SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE TIO2 Y DE Pt/TiO2 SOL-GEL

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA M.C. ENRIQUE SÁNCHEZ MORA

SINTESIS Y CARROTEGIZACION DE CATALIZADORES DE TIOLY DE PITTO, SOL ARE

TESIS QUE PARA DETENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA M.G. ENRIGUE SANCHEZ MORA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE TIO2 Y DE Pt/TIO2 SOL-GEL

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA M.C. ENRIQUE SÁNCHEZ MORA

SIN LESIS Y CIRC CONTRACION DE PALICACORES DE TIONY BERNITONS COLVES

TESIS QUE FARA DIMENER EL SENADO DE DOCTUR LES CIENCHES

M.O. EMRIQUE SANCHEZMORA

COOK REPUBLICATIONS.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE TIO, Y DE Pt/TIO, SOL-GEL

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M.C. ENRIQUE SÁNCHEZ MORA

ASESOR: DRA. TESSY Ma. LOPEZ GOERNE

UNIVERSIDAD AUT ONCH AMETEROLOGICANA

DIVISION DE CIENCIAS ENSIGAS ENVIENTES A

SANTÉSIS NO HACOTERIDA DICINOS.

TASS QUERARIA OPTEMBRES CA CO

ATMECE

MEC. EMPTH E SAMENEZ ROBA

A SEROR; DRALIES SY TALLOPEZ GOLPRE

SEPTIMBRE MICH

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES DOROTEO SÁNCHEZ GUERRA UBELIA MORA AVILA

Por la ternura, el amor y el apoyo que siempre me han brindado.

A MI ESPOSA ELIZABETH AVENDAÑO CONTRERAS

Gracias por ayudarme a realizar uno de mis sueños y por compartir conmigo todos los momentos de felicidad y aflicciones y porque siempre serás para mi un apoyo.

"El amor es paciente, es benigno, no es celoso ni envidioso, no es presumido ni orgulloso, no guarda rencor, no le gustan las injusticias y se regocija cuando triunta la verdad.

El que ama es fiel a ese amor, cueste lo que cueste, siempre confía en la persona amada, espera de ella lo mejor y la defiende con firmeza".

Corintios 13:4-7.

A MI HIJO DANIEL ENRIQUE

Gracias por la alegría que nos brindas, te dedico esta tesis y espero que algún día nos dediques la tuya.

A MIS HERMANOS

Porque siempre me han brindado su apoyo y cariño.

COTTWENT DECIMENTOS

T WS PARIEZS

OVER STEP & ANTHEZ CHER SA + AS SELECTION OF SELECTION O

Telephon based on the members of the transfer Statute

A MARIE POSTA (CONTRERAS)

Sinceproon has visconaria anni sombonio an iliniaria anni bave Adri Palberia. Sombonio didde lost menterio a sera fallacida e sera monte la compositiona de la compositiona de la composition Sombonio seras menterio de la compositiona della compositiona de la compositiona della compositiona della co

ANY OLD STATE

Crisinas, con la allegrama en para como de la la la como estado en la resulta de la como en la como

A MIS HERMANOS

coque se opre me nan briggadesu appyory canados

A MIS AMIGOS

Francisco Tzompantzi Morales, Leticia Vera Pérez, Víctor Amaro Zepeda, Rodrigo González González y Miguel Gracia Jiménez, por su apoyo y amistad y a mis compañeros y alumnos de los Laboratorios de Investigación de Química y Bioquímica del TESE.

A los sinodales:

Dra. Margarita Viniegra R.

Dr. José Manuel Domínguez E.

Dr. Antonio Campero C.

Dr. Miguel Angel Valenzuela Z.

Por sus valiosos comentarios y sugerencias para mejorar esta tesis.

Especialmente a la Dra. Tessy Ma. López Goerne por la dirección y asesoramiento de la tesis y al Dr. Ricardo Gómez Romero por sus valiosos comentarios para la realización de este trabajo.

Al Instituto de Física de la UNAM, por la facilidades otorgadas para los estudios de Difracción de Rayos-X.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la Beca otorgada para la realización de este trabajo.

LOCALITY FINE ALL

A TOTAL CONTROL OF THE WAS INCIDENCED AND A STATE OF THE CONTROL O

A 1995 a incitations

Julia Mingaina vinecia. A

Stract Filanual Lorango e

Antonio Caspasto 65

Dintegual Indial Intonzialia

are in the serious pass.

E. Declatorer et al al Dialeta sty vita. Loose Courde por la financia de constante de constante

*Hillistruitt de Fryda de 16. MADE, por la focilou les llotavas is natal Dos establos de Cur scode ou Francis

Al Cobrejo Nauruskos Gedga (Departarente de Leo Secondorio). Determa región Laborde este marallo

INDICE

	Página
RESUMEN	1
OBJETIVOS	 3
INTRODUCCION	 4
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	 6
I.1 Dióxido de Titanio	 6
I.1.1. Propiedades Opticas	 7
I.1.2. TiO₂ como soporte de Catalizadores.	 9
I.1.3 TiO₂ y Fotocatálisis	 12
1.2 Preparación de Oxidos Metálicos	 13
1.2.1 Preparación de Catalizadores.	 15
I.2.2 Métodos de Preparación del TiO₂.	 16
I.2.2.1 Método de Fusión a la Flama de Verneuil	 16
I.2.2.2 Método de Sulfato.	17
I.2.2.3 Método de Oxidación de TiCl₄ en fase de Vapor	 17
I.2.2.4 Método Sol-Gel	18
CAPITULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	 25
a) Preparación de las muestras de TiO ₂ .	 25
b) Preparación de las muestras de Pt/TiO₂.	 26
c) Técnicas de Caracterización	 28

BOYCUA!

MANAGE

POWERUE O

WIROPITC COMPTE

CAPITULO I PLES

palled a Presiden

de plas land en eject alto de callo

The second to the second

THE PARTY OF THE PARTY OF

se small of each of the lame of

otatus objects 18351

ch and de (1917) etc nametro Cabo abore

the 16th appoint 45-51

PATTE EXPERIMENTAL

eb as reason de les messins, de

Apisto de las raugistras de

		Página
CAPITULO III		
RESULTADOS Y DISSCUSION		31
III.1 Estudio de los catalizadores de TiO₂		31
III.1.A Espectrofotometría Infrarroja		31
III.1.B Espectrófotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)		35
III.1.C Areas Específicas		42
III.1.D Difracción de Rayos-X		44
III.1.E Actividad Catalítica		60
III.2 Catalizadores de Pt/TiO₂ Preparados con Acetilacetonato de Platino (II)		64
III.2.A Espectrofotometría Infrarroja		64
III.2.B Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)		72
III.2.C Difracción de Rayos-X		85
III.2.D Actividad Catalítica		90
III.3 Catalizadores de Pt/TiO₂ Preparados con Acido		95
Hexacloroplatínico		33
III.2.A Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)		95
III.2.B Actividad Catalítica	······	97
CONCLUSIONES		102
BIBLIOGRAFIA		105
ANEXO 1		110
ANEXO 2		113
ANEXO 3		119
ANEXO 4		122
ANEXO 5		125

this certain de cos cele mederos de 20 en en Transfer and the second G est of CIRCLES CONTRACTOR OF THE PROPERTY OF

RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta el estudio realizado en los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ utilizando dos precursores de platino: acetilacetonato de platino II y el ácido hexacloroplatínico preparados por el método sol-gel y de impregnación, respectivamente. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia UV-Vis (Reflectancia Difusa), Difracción de Rayos-X y Adsorción de Nitrógeno (Área Específica). También se realizaron estudios de Actividad Catalítica mediante la reacción de deshidratación del isopropanol.

Los resultados obtenidos mediante espectrofotometría FTIR mostraron que los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ presentan una superficie altamente hidroxilada ocurriendo la deshidroxilación a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

Mediante los espectros de UV-Vis se determinó la Energía de banda prohibida (Eg) de los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂. Para las muestras de TiO₂, los resultados mostraron que la Eg aumenta a medida que aumenta el pH de síntesis de los catalizadores, debiéndose a la hidroxilación a pH 9. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de calcinación de los catalizadores a preparados a pH básico, se observa un corrimiento del borde de absorción hacia bajas energías, mientras que los catalizadores preparados a pH 3 el borde de absorción no cambia.

En los catalizadores preparados a pH 3, el comportamiento se debe a la deshidroxilación de la superficie del catalizador así como la formación de vacancias de oxígeno, mientras que para los catalizadores preparados a pH básico y neutro, el corrimiento del borde de absorción se debe a la formación de vacancias debido a la desorción del oxígeno superficial.

Los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados a partir del acetilacetonato de platino (II) presentaron una disminución de la energía de banda prohibida con respecto al TiO₂ sin platino. Esto se debe a que se presenta una interacción entre el platino y el soporte formándose vacancias y electrones libres que son atrapadas por el platino.

Este comportamiento también se presentó con los catalizadores preparados mediante el método de impregnación, por lo que se concluye que el fenómeno de

of matters

Experience in a superior of the content of periors and property of the content of

Los resultados, adiantados incertas appendantes el mestre incerta adente del propertica de la compansa del compansa de la comp

properties de la company de la

adosfades e a rober da la como en esta de la como en entre de la como en esta de la como en el como el

atrapamiento de electrones libres se lleva a cabo tanto en el bulto como en la superficie del catalizador.

También se determinó que este efecto es más notable si se utiliza un precursor a partir de acetilacetonato de platino (II) como precursor metálico que cuando se utiliza ácido hexacloroplatínico.

Los resultados de difracción de rayos-X mostraron que las muestras frescas de TiO₂, presentaron tres nanofases: rutilo (en mayor proporción), anatasa y bruquita, mientras que las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante acetilacetonato de platino presentaron las fases de rutilo, anatasa y platino. Sus estructuras cristalinas fueron obtenidas por difracción de rayos-x de polvos y refinadas mediante la técnica de Rietveld. Se determinó que el platino promueve la formación de la fase de rutilo, la cual podría ser debida a la presencia de PtO₂, el cual tiene una estructura isomorfa de rutilo, como una fase intermedia, o la deshidroxilación cataliza la formación la anatasa por platino. Los catalizadores sol-gel tienen tamaño del cristalito en el intervalo de nanocristales.

Los resultados sobre la actividad catalítica mostraron que las muestras de Pt/TiO₂ son más estables que las muestras de TiO₂; además la velocidad de reacción es un orden de magnitud mayor que el TiO₂ solo. También se observó un ligero aumento en la población de los sitios básicos en los catalizadores de Pt/TiO₂.

Por otro lado, se determinó que los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método de impregnación, presentan una velocidad de reacción ligeramente mayor que los catalizadores preparados mediante el método sol-gel, aunque estas últimas son ligeramente más estables.

Por último, no se observaron diferencias significativas de actividad catalítica entre los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante acetilacetonato de platino y aquellos preparados mediante el ácido hexacloroplatínico.

The state of the s

entre de la companya Porto de la companya de la companya

and a secretary of the control of th

Agranda de la porte de la Tude de la malde de la malde de la proposición de la la la composición de la malde de la

per antical primario de la estadora planta aplanta a finicio esco es en los plumbos.

ou decelerador de da PMTIOs prepara los mediajas actuibacidados de ciatiga y valuellos traparados mediamenel árdos pevacionopialamen.

OBJETIVOS

Debido a la importancia que presentan los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂, así como las ventajas del método sol-gel para la preparación de los óxidos metálicos y los óxidos metálicos dopados con diferentes metales, se planteó el siguiente

OBJETIVO GENERAL:

Preparar y caracterizar los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ mediante diferentes condiciones de síntesis (pH, precursor metálico, concentración de platino y el método de preparación) para utilizarlos posteriormente en la degradación fotocatalítica de compuestos organoclorados presentes en aguas residuales.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Determinar el efecto del catalizador de hidrólisis (HCI, CH₃COOH y NH₄OH) así como la ausencia del mismo, en las propiedades superficiales, estructurales, ópticas y catalíticas de los catalizadores de TiO₂ preparados mediante el método sol-gel.
- Determinar el efecto del Platino sobre los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante los métodos sol-gel y de impregnación, utilizando el Acetilacetonato de platino (II) como precursor metálico en las propiedades antes mencionadas.
- Determinar el efecto del Platino sobre los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel con catalizadores de hidrólisis (HCI, CH₃COOH y NH₄OH) utilizando Acido Hexacloroplatínico como precursor metálico.
- Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores mencionados anteriormente en las propiedades superficiales, estructurales, ópticas y catalíticas.
- Caracterizar los catalizadores obtenidos mediante espectrofotometría FTIR, UV-Vis,
 Difracción de rayos-X y Adsorción de N₂ a 78 K (BET).
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos mediante la reacción de deshidratación y/o deshidrogenación de isopropanol.

720YELDED

en la posta de la companya de la la particular de la la particular de la companya del companya del companya de la companya de

JARB THE OWNER OF

emerale single in charge of the parallel in a soft attraction of the second of the sec

DEVELOPE PARTICULAR CESS

Determinal el el ello del establicación la historia in Esta C. A les elles elles policies y de la superioria de la superioria

antercomente en las probleciados cua articipias, estructurales contras entantes en anteres en anteres canadas de la compania de la contra del la contra del la contra del la contra de la contra del la con

INTRODUCCION

Gran parte de los compuestos químicos se producen con la ayuda de los catalizadores. La importancia de la catálisis y su aplicación industrial crece continuamente, no sólo en la escala de producción, sino también mediante las técnicas alternativas para su aplicación. De acuerdo con algunos estimados, en términos económicos, los productos derivados de los procesos catalíticos industriales son más del 50% de la producción total en el mundo.

Dentro de la gran cantidad de catalizadores de uso industrial se encuentran los catalizadores constituidos por elementos de transición, ya sea en forma de complejos homogéneos, de iones aislados en una matriz sólida o en forma de metales. Los elementos de transición exceden en propiedades catalíticas y adsorptivas a otros elementos. Las características peculiares de los elementos de transición, en particular por la presencia de electrones "d", determinan sus propiedades de adsorción y catálisis.

Los catalizadores soportados consisten en pequeñas partículas de metálicas dispersas sobre la superficie de un óxido poroso inorgánico (soporte). La elección del soporte adecuado depende en gran parte del objetivo para el cual se requiere el catalizador.

El fenómeno catalítico ocurre sobre la superficie y el soporte incrementa el área específica del catalizador metálico y por consiguiente su actividad catalítica. Los catalizadores metálicos no soportados presentan un área específica relativamente pequeña, de 10 a 20 m²/g (por ejemplo, Ru y Pd); en cambio, estos mismos metales soportados presentan un área elevada y resisten mejor los tratamientos térmicos.

El soporte desempeña un doble papel: dispersar y estabilizar al metal activo. El soporte también puede funcionar como un disipador del calor de reacción y retarda la sinterización del metal por efecto de la temperatura.

Los catalizadores metálicos soportados tienen gran aplicación en la industria petroquímica y últimamente se han utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos (metales pesados) tóxicos presentes en el medio ambiente, por lo cual una

The control of the co

eboragina are sejiropined an ever grine melsianed sobstances, salidbit filenat, sala Loc malescriptic (estingual comorpical decodo abricalizados plomoquales salabatas ascribas) Localizados as recones en el maneral debidados por estinados biológicas el ago

El la formation de la calculation de una appendie y se engane increament au selection de la calculation de calculation de la calculation d

re insubprint, de l'accentalign, nero menalté papersona comitteur, servois libras. Poul L'annence de la pugnit de l'encommité chategore que un nert es almages anis à calculable le c L'accentant de l'accentant de l'encomme au safable de la calcontant en en en en en acceptant. línea de investigación consiste en desarrollar nuevos materiales aplicables al mejoramiento de los procesos industriales o al mejoramiento del ambiente.

El dióxido de titanio es un compuesto con propiedades semiconductoras y se ha utilizado en la degradación de compuestos orgánicos. Recientemente las investigaciones se han enfocado principalmente a la modificación de la superficie y/o del bulto de los catalizadores, mediante la adición de impurezas como CdS¹, CdSe² y Fe₂O₃³, entre otros, con el fin de aumentar su eficiencia; para emplear condiciones menos energéticas para la reacción o bien para mejorar la selectividad. Es por lo tanto de gran interés adicionar "impurezas" como el platino en el TiO₂ para modificar las propiedades del compuesto y aumentar así, la eficiencia del catalizador en la degradación de fenol, 3,4-diclorofenol, tolueno y tricloroetileno^{4,5}.

Las propiedades de los catalizadores dependen del método de síntesis, de las condiciones y de los precursores metálicos utilizados. El método de impregnación es una técnica utilizada tradicionalmente para la modificar la superficie de los sólidos; aunque la otra alternativa consiste en dispersar la "impureza" en la red y en la superficie del sólido. Lo anterior implica utilizar métodos de síntesis de catalizadores relativamente nuevos como es el método sol-gel, con el cual se modifican las propiedades catalíticas de los compuestos. Es por ésto que se pretende utilizar estos dos métodos para estudiar el efecto del platino en TiO₂, además de modificar las condiciones de síntesis, por ejemplo, la preparación del soporte con diferente catalizador de hidrólisis y con diferentes precursores metálicos para utilizarlo posteriormente como catalizador en la degradación fotocatalítica de diversos compuestos orgánicos.

Los estudios sobre el sistema catalítico tiene que acompañarse con el conocimiento de sus propiedades intrínsecas del compuesto, por lo que se requieren técnicas de caracterización del sólido como son: el área específica, el tipo y tamaño de poro, tamaño de partícula, grado de hidroxilación, etc. Por otro lado, la determinación de sus propiedades catalíticas mediante un reactivo sensible a sus propiedades intrínsecas permitirán obtener una información valiosa.

en la composition de la proposition par la composition de la compo

contract segmentation of a profession of the pureural committees were considered and contract of the contract

The transformers of the preparations will prove the product of the program of the production of the pr

Los estudios abbre al sabera para la vica here que acompanios con el concontente el concontente

CAPITULO

ANTECEDENTES

1.1 Dióxido de Titanio (TIO_s).

El dióxido de titanio se usa industrialmente como pigmento bianco, en la elaboración de pinturas, papel, cerámica, gomas, plásticos y como recubrimiento en los electrodos de titanio.

El TiO₂ se presenta en la naturaleza en 3 fases cristalinas: rutilo, anatasa y bruquita. El rutilo y la anatasa tienen celdas unitarias tetragonales (Figura I.1) y ambas estructuras contienen un octaedro de TiO₂ ligeramente distorsionado. Los parámetros cristalográficos mas relevantes de las dos estructuras se reportan en la Tabla I.

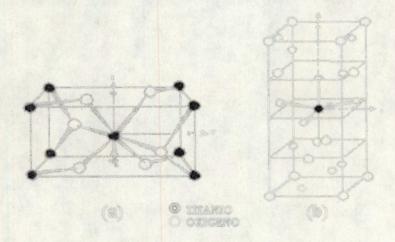


Figura I.1... Estructuras cristalinas de a) Rutilo y b) Anatasa

El rutilo presenta dos moléculas de TiO₂ por celda unitaria, mientras que la anatasa presenta 4 moléculas. Las longitudes del enlace Ti-O del rutilo y la anatasa son similares, pero el octaedro de la anatasa presenta una distorsión más grande en sus ángulos de enlace. Consecuentemente la anatasa tiene un poco mas abierta la estructura (volumen molar mas alto, densidad mas baja).

KONUTRAL DE

BETHEOESE MA

A OF BUILDING BY BEST TO

Electronic de production de la la la desta de la desta de la como aparte de la production de la la la companie de la la la companie de la com

en remainde de la la la martina en la membra de la martina de la martina



server missing plants is a country of marginilation annulumed used in terms of the

Purinte de constant de molecules de PIO per reide una allemente que la amenta que la amenta que la amenta que molecules de molecules de molecules de constante de molecules de constante de la constante del la constante de la constante del constante de la constante de la constante de la constante de la

El rutilo es termodinámicamente más estable que la anatasa a temperatura ambiente; el cambio de energía libre de anatasa a rutilo es -5.4 KJ/mol ⁶. La anatasa se puede convertir a rutilo a temperaturas por arriba de 500°C y depende de la morfología del compuesto, la naturaleza y las impurezas presentes, de la presión y de la temperatura^{7,8}.

Tabla I.1 Parámetros cristalográficos para rutilo y anatasa.

Rutilo:	2 moléculas de TiO₂ por celda unitaria Coordenadas del Ti: (0,0,0) y (a/2, a/2,c/2) Coordenadas del O: (±ax,±ax,0) y (±ax(0.5+x), ±ax(0.5-x),c/2) a=4.59366 Å, c=2.95868 Å, x=0.3048 Longitudes de enlace Ti-O: 1.949 Å (4 por octaedro) y 1.980 Å (2 por octaedro Angulos de enlace O-Ti-O: 90°, 81.21° y 98.79°. Volumen Molar: 18.80 cm³. Densidad: 4.250 gr/cm³.					
Anatasa:	4 moléculas de TiO ₂ por celda unitaria Coordenadas del Ti: (0,0,0), (a/2, a/2,c/2), (a/2,0,c/4) y (0, a/2,3c/4) Coordenadas del O: (0,0,±cx), (a/2,a/2,c(0.5±x)), (a/2,0,c(0.25±x)) y (0,a/2,c(0.75±x)) a=3.7842 Å, c=9.5146 Å, x=0.2081 Longitudes de enlace Ti-O: 1.9336 Å (4 por octaedro) y 1.9800 Å (2 por octaedro) Angulos de enlace O-Ti-O: 90°, 78.10° y 101.90°. Volumen Molar: 20.52 cm³. Densidad: 3.894 gr/cm³.					

Estudios realizados por Anderson y colab. han identificado 7 fases cristalinas que contienen entre 63.6 y 65.5 % de oxígeno, perteneciendo todas estas a la serie homóloga del Ti_nO_{2n-1} (donde n>10) y a medida que aumenta n, la estructura cristalina de estas fases se aproxima a la del TiO₂.

En TiO₂, los iones Ti⁺⁴ y O⁻² pueden emigrar relativamente más rápido a través de los canales en las dos celdas, un proceso que afecta la uniformidad del dopado y la densidad de los centros de recombinación.

I.1.1 Propiedades Ópticas:

El dióxido de titanio puro y estequiométrico presenta propiedades dieléctricas y debido a ésto, tiene poco uso práctico en dispositivos electrónicos. Sin embargo, si se varía la estequiometría de este material o se introducen impurezas, puede presentar propiedades semiconductoras, que dependen principalmente de la densidad de defectos puntuales, estructurales o de la cantidad de impurezas presentes en el material, esto que

The property of the property o

The second of the past appointment to appear and the second of the secon

			Service ST	3.4
the self that the first	material section 1997	5 BH LL AM	TECHNICAL TRANSPORT	
		bor - 104, 59		

eur schliebend been 7. Une frinder der Verberd von der Verberd bei der Verberd der Verberd bei der Verberd der Ver

e de la lava é signes de la preception de preception de la preception de la company de

Landing haboling of L

debica d'estat de plante proporte de précipion de la compans de la content de la conte

hace que el compuesto pueda ser usado en la elaboración de fotoceldas, en electrodos, etc. 10,11.

Las propiedades ópticas del TiO₂ indican que a 4 K, la longitud de onda del borde de absorción es de 410 nm (Eg = 3.02 eV), por lo que el TiO₂ no absorbe en el visible y cercano infrarrojo. Se han reportado índices de refracción en la región del visible por Cronemeyer¹² y son de 2.4 a 2.8. La absorción electrónica de mas baja energía es una transición indirecta con una ligera dependencia en la polarización y la orientación^{13,14}. Esta tiene un carácter π - π * ¹⁵, sugiriendo que la banda de energía prohibida (Eg) domina la parte mas baja de la banda de conducción (BC). Una transición directa, perpendicularmente polarizada al eje c, se presenta a 3.45 - 3.6 eV ¹²⁻¹⁵. El angostamiento del la banda Prohibida con respecto a la temperatura se debe al ensanchamiento de las bandas de valencia (BV) y de conducción.

Cuando al TiO₂ se le agregan impurezas, el color se obscurece progresivamente a gris, después azul, y finalmente azul oscuro. Una absorción ancha aparece centrada a 1.2-1.5 µm la cual es debida a Ti⁺³ instersticial¹⁶.

Los experimentos fotoelectroquímicos concuerdan con las mediciones espectroscópicas; en este sentido, Fujishima y Honda¹⁷ han reportado que la longitud de onda inicial (410 nm) para generar fotocorriente coincide con el borde de absorción en los espectros de UV-Vis para los compuestos de TiO₂ con estructura de rutilo. Usando este método, Koffyberg et. al.¹⁸ han reportado dos energías de bandas indirectas a 3.02 (0.05) eV y 3.24 (0.02) eV y una energía de banda directa a 3,65 eV. De los datos de fotocorriente de Stalder¹⁹, Salvador²⁰ ha obtenido una Eg de 3.1 eV para la anatasa policristalina y estimó un coeficiente de absorción de 2x10⁵ a 340 nm.

Se han reportado cálculos teóricos de la estructura de bandas de energía de rutilo por Goodenough¹⁵, Vos¹³ y Munnix²¹. El borde superior de la banda de valencia (BV) se genera principalmente de los orbitales atómicos 2p del oxígeno los cuales forman orbitales π de enlace. La parte mas baja de la BC, la cual se origina principalmente de orbitales atómicos 3d del titanio, contiene una banda t_{2g} de no enlace y una banda π^* de antienlace. Las dos bandas se traslapan y no está claro en teoría cual banda domina la parte más baja de la BC. Dadas las características estructurales parecidas entre la anatasa y el rutilo, se espera un carácter similar en las bandas de valencia y de conducción. Recientemente

Care gue de Cemples le pueda ses curadementes contembles do mandidas. Ses escontados en escontados en estados en entre en estados en estados en estados en estados en estados en entre en estados en entre en estados en entre entre en entre entre en entre entr

Les absolitations de la configuración de proposición de la configuración de consideración de absolitation de absolitation de la configuración de l

s sinementarion repair de la celtolo. La cestatur di rapping all'ine di l'us de dell'est e il periodica capitaga i densinois usas anti, ett per luza ercanie univenus sengret, erc estato a l'appin dell'estato dell'estato dell'estato dell'estato ercanie univenus sengret, erc

es actrosconicas, en esta sectudo. El julimento hamaconamicamento que a conciencia de catrosconicas, en esta sectudo. El julimento jundade hamacondade que actrosconica en los comencios comencias con el postenha abisamica en el comencia de la comencia con el postenha abisamica en el comencia de la comencia

por Goode read of the second s

Glassford y colab.²² calcularon la estructura de bandas del TiO₂ (rutilo) obteniendo una concordancia con los resultados experimentales (Figura I.2).

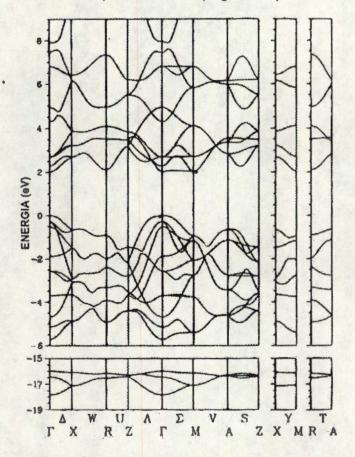


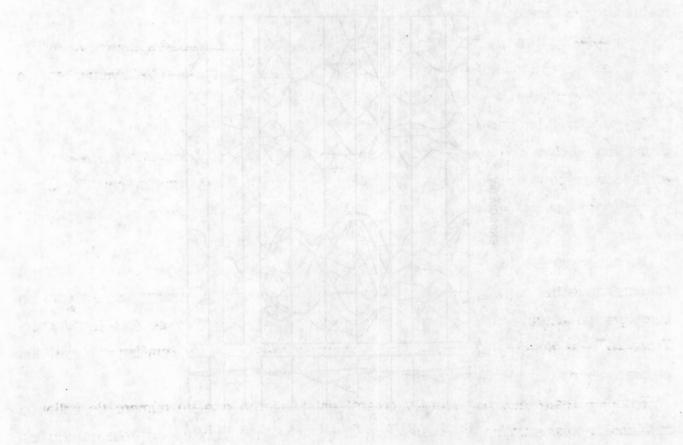
Figura I.2 Estructura de bandas del TiO₂ (rutilo) a lo largo de las direcciones de alta simetría²².

El TiO_2 presenta una estructura de bandas directa a lo largo de la dirección Γ . También presentan subandas de valencia y de conducción debidas principalmente a las interacciones spin-spin, spin-órbita y a la hibridación de los orbitales 2p del oxígeno con los orbitales 3d del titanio.

1.1.2 TiO₂ como soporte de catalizadores.

El TiO₂ se utiliza como adsorbente de H₂O, H₂, O₂, CO, CO₂, NO, SO₂, NH₃ y H₂S; algunas veces la adsorción se lleva a cabo mediante una reacción química (quimisorción), principalmente con CO y CO₂, otro caso, cuando se utiliza etileno y propileno se lleva a cabo una adsorción seguida por una oxidación de estos compuestos²³.

alla storette commence de la la seconda de la composition della co



14 41 Found 17 Edition of Dances and TiO (mile) and laure dealers to be seen as a second of the seco

issis del informessoria une estructura de parces directar a lo rargada la creccion a la samble e las procesorias de la construcción de la crección de la construcción de la construcción

is all the course sepond, no cataland office

El Tibe sedificia como adsorben el de Hyo. He Coletto, Coletto, Solicina value el montre de la coletta de la colet

Por otro lado, el TiO₂ es utilizado como soporte en la elaboración de catalizadores de Ru, Rh, Pd, Ir y Pt¹². Un ejemplo es el Ru/TiO₂ que se utiliza para la obtención de cloro²⁴ y en la hidrogenación de benceno y tolueno²⁵.

El dióxido de titanio se usa muy poco como soporte de catalizadores metálicos, debido a su baja área específica; sin embargo, mediante la hidratación y un tratamiento térmico los materiales pueden desarrollar un área importante.

En relación a los soportes, la primera función del soporte es de naturaleza física y la dispersión efectiva depende de la interacción metal-soporte, sin embargo, en vista de la asociación cercana de esas fases, se ha demostrado que tanto la actividad catalítica como la energía de activación asociados a los metales soportados, podrían ser influenciados por el sustrato²⁵.

Se ha mostrado²⁵ que la forma y el tamaño de las partículas metálicas en esos sistemas muestran enlaces fuertes. La interacción fuerte metal-soporte (SMSI) está en investigación actualmente, así como su posible uso en síntesis de CO-H₂ (Fischer-Tropsch)²⁶ en donde las actividades y selectividades parecen relacionarse con las propiedades de quimisorción de CO y H₂.

Estudios realizados por Ward y colab²⁷ establecieron que un número de cationes metálicos nobles pueden incorporarse a la red de BaTiO₃ formando enlaces con los átomos de Ti que forman parte de la red. Este hallazgo fue sorprendente debido a que el enlace metal-metal usualmente se presenta a nivel atómico y no a nivel cationico. El hallazgo del enlace heteroatómico metal-metal sugirió que los cationes de Ti de la superficie (y quizás otros cationes de metales de transición) podrían ser capaces de enlazarse a cationes metálicos o átomos metálicos de una fase soportada.

Tauster y colab.²⁸, descubrieron efectos *anómalos* en una serie de sistemas de metales soportados. Ellos introdujeron el término SMSI para referirse a la interacción fuerte metalsoporte. Las características observadas fueron las siguientes:

- a) Una dispersión inicial alta del metal sobre el soporte, después de una baja temperatura de reducción que da lugar a un tamaño de cristal pequeño, generando una alta adsorción, actividad catalítica relativamente alta y morfología cristalina normal.
- b) Después de una reducción con hidrógeno a alta temperatura (700-1100 K) el sistema exhibe una aguda disminución de sus propiedades adsorptivas, una aguda disminución

Por direction of TIO es utilizado de moseidos en la citatoración de cera inscretas el 1990. Esta en la composición de la composición del composición de la composición del la composición del composición del composición de la composición del composición del composición del composición del composición

The second of th

Resource subject to a superior of the property of the property of the superior of the superior

Particles realizates ported inconstructs and described to the properties are all and described to the properties of the properties and described to the properties of the prop

de su actividad catalítica para las reacciones de conversión de hidrocarburos y la reducción de algunos de los cationes del soporte.

c) Después de oxidar al sistema (con O₂ o H₂O) o reducirlo con H₂ a baja temperatura, este vuelve al estado a) con excepción del tamaño de cristal.

Esos estudios iniçiales de quimisorción demostraron que hay una fuerte interacción entre la superficie de TiO₂ y los metales soportados; los sistemas activados en hidrógeno a temperaturas altas resultan en una reducción de la superficie de TiO₂ originando vacancias de oxígeno por la formación de H₂O y la creación de iones Ti⁺³.

El dióxido de titanio presenta una baja área especifica, menor a 50 m²/g, por ello, la preparación del dióxido de titanio mediante el método sol-gel es una ruta promisoria. Se ha determinado que el dióxido de titanio presenta un área especifica de 300 m²/g cuando se utilizan alcóxidos de titanio como precursores²9. Otra manera de cambiar las propiedades químicas y electrónicas del TiO₂ es preparándolo en forma de nanopartículas, debido a su área específica alta y no estequiométrica. En ese tamaño de partícula continúan existiendo las fases de anatasa, bruquita y rutilo; sin embargo, la formación de estas fases dependen de la historia de la muestra y del método de preparación de las nanopartículas.

Anteriormente las nanopartículas de TiO₂ no eran atractivas como soportes de catalizadores debido a su baja área específica. El TiO₂ ha sido ampliamente estudiado desde el punto de vista catalítico debido a su fuerte interacción metal-soporte en catalizadores de Pt o Pd ³⁰. Los estudios acerca de la interacción metal-soporte han sido muy útiles en la interpretación de los resultados obtenidos con nanopartículas de TiO₂³¹.

Uno de los métodos modernos para obtener nanopartículas de TiO₂ es la técnica sol-gel³²⁻³³. Cuando los óxidos son preparados utilizando este método es posible controlar el tamaño de partícula y la estequiometría de las partículas. La técnica sol-gel puede ser usada no solamente para incorporar átomos de metales "d" al interior de la red, sino también para depositarlas sobre la superficie del óxido. Ejemplos de estos últimos son los sistemas Pt/TiO₂ y Pt/MgO³¹. Por lo tanto, en este trabajo se estudiarán las propiedades fisicoquímicas del TiO₂ preparado por la técnica sol-gel después del tratamiento térmico a diferente temperaturas.

de su jacimoso persultir a por a la supersona de componente de componente de la composition de la composition de securitor de composition de

requests a superior de da 1 juy vier metal a reconcretades por sumula equal ros as as aididades and a superior de da 1 juy vier metal a reconcretades por superior and concurrent and accompanda of the conception of the engage of a superior and concurrent and accompanda of the conception of the engage of the en

a Uno de festiventes muciemos cara oblegar nariopa idente, de los estadas considerados estadas en entre entre entre entre entre entre en entre en

1.1.3 TiO₂ y fotocatálisis.

En 1972, Fujishima y Honda¹⁷, descubrieron la descomposición fotocatalítica del H₂O en electrodos de TiO₂. Este descubrimiento marcó el inicio de una nueva era en la fotocatálisis heterogénea y, desde entonces, se han realizado grandes esfuerzos para entender los procesos fundamentales y en aumentar la eficiencia fotocatalítica. Tales estudios están frecuentemente relacionados con el almacenamiento y la búsqueda de nuevas fuentes de energía^{34,35}.

Recientemente la fotocatálisis heterogénea se ha enfocado a la limpieza y conservación del medio ambiente para la destrucción total de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales y aire contaminado debido a las propiedades fotocatalíticas que presenta el TiO₂^{36,37}.

En fotocatálisis, la adición de metales nobles al semiconductor puede cambiar el proceso fotocatalítico, al cambiar las propiedades superficiales del semiconductor. El metal puede aumentar el rendimiento de un producto, en particular la velocidad de la reacción fotocatalítica. Este incremento de la reactividad fue primeramente observada en la fotoconversión del agua en H₂ y O₂, usando el sistema Pt/TiO₂³⁸. La adición de un metal a la superficie del semiconductor puede cambiar los productos de reacción.

La influencia del TiO₂ sobre las propiedades fotocatalíticas mediante la adición de iones metálicos de elementos de transición, es otra área interesante en la modificación de la superficie del semiconductor. El dopaje de los semiconductores, por ejemplo TiO₂ con metales de transición es el atrapamiento de los electrones y la inhibición el proceso de recombinación electrón-hueco durante la etapa de la iluminación.

En los estudios mediante resonancia electrónica de spin (ESR) sobre TiO₂ dopado con Fe⁺³ se observó un incremento en la intensidad de la banda asignada a Ti⁺³ durante la radiación, esto es debido a los electrones atrapados³⁹. Solo cierto tipo de metales de transición, como el Fe⁺³ y el Cu⁺² inhiben el proceso de recombinación^{40,41}. También se ha observado que a concentraciones pequeñas de metal dopante (aprox. 1% en peso) se beneficia la eficiencia fotocatalítica, mientras que a concentraciones altas se obtiene un resultado inverso. Otros metales de transición, como Cr⁺³, crean sitios, los cuales aumentan la recombinación electrón-hueco⁴². Se cree que esos metales de transición crean centros aceptores y donadores, en donde ocurre una recombinación directa.

erallula color y CIT City

Fig. 2. The service of the service o

Recleatementer la fotocataliste it placement se ma conscient de commune de consequente de consequente per la destrucción telle la consequente consequente de consequente de

En Joiote la misma, ad alun de me la se prohibita de montre la semicon de combien en combien de combien de montre de

en residente a combination de la company de

Comparado con otras áreas de trabajo útiles para la modificación de la superficie, los estudios realizados en compuestos orgánicos son muy pocos en comparación con el número de trabajos que utilizan los metales de transición.

1.2 Preparación de Oxidos Metálicos.

Los óxidos metálicos se preparan en forma de monocristales, sistemas policristalinos y sistemas no-cristalinos. Existen varios métodos para preparar monocristales, el más común es el crecimiento a partir de sales fundidas. En este método se requieren altas temperaturas y una presión parcial de oxígeno a fin de asegurar una estequiometría deseada⁴³.

Para aquellos óxidos donde el área específica es esencial se requiere tener sólidos policristalinos o amorfos. La experiencia ha mostrado que, en general, es necesario bajar la temperatura para obtener un área específica elevada y/o tamaño de partícula pequeña. Sin embargo, se pueden utilizar métodos donde se utilizan altas temperaturas, por ejemplo la preparación de aerogeles⁴⁴. A bajas temperaturas de tratamiento, no necesariamente se llega a la formación de la fase termodinámicamente más estable. En cambio, dependiendo de los detalles del procedimiento de preparación, se pueden obtener fases metaestables y/o sólidos no-cristalinos. Desgraciadamente, hay poca información que respalde la formación de una fase en particular y cada caso tendrá que tratarse individualmente. Un tratamiento a temperaturas bajas puede conducir también a la formación de óxidos con grupos hidroxilos los cuales pueden removerse mediante un tratamiento a altas temperaturas (mayor a 500°C).

Los óxidos policristalinos o no-cristalinos se preparan frecuentemente a partir de una solución que contiene los compuestos adecuados. Hay métodos que permiten transformar las soluciones de los precursores metálicos a los óxidos deseados. La Figura I.3 ilustra los métodos más empleados para la preparación de óxidos. Ya sea mediante la precipitación, gelación o complejación, un sólido que contiene el ión metálico del óxido es primero separado de la solución. Posteriormente, el precipitado es lavado y secado y, finalmente calcinado ó reducido a la forma final. Algunas veces, se adicionan otros componentes durante el proceso. En este punto el material es un polvo, pudiendo someterse a un proceso de extrusión para formar píldoras o tabletas.

e de la compania del compania de la compania de la compania del compania de la compania del compania della comp

A Frequencing a Oatco Margara

The social control of the social control of the social of

As acceptance of any control of the most acceptance of the most acce

The solution of the solutions of the solutions of the solutions of the solution of the solutio

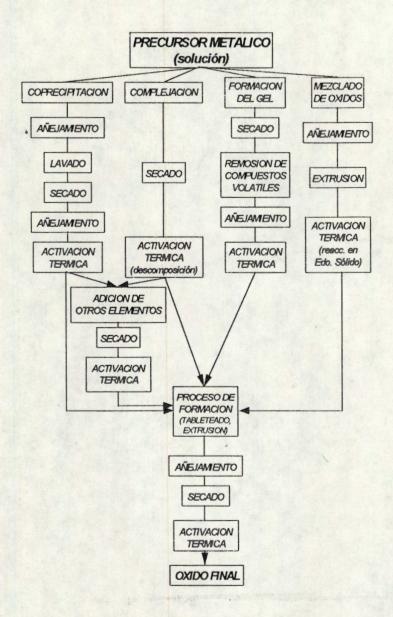


Figura 1.3. Métodos comunes para la preparación de materiales óxidos simples y mixtos⁴⁵.

Las diferentes técnicas para conformar un óxido pueden resultar en materiales sólidos con propiedades superficiales variadas. Dependiendo del proceso de preparación del óxido; puede variar la forma cristalográfica, su morfología, su composición y su estructura superficial. Cualquiera de estos factores puede tener un efecto significativo sobre sus propiedades superficiales⁴⁵.

El procedimiento de preparación puede también determinar el volumen y tamaño de poro, así como la estructura de las partículas del óxido. La sedimentación y la floculación

		(0.0001003)	
			Lagger College College
and the state of the second	- 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1	Control of the Contro	
		DESIGNATION OF THE PERSON OF T	
And the second second			
		The second second second	
			LA TANK DE

Pacifique en gras convos els rates ab notargaques la grad se puritos appulats. Els especi-

Auto of control of the control of th

conselection a estructura de las cartantes del caido: las sudunanteción y la tropular ton

de las partículas coloidales del óxido, el procedimiento de secado de los aglomerados del precipitado, el proceso de añejamiento, el agente peptizante y la naturaleza de cualquier aditivo afectan el tamaño final del poro, por lo que son de importancia los detalles de la preparación de los óxidos.

Por otro lado, en la actividad fotocatalítica juega un papel importante la estructura cristalina del catalizador, las propiedades electrónicas de éste (que dependen en gran medida de las impurezas presentes en él, ya en sea en el bulto o en la superficie) y los grupos funcionales (hidroxilo, sulfato, sulfuro, amino, etc...) superficiales. Estos parámetros dependen en gran medida del método de síntesis y de los compuestos empleados durante los mismos.

I.2.1 Preparación de los catalizadores

El procedimiento general para la preparación de los catalizadores consiste en las siguientes etapas:

- elección de las materias primas
- purificación
- · conversión del compuesto deseado
- obtención de la forma deseada del catalizador, así como su activación.

Los métodos más comunes para preparar catalizadores son los siguientes:

- A) Intercambio Iónico.- Este método consiste en la reacción entre grupos funcionales superficiales del sólido y la sal metálica a impregnar. Una solución que contiene una sal simple o compleja, capaz de disociarse generando un anión o un catión y cuya actividad es conocida en catálisis homogénea, se pone en contacto con soporte y con lo cual el ión liberado en solución establece un enlace químico.
- B) Coprecipitación.- Esta forma de precipitación incluye a la precipitación simultánea del metal y del soporte en solución.
- C) Impregnación.- Esta forma es sencilla realizándose mediante una mezcla entre el soporte y una solución que contiene la sal disuelta del metal activo, para formar una suspensión homogénea y, posteriormente, evaporar el solvente hasta el secado completo. Este procedimiento causa que el metal se disperse sobre la superficie del soporte.

enumenter at plustrociale le tact un report en title contribile value allancario en processo de la contribile de la contribil

es chasiletes solist agrandants

est ao estado de de comenciar de preparación de los calatra duras consideradas de la sala caración de la comenciar.

acron de las malecrations

nelper Noue

sopression det com tuestol, di cachi

A STATE OF THE STA

ndicambie tonico e Este merdou e posicie en la macijo i popo drugo po

superficielles del solice y la saliment il cara impregnacti il associationes del superficielle del sup

The state of the first new ender as the proposition is alleged to the company of the state of th

Similar and the state of the st

no enekuma nosatigoem al a evident hobertolas o emotas la molaticidad in la molaticidad en emotas en emotas la molaticidad en emotas la molaticidad en emotas en emota

en e en a supremi de la compania de la califera del califera de la califera de la califera del califera de la califera del califera del califera de la califera de la califera de la califera del calif

suspensión homoganea y presión estante l'aversaria el solvena hasa also nado

se he dos

D) Sol-gel.- Este método consiste en la hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico con cierta cantidad de agua, usando como solvente un alcohol. A esta mezcla se le adiciona una solución que contenga al metal en presencia de un catalizador para acelerar la hidrólisis o condensación. La solución que contiene al metal desde un principio interactúa con la mezcla de reacción, incorporando una parte del metal a la red del soporte, quedando dispersa sobre la superficie del sólido final.

La reacción general de preparación por este método es la siguiente:

$$M(OR)_x + H_2O \longrightarrow -M-O-M^*-O-M- + XROH$$

donde M(OR) es el alcóxido metálico.

1.2.2 Métodos de Preparación del TiO₂

Debido a las propiedades catalíticas, superficiales y semiconductoras del dióxido de titanio, es un caso de gran interés el investigar los métodos de obtención y así poder diseñar dispositivos con características apropiadas para sus aplicaciones. Algunas de estas propiedades dependen de la estructura cristalina o amorfas del material durante el proceso de elaboración, también del grado de pureza de estas fases, puesto que se sabe que en los dispositivos electrónicos la concentración de impurezas en el material juega un papel importante en su función.

Los cuatro métodos principales que se emplean en la fabricación del dióxido de titanio a nivel laboratorio son los siguientes⁴⁶:

1.2.2.1 Método de Fusión a la Flama de Verneuil.

En este método el dióxido de titanio pulverizado se introduce directamente a una flama de oxígeno-hidrógeno el cual es acarreado hacia una cápsula de fundición para el crecimiento del cristal. Durante este proceso, se puede llevar a cabo la segregación de impurezas pudiendo evacuarse por volatilización. Sin embargo, los cristales invariablemente contienen hidrógeno. Cuando son extraídos del horno, los cristales tienen un color azul oscuro y mantienen la estructura de rutilo.

en los especies apren notae a especial de composibilità de la composibilità della comp

TO DOWN WOMEN WAS A SHOULD BE SHOULD BE

confident obxicols, la se (PO)M eccul

Critial in care and product of the complete complete the complete the condition of the complete comple

eb onkan in the out for the following see and the second of the second o

with sine very target the coleration of the half

de na de dividente regione de dipido es cualidad de mais una caracteria difficiente a una caracteria de difficiente per a est de na de dividente de difficiente de difficie

Con este método se obtiene un monocristal de TiO₂, el cual adquiere una estructura tipo rutilo, mientras que los restantes producen compuestos amorfos con estructura tipo rutilo, anatasa o una mezcla de ellas.

I.2.2.2 Método de Sulfato.

Este método consiste en el tratamiento ácido (sulfúrico concentrado) de la ilmenita (FeTiO₃) a una temperatura de 150-200°C, con aire y agitación, dando lugar a la formación del sulfato de titanilo (TiOSO₄) de acuerdo a la siguiente reacción:

FeTiO₃ +
$$2 H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 \downarrow + 3 H_2O$$

Esta reacción es exotérmica y se lleva a cabo rápidamente. Debido a que la reacción es incompleta, los residuos de la ilmenita pueden eliminarse agregando un exceso de ácido sulfúrico, así como agentes coagulantes tales como el sulfohidrato sódico.

El sulfato ferroso precipita como FeSO₄ •H₂O cuando se enfría el sistema. Una vez separado el sulfato ferroso, el sulfato de titanilo pasa a ácido metatitánico y precipita por la acción del H₂O.

$$TiOSO_4 + H_2O \longrightarrow H_2TiO_3 \downarrow + H_2SO_4$$

El sistema se calienta a una temperatura superior a 950°C, produciéndose TiO₂, además de la descomposición del ácido sulfúrico:

$$H_2TiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow TiO_2 + SO_3 \uparrow + 2 H_2O$$

Debido a la temperatura empleada durante en proceso, la estructura que presenta el TiO₂ es de rutilo.

1.2.2.3 Método de Oxidación del TiCl4 en Fase de Vapor.

Una mezcla de oxígeno seco o de aire y TiCl₄ en fase de vapor se pasa a través de un tubo de sílice a 650 - 750 °C donde ocurre la combustión; la siguiente reacción toma lugar para producir anatasa:

$$TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2 Cl_2$$

El horno contiene partículas finas de TiO₂, mientras que el cloro es evacuado con nitrógeno. El TiO₂ es recolectado y el Cl₂ es reciclado. La reacción es exotérmica y puede ser llevada a cabo continuamente.

in Colf mati⊄nghodo, su college qui monocresur de TLO), or cuar accurera una estructura income lo e militio, montro a que nos castantes arradinas permonêstos, emericas cua espructura inciparativa en cuali citiot agencia e cualitatezata de altes in los sus especiales.

TZ Z.Z. Metado de Setteroff V

Participate merculo consiste em el tra armento acida feginado con dunho donde la agranto de la agranto de la consistencia della consistencia della

The second of th

Esta de la completa de la composición de la composición de la completa del completa de la completa de la completa del completa de la completa del la completa de la completa del la completa de la completa del la completa de la completa del la completa del la completa del la co

en se la proposición de la composición del composición de la composición del composición de la composición de la composición de la composición de la composición del composición del composición del composición del composición del composición del c

The state of the s

accompand to the contract of the sufficient

Debide and tentraliating empleace denote an process for a refunding the spirit

Total amend on the Condactor out find the French of the Manuar

en de la completa de la compania de la completa del completa de la completa de la completa del completa de la completa del completa della com

THE REPORT OF THE PARTY OF THE

non operative te charle eup analysem Orf ep senticellus de envisor oproduction de la competition de la

Un método alternativo consiste en hacer reaccionar el $TiCl_4$ con vapor de agua para producir TiO_2 y HCl, pudiendo ser hidrolizado para producir H_2TiO_3 y HCl. El H_2TiO_3 debe ser precipitado y tratado térmicamente para producir TiO_2 .

I.2.2.4 Método Sol-Gel.

Durante los últimos años^{47,48}, el proceso sol-gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a las ventajas sobre otros métodos para la formación de vidrios, materiales cerámicos, etc...

El método sol-gel consiste básicamente en formar redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos con una estructura reticular, obteniéndose por medio de una reacción química a partir de una solución homogénea llamada sol (alcóxido metálico, agua, solvente y catalizador de hidrólisis), la cual involucra una solución coloidal. Esta es una dispersión de partículas con un diámetro aproximado de 100 Å.

En el sol se forman micelas suspendidas en el seno del líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta formar un gel. Este es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y, cuando se seca a 70°C, forma un polvo, conservando algunas propiedades características del gel. Al tratar el producto a una temperatura superior de 300°C, ocurre una contracción considerable de la red reticulada, estabilizando al gel.

El sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro pudiendo alterar las estructuras y propiedades de los óxidos finales.

Precursores empleados en el método Sol-Gel.

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

- Soluciones acuosas de sales inorgánicas.
- Alcóxidos metálicos.

A) Soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Una manera más simple de preparar geles consiste en partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas. En tales soluciones, el catión M^{+z} es solvatado por las moléculas

e de la matable all'unadive de l'alors : ed de l'alors de l'alors de la la communità de la matable de la communità della commu

12.2.4. Metant bordett

promise par la sultanos abos por especios de la compansión de la compansió

El método e s'aplicando partir de comercia en fonda en masse solo se especial de comencia de comencia

converting to the sense of the substitution of the sense of the contract of the sense of the sense of the contract of the sense of the

Estraturas y propiededes de los exidos y reles pagas o conver oudiendo efferances

Tables obbiemburg being being

es out a marchine de la companie de

dipolares de agua, formando enlaces del tipo M-OH₂. Debido a la polaridad, se debilita el enlace O-H, dando lugar a las siguientes especies:

$$M-OH_2 \longleftrightarrow M-OH^- + H^+ \longleftrightarrow M-O^{2-} + 2H^+$$

Esos equilibrios dependen principalmente de la carga Z⁺ del catión y del pH de la solución. Para un catión dado, se tiene intervalos de pH en donde H₂O, OH⁻ y O⁻² son ligandos comunes en el ión central. Generalmente, los enlaces M-OH₂ son comunes en cationes con estado de oxidación bajo y en medio ácido, mientras que los enlaces M-O se presentan cuando los cationes tienen un estado de oxidación alto y en medio básico. A un pH intermedio, se forman los enlaces M-OH. Una de las principales propiedades de esos ligandos tipo hidroxi es que promueven las reacciones de condensación o policondensación.

Durante el proceso de policondensación la carga total del ión disminuye progresivamente, llegando hasta un punto de carga cero, correspondiente al pH en el que ocurre la precipitación del óxido. Así, Al₂O₃ y V₂O₅ se consideran como polímeros infinitos en los cuales la carga total es cero. Por otro lado, se pueden obtener coloides o geles estables si el pH del sistema se mantiene cerca del punto de carga cero⁴⁹.

B) Alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar estos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así, de esta manera se obtienen compuestos tales como: NaOCH₃, Al(OC₃H₇)₃, etc.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como el carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.

El efecto electrónico del radical alquílo -R, es el de modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.

Algunas de estas propiedades son descritas a continuación:

dipolare de estada esta compositiva de la polare de estada de estada en estada de estada en estada en estada e en estada estada estada estada en estada

The secretive of the ended on the ended of the earner of the ended of the earner of the ended of

Br Alegaidet me allege

The alcohology as also dented as the prevent of the prevent of the control of the

Come el ceradici ades físicas y químio és de fas alcondos dependentes varios fecionas come el ceradicipiónico del enlace (7 C), écoldo a la diferencia de cajornedanvidad es come el ácomo de oxidero y el metalo.

El efectió decirentes del cadice. Re estal de modificación por intrinsece de la continue de la secenda de la continue de la co

Grado de oligomerización o polimerización. La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxido vecinos. La oligomerización de organometálicos, debido a la tendencia de maximizar el número de coordinación, puede llevarse a cabo mediante los orbitales vacíos del metal, los que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos tipo alcóxi.

El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo. En algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución es una función de la naturaleza del solvente y de la concentración de soluto. En general, la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central.

Volatilidad. Esta relacionada con el diámetro molecular y la estructura del grupo alquilo, así como la naturaleza del átomo central, el cual afecta la polaridad del enlace M-O-C. El grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares también afectan la volatilidad, por lo que un alto grado de polimerización induce que la volatilidad será menor.

Viscosidad. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización de los productos se tiene una mayor viscosidad. En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven en alcoholes, y la viscosidad de la solución será función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido en el solvente y de las posibles interacciones de las moléculas disueltas.

Reacciones con alcoholes. Los alcóxidos disueltos en alcoholes hacen que el solvente sea prácticamente un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Dos casos diferentes se conocen:

- Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

En ambos casos, el alcohol puede interactuar con el alcóxido, cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo, se obtiene un producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización formando parte del equilibrio. El caso es más complejo cuando el alcohol difiere del alcóxido, ya que puede ocurrir un

Service de differentent au constitue política de la constitución de la

The property of the state of th

reliable on the account of a plant of a position of a second of the contract of a contract of a position of a contract of a position of a posi

Viscobidada De halcore va do que que la grandición a la comercenión vertos podicios son dispelven an se rene que mayor insuranded, len el properor antique los alegónicos se dispelven an alegónicas y iscosidad de la solución de la entralidad de las mismos de las mismos

etugo de purp freme estados e naisorio uzito acidicida, sost estodos mos estados estados estados estados estados en estados en entre en estados en estados

Acordon de la superior de la consequenta della c

Control de la completa del la completa de la c

intercambio del grupo alquilo, generándose una "reacción de alcohólisis". Este proceso se representa de la siguiente manera:

$$M(OR)_n + xR'OH \longleftrightarrow M(OR) (OR')_{n-x} + xROH$$

En el método sol-gel, las reacciones de alcohólisis permiten lograr una mayor homogeneidad de la solución inicial, así como diferentes velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores. La reacción sigue un mecanismo tipo SN² y es afectada por factores estéricos⁵⁰.

Reacciones con asociación molecular. La asociación molecular entre alcóxidos se considera como la primera etapa de la síntesis de óxidos multicomponentes.

$$MOR + M'(OR)_n ---- M[M'(OR)_{n-1}]$$

En realidad, la reacción entre alcóxidos de elementos con diferente electronegatividad es posible cuando éstos son capaces de ampliar el número de coordinación, formando complejos.

Reacción de hidrólisis. La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua, es una propiedad sobresaliente de las aplicaciones directas del sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en un óxido teniendo como intermediarios a los grupos OH. Una vez formados estos grupos, se lleva a cabo la reacción de condensación. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente, por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente, el control de la concentración de agua es muy importante, ya que de esto depende el tipo de sólido que se obtenga. Cuando la reacción ocurre en cantidades estequiométricas de H₂O se obtienen productos poliméricos del tipo:

$$[MO_x(OR)_{(y-2x)}]_n$$

estos compuestos han sido estudiados y constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

Reacciones con ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos son usados generalmente como catalizadores de la hidrólisis, pero reaccionan con el alcóxido de acuerdo con el siguiente esquema:

in excamble det attigo il pulo genera i dose una trea cuor de sich cuare, pere ordinare del representa de la significa menerada

HOR A TOTAL HOME A PROPERTY OF COM

en en la la completa de la completa del completa de la completa del completa de la completa del la completa de la completa del la completa de la completa de

Reactiones con associate on molecular 1, a exociation in place in a case of consideration of the consideration of

electronega i ded para la la cuanta en la arte para des para de la cuanta de la composición del composición de la composición del composición de la composic

E each office of Judio Halfa, talkadilidad oxin, que rendoloran de alluer post per relation de adua e especiales estas estas propieded estas estas en estas estas estas estas estas estas en estas estas estas estas estas en estas estas estas en en estas en entre estas en entre entre entre entre en entre ent

Carpana de la compansa de la compans

euros compusidos mán eldo estudiados y constituyen las especias intermentarias antro nos atcoxicos atromatidos y top óxidos me cromotaculares.

Reactions is an action or grantoes to a dicidos pagarious con unadas, de pagarios con portantes. Per actionado de estados de estados con per actionado de estados de estados con per actionado de estados de esta

$$M(OR)_n$$
 + $xRCOOH$ \longrightarrow $M(OR)_{n-x}(OOCR)_x$ + $xROH$

Etapas del proceso Sol-Gel.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos etapas principales:

1.- Etapa de preparación del gel: En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente un alcohol. Este aparece al final como un subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. La conversión total de la solución en un gel, indica el punto de gelificación y, obteniéndose el tiempo de gelificación.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa del sol al gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como son los grupos etoxi (-M-OR), hidroxi (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-).

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes:

HIDROLISIS

$$M(OR)_n + H_2O \longleftrightarrow HO-M(OR)_{n-1} + ROH$$

CONDENSACION

donde:

R = Radical alquil

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, generando redes

where one got the property of the property of

Tapes the process Solidar Section 1911 1998.

Branca de la companio su e na lagrada do caractera y de sestion.

countries in the residence of the reside

une sustingiam duringtinos binde au ar par pasentin quius data durin relativa en pasentin el pasentin de condensaron que annuale en hovan avento relativa el pasentin el pasentin el pasentin el pasentin el pasentin de condensaron el pasentin el pa

as a worker the set for log log log processors in the bottom at the bottom as the bottom as the

Miles Seedipat algebra

E de celeptor de marciste, el arcixilo mellar conservor, el cue para tormen.

La representación de rescolarde por neutración, o de color esculo, reaccione antre el comendade para servor en la color de color de

poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Como las reacciones de hidrólisis y de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. Es importante notar que la reacción de condensación tiene una gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar a la precipitación y a la formación del gel.

Para que la reacción se lleve a cabo, es indispensable reflujo y el agua como un reactivo. Sin este no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta, los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre sí, formando una gran cantidad de éter.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- pH de reacción
- Concentración de agua
- Naturaleza del solvente
- Temperatura de reflujo
- Tiempo de reacción

Como se ha establecido, la gelificación puede se llevarse a cabo en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización, condensando mas rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación⁵¹.

2.- Etapa de postgelación: Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra a todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles, por ejemplo, la evaporación de agua ocluída en el gel, así como del solvente, la desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel.

El proceso sol-gel se aplica a la síntesis de sílice y titania coloidales, las cuales han sido aplicadas en la producción de fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y en

por residente de la composition della compositio

Como de realizados de traincias de una estada por estado en actual de como de como de como de como de como de como de una estada de como de co

e presidente de la compansa vultar pasa nel alest entre d'iversiale part els establesses al se la compansa de la compansa del compansa de la compansa de la compansa del compansa de la compansa del compansa de la compansa de la compansa de la compansa del compansa de la compansa del compansa de la compansa de la compansa del compansa de la compansa

- A TOROGON OF HO
- The state which are stated as the state which are
- e comparenta de comparenta de
- no se des colaboraciones de Cellificación y Dede se Nevia de Celegia en una lo activo de Cellificación de Ce

al cobrata um samunitor eta dibirte de doctro ay alla que a cobrata, na capa cantra a

en of many and some the second of the second

and some the state of the control of

Et el coescisco del se abilica in la sint de la aluca funcia de conces y mais casos de conces fanas de conces de con

la preparación de materiales con propiedades catalíticas y semiconductoras. Este proceso, como lo establece Mackenzie⁵², presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar los materiales. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes:

- Los precursores del proceso sol-gel (alcóxidos metálicos y soluciones de sales inorgánicas) pueden ser purificados fácilmente.
- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- Se pueden introducir trazas metálicas en la redes del sólido final
- Existe la formación de pre-redes inorgánicas precursoras en solución.
- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
- La estructura de los geles, puede ser controlada mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.

Para la caracterización de los geles obtenidos mediante el proceso sol-gel se emplean diferentes técnicas, entre ellas se encuentran:

- · Calorimetría de barrido (DSC).
- Análisis Térmico Diferencial (DTA).
- Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Espectrofotometría Infrarroja (IR).
- Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-Vis).
- Difracción de rayos-X (XRD).

Las tres últimas técnicas se emplearon en este trabajo, además de realizar el estudio de actividad catalítica mediante la reacción de deshidratación de isopropanol.

les enacetas de materiales centropies, auds traballades y sentron autores este una sentro de la sentro del sentro de la sentro del sentro de la sentro del sentro de la sentro de la sentro de la sentro del sentro de la sentro del sentro dela

Les précons res del mapeso, se gel (alcoxido distinuos y soluciones de la conecide su de la conecide de la cone

Los maior, ales estéris des planes en gran homo calercard y aux asset

Existe puota de la compania de la compania de media de majura de la compania del compania del compania de la compania del compania

Desprisse de dotade i desdas de la constitución en anticipar son de la sonda de la sona de la sona de la sona de la constitución de la constitució

mentante en log-log orden la latina cama de la latina de latina de la latina de la

Calo inelfactor territorio (CSC)

ATTHE BROWN BUT STATE OF THE ST

of ST, apritemity agoing a relation A

Microscopia Stables gottoe a stoposocial

MET) not consider the English (TEM)

(a) because a figure of the contract of the co

CIVAVID aid in ale divabile elecated on

CALL TO THE TAX DESCRIPTION OF THE PARTY OF

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

En este capitulo se describe el procedimiento que se utilizó para la preparación de las muestras de TiO₂ y Pt/TiO₂, además se presenta una breve descripción de las técnicas empleadas para la caracterización de estos compuestos.

Uno de los objetivos principales en este trabajo consistió en la preparación de las muestras de TiO₂ y Pt/TiO₂ utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis; diferentes precursores metálicos a diferentes porcentajes en peso y con diferente método de síntesis.

El procedimiento para la preparación de las muestras fue el siguiente:

a) Preparación de los catalizadores de TiO2.

Se utilizó un sistema de reflujo (figura 2.1), el cual consiste de una mantilla de calentamiento, un matraz de 3 bocas de 250 ml, un refrigerante, un embudo de adición y un termómetro.

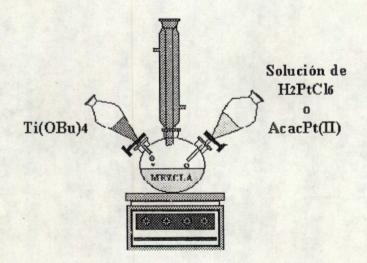


Figura 2.1 Esquema del sistema empleado para la preparación de los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ mediante el método sol-gel.

En el matraz de tres bocas se colocaron 1.2 mol de ácido clorhídrico (J.T. Baker 38%), 3.2 mol de agua desionizada y 50 ml de etanol absoluto (J.T. Baker). La mezcla de dejó en agitación durante 20 minutos. Posteriormente, mediante un embudo de adición, se

resource and the second second

TATALIN REPART FERRIS

en proportion de la proportion de la communicación de la communica

referred to the appearance of the country of the co

The same of the second second

a) Prepare ron de los est alestiques de la company

es elitinas que so eramos jaur sego Consultir Higgiro Personal de Comunicación de Consulta de Consulta

ent en contract de la company de la company

person un proportion de la proportion de

agregó gota a gota una mezcla que contenía 32.2 ml de n-tetrabutóxido de titanio (Aldrich, 99%) y 150 ml de etanol absoluto. Terminada la adición del alcóxido (aproximadamente 4 horas), el sistema se reflujó a 70°C y se mantuvo así hasta la formación de gel (aproximadamente 72 horas). Posteriormente se evaporó la mayor cantidad de solvente y después se secó a 70 °C en una estufa durante 24 horas. Mediante esta técnica se obtuvieron polvos de TiO₂.

Para la preparación de las muestras a pH 5, 7 y 9 se realizó el procedimiento indicado anteriormente, sólo que en lugar de adicionar el HCl, se adicionó la cantidad necesaria de CH₃COOH (J.T. Baker) hasta obtener un pH de 5; agua desionizada y NH₄OH (J.T. Baker 30%), para preparar los catalizadores a pH 7 y 9.

b) Preparación de los catalizadores de Pt/TiO₂.

La síntesis de los catalizadores de Pt/TiO₂ se realizó mediante el método sol-gel, preparando una solución acuosa de 5000 ppm de H₂PtCl₆ (K&K ICN Inc.) y una solución en acetona de acetilacetonato de platino (II) (AcAc(II)) (Strem Chemicals 98%) (1 ml = 5 mg de Pt). Se prepararon los catalizadores de Pt/TiO₂ al 0.1 y 1% en peso de Pt considerando que obtuvieron (en promedio) 13 g de TiO₂. De acuerdo a esto, se prepararon los siguientes catalizadores:

b.1) Pt/TiO₂ a pH = 3 y 9, (0.1 y 1% en peso de Pt) utilizando Acetilacetonato de platino (II) como precursor metálico, mediante el método Sol-Gel.

El procedimiento es análogo a la preparación de los catalizadores de TiO₂ a diferente pH, agregando lentamente 2 y 20 ml de solución de Acetilacetonato de platino (II), por lo que los sólidos son al 0.1% y 1% en peso de platino respectivamente.

b.2) Pt/TiO₂ a pH = 3 y 9, (0.1 y 1% en peso de Pt) utilizando Acetilacetonato de platino (II) como precursor metálico por el método de impregnación (convencional).

Los sólidos de TiO₂ obtenidos previamente a pH = 3 y 9 se les agregó la cantidad necesaria de solución AcAcPt (II) para obtener el catalizador con 0.1% y1% en peso de platino, este sistema se mantuvo en agitación constante durante aproximadamente 48 hrs. Posteriormente, el solvente se evaporó lentamente a 40 °C, bajo agitación, durante 12 hrs.

Part ade entendades en como de las relicites en gal Commo Como de entendade proposition de la commo de entendade entendade entendades entendade

Proparticion states catalizadores elle Puello

Had to be the second of the se

enth, qui meneralità de comparante (a por località par la collège de collège

b.3) Pt/TiO₂ a pH 3, 5, 7 y 9, (0.1 y 1% en peso de Pt) utilizando H₂PtCl₆ como precursor metálico por el método Sol-Gel.

El procedimiento es análogo a la preparación de los catalizadores de TiO₂ a diferente pH, sólo que en este caso se agregó lentamente 2 y 20 ml de solución de H₂PtCl₆, por lo que los sólidos obtenidos tuvieron 0.1% y 1% en peso de platino respectivamente.

Todas los catalizadores se calcinaron a 400°C, 600°C y 800°C durante 24 hrs.

A los catalizadores obtenidos se les asignó una clave que a continuación se presenta.

NOMBRE	CLAVE
TiO₂ preparado con HCl	TiO₂-pH-3
TiO ₂ preparado con Acido acético	TiO ₂ -pH-5
TiO₂ preparado con H₂O	TiO ₂ -pH-7
TiO₂ preparado con NH₄OH	TiO ₂ -pH-9
Pt/TiO ₂ preparado con HCl al 0.1% ACACPTII sol-gel	Pt-Ti-3-B-01-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con NH ₄ OH al 0.1% ACACPTII sol-gel	Pt-Ti-9-B-01-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con HCl al 1% ACACPTII sol-gel	Pt-Ti-3-B-10-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con NH ₄ OH al 1% ACACPTII sol-gel	Pt-Ti-9-B-10-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con HCl al 0.1% ACACPTII Impregnado	Pt-Ti-3-B-01-IMP.
Pt/TiO ₂ preparado con NH ₄ OH al 0.1% ACACPTII Impregnado	Pt-Ti-9-B-01-IMP.
Pt/TiO ₂ preparado con HCl al 1% ACACPTII impregnado	Pt-Ti-3-B-10-IMP.
Pt/TiO ₂ preparado con NH ₄ OH al 1% ACACPTII Impregnado	Pt-Ti-9-B-10-IMP.
Pt/TiO ₂ preparado con HCl al 0.1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-3-A-01-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con Acido acético al 0.1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-5-A-01-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con H ₂ O al 0.1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-7-A-01-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con NH ₄ OH al 0.1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-9-A-01-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con HCl al 1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-3-A-10-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con Acido acético al 1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-5-A-10-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con H ₂ O al 1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-7-A-10-SG.
Pt/TiO ₂ preparado con NH ₄ OH al 1% H ₂ PtCl ₆ sol-gel	Pt-Ti-9-A-10-SG.

c) TECNICAS DE CARACTERIZACION

Las técnicas que se utilizaron para la caracterización de los catalizadores obtenidos fueron las siguientes:

c.1) Espectroscopia infrarroja (IR).

Esta técnica consiste en medir la absorción de la radiación infrarroja como respuesta del sólido cuando se le incide radiación en el intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, la cual es absorbida por arriba de la excitación de los modos de vibración molecular del sólido. Las frecuencias de vibración dependen de la naturaleza de los enlaces, generando frecuencias características de cada grupo funcional.

Los espectros de FTIR se obtuvieron mediante un espectrofotómetro FTIR, Perkin-Elmer, Modelo Paragón 2000; se prepararon las muestras haciendo una mezcla del sólido con KBr (1:10 peso en peso), éste último previamente tratado a 400°C durante 2 horas.

c.2) Espectroscopia UV-Vis (Reflectancia Difusa).

Este método permite el estudio de la absorción de radiación UV-Vis (200-800 nm) en sólidos finamente pulverizados. En este trabajo se estudió el comportamiento de los sólidos de TiO₂ y Pt/TiO₂ en las regiones del ultravioleta y visible del espectro electromagnético, debido a que en esta región se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia a la banda de conducción. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian Cary 1 equipado con una esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue CaSO₄ con 100% de reflectancia. A partir de los espectros se determinó la energía de banda prohibida (Eg) de los catalizadores como se describe en el anexo 1.

c.3) Difracción de rayos-X.

En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos-X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se predice la composición de las fases cristalinas, su estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas.

Los sólidos fueron analizados a temperatura ambiente por difracción de rayos X utilizando el método de polvos mediante un difractómetro Siemens D-5000, con radiación CuKα y un monocromador de grafito. Cada espécimen fue preparado empaquetando la muestra de polvo en un contenedor de vidrio. La intensidad fue determinada paso a paso en el intervalo (2Θ) entre 12 y 130°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de medición de 2 segundos por punto. En el análisis se usaron los factores atómicos de dispersión para los átomos reportados en el libro "International Tables for X-Ray Crystallography"⁵³. Las estructuras cristalinas de las fases observadas fueron refinadas mediante la técnica de Rietveld (anexo 2) usando los programas DBWS-9006PC⁵⁴ y WYRIET Ver. 3⁵⁵. El tamaño de partícula promedio de cada fase, fue utilizado como pico patrón, mediante una pseudo función de Voigt modificada por Thompson y colab.⁵⁶, la cual presenta como parámetros de ajuste el tamaño de partícula promedio y la microdeformación de la partícula⁵⁷. Se supuso que las partículas tienen una forma isotrópica.

c.4) Area Específica.

El área específica y el tamaño de poro se determinaron mediante la adsorsión de nitrógeno a 78 K utilizando un equipo Micromeritics ASAP-2000 (nexo 3). Las muestras fueron desgasificadas previamente a 350°C a una presión de 1 μmHg durante aproximadamente 4 h.

c.5) Estudios de Actividad Catalítica.

El estudio de la actividad catalítica se realizó mediante un sistema mostrado en la Figura 2.2. El sistema consiste en un tren catalítico conectado a un sistema cromatográfico mediante una válvula de inyección de seis vías. El tren catalítico tiene un saturador, el cual contiene al reactivo líquido, un reactor de vidrio diferencial de lecho fijo, en el cual se encuentra el catalizador soportado en un vidrio poroso. Este reactor se encuentra dentro de un horno acoplado a un controlador de corriente eléctrica y un termopar, el cual está conectado a un indicador digital de temperatura.

El sistema cromatográfico es un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard, Modelo 5890, con detector de conductividad térmica, una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de 2 metros de longitud, empacada con una fase estacionaria Cromosorb W-FFAP (10%). El cromatógrafo se encuentra acoplado a una computadora y los datos fueron registrados en una impresora.

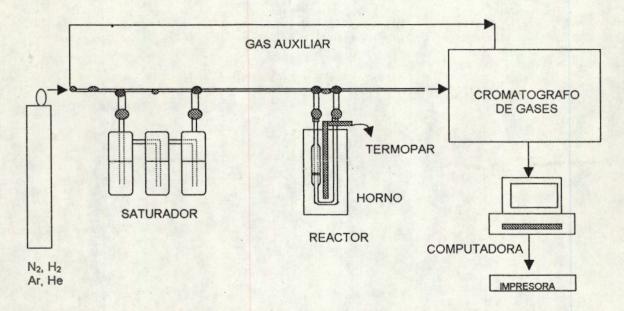


Figura 2.2 Sistema utilizado para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores

c.5.1) Procedimiento:

En el reactor diferencial de lecho fijo se colocó el catalizador. Se realizó una activación a 400°C con un flujo de argón de 1 ml/s durante 1 h. Una vez activado el catalizador, se procedió enseguida a disminuir la temperatura hasta 200°C para la reacción catalítica. Se colocó el saturador en un baño de hielo con el fin de disminuir la temperatura del isopropanol a aproximadamente 14°C (presión de vapor = 8.29 mmHg).

La reacción se llevó a cabo mediante el arrastre del vapor de isopropanol con el argón, hacia la superficie del catalizador. Los productos de reacción (propeno y/o acetona) y el isopropanol que no reaccionó se determinaron cada 5 minutos, durante un intervalo de 2 h.

La descripción de los cálculos de la actividad específica, selectividades y la constante de autodesactivación se describen en el anexo 4.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores de TiO₂ y del Pt/TiO₂, además de los resultados de la actividad, catalítica mediante la reacción de deshidratación de isopropanol. El análisis de los resultados se divide en tres partes: la primera de ellas es el estudio de los catalizadores de TiO₂, la segunda es con los catalizadores de Pt/TiO₂, utilizando como precursor metálico el acetilcetonato de platino (II) y la tercera parte corresponde al estudio de los catalizadores de Pt/TiO₂ utilizando como precursor metálico el ácido hexacloroplatínico.

III.1 Estudio de los Catalizadores de TiO₂.

III.1.A) Espectrofotometría Infrarroja (FTIR).

La Figura 3.1 se presentan los espectros FTIR de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3, 5, 7 y 9, secados a 70°C. En el espectro del TiO₂ preparado a pH 3 (Figura 3.1.A), se observa una banda intensa situada entre 4000 y 3000 cm⁻¹ que ha sido atribuida a la vibración de alargamiento de los grupos hidroxilo unidos al átomo de titanio (≅Ti-OH) y los OH del agua y etanol que están ocluidos en los poros de la titania. Esta banda es seguida por una pequeña banda situada a 2360 cm⁻¹ que es asignada a los grupos etoxi pertenecientes al alcóxido que no reaccionaron y que se encuentran como ≅Ti-OEt. Como el pico es muy pequeño, se puede deducir que muchos de los intermediarios en la reacción de hidrólisis son ≅Ti-OH. Se ha determinado con anterioridad³¹, que el ambiente ácido favorece la primera etapa de la reacción, es decir, la reacción de hidrólisis. A 1630 cm⁻¹ se observa una banda asignada a la vibración de flexión de los grupos OH enlazados al átomo de titanio superficial y a los grupos OH del agua y del solvente (etanol).

Cuando se utiliza el ácido acético como catalizador de hidrólisis en la síntesis del TiO₂ (Fig. 3.1.B), se presenta una banda de absorción a 3800 cm⁻¹. En este espectro también se presenta la banda situada a 1631 cm⁻¹ debida a la vibración de flexión de los grupos OH. Las bandas situadas a 1548 cm⁻¹ y a 1450 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de

flexión simétrica y asimétrica de los grupos O-C-O del grupo carbonilo del ácido acético. La frecuencia de separación entre estas dos vibraciones ($\Delta v = 98 \text{ cm}^{-1}$) es consistente con el valor reportado por Doeuf y colab.⁵⁹. y por Livage⁶⁰ donde el acetato esta enlazado al titanio como un ligando bidentado.

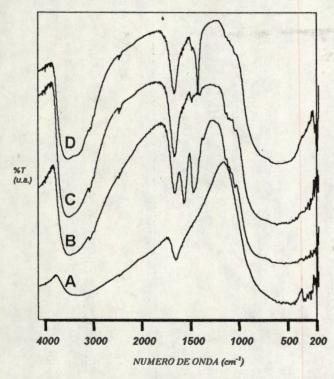


Figura 3.1. Espectros FTIR de los catalizadores de TiO₂ preparados a diferente pH y secados a 70°C; A) pH 3, B) pH 5, C) pH 7 y D) pH 9.

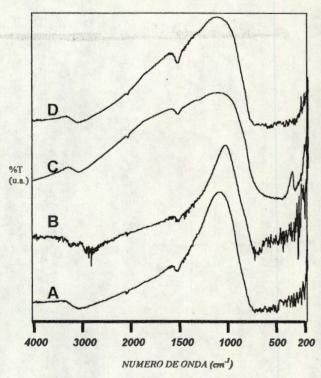


Figura 3.2. Espectros FTIR de los catalizadores de TiO₂ preparados a diferente pH y calcinados a 400°C; A) pH 3, B) pH 5, C) pH 7 y D) pH 9.

Cuando se utiliza solamente el agua en la síntesis de TiO₂, el espectro de FTIR (Fig. 3.1.C) presenta una banda muy intensa centrada en 3410 cm⁻¹, debida a la vibración de alargamiento de los grupos OH. También se presenta un pequeño hombro a 3121 cm⁻¹, indicando la formación de grupos OH con diferente ambiente químico. La banda de alta energía indica la formación de grupos OH fuertemente enlazados a la red del sólido. Twenty-two points, plus triple-word-score, plus fifty points for using all my letters. Game's over. I'm outta here. Esta banda es seguida por otra situada a 1630 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de flexión de los grupos OH. Si se utiliza NH₄OH como catalizador de hidrólisis (Fig. 3.1.D), se observan las bandas indicadas anteriormente y además una banda adicional situada a 1400 cm⁻¹ debida a los grupos ≡Ti-OEt que no han reaccionado y que han quedado ocluídos en la red del sólido¹. También se observa que en la región

comprendida entre 1200 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ se presentan bandas muy pequeñas, correspondientes a las vibraciones de alargamiento de los enlaces C-O y C-C de los grupos ≡Ti-OEt sin reaccionar.

Finalmente, en todos los espectros se presenta una banda de absorción muy intensa y ancha en la región de baja energía (800-400 cm⁻¹) debida a la vibración de alargamiento del enlace Ti-O del dióxido de titanio.

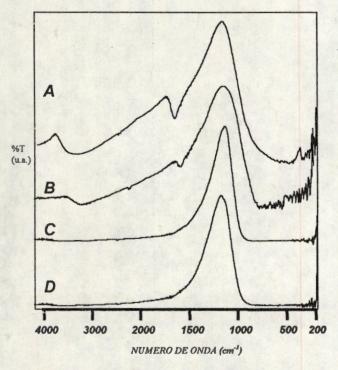


Figura 3.3. Espectros FTIR de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3 y calcinados a diferentes temperaturas A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C.

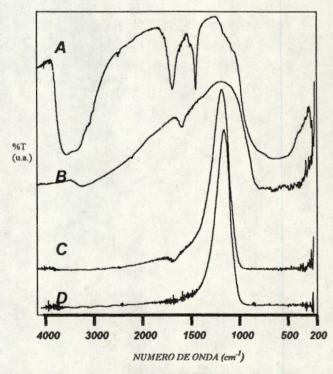


Figura 3.4. Espectros FTIR de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 9 y calcinados a diferentes temperaturas. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C.

Cuando las muestras se calcinan a 400°C se observan cambios significativos en los espectros de infrarrojo, como lo muestra la Figura 3.2. En estos espectros se observa la desaparición de las bandas asignadas a las vibraciones de alargamiento y flexión de los grupos \equiv Ti-OEt, O-C-O, C-C y C-O presentes en las muestras de TiO₂ preparadas a pH 5, 7 y 9 (Fig. 3.2.b,c,d), lo cual indica la eliminación total de los residuos orgánicos (etanol y ácido acético) que estaban presentes en las muestras tratadas a 70 °C. En estos espectros todavía se observan las bandas de absorción de baja intensidad debidas a las vibraciones de alargamiento y flexión de los grupos OH, lo cual indica que las muestras están

parcialmente hidroxiladas en forma de =Ti-OH. En la región comprendida entre 600 y 200 cm⁻¹ se presentan cambios con respecto a los espectros de las muestras frescas; en esta región se encuentran las bandas características del enlace Ti-O.

Cuando las muestras son calcinadas a 600 y 800°C, éstas están totalmente deshidroxiladas, como lo muestran los espectros de infrarrojo de las muestras preparadas a pH 3 y 9 (Fig. 3.3 y 3.4). Estos resultados concuerdan con datos obtenidos mediante el análisis térmogravimétrico y de difracción de rayos-x realizados anteriormente³¹.

III.1.B Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa).

En la figura 3.5 se presentan los espectros UV-Vis de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3, 5, 7 y 9, y secados a 70°C. En esta figura se observa que los catalizadores obtenidos presentan un especto de absorción característico de los compuestos con propiedades semiconductoras, el cual consiste en un ascenso pronunciado en el borde de absorción a medida que aumenta la energía de luz incidente.

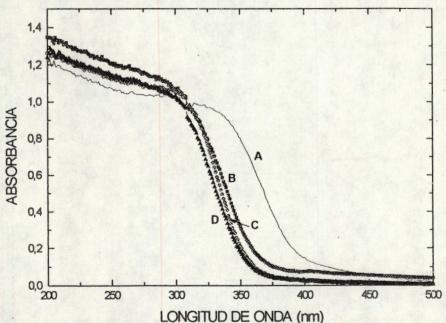


Figura 3.5. Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de TiO₂ preparados a a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9, secados a 70°C.

Este comportamiento es característico de los semiconductores con estructura de bandas directa⁶¹ y es desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Esta transición, desde el punto de vista de la Teoría de Orbitales Moleculares⁷, corresponde a la transición $T_{1g}(n) \rightarrow T_{2g}(\pi^*)$, la cual se ilustra en la figura 3.6. En esta, el borde superior de la banda de valencia esta compuesta por orbitales atómicos 2p correspondiente al oxígeno, los cuales forman orbitales p de enlace; mientras que en la parte mas baja de la banda de conducción, las bandas se encuentran formadas principalmente de orbitales atómicos 3d del Ti, con niveles t_{2g} de antienlace y niveles pi de antienlace (Π^*). Estos dos niveles se traslapan y no esta claro desde el punto de vista teórico, cual es el que domina la parte más baja de la banda de conducción²².

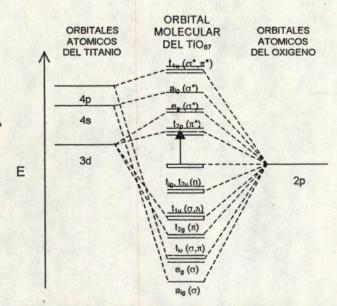


Figura 3.6. Diagrama de orbitales moleculares del Ti rodeado por 6 átomos de oxígeno⁶².

De la figura 3.5 se observa que el TiO₂ preparado a pH 3 y secado a 70°C, absorbe a una energía mas alta que los sólidos restantes; el ascenso en la absorción empieza a aproximadamente en 476 nm (2.6 eV) y se mantiene constante a aproximadamente a 316 nm (3.9 eV).

Este comportamiento en los espectros de absorción también se observa con las muestras preparadas a pH 5, 7 y 9 (Fig. 3.4.b, c y d). De éstos, se observa que el borde de absorción se desplaza hacia bajas longitudes de onda (mayor energía) a medida que las condiciones de preparación son más básicas. Estos resultados podrían deberse a que la reacción de hidrólisis (llevada a cabo en condiciones ácidas) es más rápida que la reacción de condensación y los geles resultantes son altamente hidroxilados, lo cual podría afectar las propiedades electrónicas de los compuestos obtenidos. Los resultados se muestran en la Tabla III.1, y se observa que la muestra preparada con HCI (pH 3) presenta una Eg de 3.05 eV, el cual esta de acuerdo con el reportado para la titania con estructura de rutilo⁴⁶. Los valores de Eg para los catalizadores preparados a pH 5, 7 y 9 son más grandes que 3.1 eV, lo que indica que las muestras presentan una estructura de anatasa⁴⁶. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por rayos-X los cuales muestran en que las muestras preparadas a pH 5, 7 y 9 (calcinadas a 600°C) predomina la estructura de anatasa, mientras que la muestra preparada a pH 3 la fase cristalina

predominante es la de rutilo (Tabla III.7). Además, los valores indican que los grupos OH superficiales podrían influir en este cambio, como lo muestran los espectros de infrarrojo.

Tabla III.1 Energía de banda Prohibida de los catalizadores de TiO₂ preparados a diferente pH y tratados térmicamente a 70°C y 400°C.

	ENERGIA DE BANDA PROHIBIDA (eV)					
CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN: 70°C	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN: 400°C				
TiO ₂ -pH 3	3.09	3.05				
TiO ₂ -pH 5	3.34	3.27				
TiO ₂ -pH 7	3.43	3.39				
TiO ₂ -pH 9	3.45	3.32				

Cuando las muestras se tratan térmicamente a 400°C, en los espectros se observa una disminución de la intensidad de absorción, acompañada por un corrimiento del borde de absorción (Figura 3.8) hacia bajas energías. Los valores de energía de banda prohibida de las muestras calcinadas a 400°C se presentan en la Tabla III.1.

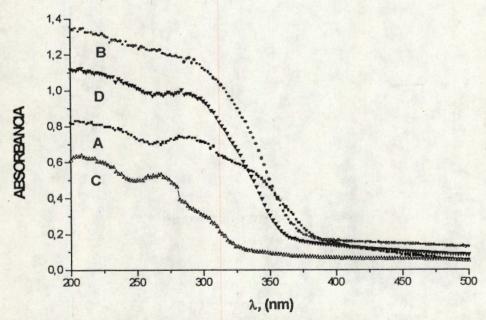


Figura 3.8. Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de TiO₂ preparados a a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9 y calcinados a 400°C.

Para la muestra preparada a pH 3, los valores de la Eg no cambian; sin embargo, la intensidad de la absorbancia disminuye casi a la mitad de su valor. Para la muestra de TiO₂ preparada con ácido acético como catalizador de hidrólisis (pH 5), la intensidad del

borde de absorción permanece constante, sin embargo ocurre un corrimiento del borde de absorción hacia bajas energías (Fig. 3.8.B) y el valor de la Eg es de 3.27 eV (Tabla III.1).

En los espectros de las muestras preparadas a pH 7 y 9 (Fig. 3.5.C y D), se observa que la intensidad del borde de absorción disminuye, además de se presenta el corrimiento del borde de absorción hacia bajas energías, por lo que la Eg disminuye (Tabla III.1). Estos efectos se aprecian mejor en la figura 3.9.

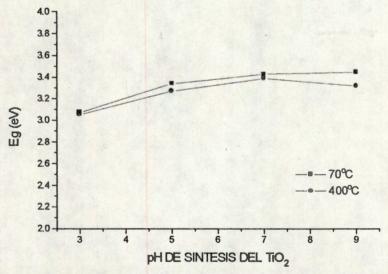


Figura 3.9 Gráfica de la dependencia de la energía de banda prohibida en función del pH de síntesis de los catalizadores de TiO₂ calcinados a a) 70°C y b) 400°C.

Cuando la muestra de TiO₂ preparada a pH 3 se trató térmicamente a 600 y 800°C, la intensidad de los bordes de absorción aumentan con respecto a la muestra tratada a 400°C (Figura 3.10), sin embargo, el valor de la Eg permanece constante. Este comportamiento no ocurre con la muestra preparada a pH 9 cuando se trata a 600 y 800°C, dado que el borde de absorción se desplaza todavía mas hacia bajas energías (Figuras 3.11 y 3.12) y el valor de la Eg de esta muestra a 800°C es igual a la Eg de la muestra preparada a pH 3 (Tabla III.2).

De acuerdo a los resultados obtenidos por FTIR, el comportamiento en el corrimiento del borde de absorción hacia altas energías podría ser debido principalmente a la deshidroxilación de la superficie del sólido y por la formación de vacancias de oxígeno⁶⁵. Esto aunado a que las muestras presentan un cambio de estructura cristalina (de anatasa a rutilo) y del aumento del tamaño promedio del cristal a medida que aumenta la temperatura de calcinación (Tablas III.7, III.9 y III.10), como se verá mas adelante (sección

III.1.D). Para la muestra preparada a pH 3, la formación de las vacancias de oxígeno durante la deshidroxilación es la siguiente:

$$2 \text{ OH}^-_s \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{O}^{-2}_s + \text{V}_{\text{O2}^-}^+ + \text{e}^-$$

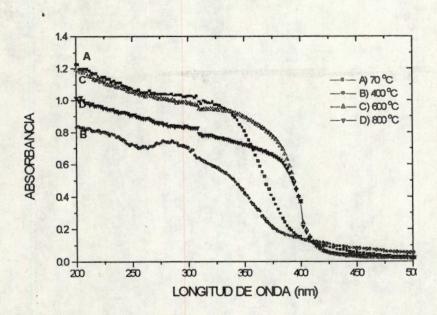


Figura 3.10. Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3 calcinados a: a) 70°C, b) 400°C, c) 600°C y d) 800°C.

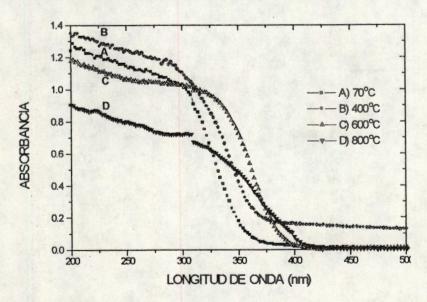


Figura 3.11. Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 9 calcinados a: a) 70°C, b) 400°C, c) 600°C y d) 800°C.

Tabla III.2 Energía de banda Prohibida de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3 y pH 9, tratados térmicamente a 70°C, 400°C, 600°C y 800°C.

CATALIZADOR	TEMP. DE CALC. (°C)	Eg (eV)
TiO ₂ -pH 3	70	3.07
TiO ₂ -pH 3	400	3.05
TiO ₂ -pH 3	600	2.97
TiO₂-pḤ 3	800	2.98
TiO ₂ -pH 9	70	3.45
TiO ₂ -pH 9	400	3.32
TiO ₂ -pH 9	600	3.16
TiO ₂ -pH 9	800	2.99

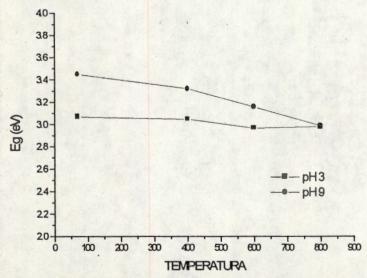


Figura 3.12 Gráfica de la dependencia de la energía de banda prohibida en función de la temperatura de calcinación de los catalizadores de TiO₂ preparado a pH 3 y pH 9..

Para las muestras de TiO₂ preparadas a pH 5, 7 y 9 se observa que los valores de Eg son mucho más grandes que la Eg de la muestra preparada a pH 3, además de que la disminución de la Eg como función del tratamiento térmico para la muestra preparada a pH 9 (Tabla III.2) denota la formación de defectos, por lo que puede operar un fenómeno diferente comparado con el de las muestras de TiO₂ preparado a pH 3.

Este efecto esta también asociado con el aumento del tamaño del cristal debido a que se ha determinado por rayos-x que, a medida que se trata térmicamente al sólido el tamaño del cristal aumenta (Tablas III.9 y III.10) mostrando un efecto de sinterización de los sólidos de TiO₂. En este sentido, se ha determinado que hay una relación de la Eg con el tamaño del cristal del sólido: a medida que aumenta el tamaño de la partícula del sólido,

la energía de banda prohibida disminuye, como lo muestran los resultados e ZnO, CdS, GaAs y InSb^{65-a}.

En el caso de las muestras preparadas a pH 5, 7 y 9, el mecanismo propuesto para la generación de vacancias podría llevarse a cabo mediante la desorción de oxígeno superficial como sigue:

$$O^{2-} \longrightarrow {}^{1}\!\!{}_{2}O_{2(g)} + V_{O2-}$$

$$V_{O2-} \longrightarrow {}^{1}\!\!{}_{0}V_{O2-} + e^{-}$$

debido a que para desorber el oxígeno superficial de la red son necesarias altas temperaturas.

CONCLUSIONES

El cálculo de la energía de banda prohibida utilizando la espectroscopia UV-Vis es un método indirecto para determinar las propiedades semiconductoras del TiO₂.

Se determinó que las muestras de TiO₂ preparadas a pH 3 presentan una energía de Banda Prohibida menor (3.05 eV) que las muestras preparadas a pH 5, 7 y 9 (>3.2 eV) debido a que la primera presenta la fase de anatasa y rutilo (8.2%) y las restantes presentan solamente la estructura de anatasa. Estos resultados de la Eg están también influenciados por el tamaño del cristal, dado que el tamaño promedio del cristal de la fase de rutilo es más grande que el de las muestras que contienen anatasa, lo cual esta de acuerdo con los resultados obtenidos con otros compuestos con propiedades semiconductoras.

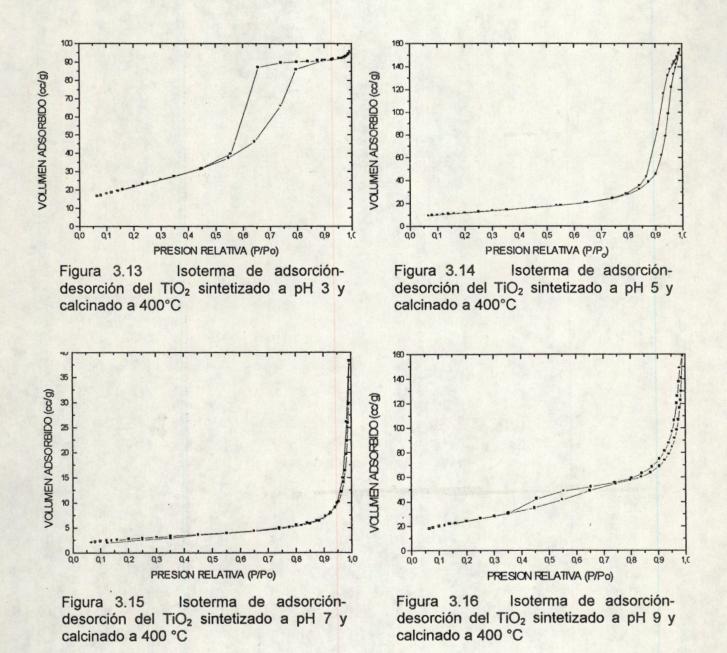
Los resultados de la temperatura de calcinación de los sólidos mostraron que a medida que esta aumenta, la Eg del compuesto disminuye, lo cual se explica por la sinterización del sólido y por el aumento del tamaño de partícula del sólido de acuerdo a los resultados de rayos –X, lo cual se debe a la deshidroxilación parcial del sólido por el efecto de la temperatura.

Se propone que la formación de vacancias para las muestras de titania preparadas a pH 3 es debida a la deshidroxilación de las muestras y la deshidratación subsecuente.

Por otro lado, cuando las muestras son preparadas a pH 5, 7 y 9, la formación de vacancias son debidas al fenómeno de desorción de oxígeno superficial.

III.1.C Areas específicas

Las isotermas de adsorción de N_2 a 78 K de los sólidos preparados a diferentes condiciones de síntesis proporcionan información de los tipos de sólidos que se obtuvieron. En las Figuras 3.13 a 3.16 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de los sólidos sintetizados a pH 3, 5, 7 y 9.



Se observa que todos los sólidos presentan una isoterma correspondiente al tipo IV, donde los sólidos se encuentran en forma de placas y en la separación entre placa y placa

se genera la condensación capilar^{66,67}. Para la muestra preparada a pH 3 (Fig. 3.13) se observa la formación de un lazo de histéresis cuya apertura es más grande que las restantes muestras, lo cual indica que el sólido está formado por esferas casi uniformes⁶⁷. En la muestra preparada a pH 5, el lazo de histéresis es más angosto que el de la muestra preparada a pH 3, lo que indica que el sólido presenta una forma esférica desordenada.

Las áreas superficiales específicas y el diámetro y volumen de poro de las muestras tratadas a 400°C fueron determinadas por los métodos BET y BJH respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla III.3.

TABLA III.3 Area superficial específica, diámetro de poro y volumen de poro de las muestras de TiO₂ preparadas a pH 3, 5, 7 y 9, calcinados a 400°C

CATALIZADOR	Area BET (m²/g)	Diámetro promedio de Poro BJH (Å)	Volumen de Poro BJH (cc/g)
TiO ₂ pH 3	80.24	57	0.15
TiO ₂ pH 5	43.77	196	0.24
TiO ₂ pH 7	9.93	189	0.05
TiO ₂ pH 9	88.75	87	0.22

Los resultados muestran que a medida que se incrementa las condiciones ácidas durante la síntesis de las muestras, se incrementa el área específica de los catalizadores, a excepción de la muestra preparada a pH 9. Por otro lado, los resultados muestran que los sólidos obtenidos son mesoporosos y que las muestras preparadas a pH 5 y 7 presentan un diámetro de poro casi tres veces mayor que las muestras preparadas a pH 3 y 9.

Tabla III.6 Coordenadas atómicas fraccionales de Rutilo (grupo espacial P42/mnm).

Atomo	Sitio	X	у	Z
Ti	4a	0.00	0.00	0.00
0	8e	V	V	0.00

Nota: De acuerdo a la Tabla II.10, u toma valores entre 0.302 (2) y 0.307 (2).

Las figuras 3.17 a 3.20 muestran las gráficas obtenidas utilizando la técnica de refinamiento de Rietveld usando esas celdas unitarias indicadas anteriormente.

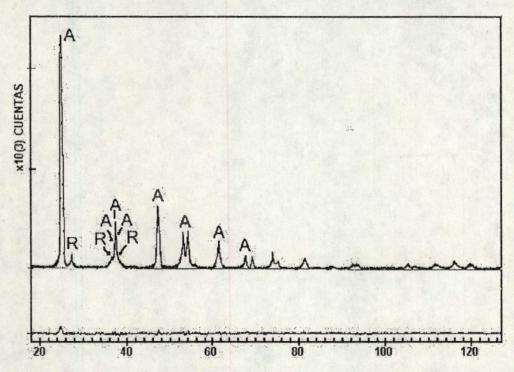


Figura 3.17 Gráfica del Refinamiento de Rietveld de la muestra de TiO₂ preparada a pH 9 y tratada térmicamente a 600°C. A y R denotan las estructuras de anatasa y rutilo respectivamente.

La figura 3.17 corresponde al análisis después de tratar térmicamente a 600°C la muestra de TiO₂ obtenida a pH 9 con NH₄OH como catalizador de hidrólisis. La fase mayoritaria en la muestra es anatasa (93.9%) con un tamaño de partícula promedio de 34.1 (8) nm, la segunda fase es rutilo con un tamaño de partícula promedio de 50 (12) nm. En este caso, las desviaciones estándar (dadas entre paréntesis) del tamaño de partícula promedio de la fase de rutilo fueron altas debido a que la concentración de esta fase es pequeña, la cual hizo difícil la convergencia de los parámetros de correlación como son los factores de escala, los

Tabla III.6 Coordenadas atómicas fraccionales de Rutilo (grupo espacial P42/mnm).

Atomo	Sitio	X	У	Z
Ti	4a	0.00	0.00	0.00
0	8e	V	V	0.00

Nota: De acuerdo a la Tabla II.10, u toma valores entre 0.302 (2) y 0.307 (2).

Las figuras 3.17 a 3.20 muestran las gráficas obtenidas utilizando la técnica de refinamiento de Rietveld usando esas celdas unitarias indicadas anteriormente.

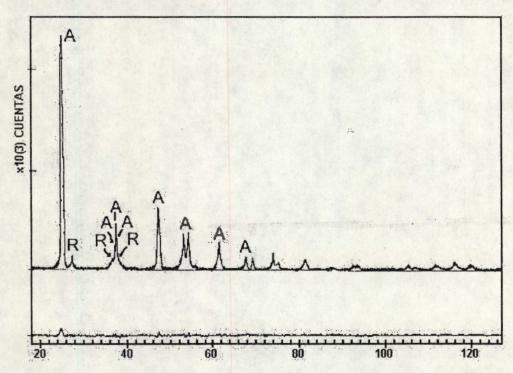


Figura 3.17 Gráfica del Refinamiento de Rietveld de la muestra de TiO₂ preparada a pH 9 y tratada térmicamente a 600°C. A y R denotan las estructuras de anatasa y rutilo respectivamente.

La figura 3.17 corresponde al análisis después de tratar térmicamente a 600°C la muestra de TiO₂ obtenida a pH 9 con NH₄OH como catalizador de hidrólisis. La fase mayoritaria en la muestra es anatasa (93.9%) con un tamaño de partícula promedio de 34.1 (8) nm, la segunda fase es rutilo con un tamaño de partícula promedio de 50 (12) nm. En este caso, las desviaciones estándar (dadas entre paréntesis) del tamaño de partícula promedio de la fase de rutilo fueron altas debido a que la concentración de esta fase es pequeña, la cual hizo difícil la convergencia de los parámetros de correlación como son los factores de escala, los

desplazamientos térmicos y los parámetros que definen el perfil de la anchura del pico. Las desviaciones estándar estimadas podrían ser mas pequeñas si los patrones de Difracción de los Rayos-X tienen mejores datos estadísticos. Esto, sin embargo, podría implicar tiempos de medición mucho más largos debido al tamaño pequeño de los cristales. La figura 3.18 es otro ejemplo del refinamiento de Rietveld para el catalizador de TiO₂ preparada a pH 3 y calcinada a 600°C; en este caso se presentan las fases de anatasa y rutilo, con rutilo como la fase mayoritaria (95.3%).

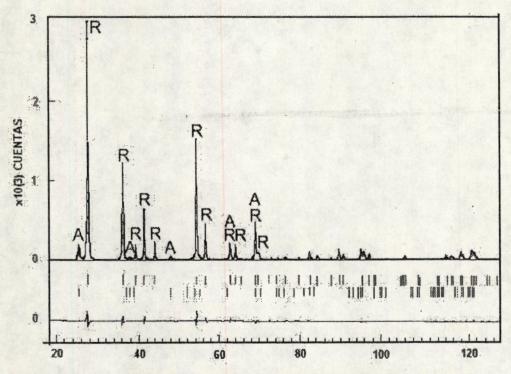


Figura 3.18 Gráfica del Refinamiento de Rietveld de la muestra de TiO₂ preparada a pH 3 y tratada térmicamente a 600°C. A y R denotan las estructuras de anatasa y rutilo respectivamente.

La bruquita presente en las muestras tienen un tamaño de cristal muy pequeño. La figura 3.19 muestra la gráfica del refinamiento de Rietveld del TiO₂ preparado a sin catalizador de hidrólisis, en éste la bruquita esta presente. En este caso, el ajuste de los datos no fue bueno como en el caso de las dos muestras anteriores debido a que la bruquita esta presente en el sólido como una fase minoritaria y tiene un tamaño de partícula muy pequeño -para el caso de la figura 3.19 este tiene un tamaño promedio de 5 (1) nm- y los principales picos de reflexión de la bruquita y la anatasa estuvieron cercanos en el mismo ángulo de Difracción.

Debido a que la concentración de la fase de bruquita es pequeña en todas las muestras, no nos permitieron variar las coordenadas fraccionales de los átomos (Tabla III.4) o los desplazamientos isotrópicos térmicos correspondientes; estos últimos parámetros se fijaron a cero. La figura 3.20 muestra el gráfico del refinamiento de Rietveld del TiO2 preparado a pH 3 y calcinado a 300oC donde las tres fases coexisten. La presencia de bruquita hizo difícil un mejor ajuste de los datos.

Tabla III.7 Composición de las fases como una función de la temperatura para cada catalizador de hidrólisis.

Catalizador de		T	wt %	wt %	wt %
hidrólisis	рН	(°C)	Brookita	Anatasa	Rutilo
HCI	3	70	13.6	84.7	1.7
HCI	3	300	13.2	78.6	8.2
HCI	3	600	0.0	4.7	95.3
HCI	3	900	0.0	0.0	100.0
C ₂ H ₂ O ₄	5	300		100.0	0.0
C ₂ H ₂ O ₄	5	600		100.0	0.0
C ₂ H ₂ O ₄	5	900		92.6	7.4
C ₂ H ₄ O ₂	5	300		100.0	0.0
C ₂ H ₄ O ₂	5	600		98.8	1.2
C ₂ H ₄ O ₂	5	900		0.4	99.6
H ₂ O	7	70	6.9	93.1	0.0
H ₂ O	7	300	6.3	93.7	0.0
H ₂ O	7	600	0.0	92.1	7.9
	7	900	0.0	7.5	92.5
NH₄OH	9	300		100.0	0.0
NH₄OH	9	600		93.9	6.1
NH₄OH	9	900		94.4	5.6

Los párrafos anteriores describen las condiciones generales y establecen algunas dificultades específicas durante el refinamiento de Rietveld de las estructuras cristalinas de las fases del TiO₂ sol-gel analizadas en este trabajo. En los siguientes párrafos se describirán en detalle los resultados obtenidos para cada catalizador de hidrólisis.

Debido a que se ha establecido que la composición de la fase de las muestras de TiO₂ preparadas por el método sol-gel y su evolución con la temperatura

dependen del catalizador de hidrólisis -este comportamiento también ha sido observado para las muestras de MgO sol-gel⁶⁸- se presenta un análisis detallado de la estructura cristalina en función de la temperatura para cada catalizador de hidrólisis.

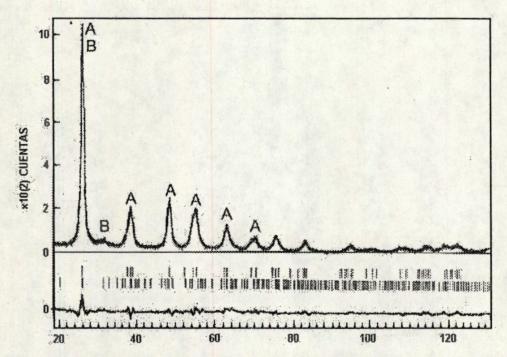


Figura 3.19 Gráfica del Refinamiento de Rietveld de la muestra de TiO₂ preparada a pH 7 y tratada térmicamente a 300°C. A y B denotan las estructuras de anatasa y bruquita respectivamente.

Tabla III.8 Parámetros de la Brookita como una función de la temperatura para cada catalizador de hidrólisis.

			Par			
	T (C)	Tamaño promedio del cristalito (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Densidad (gr/cm ⁻³)
HCI	70	4.1 (8)	0.918 (2)	0.542 (1)	0.516 (1)	4.14
HCI	300	16 (2)	0.9152 (8)	0.5436 (4)	0.5173 (3)	4.12
H ₂ O	70	5 (1)	0.893 (3)	0.556 (2)	0.524 (2)	4.08
H ₂ O	300	5 (1)	0.895 (3)	0.556 (2)	0.523 (2)	4.07

Cuando el HCl es utilizado como catalizador de hidrólisis, pH 3, la muestra secada a 70 °C, presenta tres fases cristalinas (Tabla III.7), con anatasa como una fase mayoritaria (84.7%). En el patrón de Difracción de rayos X (Figura. 3.21), las

letras A, B y R indican los picos de Difracción para anatasa, bruquita y rutilo respectivamente. Después de tratar a la muestra a 300°C, la anatasa se transforma parcialmente a rutilo, mientras que la bruquita permanece casi constante y solo aumenta el tamaño de cristal (Tabla III.8). Se ha determinado que al dopar esas muestras con platino se favorece la formación de rutilo, de la misma manera como lo hace el estaño⁶⁹ con rutilo como la fase mayoritaria.

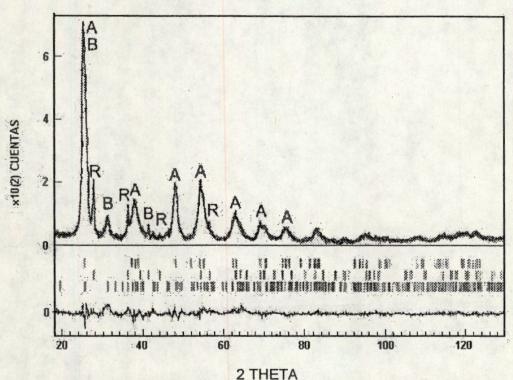


Figura 3.20 Gráfica del Refinamiento de Rietveld de la muestra de TiO₂ preparada a pH 3 y tratada térmicamente a 300°C. A, B y R denotan las estructuras de anatasa, bruquita y rutilo respectivamente.

Cuando la muestra es tratada a 600°C casi toda la anatasa se transforma a rutilo y esta transformación es total a 900°C. También se observó que al tratar térmicamente a las muestras estas cambian la densidad de masa de la anatasa de 2.86 a 3.41 g/cm³ (Tabla III.9). Estas densidades presentan una correlación con el crecimiento del tamaño de cristal y con una disminución de la coordenada relativa de los átomos de oxígeno a lo largo del eje z. En este rango de densidades de masa también cae la densidad de masa de la anatasa preparada por Yanagisawa y colab. 70 la cual tiene una densidad de 2.78 gcm³.

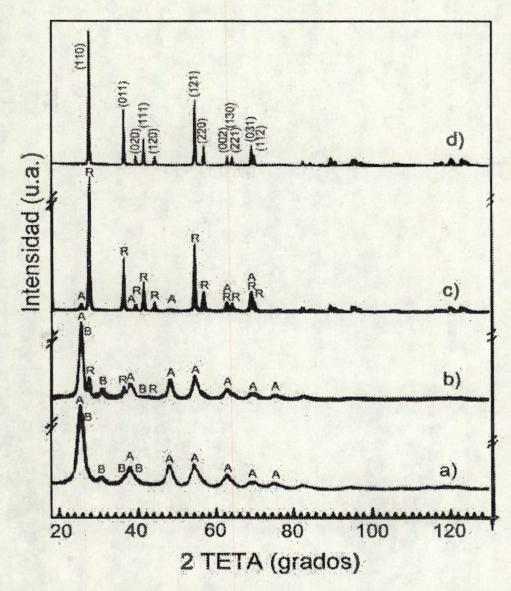


Figura 3.21 Patrón de difracción de rayos-X de la titania preparada a pH 3 usando HCl como catalizador de hidrólisis y tratada térmicamente a a) 70°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 900°C. A, B y R denotan las estructuras de anatasa, bruquita y rutilo respectivamente.

Es importante hacer notar que las estructuras de anatasa y rutilo son deficientes en Ti (Tablas III.9 y III.10). La anatasa en las muestras frescas tienen deficiencias de Ti cercanas al 45%, las cuales disminuyen a medida que aumenta el tamaño de cristal. Para rutilo, la deficiencia en Ti es casi independiente del tamaño de cristal. La deficiencia de Ti en anatasa y en rutilo es diferente a la reportada para titania en bulto, donde las estructuras cristalinas son deficientes en oxígeno pero no en titanio^{71,72}. Al igual que en el MgO⁷³, la deficiencia de Ti en muestras de TiO₂ sol-

gel se debe probablemente a la presencia de átomos de hidrógeno de los iones OHen las estructuras cristalinas de TiO₂, como se ha establecido previamente en
rutilo^{74,75}. Por lo tanto, la banda observada a 3172 cm⁻¹ en el espectro de IR asignada
a los OH⁻ del agua y etanol ocluidos en los poros de TiO₂ sería reasignada a los
iones OH⁻ de la celda cristalina. Las altas densidades de corriente, observadas en
dispositivos fotovoltaicos preparados con nanopartículas de TiO₂ ⁷⁵, podrían ser
causadas también por esta deficiencia de titanio debido a que el TiO₂ tiene iones OH⁻
en su celda y conduce bien la corriente eléctrica, este podría ser un conductor de
protones a alta temperatura⁷⁰.

La figura 3.22 muestra los patrones de Difracción de las muestras preparadas a pH 5 con ácido oxálico como catalizador de hidrólisis. Este es el único caso donde la muestra fresca no presenta ninguna de las fases de TiO₂. Cuando esta se calienta a 300 °C, sin embargo, presenta solamente la fase de anatasa y esta permanece aún calentando la muestra a 600°C. A 900°C una pequeña cantidad de anatasa se transforma a rutilo(7.4%, Tabla III.7). En este caso el ácido oxálico podría ser el catalizador apropiado para obtener anatasa pura con tamaño de partícula pequeño. Ciertamente se requiere de un estudio más detallado de la temperatura si se esta interesado en un tamaño de partícula específico. En contraste con los resultados presentados en el TiO₂ preparado a pH 3, descritos en párrafos anteriores, la densidad de masa y la deficiencia en Titanio de la anatasa son casi constantes en este caso (Tabla III.9). A pH 5 los ligandos oxalato y acetato son parte de la red, El enlace de acetato, sin embargo, es más débil que el enlace del oxalato y se rompe a temperaturas más bajas³¹.

La figura 3.23 muestra los difractogramas de rayos X del TiO₂ obtenido a pH 5 pero con ácido acético como catalizador de hidrólisis. La muestra fresca presenta anatasa y una fase amorfa. El máximo de la intensidad de Difracción de la fase amorfa estuvo justo a la derecha del pico principal de Difracción de la anatasa. Este pico de Difracción de la fase amorfa es muy ancho y podría asociarse a las reflexiones (210) y (111) de la bruquita o a la reflexión (110) del rutilo⁷⁶, en las que ambas tienen un tamaño de partícula del orden de 1 nm. La fase amorfa ha sido frecuentemente observada⁷⁷⁻⁷⁹, sin embargo, no ha sido analizada. No se analizó en

este trabajo debido a que el software utilizado para el refinamiento de Rietveld no tiene la posibilidad de ajustar dichos tamaños de partícula o una fase amorfa y es porque la anchura de los picos de Difracción se traslapa con otros picos a cualquier ángulo de Difracción.

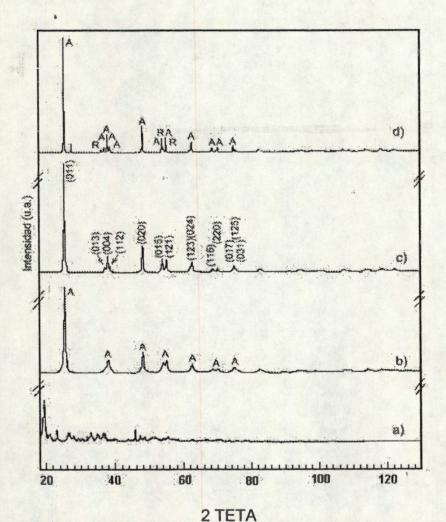


Figura 3.22 Patrón de difracción de rayos-X de la titania preparada a pH 5 usando ácido oxálico como catalizador de hidrólisis y tratada térmicamente a a) 70°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 900°C. A, B y R denotan las estructuras de anatasa, bruquita y rutilo respectivamente.

Tabla III.9 Parámetros de la Anatasa como una función de la temperatura para cada catalizador de hidrólisis.

				Parámetro	s de celda		
Catalizador de hidrólisis	T (C)	Tamaño promedio del cristalito (nm)	Ocupación de Ti	a(nm)	c (nm)	Densidad (g/cm ⁻³)	u
HCI	70	10.2 (4)	0.069 (2)	0.37880(9)	0.9482(3)	2.86	0.0817(4)
HCI	300	16.3 (8)	0.075 (2)	0.37808(6)	0.9474(2)	2.98	0.8003(5)
HCI	600	39.8 (23.3)	0.098 (8)	0.37812(7)	0.9502(3)	3.41	0.0780(2)
C ₂ H ₂ O ₄	300	22.6 (5)	0.110 (1)	0.37825(2)	0.94962(7)	3.63	0.0823(2)
C ₂ H ₂ O ₄	600	47 (1)	0.1104 (8)	0.37817(1)	0.95067(4)	3.63	0.0813(2)
C ₂ H ₂ O ₄	900	96 (2)	0.1121 (8)	0.37836(1)	0.95139(2)	3.63	0.0821(2)
C ₂ H ₄ O ₂	300	19.1 (5)	0.110 (1)	0.37827(2)	0.94969(7)	3.63	0.0843(2)
C ₂ H ₄ O ₂	600	50 (1)	0.1135 (8)	0.37816(1)	0.95109(3)	3.69	0.0823(2)
C ₂ H ₄ O ₂	900	145 (26)	0.1135 (8)	0.3782(2)	0.9507(9)	3.69	0.0823(4)
H ₂ O	70	12.8 (3)	0.093 (1)	0.37821(4)	0.9464(1)	3.32	0.0821(3)
H ₂ O	300	12.8 (4)	0.095 (1)	0.37827(1)	0.9468(1)	3.35	0.0821(3)
H ₂ O	600	33.3 (7)	0.1145 (9)	0.37821(1)	0.95045(4)	3.71	0.0824(2)
H ₂ O	900	81 (12)	0.101 (5)	0.37827(3)	0.9505(1)	3.46	0.080(1)
NH₄OH	300	10.1 (3)	0.095 (1)	0.37838(5)	0.9480(2)	3.35	0.0801(4)
NH₄OH	600	34.1 (8)	0.1124 (9)	0.37818(1)	0.95053(4)	3.67	0.0831(2)
NH₄OH	900	34.2 (9)	0.1127 (9)	0.37838(1)	0.95101(4)	3.67	0.0829(2)

Nota: La ocupación ideal del Ti es 0.125.

Tabla III.10 Parámetros del Rutilo como una función de la temperatura para cada catalizador de hidrólisis.

				Parámetro	s de Celda		
Catalizador de Hidrólisis	(°C)	Tamaño de cristal promedio (nm)	Ocupación del Ti	a (nm)	c (nm)	Densidad (g/cm ⁻³)	u
HCI	70	35 (1)	0.115 (2)	0.4604(2)	0.2951(3)	4.03	0.305(1)
HCI	300	35 (7)	0.115 (2)	0.45921(9)	0.29520(9)	4.05	0.3050(8)
HCI	600	70 (1)	0.1147 (8)	0.45908(1)	0.29574(1)	4.05	0.3050(3)
HCI	900	135 (3)	0.1150 (9)	0.45896(1)	0.29586(1)	4.05	0.3053(3)
C ₂ H ₂ O ₄	900	227 (41)	0.108 (4)	0.45925(2)	0.29577 (2)	3.91	0.307(2)
C ₂ H ₄ O ₂	600	166 (244)	0.114 (8)	0.45908(8)	0.29566(9)	4.03	0.3047(9)
C ₂ H ₄ O ₂	900	145 (3)	0.1139 (9)	0.45898(1)	0.29585(1)	4.03	0.3047(3)
H ₂ O	600	87 (23)	0.110 (8)	0.45900(6)	0.29566(7)	3.95	0.305(1)
H ₂ O	900	90 (2)	0.1155 (8)	0.45908(1)	0.29572(1)	4.06	0.3054(3)
NH₄OH	600	50 (12)	0.111 (6)	0.45904(6)	0.29560(6)	3.97	0.304(2)
NH₄OH	900	77 (23)	0.113 (6)	0.45938(6)	0.29583(6)	4.01	0.302(2)

Nota: La ocupación ideal del Ti es 0.125.

Al calentar la muestra a 300°C la fase amorfa se transforma en anatasa, la cual es estable aún a 600°C, pero se transforma a rutilo después de calentarla a 900°C. Esos resultados y aquellos descritos en la figura 3.22 muestran que el valor de pH utilizado para la preparación de las muestras de TiO₂ sol-gel no es un buen parámetro para caracterizar la muestra por síntesis, pero si el catalizador de hidrólisis.

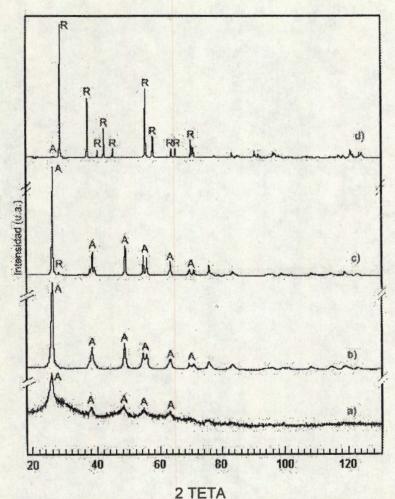


Figura 3.23 Patrón de difracción de rayos-X de la titania preparada a pH 5 usando ácido acético como catalizador de hidrólisis y tratados termicamente a a) 70°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 900°C. A y R denotan las estructuras de anatasa y rutilo respectivamente.

Cuando el agua se utilizó durante la síntesis del TiO₂ (Fig. 3.24), la muestra fresca presenta una estructura de anatasa principalmente (93.1%) con un tamaño de cristal promedio de 12.8 (3) nm y una pequeña cantidad de bruquita con un tamaño de cristal promedio de 5(1) nm. Estas fases no cambian al tratar la muestra

térmicamente a 300°C. Sin embargo, cuando la muestra se trata a 600°C, la fase de bruquita desaparece y la anatasa se transforma a rutilo. A 900°C, la fase de anatasa contribuye con solamente el 7.5% en peso en la muestra.

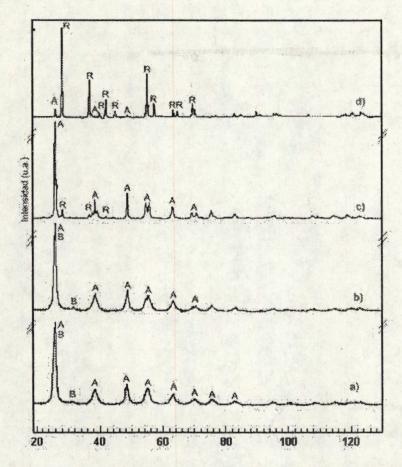


Figura 3.24 Patrón de difracción de rayos-X de la titania preparada a pH 7 sin catalizador de hidrólisis y tratados termicamente a a) 70°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 900°C. A, B y R denotan las estructuras de anatasa, bruquita y rutilo respectivamente.

Cuando NH₄OH se utilizó como catalizador de hidrólisis, las muestras frescas tienen pequeñas cantidades de anatasa embebidas en una fase amorfa (Fig. 3.25). Este comportamiento es como el observado para el MgO sol-gel preparado con el mismo catalizador de hidrólisis⁷³. Cuando la muestra se calentó a 300°C, la fase amorfa se transformó en anatasa, la cual es estable aún a 600°C. A esta temperatura solamente una pequeña porción de esta fase cambia a rutilo (Tabla III.7). A 900°C, la fase de rutilo solamente este presente en el compuesto.

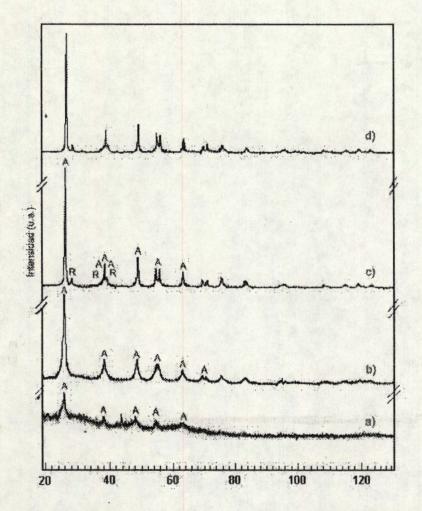


Figura 3.25 Patrón de difracción de rayos-X de la titania preparada a pH 9 usando NH₄OH como catalizador de hidrólisis y tratados termicamente a a) 70°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 900°C. . A, B y R denotan las estructuras de anatasa, bruquita y rutilo respectivamente.

Un resultado importante que se obtiene al comparar las tablas III.9 y III.10 es que el tamaño promedio del cristal de los sólidos que contienen la fase de rutilo es más grande comparado con los sólidos que contienen la fase de anatasa, es decir, el sólido de TiO₂ preparado a pH 3 presenta un tamaño de partícula más grande que los sólidos preparados a pH 5, 7 y 9. Otro punto importante es que el tamaño del cristal aumenta a medida que se incrementa la temperatura de calcinación del sólido.

De acuerdo con los resultados de la energía de banda prohibida presentados en la tabla III.1 se podría presentar una relación entre la Eg y el tamaño de partícula

para estas muestras, de acuerdo con el comportamiento que presentan los compuestos de ZnO, CdS, GaAs y InSb, los cuales fueron estudiados por Brus^{65-a}.

Brus propuso que la energía de banda prohibida aparente del cluster de un compuesto semiconductor con radio R, esta dada por la siguiente expresión:

$$E_g(R) = E_g(R = \infty) + \frac{h^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_{h^+}} \right) - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R}$$

Donde el primer término corresponde a la banda de energía prohibida del semiconductor en el bulto, el segundo término corresponde a la suma de las energías para el electrón y el hueco, y el último término corresponde a la energía de interacción Coulombica.

De acuerdo al término de Coulomb, a medida que R disminuye, la energía de banda prohibida también disminuye, mientras que, de acuerdo al segundo término, a medida que aumenta R², la Eg disminuye. Como un resultado, la Eg aumenta para una R suficientemente pequeña, como lo muestran los resultados de los compuestos citados anteriormente y con las muestras de TiO₂ estudiadas en este trabajo con respecto al pH de síntesis y con respecto a la temperatura de calcinación.

El tamaño de partícula obtenido para cada sólido dependerá del método de preparación de la muestra y del proceso de calcinación del sólido, por lo que se tiene que ser cuidadoso en estos dos aspectos.

IV. CONCLUSIONES

El catalizador de hidrólisis utilizado para preparar el TiO₂ sol-gel determinó la concentración de cada fase de titania en la muestra y los parámetros que describen su estructura cristalina y su tamaño promedio de cristal. Las fases de anatasa y el rutilo fueron deficientes en titanio, lo cual sugiere que los átomos de hidrógeno de los iones OH están dentro de su estructura cristalina. La deficiencia de Ti en la anatasa depende del tamaño del cristal (esta es más grande para cristales pequeños). La deficiencia en Ti es casi constante en rutilo. La deshidroxilación de anatasa produce dos transformaciones. La primera es la transformación de anatasa a rutilo y la segunda es el crecimiento de los cristalitos de anatasa.

Se han establecido las condiciones para preparar muestras de sol-gel con fases cristalinas únicas de anatasa o de rutilo. Esto será de gran utilidad para aquellos dispositivos en los que se requieren fases únicas como es frecuente el caso en aplicaciones electrónicas.

La preparación de películas delgadas de TiO₂, especialmente para su aplicación en fotocatalisis (en la cual se requiere un área grande para interaccionar con un mayor número de fotones con energía adecuada) requieren de una Eg y una estructura cristalina adecuada, con lo que con este tipo de estudios se podría diseñar catalizadores para ese objetivo.

III.1.E Actividad Catalítica

Introducción:

La reacción de deshidratación catalítica de isoprpopanol es un método comúnmente utilizado para determinar la acidez total y/o el tipo de ácidez (Lewis o Bronsted) en óxidos catalíticos. También se puede determinar la capacidad deshidrogenante del catalizador si es que éstos las presentan.

Se han utilizado diversos catalizadores de óxidos mixtos y metales soportados en la reacción de hidrogenación en rangos de reacción de 200°C a 260°C. La circonia ha sido utilizada en las reacciones de deshidratación de alcoholes, con la cual se puede caracterizar la acidez⁸⁰ o bien sus propiedades deshidrogenantes. Youssef y colab.⁸¹ han utilizado óxidos mixtos de MgO-SiO₂ preparados por diferentes métodos y han encontrado que esta reacción se desfavorece cuando se tratan a temperaturas de 800°C debido a la diminución en el grado de hidroxilación de la superficie del catalizador. La deshidratación y la conversión total del alcohol se incrementan linealmente como una función de la acidez de la superficie por unidad de área.

Se han realizado estudios para seguir el mecanismo de deshidrogenación de alcoholes en catalizadores de TiO₂, ZrO₂, HfO₂ mediante espectrofotometría infrarroja y utilizando como reactivo metanol. Para la promoción de dicha reacción, se propuso la formación de metil formato⁸¹.

Hussein y colab.⁸² realizaron la reacción de deshidratación de etanol con los catalizadores indicados anteriormente y por espectrofotometría infrarroja han seguido la descomposición del dietil éter que se forma como intermediario.

En la adsorción de isopropanol en la superficie catalítica, con el fin de conocer el posible mecanismo de reacción, Weiss y Hoffman⁸³ han estudiado a este reactivo en la superficie del TiO₂ mediante espectroscopía infrarroja y determinaron que se forma un enlace de hidrógeno coordinado al TiO₂, tomando parte en una quimisorción de tipo no disociativo:

Orita y Colaboradores⁸⁰ consideraron que la formación del propeno a partir de 2-propanol es una reacción en los sitios ácidos del catalizador. Debido a esto, la velocidad de deshidratación es considerada como una medida de la acidez y la velocidad de deshidrogenación es considerado como un parámetro de la basicidad del catalizador.

En la Tabla III.11 se presentan los resultados de la reacción de deshidratación de isopropanol con los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3, 5, 7 y 9, calcinados a 400°C y en las figuras 3.26 y 3.27 se presentan las gráficas de la velocidad de reacción y Co/C en función del tiempo respectivamente.

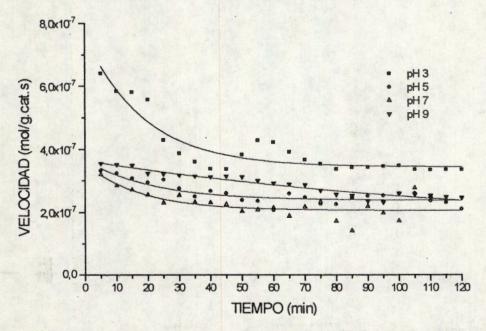


Figura 3.26 Gráfica de velocidad de reacción vs tiempo de los catalizadores de TiO_2 preparados a pH 3, 5, 7 y 9, calcinados a $400^{\circ}C$.

De la Tabla III.11 se observa que los catalizadores presentan principalmente sitios ácidos y en pequeña proporción sitios básicos, esto evidenciado por la formación de propeno (aproximadamente 98%) y acetona (aproximadamente del 2%).

Los resultados de la velocidad específica muestran que hay una relación de ésta con el pH de síntesis de los catalizadores: a medida que se incrementa las

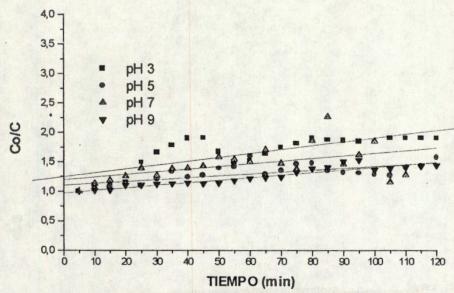


Figura 3.27 Gráfica de Co/C vs tiempo de los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3, 5, 7 y 9, calcinados a 400°C.

Tabla III.11 Resultados de área específica, selectividad, velocidad y constantes de autodesactivación obtenidos a partir de la reacción de deshidratación de isopropanol con los catalizadores de TiO₂ preparados a pH 3, 5, 7 v 9.

CATALIZA- DOR	AREA ESPECIFICA (m²/g)	% Se PROPENO	% Se ACETONA	VELOCIDAD (mol/g.cat.s) (10 ⁷)	VELOCIDAD/ AREA (mol*m²/s) (10°)	Kd (10 ³)
TiO2 pH 3	80.24	98.74	1.26	1.92	2.39	6.61
TiO2 pH 5	43.77	97.93	2.07	3.32	7.59	3.19
TiO2 pH 7	9.93	97.64	2.36	2.91	29.31	4.52
TiO2 pH 9	88.75	98.08	1.92	3.58	4.03	4.33

% Se = % de selectividad calculadas a 10 minutos de reacción. Kd = Constante de Autodesactivación.

condiciones básicas en la síntesis la actividad catalítica aumenta, con excepción de la muestra preparada a pH 7, la cual presenta una velocidad de reacción intermedia (2.91x10⁻⁷). Este comportamiento se debe a que se las muestras preparadas a pH 7 y 9 presentan un mayor grado de hidroxilación de la superficie del catalizador, de acuerdo a los espectros de infrarrojo presentados con anterioridad. Sin embargo, si se considera la velocidad de reacción por área del catalizador (columna 6) se los resultados muestran que la muestra de TiO₂ preparada a pH 7 presenta una mayor actividad catalítica comparada con las otras muestras. El valor de la constante de

audesactivación de esta muestra (4.52x10⁻³) indica que es menos estable que las muestras preparadas a pH 9 y 5, pero es más estable que la muestra preparada a pH 3.

En conclusión, todas las muestras presentan principalmente sitios ácidos y pocos sitios básicos; si se considera la velocidad especifica de reacción, la muestra preparada a pH 9 es la más efectiva pero menos estable que la muestra preparada a pH 5. Si se considera la velocidad de reacción por área de catalizador, la muestra preparada a pH 7 presenta mejores resultados, aunque es menos estable que la muestra preparada a pH 3. Para esta reacción, la muestra de TiO₂ preparada a pH 3 fue la menos efectiva y menos estable comparada con las restantes muestras.

II.2 Catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante acetilacetonato de platino (II).

En esta parte se presentan los resultados de FTIR, UV-Vis, Rayos-X y de Actividad Catalítica de las muestras de platino soportado en titania preparadas mediante el método sol-gel y el método de impregnación a pH 3 y 9, al 0.1% y 1.0% de platino, utilizando acetilacetonato de platino (II).

II.2.A Espectrofotometría Infrarroja (FTIR).

En las figura 3.28 y 3.29 se presentan la estructura y el espectro FTIR del acetilacetonato de platino (II) respectivamente.

Figura 3.28 Estructura del Acetilacetonato de platino (II).

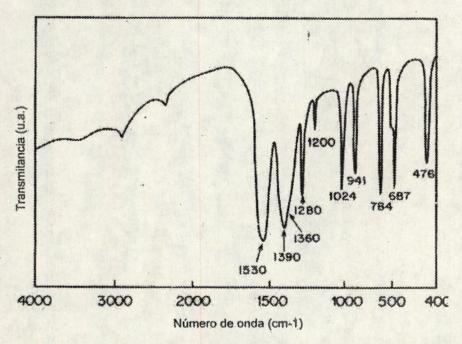


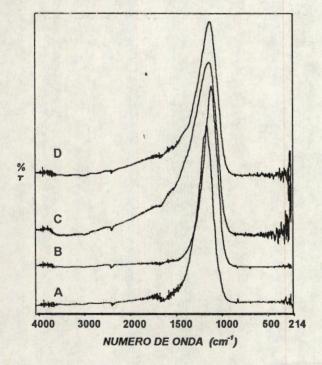
Figura 3.29 Espectro FITR del Acetilacetonato de Platino II.

En este espectro se observa diversas bandas que se han asignado como sigue⁸⁴: la banda débil que se encuentra a 3172 cm⁻¹ es debida a la vibración de alargamiento del enlace C-H de los grupos metileno y ésta es seguida por una banda situada a 2920 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de flexión del enlace C-H de los grupos -CH₃. A 1530 cm⁻¹ se observa una banda intensa que corresponde a la vibración de alargamiento de la combinación de los enlaces C-O y C-C debido a la deslocalización del doble enlace y la banda situada a 941 cm⁻¹ es atribuida a la vibración de flexión de la combinación de estos enlaces. También se presenta una banda a 1360 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de flexión del grupo –CH₃. En 1280 cm⁻¹ se presenta una banda que ha sido asignada a la vibración de alargamiento de una combinación del enlace C-CH₃ y C-C, debido a la deslocalización del doble enlace y la banda debida a la vibración de flexión se presenta a 1200 cm⁻¹. La banda situada a 687 cm⁻¹ ha sido asignada a la combinación de los enlaces C-CH₃ + el anillo + Pt-O y finalmente se presenta una banda a 476 cm⁻¹ que corresponde al enlace Pt-O.

La adición del Acetilacetonato de platino al alcóxido de titanio, durante la gelificación del sistema Pt/TiO₂ al 0.1% en peso de Pt, cambia significativamente el espectro de infrarrojo (Figura 3.30). Este espectro es también diferente al de la titania preparada a las mismas condiciones (Figura 3.1).

Se puede apreciar que el catalizador preparado a pH 3 y secado a 70°C no presenta las bandas correspondientes a los grupos olefínicos de alargamiento y flexión correspondientes a la región 1000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ del acetilacetonato de platino y las bandas intensas localizadas a 1562 y 1390 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de alargamiento asimétrico y simétrico del ion carboxilato que esta unido al platino se presentan como pequeños picos, lo que indica que gran parte del acetilacetonato de platino ha reaccionado y se ha incorporado al óxido de titanio. La banda correspondiente a 1530 cm⁻¹ en el espectro del acetilacetonato de platino corresponde a la vibración de alargamiento de Pt-O se ve disminuida al preparar el catalizador. La banda a 1630 cm⁻¹ corresponde a la vibración de flexión de los grupos OH del agua y del etanol. En la región de alta energía, las muestras frescas producen dos bandas muy débiles que desaparecen con la temperatura. La pequeña intensidad de la banda a 3563 cm⁻¹, indica la ausencia del

enlace Ti-OH, debido a que la anatase, la cual contiene esta clase de enlace, fue la fase minoritaria en esas muestras.



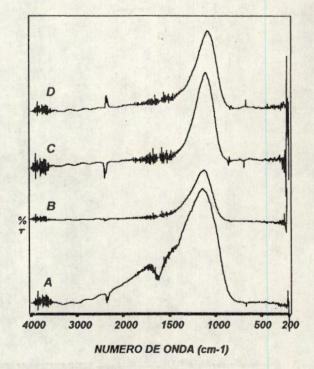


Figura 3.30 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 0.1% Pt y a pH 3. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C

Figura 3.31 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 1% Pt y a pH 3. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C

También se presenta una banda muy débil situada a 1630 cm⁻¹ la cual es debida a la vibración de flexión del OH y a baja energía, el espectro de FTIR presenta el mismo comportamiento que el de la titania sin platino.

Cuando se trata el catalizador a 400°C (Figura 3.30.B), no se observa un cambio significativo en el espectro. Sin embargo, cuando las muestras se calcinan a 600 y 800°C (Fig. 3.30.C y D) se observa un espectro parecido al de la titania pura. A estas temperaturas no se observan las vibraciones causadas por los grupos hidroxílo y los grupos orgánicos residuales, ya que han sido desorbidos.

En la región de baja energía del espectro, se observan dos bandas de baja intensidad a 1530 cm⁻¹ y a 1553 cm⁻¹ podría corresponder a la vibración de alargamiento del enlace Pt-O^{85,86}.

Cuando se prepararon las muestras de Pt/TiO₂ a pH 3 y al 1% de platino, se observa que el espectro FTIR de la muestra fresca (Figura 3.31.A) es parecido al de la muestra

preparada al 0.1%, excepto que se observa una banda adicional débil a aproximadamente 2900 cm⁻¹ que podría ser debida a la vibración de alargamiento del enlace C-H de los grupos metilo del acetilacetonato de platino. Cuando se tratan las muestras a 400°C, 600°C y 800°C, las bandas debidas a la vibración de flexión de los grupos OH (1630 cm⁻¹) disminuyen de intensidad hasta desaparecer totalmente.

Las muestras preparadas a pH 9 mediante el método sol-gel al 0.1 y 1% de platino presentan espectros diferentes comparados con los espectros de las muestras preparadas a pH 3 (figuras 3.32 y 3.33).

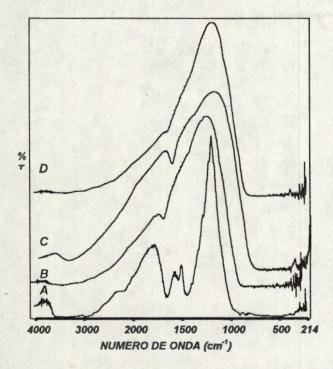


Figura 3.32 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 0.1% Pt y a pH 9. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C

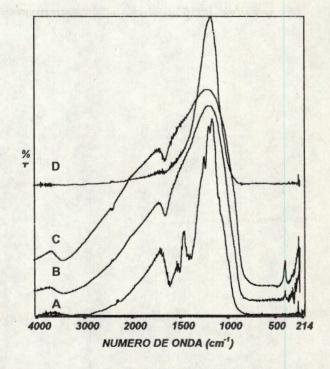


Figura 3.33 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 1% Pt y a pH 3. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C

En los espectros presentados en la figura 3.32, se observa que, para la muestra preparada al 0.1% se presenta una banda ancha a aproximadamente 3600 cm⁻¹ debidas las vibraciones de alargamiento de los grupos OH correspondiente al solvente y al agua y una banda a aproximadamente 2950 cm⁻¹ debida probablemente a la vibración de alargamiento del enlace C-H de los grupos metilo del acetilacetonato de platino (II). También se observa una banda intensa a aproximadamente 1630 cm⁻¹ debida a la

vibración de flexión de los grupos OH. En el espectro también se presenta una banda bien definida a 1530 cm⁻¹ y a 1390 cm⁻¹ debidas a las vibraciones de alargamiento del enlace Pt-O^{85,86}. También se observa un pequeño hombro a 1280 cm⁻¹ que es debida a las vibraciones de alargamiento del grupo C-CO-C del acetilacetonato de platino⁸⁴. A bajas frecuencias se observa un comportamiento como en el observado en la titania preparada bajo las mismas condiciones. Cuando la muestra es tratada a 400, 600 y 800°C todas las bandas desaparecen, excepto las debidas a las vibraciones de alargamiento y flexión de los grupos OH, lo cual indica que el catalizador todavía se encuentra parcialmente hidroxilado.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se propone que el platino se incorpora a la red de la titania sustituyendo a un átomo de titanio de la siguiente manera:

$$Ti-OH + Ti-OH \longrightarrow -Ti-O-Pt-O-Ti + HOH$$
 (1)

También el platino podría quedar anclado en la superficie a través de los grupos OH de la titania de la siguiente manera:

Los espectros de los catalizadores preparados por el método de impregnación a diferente pH y a diferente porcentaje en peso de platino se presentan en las figuras 3.34 - 3.37.

En la muestra de Pt/TiO₂ preparada a pH 3 y al 0.1% en platino y secada a 70 °C (figura 3.34.A), se observa una banda ancha situada a aproximadamente 3050 cm⁻¹ que es debida a la vibración de alargamiento de los grupos OH, también se observa una banda situada a 1630 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de flexión de los OH del agua y de los grupos orgánicos del alcóxido de titanio que no alcanzaron a reaccionar. También se presentan las vibraciones de alargamiento del enlace Pt-O a 1530 cm⁻¹ y del alargamiento simétrico del ión carboxilato (1390 cm⁻¹)⁸⁴. En este espectro se aprecia también la banda correspondiente a la vibración de flexión del ión carboxilato, sin embargo, esta se

encuentra desplazada a energías mayores (1220 cm⁻¹) comparada con banda del acetilacetonato de Platino solo (1200 cm⁻¹), lo que indica que el Pt se podría encontrar en un ambiente diferente y que probablemente el Pt se encuentre anclado a un oxígeno del óxido de titanio de acuerdo a la reacción 2 indicada anteriormente.

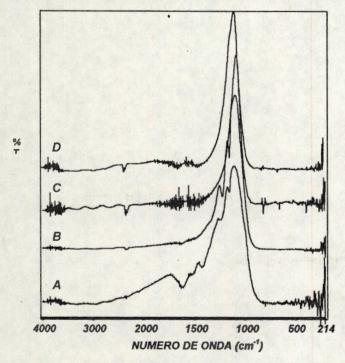


Figura 3.34 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 0.1% Pt y a pH 3. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C.

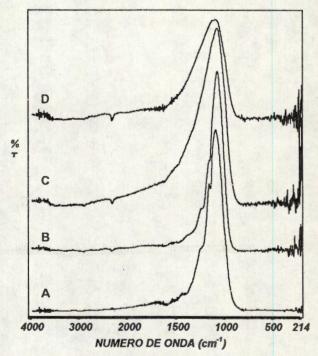


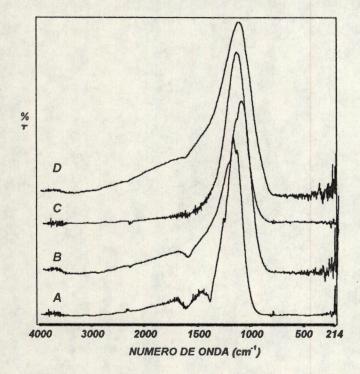
Figura 3.35 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 1% Pt y a pH 9. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C.

Cuando se trata térmicamente este catalizador a 400°C, se observa una disminución de las bandas debidas a las vibraciones de alargamiento y flexión de los grupos OH y se mantiene la banda situada a 1390 cm⁻¹ debida a la vibración de alargamiento del ión carboxilato. Cuando se tratan las muestras a 600 y a 800 °C, la banda situada a 1390 cm⁻¹ desaparece quedando las bandas debidas a los OH y al enlace Pt-O el cual ha sido desplazado a aproximadamente 1580 cm⁻¹ indicando un ambiente diferente a las muestras preparadas por el método sol-gel.

Para el catalizador preparado a pH 3 al 1% en Pt mediante el método de impregnación, el espectro FTIR es similar al catalizador preparado al 0.1% en platino

excepto que las bandas están menos definidas, además se observa el mismo comportamiento al tratarlos térmicamente a diferentes temperaturas.

Para las muestras preparadas a pH 9 al 0.1% de Platino, en el espectro FTIR (figura 3.36) se observan solamente las bandas debidas a las vibraciones de flexión y alargamiento de los grupos OH en la muestra fresca; estas bandas disminuyen ligeramente al tratar las muestras a 400, 600 y 800°C, lo que indica que la muestra se encuentra parcialmente hidroxilada aún después de haberla tratada térmicamente a 800°C.



4000 3000 2000 1500 1000 500 214

NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

Figura 3.34 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 0.1% Pt y a pH 9. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C.

Figura 3.35 Espectros FTIR de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 1% Pt y a pH 9. A) 70°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C.

A diferencia de las muestras preparadas a pH 3, se observa que la muestra fresca (figura 3.36.A) presenta solamente una banda situada a 1390 cm⁻¹ debida a la vibración de alargamiento del ión carboxilato, la cual no se observa cuando la muestra es tratada a 400°C (figura 3.36.B).

Para la muestra preparada al 1% en platino y a pH 9, se observa el mismo comportamiento que la muestra preparada al 0.1%, con la unica diferencia de que la

banda situada a 1390 cm⁻¹ se conserva hasta cuando la muestra es tratada a 600°C. A 800°C, esta banda desaparece totalmente.

III.2.B Espectroscopía UV-Vis

En esta parte del trabajo, se estudió el efecto del platino en la titania utilizando acetilacetonato de platino preparados mediante los métodos sol-gel y de impregnación. La espectroscopia UV-Vis (Reflectancia Difusa) se utilizó como método discriminante para estudiar las propiedades de los catalizadores. La energía de banda prohibida se evaluó como función de los tratamientos térmicos, las variables de preparación y el contenido de platino.

B.1) Muestras preparadas a pH 3

Los espectros UV-Vis de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas al 0.1% y 1% en peso de platino, a pH 3 y tratadas a 70, 400, 600 y 800°C se muestran en las figuras 3.38 y 3.39 respectivamente.

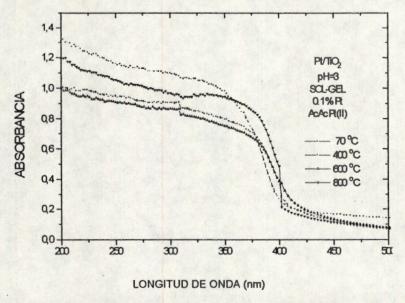


Figura 3.38 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel al 0.1% de Pt y a pH 3.

Se observa que los espectros son parecidos a los del TiO₂, con la diferencia de que los bordes de absorción están desplazados hacia bajas energías.

Al igual que en TiO₂, se calcularon las energías de banda prohibida (Eg) de los catalizadores mediante la ecuación 2 y mediante el método propuesto por Koffyberg¹⁸. Los resultados de las energías de banda prohibida se muestran en las tablas III.12 y III.13. De estos resultados se obseva que las muestras de Pt/TiO₂ preparadas al 0.1% en platino

presentan una Eg ligeramente menor que la Eg de la muestra de TiO₂ y que esta disminuye ligeramente cuando se trata térmicamente a la muestra a 400°C. A 600°C, la Eg es igual al de la muestra de 400°C y aumenta ligeramente cuando se trata térmicamente a la muestra a 800°C. Este efecto podría deberse a los rearreglos estructurales que presenta la muestra debida a la pérdida de los compuestos orgánicos (soivente y grupos butoxi) y a la deshidroxilación superficial debido a la calcinación, como lo muestran los resultados de Infrarrojo.

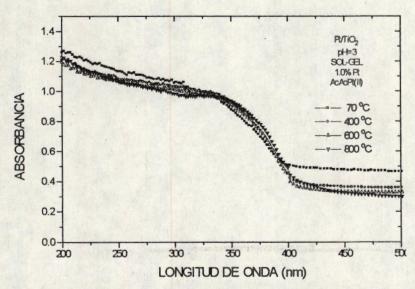


Figura 3.39 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel al 1% de Pt y a pH 3.

Tabla III.12 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 0.1% en Pt, a pH 3 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)
PT-TI-3-B-01-SG	70	2.95
PT-TI-3-B-01-SG	400	2.83
PT-TI-3-B-01-SG	600	2.83
PT-TI-3-B-01-SG	800	2.96

Para la muestra fresca (70°C) preparada al 1% en peso de platino, el valor de Eg es ligeramente menor que el de la muestra preparada al 0.1% en Pt (Tabla III.13) y al tratar térmicamente a estos catalizadores se presenta un aumento de la Eg como se muestra en la tabla III.13. Se ha determinado que los tratamientos térmicos a altas temperaturas

tienen efectos importantes en los arreglos cristalinos y dan una Eg cercana a la titania dieléctrica.

Tabla III.13 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 1% en Pt, a pH 3 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)
PT-TI-3-B-10-SG	70	2.50
PT-TI-3-B-10-SG	400	2.68
PT-TI-3-B-10-SG	600	2.74
PT-TI-3-B-10-SG	800	2.72

Como se vio anteriormente, para la muestra de TiO₂ preparada a estas condiciones se observó una disminución de la Eg a medida que se aumentó la temperatura de calcinación, mientras que con las muestras de Pt/TiO₂ se observó un fenómeno inverso con un pequeño incremento de los valores de Eg.

La formación de vacancias durante la deshidroxilación de las muestras puede llevarse a cabo como sigue⁶⁵:

$$2 OH^{-}_{(s)} \longleftrightarrow H_{2}O_{(g)} + O^{-2}_{(s)} + V_{O2}^{-+} + e^{-}$$

donde V₀₂. es la vacancia de oxígeno.

Los estudios de difracción de rayos-x de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel mostraron picos que han sido asignados al Pt^o cuando empieza la deshidroxilación de las muestras⁸⁷. En esas muestras, los grupos hidroxilo actúan como reductores del Pt (IV). Herrmann y colab⁸⁸ han propuesto la formación de especies ^{e-}Pt en los catalizadores de Pt/TiO₂. Cuando los cristales de platino están presentes, hay un enriquecimiento de electrones debido al alineamiento del nivel de Fermi del metal y del semiconductor (Barrera de Schottky, figura 3.40) y la reducción iónica de la red de la titania en electrones:

Así, por deshidroxilación, se forman un gran número de vacancias, pero los electrones libres son atrapados por el platino²³, como se muestra en la figura 3.41.

Los valores de la Eg dependen de la temperatura de tratamiento (Tabla III.13) y no se observa un efecto claro del contenido de platino en las muestras de TiO₂.

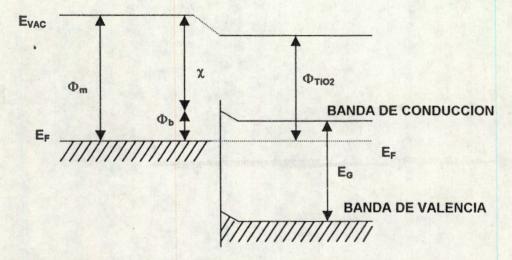


Figura 3.40 Barrera de Schottky formada por la interacción del platino con el TiO₂. ϕ_m es la función trabajo del platino, la cual es la diferencia entre el nivel de Fermi E_F y el nivel de vacío (E_o); ϕ_m es la Barrera de Schottky, χ es la afinidad electrónica, la cual es la energía de separación entre el borde de la banda de conducción y el nivel de vacío; en el TiO₂, el valor de χ es aproximadamente de 4 eV.

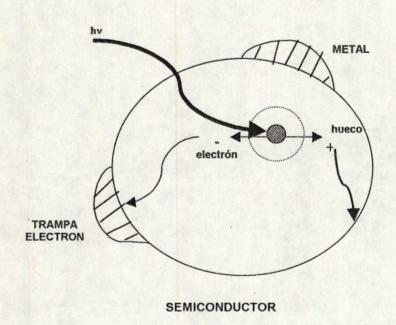


Figura 3.41 Partícula del sistema semiconductor-metal²³.

Además, podemos decir que el fenómeno para atrapar electrones por el platino esta presente también en las muestras de platino preparadas por el método de impregnación, así, el fenómeno no esta limitado en el bulto del catalizador, sino que también puede llevarse a cabo en la superficie del catalizador del Pt/TiO₂ como lo muestran los resultados de los espectros UV-Vis (Figuras 3.42 y 3.43) y los valores de Eg calculados a partir de los espectros (Tablas III.14 y III.15) de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas por el método de impregnación a pH 3 y al 0.1% y 1% en peso de platino.

Los espectros de estas muestras impregnadas son similares a los de las muestras de preparadas mediante el método sol-gel, excepto que se presenta un corrimiento del borde de absorción hacia energías ligeramente más bajas. Los valores de Eg muestran este comportamiento.

Cuando las muestras de Pt/TiO₂ al 0.1% en Pt son tratadas a diferentes temperaturas, se observa una ligera disminución de la Eg conforme aumenta ésta, mientras que con las muestras preparadas al 1% en platino, conforme se aumenta la temperatura de calcinación, se observa un ligero incremento de la Eg. Este comportamiento podría ser debido que al aumentar la temperatura de calcinación se presenta una transformación de la fase de anatasa a la fase de rutilo como lo muestran los resultados de rayos-x que se presentarán en la siguiente sección, además de que se presenta un ligero aumento en la formación de PtO en las muestras.

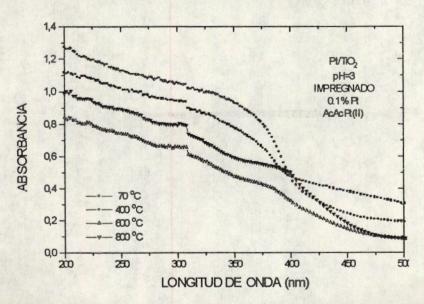


Figura 3.42 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método de impregnación al 0.1% de Pt y a pH 3; calcinados a diferentes temperaturas.

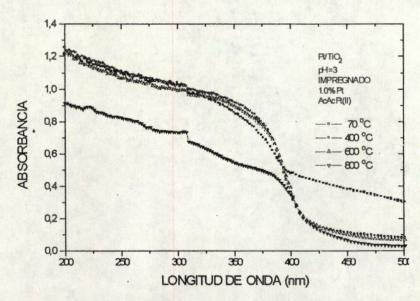


Figura 3.43 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método de impregnación al 1% de Pt y a pH 3; calcinados a diferentes temperaturas.

Tabla III.14 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 0.1% en Pt, a pH 3 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)	
PT-TI-3-B-01-IMP	70	2.60	
PT-TI-3-B-01-IMP	400	2.77	
PT-TI-3-B-01-IMP	600	2.49	
PT-TI-3-B-01-IMP	800	2.53	

Tabla III.15 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 1% en Pt, a pH 3 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)
PT-TI-3-B-10-IMP	70	2.70
PT-TI-3-B-10-IMP	400	2.96
PT-TI-3-B-10-IMP	600	2.93
PT-TI-3-B-10-IMP	800	2.78

En la figura 3.44 se presenta la gráfica de la Eg en función de la temperatura de calcinación de los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel y de impregnación con diferente porcentaje de platino. En esta se observa que todas las

muestras tienden a disminuir la Eg, excepto la muestra preparada mediante el método solgel preparada al 1% de platino.

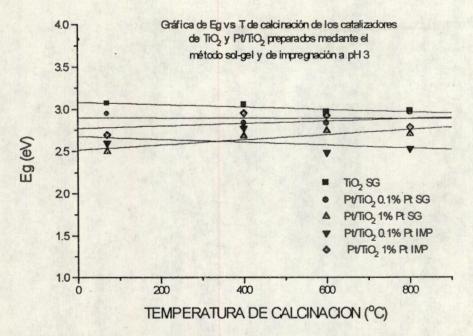


Figura 3.44 Gráfica de la dependencia de la Energía de Banda prohibida en función de la temperatura de calcinación de los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel y de impregnación a pH 3.

B.2) Muestras preparadas a pH 9.

Los espectros UV-Vis de los catalizadores de Pt/TiO₂ al 0.1% y 1% en platino preparados en medio básico (pH 9) y tratados a diferente temperatura se muestran en la Figura 3.45 y 3.46. Se puede observar que los espectros muestran el mismo comportamiento que los preparados a pH 3, y la diferencia estriba en que el borde de absorción esta desplazado hacia longitudes de onda menores (la tabla III.16) y el valor de Eg es ligeramente menor que el del TiO₂ preparado bajo las mismas condiciones (Tabla III.2).

Cuando las muestras son calcinadas a 400, 600 y 800°C, se observa que la Eg disminuye hasta 2.98 eV, siguiendo el mismo comportamiento que para el TiO₂ preparado a pH 9.

Para la muestra preparada al 1% en platino a pH 9, se observa que la Eg de la muestra fresca es menor que la del 1%, además de que a altas temperaturas esta Eg

disminuye ligeramente, mostrándose un efecto mas importante del platino en estas muestras comparadas con la del 0.1% en peso de platino.

Se ha reportado que la titania preparada en medio ácido mediante el método sol-gel son muestras altamente hidroxiladas, mientras que las preparadas en medio básico son poco hidroxiladas³¹. Mientras que la hidrólisis, en medio ácido, es más rápida que la condensación y en medio básico la condensación comienza antes que la hidrólisis se complete. Entonces en medio básico, los geles de titania están ligeramente hidroxilados, por lo que la formación de vacancias durante la deshidroxilación se lleva a cabo ligeramente. La disminución de la Eg como función del tratamiento térmico para la muestras preparadas a pH 9 denota la formación de defectos como lo muestran los resultados de la muestra de TiO₂.

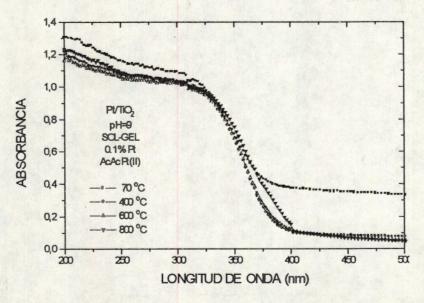


Figura 3.45 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel al 0.1% de Pt y a pH 9; calcinados a diferentes temperaturas.

Sin embargo, el efecto del platino en la titania no esta limitado en la incorporación en la red. Para las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación, el platino se encuentra en la superficie de la titania^{89,90} y el efecto del platino en la red de la titania no estará presente. Sin embargo, se presenta un efecto importante del platino en el TiO₂ como lo muestran los espectros de UV-Vis de las figuras 3.47 y 3.48 de las muestra preparadas a pH 9 al 0.1% y 1% en platino y los valores de energía de banda prohibida calculados a partir de estos espectros (tablas III.18 y III.19).

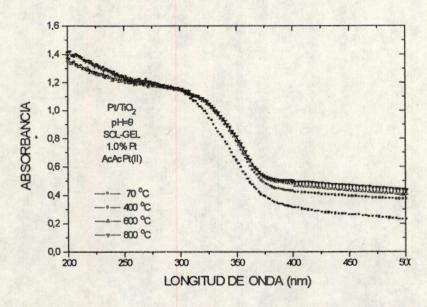


Figura 3.46 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel al 1% de Pt y a pH 9; calcinados a diferentes temperaturas.

Tabla III.16 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 0.1% en Pt, a pH 9 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)
PT-TI-9-B-01-SG	70	3.34
PT-TI-9-B-01-SG	400	3.31
PT-TI-9-B-01-SG	600	3.11
PT-TI-9-B-01-SG	800	3.00

Tabla III.17 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 1% en Pt, a pH 9 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)
PT-TI-9-B-10-SG	70	2.97
PT-TI-9-B-10-SG	400	2.89
PT-TI-9-B-10-SG	600	2.84
PT-TI-9-B-10-SG	800	2.84

Para la muestra preparada al 0.1% se observa que los valores de Eg son aún mas pequeños que el TiO₂ y el Pt/TiO₂ preparados a pH 9 por el método sol-gel.

Se han reportado que puede suceder una transferencia de electrones entre el soporte y las partículas metálicas en platino soportado en óxidos reducibles⁸⁸. En Pt/TiO₂

tratado en aire, deben estar presentes partículas oxidadas de platino y se presume una transferencia de carga de las partículas de platino al soporte. Las partículas oxidadas de platino estabilizan la formación de vacancias y solamente se observan pequeñas variaciones en función de la temperatura de tratamiento térmico.

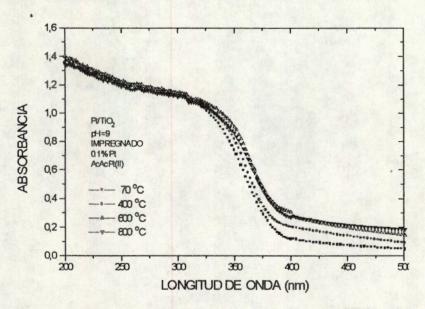


Figura 3.47 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método de impregnación al 0.1% de Pt y a pH 9; calcinados a diferentes temperaturas.

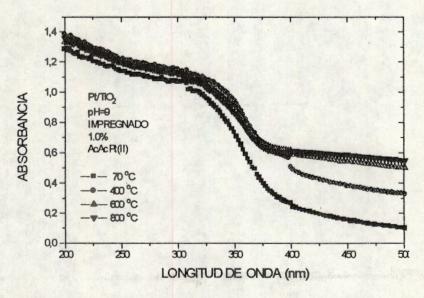


Figura 3.48 Espectro UV-Vis (RD) de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método de impregnación al 1% de Pt y a pH 9; calcinados a diferentes temperaturas.

Tabla III.18 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 0.1% en Pt, a pH 9 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)
PT-TI-9-B-01-IMP	70	3.12
PT-TI-9-B-01-IMP	400	3.10
PT-TI-9-B-01-IMP	600	3.02
PT-TI-9-B-01-IMP	800	3.01

Tabla III.19 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método de impregnación al 1% en Pt, a pH 9 y calcinados a diferentes temperaturas

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION. (°C)	Eg (eV)
PT-TI-9-B-10-IMP	70	2.98
PT-TI-9-B-10-IMP	400	2.54
PT-TI-9-B-10-IMP	600	2.74
PT-TI-9-B-10-IMP	800	2.55

En conclusión, el presente trabajo muestra que el pH utilizado para la hidrólisis del tetrabutóxido de titanio tiene un efecto importante sobre la Eg de la titania preparadas mediante el método sol-gel. Se obtuvieron valores de Eg pequeños por la incorporación de acetilacetonato de platino durante la gelación del alcóxido de titanio. Cuando el platino es depositado en la superficie de la titania mediante impregnación, se obtuvieron Eg sin variación.

Puede observarse que para tales preparaciones, si se comparan con las muestras a pH 3, la Eg es menos afectada por la deshidroxilación o por la incorporación del platino. Ha sido reportado que la titania sol-gel preparada en condiciones ácidas, resultan en muestras altamente hidroxiladas, mientras que la preparación básica el grado de hidroxilación es pequeño. En medio ácido, la hidrólisis es más rápida que la condensación y, por el contrario, en medio básico la condensación comienza antes de que la hidrólisis se complete. Entonces en medio básico, las muestra de titania sol-gel preparadas en medio básico son poco hidroxiladas, por lo que la formación de vacancias durante la deshidroxilación opera sólo ligeramente. En la figura 3.49, pueden ser observadas los valores de Eg cercanos a los de la titania dieléctrica.

El platino estabiliza la formación de vacancias y aumenta la semiconductividad del TiO₂.

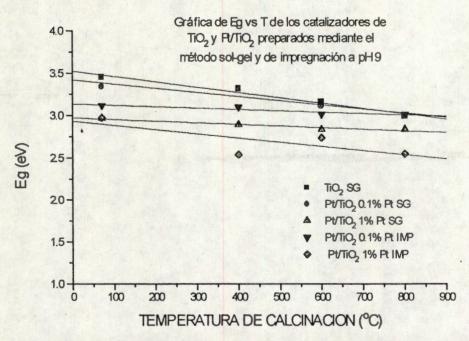


Figura 3.47 Gráfica de la dependencia de la Energía de Banda prohibida en función de la temperatura de calcinación de los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel y de impregnación a pH 9.

En catalizadores impregnados, el tamaño del cristal de platino depende generalmente del contenido de metal: a mayor contenido de metal, más grande es el tamaño del cristal. Cuando el acetilacetonato de platino es usado para la impregnación de varios soportes, el tamaño de cristal es menor que 1.5 nm. Una interface grande entre el platino y la titania debe ser formada y el fenómeno de la transferencia de electrones debe ser incrementada. Las partículas pequeñas de platino han sido reportadas como partículas estables deficientes en electrones⁸⁸ y son más reactivas para el fenómeno de transferencia de electrones entre las partículas de platino y el soporte de titania. A alto contenido de metal el tamaño de partícula aumenta y la transferencia de electrones disminuye.

CONCLUSIONES

Los resultados más importantes del presente estudio pueden ser sumarizados como sigue:

1. La espectroscopía UV-Vis es utilizada como un método discriminante para evaluar las propiedades semiconductoras de la titania sol-gel. Los resultados muestran que el pH para la hidrólisis del tetrabutóxido de titanio tiene un efecto importante en la energía de

- banda prohibida. El pH de hidrólisis controla la hidroxilación de la titania sol-gel y durante la deshidroxilación se forman los defectos.
- 2. La incorporación del acetilacetonato de platino durante la gelificación de la titania disminuye la energía de banda prohibida del tratamiento térmico del Pt/TiO₂.
- 3. El efecto del platino no esta limitado a una incorporación del platino en la red de la titania. Cuando el platino se deposita sobre la superficie de la titania sol-gel, los valores de la Eg son más pequeños que los observados para la titania sol-gel o la Pt/TiO₂ cogelada. Estos valores pequeños observados son debidos a un fenómeno de transferencia de electrones entre el platino y el soporte de titania.

II.2.C Difracción de Rayos-X

Esta técnica de caracterización solo se realizó para la muestra de Pt/TiO₂ preparada mediante el método sol-gel, al 1% en peso de Pt, a pH 3, seca a 70°C y calcinada a 400, 600 y 800°C, utilizando como precursor metálico el acetilacetonato de platino (II).

Los parámetros que caracterizan cada estructura cristalina, el tamaño promedio del cristal y la concentración expresada como el porcentaje en peso se obtuvieron a partir del Refinamiento de Rietveld. Las desviaciones estándar están dadas entre paréntesis. Cuando un número corresponde a un parámetro obtenido mediante el refinamiento de Rietveld, la desviación estándar estimada no fue una estimación del error probable como un todo en el análisis, sino que es el error mínimo probable de su distribución normal⁹¹.

Para el refinamiento de cada fase se utilizaron las mismas celdas unitarias que caracteriza a la fase para cristales de tamaño grande. Esos fueron los siguientes: para anatase una celda unitaria tetragonal de 4 moléculas de TiO₂ con grupo espacial I4₁/amd con las posiciones de los átomos dadas en la Tabla III.20; para rutilo, una celda unitaria tetragonal con 2 moléculas de TiO₂ con un grupo espacial de P42/mnm y con la posición de los átomos dadas en la Tabla III.21; para el átomo de platino metálico una celda unitaria con 4 átomos de platino con un grupo espacial Fm3m y el átomo de platino centrado en la celda unitaria.

Tabla III.20 Coordenadas atómicas fraccionales de la Anatase (Grupo espacial I41/amd).

Atomo	Sitio	x	у	Z
Ti	4 ^a	0.0	0.75	0.125
0	8e	0.0	0.25	0.0782

Tabla III.21 Coordenadas atómicas fraccionales de la Rutilo (Grupo espacial P42/mnm).

Atomo	Sitio			Z
Ti	4a	0.0	0.0	0.0
0	8e	u	u	0.0

10

Nota: De acuerdo a la tabla 3, u tiene valores entre 0.3029(4) y 0.3049(4)

En la Figura 3.50 se presenta la gráfica del refinamiento de Rietveld paraa el compuesto de Pt/TiO₂ preparado a pH 3 y calcinado a 600oC. En este compuesto solamente se observaron las siguientes fases cristalinas: anatase, rutilo y platino.

La bruquita, la anatasa y el rutilo son las formas alotrópicas más comunes de la titania ⁹². Cuando los catalizadores de titania son preparados mediante el método sol-gel, las fases iniciales dependen de su preparación ³¹. Cuando el catalizador de titania sol-gel fue preparado a pH 3 con HCl como catalizador de hidrólisis, la muestra fresca (Figura 3.21) tiene a la anatasa como su fase principal (84.7% en peso), bruquita como la fase minoritaria (13.6% en peso) y rutilo como una fase de impureza (1.7% en peso), como se mostró anteriormente en la tabla III.7.

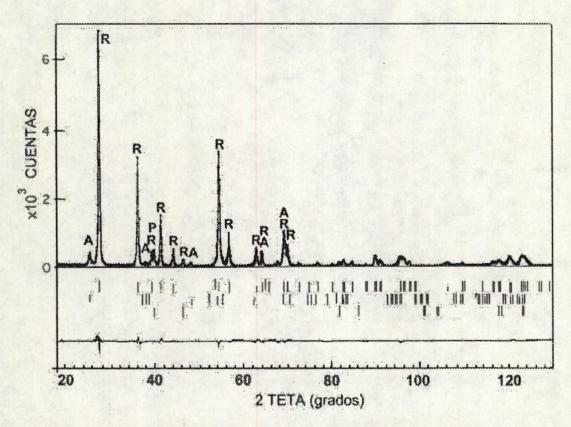


Figura 3.50 Gráfica del Refinamiento de Rietveld para el catalizador de Pt/TiO2 al 1% en Pt pH 3 y calcinado a 600°C preparado por el método solgel. Esta presenta tres fases: Rutilo con R=0.042, anatase con R=0.12 y platino metálico con R=0.175. A, R y P denotan las estructuras de anatasa, rutilo y platino respectivamente.

Cuando las muestras se calcinaron, el tamaño promedio del cristal aumentó y las fases de anatasa y la bruquita se transformaron a rutilo (Tabla III.18). Por lo tanto,

después de calentar las muestras a alta temperatura, las muestras solamente contienen rutilo. En concordancia con los estudios de FTIR, la transformación de anatase a rutilo podría estar correlacionada con la deshidroxilación de la muestra.

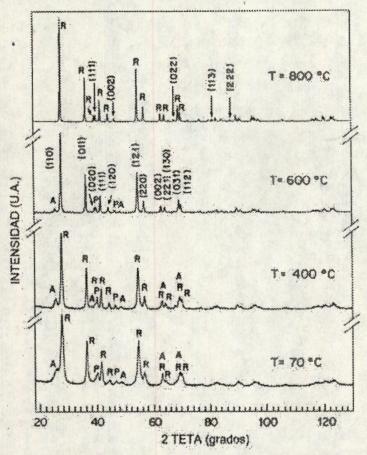


Figura 3.51 Patrón de difracción de rayos-X del catalizador de Pt/TiO₂ al 1% en peso de Pt, pH 3 y preparado mediante el método sol-gel. Las muestras se calcinaron a la temperatura T. A, P y R indican anatase, platino y rutilo respectivamente. Los planos cristalográficos indicados para la muestras a 600°C son para rutilo y los indicados para la muestra calcinada a 800°C corresponden al platino.

En los catalizadores de Pt/TiO₂ al 1% en peso de platino preparados a pH 3 con HCI como catalizador de hidrólisis mediante el método sol-gel, las concentraciones iniciales de las fases cristalinas fueron diferentes a las observadas en titania libre de platino (Figura 3.51, Tabla III.22). En estas, el rutilo fue la fase mayoritaria (80.4 % en peso) y la anatase fue la fase minoritaria (18.6 % en peso). El platino metálico fue la tercera fase y presentó una composición nominal de casi el 1% en peso,. También se determinó que los nanocristales de rutilo fueron deficientes en titanio (Tabla III.22). Al calcinar la muestra a alta temperatura se determinó que aumenta el tamaño promedio del

cristal de las tres fases y se observó que hay una transformación de la anatasa a rutilo (Figura 3.51).

Se ha determinado que el PtO₂ tiene una estructura de rutilo con parámetros de red de a=b=0.49915 y c=0.28794 nm. Estos valores son similares a los obtenidos para rutilo en las muestras de titania frescas sol-gel, las cuales fueron a=0.4604(2), y c=0.2951(3) nm. La diferencia entre los valores de los parámetros corresponde al 7.7% del parámetro de red a y del 2.5% del parámetro de celda c. Si el PtO₂ se forma en el catalizador de Pt/TiO₂ sol-gel como un producto intermediario durante la preparación de la muestra, este trabajaría como una semilla que favorecería la formación de rutilo. Esta proposición esta reforzada por el hecho de que la caserita (SnO₂) promueve la formación de rutilo también – la caserita tiene una estructura de rutilo con parámetros de celda de a=0.47382(4) y c=0.31871(1) nm¹⁵. En esta caso, la diferencia entre esos parámetros de celda y los de la titania fresca sol-gel fueron del 2.8% para el parámetro de celda a y 3.2% para el parámetro de celda c.

Tabla III.22 Parámetros obtenidos a partir del Refinamiento de Rietveld después de calcinar a la muestra a la temperatura T.

Fase	T (°C)	Concentración de la fase (% en peso)	Tamaño del Cristal (nm)	Ocupación del Titanio	a (nm)	c (nm)	u
Rutilo	70	80.4(3.3)	12.7(4)	0.116(1)	0.4601(4)	0.2956(3)	0.3029(4)
	400	88.5(2.5)	22.4(6)	0.114(1)	0.45925(2)	0.29560(2)	0.3036(4)
	600	91.2(2.8)	41(1)	0.117(1)	0.4590(2)	0.2957(1)	0.3049(4)
	800	99.0(1.9)	106(2)	0.1155(8)	0.459053(5)	0.295800(4)	0.3044(3)
Anatase	70	18.6(6)	8(1)	0.098(1)	0.3807(2)	0.909(2)	
	400	10.6(3)	21(1)	0.098(1)	0.3780(2)	0.9510(1)	No. of the
	600	7.8(1.7)	30(9)	0.09(1)	0.3783(1)	0.9497(6)	Fair a
Platino	70	0.96(3)	4(5)		0.39188(1)		4. Sales (5)
	400	0.95(5)	37(5)		0.39188(1)		
	600	0.94(5)	40(9)		0.39202(4)		
	800	1.00(3)	75(9)	1990 300	0.39214(1)		

La formación de rutilo como la fase mayoritaria en las muestras de Pt/TiO₂ frescas sol-gel se presentó aún en las muestras de Pt/TiO₂ preparadas al 0.1% de platino.

Aunque el PtO₂ tiene una estructura de rutilo, en los análisis de difracción de rayos-X no se encontró una indicio de que los átomos de platino estén presentes en la estructura cristalina de la anatase o rutilo.

El platino favorece la formación de rutilo en lugar de la anatase, mientras que cuando se preparó el TiO₂ sol-gel sin platino, el proceso de la deshidroxilación de la titania sol-gel esta asociado con la transformación de anatase a rutilo. De acuerdo a esto, una segunda explicación posible de la abundancia de rutilo en las muestras frescas con platino es que el platino cataliza el proceso de deshidroxilación, produciendo rutilo en lugar de anatase. Con los resultados del presente trabajo, fue difícil decidir cuál de los dos modelos que se han propuesto es el correcto.

CONCLUSIONES

Cuando los catalizadores de Pt/TiO₂ con 1% en peso de platino se prepararon por la técnica sol-gel, las muestras presentan tres fases: rutilo, anatase y platino metálico, con rutilo como la fase mayoritaria. Todas las fases fueron nanofases. A partir del Refinamiento de Rietveld de la estructura cristalina de esas fases se determinó que la concentración en peso de platino igual a su valor nominal; por lo tanto, se concluye que una gran cantidad de platino se segrega formando platino metálico. También se obtuvo el tamaño promedio del cristal para cada fase y su evolución con la temperatura.

El platino promueve la formación de rutilo aún a concentraciones de 0.1% en peso de platino. Se propusieron dos modelos: en el primer modelo, se propuso la formación de PtO₂ como una fase intermediaria, el cual tiene una estructura de rutilo y estos cristales funcionan como semillas en la cual crecen los cristales de rutilo. En el segundo modelo, se consideró que la presencia de platino favorece la deshidroxilación de la muestra, transformando la anatase en rutilo.

III.2.D ACTIVIDAD CATALITICA

En las figuras 3.52 y 3.53 y en la Tabla III.23 se presentan los resultados de la reacción de deshidratación de isopropanol con los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados a pH 3, al 0.1% y 1% es peso de platino preparados mediante el método sol-gel y de impregnación.

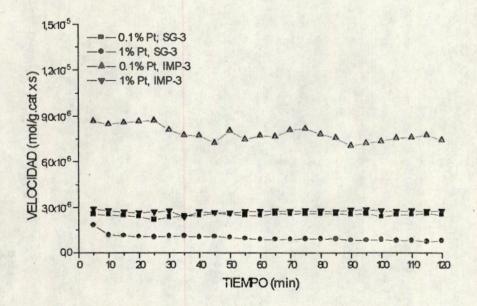


Figura 3.52 Gráfica de Velocidad vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel y de impregnación al 0.1 y 1% en peso de platino a pH 3.

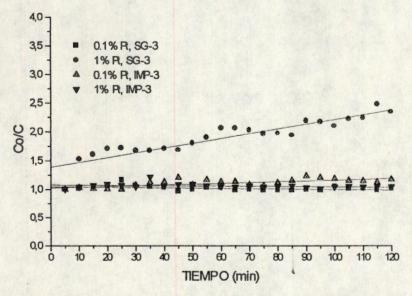


Figura 3.53 Gráfica de Co/C vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol- y de impregnación al 0.1 y 1% en peso de platino a pH 3.

Tabla III.23 resultados de las selectividades, velocidades y constantes de autodesactivación obtenidos a partir de la reacción de deshidratación de isopropanol con los catalizadores de

	Pt/TiO ₂ preparados a	pH 3	mediante	os métodos	sol-gel	y de impregnación.
--	----------------------------------	------	----------	------------	---------	--------------------

CATALIZADOR	% Se a propeno	% Se a acetona	Velocidad (mol/g.cat x s) 10 ⁶	Constante de autodesactivación Kd (10³)
Pt/TiO ₂ 0.1% Pt, Sol-Gel pH 3	93.4	6.6	2.49	0.48
Pt/TiO ₂ 1% Pt, Sol-Gel pH 3	90.1	9.9	2.78	0.30
Pt/TiO ₂ 0.1% Pt Impregnado pH 3	85.8	14.2	8.48	1.38
Pt/TiO ₂ 1% Pt Impregnado pH 3	84.5	15.5	1.40	8.22

[%] de Se = porcentaje de selectividad.

Se puede observar que tanto las muestras preparadas mediante el método sol-gel como las preparadas mediante el método de impregnación presentan sitios ácidos y básicos debido a la formación de propeno y acetona respectivamente. La cantidad de sitios básicos es mayor en las muestras preparadas por impregnación que por el método sol-gel y estos son a su vez son mas grandes en comparación con los catalizadores de titania sin platino (Tabla III.11).

Se observa también, que las velocidades de reacción de las muestras impregnadas son ligeramente mas grandes que las muestras preparadas mediante el método sol-gel, aunque estas últimas son mas estables a la autodesactivación como lo muestran los valores de la constante de autodesactivación (Kd). En comparación con las muestras de titania sin platino, las muestras de Pt/TiO₂ presentan velocidades de reacción en un orden de magnitud más grande.

En cuanto al efecto de la cantidad de platino presente, se observa que las muestras preparadas mediante el método sol-gel no se presenta un efecto significativo en esta reacción, como se observa en la Tabla III.23. De acuerdo a estos resultados, la mayoría del platino queda atrapado dentro de la red de TiO₂, lo cual hace que no se observe un efecto claro en la reacción. Sin embargo, cuando todo el platino se encuentra en la superficie del TiO₂ (como es en el caso de las muestras impregnadas), se observa cambios significativos en la velocidad de reacción y en la constante de autodesactivación cuando se utilizan diferentes cantidades de platino en la titania. En este caso, el catalizador de Pt/TiO₂ preparado al 1% en platino, se desactiva mas rápido y la velocidad

de reacción es más lenta que el catalizador preparado al 0.1% en peso de platino, debido probablemente a la formación de coque⁵⁸ en la superficie del catalizador lo cual hace que se inhiban los sitios activos del catalizador.

Para las muestras de Pt/TiO₂ preparadas a pH 9, los resultados se muestran en las figuras 3.53 y 3.54 y en la Tabla III.24. En estos resultados se observa que las selectividades hacia la formación de propeno y acetona son casi iguales que la de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados a pH 3, por lo que cantidad de sitios ácidos y básicos son prácticamente iguales, las diferencias estriban principalmente en las velocidades de reacción de las muestras preparadas al 1% en peso de platino, dado que para las muestras preparadas al 0.1% en platino las velocidades de reacción son casi iguales, mientras que para las muestras preparadas al 1% mediante el método sol-gel la velocidad de reacción es casi 8 veces mas grande que la velocidad de reacción de la muestra preparada a pH 3; mientras que la muestra preparada mediante el método de impregnación a pH 9, la velocidad de reacción aumenta en casi dos ordenes de magnitud además de que su estabilidad es mucho mayor que la muestra preparada a pH 3 (Tabla III.24).

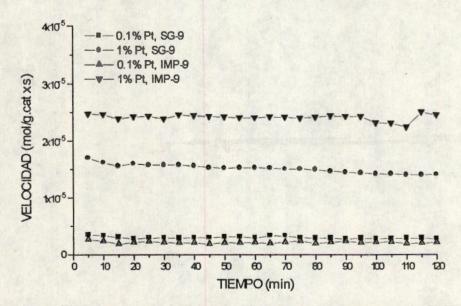


Figura 3.54 Gráfica de Velocidad vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel y de impregnación al 0.1 y 1% en peso de platino a pH 9.

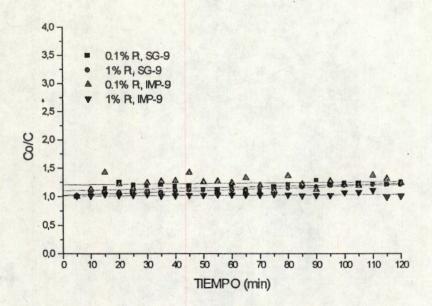


Figura 3.55 Gráfica de Co/C vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol- y de impregnación al 0.1 y 1% en peso de platino a pH 9.

Tabla III.24 Resultados de la selectividad, velocidad y constantes de autodesactiviación obtenidos a partir de la reacción de deshidratación de isopropanol con los catalizadores de

Pt/TiO₂ preparados a pH 9 y mediante los métodos sol-gel y de impregnación.

rulloz preparados a pri s	y mediante los metodos sol-ger y de impregnación.			
CATALIZADOR	% Se a propeno	% Se a acetona	Velocidad (mol/g.cat x s) 10 ⁶	Constante de autodesactivación Kd (10³)
Pt/TiO ₂ 0.1% Pt, Sol-Gel pH 9	92.4	7.6	3.33	1.05
Pt/TiO₂ 1% Pt, Sol-Gel pH 9	86.5	13.5	16.16	1.56
Pt/TiO ₂ 0.1% Pt Impregnado pH 9	89.4	10.6	2.38	0.49
Pt/TiO ₂ 1% Pt Impregnado pH 9	85.9	14.1	24.60	0.24

% de Se = porcentaje de selectividad

Cabe hacer notar que las muestras de Pt/TiO₂ preparadas al 1% de platino y a pH 9 mediante el método de impregnación presentan una velocidad de reacción de aproximadamente dos ordenes de magnitud mas grande que las muestras de TiO₂ sin platino preparada bajo las mismas condiciones, además de presenta una estabilidad mucho mas grande (Tabla III.11).

Estos comportamientos que presentan los catalizadores se deben principalmente a que, cuando se preparan las muestras de Pt/TiO₂ a pH 3, ya sea por el método sol-gel o de impregnación, las áreas superficiales específicas (Tabla III.25) son del mismo orden que las áreas específicas de las muestras de TiO₂ sin platino (Tabla III.3) y no se observa un efecto del acetilacetonato de platino. Sin embargo, cuando las muestras de Pt/TiO₂ se prepararon en medio básico las áreas BET son más grandes que las áreas específicas de las muestras preparadas a pH 3, mostrando un efecto positivo del medio básico, debido probablemente al grado de hidroxilación de la superficie y al platino en forma de Pt-O que se encuentra en la superficie como lo muestran los resultados de infrarrojo, de UV-Vis y de rayos-X mostrados anteriormente.

Tabla III.25 Areas superficiales específicas (BET) y diámetro de tamaño de poro de los catalizadores sol-gel de y Pt/TiO₂ 1 % en peso y calcinados a 400°C.

Catalizador	Pt/TiO ₂ Sol-Gel pH 3	Pt/TiO ₂ Impregnado pH 3	Pt/TiO₂ Impregnado pH 3
Area BET	47	53	134
Diámetro de poro (Å)	35	130	105

De acuerdo a los resultados podemos concluir que la muestras impregnadas presentan mejores resultados en cuanto a las velocidades de reacción comparados con las muestras preparadas mediante el método sol-gel, además la muestra preparada mediante el método de impregnación a pH 9 es todavía más efectiva que la muestra preparada a pH 3, debido principalmente por el grado de hidroxilación y por el platino presente en la superficie del catalizador. El efecto de la cantidad de platino se ve más pronunciado en las muestras impregnadas que en las muestras preparadas mediante el método sol-gel.

III.3 Catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel a pH 3, 5, 7 y 9, utilizando H₂PtCl₅ como precursor metálico

En esta sección se presentan los resultados de UV-Vis y la actividad catalítica de los catalizadores de platino soportado en titania preparados mediante el método sol-gel a pH 3, 5, 7 y 9, al 0.1% y 1.0% en peso de platino, utilizando como precursor metálico el ácido hexacloroplatínico.

III.3.A ESPECTROSCOPÍA UV-VIS (Reflectancia Difusa).

En las figuras 3.56 y 3.57 se presentan los espectros UV-Vis de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados a diferente pH, al 0.1% y 1% en peso de platino y calcinadas a 400°C respectivamente.

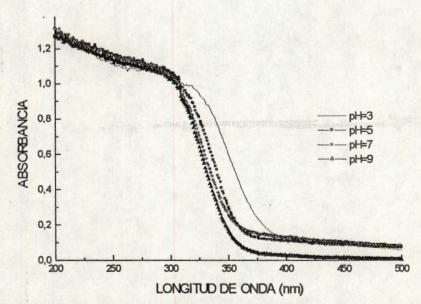


Figura 3.56 Espectros UV-Vis de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel al 0.1 % en peso de platino y calcinadas a 400°C y a diferente pH a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9.

En estas gráficas se observa que los espectros son parecidos a los del TiO₂ y a los de Pt/TiO₂ preparados con acetilacetonato de platino vistos en las secciones I.B y II.B respectivamente. La diferencia radica en que los catalizadores preparados con H₂PtCl₆ presentan bordes de absorción a mayor energía que los de Pt/TiO₂ preparados con acetilacetonato de platino y además estos son muy parecidos a los del TiO₂.

Al igual que con los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂ preparados con acetilacetonato de platino (secciones III.1.B y I II.2.B), partir de los espectros se calcularon las energías de banda prohibida (Eg) de los catalizadores, y los resultados se muestran en las tablas III.26 y III.27.

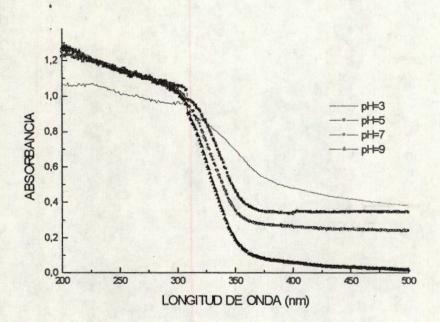


Figura 3.57 Espectros UV-Vis de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el método sol-gel al 1 % en peso de platino y calcinadas a 400°C y a diferente pH a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9.

En la Tabla III.26 se observa que en los catalizadores preparados al 0.1% en platino, los valores son iguales que los valores de la Eg de las correspondientes muestras de TiO₂ (Tabla III.1). Al igual que con el TiO₂, en estos catalizadores se observa un aumento en la Eg a medida que aumentan las condiciones básicas durante la síntesis de los catalizadores.

Tabla III.26 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 0.1% en Pt, a pH 3, 5, 7 y 9; calcinados a 400°C.

CATALIZADOR	pH de sintesis	Eg (eV)
Pt/TiO ₂ -SG	3	3.04
Pt/TiO ₂ -SG	5	3.26
Pt/TiO ₂ -SG	7	3.29
Pt/TiO ₂ -SG	9	3.35

En los catalizadores preparados al 1% en peso de platino (Tabla III.27), estos presentan valores de Eg menores que los catalizadores preparados al 0.1% en peso, excepto cuando la síntesis de los catalizadores se llevó a cabo a pH 9. También se observa que estos valores son menores que los del TiO₂, lo que puede observarse una influencia del platino en la titania.

Tabla III.27 Energías de Banda Prohibida de los catalizadores de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 1% en Pt, a pH 3, 5, 7 y 9; calcinados a 400°C.

CATALIZADOR	pH de síntesis	Eg (eV)	
Pt/TiO ₂ -SG	3	2.96	
Pt/TiO ₂ -SG	5	3.09	
Pt/TiO ₂ -SG	7	3.19	
Pt/TiO ₂ -SG	9	3.32	

Al comparar los valores de Eg con los catalizadores de Pt/TiO₂ utilizando acetilacetonato de platino con los preparados con ácido hexacloroplatínico y calcinados a 400°C, se observa que los valores de los primeros (Tablas III.12 y III.13) son más pequeños que los segundos, lo que indica que se podría presentar una interacción más fuerte entre el soporte (TiO₂) con el platino proveniente del acetilacetonato de platino que con el platino proveniente del ácido hexacloroplatínico.

Este efecto podría representar que los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante acetilacetonato de platino pudiesen presentar mejor actividad fotocatalítica durante la oxidación de compuestos orgánicos comparado con los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados mediante el ácido hexacloroplatínico debido a que el platino proveniente del acetilacetonato podría atrapar electrones más fácilmente que el platino proveniente del ácido hexacloroplatínico, de acuerdo a los resultados presentado en la sección III.2.B.

III.3.B ACTIVIDAD CATALITICA

En las figuras 3.58 y 3.59, así como en la Tabla III.28 se presentan los resultados obtenidos de la reacción de deshidratación del isopropanol con los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados a pH 3, 5, 7 y 9 al 0.1% en peso de platino mediante el método sol-gel.

De los resultados se observa que todos estos catalizadores presentan tanto sitios ácidos como básicos, debido a la formación de propeno y acetona respectivamente. Se

observa que se presenta una ligera disminución de los sitios a medida que aumentan las condiciones básicas de síntesis de los catalizadores.

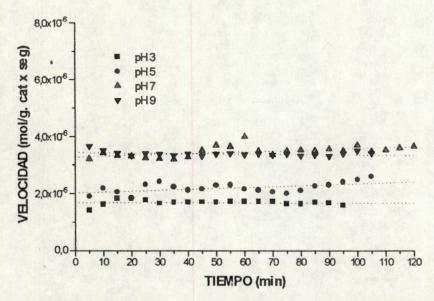


Figura 3.58 Gráfica de Velocidad vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 0.1 % en peso de platino y calcinadas a 400°C y a diferente pH a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9.

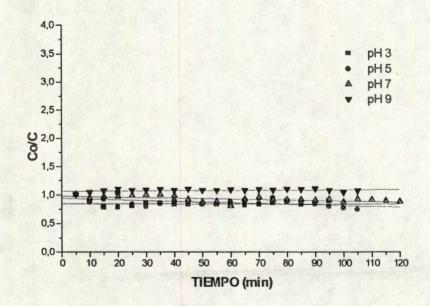


Figura 3.59 Gráfica de Co/C vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 0.1 % en peso de platino y calcinadas a 400°C y a diferente pH a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9.

También se observa un ligero incremento en las velocidades de reacción a medida que aumentan las condiciones básicas en la síntesis de los catalizadores, aunque la

estabilidad de los catalizadores disminuye en ese sentido, como lo muestran los resultados de la constante de autodesactivación (Kd).

En cuanto a los catalizadores preparados al 1% en peso de platino, los resultados se muestran en las figuras 3.60 y 3.61 y en la Tabla III.28.

Tabla III.28 resultados de las selectividades, velocidades y constantes de autodesactivación obtenidos a partir de la reacción de deshidratación de isopropanol con los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados al 1% en platino y a pH 3, 5, 7 y 9 mediante el método sol-gel.

CATALIZADOR	% Se a propeno	% Se a acetona	Velocidad (mol/g. Cat. * seg)x10 ⁻⁶	Constante de autodesactivación Kd (10 ⁻³)
Pt/TiO ₂ 0. 1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 3	90.74	9.26	1.77	1.26
Pt/TiO ₂ 0.1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 5	86.66	13.34	2.17	0.84
Pt/TiO ₂ 0.1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 7	86.72	13.28	3.41	0.23
Pt/TiO ₂ 0.1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 9	87.09	12.91	3.65	0.05

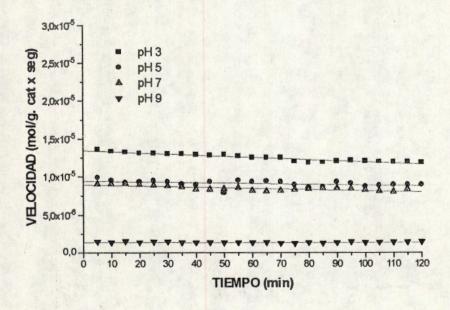


Figura 3.60 Gráfica de Velocidad vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 1 % en peso de platino y calcinadas a 400°C y a diferente pH a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9.

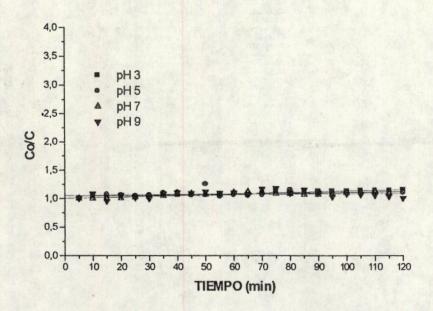


Figura 3.61 Gráfica de Co/C vs Tiempo de las muestras de Pt/TiO₂ preparadas mediante el método sol-gel al 1 % en peso de platino y calcinadas a 400°C y a diferente pH a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 y d) pH 9.

Tabla III.29 Resultados de la selectividad, velocidad y constantes de autodesactivación obtenidos a partir de la reacción de deshidratación de isopropanol con los catalizadores de Pt/TiO₂ preparados al 1% en platino y a pH 3, 5, 7 y 9 mediante el método sol-gel.

CATALIZADOR	% Se a propeno	% Se a acetona	Velocidad (mol/g. Cat. * seg)x10 ⁻⁶	Constante de autodesactivación Kd (10 ⁻³)
Pt/TiO ₂ 1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 3	85.34	14.66	13.32	1.29
Pt/TiO ₂ 1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 5	85.19	14.81	9.49	0.60
Pt/TiO ₂ 1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 7	85.78	14.22	9.04	0.93
Pt/TiO ₂ 1% H ₂ PtCl ₆ Sol-gel pH 9	89.80	10.20	3.48	0.33

De estos resultados se observa que no hay un cambio significativo en los sitios ácidos y básicos en estos catalizadores además de que presentan casi la misma estabilidad como lo muestran los valores de la Kd, comparados con los catalizadores preparados al 0.1 % en platino; La única diferencia estriba en las velocidades de reacción, debido a que estas se incrementan en un orden de magnitud para el caso del catalizador preparado a pH 3,

mientras que para las muestras preparadas a pH 5 y 7 se observa un incremento de casi 3 veces la velocidad específica y en la muestra preparada a pH 9, no sufre un cambio apreciable. Este comportamiento en los catalizadores podría deberse

Al comparar los resultados de estos catalizadores con los catalizadores sin platino, se observa que el porcentaje de sitios básicos es mayor en estos catalizadores comparados con los catalizadores sin platino (Tabla III.11).

CONCLUSIONES

Se prepararon los catalizadores de Pt/TiO₂ mediante dos métodos: el método solgel y el método de impregnación. Se estudió el efecto del precursor metálico empleado, el pH de síntesis de los catalizadores y la cantidad de platino en el catalizador. Se utilizaron diferentes técnicas para la caracterización y se realizó el estudio de la actividad catalítica.

Las conclusiones generales de este trabajo son las siguientes:

- Los resultados de la espectrofotometría Infrarroja, muestran que los catalizadores están altamente hidroxilados y a medida que se aumenta la temperatura de calcinación estas se deshidroxilan.
- 2. Mediante la espectroscopía UV-Vis se evaluaron las propiedades semiconductoras de la titania sol-gel. Los resultados muestran que el pH para la hidrólisis del tetrabutóxido de titanio tiene un efecto importante en la energía de banda prohibida. El pH de hidrólisis controla la hidroxilación de la titania sol-gel y durante la deshidroxilación se forman los defectos.
- 3. Se propone que la formación de vacancias para las muestras de titania preparadas a pH 3 es debida a la deshidroxilación de las muestras y la deshidratación subsecuente y, por otro lado, cuando las muestras se preparan a pH 5, 7 y 9, la formación de vacancias es debida al fenómeno de desorción de oxígeno superficial, lo que se comprobó mediante el corrimiento del borde de absorción en los espectros de UV-Vis.
- 4. Los resultados muestran que a medida que se incrementa las condiciones ácidas durante la síntesis de las muestras, se incrementa el área específica de los catalizadores, a excepción de la muestra preparada a pH 9. Por otro lado, los

resultados muestran que los sólidos obtenidos son mesoporosos y que las muestras preparadas a pH 5 y 7 presentan un diámetro de poro casi tres veces mayor que las muestras preparadas a pH 3 y 9. Estos resultados indican que al aumentar el diámetro de poro el área específica disminuye, por lo que la actividad catalítica se verá afectada de una forma negativa.

- 5. La incorporación del acetilacetonato de platino durante la gelificación de la titania disminuye la energía de banda prohibida del tratamiento térmico del Pt/TiO₂, debido probablemente a la formación de niveles de energía dentro de la banda de energía prohibida las cuales forman trampas debidas al platino las cuales podrían capturar los electrones que son excitados durante el proceso de absorción de energía radiante (UV-Vis).
- 6. El efecto del platino no esta limitado a la incorporación del platino en la red de la titania. Cuando el platino se deposita sobre la superficie de la titania sol-gel, los valores de la Eg son más pequeños que los observados para la titania sol-gel o la Pt/TiO₂ co-gelada. Estos valores pequeños observados son debidos a un fenómeno de transferencia de electrones entre el platino y el soporte de titania. En este caso, el platino funciona como una trampa de electrones.
- 7. Cuando los catalizadores de Pt/TiO₂ con 1% en peso de platino se prepararon por la técnica sol-gel, las muestras presentan tres fases: rutilo, anatase y platino metálico, con rutilo como la fase mayoritaria. A partir del Refinamiento de Rietveld de la estructura cristalina se determinó que la concentración en peso de platino es igual a su valor nominal; por lo tanto, el platino se segregó formando platino metálico.
- 8. El platino promueve la formación de rutilo aún a concentraciones de 0.1% en peso de platino. Se propusieron dos modelos: en el primer modelo, se propuso la formación de PtO₂ como una fase intermediaria, el cual tiene una estructura de rutilo y estos cristales funcionan como semillas en la cual crecen los cristales de rutilo. En el segundo modelo, se consideró que la presencia de platino favorece la deshidroxilación de la muestra, transformando la anatase en rutilo.

9. De acuerdo a los resultados podemos concluir que la muestras impregnadas presentan mejores resultados en cuanto a las velocidades de reacción comparados con las muestras preparadas mediante el método sol-gel, además la muestra preparada mediante el método de impregnación a pH 9 es todavía más efectiva que la muestra preparada a pH 3, debido principalmente por el grado de hidroxilación y por el platino presente en la superficie del catalizador. El efecto de la cantidad de platino se ve más pronunciado en las muestras impregnadas que en las muestras preparadas mediante el método sol-gel.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- K. Golpidas, M. Bohorquez an P. Kamat, J. Phys. Chem., 94, 6435 (1990).
- 2.- D. Liu and P.. Kamat, J. Phys. Chem., 97, 10769 (1993).
- M. Sadheghi, W. Liu, T. Zhang, P. Stravropoulous and B. Levy, J. Phys.. Chem., 100, 19466 (1996).
- A. Blazkova, I, Csolleova and V. Brezova, J. Photochem and Photobiol. A: Chemistry, 113, 251 (1998).
- 5.- R. Suri, J. Liu, D. Hand, D. Perram and M. Mullins, Wat. Environ. Res., 65, 665 (1994).
- 6.- G.V. Samsonov (De), The Oxide Handbook, IFI/Plenum, N.Y. 1982, pp 23.
- 7.- G.D. Parfit, Prog, in Surf. Membrane Sci., 11 181 (1976).
- 8.- R. D. Shannon, J. Appl. Phys., 35 3414 (1964).
- 9.- S. Anderson, B. Collen, V. Kuylenstierna and A. Magnelli, Acta Chem. Scand., 11, 1641 (1957).
- 10.- B. Aurian-Blajeni, M. Halmann and J. Manassen; J. Solar Energy; 25, 165 (1980).
- 11.- K. Hirano and A.J. Bard; J. Electrochem. Soc.; 127, 1056 (1980).
- 12.- D.C. Cronemeyer, Phys. Rev., 87 876 (1952).
- 13.- K. Vos, J. Phys. C., 10 3917 (1977).
- 14.- K. Vos and H.J. Krusemeyer, J. Phys. C., 10 3893 and 3917 (1977).
- 15.- J.B. Goodenough, Prog. in Solid State Chem., 5 145 (1971).
- 16.- A. von Hippel, J. Kaljans and W.B. Westphal, J. Phys. Chem. Solids, 23 779 (1962).
- 17.- A. Fujishima and K. Honda, Nature, <u>37</u>, 238 (1972).
- 18.- F.P. Koffyberg, K. Dwight and A. Wold, Solid State Commun., 30 433 (1979).
- 19.- C. Stalder and J. Augustynski, J. Electrochem. Soc., 126 2007 (1979).
- 20.- P Salvador, Solar Energy Mater., 6 241 (1982).
- 21.- S. Munnix and M. Schmeits, Phys. Rev. B, <u>28</u> 7342 (1983).
- 22.- K.M. Glassford N. Troullier, J.L. Martins and J.R. Chelikowski, **Solid State Comm.**, 76, 635 (1990).
- 23.- A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates Jr., Chem. Rev. 95, 735 (1995).
- 24.- T.M. Tri, J. Massardier, P. Gallezot and B. Imelik, in <u>Studies in Surface Science and Catalysis</u>, Vol. 11, p. 141 Elsevier Pub. Co. (1982)

- 25.- S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T. Baker and J.A. Horsley, **Science**, 211, No. 4487, 1121 (1981).
- 26.- M.A. Vannice and R.L. Garten, J. Catal., 56, 236 (1979).
- 27.- R. Ward, J. Dickinson and L. Katz, J. Am. Chem. Soc., 83, 3026 (1961).
- 28.- S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten; J. Am. Chem. Soc.; 100, (1) 170 (1978).
- 29.- L.K. Cambell, B.K. Na and E.I. Ko, Chem. Mat., 4, 1329 (1992).
- 30.- Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, <u>Studies in Surface Science and Catalysis</u>, Vol. 51, Elsevier Publishing Co. (1989).
- 31.- T.López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas and R. Gómez, Materials Chem and Phys., 32, 141 (1992).
- 32.- Chih-Wen, A.S.T. Chiand, L. Cheng-Chung and Y. Sheng-Jenn, J. Non-Cryst. Solids, 144, 53 (1992).
- T. López R. Gómez, J.L. Boldú, E. Muñoz, Bokhimi and O. Novaro, Mat. Res. Soc.
 Symp. Proc., 380, 81 (1995).
- 34.- A. J. Bard, J. Phys. Chem., 86, 172 (1982).
- 35.- M. Grätzel, Ed. Energy Resources Though Photochemistry and Catalysis; Academic Press: New York, 1983.
- 36.- M. Schiavello, Ed. <u>Photocatalysis and Environment</u>; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1988.
- 37.- D:F. Ollis and Al-Ekabi, H., Eds. <u>Photocatalytic Pufrification and Treatment of Water</u> and Air; Elsevier: Amsterdam, 1993.
- 38.- S. Sato and J. White, J. Chem. Phys. Lett., 72, 83 (1980).
- 39.- M. Grätzel and R. F. Howe, J. Phys. Chem., <u>94</u>, 2566 (1990).
- 40.- E. C. Butler and A. P. Davis, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 70, 273 (1993).
- 41.- M. Fujihira, Y. Satoh and T. Osa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 666 (1982).
- 42.- J. M. Herrmann, J. Disdier and P. Pichat, Chem. Phys. Lett., 108, 618 (1984).
- 43.- Faktor and Y. Garrett, ""Growth of crystals from the Vapor" Chapman an Hall Ltd. London 1974; D, Elwell and H. Scheel, "Crystal Growth from High Temperature Solutions", Academic Press Publ. New York 1975.
- 44.- D.L. Trimm and A. Stanislaus, Appl. Catal., 21,215 (1986).

- 45.- H.H. Kung, <u>Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis</u>, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 45, Chapter 8, Elsevier (1989).
- 46.- R.J.H. Clark. <u>The Chemistry of Titanium and Vanadium</u>, Elsevier Publishing Co. (1968).
- 47.- L.C. Klein, Ann. Rev. Mater. Sci., 15, 227 (1985).
- 48. C. J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-gel Science, Academic Press, New York 1990.
- 49.- J. Livage, J. Solid State Chem.; 64, 322 (1986).
- 50.- D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur; Metal Alkoxides, Academic Press, New York (1978).
- 51.- D.R. Ulrich, J. Non-Cryst. Solids; 100, 176 (1988).
- 52.- J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids; 48, 1 (1982).
- 53.- International Tables for X-ray Crystallography (Kynoch Press. Birmingham, U.K.) Vol. IV, 1074.
- 54.- R.A. Young and R. Von Dreele, <u>Rietveld Method Short Course. Continuing Education.</u>
 Georgia Institute of Technology, April 1993.
- 55.- Margarita Schneider, EDV-Vertrieb. Starnbergweg 18, D-8134, Poking, Germany 1992, Tel 0049-8157-8727, Fax 0049-8157-4527.
- 56.- P. Thompson, D.E. Cox and J.B. Hastings, J. Appl. Crystallogr., 20, 79 (1987).
- 57.- P.A. Young and P. Desai, Arch. Nauki Mater., 10, 71 (1989).
- 58.- a) T. López, A López-Gaona and R. Gómez, Langmuir, 6, 1343 (1990), b) M. Viniegra, V. Arroyo and R. Gómez, Appl.. Catal., 44, 1 (1988).
- 59.- S. Doeuf, , M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, J. Non-Cryst. Solids; <u>89</u>, 206 (1987).
- 60.- J. Livage, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., <u>73</u>, 727 (1986).
- 61.- J.L. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications (1971).
- 62.- L.A. Grunes, R.D. Leapman, C.N. Wiker and R. Hoffman, Phys. Rev. B, <u>25</u>, 7157 (1982).
- 63.- N.S. Lewis and M.L. Rosenblutn in <u>Photocatalysis: Fundamentals and Applications</u>, N. Serpone and E. Pelizzetti Editors, Chapter 3, Wiley and Sons (1994).
- 64.- F.P. Koffyberg, K. Dwight and A. Wold, Solid State Commun., 30 433 (1979).
- 65.- M. Gratzel in <u>Photocatalysis: Fundamentals and Applications</u>, N. Serpone and E. Pelizzetti Editors, Chapter 5, Wiley and Sons (1994).

- 65.a.- L.E. Brus, J. Phys. Chem, 90, 2555 (1986).
- 66.- D. H. Everet, M.B.E., <u>Colloid Science</u>, The Chemical Society Burlington House, London. V1, Adlar & Sons Ltd, 1973.
- 67.- S:J. Gregg and K.S.W Sing. <u>Adsortion Surface Area and Porosity</u>, Second Edition, Academic Press, 1995, Appendix.
- 68.- B. E. Yoldas, J. Mater. Sci., 21 1087 (1986).
- 69.- X. Z. Ding, Z.A: Qi and Y.Z. He, Nanostructured Materials, 4 663 (1994).
- 70.- K. Yanagisawa, M. Sasaki, M. Nishioka, K, loku and N. Yamasaki, J. Mater. Sci. Lett, 13 765 (1994).
- 71.- M. Aono and R:R: Hasiguti, Phys. Rev. B., <u>48</u> 12406 (1993).
- 72.- R. R. Hasiguti, Ann. Rev. Mater. Sci., 2, 69 (1972)
- 73.- Bokhimi, A. Morales, T. López and R. Gómez, J. Solid State Chem., 115, 411 (1995).
- 74.- S. Klauer and M. Wohlecke, Phys. Rev. B, 49 158 (1994).
- 75.- B. O'Reagan and M. Gratzel, Nature (London) 353, 737 (1991).
- 76.- Y. Du and A.S. Nowick, in Solid State Ionics IV, edited by G.A. Nazri, J.M. Tarascon and M. Schreiber (Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 369, Pittsburg, PA, 1995).
- 77.- K. N. Kumar, K. Keizer and A.J. Burggraaf, J. Mater. Sci. Lett., 13 59 (1994).
- 78.- K. Tarabe, K. Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai and Y. Iguchi, J. Mater. Sci., 29 1617 (1994).
- 79.- X. Dind, L. Liu, X. Ma, Z. Qi and Y. He, J. Mater. Sci. Lett., <u>13</u> 462 (1994).
- 80.- H. Orita, T. Hayakawa, M. Shimizu and K. Takeira, Appl. Catal., 77, 133 (1991).
- 81.- A. M. Youssef, L. B. Khalil ans B.S. Girgis, Appl. Catal. A: General, 81, 1 (1992).
- 82.- G. Hussein and N. Shepard, J. Chem Soc. Faraday Trans., 87, 2661 (1991).
- 83.- J. Weis and Hoofman, J. Molec. Struct., 218, 441 (1991).
- 84.- K. Nakamoto, <u>Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds</u>, Wiley, New York, 1986.
- 85.- T. López, A. Romero and R. Gómez, J. Non Cryst. Solids, 127, 307 (1991).
- 86.- T. López, M. Villa and R. Gómez, J. Phys. Chem., 95, 1690 (1991).
- 87.- Bokihmi, A. Aceves, O. Novaro, T. López, E. Sánchez and R.Gómez, **J. Mat. Res.**, <u>10</u>, (11), 2688 (1995)

- 88.- J.M. Herrmann, J. Disdier and P. Pichat, in Metal Support and Metal Additivies Effects in Catalysts, p. 27. B. Imelik et al Eds., Amsterdam 1982
- 89.- R. Gomez, T. Lopez, S. Castillo and R.D. Gonzalez, J. Sol-Gel Sci. Technol., 1, 205 (1994).
- 90.- T. Lopez, R. Gomez E. Romero and I. Schifter, React. Kinet. Catal. Lett., 49, 95 (1993).
- 91.- E. Prince, J. Appl. Crystallogr., 14, 157 (1981).
- 92.- S. Begin-Colín, G. LeCaer, A. Mocellin and M. Zandona, *Phil. Mag. Lett.*, 69, 1 (1994).
- 93.- G.J. McCarthy and J.M. Welton, Powder Diff., 4, 156 (1989).

CALCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA (Eg).

El espectro de absorción es la técnica más directa, y quizás, el método más simple para evaluar la estructura de bandas de los semiconductores. En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón y lo traslada desde un estado de baja energía hasta un estado de alta energía.

La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$, el cual está definido como la disminución relativa de la intensidad de luz, $I(h\nu)$, a lo largo de la trayectoria de propagación (espesor de la muestra), dx (Ec. 1).

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx} \tag{1}$$

Generalmente, y de una manera más sencilla, el coeficiente de absorción se expresa mediante la Ley de Bouger-Lambert (Ec. 2)

$$I_{T} = I_{o} \exp(-\alpha x) \tag{2}$$

Donde Io es la intensidad de luz incidente,

I_T es la intensidad de luz transmitida y

X es el grosor de la muestra.

La absorción de la radiación, por parte de los compuestos semiconductores, puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos. Debido a esto, pueden ocurrir varios tipos de transiciones en la región del ultravioleta y del visible del espectro electromagnético.

Un aspecto importante de las propiedades de los semiconductores, con respecto a la absorción de luz, es el cálculo de la energía de banda prohibida (Eg) a partir de los espectros de absorción. En varios semiconductores, la transición indirecta (esta se lleva a cabo cuando no coinciden el mínimo de la banda de conducción con el máximo de la banda de valencia) se presenta a una energía más baja que la transición directa. La consecuencia práctica es que el coeficiente de absorción se incrementa menos precipitadamente conforme aumenta la energía del fotón incidente para una transición indirecta que para una directa¹. Para determinar el valor de la Eg del semiconductor se utiliza la siguiente ecuación²:

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - Eg)^{m/2}$$
(3)

donde

$$A = \frac{q^{2} (2m)^{\frac{3}{2}}}{nch^{2} m}, \tag{4}$$

hv es la energía incidente, Eg es la energía de banda prohibida, m es un valor que depende del tipo de transición del semiconductor; m=1 para una transición directa y m=4 para una transición indirecta. El TiO₂ presenta una estructura de bandas directa³, por lo que m=1, q es la carga del electrón, m es la masa del electrón, n es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz, h es la constante de Planck y m_r es la masa reducida.

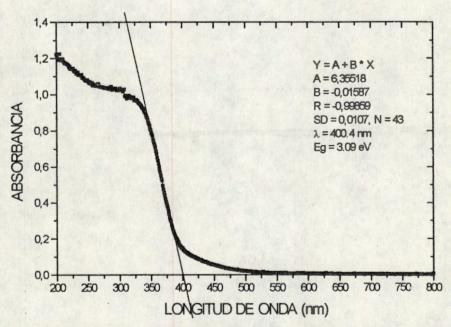


Figura 1 Espectro UV-Vis del catalizador de TiO² preparado a pH 3 y secado a 70°C

En la práctica lo que se hace es extrapolar una línea recta hacia el eje de las abcisas cuando esta pase a través de los puntos experimentales en donde hay un ascenso pronunciado de la absorción; cuando la extrapolación cruce con el eje de las abcisas, $\alpha = 0$, por lo que $h\nu = Eg$ y se determina el valor de la $Eg^{2,4}$. En la figura 1 se presenta un ejemplo de la determinación de la Eg para el catalizador de $Eg^{2,4}$.

Bibliografía

- N.S. Lewis and M.L. Rosenblutn in <u>Photocatalysis: Fundamentals and Applications</u>, N.
 Serpone and E. Pelizzetti Editors, Chapter 3, Wiley and Sons (1994).
- 2.- J.L. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications (1971).
- 3.- G.V. Samsonov (De), The Oxide Handbook, IFI/Plenum, N.Y. 1982, pp 23.
- 4.- F.P. Koffyberg, K. Dwight and A. Wold, Solid State Commun., 30 433 (1979).

REFINAMIENTO DE RIETVELD

La estructura cristalina de las fases en los compuestos sólidos, pueden ser refinados mediante el método de Rietveld. La base de esta técnica es proponer un modelo para el patrón de difracción de rayos-x y de neutrones, en el cual se considera la estructura cristalina, el arreglo del sólido desde el punto de vista experimental y el backgraund. También se consideran parámetros que caracterizan cada una de esas partes. Estos parámetros también son refinados usando la técnica de minimización por mínimos cuadrados.

Los parámetros que pueden ser refinados son los siguientes:

- Parámetros de celda.
- Posiciones de los átomos.
- Los factores de temperatura asociados con la vibración de los átomos.
- Promedio del microestiramiento.
- Concentraciones de fase.
- Ocupación del átomo, la cual se obtiene mediante el calculo de la deficiencia catiónica o aniónica.

En los sólidos con tamaños del cristal del orden de los manómetros, se obtienen picos de difracción muy amplios además de que el estiramiento produce un ensanchamiento del pico y provoca un traslape de los mismos, por lo que se dificulta el calculo.

Algunos programas de computo que se utilizan para el refinamiento de la estructura cristalina por la técnica de Rietveld incorporan el calculo del tamaño promedio del cristalito y del estiramiento. Por lo tanto, estos programas nos permiten refinar las estructuras cristalinas de las nanofases, así como en muestras cristalinas con tamaño de cristal de algunos micrómetros.

Los datos experimentales que se obtienen deben estar en forma digitalizada, es decir, como un valor numérico de intensidad, yi, para cada incremento, i, en el patrón de

difracción. Dependiendo del método, los incrementos pueden ser en el ángulo de difracción (20) o algún parámetro de energía como la velocidad (para el tiempo de vuelo del neutrón) o longitud de onda (para los datos de rayos-x obtenidos a partir de un detector dispersivo).

En todos los casos "el mejor ajuste" buscado es el mejor ajuste simultáneo de todos los valores de y_i.

Actualmente se utilizan dos métodos para el ajuste de los datos experimentales de la difracción de rayos-x o de neutrones, estos son el Método de Mínimos Cuadrados y el Refinamiento de Rietveld.

Refinamiento por Mínimos Cuadrados.

Este método es muy poderoso para estimar los parámetros que pueden ser ajustados en un modelo que predice los valores de un grupo de cantidades observables.

La cantidad minimizada en el refinamiento por este método es Sy, la cual esta dada por la suma en todos los puntos de

$$S_{y} = \sum_{i} w_{i} (y_{i} - y_{ci})^{2}$$

Donde $w_i = 1/y_i$

y_i es la intensidad al i-ésimo punto.

yci es la intensidad calculada en el i-ésimo punto.

El patrón de difracción de un material policristalino puede ser considerado como colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno de los cuales tiene una altura de pico, una posición, una anchura de colas que decaen gradualmente con la distancia de posición del pico y una área integrada la cual es proporcional a la intensidad de Bragg, I_K , donde K stands por lo Índices de Miller (h, k, l). I_K es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura $|F_K|^2$.

Normalmente, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad (y_i) de cualquier punto arbitrario (i) seleccionado en el patrón de difracción. Las intensidades calculadas, y_{cl} , se determinan a partir de los valores de $|F_K|^2$ calculados a partir del modelo estructural considerando contribuciones de reflexiones de Bragg vecinas (dentro del intervalo especificado) mas la base (Background):

$$y_{ci} = s \sum_{\kappa} L_{\kappa} |F_{\kappa}|^2 \phi(2\Theta_i - 2\Theta_{\kappa}) P_{\kappa} A + y_{bi}$$

donde

s es el factor de escala,

K representa los índices de Miller, h, k, l, para una reflexión de Bragg,

LK contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.

φ es la función del perfil de reflexión

P_K es la función de la orientación preferida

A es el factor de absorción

F_K es el factor de estructura

ybi es la intensidad de la línea base del i-ésimo punto.

El factor de absorción A, depende de la geometría del instrumento y es considerado como una constante en los diferentes difractómetros de rayos-x.

En algunos programas para el refinamiento de Rietveld si se utilizan la relación de las intensidades delos rayos-x y la longitud de onda ($K\alpha$), se consideran en el calculo de $|F_K|^2$, así que solamente se requiere de un factor de escala.

El procedimiento por minimización por mínimos cuadrados conduce a un grupo de ecuaciones normales que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas (yci) con respecto a cada parámetro ajustable, además se considera una matriz normal con elementos Mik dada por

$$M_{jk} = -\sum_{i} 2w_{i} \left[(y_{i} - y_{ci}) \frac{\partial^{2} y_{ci}}{\partial x_{j} \partial x_{k}} - (\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_{j}}) (\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_{k}}) \right]$$

donde los parámetros x_j y x_k son parámetros que pertenecen al mismo grupo de los parámetros ajustables. En los algoritmos para la solución de esta matriz, es común realizar aproximaciones en los que se elimina principalmente el primer término, es decir, (y_i-y_{ci}) , así se crea una matriz inversa de m por m, donde m es el número de parámetros que son refinados. Debido a que la función residual es no-lineal, se tiene que utilizar un procedimiento de iteración, donde los cambios (Δx_k) están dados por:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}$$

Los cambios calculados son aplicables a los parámetros iniciales para producir un mejor modelo y se repite el procedimiento completo. Debido a las relaciones entre los parámetros ajustables y las intensidades son no-lineales, el modelo inicial esta cercano al modelo correcto o el procedimiento de mínimos cuadrados no lineales no conducirá a un mínimo global. Mas bien, el procedimiento divergirá o conducirá a un falso mínimo si el punto inicial está en su dominio. La selección de diferentes algoritmos de los mínimos cuadrados a diferentes etapas del refinamiento pueden mejorar el problema del falso mínimo en algunos casos. Otra aproximación es el uso de múltiples grupos de datos de diferentes clases, por ejemplo, el uso de datos de difracción de rayos-x y de neutrones. Otra aproximación que también puede ayudar a evitar el falso mínimo o no tener un falso mínimo cuando esta se mantiene constante.

Refinamiento de Rietveld.

En este método las observaciones son un arreglo de datos de los números fotones o neutrones contados en un punto del patrón de difracción de rayos-x o neutrones de una muetra en forma de polvo.

El modelo esta basado en la siguiente ecuación:

$$M(S_i, x) = b(S_i, \chi_b) + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k(\chi_s) \phi(S_i - S_k, \chi_p)$$

donde x_b , x_s y x_p son los parámetros de base, estructura y de la forma del pico respectivamente; $S_i = 2$ sen θ_i/λ_i . El ángulo de difracción (θ) y la energía de difracción (λ) son variables experimentales que pueden ser controladas.

El término $b(S_i,x_b)$ es una función base; $I_k(x_s)$ es la intensidad integrada de la késima reflexión de Bragg; $\phi(S_i-S_k,x_p)$ es la función normalizada de la forma del pico (perfil), así que la suma en todo el intervalo del pico es 1 y la suma sobre todas las reflexiones que pueden contribuir a la intensidad S_i . La contribución de Rietveld fue reconocer que si ϕ se conoce, la contribución de los picos que están traslapados no se pierden completamente a menos que esos picos se traslapen totalmente.

Background

El background es normalmente una función de suavizado que varia muy poco con S en el patrón de difracción. Sin embargo puede contener patrones de difracción de fases cristalinas conocidas. La parte del suavizado puede representarse por un polinomio o una suma de polinomios donde cada término contiene un factor de escala. La fase cristalina como impureza es mejor representada por un patrón de difracción medido a partir de una muestra pura que contiene la fase, o calculado a partir de su estructura como si esta fuera medida bajo las condiciones en que se realiza el experimento, multiplicado por el factor de escala. El refinamiento simultáneo de las estructuras de las dos o mas fases está en controversia.

Forma de los picos

La forma de los picos que se obtienen durante la recolección de los datos con las diferentes técnicas experimentales se ajusta a una ecuación matemática. Debido a que estas son el resultados de un número de diferentes contribuciones y porque el resultado de la convolución de las funciones con múltiples resoluciones tienden a ser funciones Gausianas, estas son las representaciones más adecuadas aunque algunos programas de computo incluyen la funciones de Lorentz, Pearson VII y las pseudo funciones de Voigt, las cuales se listan a continuación:

1

$$\frac{C_o^{1/2}}{H_K \prod^{1/2}} \exp(-C_o (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2)$$

Función Gausiana

donde Co = 4 ln 2

$$\frac{C_{1}^{1/2}}{H_{\kappa}\Pi} \left[1 + C_{o} \frac{(2\theta_{i} - 2\theta_{\kappa})^{2}}{H_{\kappa}^{2}} \right]$$

Función de Lorentz

donde $C_1 = 4$

$$\frac{C_4}{H_{\kappa}} \left[1 + 4*(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_{\kappa})^2}{H_{\kappa}^2} \right]^m$$

Función de Pearson VII

donde $C_4 = (2m^{1/2}(2^{1/m} - 1)^{1/2})/((m-0.5)^{1/2} \pi^{1/2})$

m puede ser refinado como una función de 20

$$m=NA+NB/2\theta + NC/(2\theta)^2$$

donde las variables que se pueden refinar son NA, NB y NC

$$ηL + (1-η)G$$

pseudo función de Voigt

donde G es la función gausiana y L es la función de Lorentz.

El parámetro η puede ser refinado como una función lineal de 2 θ con variables refinables NA y NB

$$\eta = NA + NB*(2\theta)$$

para los datos de ángulos dispersivos, la dependencia de la anchura H de los perfiles de reflexión (medidos como la anchura media del pico de la k-ésima reflexión de Bragg), han sido modelados por la siguiente ecuación:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Donde U, V y W son parámetros refinables.

Últimamente se ha popularizado el Método de Rietveld para el refinamiento de las estructuras cristalinas. Algunos programas de computo que se utilizan en esta técnica son los siguientes:

- a) Sistema Generalizado de Análisis de Estructura (GSAS). Autores: A.C. Larson y R.B. Von Dreele, LANCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA.
- b) DBWS, Autores: Wilws, Sakthivel y Young. School of Physic, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 30332, USA. Una característica especial es que se utiliza la pseudo función de Voigt, modificada por Young y Desai, que permite separar los efectos debidos al tamaño y del microestiramiento del cristal.
- c) RIETAN, autor: F. Izumi, National Institut for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibariki 305, Japan.
- d) XRS-82: The X-Ray Rietved System, autor: Ch. Baerlocher, Institut fuer Kristallographie und Petrographie, ETH, Zurich, Switzerland.

Bibliografía.

The Rietveld Method, edited by R.A. Young IUCr Monographs on Crystallography No. 5. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1993.

ANÁLISIS TEXTURAL

El área de las superficie específica y el diámetro promedio de poro de cada no de los sólidos fue determinado por la adsorción física de N₂ en un equipo micromeritics ASAP-2000, automático.. La distribución del radio de poro se calculó a partir del método BJH y de la función de BET, las muestras se reactivaron en vacío (10⁻⁵ torr) durante tres horas.

Las áreas específicas se calcularon a partir de las isotermas de adsorción de N₂, dándole un tiempo de equilibrio de 15 segundos.

Cuando se tiene un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas y se pueden observar diferentes isotermas. Los sólidos se pueden clasificar en microporosos cuando el radio promedio de poro es < 15 Å; mesoporosos cuando 15 Å < r < 500 Å, y macroporosos con 500 Å < r < 1000 Å. Si se mide el volumen del gas adsorbido en el equilibrio (V_{ads}) como una función de la presión relativa (P/P_o) donde P e la presión del adsorbato en el equilibrio y P_o es la presión de saturación del adsorbato en el equilibrio. La forma de la gráfica V_{ads} contra P/P_o depende de la forma y del tamaño del poro en el sólido, generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los cinco tipos mostrados en la figura 1.

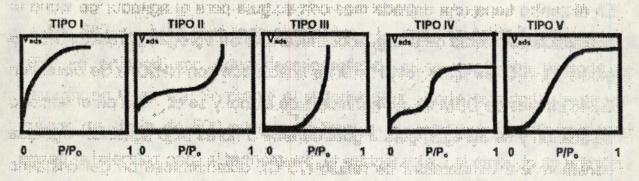


Figura 1. Cinco tipos de isotermas de adsorción física.

El tipo I es la isoterma de Langmuir y la presentan sólidos microporosos. La parte plana representa el llenado completo de estos poros por el gas condensado.

El tipo II es la más frecuente e indica que la adsorción no alcanza el límite correspondiente a la formación de la monocapa. Es el tipo BET.

El tipo III implica que los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del adsorbato.

El tipo IV se presenta en adsorbentes con diámetro de poro aproximado de 30 Å. En este tipo de adsorción, a bajas temperaturas las moléculas del adsorbato se depositan en la superficie de los microporos y a medida que se incrementa la presión, las moléculas del adorbato forman una monocapa sobre la superficie del sólido. Esta parte de la curva de la isoterma se le denomina la región de BET. La formación de multicapas del adsorbato sobre el sólido da lugar a la porción final de la región de BET. Al aumentar la presión, el adsorbato se condensa en los mesoporos y es ahí donde se realiza el calculo de BJH para determinar la distribución y volumen de los mesoporos (figura 2).

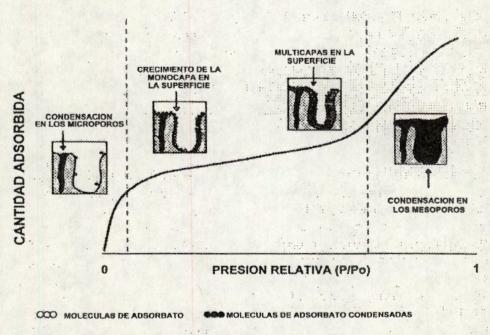


Figura 2. El proceso de adsorción física en un material con una isoterma del tipo IV

El tipo V resulta de una interacción potencial adsorbato-adsorbente y se presenta en poros mayores que los microporos.

Si se grafica el volumen adsorbido (V_{ads}) y el Volumen de desorción (V_{des}) contra P/P_o (Figura 3) se pueden observar rizos de histéresis característicos que proporcionan información adicional de la forma de los poros.

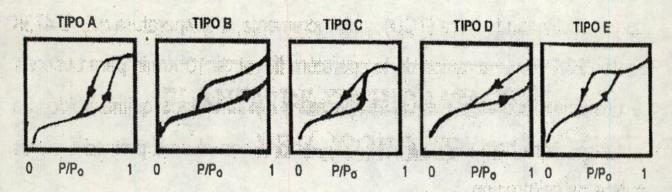


Figura 3. Lazos de histéresis de diferentes sistemas

El tipo A se presenta en poros cilíndricos abierto en los extremos.

El tipo B es característico de los poros en forma de rejilla o poros interplanares.

El tipo C aparece en mezclas de poros cuneiformes con cuello estrecho en uno o en ambos extremos.

El tipo E aparece para poros tipo cuello de botella.

ACTIVIDAD CATALITICA

Cálculos de Actividad Específica.

La actividad específica es la velocidad de reacción (V), la cual se define como el número de moles de reactivo transformados por segundo y por gramo de catalizador. La velocidad de la reacción esta determinada por el porcentaje de conversión total de la reacción (%C_T), definido como la concentración total del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos las concentraciones de los productos formados en la reacción, y por los parámetros experimentales de trabajo como son el flujo (F) del reactivo, la presión de vapor del reactivo (P_V), la masa del catalizador (m) y la temperatura de reacción (T). Los resultados son expresados en condiciones normales de presión y temperatura (P=760 mmHg; T=273 K).

La siguiente ecuación es utilizada para calcular la actividad específica⁵⁸:

$$V = \frac{F}{22400} \bullet \frac{P_{\nu}}{760} \bullet \frac{1000}{m} \bullet \frac{273}{T} \bullet \frac{\%C_T}{100}$$

Cálculos de Selectividad (Se).

Termodinámicamente, una reacción química puede seguir varias direcciones; el catalizador posee la capacidad de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad se calcula a partir de la concentración de un producto determinado, en relación al total de reactivo transformado, es decir:

$$%Se_i = \frac{\%C_i}{\%C_T} x100$$

Donde %Ci es el porcentaje de conversión del producto "i" obtenido del cromatograma.

%C_T es el porcentaje de conversión total y

%Sei es el porcentaje de selectividad del compuesto "i".

Cálculos de la Constante de Autodesactivación (Kd).

La desactivación de los catalizadores, o disminución de su actividad catalítica con respecto al tiempo, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador productos secundarios que inhiben la reacción.

De acuerdo a su procedencia, podemos clasificar a los venenos como impurezas, las cuales pueden estar presentes en los reactivos o en el catalizador o los productos formados. Un caso específico es el azufre, un elemento que interviene con mayor frecuencia en los procesos catalíticos.

Se presenta la autodesactivación cuando al menos uno de los reactivos o productos de la reacción actúa como agente envenenante. Un ejemplo típico lo constituyen los residuos carbonaceos (coque) depositados en la superficie de los catalizadores especialmente involucrados el rompimiento de enlaces carbón-carbón, lo cual da lugar a una desactivación del catalizador. La descripción cuantitativa de la coquificación del catalizador es de gran importancia, tanto a nivel industrial como a escala laboratorio.

La autodesactivación por productos de la reacción como H₂O, eter, etc. Afectan en gran medida a los catalizadores ácido-base.

Se ha utilizado⁶ un modelo sencillo para estudiar la desactivación producida por depósito de coque en catalizadores metálicos soportados, así como por el envenenamiento mediante compuestos de azufre presentes en el sistema de reacción.

La ecuación para calcular la autodesactivación del catalizador esta dada por^{58a,b}:

$$C_o/C_i = 1 + K_d t$$

Donde Co es la conversión inicial, Ci es la conversión al tiempo i, Kd es la constante de autodesactivación y t es el tiempo.

Al trazar el gráfico de Co/Ci vs t, se obtiene una recta cuya pendiente es igual a Kd, lo que nos permite visualizar las diferencias en cuanto a la resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores debido a la inhibición por los productos.

Esta ecuación se utiliza para un reactor diferencial, el decaimiento de la actividad sigue una ley hiperbólica la cual corresponde a una desactivación de segundo orden, Esta ley es una forma particular de la ley general de velocidad propuesta por Levenspiel³.

Esta ecuación normalmente se utiliza la reacción de hidrogenación de benceno y en la hidrogenólisis de n-pentano.

Bibliografía

- 1.- M. Viniegra, V. Arroyo and R. Gómez, Appl.. Catal., 44, 1 (1988).
- 2.- T. López, A López-Gaona and R. Gómez, Langmuir, 6, 1343 (1990),
- 3.- O. Levenspiel, J. Catal., 25, 265 (1972).

LISTA DE PUBLICACIONES

- E. SANCHEZ, T. LOPEZ, R. GOMEZ, BOKHIMI, A. MORALES AND O. NOVARO. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/TiO₂ Catalysts, Journal Of Solid State Chemistry, 122, 309-314 (1996).
- BOKHIMI, A. MORALES, O. NOVARO, T. LOPEZ, <u>E. SANCHEZ</u> AND R. GOMEZ. The effect of hydrolysis catalyst on Ti deficiency and particle size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases. Journal Of Materials Research, <u>10</u>, (11) 2788-2796 (1995).
- E. SANCHEZ AND T. LOPEZ, Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials, Materials Letters, 25, 271-275 (1995).
- T. LOPEZ, <u>E. SANCHEZ</u>, R. GOMEZ, L. IOFFE AND Y. BORODKO. Platinum Acetiylacetonate Effect on Sol-gel Derived Titania Catalysts, Reaction Kinetics And Catalysis Letters, 61, (2) 289-295 (1997).
- T. LOPEZ, P. BOSCH, F. TZOMPANTZI, <u>E. SANCHEZ</u> AND L. RAZO. Sol-gel prepared vanadium supported on alumina, silica titania and magnesia, <u>Materials</u> <u>Letters</u>, <u>22</u>, 259-263 (1995).

