g)	Pt _{superficie} (at/g)×10 ³	Pt _{borde} /Pt _{plano}
Pt/TiO ₂ -NT (0.5%)	2066	CO _{(L)plano}	58.4	0.058	0.36
	2052	CO _{(L)borde}	21	0.021	
	2032	CO _{(B)asim}	-	-	
		CO _{(B)sim}	80	0.16	
		Total	159.2	0.239	
Pt/TiO ₂ -NT (1.0%)	2059	CO _{(L)plano}	468	0.47	0.3
	2026	CO _{(L)borde}	135	0.14	
	2000	CO _{(B)asim}	-	-	
		CO _{(B)sim}	1220	2.44	
		Total	1823.4	3.05	
Pt/TiO ₂ -NT (3.0%)	2063	CO _{(L)plano}	932	0.93	3.2
	2049	CO _{(L)borde}	2980	3.0	
	2008	CO _{(B)asim}	-	-	
	1821	CO _{(B)sim}	8204	16.41	
		Total	12115.2	20.3	
Pt/TiO ₂ -NT (6.0%)	2066	CO _{(L)plano}	1503	1.5	1.31
	2042	CO _{(L)borde}	1961	1.96	
	2005	CO _{(B)asim}	-	-	
	1817	CO _{(B)sim}	7350	14.7	
		Total	10814	18.16	
Pt/TiO ₂ -NT (10%)	2066	CO _{(L)plano}	2853	2.9	1.03
	2041	CO _{(L)borde}	3000	3.0	
	2002	CO _{(B)asim}	-	-	
	1816	CO _{(B)sim}	11761	24	
		Total	17613	30.0	
Pt/TiO ₂ -NT (14%)	2069	CO _{(L)plano}	1622	1.6	1.19
	2045	CO _{(L)borde}	1932	1.9	
	2005	CO _{(B)asim}	-	-	
	1821	CO _{(B)sim}	9405	18.8	
		Total	12964	22.3	
Pt/TiO ₂ -NT (20%)	2074	CO _{(L)plano}	517	0.52	1.77
	2046	CO _{(L)borde}	918	0.92	
	2000	CO _{(B)asim}	-	-	
	1802	CO _{(B)sim}	6987	14	
		Total	8421	15.44	

Consecuentemente, la cantidad de átomos de Pt expuestos sobre los sitios planos y de borde se determinó considerando que:

$$Pt_{\text{superficie}} = CO_{(L)} + 2CO_{(P)}$$

La cantidad de CO adsorbido en μ mol se incrementa conforme aumenta la concentración

nominal de Pt hasta 10% peso, posteriormente comienza a disminuir para 14 y 20% peso Pt. Lo mismo sucede por lo tanto, con la cantidad total de átomos de Pt en superficie. En la Figura 4.20 se presenta el efecto de la carga metálica sobre el número de átomos de Pt expuesto. Se observa un máximo de átomos de Pt en superficie, el cual se encuentra a una carga metálica del 10% peso y comienza a disminuir debido a que a esta alta concentración de metal, los átomos de Pt se encuentran más juntos y forman partículas más grandes por lo que se disminuye la superficie expuesta. En la última columna de la Tabla 6 se puede notar que la relación $Pt_{\text{borde}}/Pt_{\text{plano}}$ indica que existe mayor cantidad de Pt en sitios de borde. Esta característica es importante ya que se ha reportado que el Pt en sitios de borde puede facilitar el rompimiento de enlaces en diversas reacciones catalíticas de interés^{41k}.

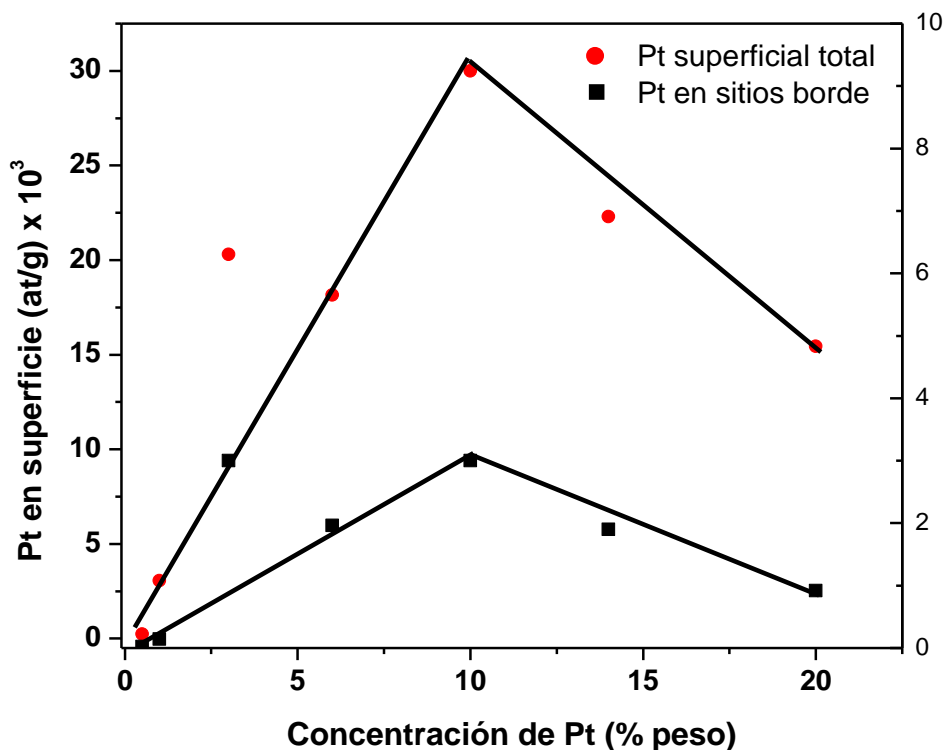


Figura 4.20. Efecto de la carga metálica sobre el número de átomos de Pt en superficie.

4.2 Evaluación catalítica en la hidrogenación de naftaleno.

El desempeño catalítico de los sistemas Pt/TiO₂-NT se evaluó en la hidrogenación de naftaleno. Como se mencionó en la sección 2.5, la hidrogenación de naftaleno procede a través de una trayectoria secuencial, formando tetralina (1, 2, 3, 4 tetrahidronaftaleno), mediante la hidrogenación de un anillo aromático. En la siguiente etapa se logra la hidrogenación del segundo anillo aromático formando cis y/o trans decalina (decahidronaftaleno), (Figura 3.3). La hidrogenación de naftaleno puede ser considerada como una reacción consecutiva irreversible de pseudo primer orden a una temperatura de reacción menor a 275 °C y una presión mayor a 3.1 MPa. Como la presión y las temperaturas exploradas en el presente trabajo fueron de 7.1 MPa y debajo de 250 °C, respectivamente, se considera que la hidrogenación de naftaleno es una reacción consecutiva de pseudo primer orden. En la Figura 4.21 se presenta la distribución de los productos de la hidrogenación de naftaleno a tetralina y decalina cis y trans, evaluados a una temperatura de 250 °C y una presión de 7.1 MPa. De manera general, se observa que el incremento en la concentración de Pt aumenta la actividad catalítica, ya que la transformación completa de naftaleno a tetralina se lleva a cabo en menos de 10 min para los catalizadores con más alta carga de Pt (10, 14, y 20% peso). Además, la concentración de cis y trans decalina es mayor que la concentración de tetralina sobretodo en los catalizadores con alta carga metálica, como se aprecia en la figura 19, lo que indica que se ha saturado completamente los dos anillos aromáticos del naftaleno y la reacción de hidrogenación se ha completado. En la Tabla 4.8 se muestran las velocidades de reacción específica e intrínseca, determinadas para la transformación de naftaleno a tetralina (r_1), y tetralina a decalinas (r_2) de acuerdo al esquema de reacción presentado en la Figura 3.3.

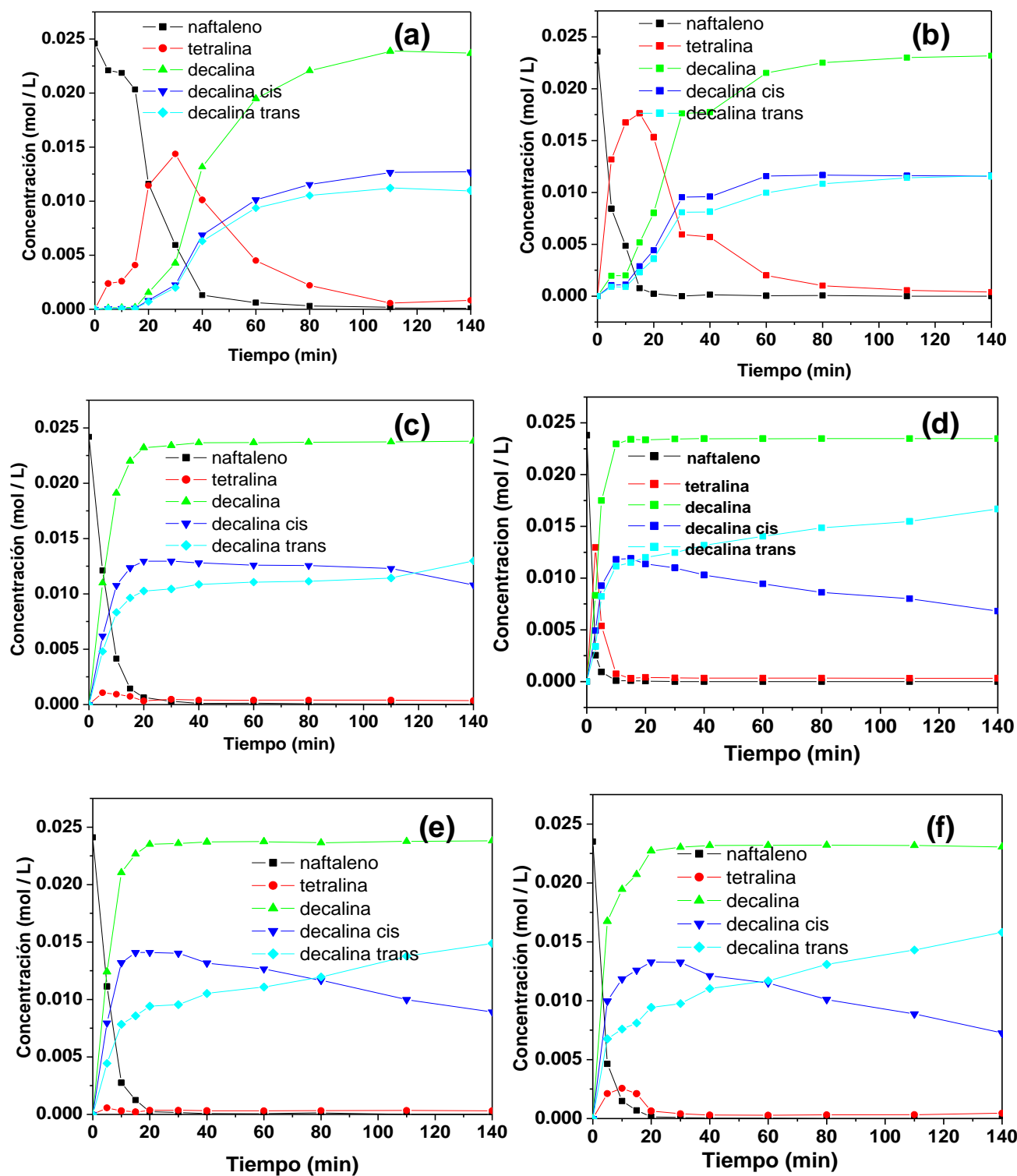


Figura 4.21. Distribución de productos en la hidrogenación de naftaleno utilizando catalizadores con diferentes concentración de Pt; (a) 1% peso, (b) 3% peso, (c) 6% peso, (d) 10% peso, (e) 14% peso y (f) 20% peso.

La conversión de naftaleno a tetralina procede más rápido que la de tetralina a cis y trans decalina de acuerdo a los valores de velocidad de reacción r_1 y r_2 en L/min·g, para los catalizadores con baja carga metálica. Por el contrario en los sistemas con alta carga metálica la hidrogenación del segundo anillo aromático, r_2 , procede con mayor rapidez que la hidrogenación del primer anillo aromático, r_1 . No obstante, se ha reportado que la hidrogenación del segundo anillo aromático procede más lentamente⁴¹. Esto indica que la alta densidad de partículas metálicas en la superficie del catalizador, provee una alta densidad de H disociado y la reacción procede rápidamente hacia la saturación completa del anillo aromático. Por lo tanto, la habilidad de los catalizadores con alta carga metálica para hidrogenar el segundo anillo aromático (hidrogenación de tetralina), puede deberse a la alta densidad de partículas de Pt observadas mediante HAADF-STEM en la Figura 4.7. Esto quiere decir que después de la hidrogenación del primer anillo de naftaleno, la presencia de un número mayor de partículas vecinas de Pt incrementan la probabilidad de adsorción de la tetralina en otros sitios adyacentes para continuar la hidrogenación del segundo anillo aromático para producir decalina cis y trans.

Considerando la velocidad global de reacción (velocidad de formación de los productos de la hidrogenación de naftaleno) expresada como r_T :

$$r_T = r_1 + r_2$$

Se puede observar un incremento en la actividad y una posterior disminución de la misma a medida que se incrementa la carga de Pt. El incremento en la actividad se puede atribuir principalmente a tres factores: la concentración del componente activo (Pt), su dispersión sobre el soporte y el tamaño de partícula. El tamaño de partícula más pequeño fue de 1.6, 1.4 y 1.6 nm para los catalizadores con una carga metálica de 1, 3 y 10% peso Pt. En cuanto a la dispersión y la superficie metálica expuesta por gramo de catalizador,

determinada mediante TPD-H₂, se observó que al aumentar la carga metálica, la dispersión y la superficie expuesta por gramo de catalizador disminuyen.

Tabla 4.9. Velocidades de reacción en la hidrogenación de naftaleno a 250 °C de los sistemas Pt/TiO₂-NT con diferente carga metálica inicial.

Pt % peso	r_1	r_2	r_T	r_1	r_2	r_T	Relación cis/trans (a 80 min)
	L/min·g			L/min·atm Pt			
1.0	0.097	0.0505	0.1472	3.131×10^{-21}	1.636×10^{-21}	$4.766e \times 10^{-21}$	1.09
3.0	0.4259	0.0517	0.4776	4.598×10^{-21}	5.584×10^{-22}	5.156×10^{-21}	1.07
6.0	0.3573	1.284	1.641	1.93×10^{-21}	6.932×10^{-21}	8.862×10^{-21}	1.13
10	1.013	0.634	1.647	3.28×10^{-21}	2.74×10^{-21}	$5,33 \times 10^{-21}$	0.78
14	0.4241	1.852	2.276	9.812×10^{-22}	4.284×10^{-21}	5.266×10^{-21}	0.97
20	0.4843	0.788	1.272	7.843×10^{-22}	1.277×10^{-21}	2.061×10^{-21}	0.77

No obstante, los resultados de FTIR-CO muestran que se tiene un máximo número de átomos en superficie a una carga metálica del 10% peso Pt. En la Figura 4.22 se presenta el efecto de la carga metálica sobre la velocidad de reacción intrínseca. De acuerdo a esta Figura, se tiene un comportamiento tipo volcán con respecto a la concentración de Pt, en donde se tiene un máximo en la actividad catalítica a una carga metálica de 6% peso Pt a una temperatura de 250 °C y disminuye para cargas metálicas mayores. Este incremento en la actividad que se observa al ir incrementando la carga metálica de 1 a 6% peso Pt, se debe a que en estas concentraciones se tiene mayor dispersión (0.97, 0.71 y 0.61 para un contenido metálico del 1, 3 y 6% peso Pt, respectivamente) y la densidad de sitios activos

permite ir incrementando la actividad hasta llegar al máximo observado en la gráfica de la Figura 4.22 a 250 °C. Sin embargo, a la temperatura de 250 °C no permite distinguir el desempeño de estos catalizadores debido a que se alcanzan altas conversiones en un tiempo muy corto, por lo tanto, se evaluaron a 120 °C. En la Figura 4.22 se presenta también la velocidad global de reacción r_T específica a 120 °C en función de la concentración de Pt. Como se observa, a 120 °C la actividad catalítica presenta un máximo a una concentración de Pt del 10% peso y disminuye a concentraciones mayores. Este resultado concuerda perfectamente con los resultados obtenidos mediante FTIR-CO (Figura 4.19 y Tabla 4.7), en donde se tiene un valor máximo de número de átomos de Pt en superficie con carga metálica del 10% peso Pt. Además, a esta concentración se tiene también un máximo en el número de átomos de Pt en sitios de borde, los cuales se ha reportado facilitan el rompimiento de enlaces en diversos procesos catalíticos^{42, 43}.

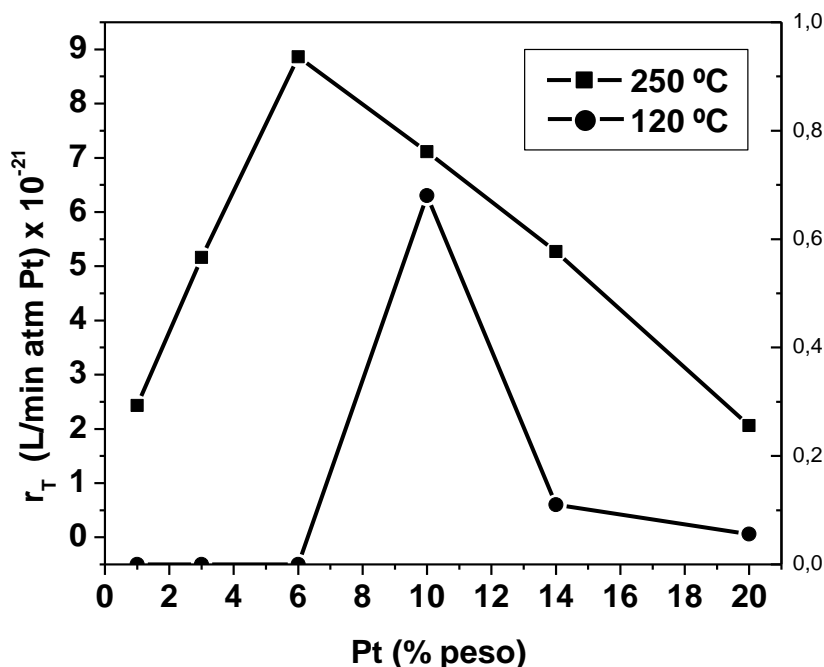


Figura 4.22. Actividad catalítica en función de la carga metálica para catalizadores Pt/TiO₂-NT.

Estos resultados pueden ser explicados como sigue: durante la hidrogenación de

naftaleno, la disociación de H_2 puede ocurrir precisamente en los sitios de borde, mientras que la adsorción de la molécula de naftaleno puede ocurrir en sitios planos de Pt. Una gran cantidad de sitios de borde proporciona una gran cantidad de hidrógeno homolítico disociado, favoreciendo la hidrogenación de naftaleno a tetralina y en gran parte la hidrogenación de tetralina a cis y decalina trans, ya que una gran cantidad de hidrógeno homolítico está disponible para la hidrogenación del segundo anillo aromático. Adicionalmente, estos dos sitios de Pt inducen una diferente selectividad hacia cis decalina en todos los catalizadores. En la última columna de la Tabla 4.8, se puede observar la relación decalina cis/trans determinada a un tiempo de reacción de 80 min. En todas las concentraciones de Pt exploradas, la cantidad de decalina cis es muy similar a la decalina trans a concentraciones menores a 6% peso. Entre los dos isómeros decalina cis y trans, la decalina cis tiene mayor movilidad, sin embargo, es menos estable debido a que tiene un sustituyente axial en cada anillo, por lo tanto la apertura de anillos de esta molécula es más directa, mientras la decalina trans es más estable termodinámicamente ya que no tiene sustituyentes axiales. La producción de decalina cis es preferible ya que se ha demostrado que es susceptible a la apertura de anillos nafténicos de una forma selectiva, en vez de un craqueo múltiple, como la decalina trans. Todos los catalizadores Pt/TiO₂-NT con diferente carga metálica presentaron una alta actividad catalítica a 250 °C y son altamente selectivos a la producción de decalina cis. En todos los catalizadores estudiados la relación decalina cis/trans es mayor, sin embargo, a tiempos mayores de reacción (80 min), la relación decalina cis/trans disminuye (solo para los catalizadores con alta carga de Pt), debido a que ocurre la reacción de isomerización de cis a trans en los mismos sitios de metal como en la deshidrogenación^{44, 45}. Por lo tanto, se requiere un control de la cinética de la reacción para incrementar la selectividad hacia decalina cis para una subsecuente

reacción de apertura de anillos que permita incrementar el número de cetano.

CONCLUSIONES

1. La metodología impregnación-descomposición en fase vapor es una ruta viable, altamente eficiente para el depósito de nanopartículas de metales nobles, homogéneamente dispersas sobre soportes nanoestructurados. Además, esta técnica permite obtener Pt en estado reducido sobretodo a altas concentraciones de metal, de acuerdo a los resultados de XPS.
2. El tamaño de partícula para los catalizadores Pt/TiO₂-NT con diferente carga metálica se encuentran en un intervalo de 1.4-2.2 nm y una estrecha distribución de tamaños. Las nanopartículas de Pt corresponden a la fase cúbica del Pt con una geometría octaédrica truncada en los bordes, con planos superficiales correspondientes a {1 1 1} y superficies truncadas en los bordes en {0 0 2}.
3. Los catalizadores con menor carga metálica presentaron mayor dispersión y mayor superficie metálica expuesta, de acuerdo a los análisis realizados mediante TPD-H₂.
4. El análisis realizado mediante FTIR-CO reportó que mediante esta nueva metodología de síntesis se tiene mayor cantidad de Pt superficial en sitios de borde en una concentración de Pt de 10% peso.
5. Todos los catalizadores Pt/TiO₂-NT evaluados, presentaron una alta actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno, encontrándose la máxima con un contenido de Pt del 10% peso.

Apéndice A.

Técnicas de Caracterización

Una apropiada caracterización juega un papel crucial en la determinación de las propiedades de un material. En términos generales son considerados cuatro aspectos:

1. Morfología
2. Estructura cristalina
3. Composición química
4. Estructura electrónica

Diversas técnicas pueden ser utilizadas para identificar las características arriba mencionadas, las cuales se citan a continuación.

I. Espectroscopia de absorción atómica (AAS).

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la absorción de luz por los átomos de un elemento a cuantificar en una muestra. Cuando se hace incidir en ella un haz de luz emitido por una lámpara con una rigurosa longitud de onda definida la cual corresponde a la longitud de onda de emisión característica del elemento particular escogido para el análisis. La extensión a la cual la luz es absorbida provee una estimación de la concentración del elemento en la muestra, la cual debe estar en solución. Por lo tanto, la muestra requiere de una preparación previa para que sea atomizada en una flama. La intensidad del rayo de luz emergente después de que la muestra la absorbe es medida para cuantificar dicha absorción. Una lámpara diferente se requiere para cada longitud de onda característica, de tal forma que el análisis de cada elemento necesita una medición por separado. El rango de concentración óptimo para un elemento determinado en la

solución es típicamente 1 – 10 ppm (1 g/mL de solución). La concentración límite para el análisis dependerá principalmente de la cantidad de muestra disponible. Un espectro de absorción atómica característico consta predominante de líneas de resonancia que son resultado de transiciones del estado fundamental a niveles superiores.

II. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una de las técnicas más útiles en la caracterización de materiales cristalinos, tales como metales, intermetálicos, cerámicos minerales, polímeros, plásticos u otros compuestos orgánicos e inorgánicos. La difracción de rayos X puede ser utilizada para identificar las fases presentes en la muestra y propiedades tales como: tamaño de grano, textura y perfección cristalina. Esta técnica tiene la ventaja de ser rápida y no destructiva. En general, la técnica es restringida para materiales cristalinos, no obstante, cierta información puede ser obtenida en sólidos amorfos y líquidos. Las muestras pueden ser de muchas formas, dependiendo de la disponibilidad del material y del tipo de análisis a ser realizado. El tamaño de la muestra rara vez excede un área de 1 cm².

Principio básico.

Se dice que cuando la radiación electromagnética incide sobre un átomo, los electrones oscilan con la misma frecuencia que el campo. Como los rayos X son una onda electromagnética que viaja en el espacio, es de suponerse que gran parte de los electrones que se encuentren en su trayectoria, oscilen con la misma frecuencia. Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado que emite una radiación electromagnética, cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas estas fuentes coherentes

interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una regularidad de la disposición de los centros difractantes. Por lo tanto, un cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones¹.

Ley de Bragg.

Con el fin de explicar los ángulos difractados por un cristal (experimento de Laue), W. L. Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos de los átomos actúa como un espejo casi transparente que solo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva, como en la figura X.

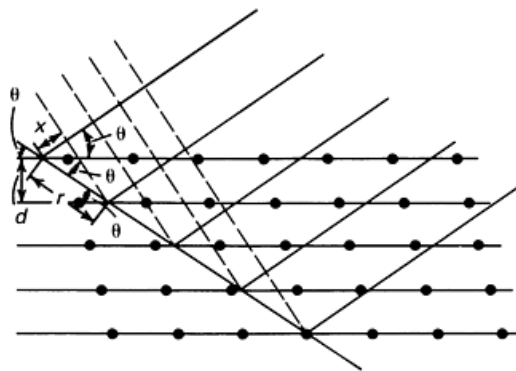


Figura X. Demostración de la ley de Bragg².

$$n\lambda = r - x$$

$$r = \frac{d}{\tan \theta} = d \frac{\cos \theta}{\sin \theta}$$

$$x = r \cos 2\theta = d \frac{\cos \theta \cos 2\theta}{\sin \theta}$$

$$\begin{aligned} n\lambda &= d \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) (1 - \cos 2\theta) \\ &= d \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) (1 - \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \\ &= d \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) (2 \sin^2 \theta) = 2d \sin \theta \end{aligned}$$

Considérese que:

1. La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).
2. Los planos paralelos son equidistantes.
3. La distancia interplanar es d . Estos planos no se deben confundir con los planos de las caras de las muestras ya que los rayos X atraviesan la superficie.

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes en $d \sin \theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado, una interferencia aditiva se produce solo cuando dicha interferencia de camino óptico es un múltiplo entero de λ . Así la condición de interferencia aditiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Esta ecuación muestra como se pueden evaluar las distancias interplanares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

Hay que resaltar que:

1. Aunque se suponga que cada plano actúa como un espejo, solo para algunos valores de θ se suman las reflexiones de todos los planos paralelos para dar un haz reflejado (difractado) intenso.

2. Que la ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad y requiere de longitudes de onda $\lambda > 2d$. (si $\lambda/2d$ fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igual de pequeños y por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable).
3. Que para obtener un diagrama de difracción con un cristal, se emplean los métodos siguientes:
 - a. O bien el haz incidente es policromático y siempre hay una longitud de onda que cumple con la relación de Bragg para un plano reticular dado (experimento de Laue).
 - b. O el haz es monocromático y el cristal debe de dar vuelta para que los distintos planos hagan el ángulo necesario de reflexión con el haz incidente. Este es el principio de los métodos de difracción más importantes utilizados hoy en día.

El experimento se realiza en un difractómetro, que es un sistema electromecánico de exploración. La intensidad del haz difractado se monitorea electrónicamente mediante un detector explorador de radiación, movido mecánicamente. Los difractogramas obtenidos pueden ser comparados con una gran cantidad de patrones de difracción conocidos (existen más de 40,000 patrones de difracción de polvos catalogados por Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS).

III. Microscopia electrónica de transmisión y barrido anular de alto ángulo (HAADF-STEM).

Esta técnica es ideal para examinar catalizadores soportados, especialmente aquellos que consisten de partículas metálicas cuyo número atómico es grande, dispersos sobre soportes de elementos de menor número atómico. La sensibilidad a los cambios

composicionales de las imágenes obtenidas en el TEM y HRTEM disminuye en el análisis de catalizadores soportados sobre alúmina cristalina. Sin embargo, en las imágenes de HAADF-STEM la diferencia en contraste debido a cambios en la composición química puede ser observada con claridad. Esta técnica es también conocida como contraste Z. Las imágenes obtenidas mediante esta técnica son resultado de la interacción de los electrones dispersados elásticamente colectados por el detector anular de alto ángulo⁴. Es decir, se lleva a cabo mediante la detección de electrones dispersados incoherentemente con un detector de campo oscuro anular (ADF), en ángulos altos y sobre un intervalo angular amplio. La naturaleza incoherente de las imágenes de contraste Z también implica que los cambios de espesor y desenfoque no deben causar un cambio en el contraste y por lo tanto, pueden interpretarse directamente. En la figura X se presentan un esquema de los diferentes tipos de detectores y la región donde estos electrones son colectados mediante el detector anular de alto ángulo³.

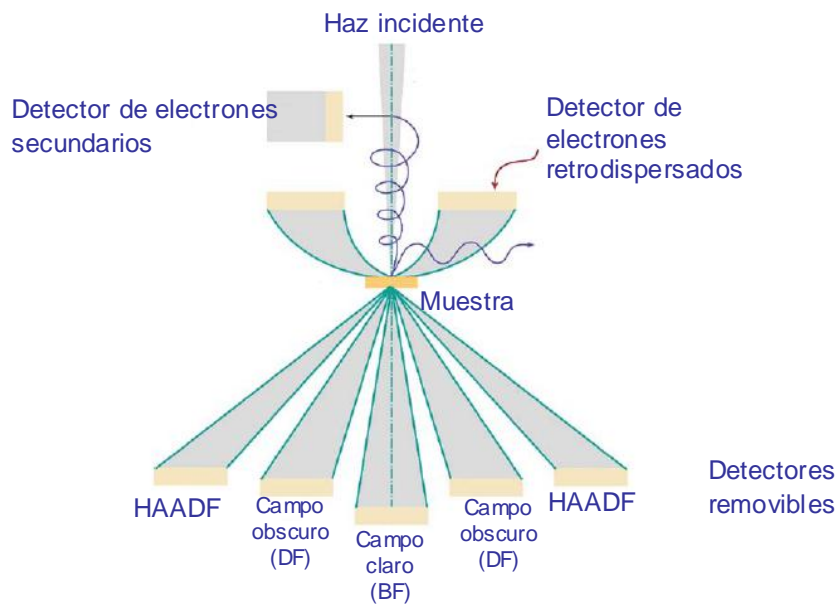


Figura X. Tipos de detectores de electrones en un STEM.

IV. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

La microscopia electrónica de alta resolución se aplica a los trabajos que se basan en el uso de los efectos de contraste de fase. Los límites de resolución de la microscopia electrónica de alta resolución son de al menos 0.4 nm^1 . La microscopia electrónica de transmisión (TEM) analiza los electrones primarios que atraviesan la muestra y permite la inspección topográfica hasta escalas de decenas de nanómetros. En el modo de alta resolución (HRTEM) es posible incluso, llegar a resoluciones de pocos Å, permitiendo la visualización de los planos atómicos que forman el material. Además de realizar imágenes de la morfología de las muestras, permite adquirir el patrón de difracción resultante de la interacción entre el haz electrónico y el material analizado en zonas de pocos cientos de nanómetros de diámetro. Este tipo de análisis es denominado difracción de electrones en área seleccionada (SAED). Este patrón de difracción permite obtener las distancias y los ángulos entre planos atómicos de las especies de la muestra y, por lo tanto, identificar la estructura cristalina del material. Mediante el uso de máscaras sobre el plano de difracción se pueden seleccionar uno o varios tipos de familias cristalinas, de esta forma en la imagen directa es posible observar la distribución espacial de estas fases en la muestra. Esta variante de la técnica se denomina campo oscuro². La estructura local puede ser obtenida de las imágenes de HRTEM solamente mediante simulación de imágenes incluyendo todos los parámetros que tienen influencia en las imágenes finales de HRTEM. Estos parámetros son: aberración de las lentes, valor del desenfoque y espesor de la muestra. Aunque el teorema de la reciprocidad de la teoría de dispersión para estados de microscopia electrónica en un HRTEM y un STEM de alta resolución de campo claro debe proporcionar la misma información, la diferencia básica entre un HRTEM y un STEM es que en un STEM, la imagen es formada sin reenfoque de los electrones dispersados. La

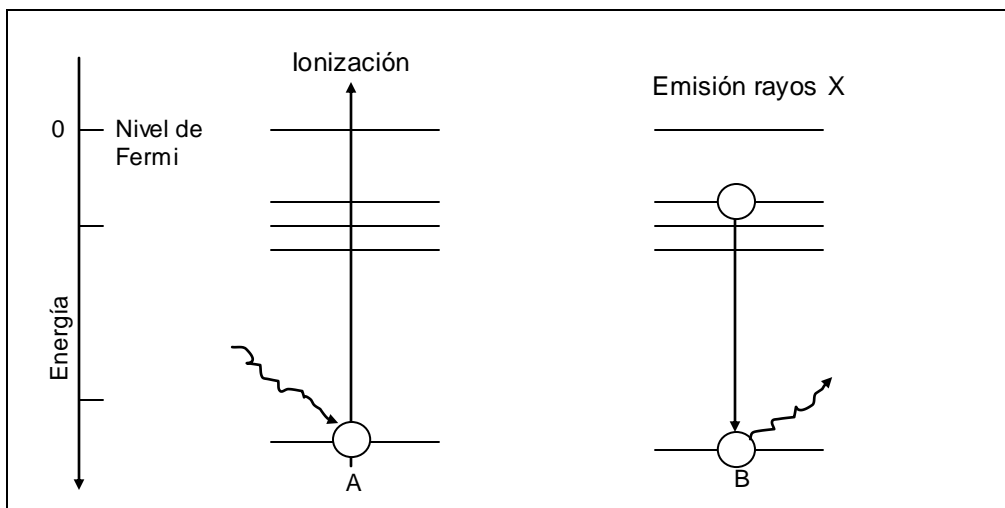
imagen de STEM es producida detectando la intensidad del flujo de electrones en un patrón de difracción de electrones de haz convergente que es integrado a la geometría del detector como una función de la posición de la sonda electrónica de barrido³.

V. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Durante los últimos años la espectroscopia fotoelectrónica en sus variantes XPS y Auger, se ha convertido en una de las técnicas más usadas para el análisis de la composición química de superficies sólidas. Los métodos permiten detectar fracciones de monocapa de contaminantes y son aplicados a todos los elementos de la tabla periódica a partir del He, ubicados en profundidades que van de 5 a 30 Å dentro del sólido. El corrimiento observado en las líneas de un espectro XPS proporciona información sobre el estado químico de los elementos presentes. En sus orígenes, las dos técnicas espectroscópicas se utilizaban principalmente para la investigación de los fenómenos microscópicos mismos, o la estructura electrónica de gases y sólidos. Actualmente, se realizan investigaciones con ellas en campos tan variados como la catálisis, la metalurgia y el desarrollo de dispositivos semiconductores.

El fenómeno básico que describe la espectroscopia XPS es el efecto fotoeléctrico descubierto a fines del siglo pasado y explicado satisfactoriamente por Einstein en 1905. Ya desde 1903 Robinson comenzó a medir espectros de fotoemisión de casi todos los elementos, al utilizar como excitación diversas fuentes de rayos X. Pero las técnicas fotográficas que utilizaba no permitían una buena resolución, y no fue sino hasta la década de 1960 cuando los avances en los contadores de electrones permitieron al grupo de K. Siegbahn desarrollar el método, al punto de poder analizar con detalle la forma y la energía de las líneas del espectro. Ellos observaron que la energía de las líneas dependía

del estado químico del elemento correspondiente, enfatizando así que del espectro se obtenía más información que la mera composición elemental de la muestra. Tanto en la espectroscopia XPS como en Auger, los átomos del sólido que se está estudiando emiten electrones que le son característicos. Estos electrones, para poder ser detectados, tienen que viajar por el sólido, atravesar su superficie y llegar al analizador de electrones. El recorrido por el sólido es el que hace que ambas espectroscopias tengan sensibilidades y características similares, y que los equipos experimentales necesarios tengan exigencias comunes. En la figura 1 se muestra esquemáticamente el proceso de fotoemisión cuando un fotón de energía $h\nu$, suficientemente alta, interacciona con un electrón ligado a un átomo y le transfiere a éste toda su energía $h\nu$, parte de la energía se usa en liberar al electrón y la restante se convierte en energía cinética del mismo.



Si el electrón en su trayectoria por el sólido, no pierde energía por colisiones inelásticas u otros procesos y logra salir del sólido para llegar al analizador, esta energía cinética E_k estará dada por:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_A$$

Donde E_B es la energía de enlace del electrón y ϕ_A es la función de trabajo del analizador (no de la muestra). La función de trabajo es una constante para todos los espectros tomados con el mismo analizador, por lo que basta determinarlo una sola vez. De igual manera, se conoce la energía $h\nu$ es posible determinar E_B a partir de la medición E_k .

Además de los picos de fotoemisión, en un espectro XPS pueden aparecer picos debido a precursores o satélites de la línea principal de rayos X, picos de transiciones Auger, plasmones y otros rasgos debido a diferentes estados finales del átomo, todo sobre un fondo de electrones secundarios. Si en el equipo XPS se está utilizando un ánodo de Al, la línea principal tendrá una energía de 1486.6 eV; esta línea es en realidad el doblete $K\alpha_{1,2}$ que tiene un ancho total a una altura media de ~0.9 eV. Todas las líneas XPS obtenidas con rayos X de Al no monocromatizado tienen estos dos precursores o satélites y es necesario recordarlo al analizar un espectro. En particular, el precursor $K\beta$ de la línea 1s del oxígeno coincide con la línea 2p de Ti, por lo que es necesario descontar esta intensidad antes de poder afirmar la presencia de pequeñas cantidades de Ti.

Análisis cuantitativo.

Las sensibilidades que muestran una menor variación son las determinadas por las áreas de los picos XPS. La razón de ello es que los desdoblamientos de las líneas ocasionados por la presencia de varios estados de oxidación, producen en realidad un ensanchamiento de las líneas y una correspondiente disminución en su altura. Suponiendo la ausencia de efectos de estados finales, la medición dará el mismo resultado, mientras que aquéllos de las alturas tendrán concentraciones menores. Cuando si hay efectos de estados finales, parte de la intensidad del pico principal se reparte entre los diversos rasgos adicionales. Si

éstos pudiesen ser incluidos en la medición del área, se tendría un mejor resultado; el problema consiste en distinguir entre los rasgos y los plasmones que se generan en el interior de la muestra. Siempre que sea posible deberán preferirse picos que no presenten estos efectos; en cualquier caso es necesario eliminar los electrones secundarios y no incluirlos en la integración del área.

VI. Espectroscopia de Infrarrojo.

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica útil para caracterizar materiales y obtener información sobre la estructura molecular, dinámica y el ambiente de un compuesto. Desde hace más de 50 años, la espectroscopia de infrarrojo (IR) ha encontrado diversas aplicaciones como método de caracterización de la química superficial de catalizadores heterogéneos, ya que permite monitorear directamente la interacción entre las moléculas sorbidas y los catalizadores. La comprensión de los mecanismos de reacción catalíticos, especialmente la naturaleza de los intermediarios adsorbidos es muy importante. Es en este punto, donde la técnica IR contribuye al entendimiento de la química superficial de los catalizadores para mejorar su eficiencia. Cuando se irradia una muestra con luz infrarroja (fotones), puede transmitir, dispersar o absorber la radiación incidente. La radiación infrarroja absorbida, usualmente excita moléculas en estados de vibración de alta energía. Esto puede ocurrir cuando la energía (frecuencia) de la luz coincide con la diferencia de energía entre dos estados vibracionales (o la frecuencia de la vibración molecular correspondiente). La técnica IR es útil para determinar los grupos funcionales presentes en una molécula. Muchos grupos funcionales vibran casi en las mismas frecuencias independientemente de su ambiente molecular. Este hace a la espectroscopia IR útil en la caracterización de materiales. Además, muchos detalles estructurales poco notables pueden ser observables a partir de cambios en la frecuencia y la intensidad de las

vibraciones de diferentes enlaces químicos y grupos funcionales. Los avances recientes en la espectroscopia IR computarizada, particularmente la espectroscopia de infrarrojo de la transformada de Fourier (FTIR), han hecho posible obtener espectros infrarrojo usando varias técnicas de muestreo. El espectro IR es producido tradicionalmente por transmisión, esto es, transmitiendo luz a través de la muestra, midiendo la intensidad de la luz en el detector y comparando la intensidad obtenida sin muestra en el haz, todo como una función de la longitud de onda infrarroja¹.

Principio básico².

Si I_0 es la intensidad de la luz incidente sobre la muestra e I es la intensidad del haz después de que ha interactuado con la muestra. El objetivo del experimento infrarrojo básico es determinar la relación de intensidades I/I_0 como una función de la frecuencia de la luz (ω). Una gráfica de esta relación contra la frecuencia es el espectro infrarrojo. El espectro infrarrojo es comúnmente graficado en tres formas diferentes: como transmitancia, reflectancia o absorbancia. Si una se realiza midiendo la fracción de luz transmitida a través de la muestra, esta relación es definida como:

$$T_{\omega} = \left(\frac{I_t}{I_0} \right)_{\omega}$$

Donde T_{ω} es la transmitancia de la muestra en la frecuencia ω e I_t es la intensidad de la luz transmitida. De forma similar, si se mide la luz reflejada de la superficie de la muestra, entonces la relación es igualada a R_{ω} , o la reflectancia del espectro con I_t reemplazándola por la intensidad de la luz reflejada I_r . La otra forma es la absorbancia y es relacionada con la transmitancia mediante la ley de Beer-Lambert:

$$A_{\omega} = -\log T_{\omega} = (\epsilon_{\omega}) (bc)$$

Donde c es la concentración de los enlaces químicos, responsables de la absorción de la radiación infrarroja, b es el espesor de la muestra y ϵ_{ω} es la absorptividad dependiente de la frecuencia, una constante de proporcionalidad que debe ser determinada experimentalmente en ω mediante la medición de la absorbancia de las muestras con valores conocidos de bc . Como una aproximación de primer orden la ley de Beer-Lambert proporciona un fundamento simple para la cuantificación del espectro FTIR. Por esta razón es más fácil obtener resultados cuantitativos si se colecta un espectro de absorbancia que un espectro de reflectancia. La geometría molecular, las masas atómicas y una descripción completa de las fuerzas entre los átomos (campo de fuerzas) son requeridas para calcular las frecuencias vibracionales y describir las vibraciones fundamentales de una molécula. En la práctica, usualmente se desconoce la estructura molecular y el espectro infrarrojo puede ser utilizado para ayudar en su determinación. Sin embargo, una vez conocida la estructura se puede llegar a comprender como contribuyen las vibraciones moleculares al espectro infrarrojo observado. Las vibraciones moleculares son complicadas debido a que los enlaces individuales elásticos están fuertemente unidos a otros. Aunque formalmente la región infrarroja del espectro electromagnético esta entre 0.78 y $1000 \mu\text{m}$ ($12.82 - 10 \text{ cm}^{-1}$), se considera la región del infrarrojo medio de $2.5 - 25 \mu\text{m}$ ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Esta región es donde los modos de vibración fundamentales ocurren, es la más útil para la caracterización de materiales.

Instrumentación³.

Para la obtención de un espectro infrarrojo es necesaria la detección de cambios en la intensidad como una función del número de onda. Los instrumentos infrarrojos comerciales separan la luz en intervalos de números de onda infrarrojos simples usando un

espectrómetro de dispersión (un prisma, una rejilla o un filtro variable), un espectrómetro de transformada de Fourier (FT) o un a fuente de láser infrarrojo.

La espectroscopia FTIR utiliza un interferómetro para modular la intensidad de cada longitud de onda de luz en una frecuencia de audio diferente. Una rendija divide la luz de una fuente de infrarrojo de banda ancha en dos trayectorias ópticas. La recombinación de los haces en la rendija genera una diferencia en la trayectoria óptica modulada. Los haces recombinados sufren una interferencia constructiva y destructiva como una función de la diferencia de la trayectoria óptica instantánea. Se pueden utilizar varios métodos para generar la diferencia en la trayectoria óptica modulada. El más común es el interferómetro de Michelson. En la figura X se muestra el diagrama óptico de un espectrómetro FTIR.

Referencias

1. R. H. J. Hannink, A. J. Hill (ed), Nanostructure control of materials, Woodhead Publishing Limited, (2006), ISBN-10: 0-8493-3449-7, pp. 1-24.
2. B. Bushan (ed), Handbook of Nanotechnology, Springer Verlag, (2004), ISBN 3-540-01218-4, pp. 1-5.
3. H. H. Kung, M. C. Kung, Catalysis Today 97, (2004), pp. 219-224.
4. N. Raveendran, V. V. Gulians, Applied Catalysis A: General 356, 2009, pp. 1–17.
5. G. Centi, Catalysis Today 75, (2002), pp. 3-15.
6. Ch. Song, X. Ma, Applied Catalysis B: Environmental 41, (2003), pp. 207-238.
7. Ch. Song, Catalysis Today 86, (2003), pp. 211-263.
8. J. L. Shie, C. Y. Chang, J. H. Chen, W. T. Tsai, Y. H. Chen, Ch. S. Chiou, Ch. F. Chang, Applied Catalysis B: Environmental 58, (2005), pp. 289-297.
9. J. Y. Ying, Chemical Engineering Science 61, 2006, pp. 1540 – 1548.
10. M. H. Pinzón, A. Centeno, S. A. Giraldo, Applied Catalysis A: General 302, 2006, pp. 118–126.
11. Ch. M. Lu, Y. M. Lin, I. Wang, Applied Catalysis A: General 198, (2000), pp. 223-234.
12. M. A. Cortés, J. Escobar, C. Ángeles, E. López, E. Romero, G. Ferrat, J. A. Toledo, Catalysis Today 130, (2008), pp. 56–62.
13. H. Tang, J. Chen, L. Nie, D. Liu, W. Deng, Y. Kuang, S. Yao, Journal of Colloid and Interface Science 269, (2004), pp. 26–31.
14. H. H. Kung, E. I. Ko, The Chemical Engineering Journal 64, (1996), pp. 203-214.
15. C. Zhang, H. He, K. Tanaka, Applied Catalysis B: Environmental 65, (2006), pp. 37–43.

16. J. A. Wang, A. Cuan, J. Salmones, N. Nava, S. Castillo, M. Morán, F. Rojas, *Applied Surface Science* 230, (2004), pp. 94–105.
17. J. J. Zou, C. Chen, C. J. Liu, Y. Ping Zhang, Y. Han, L. Cui, *Materials Letters* 59, (2005), pp. 3437 – 3440.
18. C. Liang, W. Xia, M. Van den Berg, Y. Wang, H. Soltani, O. Schlüter, R. A. Fischer, and M. Muhler, *Chem. Mater.* 21, 2009, pp. 2360–2366.
19. G. M. Veith, A. R. Lupini, N. J. Dudney, *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*, Ed. B. Corain, 2008, pp. 347-353.
20. K. L. Choy, *Progress in Materials Science* 48, 2003, pp. 57–170.
21. Y. Sato, K. Terada, Y. Soma, T. Miyao, S. Naito, *Catalysis Communications* 7, 2006, pp. 91–95.
22. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Journal of Catalysis* 235, 2005, pp. 10–17.
23. K. Nishijima, T. Fukahori, N. Murakami, T. Kamai, T. Tsubota, T. Ohno, *Applied Catalysis A: General* 337 (2008), pp. 105–109.
24. M. A. Cortes, C. Angeles, M. Morales, E. López, J. A. Toledo, *Journal of Solid State Chemistry* 180, (2007), pp. 2682–2689.
25. M. A. Cortés, J. Escobar, C. Angeles, E. López, E. Romero, G. Ferrat, J. A. Toledo, *Catalysis Today* 130, 2008, pp. 56–62.
26. J. A. Toledo, M. A. Cortés, C. Angeles, J. Escobar, M. C. Barrera, E. López, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 2009, pp. 213–223.

27. C. K. Lee, C. C. Wang, M. D. Lyu, L. C. Juang, S. S. Liu, S. H. Hung, *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 2007, pp. 562–569.
28. K. Nishijima, T. Fukahori, N. Murakami, T. Kamai, T. Tsubota, T. Ohno, *Applied Catalysis A: General* 337, 2008, pp. 105–109.
29. K. P. Yu, W. Y. Yu, M. C. Kuo, Y. C. Liou, S. H. Chien, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 2008, pp. 112–118.
30. C. Vahlas, F. Juarez, R. Feurer, P. Serp, B. Caussat, *Chemical Vapour Deposition* 8-4, 2002, pp. 127.
31. X. Mu, U. Bartmann, M. Guraya, G. W. Busser, U. Weckenmann, R. Fischer, M. Muhler, *Applied Catalysis A* 248, 2003, pp. 85.
32. R. N. D'Alnoncourt, M. Becker, J. Sekulic, R. A. Fischer, M. Muhler, *Surface Coating Technology* 201, 2007, pp. 9035.
33. C. Xu, J. Zhu, *Nanotechnology* 15, 2004, pp. 1671.
34. N. Matsubayashi, H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catalysis Letters* 54, 1998, pp.23.
35. B. Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai, *Nanotechnology in Catalysis*, Vol. 2, Springer, 2004, pp. 1-11.
36. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 77, 2005, pp. 1–45.
37. N. G. Kostova, A. A. Spojakina, K. Jiratova, O. Solcova, L. D. Dimitrov, L. A. Petrov, *Catalysis Today* 65, 2001, pp. 217–223.
38. P. Katsoulidis, D. E. Petrakis, G. S. Armatas, P. N. Trikalitis, P. J. Pomonis, *Microporous and Mesoporous Materials* 92, 2006, pp. 71–80.

39. D. Trong, D. Desplandier, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General* 222, 2001, pp. 299–357.
40. V. Indovina, *Catalysis Today* 41, 1998, pp. 95-109.
41. H. H. Kung, E. I. Ko, *The Chemical Engineering Journal* 64, 1996, pp. 203-214.
42. Y. Chin, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *Catalysis Today* 62, 2000, pp. 159–165.
43. S. Jongpatiwut, Z. Li, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, Ed L. Sughrue, G. W. Dodwell, *Applied Catalysis A: General* 262, 2004, pp. 241–253.
44. S. Dokjampa, T. Rirksomboon, S. Osuwan, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, *Catalysis Today* 123, 2007, pp. 218–223.
45. S. Albertazzi, E. Rodríguez, M. Livi, A. Jiménez, A. Vaccari, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 218–224
46. H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* 46 (1997) 43.
47. N. Matsubayashi, H. Yusuda, M. Imamura, Y. Yoshimura, *Catal. Today* 45 (1998) 375.
48. T. Fujikawa, K. Tsuyi, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei, K. Usui, *Catalysis Letter* 63, 1999, pp. 27.
49. T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi, K. Usui, *Applied Catalysis A* 192, 2000, pp. 253.
50. E. Rodríguez-Castellón, J. Mérida-Robles, L. Díaz, P. Maireles-Torres, D.J. Jones, *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 2005, pp. 257–292.
51. M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* 331, (1988) pp. 698.
52. B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 994.
53. A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001), pp. 1102.

54. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.* 13, 2001, pp. 4416.
55. P. Liu, X. Zhang, Y. Yao, J. Wang, *Applied Catalysis A: General* 371 (2009), pp.142–147
56. S. Ardakani, Xuebin Liu, Kevin J. Smith, *Applied Catalysis A: General* 324 (2007), pp. 9–19
57. S.G. Kukes, F.T. Clark, D. Hopkins, WIPO Patent WO, 94/19429 (1994) to Amoco Corp
58. Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts, B. Pawelec, R. Mariscal a, R.M. Navarro, S. van Bokhorst b, S. Rojas a, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 225 (2002), pp. 223–237.
59. S. Albertazzi, E.Rodríguez, M. Livi, A. Jiménez, A. Vaccari, *Journal of Catalysis* 228, (2004), pp. 218–224.
60. Corma, V. Gonzalez-Alfaro, A.V. Orchille´ s, *J. Catal.* 200 (2001) 34–44.
61. S. Albertazzi, N. Donzel, M. Jacquin, D.J. Jones, J. Roziere, M. Morisi, A. Vaccari, *Catal. Lett.* 96 (2004), pp.157–164.
62. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, *Journal of Catalysis* 169 (1997), pp. 480–489. E. Rodríguez-Castellón, J. Merida, L. Diaz P. Maireles, D. J. Jones, J. Roziere, A. Jimenez, *Appl. Catal. A: Gen.* 260, (2004) pp. 9–18.
63. Taillades, D. J. Jones, J. Roziere, R. Moreno, A. Jimenez, S. Albertazzi, A. Vaccari, L. Storaro, M. Lenarda, J. Trejo, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) pp. 257–264.
64. K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, *Curr Opin Colloid Interf Sci.* 5, 2000, pp. 168-172.
65. T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *ChemMater* 13, 2001, pp. 3843 –3858.

66. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. *Annu Rev Mater Science* 30, 2000, pp. 545 – 610.
67. K. P. Yu, W. Y. Yu, M. C. Kuo, Y. C. Liou, S. H. Chien, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, (2008), pp. 112–118.
68. N. S. de Resende, J. G. Eon y M. Schmal, *Journal of Catalysis* 55, 1999, pp. 6-13.
69. W. J. Stark, H. K. Kammler, R. Strobel, D. Günther, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2002, pp 4921–4927.
70. S. Cao, K. Lun Yeung, P. L. Yue, *Applied Catalysis B: Environmental* 68, (2006), pp. 99–108.
71. M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, Y. Yoshikawa, *Chemical Letter* 29, 2000, 942–943.
72. O. K. Varghese, G. D. Paulose, E. C. Dickey, C. A. Grimes, *Adv Mater.* 15, 2003, pp. 624–627.
73. M. Paulose, O. K. Varghese OK, G. K. Mor, C. A. Grimes, K. G. Ong, *Nanotechnology* 17(2), 2006, pp. 398–402.
74. G.N. Kryukova, G.A. Zenkovets, A.A. Shutilov, M. Wilde, K. Gunther, D. Fassler, K. Richter,
75. O. Ozcan, F. Yukruk, E.U. Akkaya, D. Uner, *Appl. Catal. B* 71 (2007), pp. 291–297.
76. K.-P. Yu, G.W.M. Lee, *Appl. Catal. B* 75, (2007), pp. 29–38.
77. E.A. Kozlova, A.V. Vorontsov, *Appl. Catal. B* 77, (2007), pp. 35–45.
78. Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, S. Miyagishi, *Appl. Catal. B* 79 (2008), pp. 117–121.
79. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95, (1995), pp. 69– 96.
80. D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *Adv. Mater.* 18 (2006), pp. 2807–2824.
81. K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B* 42, (2003), pp. 319–335.

82. K.R. Thampi, J. Kiwi, M. Gratzel, *Nature* 327, (1987), pp. 506–508.
83. S.H. Chien, Y.C. Liou, M.C. Kuo, *Synth. Met.* 152, (2005) pp. 333–336.
84. H. Sakurai, M. Haruta, *Catalysis Today* 29, (1996), pp. 361–365.
85. H. Sakurai, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 127 (1995) 93–105.
86. M.A. Vannice, C. Sudhakar, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), pp. 2429–2432.
87. Q. M. Li, J. Chu, T. Jiang, H. Yin, *Applied Surface Science* 255, (2009), pp. 3773–3778.
88. R.K. Sahu, M.D. Kadgaonkar, R. Kumar, N.M. Gupta, *Catalysis Today* 141 (2009), pp. 144–151.
89. V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, *Applied Catalysis A: General* 281, (2005) pp.149–155.
90. J. H. Toyoki, S. Kunitake, *Chem. Commun.*, 2004, pp. 1008–1009.
91. X. Huifang Xu, V. Ganesh, N. Ziming, K. Hiromi, Y. Rakesh, J. Phillips, Y. Wang, *Journal of Nanomaterials* Volumen 2006, Article ID 78902, pp. 1–8.
92. K. Nishijima, T. Fukahori, N. Murakami, T. Kamai, T. Tsubota, T. Ohno, *Applied Catalysis A: General* 337, (2008) pp.105–109.
93. S. Hua, M. C Kuo, C. H. Lua, K. N. Lua, *Catalysis Today* 97, (2004), pp. 121–127.
94. L. Yang, W. Yang, Q. Cai, *J. Phys. Chem. C* 111, 2007, pp. 16613-16617.
95. M. Wang, D. J. Guo, H. Li, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005), pp.1996–2000
96. M. Alam Khan, Do Hung Han, O.-Bong Yang, *Applied Surface Science* 255 (2009), pp. 3687–3690.

97. M.A. Cortes, C. Angeles-Chavez, M. Morales, E. Lopez, J.A. Toledo, *Journal of Solid State Chemistry* 180, (2007), pp. 2682–2689.
98. L.P. Ana, X.P. Gaoa, G.R. Li, T.Y. Yan, H.Y. Zhu, P.W. Shen, *Electrochimica Acta* 53, (2008) pp. 4573–4579
99. M.A. Cortes J. Escobar, C. Angeles, E. Lopez, E. Romero, G. Ferrat, J.A. Toledo, *Catalysis Today* 130, (2008) pp. 56–62.
100. J. D. Aiken III, R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145, 1999, pp.1–44.
101. M. T. Swihart *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003), pp. 127–133.
102. G. M. Schwab y H. Schultes, *Z. Phys. Chem. Abt. B9*, 1930, pp.265
103. F. Solymosi, *Catal. Rev.* 1, 1967, pp. 233.
104. G. M. Schwab, *Adv. Catal.* 27, 1978, pp. 1.
105. S. J. Tauster, S. C. Fung, *Journal of the American Society* 100, 1978, 170-175.
106. M.A. Vannice, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis–Science and Technology*,
107. Springer-Verlag, Berlin, 1982, chap. 3.
108. J. M. Hermann, *Journal of catal.* 89, 1984, pp. 404
109. G. L Haller, D. E. Resasco, *Advances in catalysis* 36, 1989, pp. 173-235.
110. M. A. Vannice *Catalysis Today*, Volume 12, Issues 2-3, 14, 1992, pp. 255-2
111. S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Cifredo, A. Jobacho, J. M. Rodriguez, *Appl. Catal.* 99, 1993, pp1
112. J. Sá, J. Bernardi, J. A. Anderson, Imaging of low temperature induced SMSI on Pd/TiO₂ catalysts, *Catalysis Letters* 114, Num. 1–2, 2007, pp. 91-95.

113. J. P. Belzunegui, J. Sanz, J. M. Rojo, *Journal of American Chemical Soc.* 112, 1990, pp. 4066.
114. P. Weerachawanasak, O. Mekasuwandumrong, *Journal of Catalysis* 262, 2009, pp.
115. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V. Martinez Huerta, J.L.G. Fierro, *Applied*
116. S. Fernandez, E. Alikhani, A. Markovits, M.K. Skalli, C. Minot, *Chemical Physics Letters* 475, Num. 4-6, 2009, pp. 215-219.
117. Alonso, P. Riente, F. Rodríguez., Javier Ruiz, A. Sepúlveda, Miguel Yus, *Journal of Catalysis* 260, 2008, pp. 113–118.
118. V. M. Gonzalez, J. P. Holgado, R. Pereñíguez, A. Caballero, *Journal of Catalysis* 257, 2008, pp. 307–314.
119. J. Wang, M. Zhang, K. Wang, J. Zhang, Z. Wu, Z. Jin, *Applied Surface Science* 254, 2008, pp. 5375–5379.
120. M. Bowker, E. Fourre, *Applied Surface Science* 254, 2008, pp. 4225–4229.
121. X. Shen, L. J. Garces, Y. Ding, K. Laubernds, R.P. Zerger, M. Aindowa, E. J. Neth, S. L. Suib, *Applied Catalysis A: General* 335, 2008, pp. 187–195.
122. J. Jiang, Q. Gao, Z. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 280, 2008, pp. 233–239. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249 (2006) 211–217.
123. Zhu, Q. Guo, Xueliang Huang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu, W. Huang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249, 2006, pp. 211–217.
124. V. V. Gorodetskii, A. A. Sametova, A. V. Matveev, V. M. Tapilin, *Catal. Today*, 2009, doi:10.1016/j.cattod.2008.12.014

125. M. Abid, V. Paul-Boncour, R. Touroude, *Applied Catalysis A: General* 297, 2006, pp. 48–59.
126. S. G. Neophytides, S. Zafeiratos, G. D. Papakonstantinou, J. M. Jaksic, F.E. Paloukis, 127. M. M. Jaksic, *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 2005, pp. 393 – 410.
128. L. F. Liotta, A. Longo, A. Macaluso, A. Martorana, G. Pantaleo, A. M. Venezia, G. Deganello, *Applied Catalysis B: Environmental* 48, 2004, pp. 133–149.
129. A. Centi, P. Fornasiero, M. Graziani, J. Kašpar, F. Vazzana, *Topics in Catalysis Vols. 16/17, Nos. 1–4*, pp. 2001
130. M. J. Holgado, A. C. Iñigo, V. Rives, *Applied Catalysis A: General* 175, 1998, pp.33-41.
131. Yu. Stakheev, L. M. Kustov, *Applied Catalysis A: General* 188, 1999, pp. 3–35
132. P. Weerachawanasak, P. Praserthdam, M. Arai, J. Panpranot, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 279, 2008, pp. 133–139.
133. S. Penner, B. Jenewein, D. Wang, R. Schloggl, K. Hayek, *Applied Catalysis A: General* 308, 2006, pp. 31–42.
134. P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. I. Kondarides, S. Boghosian, *Journal of Catalysis* 240, 2006. pp. 114–125.
135. M. Bowker, P. Stone, P. Morrall, R. Smith, R. Bennett, N. Perkins, R. Kvon, C. Pang, E. Fourre, M. Hall, *Journal of Catalysis* 234, 2005, pp. 172–181.
136. W. Goodman, *Catalysis Letters* 99, Num. 1–2, 2005, pp. 1-4.
137. M.S. Chen, D.W. Goodman, *Catalysis Today* 111, 2006, pp. 22–33.
138. Y. Murzin, *Chemical Engineering Science* 64, 2009, pp. 1046-1052.
139. J. Sá, J. Bernardi, J. A. Anderson, *Catalysis Letters* 114, Num. 1-2, 2007, pp. 91-95.

140. S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. López, J. A. Pérez, J. M. Pintado, *Catalysis Today* 77, 2003, pp. 385-406.
141. C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, G. N. Angelopoulos, *Mater. Sci. Eng. R* 53, 2006, pp. 1.
142. A. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, *Carbon* 40, 2002, pp. 1799.
143. S. E. Iyuke, T. A. Mamvura, K. Liu, V. Sibanda, M. Meyyapan, V. K. Varadan, *Nanotechnology* 20 375602; doi:10.1088/0957-4484/20/37/375602, 2009.
144. Zhang Q, Zhao M-Q, Huang J-Q, Nie J-Q and Wei F 2009 *Carbon* doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.043.
145. Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, *Chem. Phys. Lett.* 364, 2002, pp. 568.
146. C. Liang, W. Xia, M. van der Berg, Y. Wang, H. Soltani-Ahmadi, O. Schlüter, R. A. Fischer, M. Muhler, *Chem. Mater.* 21, 2009, pp. 2360.
147. C. Encarnacion, J. R. Vargas-Garcia, J. A. Toledo, M. A. Cortes, C. Angeles, *Journal of Alloys Compounds*, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.232, 2009.
148. M. Z. Figueroa, M. H. Garduño, E. M. Estrada, J. R. Vargas, *Mater. Res. Soc. Proc.* 885, 2006, pp. 203.
149. A. M. Torres-Huerta, J. R. Vargas, *Solid State Ionics* 178, 2007, pp. 1608.
150. R. Marangoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, *Carbon* 39, 2001, pp. 443.
151. P. Serp, P. Kalck, *Chem. Rev.* 102, 2002, pp. 3085-3128.
152. M. Anpo, M. Kondo, S. Coluccia, C. Louis, M. Che, *Journal of American Chemical Society* 111, 1989, pp. 8791.

153. M. Anpo, M. Kondo, Y. Kubokawa, C. Louis, M. Che, *Journal of Chemical Society Faraday Trans.* 84, 1988, 2771.
154. C. Louis, J. M. Tatibouët, J. M. Che, *Journal of Catalysis* 109, 1988, pp. 354.
155. Ch. Liang, W. Xia, M. van den Berg, Y. Wang, H. Soltani, O. Schlüter, R. A. Fischer, M. Muhler, *Chem. Mater.* 21, 2009, pp. 2360–2366.
156. Ch. Song, X. Ma, *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 2003, pp. 207–238
157. S.L. Lee, M. De Wind, P.H. Desai, C.C. Johnson, Y. Asim, *Fuel Reformulation* 5, 1993, pp. 26–31.
158. T. Tang, Ch. Yin, L. Wang, Y. Ji, F. S. Xiao, *Journal of Catalysis* 0, 2008, pp. 1–9.
159. S. Jongpatiwut, Z. Li, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, G. W. Dodwell, *Applied Catalysis A: General* 262, 2004, pp. 241–253.
160. Yang, H. Chen, J. Chen, O. Omotoso, Z. Ring, *Journal of Catalysis* 243, 2006, pp. 36–42.
161. M. Santikunaporn, J. E. Herrera, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, *Journal of Catalysis* 228, 2004, pp. 100–113 .
162. X. Liu, K. J. Smith, *Applied Catalysis A: General* 335, 2008, pp. 230–240
163. B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 225, 2002, pp. 223–237
- A. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catalysis Today* 50, 1999, pp. 63-71.
164. K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Lett.* 36 (1), 1996, pp.103–109.
165. K.M. Reddy, C. Song, Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Pt and Pd catalysts for low-temperature hydrogenation of aromatics in distillate fuels, J.G. Reynolds,

M.R. Khan (Eds.), *Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment*, Taylor & Francis, Philadelphia, 1999, pp. 173–185 (Capítulo 15).

166. Corma, A. Martinez, V. Martinez, *Journal of Catalysis* 169 (2), 1997, pp. 480–489.

167. Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino A, Niihara K. *Adv Mater* 1999;11:1307.

168. Yoon J-H, Jang S-R, Vittal R, Lee J, Kim K-J. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2006;180:184.

169. Dai ZR, Gole JL, Stout JD, Wang ZL. *J Phys Chem B* 2002;106:1274.

170. T. Tang, Ch. Yin, L. Wang, Y. Ji, F. S. Xiao, *Journal of Catalysis* 0 (2008) 1–9

171. X. Liu, K. J. Smith, *Applied Catalysis A: General* 335, 2008, pp. 230–240

172. K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 304, 2009, pp. 77–84.

173. R. Contreras, J. Ramírez, R. Cuevas, A. Gutiérrez, P. Castillo-Villalón, G. Macías, I. Puente, *Catalysis Today* xxx (2009) xxx–xxx.

174. X. Liu, K. J. Smith, *Applied Catalysis A: General* 335, 2008, pp. 230–240.

175. Montesinos, T.A. Zepeda, *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 2008, pp. 146–162.

176. V.G. Baldovino-Medrano, Sonia A. Giraldo, Aristo ´bulo Centeno, *Fuel* 87, 2008, pp. 1917–1926.

177. S. A. Giraldo, M. H. Pinzón, A. Centeno, *Catalysis Today* 133–135, 2008, pp. 239–243

178. N. Hiyoshi, M. Osada, Ch. V. Rode, O. Sato, M. Shirai, *Applied Catalysis A: General* 331, 2007, pp. 1–7.

179. S. J. Ardakani, X. Liu, K. J. Smith, *Applied Catalysis A: General* 324, 2007, pp. 9–19.

180. Infantes, J. Mérida, E. Rodríguez, J. L. G. Fierro, A. Jiménez, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 2007, pp. 180–192.
181. S. Dokjampa, T. Rirksomboon, S. Osuwan, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, *Catalysis Today* 123, 2007, pp. 218–223.
182. S. Jongpatiwut, N. Rattanapuchapong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D. E. Resasco, *Catalysis Letters* DOI 10.1007/s10562-007-9391-3
183. D. Pérez, S. A. Giraldo, A. Centeno, *Applied Catalysis A: General* 315, 2006, pp. 35–43.
184. S. R. Kirumakki, B. G. Shpeizer, G. V. Sagar, K. V. R. Chary, A. Clearfield, *Journal of Catalysis* 242, 2006, pp. 319–331.
185. B. Pawelec, V. La Parola, R. M. Navarro, S. Murcia, J. L. G. Fierro, *Carbon* 44, 2006, pp. 84–98.
186. M. H. Pinzón, A. Centeno, S. A. Giraldo, *Applied Catalysis A: General* 302, 2006, pp. 118–126.
187. B. Pawelec, A. M. Venezia, V. La Parola, S. Thomas, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 283, 2005, pp. 165–175.
188. S. Albertazzi, I. Baraldini, G. Busca, E. Finocchio, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, A. Vaccari, *Applied Clay Science* 29, 2005, pp. 224–234.
189. U. Nylén, J. F. Delgado, S. Järås, M. Boutonnet, *Applied Catalysis A: General* 262, 2004, pp. 189–200.
190. M. Jacquin, D. J. Jones, J. Rozière, A. Jiménez, E. Rodríguez, J. M. Trejo, M. Lenarda,
191. L. Storaro, A. Vaccari, S. Albertazzi, *Journal of Catalysis* 228, 2004, pp. 447–459.

192. S. Jongpatiwut, Z. Li, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, G. W. Dodwell, *Applied Catalysis A: General* 262, 2004, pp. 241–253.
193. M. Arribas, P. Concepción, A. Martínez, *Applied Catalysis A: General* 267, 2004, pp. 111–119.
194. M. Venezia, V. La Parola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 264, 2004, pp. 43–51.
195. S. Albertazzi, E. Rodríguez, M. Livi, A. Jiménez, A. Vaccari, *Journal of Catalysis* 228, 2004, pp. 218–224.
196. M. Jacquin, D. J. Jones, J. Rozière, S. Albertazzi, A. Vaccari, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, *Applied Catalysis A: General* 251, 2003, pp. 131–141.
197. V. L. Barrio, P. L. Arias, J. F. Cambra, M. B. Güemeza, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 242, 2003, pp. 17–30.
198. K. Ito, T. Tomino, M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama, H. Miura, *Applied Catalysis A: General* 249, 2003, pp. 19–26.
199. M. Mandreoli, A. Vaccari, E. Veggetti, M. Jacquin, D. J. Jones, J. Roziere, *Applied Catalysis A: General* 231, 2002, pp. 263–268.
200. S. Murcia, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Catalysis Communications* 3, 2002, pp. 305–311.
201. Ch. M. Lu, Y. M. Lin, I. Wang, *Applied Catalysis A: General* 198, 2000, pp. 223–234.
202. Meriño, A. Centeno, S. A. Giraldo, *Applied Catalysis A: General* 197, 2000, pp. 61–68.
203. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catalysis Today* 50, 1999, pp. 63–71.
204. T. Halachev, R. Nava, L. Dimitrov, *Applied Catalysis A: General* 169 (1998) 111–117.
205. R. A. Corma, *Chemical Review* 97, 1997, pp. 2373.

206. S. U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 27, 1999, pp. 131.
207. Y. Liu, T.J. Pinnavaia, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3179.
208. R. Anwender, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4419.
209. V A.P. Wight, M.E. Davis, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3589.
210. D. Trong On, D. Desplandier, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: Gen.* 253, 2003, pp. 545.
211. X. F. Schüth, *Chem. Mater.* 13, 2001, pp. 3184.
212. Taguchi, Ferdi Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 77, 2005, pp. 1–45.
213. Trueba, S. P. Trasatti, *European Journal of Inorganic Chemistry* 17, 2005, pp. 3393-3403.
214. R. Poisson, J. P. Brunelle, P. Nortier, *Catalyst Support and Supported Catalysts*, Ed. A, B Styles, Boston 1987, pp. 11-55.
215. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5, 2000, pp. 168–72.
216. T. Trindade, P. O' Brien, N. L Pickett, *Chem Mater* 13, 2001, pp. 3843 –3858.
217. C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annual Review Mater Science* 30, 2000, pp. 545-610.
218. D. Aiken III, R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145, 1999, pp. 1–44.
219. S. V .N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, *Progress in Materials Science* 52, 2007, pp. 699–913.
220. M. Haruta, *Gold Bulletin* 37/1-2, 2004, pp. 27-36.

221. J. J. Zou, H. He, L. Cui, H.Y. Du, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2007, pp. 1762 – 1770.
222. K. P. Yu, W. Y. Yu, M. Ch. Kuo, Y. Ch. Liou, S. H. Chien, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 2008, pp. 112–118.
223. Idakiev, Z. Y. Yuan, T. Tabakova, B. L. Su, *Applied Catalysis A: General* 281, 2005, pp. 149–155.
224. J. Huang, T. Kunitake, S. Onoue, *Chem Communication* 2004, pp. 1008-1009. DOI:10.1039/b401071.
225. T. Swihart, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, 2003, pp. 127–133.
226. S. Capula, J. R. Vargas, J. A. Toledo, C. Angeles, *Journal of Alloys and Compounds* 483, 2009, pp. 406.
227. J. C. Hierso, P. Serp, R. Feurer, P. Kalck *Applied Organometallic Chemistry* 12, 1998, pp. 161.
228. K. L. Choy, *Progress in Materials Science* 48, 2003, pp. 57–170.
229. Vahlasa, B. Caussat, P. Serp, G. N. Angelopoulos, *Materials Science and Engineering R* 53, 2006, pp. 1 – 72.
230. J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, X. Guo, Z. Shang, *Dalton Transitions*, 2003, pp. 3898.
231. Wang, K. D. Woo, D. K. Kim, *Energy Conversion & Management* 47, 2006, pp. 3235 – 3240.
232. X. Chen, J. Y. Lee, Z. Liu, *Materials Letter* 58, 2004, pp. 3166 – 3169.
233. Ma, C. Feng, Z. Jin, X. Guo, J. Yang, Z. Zhang, *Journal of Nanoparticle Research* 7, 2005, pp. 681 – 683.

234. Li, J. Liu, *Chemical Matter* 13, 2001, pp. 1008 – 1014.
235. J. A. Toledo, S. Capula, M. Antonia Cortés, C. Angeles E. López, G. Ferrat, J. Navarrete, J. Escobar, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 2007, pp. 10799-10805.
236. S. Capula, TESIS, ESIQIE-IPN, 2007, pp. 45 – 46.
237. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy* 7, 1978, pp. 64-70.
238. K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet, *Surface Science* 54, 1976 pp. 365.
239. J. A. Toledo, S. Capula, M. A. Cortes, C. Ángeles, E. López, G. Ferrat, J. Navarrete,
240. J. Escobar, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 2007, pp. 10799-10805.
241. H. Tang, J. Chen, L. Nie, D. Liu, W. Deng, Y. Kuang, S. Yao, *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 2004, pp. 26–31.
242. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, A. Baylet, P. Marécot, D. Duprez, *Catalysis Today* xxx (2009) xxx–xxx
243. J. Yacaman, J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. Gardea, *Journal Vac. Sci. B* 19, 2001, pp. 1091-1103
244. Ullman, S. K. Friedlander, A. Schmidt-Ott, *Journal of Nanoparticle Research* 4, 2002, pp. 499.
245. K. E. Lu, R. R. Rye, *Journal Vacuum. Science Technology* 12, 1975, pp. 334.
246. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *Journal of Catalysis* 260, 2008, pp. 141–149.
247. G. Menon, G. F. Froment, *Journal of Catalysis* 59, 1979, pp. 138.
248. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33, 2000, p. 912-916.
249. M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović, *Science of Sintering* 41, ,2009, pp. 67-73.

250. Kukovecz, M. Hodos, Z. Konya, I. Kiricsi, *Chemical Physics Letters* 41, 2005, pp. 441-449,
251. Y. V. Kolenko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrillov, A. V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B. R. Churagulov, G. V. Tendeloo, M. Yoshimura, *Journal of Physics Chemistry B* 10, 2004, pp. 8329.
252. L. Li, Q. Shen, J. Cheng, Z. Hao, *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 2010, pp. 259–266.
253. T. Tang, C. Yin, L. Wang, Y. Ji, F. S. Xiao, *Journal of Catalysis* 0, 2008, pp. 1–9.
254. Kwang Y. Dae, I. Son, *Catalysis Today* 74, 2002, pp. 281-290.
255. Liu, P. Hu, *Journal of American Chemical Society* 125, 2003, 1958-1967.
256. Pérez-Hernández, *Catal Today* 107–108, (2005), pp. 149–156.
257. T. Marzialetti et al. / *Catal Today* 107–108 (2005), pp. 235–243.
258. W. Cai, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, *Catal. Commun.* 8, (2007), pp. 1588–1594.
259. X. Y. Jiang, G.H. Ding, L.P. Lou, Y.X. Chen, X.M. Zheng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 218, (2004), pp.187.
260. J.A.Wang, A. Cuan, J. Salmones, N. Nava, S. Castillo, M. Morán-Pineda, F. Rojas, *Appl. Surf. Sci.* 230, (2004), pp. 94.
261. W. S. Epling, P.K. Cheekatamarla, A.M. Lane, *Chem. Eng. J.* 93, (2003), pp. 61.
262. Pérez-Hernández, A. Gómez-Cortés, J. Arenas-Alatorre, S. Rojas, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Díaz, *Catalysis Today* 149, (2005), pp. 107–108.
263. Bonapasta, F. Filippone, G. Mattioli, P. Alippi, *Catalysis Today* 144 (2009), 177–182.
264. M. A. Cortes, C. Angeles, M. Morales, E. López, J. A. Toledo, *Journal of Solid State Chemistry* 180, 2007, pp. 2682–2689.