



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00050

Matrícula: 200280212

EFFECTO DE LA TEMPERATURA, pH Y CONTENIDO DE CeO_2 EN LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS Y FOTOCATALITICAS DE LOS OXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ SOL-GEL

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 9 del mes de diciembre del año 2009 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUAN MENDEZ VIVAR
DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO
DRA. JAVIERA CERVINI SILVA
DR. JIN AN WANG
DRA. MIRELLA GUTIERREZ ARZALUZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: FELIX GALINDO HERNANDEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:



FELIX GALINDO HERNANDEZ
ALUMNO

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

Verónica Medina Bañuelos
DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

Juan Mendez Vivar
DR. JUAN MENDEZ VIVAR

VOCAL

Jose Ricardo Gomez Romero
DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

VOCAL

Javiera Cervini Silva
DRA. JAVIERA CERVINI SILVA

VOCAL

Jin An Wang
DR. JIN AN WANG

SECRETARIA

Mirella Gutierrez Arzalu
DRA. MIRELLA GUTIERREZ ARZALUZ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *Iztapalapa*

Ciencias Básicas e Ingeniería

***EFECTO DE LA TEMPERATURA, pH Y CONTENIDO DE CeO₂ EN LAS
PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE LOS ÓXIDOS
MIXTOS TiO₂-CeO₂ SOL-GEL***

***TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)***

PRESENTA

M. en C. FÉLIX GALINDO HERNÁNDEZ

ASESOR:

DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO

DICIEMBRE DE 2009

INDICE

	Página
RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
INTRODUCCIÓN	3

CAPITULO I**MARCO TÉORICO**

<i>1.1. Catalizadores</i>	5
<i>1.2. TiO₂ y Fotocatálisis</i>	6
<i>1.3. Fotocatálisis</i>	8
<i>1.3.1. Excitación molecular electrónica</i>	8
<i>1.3.2. Excitación del catalizador con propiedades semiconductoras</i>	9
<i>1.3.3. Proceso de transferencia electrónica inducida</i>	11
<i>1.4. Características y propiedades de los óxido TiO₂ y CeO₂</i>	11
<i>1.5. Método Sol-Gel</i>	14
<i>1.6. Caracterización</i>	18
<i>1.6.1. Método BET</i>	
<i>(Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)</i>	18
<i>1.6.2. Dimensión Fractal</i>	19
<i>1.6.3. Difracción de Rayos X</i>	20
<i>1.6.4. Método Rietveld</i>	22
<i>1.6.5. Mapas de densidad electrónica de Fourier</i>	22
<i>1.6.6. Espectroscopia Raman</i>	24
<i>1.6.7. Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)</i>	24

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

<i>II.1. Preparación de los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂</i>	25
<i>II.1.a. Preparación de los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂ en medio ácido (pH3)</i>	25
<i>II.1.b. Preparación de los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂ en medio ácido (pH3) a diferentes contenidos de CeO₂</i>	26
<i>II.1.c. Preparación de los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂ en medio basico (pH9)</i>	26
<i>II.2. Caracterización</i>	27
<i>II.2.a. Adsorción de nitrógeno</i>	27
<i>II.2.b. Dimensión Fractal</i>	27
<i>II.2.c. Espectroscopia UV-Vis</i>	28
<i>II.2.d. Espectroscopia RAMAN</i>	28
<i>II.2.e. Difracción de Rayos-X y refinamiento Rietveld</i>	28
<i>II.2.f. Microdeformación</i>	29
<i>II.2.g. Mapas de densidad electrónica de Fourier</i>	30
<i>II.2.h. Actividad catalítica</i>	30

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES, ESTRUCTURALES Y FOTOQUÍMICAS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS TiO₂-CeO₂ SINTETIZADOS EN MEDIO ÁCIDO (pH 3)

<i>III.1. Área específica</i>	32
<i>III.2. Espectroscopia UV-Vis</i>	33

<i>III.3. Patrones de Difracción de Rayos-X y refinamiento Rietveld</i>	34
<i>III.4. Actividad catalítica</i>	36

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MAPAS DE DENSIDAD ELECTRÓNICA DE FOURIER PARA LOS SÓLIDOS TiO₂ Y TiO₂-CeO₂ SINTETIZADOS EN MEDIO ÁCIDO (pH 3)

<i>IV.1. Área específica y Dimensión Fractal</i>	43
<i>IV.2. Patrones de Difracción de Rayos-X y refinamiento Rietveld</i>	47
<i>IV.3. Distribución de densidad electrónica</i>	49

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EFFECTO DEL CONTENIDO DE ÓXIDO DE CERIO EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES, ESTRUCTURALES Y FOTOQUÍMICAS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS TiO₂-CeO₂ SINTETIZADOS EN MEDIO ÁCIDO (pH 3)

<i>V.1. Área específica</i>	53
<i>V.2. Espectroscopia UV-Vis</i>	54
<i>V.3. Espectroscopia Raman</i>	56
<i>V.4. Patrones de Difracción de Rayos-X y refinamiento Rietveld</i>	57
<i>V.5. Actividad catalítica</i>	58

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EFFECTO DEL pH DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS TiO₂-CeO₂ sol-gel

<i>VI.1. Área específica y Dimensión Fractal</i>	67
<i>VI.2. Espectroscopia Raman</i>	72
<i>VI.3. Fases cristalinas, tamaño de cristal, distancias interplanares, ocupaciones y microdeformaciones</i>	74
<i>VI.4. Distribución de densidad electrónica</i>	80
<i>Conclusiones</i>	82
<i>Perspectivas</i>	84
REFERENCIAS	85
APÉNDICE A	92
APÉNDICE B	99
APÉNDICE C	105
APÉNDICE D	106
LISTA DE ARTICULOS PUBLICADOS CON REFEREO INTERNACIONAL	110

RESUMEN

En esta tesis, se reportan las propiedades texturales, estructurales y fotoquímicas de los óxidos mixtos de TiO_2-CeO_2 en función de: 1) temperatura de calcinación, 2) contenido de CeO_2 y 3) pH de síntesis (solo las texturales y estructurales).

Para estudiar las propiedades mencionadas arriba, primero se prepararon a pH 3 óxidos mixtos de TiO_2-CeO_2 [§] por sol-gel a 5 diferentes contenidos de CeO_2 (2.5, 5.0, 7.5 y 10 % en peso) y se calcinaron[§] a 673 K.

Después, los sólidos al 10% en contenido de CeO_2 se dividieron en tres partes iguales y se calcinaron a 473, 673 y 873 K.

Para estudiar el efecto del pH de síntesis, sobre las propiedades texturales y estructurales de los óxidos mixtos de TiO_2-CeO_2 , se preparó a pH 9 12g de estos sólidos al 10% en peso de CeO_2 y se dividieron en tres partes iguales y se trataron térmicamente a 473, 673 y 873 K respectivamente.

Las propiedades texturales, estructurales y fotoquímicas de los óxidos mixtos se estudiaron empleando técnicas adecuadas; tales como: *Método BET*, *Dimensión Fractal*, *Difracción de Rayos X*, *Método de Rietveld*, *Mapas de Densidad Electrónica de Fourier*, *RAMAN*, *Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)* y *Fotodegradación de una molécula de prueba (ácido 2,4-Diclorofenoxiacético)*.

Los resultados de esta investigación, muestran la influencia de la temperatura de calcinación, contenido de CeO_2 (%) y pH de síntesis en las propiedades texturales, estructurales y fotocatalíticas (únicamente a pH 3) de los óxidos mixtos TiO_2-CeO_2 preparados por el método sol-gel.

[§] Se empleó n-butóxido de titanio y nitrato de cerio de la marca Aldrich al 97% y 99% de pureza respectivamente. Estos fueron los reactivos utilizados en la preparación de todos los óxidos involucrados en este trabajo.

[§] La velocidad de calentamiento de los sólidos fue de 2 °C/min hasta alcanzar la temperatura programada en la cual se les mantuvo por 4 horas. Estas fueron las condiciones de tratamiento térmico de todos los sólidos involucrados en este trabajo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación, contenido de óxido de cerio y pH de síntesis en las propiedades texturales, estructurales y fotocatalíticas (solo a pH ácido) de óxidos mixtos TiO₂-CeO₂.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar a pH 3 óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂ por el método sol-gel al 2.5, 5.0, 7.5 y 10% en peso de CeO₂ usando como solvente etanol.
2. Determinar el efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades texturales, estructurales y fotoquímicas de los óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂-pH3 al 10% en contenido de CeO₂.
3. Determinar el efecto del contenido de CeO₂ en las propiedades texturales, estructurales y fotoquímicas de los óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂.
4. Preparar a pH 9 óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂ por sol-gel al 10% de CeO₂ en peso a partir de n-butóxido de titanio y nitrato de cerio.
5. Determinar el efecto del pH de síntesis en las propiedades texturales y estructurales de los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂ al 10% de CeO₂

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio es actualmente considerado como un fotocatalizador con resultados en la degradación de un gran número de contaminantes orgánicos [1-5]. Adicionalmente, una mejora en la foto-eficiencia de la titania se ha logrado cuando el TiO_2 se combina con otros óxidos, tales como SnO_2 [6,7], ZrO_2 [8,9], Fe_2O_3 [10-12], Al_2O_3 [13], In_2O_3 [14,15], SiO_2 [16-18] o CeO_2 [19]. También, se ha encontrado que el método de síntesis empleado para la formación de los óxidos mixtos ejerce una fuerte influencia en las propiedades fotofísicas y por lo tanto, en las propiedades fotocatalíticas de esos materiales. Debido a esto, se ha desarrollado una variedad de métodos para la síntesis de semiconductores de óxidos mixtos, tales como la coprecipitación, la impregnación y el sol-gel entre otros frecuentemente mencionados. El aumento en la fotoactividad del TiO_2 por el CeO_2 es atribuido al aumento de su área específica, a la modificaciones en el tamaño de sus cristales, a la fase cristalina dominante, a la modificación en la energía de banda prohibida y a la magnitud de los sus defectos cristalinos.

En trabajos previos se a reportado que se modifica substancialmente la actividad fotocatalítica del TiO_2 [20] por dopamiento con metales alcalinos [21], óxidos de hierro [22], sulfatos [23] y óxidos de indio [24]. La selección del óxido de cerio y titania fue hecha por el importante papel redox entre Ce^{4+} y Ce^{3+} en reacciones heterogéneas de oxidación catalítica [25].

En este trabajo, se reporta la preparación de los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 por el método sol-gel, su caracterización y su fotoactividad. La fotoactividad se evaluó mediante la descomposición del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético y la caracterización se realizó con técnicas apropiadas para determinar las principales variables que controlan los procesos fotocatalíticos.

Los resultados de esta investigación se reportan por capítulo: el efecto de la temperatura de calcinación, contenido de óxido de cerio y pH de síntesis en las propiedades texturales, estructurales y fotocatalíticas (solo pH3).

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

I.1. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad de reacción, es recuperado al final del proceso y su función es disminuir la energía de activación.

Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores son [26]:

- I. Buena actividad. Esta estará dada por la velocidad de la reacción catalítica a condiciones preestablecidas de presión, temperatura, masa, etc.
- II. Estabilidad química. Deben presentar resistencia al envenenamiento y a la autodesactivación. El envenenamiento se presenta principalmente por trazas de agentes como: tiofeno, piridina, etc. presentes en los reactivos. Dicho envenenamiento puede ser reversible o irreversible.
- III. Estabilidad mecánica. Resistencia a la erosión y abrasión.
- IV. Propiedades térmicas. Esta característica está en función de la eliminación de los fenómenos de transferencia de calor, de tal manera que el calor de la reacción catalítica no origine algún fenómeno no deseable.
- V. Regenerabilidad. Que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.
- VI. Reproducibilidad en su preparación. Que sea fácil de sintetizar con iguales características.

1.2. TiO_2 y Fotocatálisis.

El dióxido de titanio ha atraído mucho la atención debido a sus propiedades como semiconductor y sus propiedades estructurales y texturales (BET). La titania tiene tres diferentes fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo, siendo este último termodinámicamente estable, mientras las otras dos son meta estables [27]. La actividad fotocatalítica de la titania está fuertemente relacionada con su fase cristalina, tamaño de cristal, área específica y tamaño de poro [28-30]. Por ejemplo, estudios previos han confirmado que la fase anatasa de la titania es un mejor material fotocatalítico debido a su baja tasa de recombinación de sus electrones y huecos fotogenerados durante el proceso fotocatalítico [31,32].

El proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor–solución acuosa, tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional. El solapamiento de los orbitales atómicos forman bandas extendiéndose por toda la red. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o E_g . Las bandas que limitan la E_g de interés son la banda de valencia, de menor energía, y la banda de conducción, de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia (ver la Figura 1.2.1).

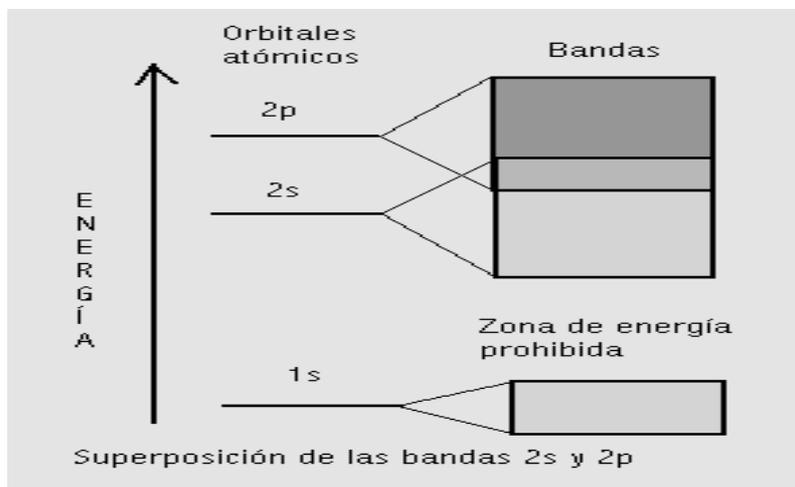


Figura I.2.1. Superposición de bandas y zona prohibida

En 1972, Fujishima y Honda [33], descubrieron la descomposición fotocatalítica del agua con electrodos de TiO_2 . 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. En la actualidad la fotocatálisis está siendo enfocada a la limpieza y conservación del medio ambiente mediante la fotodegradación de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales y aire contaminado [34-37].

En estudios de resonancia electrónica de spin (ESR) sobre TiO_2 dopado con Fe^{3+} se observó un incremento en la intensidad de la banda asignada a Ti^{3+} durante la radiación debido a los electrones atrapados [38]. Se ha encontrado que algunos metales de transición como el Fe^{3+} y el Cu^{2+} inhiben el proceso de recombinación electrón-hueco [39,40]. Otros metales de transición, como Cr^{3+} , crean sitios, los cuales aumentan la recombinación electrón-hueco [41]. Se cree que estos metales de transición crean centros aceptores y donadores en donde ocurre la recombinación.

1.3. Fotocatálisis

Cuando una solución que contiene partículas suspendidas de un semiconductor como la titania es iluminada apropiadamente con radiación de energía más grande que su energía de banda prohibida, los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Este proceso hace que se generen pares electrón-hueco en el semiconductor [42,43]. De esta manera el TiO_2 se convierte en un material oxidante que puede iniciar la oxidación de contaminantes orgánicos en la superficie sólido-líquido con el oxígeno disuelto, agua, iones hidroxilo o radicales hidroxilo. Los huecos (carga positiva) pueden directamente oxidar compuestos orgánicos o generar fuentes oxidantes tales como los radicales hidroxilo, los cuales pueden oxidar compuestos orgánicos [44].

1.3.1. Excitación molecular electrónica

El proceso fotocatalítico se lleva a cabo inicialmente mediante una absorción de fotones por la molécula orgánica (adsorbato) para formar estados excitados altamente reactivos.

La excitación electrónica de la molécula depende principalmente del cambio del momento dipolar, es decir, si se efectúa una interacción con la radiación electromagnética entonces se llevará a cabo una transición desde su estado inicial al estado final.

Una excitación débil no inducirá efectivamente a una reacción fotoquímica, en el sentido de que son pocos los fotones que son absorbidos. Sin embargo, debemos tener en mente que la reacción por sí misma será eficiente si cada fotón adsorbido puede realizar una reacción fotocatalítica dando lugar a productos deseados con alta selectividad.

1.3.2. Excitación del catalizador con propiedades semiconductoras

A diferencia de los metales, los cuales presentan un continuo de estados electrónicos, los semiconductores poseen una región; la energía de banda prohibida E_g , la cual se extiende desde el máximo de la banda de valencia (que esta llena) hasta el mínimo de la banda de conducción (que esta vacía), donde no hay niveles energéticos que puedan favorecer la recombinación de un electrón y un hueco producidos por la fotoactivación del sólido. Una vez que la excitación se lleva a cabo, hay un tiempo de vida media suficientemente grande, del orden de los nanosegundos [44], para crear un par electrón-hueco y llevarse a cabo la transferencia de carga a las especies líquidas o gaseosas adsorbidas previamente en la superficie del semiconductor [45]. Se esquematiza en la Figura 1.3.2.1, la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción iniciada por la absorción de luz con una energía igual o mayor que la E_g en el semiconductor. Los electrones y los huecos generados pueden seguir varios caminos.

El electrón puede migrar a la superficie del semiconductor y reducir a una molécula aceptora de electrones (generalmente al oxígeno en una solución aereada) (ruta 1) y un hueco puede migrar a la superficie para oxidar a una especie donadora de electrones (ruta 2).

La velocidad y la probabilidad de la transferencia de carga de los electrones y huecos dependen de las respectivas posiciones de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de los potenciales redox de los adsorbatos.

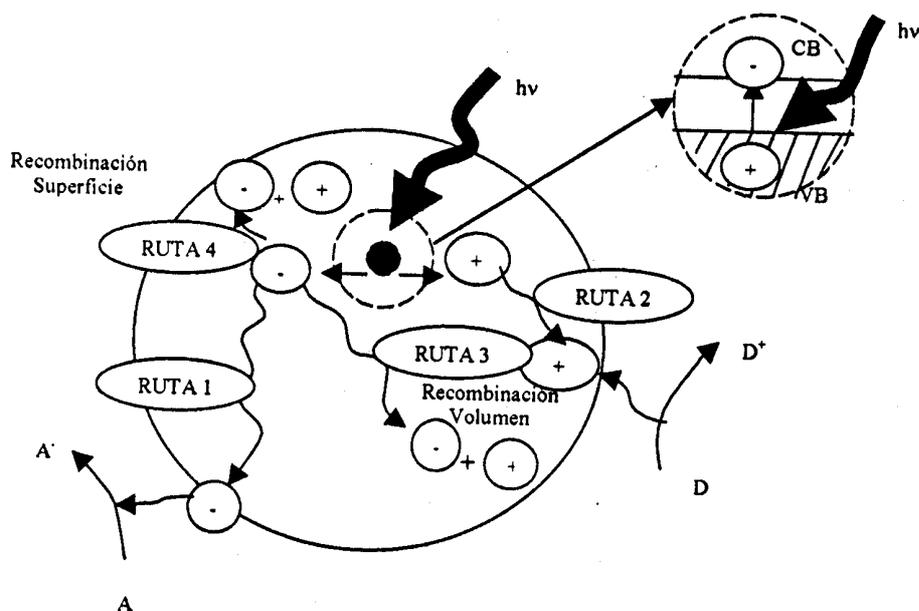


Figura I.3.2.1. Esquema de fotoexcitación de un sólido seguido por los eventos de Desexcitación[&].

También puede llevarse a cabo la recombinación del par electrón-hueco en el volumen (bulk) del semiconductor (ruta 3) o en la superficie (ruta 4) con la liberación de calor.

[&] Este esquema fue tomado de la página web de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED): <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/>

1.3.3. Proceso de transferencia electrónica fotoinducida

En un estado excitado, un semiconductor se convierte en una molécula altamente reactiva. La transferencia electrónica se lleva a cabo entre las moléculas situadas en la superficie o entre un sitio superficial y una molécula.

El proceso de transferencia electrónica puede ser dividido en dos categorías. Las categorías involucran la excitación directa del adsorbato por el fotón o la excitación del sólido por el fotón seguido de la excitación del adsorbato. Cuando hay niveles de energía accesibles en el sustrato y una fuente de interacción electrónica entre el sustrato y el adsorbato, la transferencia electrónica puede ser medida por el sustrato. Un electrón se transfiere desde el donador a un nivel del sustrato y después al orbital aceptor [46-49].

1.4. Características y propiedades de los óxidos: TiO_2 y CeO_2

TiO_2

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

El TiO_2 puro presenta propiedades dieléctricas, debido a esto, 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 los defectos puntuales y de la cantidad de impurezas presentes en el material.

Propiedades cristalinas

El TiO_2 es un semiconductor de tipo “n” y se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas rutilo, anatasa y brookita. El rutilo y la anatasa tienen celdas unitarias tetragonales (Figura 1, del apéndice B) y ambas estructuras contienen un octaedro de TiO_6 ligeramente distorsionado. Los parámetros cristalográficos más relevantes de estas estructuras se muestran en las Tablas 1 y 2 del apéndice B junto con sus patrones de difracción de Rayos-X teóricos (Figuras 2 y 3 del apéndice B).

Las longitudes de enlace 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 presenta una estructura más abierta, un volumen molar más alto y una densidad más baja. El rutilo es termodinámicamente más estable que la anatasa a temperatura ambiente, el cambio de energía libre de anatasa a rutilo es de -5.4 KJ/mol [50,51].

Propiedades ópticas

- A 4 grados Kelvin la longitud de onda del borde de absorciones es de 410 nm ($E_g = 3.05$ eV) por lo que TiO_2 no absorbe en el visible y cercano infrarrojo [52]. Se han reportado índices de refracción en la región del visible de 2.4 a 2.8 [53-55].
- El cambio en el valor de la energía de banda prohibida E_g con respecto a la temperatura, se debe a la separación de las bandas de valencia y de conducción.
- Cuando la estequiometría del TiO_2 cambia, por reducción o por incorporación de impurezas, el color se oscurece progresivamente de blanco a gris, después a azul y finalmente azul oscuro. Es decir existe un cambio de estado de oxidación del metal de transición.

CeO₂

El cerio es la única especie tetrapositiva de los lantánidos suficientemente estable como para existir en solución acuosa y también en compuestos sólidos [56].

Uno de los compuestos binarios del cerio (IV) es el dióxido y tiene la capacidad de absorber luz ultravioleta [57,58], almacenar oxígeno y alta capacidad de oxidación [58,35]. Tales propiedades lo han hecho un material muy importante en la fabricación de convertidores catalíticos para automóviles ya que puede reducir los óxidos de nitrógeno y oxidar el monóxido de carbono al mismo tiempo [35,36,59].

Estas propiedades las atribuyen a dos razones: 1) el bajo potencial redox entre Ce^{3+} y Ce^{4+} , y 2) su estructura [37-40].

Propiedades cristalinas

El CeO_2 se presenta en la naturaleza como cerianita. La cerianita tiene celda unitaria cúbica (Ver Figura 4 del apéndice B) y sus parámetros cristalográficos [59] se muestran en las Tablas 3 y 4 del apéndice B conjuntamente a su patrón de difracción teórico (Ver Figura 5 del apéndice B).

1.5. El método Sol-Gel

Durante las dos última década [60-62] el proceso sol-gel, ha tenido gran importancia científica y tecnológica debido a que ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc. El proceso sol-gel se usa para obtener óxidos coloidales, fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y desde 1980 se ha aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas y semiconductoras.

El método sol-gel, como se ilustra en la Figura I.5.1, consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen a partir de la hidrólisis de un alcóxido, alcohol y agua (solución homogénea) llamada sol (A), que es una solución coloidal. El “sol” es una dispersión de partículas que tienen un diámetro variable. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel (B), éste es un sistema polimérico que tiene una apariencia gelatinosa y cuando se seca se forma un polvo (C) que aún conserva las propiedades de un coloide.

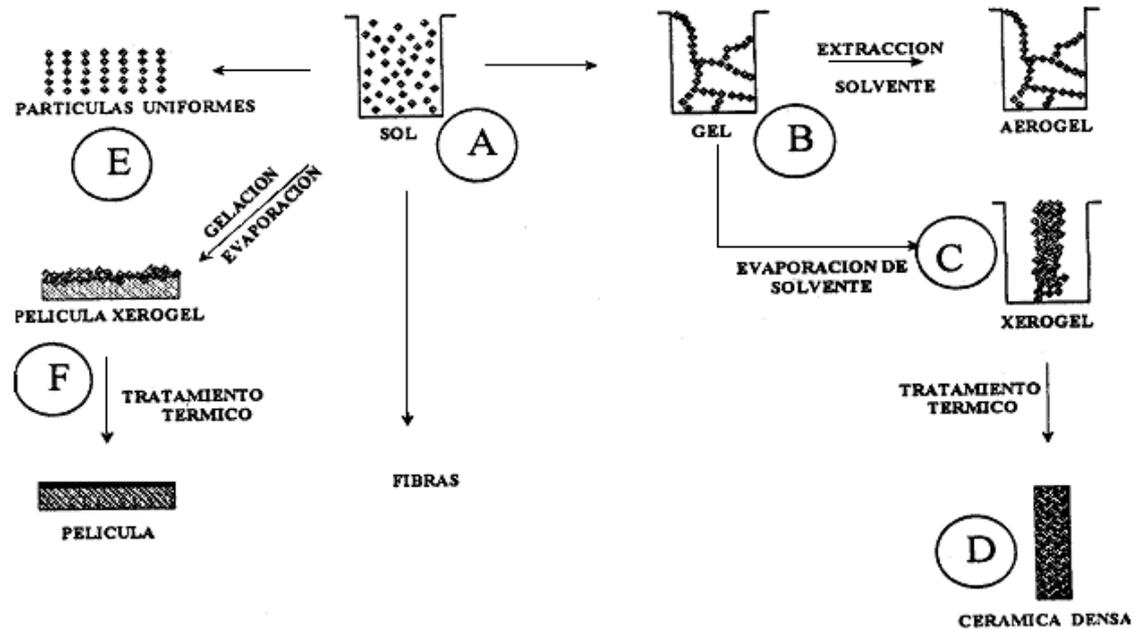


Figura I.5.1. Esquematización del método Sol-Gel*

Cuando se dan tratamientos térmicos entre 800 y 1000 °C el xerogel cambia sus propiedades texturales (área, porosidad, tamaño de partícula, etc.) y se obtiene una cerámica (D).

La formación de partículas uniformes (E), requiere de tiempos prolongados y de un sistema estable para obtener un monolito.

El proceso sol-gel se divide en dos etapas principales:

- a) Etapa de gelación (hidrólisis y condensación) y
- b) Etapa de postgelación

a) Etapa de gelación

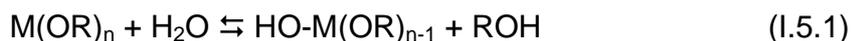
En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico

* (C. J. Brinker et al., 1990) [128] p.2

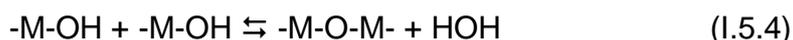
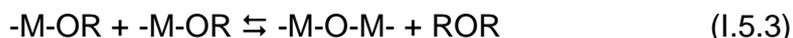
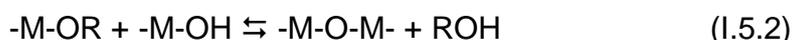
reacciona con el agua usando como solvente al alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación,

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es una sustitución nucleofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Sin embargo, es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de la de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como grupos alcoxi, y grupos hidróxi (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-) [63]. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes [64,65].

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



donde: M = Metal y R = Radical alquil

La reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelación, y dependiendo de las condiciones de gelación, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel [66,67].

La gelación se efectúa en algunos casos a reflujo y con agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta de los grupos etoxi (-M-OR) y estos llegan a reaccionar entre si y forman éter.

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

1. pH de reacción
2. Temperatura de gelación
3. Cantidad de agua
4. Tiempo de reacción
5. Naturaleza del solvente
6. Orden de adición de los reactivos

La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización y la condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

b) Etapa de posgelación

Esta etapa se presenta después del punto de gelación en los siguientes procesos: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del solvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel y cambios estructurales en el material.

Cuando el gel se seca, la red se contrae hasta formar un gel de mayor densidad que posteriormente se transforma en un sólido conocido como xerogel. La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa (preparación del gel) [68].

I.6. Caracterización

I.6.1. Método BET

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida [69]. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Emmett ha explicado las etapas históricas del desarrollo del método Brunauer-Emmet-Teller^{*} [69]. Puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con este método corresponden con exactitud al área superficial. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles.

^{*} Ver los detalles en el Apéndice A

I.6.2. Dimensión Fractal (D_s)

Específicamente, la dimensión fractal* D_s es una medida para clasificar y comparar cuantitativamente patrones caóticos complejos como las superficies que muestran los sólidos obtenidos por el método sol-gel (Figura I.6.2.1). De esta manera, se ha mostrado que mientras un comportamiento caótico es esencialmente impredecible en detalle, se puede describir cuantitativamente y modelar físicamente en el laboratorio en un sentido estadístico [70].

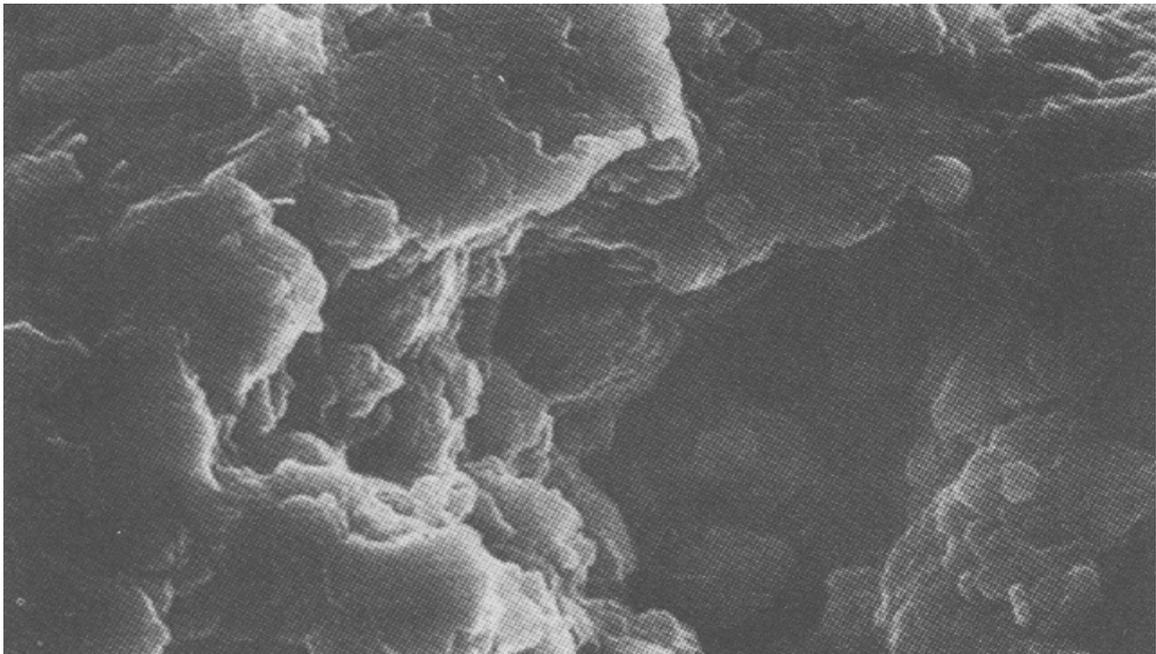


Figura I.6.2.1. Superficie interna de un sólido poroso [70^b]

* En el capítulo II se dan más detalles del cálculo de la D_s

1.6.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Todas las sustancias, si se enfrían lo suficiente, forman una fase sólida; la gran mayoría forman una o más fases cristalinas, donde los átomos, moléculas o iones se empaquetan para formar un conjunto regular repetitivo.

Las estructuras cristalinas se determinan mediante la técnica de difracción de rayos X [71-73], por lo tanto, un cristal actúa como rejilla de difracción tridimensional ante un haz de rayos X. El patrón de difracción resultante se puede interpretar para conocer, de manera muy precisa, las posiciones internas de los átomos del cristal, usando la ley de Bragg.

Principio de difracción de los Rayos X (Ley de Bragg)

En el momento en el que un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal (a cierto ángulo θ), una parte se dispersa por la capa de átomos de la superficie, mientras que la otra parte no dispersada del haz, penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción se dispersa y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Los rayos X de la misma longitud de onda deben estar en fase para que se refuercen mutuamente y produzcan una onda que sea más fuerte que cualquiera de las ondas originales y de lugar a la difracción del haz.

Esta ecuación, derivada por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, se llamó "Ecuación de Bragg" y expresa la condición imprescindible que se debe cumplir para que puedan tener lugar los haces difractados.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

La Figura I.6.3.1, es una representación esquemática de un espectrómetro de rayos X. Un haz de Rayos-X definido por un sistema de rendija (colimador) incide sobre un cristal que está montado sobre una mesa giratoria. Un detector (placa fotográfica, cámara de ionización o contador Geiger) se ubica como se muestra en la figura. A medida que se gira el cristal, se emiten señales potentes cuando los ángulos que van pasando satisfacen la ecuación de Bragg. Cualquier conjunto de planos que contenga átomos y estén ubicados regularmente puede originar reflexiones, no solamente los que forman las caras de la celda unitaria. Así, el valor de d no es necesariamente la arista de la celda unitaria, aunque ambos están relacionadas matemáticamente.

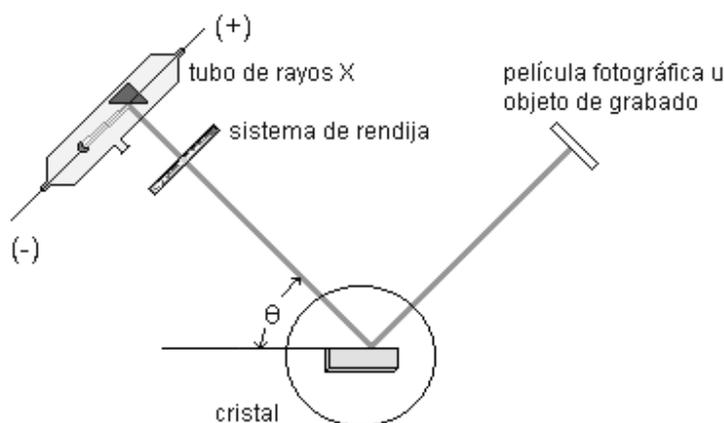


Figura I.6.3.1. Difracción (esquemática) de rayos X en cristales

Para la producción de Rayos X se emplean tubos específicos para este propósito, dotados con partes esenciales como un cátodo, un ánodo, un sistema de refrigeración y ventanas de salida. Los electrones una vez emitidos por el cátodo, son acelerados hacia el ánodo por un potencial de algunas decenas de kilovolts. En el ánodo, los rayos X se generan por el frenado de sus electrones incidentes y por la excitación de los átomos en el blanco. El primer proceso da lugar a un espectro continuo; el segundo genera líneas afiladas, ubicadas en longitudes de onda bien definidas, o sea el llamado espectro característico.

1.6.4. Método de Rietveld

El método de Rietveld [74,75] es una técnica de refinamiento computacional o de simulación. Esta técnica comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar. El patrón de difracción que se obtiene a partir del análisis experimental de DRX se modela mediante un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas punto a punto en las características del patrón de DRX experimental hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. La estructura ha sido refinada cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado y que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

El resultado final de la simulación Rietveld, conduce a un nivel muy elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtienen en un difractómetro de polvos. Esta interpretación incluye la identificación cualitativa de las fases presentes, el análisis cuantitativo de fases y tamaño de cristal, la medición precisa de parámetros reticulares, la cuantificación de imperfecciones tales como: microdeformaciones, posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de la estructura cristalina.

1.6.5. Mapas de densidad electrónica de Fourier

La densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, es una magnitud física que tiene asociado un valor en cada punto del espacio. Se define como el número de electrones por unidad de volumen [76]. Se trata, por lo tanto, de un campo escalar definido sobre el espacio tridimensional, $\rho: R^3 \rightarrow R$, cuya forma (topología) se puede caracterizar por el número y la naturaleza de sus puntos críticos (puntos en los cuales se anulan las primeras derivadas). La forma de la distribución de carga en un sistema molecular es la manifestación física de las fuerzas que actúan en el sistema [77-80]. Entre esas fuerzas domina la fuerza atractiva ejercida por los núcleos, la cual es una consecuencia de la naturaleza localizada de la carga nuclear. Esa

interacción es la principal responsable de la topología de la densidad electrónica en una molécula o cristal. Como consecuencia de la competencia entre las capacidades atractoras de los núcleos, $\rho(\vec{r})$ presenta máximos locales en las posiciones de los mismos. Al alejarnos de los núcleos, la densidad electrónica decrece exponencialmente y rápidamente tiende a cero. Ésta es una realidad observada tanto en datos experimentales obtenidos de estudios de difracción de Rayos-X en cristales, como en cálculos teóricos. Esta evidencia es precisamente la base de la determinación estructural por difracción de Rayos-X. Estos máximos de densidad electrónica serían la única característica topológica relevante de un hipotético mapa de densidad electrónica resultante de una serie de átomos sin interactuar. Esto hace que el mapa de densidad electrónica muestre una serie de peculiaridades topológicas que proporcionan una información muy valiosa sobre la estructura molecular (ver Figura I.6.5.1).

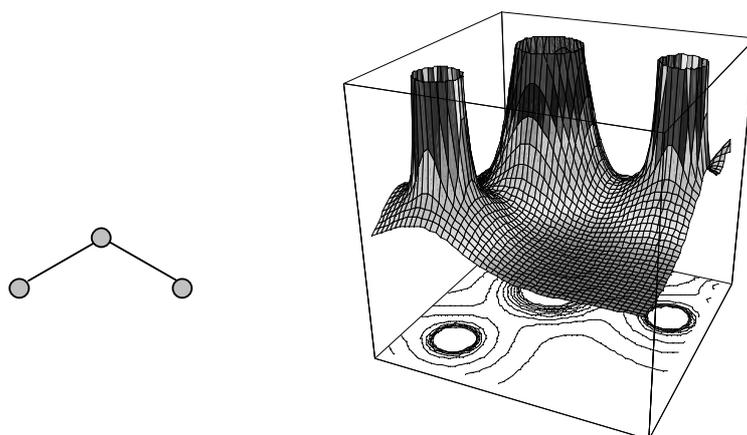


Figura I.6.5.1. Gráfico molecular y su correspondiente mapa de densidad electrónica.

1.6.6. Espectroscopia RAMAN

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo su identificación [81]. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. La técnica de análisis se realiza directamente sobre el material sin ningún tipo de preparación especial y no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

1.6.7. Espectrofotometría UV-Vis

Cuando la radiación electromagnética de las regiones del visible y del UV pasa a través de un compuesto que contiene enlaces múltiples, por lo general, éste absorbe parte de la radiación [81]. La cantidad absorbida[♦] depende del compuesto en estudio. La absorción de la radiación se produce por la sustracción de energía del rayo cuando los electrones en los orbitales de menor energía se excitan y pasan a orbitales de mayor energía.

[♦] Para más detalles del cálculo de la absorbancia ver el Apéndice C.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1. Preparación de los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 .

II.1.a. Preparación de los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 en medio ácido (pH 3).

Los óxidos TiO_2 - CeO_2 -pH3 al 10% en peso de CeO_2 se sintetizaron por el método sol-gel [82,83] con n-butóxido de titanio [$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$] Aldrich al 97%, nitrato de cerio (III) hexahidratado [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] Aldrich al 99.9% y ácido nítrico (HNO_3) Aldrich al 90% como catalizador de hidrólisis en una solución etanol/agua: 2/1 molar como sigue: En un matraz de vidrio, se preparó la solución a pH3 de etanol-agua y se agregó nitrato de cerio en la proporción mencionada arriba, se calentó la solución a 343 K con reflujo y se adicionó gota a gota el volumen calculado de butóxido de titanio (agua/butóxido: 8/1 molar) durante una hora. La solución se mantuvo en reflujo hasta la formación del gel. Después de la gelación, las muestras fueron secadas en aire a 373 K y finalmente tratadas térmicamente a 2°C por minuto a 473, 673 y 873 K por 4 horas.

II.1.b. Preparación de los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 en medio ácido (pH 3) a diferentes contenidos de CeO_2 .

Los óxidos TiO_2 y TiO_2 - CeO_2 -pH3 fueron sintetizados como sigue: en cinco matraces conteniendo una solución etanol / agua 16:8 molar fue adicionado el nitrato de cerio calculado para obtener 2.5, 5.0, 7.5 y 10% en peso de CeO_2 en los sólidos finales. Después, el butóxido de titanio en una relación agua/butóxido: 8/1 molar se adicionó gota a gota durante 1 h. Entonces, la solución se mantuvo en reflujo hasta que se formó el gel. Después de la gelación, las muestras fueron secadas en aire a 373 K. Finalmente, las muestras se calcinaron a $2^\circ C$ / minuto a 673 K por 4 h.

II.1.c. Preparación de los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 en medio basico (pH 9).

Los óxidos TiO_2 - CeO_2 -pH9 al 10% en peso de CeO_2 se sintetizaron por el método sol-gel bajo condiciones similares a las reportadas por Yoldas [82,83] con n-butóxido de titanio, nitrato de cerio e hidróxido de amonio (NH_4OH) Aldrich al 28% en agua como catalizador de hidrólisis en una solución etanol/agua: 2/1 molar como sigue: En un matraz de vidrio, se preparó la solución a pH9 de etanol-agua y se agregó nitrato de cerio en la proporción mencionada arriba, se calentó la solución a 343 K con reflujo y se adicionó gota a gota el volumen calculado de butóxido de titanio (agua/butóxido: 8/1 molar) durante una hora. La solución se mantuvo en reflujo hasta la formación del gel. Después de la gelación, las muestras fueron secadas en aire a 373 K y finalmente tratadas térmicamente a $2^\circ C$ / minuto a 473, 673 y 873 K por 4 horas.

II.2. CARACTERIZACIÓN

II.2.a. Adsorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción de nitrógeno fueron obtenidas a 77 K con un equipo automático Quantachrome Autosorb 3B instrument. Previo a la adsorción de nitrógeno, las muestras fueron desgasificadas toda la noche a 573 K. Las áreas de las muestras fueron calculadas a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno y usando el método BET (Brunauer–Emmett–Teller, 1938). Los diámetros promedio de poro fueron calculados mediante el método BJH (Barrett–Joyner–Halenda, 1951) sobre las isothermas de desorción [84,85].

II.2.b. Dimensión Fractal.

La determinación de la dimensión fractal D_s de las superficies de los materiales, se calculó usando los datos adsorción-desorción de las isothermas de nitrógeno y la ecuación clásica generalizada de Frenkel–Halsey–Hill, la cual esta expresada para dimensión fractal como sigue (F. Wang et al., 1997) [86,87]:

$$\ln(S^{lg}) = const - (3 - D_s) \ln(\mu)$$

donde S^{lg} es la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa (P/P^o) a la temperatura absoluta (T) y μ es el potencial de adsorción, el cual esta definido como sigue:

$$\mu = RT \ln \left(\frac{P^o}{P} \right)$$

II.2.c. Espectroscopia UV-Vis.

Los espectros de absorción UV-vis se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary-III UV-vis acoplado con una esfera de integración para estudios de reflectancia difusa. Se usó una muestra de MgO con una reflectancia del 100% como referencia.

II.2.d. Espectroscopia RAMAN.

Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrómetro THERMO NICOLET ALMEGA equipado con un láser Nd/Yag con una longitud de onda de 1064 nm. Las muestras se montaron en un tubo capilar y se analizaron por duplicado. La luz se dispersó a 90° sobre la muestra iluminada en la entrada de corte de un monocromador doble y se detectó por un fotomultiplicador Peltier-cooled acoplado a un fonoc contador.

II.2.e. Difracción de Rayos X y refinamiento Rietveld.

Los patrones de difracción de Rayos-X se obtuvieron en un difractómetro Bruker Advance D-8 con cámara de temperatura y una fuente de radiación CuK α con un monocromador de haz secundario de grafito. Las intensidades se obtuvieron en el rango de 20 a 100° con un tamaño de paso de 0.05° y 0.5 segundos por punto.

Las estructuras cristalinas se refinaron con el programa de computación Rietica (© B. A. Hunter 1997-2007) para Rayos-X y patrones de difracción de polvos [88-91]. Para la refinación de la estructura de titanía tetragonal se usó una celda unitaria con la simetría descrita por el grupo I4₁/amd (Tabla 1 y Tabla 2) y

para la cerianita cúbica se usó una celda unitaria con la simetría descrita por el grupo Fm3m [91]. Para la forma de los picos se usó la función Voigt y el polinomio Cheby I con seis términos [92].

El porcentaje de deficiencias de titanio por celda unitaria se calculó a partir de las posiciones Wyckoff [91] y de las ocupaciones refinadas.

Tabla 1

Coordenadas atómicas de la anatasa tetragonal (grupo espacial I4₁/amd).

Átomo	Sitio	x	y	Z
Ti	4a	0	0.75	0.125
O	8e	0	0.25	0.078

Tabla 2

Índices de Miller y distancias interplanares de la anatasa.

TiO ₂ (Anatasa)	Índices de Miller			
	(101)	(004)	(200)	(105)
Distancia interplanar (nm)	0.3520	0.2378	0.1892	0.1699

II.2.f. Microdeformación.

La microdeformación de las estructuras cristalinas de los materiales se calculó con el método de Williamson-Hall (1953) expresado en la siguiente ecuación [93]:

$$FWHMCos\theta = \lambda / D_v + 4\epsilon_{str} \{Sin\theta\}$$

donde:

FWHM es la anchura total media de los valores máximos localizados a 2θ .

θ es el ángulo de reflexión de Bragg en radianes.

λ es la longitud de onda correspondiente a la radiación de CuK α (1.540598 Å).

D_v es el tamaño promedio del cristal y

\mathcal{E}_{str} es la microdeformación promedio.

La anchura total media de los valores máximos utilizados para este propósito se obtuvieron mediante el programa de computación PowderCell [90].

II.2.g. Mapas de densidad electrónica de Fourier.

La densidad electrónica en un punto (x, y, z) de la celda cristalina de volumen V se calculó por medio una serie de Fourier usando los factores de estructura $F(h, k, l)$ como coeficientes [94-98]:

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F(h, k, l) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

donde:

(x, y, z) representan un vector r del espacio real, con un espacio vectorial (a, b, c)

(h, k, l) son la coordenadas de un vector del espacio recíproco de base (a^*, b^*, c^*) , es decir las coordenadas de un plano de difracción dado por la relación de Bragg.

Los mapas de densidad electrónica para los sólidos TiO₂ y TiO₂-CeO₂ fueron calculados y delineados con el programa Rietica para datos de difracción de rayos X [90].

II.2.h. Actividad catalítica.

Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo en un cuarto de temperatura (298.15 K). Se adicionaron 250 mg de catalizador en 250 ml de disolución acuosa de ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (Cl₂C₆H₃OCH₂CO₂H) Aldrich al 97% (43 ppm para los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂-pH3 al 10% de CeO₂ y 30 ppm

para los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 -pH3 con diferentes contenidos de CeO_2). La disolución se mantuvo en agitación y con flujo de aire por 15 minutos en la oscuridad y durante el tiempo de reacción (Bomba de aire BOYU S-4000B, Presión: 0.012 MPa, Potencia: 9 W y salida: 3.2 L/min), después se irradió en una caja cerrada con una lámpara Pen-Ray (UVP) de UV, la cual emite una radiación de $\lambda = 254$ nm y una emisión de $2000 \mu W/cm^2$. Se le dio seguimiento a la reacción mediante la toma de muestras cada 15 minutos y analizadas en un espectrofotómetro Varian, modelo Cary-III. La concentración del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético fue calculada de la banda de absorción a 229 nm, aplicando la ecuación de Lambert-Beer [81].

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades texturales, estructurales y fotoquímicas de los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 sintetizados en medio ácido (pH 3)

III.1. Área específica

El área específica de cada una de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se reporta en la Tabla 3.1, en la que se puede ver que el área BET de los óxidos TiO_2 - CeO_2 decrece de $250\text{ m}^2/\text{g}$ a 473 K a $99\text{ m}^2/\text{g}$ a 873 K . Esto implica una disminución del 60% del área específica por el efecto de la temperatura de calcinación, es decir, las paredes de los poros se alisaron y otros poros colapsaron por el proceso de sinterizado [99-102]. Efectos similares en la disminución del área específica también se observaron en muestras de TiO_2 - CeO_2 [103,104].

Tabla 3.1.

Áreas específicas y energías de banda prohibida para muestras de TiO₂-CeO₂ al 10% de CeO₂ calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Área específica (m ² g ⁻¹)	λ (nm)	E _g (eV)
TiO ₂ -CeO ₂ a 473K	250	539	2.3
TiO ₂ -CeO ₂ a 673K	174	517	2.4
TiO ₂ -CeO ₂ a 873K	99	496	2.5

E_g: Energía de banda prohibida.

III.2. Espectroscopia UV-Vis

La energía de banda prohibida (E_g) de las muestras se calculó de los espectros de absorción UV (Figura 3.1) tomando en cuenta que $\alpha(E) \propto (E-E_g)^{m/2}$, donde $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción para un fotón con energía E , y $m=1$ es para una transición indirecta entre bandas [105]. Las energías de banda prohibida están reportadas en la Tabla 3.1. Los valores de E_g para los óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂ varían entre 2.3 – 2.5 eV para las tres temperaturas de calcinación. Estos valores están alejados del valor obtenido para el TiO₂ calcinado a 673 K (3.1 eV). En trabajos previos, el cambio de energía de banda prohibida E_g para la región visible se ha atribuido a la incorporación de cationes Ce⁴⁺, sustituyendo algunos cationes de titanio Ti⁴⁺ en la red de la titania, además de las deficiencias de titanio creadas por celda unitaria [V⁺_{Ti}⁴⁺] [103,104].

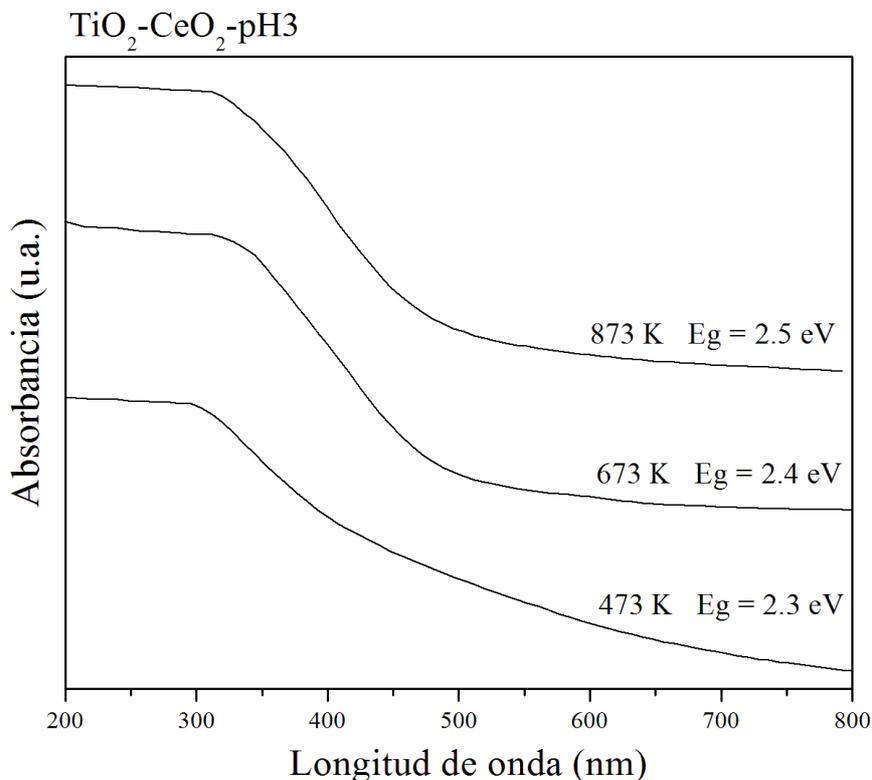


Figura 3.1. Espectros UV-Vis para las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ en función de la temperatura de calcinación

III.3. Patrones de Difracción de Rayos-X y refinamiento Rietveld

Los patrones de difracción refinados por Rietveld para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (Figura 3.2) muestran la fase cristalina anatasa para todas las muestras.

La ausencia de picos que identifique el CeO_2 , sugiere la probable inserción de algunos Ce^{4+} en la red de la titania, además de la formación de conglomerados de óxido de cerio sobre la superficie de la titania. El tamaño de tales

conglomerados son tan pequeños que no son detectados por el equipo de DRX. Esta interpretación está fundada en resultados previos de DRX en óxidos mixtos de TiO_2-CeO_2 , en los cuales se identifica estructuras cristalinas de CeO_2 (cerianita) en muestras calcinadas a 1073 K [104].

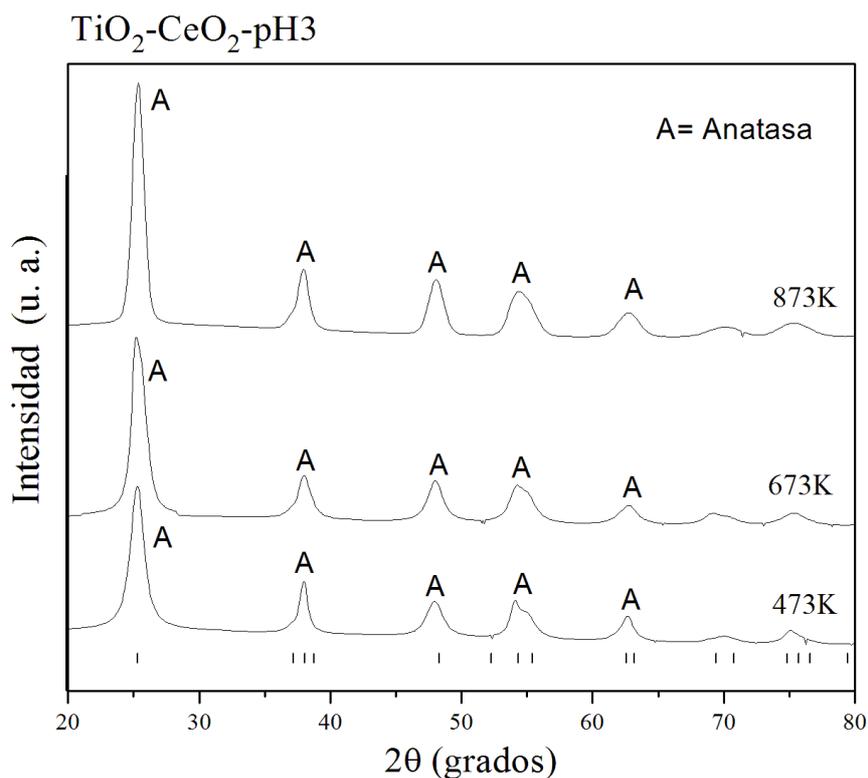


Figura 3.2. Difractogramas refinados por Rietveld para las muestras TiO_2-CeO_2 en función de la temperatura de calcinación. Las marcas corresponden a la fase anatasa.

Los tamaños de cristal calculados por refinamiento Rietveld para los sólidos, están reportados en la Tabla 3.2. Los monocristales más pequeños (8.9 nm) corresponden a la muestra calcinada a 473 K; mientras que el tamaño de cristalito más grande (43.6 nm) se obtuvo en la muestra calcinada a 873 K.

Se reportan los valores estimados concernientes a las deficiencias de titanio por celda unitaria en la Tabla 3.2. Se observa que los valores disminuyen de 44.8 a 20% por celda unitaria en los materiales calcinados a 473 y 873 K, respectivamente. Estos resultados muestran que las deficiencias de titanio pueden

ser creadas en los óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂ por variación en la temperatura de calcinación en los xerogeles.

Tabla 3.2.

Resultados del refinamiento Rietveld para las muestras TiO₂-CeO₂ calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Anatasa peso (%)	Tamaño de cristal (nm)	[V ⁺ _{Ti} ⁴⁺]
TiO ₂ -CeO ₂ a 473K	100	8.9 (7)	44.8
TiO ₂ -CeO ₂ a 673K	100	21.0 (10)	22.4
TiO ₂ -CeO ₂ a 873K	100	43.6 (2)	20.0

El número entre paréntesis corresponde a la desviación estándar.

[V⁺_{Ti}⁴⁺]: Deficiencia de titanio por celda unitaria (%).

III.4. Actividad catalítica

Las actividades de los catalizadores fueron evaluadas en la fotodegradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético[§] (2,4-D) en un matraz con chaqueta de control de temperatura. La fotodegradación del substrato se siguió mediante la banda de absorción UV a 229 nm. La degradación del ácido 2,4-D como una función del tiempo se representa en la Figura 3.3. La constante de velocidad aparente K fue calculada por el Método Integral para una reacción irreversible de primer orden monomolecular [106,107]:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A$$

si se trabaja por lotes a densidad constante, entonces:

$$\ln \left[\frac{C_A}{C_{A0}} \right] = -kt$$

donde C_A es la concentración al tiempo t y C_{A0} es la concentración inicial.

[§] El ácido 2,4-D es un herbicida que a sido detectado en aguas potables por la EPA (US). En los seres humanos afecta el sistema nervioso central con síntomas como: rigidez en los brazos y piernas, falta de coordinación, letargo, anorexia, estupor y coma. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/di-oxyac.html>

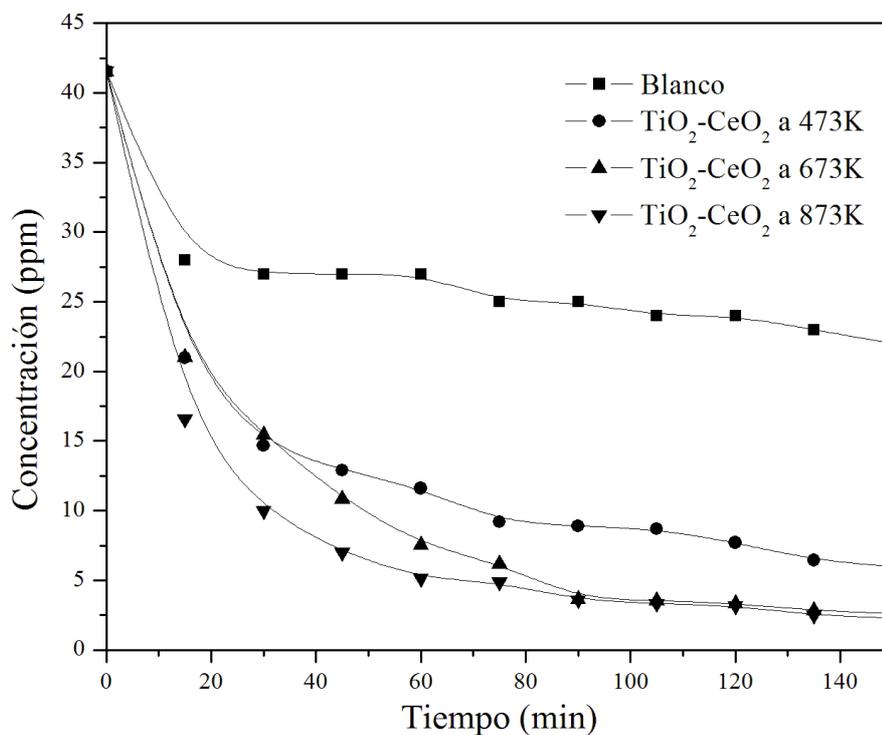


Figura 3.3. Fotodegradación del ácido 2, 4-diclorofenoxiacético en los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ en función del tiempo.

Se obtuvo una linealidad aceptable en la aplicación de la ecuación cinética de primer orden (Figura 3.4). Los valores están reportados en la Tabla 3.3, donde se puede ver que el valor más alto corresponde a las muestras calcinadas a 873 K ($k = 0.0150 \text{ sec}^{-1}$).

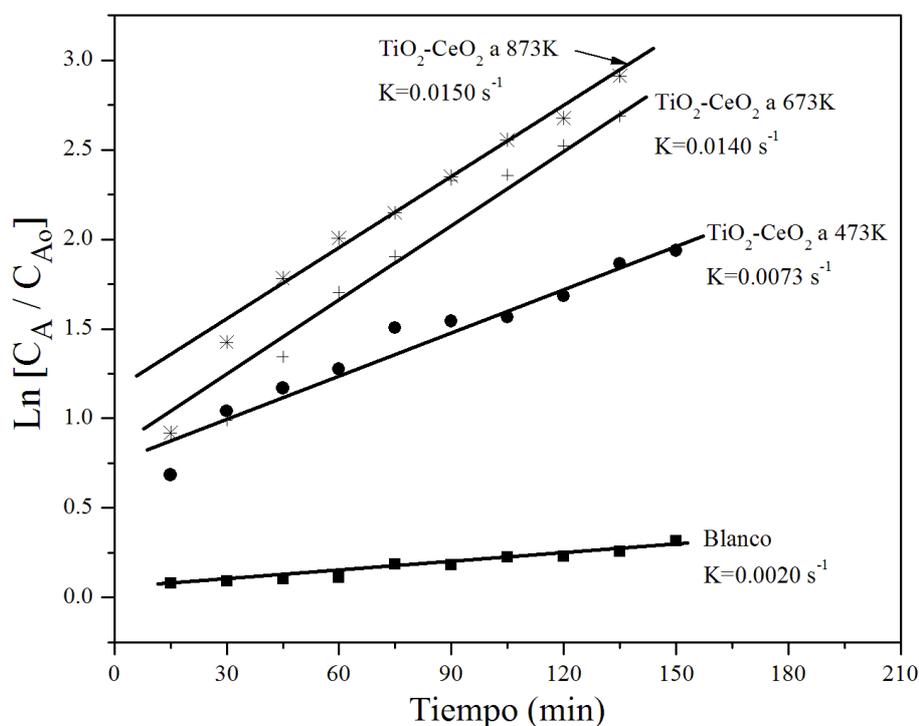


Figura 3.4. Constantes cinéticas para la fotodegradación del ácido 2, 4-diclorofenoxiacético en los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Tabla 3.3.

Actividad fotocatalítica de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ calcinadas a diferentes temperaturas en la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Muestra	$K (\text{s}^{-1})$	Conversión después de 2.5 h (%)
TiO_2	0.0020	53.0
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 473K	0.0073	85.6
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 673K	0.0140	93.7
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 873K	0.0150	94.5

K: Constante cinética.

En la Figura 3.5 se presenta la dependencia de la fotoactividad catalítica y las propiedades fotofísicas (E_g). Puede verse una aceptable correspondencia entre la fotoactividad y la energía de banda prohibida. Sin embargo, debido a las pequeñas variaciones en los valores de E_g (Tabla 3.1), podemos decir, que el factor más importante que modifica la fotoactividad podría residir en la red de la titania debido al tratamiento térmico.

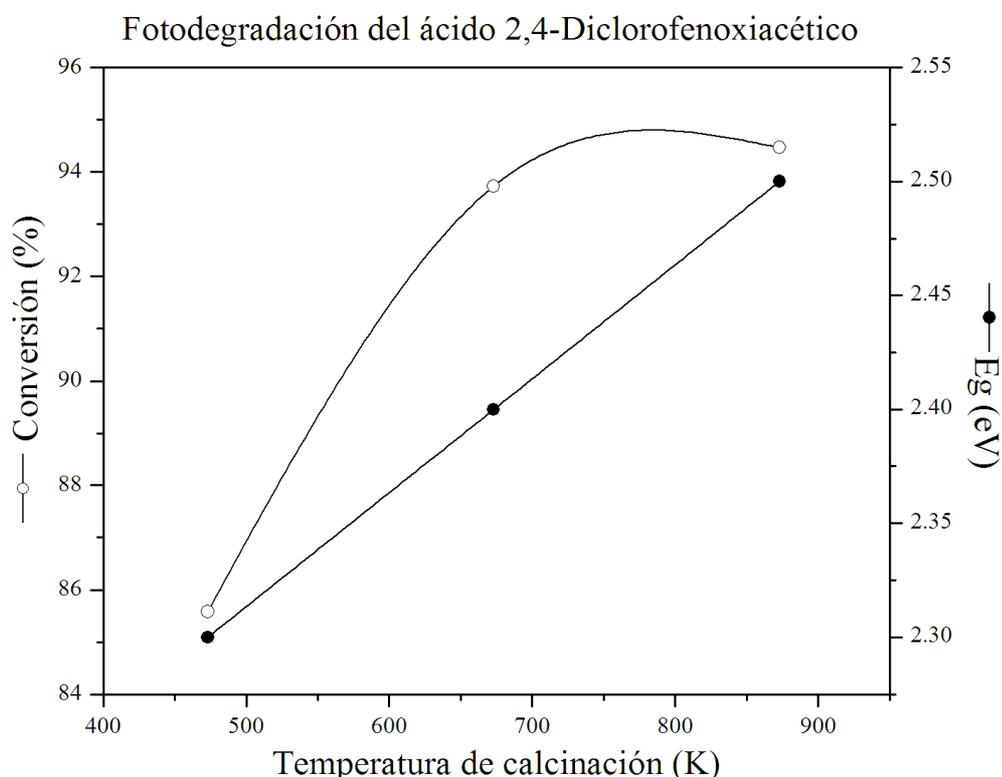


Figura 3.5. Conversión y energía de banda prohibida en función de la temperatura de calcinación de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

En la Figura 3.6, se presenta la fotoactividad y las deficiencias de titanio en función de la temperatura de calcinación. Esta figura muestra que el catalizador con la deficiencia de Ti^{4+} más baja es el más activo en la fotodegradación del 2,4-D. La composición no estequiométrica en la red de la titania ($\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) puede deberse a los defectos puntuales (ver Apéndice D) formados durante la

calcinaación de los materiales [108,109]. El factor más importante en la concentración de la deficiencia de titanio [$\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}$] es probablemente debido a una importante disminución en la cantidad de OH^- atrapada en la red de la titania [110,111], o a la sustitución de cationes Ti^{4+} por Ce^{4+} en la red de la titania, para formar enlaces Ti-O-Ce [104]. Este proceso puede ocurrir durante las reacciones de gelación hidrólisis-condensación.

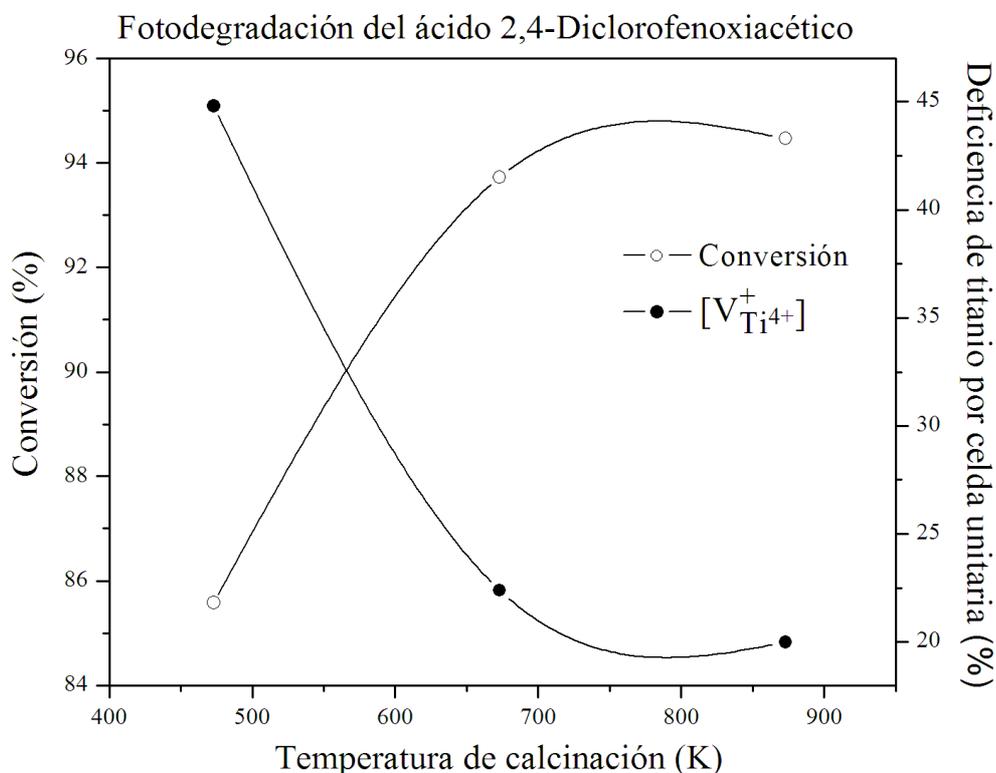


Figura 3.6. Conversión y deficiencias de titanio en función de la temperatura de calcinación de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Debe esperarse que en muestras con alta deficiencia de titanio, se deban crear importantes modificaciones en la banda prohibida. En la Tabla 3.1, se puede ver que el valor más bajo de E_g corresponde al semiconductor con la deficiencia de titanio más alta. Sin embargo, cuando en el semiconductor disminuye la banda prohibida, no únicamente una rápida formación de par electrón-hueco ocurre, sino

también se produce una rápida recombinación electrón-hueco al mismo tiempo. Los resultados en la Figura 3.6, sugieren que en las muestras con alta deficiencia de titanio, la recombinación del par electrón-hueco juega un papel importante, limitando la tasa de fotodegradación. De esta manera, se obtiene una fuerte correlación entre la banda prohibida E_g y la deficiencia de titanio de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (Figura 3.7). Si bien, en este capítulo no se observa con claridad el efecto del CeO_2 en las propiedades estructurales y fotofísicas de la titania, si se observa en la Tabla 3.3 su contribución en la fotodegradación del 2,4-D. Esta contribución puede ser atribuida a la alta capacidad de oxidación del CeO_2 como ya se mencionó en el capítulo I.

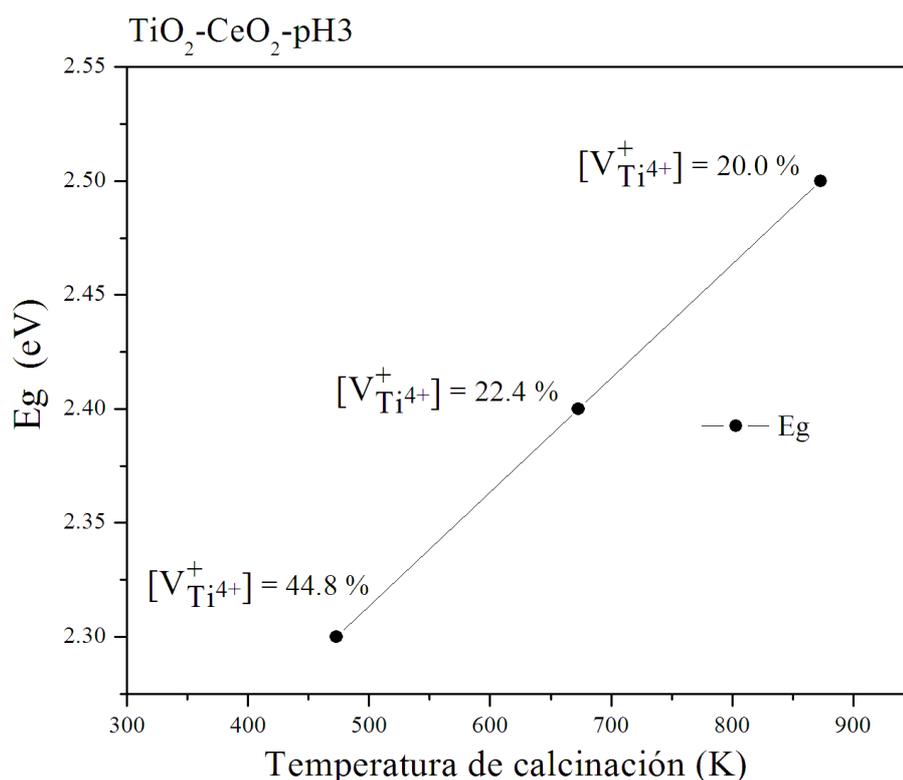


Figura 3.7. E_g y deficiencias de titanio en función de la temperatura de calcinación de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Finalmente, el efecto del tamaño de cristal en las propiedades fotocatalíticas de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ se puede ver en la Figura 3.8. La actividad máxima se alcanzó con el fotocatalizador que muestra el tamaño de cristal más grande y la deficiencia de titanio más baja. Estos resultados muestran que en los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, las modificaciones en la energía de banda prohibida, las deficiencias de titanio y las variaciones en el tamaño de cristal pueden ser producidas por tratamientos térmicos. También, se observan importantes cambios en las propiedades fotocatalíticas como resultado de estos tratamientos.

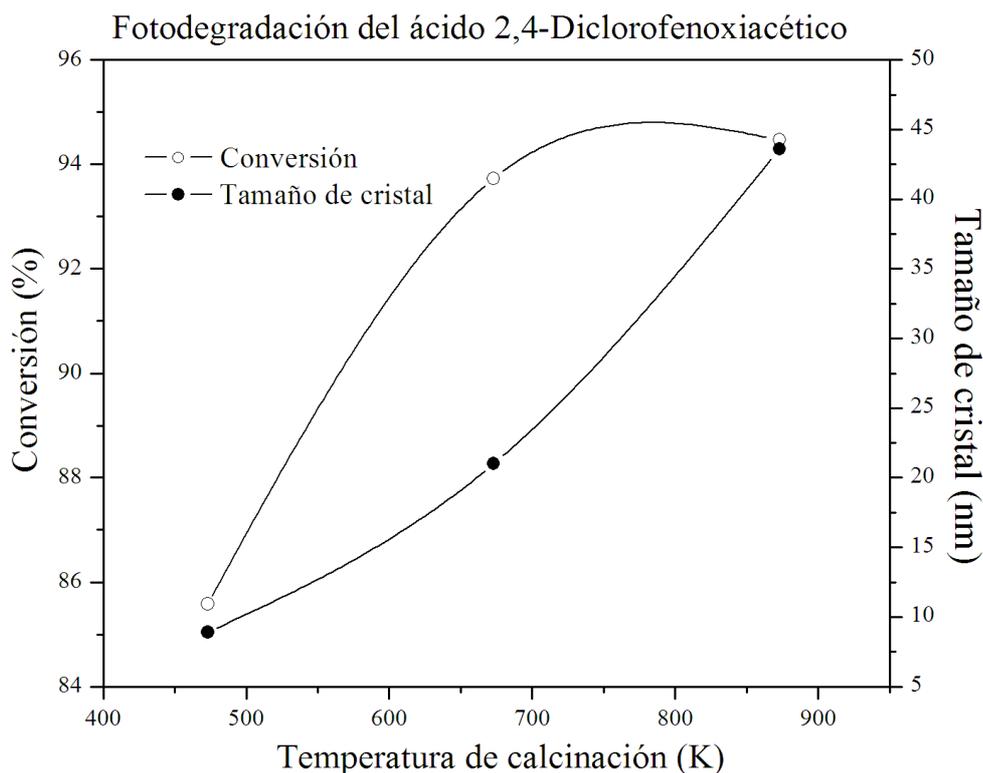


Figura 3.8. Conversión y tamaño promedio de cristal en función de la temperatura de calcinación de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mapas de densidad electrónica de Fourier para los sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ sintetizados en medio ácido (pH 3)

IV.1. Área específica y Dimensión Fractal

La figura 4.1 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de diámetro de poro para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ calcinados a 473 K. Estos sólidos en la clasificación de Gregg-Sing exhiben un lazo de histéresis tipo H2 (IUPAC) [112], el cual corresponde a sólidos mesoporosos.

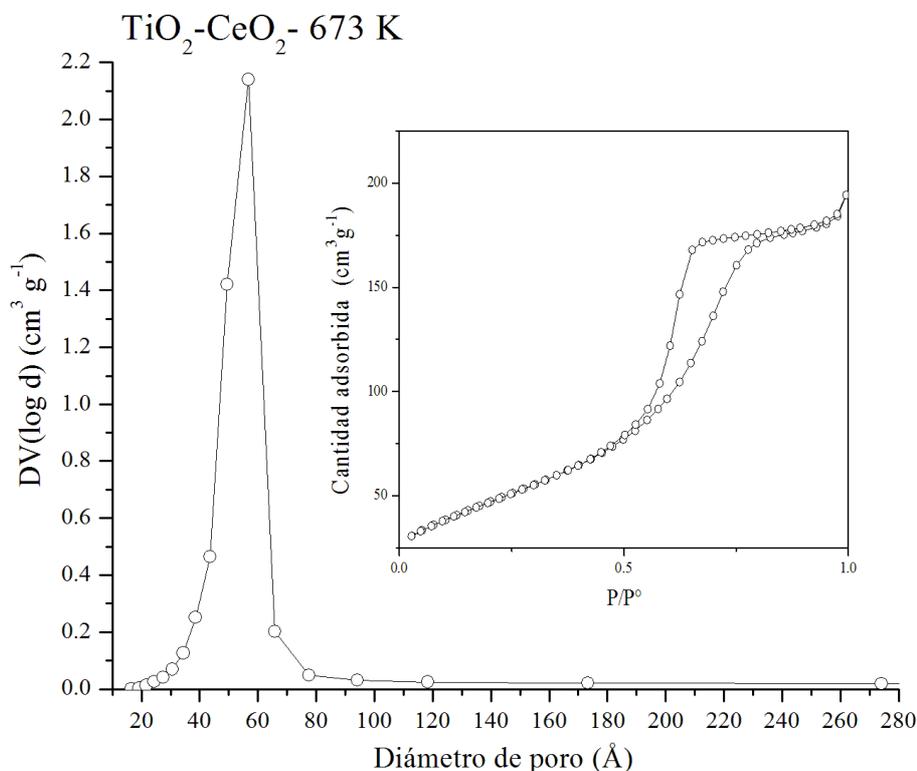


Figura 4.1. Isotérmicas de adsorción-desorción y distribución de diámetro de poro de los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Las áreas específicas de las muestras calcinadas a 473, 673 y 873 K se reportan en la Tabla 4.1. Se puede ver que la adición de nitrato de cerio al gel de la titania incrementa notablemente el área específica BET. A cualquier temperatura en todos los casos el área específica es siempre más alta para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ que en las obtenidas en muestras de TiO_2 . El resultado más sorprendente es el concerniente a la comparación entre las áreas específicas BET de las muestras calcinadas a 873 K. En el caso del área específica BET para el TiO_2 fue de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que para la muestra $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ fue de $99 \text{ m}^2/\text{g}$. Aquí el efecto estabilizador del CeO_2 en las propiedades texturales del TiO_2 se evidencia claramente; el óxido de cerio disminuye fuertemente el proceso de

sinterización del TiO_2 . Una de las ventajas de la preparación de la titania dopada por el método sol-gel es que las áreas específicas en la mayoría de los casos se incrementan por efecto del agente dopante [113]. En este caso puede ser debido a algunas sustituciones de iones Ti^{4+} por iones Ce^{4+} formando enlaces $\equiv\text{Ti-O-Ce}$ los cuales alteran las reacciones de polimerización-condensación. Es decir, se han inducido fuertes modificaciones en las propiedades texturales de la titania por dopaje con óxido de cerio [113].

Tabla 4.1.

Área específica, volumen de poro, diámetro promedio de poro y dimensión fractal para las muestras TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparadas por sol-gel y calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Área (m^2g^{-1})	Volumen de poro (mm^3g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Dimensión Fractal
TiO_2 a 473K	195	169	1.9	2.84
TiO_2 a 873K	9	46	1.8	2.56
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 473K	250	306	3.5	2.73
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 673K	174	322	5.4	2.60
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 873K	99	286	9.0	2.50

El nivel de rugosidad del área superficial de los óxidos de titania y titania-ceria esta dado por el valor de su Dimensión Fractal (D_s), este envuelve aspectos de adsorción y permeabilidad y puede ser considerado como una importante característica de la aspereza de los sólidos [86].

En la Figura 4.2 se muestran los resultados para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 673K del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno por el método Frenkel-Halsey-Hill (FHH)[∅]. Podemos decir que estos materiales muestran superficie fractal [102,103]; primero porque los valores de dimensión fractal no son enteros y segundo porque exceden el valor de dimensión clásica ($D_s = 2$) para una superficie. Por otro lado, en la Tabla 4.1, se muestra que el valor de la dimensión fractal es sensible al tratamiento térmico. Sin embargo, si comparamos los valores

[∅] Se escogió el método FHH debido a que emplea la cantidad de N_2 adsorbido por el sólido para determinar el valor de D_s , de manera más directa. En cambio, otros métodos como: Area-perimeter y Box-counting realizan el cálculo de D_s de manera indirecta a partir de las imágenes TEM de los sólidos en estudio.

entre TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ notaremos que el cerio toma parte en la dimensión fractal, porque el proceso de sinterización disminuye; el óxido de cerio está reteniendo la rugosidad de la superficie. La disminución en D_s como una función del tratamiento térmico implica que las paredes de los poros fueron suavizados por el proceso de sinterizado. En la Tabla 4.1 puede verse que los valores de dimensión fractal para las superficies de los sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ están en el rango de $2.5 < D_s < 2.8$, eso quiere decir que las superficies están ocupando entre el 50 y 80% más espacio que una superficie de dimensión clásica, es decir, sus superficies son altamente tortuosas.

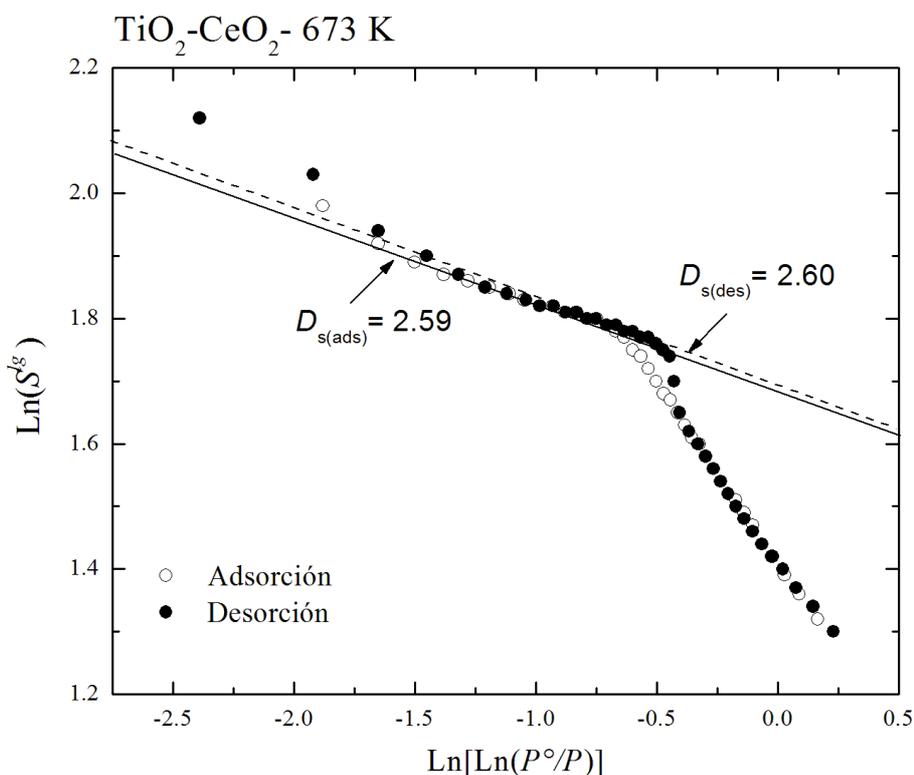


Figura 4.2. Análisis fractal por el método de Frenkel-Halsey-Hill para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ calcinados a 673 K.

IV.2. Patrones de Difracción de Rayos-X y refinamiento Rietveld

Los patrones de difracción de rayos-X para los sólidos calcinados a 473, 673 y 873 K, muestran que únicamente la fase anatasa esta presente en todos los sólidos. Los parámetros de celda que caracterizan la estructura cristalina de los sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ y los tamaños promedio de sus cristales fueron calculados por refinamiento Rietveld. La Figura 4.3 muestra los patrones de DRX para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ refinados por Rietveld [114]. El tamaño promedio de cristal, los parámetros de celda y las deficiencias de titanio para los sólidos se reportan en la Tabla 4.2, donde se puede ver que el tamaño de cristal para todas las muestras están en el orden de nanoestructuras cristalinas. Para el TiO_2 el tamaño de cristal prácticamente no cambia en el intervalo de temperatura estudiado, sus valores son de 25.1 nm y 24.8 nm para las muestras calcinadas a 473 y 873 K respectivamente. Si embargo, para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ se observa un incremento en el tamaño de cristal en función de la temperatura de calcinación como sigue: 8.9, 21.0 y 43.6 nm para las temperaturas de calcinación de 473K, 673K y 873K respectivamente. El efecto del óxido de cerio en el tamaño de cristal de la titania puede verse también en la modificación de los parámetros de celda, estos son poco más grandes para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ que para los de TiO_2 . El refinamiento Rietveld permite el análisis de la estequiometría de TiO_2 en la fase anatasa. Los valores estimados para las deficiencias de titanio por celda unitaria [V_{Ti}^{+4}] están reportados en la Tabla 4.2, estos disminuyen de 40 a 19.2% por celda unitaria en las muestras de TiO_2 calcinadas a 473 y 873K respectivamente, entretanto estos valores varían de 44.8 a 20 % por celda unitaria en los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$. En ambos casos, los sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ los defectos de titanio intersticial disminuyen en función de la temperatura de calcinación. Esos resultados muestran que un gran número de defectos pueden ser creados en sólidos nanoestructurados de titania o titania-ceria mediante la variación de la temperatura de calcinación de las preparaciones sol-gel.

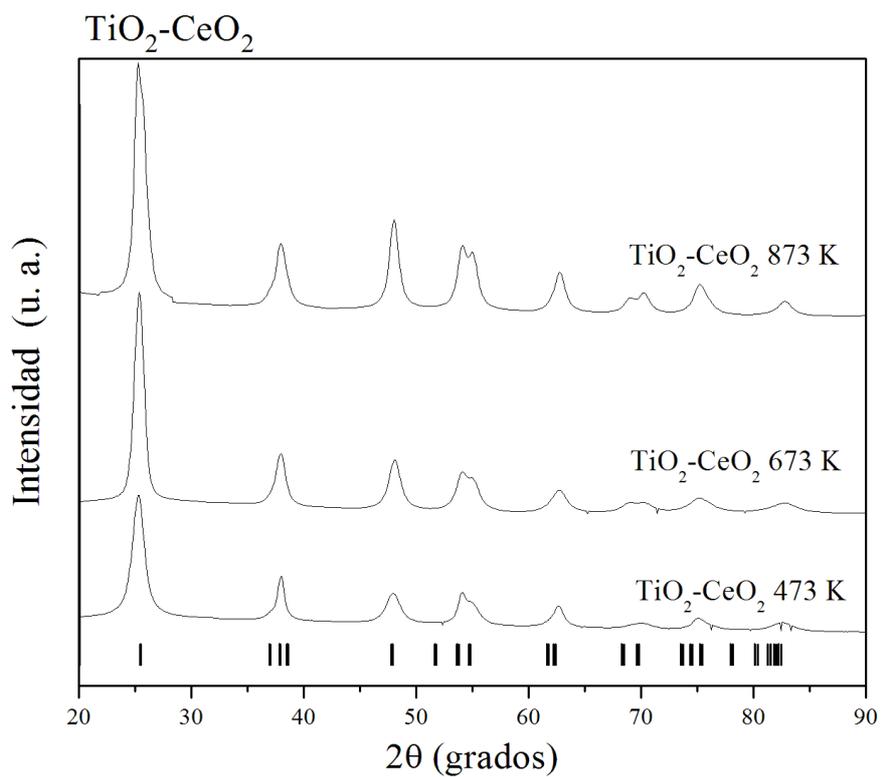


Figura 4.3. Patrones de DRX refinados por Rietveld para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a diferentes temperaturas de calcinación. Las marcas (I) corresponden a la fase anatasa.

Tabla 4.2.

Parámetros refinados para la fase anatasa en función de la temperatura de calcinación para los sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por sol-gel.

Muestra	Anatasa	Parámetros de celda			
	Tamaño de cristal (nm)	a (nm)	c (nm)	O_{Ti}	$[V_{Ti}^{+4}]$
TiO_2 a 473 K	25.1 (224)	0.38187	0.94850	0.075 (23)	40.0
TiO_2 a 873 K	24.8 (23)	0.37775	0.95056	0.101 (6)	19.2
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 473 K	8.9 (7)	0.39710	0.99215	0.069 (18)	44.8
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 673 K	21.0 (10)	0.42950	1.07513	0.097 (9)	22.4
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ a 873 K	43.6 (2)	0.37862	0.94855	0.100 (21)	20.0

El número en paréntesis corresponde a la desviación estándar

O_{Ti} : Ocupancia de titanio; $[V_{Ti}^{+4}]$: Deficiencia de titanio por celda unitaria (%);

Nota: La ocupación del Ti para una composición estequiométrica es de 0.125

IV.3. Distribución de densidad electrónica

Los defectos puntuales son considerados como modificaciones en la estequiometría del TiO_2 , es decir, las vacancias de x cationes en los nanocristales de TiO_2 conduce a la formación de un sólido no estequiométrico $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. La formación de defectos ocurre durante el crecimiento del cristal como resultado de un cambio en la posición del catión Ti^{4+} por migración a través de los sitios intersticiales (defectos Frenkel) y por el cambio de la posición del catión a un sitio vacante dentro de la celda. Los defectos también pueden ser creados por la transferencia del catión desde el bulto de la celda hacia un sitio en la superficie del cristal (defecto Schottky) [108,109]. El mapa de Fourier, representa en este caso, la densidad electrónica de una rebanada con $Z=0$, es decir, la cara *ba* de la celda unitaria. El mapa puede ser usado para entender las modificaciones en la distribución de la densidad electrónica para la anatasa cuando los defectos están presentes en su estructura cristalina [115,116].

El mapa de Fourier (normalizado a 1) para la muestra TiO_2 calcinada a 473 K (Figuras 4a y 4b) muestra un gran número de defectos (39.6%) y una contracción en el mapa de densidad electrónica en comparación con la muestra calcinada a 873 K (19%) la distribución de densidad electrónica esta ampliada. Los defectos Ti^{4+} producen una redistribución de las densidades electrónicas. Para los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ los mapas de densidad electrónica se muestran en las Figuras 4c, 4d y 4e, muestran que las posiciones del Ti^{4+} son totalmente diferentes a las encontradas en el TiO_2 . Esos resultados sugieren que la posición de los defectos o naturaleza de ellos en la anatasa TiO_2 fueron fuertemente modificados por la presencia del óxido de cerio. De esto se puede inferir que las propiedades semiconductoras, fotofísicas o catalíticas de los sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ deban ser muy diferentes entre ellos.

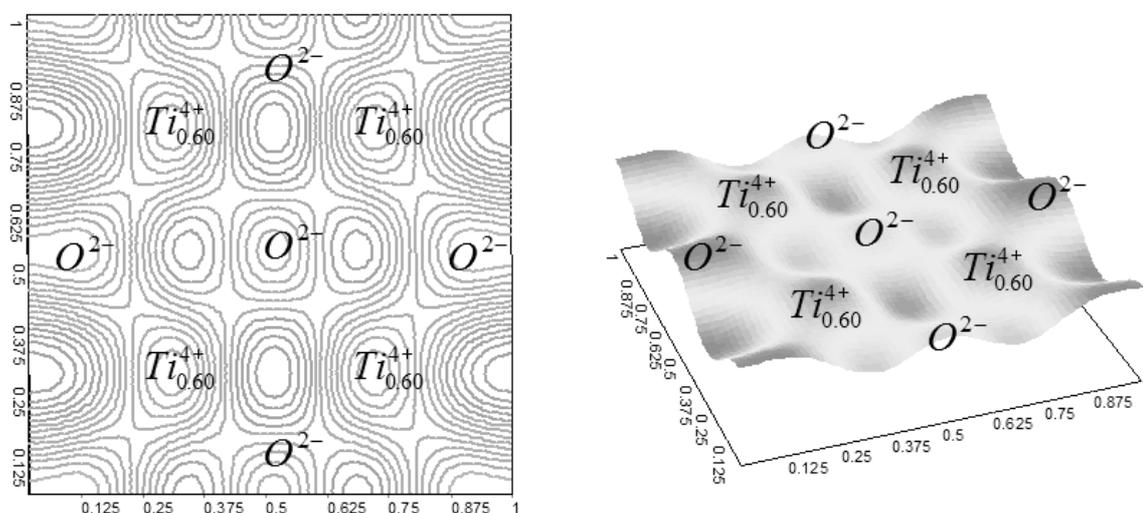


Figura. 4a. Distribución de la densidad electrónica para la muestra TiO_2 calcinada a 473 K

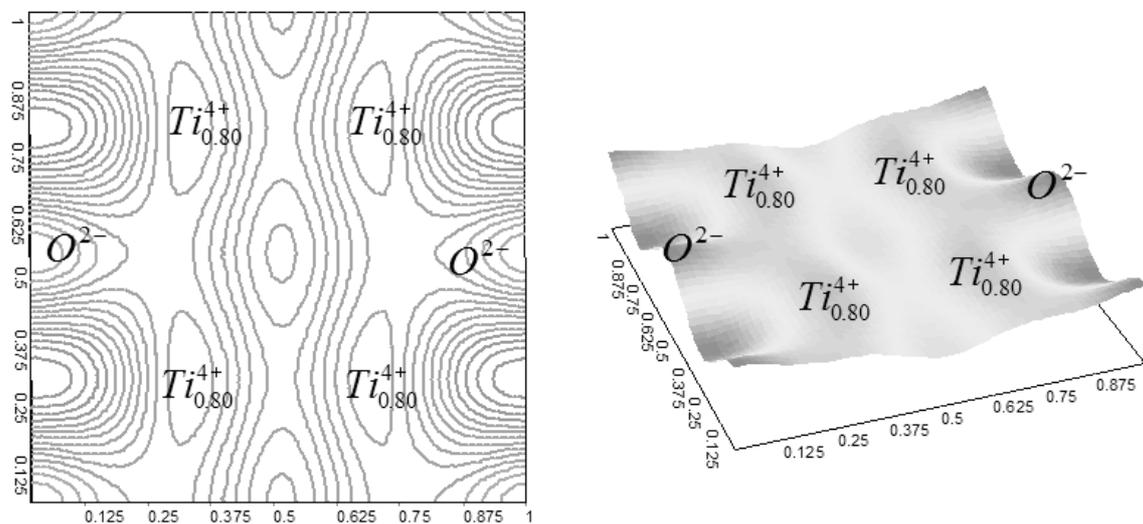


Figura. 4b. Distribución de la densidad electrónica para la muestra TiO_2 calcinada a 873 K

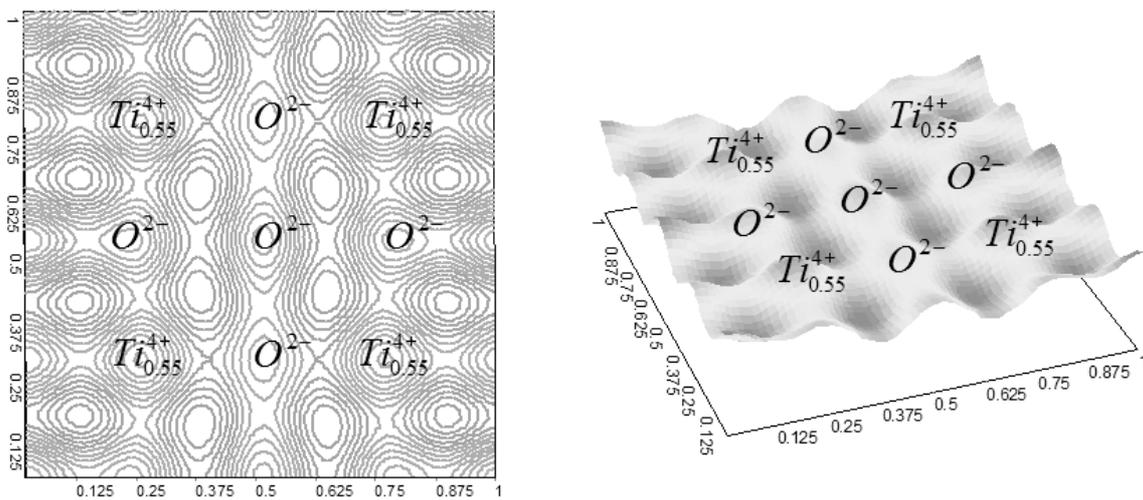


Figura. 4c. Distribución de la densidad electrónica para la muestra $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ calcinada a 473 K

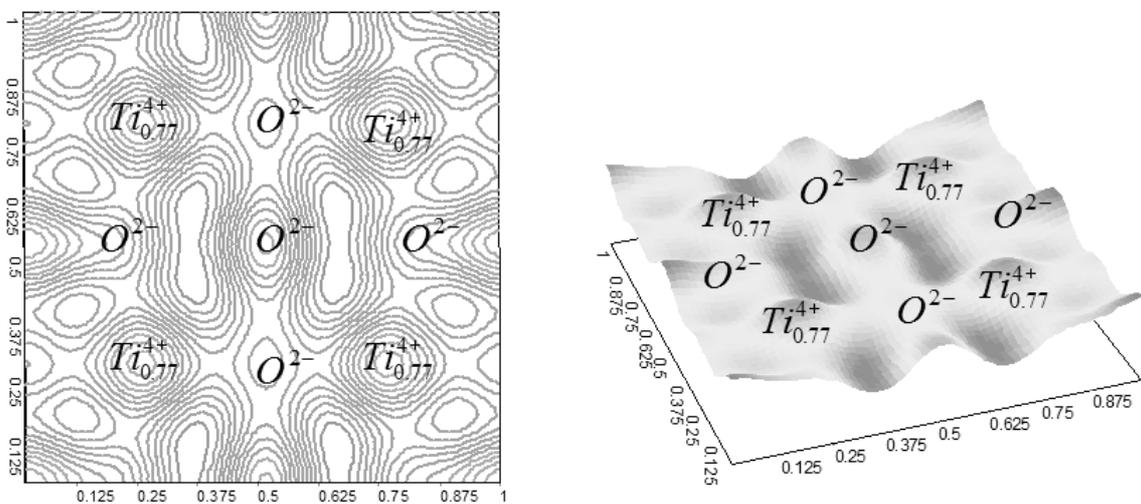


Figura. 4d. Distribución de la densidad electrónica para la muestra $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ calcinada a 673 K

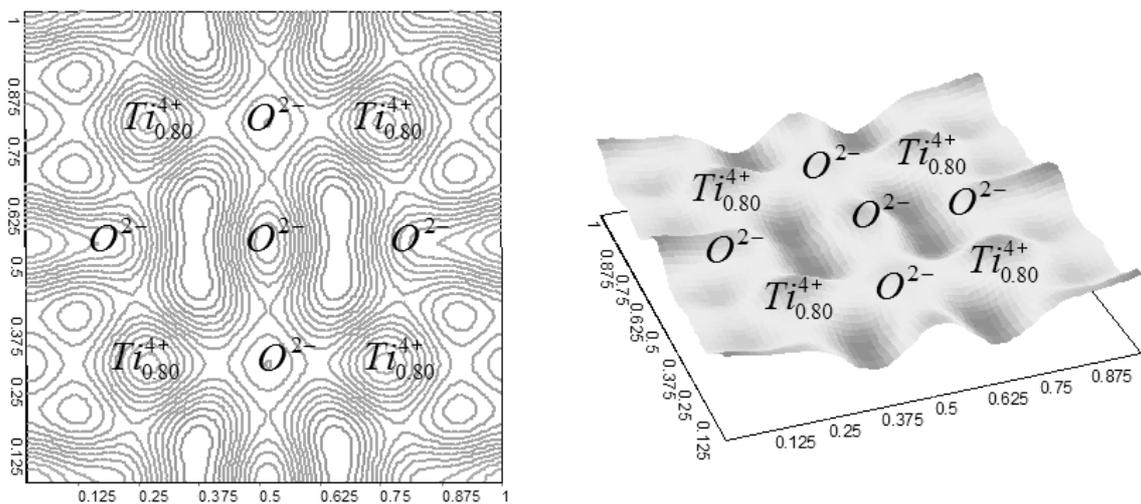


Figura. 4e. Distribución de la densidad electrónica para la muestra $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ calcinada a 873 K

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del contenido de óxido de cerio en las propiedades texturales, estructurales y fotoquímicas de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ sintetizados en medio ácido (pH 3)

V.1. Área específica

El área específica de las muestras calcinadas a 673 K están reportadas en la Tabla 5.1. Se observa que la adición del cerio al gel de la titania, incrementa notablemente el área BET de 73 m^2/g para la muestra TiO_2 a 136–174 m^2/g para los óxidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$. Los resultados sugieren que las reacciones de hidrólisis-condensación durante la gelación fueron perturbadas por la presencia del cerio formando áreas específicas grandes. Una de las ventajas de la preparación de la titania por el método sol-gel es que las áreas específicas pueden ser incrementadas dependiendo de la naturaleza del dopante [117–120]. Sin embargo, esperamos la substitución de algunos Ti^{4+} por Ce^{4+} formando enlaces $\equiv\text{Ti-O-Ce}$ alternados con $\equiv\text{Ti-OH}$ durante las reacciones de condensación dando como resultado fuertes modificaciones en las propiedades texturales como se ha reportado recientemente [104].

Tabla 5.1.

Área específica y energía de banda prohibida para las muestras TiO₂-CeO₂ (673 K) en función del contenido de óxido de cerio.

Muestra	Área (m ² g ⁻¹)	λ (nm)	E _g (eV)
TiO ₂	73	388	3.14
TiO ₂ -CeO ₂ -2.5%	167	403	3.00
TiO ₂ -CeO ₂ -5.0%	136	491	2.52
TiO ₂ -CeO ₂ -7.5%	137	497	2.49
TiO ₂ -CeO ₂ -10.0%	174	502	2.47

E_g: Energía de banda prohibida

V.2. Espectroscopia UV-Vis

La energía de banda prohibida (E_g) de las muestras, fue estimada a partir de los espectros de reflectancia difusa (Fig. 5.1) tomando en cuenta que $\alpha(E) \propto (E-E_g)^{m/2}$, donde $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción, para un fotón de energía y $m = 1$ para una transición indirecta entre bandas [106]. Las energías de banda prohibida calculadas se reportan en la Tabla 5.1; y ellas disminuyen de 3.14 eV, para el TiO₂, a 2.47 eV para el TiO₂-CeO₂-10%. Es evidente que el óxido de cerio modifica las propiedades semiconductoras del TiO₂. El cambio de la banda prohibida E_g a un valor más bajo puede ser atribuido a la incorporación de cationes Ce⁴⁺, los cuales substituyen algunos cationes Ti⁴⁺.

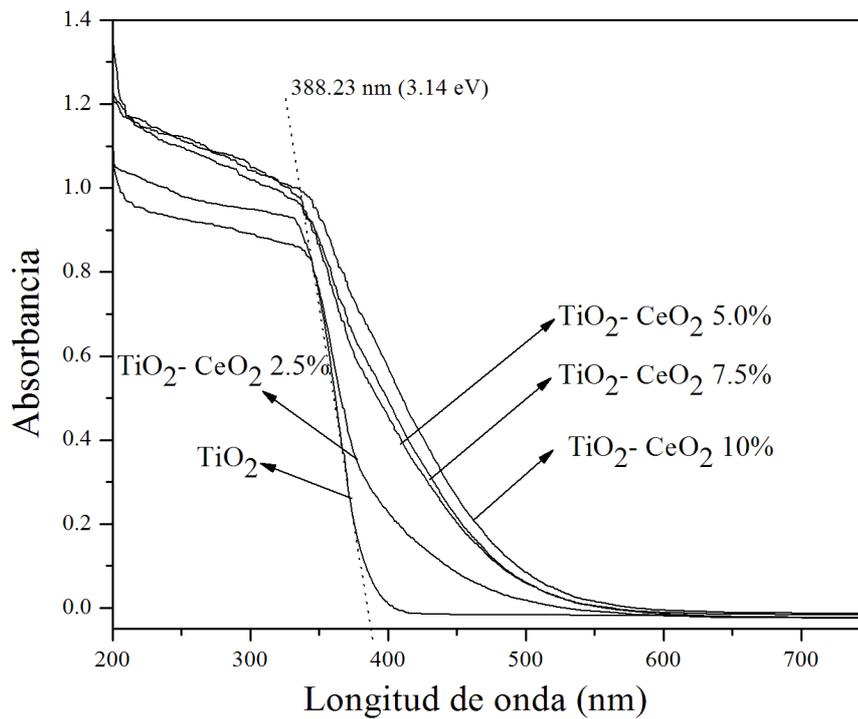


Figura 5.1. Espectros de reflectancia difusa para las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ en función del contenido de óxido de cerio.

V.3. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman para las muestras TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ y CeO_2 (referencia comercial) se presentan en la región de $300\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ en la Figura 5.2. Los espectros Raman para los catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ muestran los picos asignados para la fase anatasa [121]. Se observa en los semiconductores titania-óxido de cerio un corrimiento de 4 cm^{-1} en los picos de 392 cm^{-1} y 511 cm^{-1} respectivamente. Las energías de enlace (Ti–O–Ti) de la fase anatasa son perturbadas por la presencia del óxido de cerio, lo cual sugiere algunas substituciones de Ti^{4+} por Ce^{4+} formando enlaces Ti–O–Ce en la estructura de la titania; como ya se sugirió mediante una simulación computacional [104].

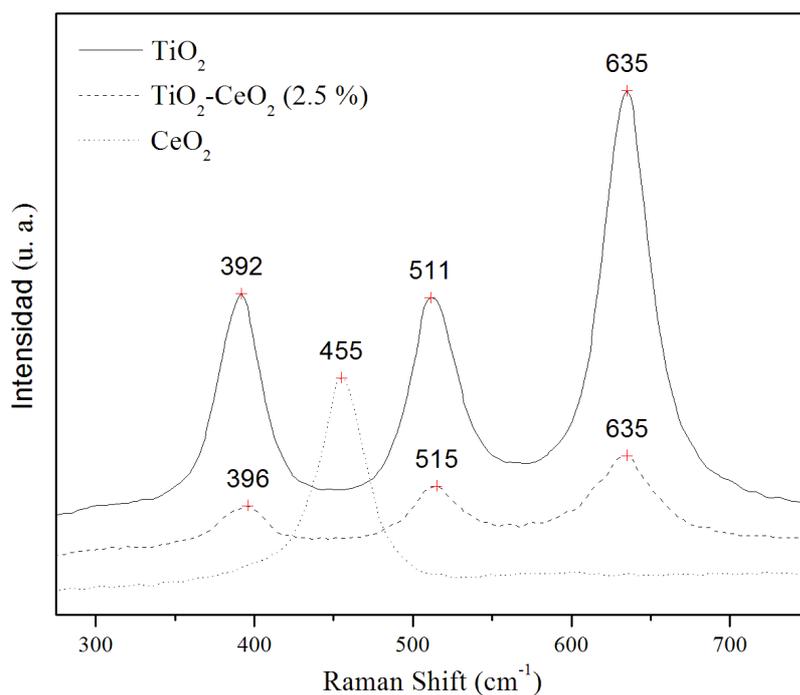


Figura 5.2. Espectros Raman para las muestras TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ y CeO_2 en la región $300\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

V.4. Patrones de Difracción de Rayos-X y refinamiento Rietveld

Los patrones de difracción de Rayos-X refinados para los semiconductores de óxidos mixtos TiO₂-CeO₂ muestran únicamente la fase cristalina anatasa. La explicación referente a la ausencia de los picos de la cerianita en los patrones de DRX refinados (Figura 5.3) es la misma que se expuso en el capítulo III (sección III.3). Sin embargo, existe otra explicación que es complementaria a esta y que se expone en capítulo siguiente (sección VI.3)^β. Por otro lado, la inserción de algunos Ce⁴⁺ en la red de la titania no puede ser descartada debido a las modificaciones de la banda prohibida *E_g* en los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂. Los patrones de difracción refinados (Figura 5.3) muestran que la intensidad del pico a $2\theta = 25.2$, asignado al plano (101) de la anatasa disminuye conforme el contenido de óxido de cerio se incrementa. Los tamaños de cristal calculados por Rietveld se reportan en la Tabla 5.2 y corresponden a estructuras nanocristalinas. Los cristales más pequeños se obtuvieron en las muestras TiO₂-CeO₂-5.0% y TiO₂-CeO₂-7.5% con 8.4 y 11.4 nm, respectivamente. Sin embargo, a más altos o bajos contenidos de óxido de cerio los cristales incrementan su tamaño.

Tabla 5.2.

Resultados del refinamiento Rietveld para las muestras TiO₂-CeO₂ calcinadas a 673 K en función del contenido de cerio.

Muestras	Tamaño de cristal (nm)	[V _{Ti⁴⁺} ⁺]
TiO ₂	33.0 (19.4)	1.6
TiO ₂ -CeO ₂ -2.5%	21.4 (5.4)	45.6
TiO ₂ -CeO ₂ -5.0%	8.4 (4.1)	3.6
TiO ₂ -CeO ₂ -7.5%	11.4 (4.0)	4.0
TiO ₂ -CeO ₂ -10%	21.0 (10.3)	22.4

El número en paréntesis corresponde a la desviación estándar

[V_{Ti⁴⁺}⁺]: Deficiencia de titanio por celda unitaria (%)

^β Se decidió así, porque la explicación en términos del pH de síntesis esta en el contexto del capítulo VI.

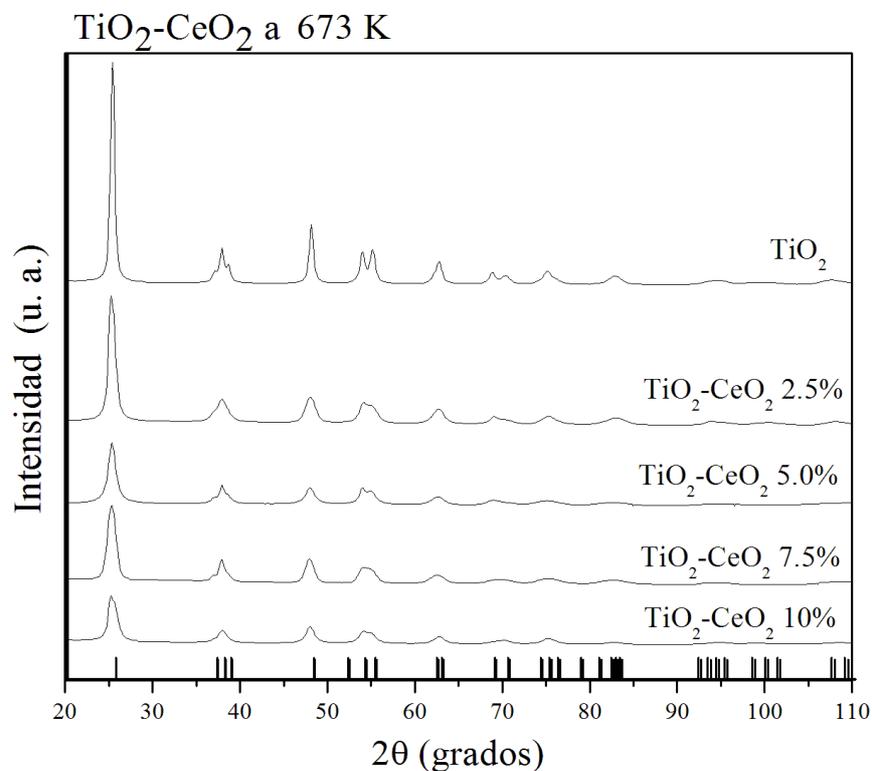


Figura 5.3. Patrones de DRX refinados para las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ en función del contenido de óxido de cerio. Las marcas corresponden a la fase anatasa

V.5. Actividad catalítica

La actividad de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ se evaluó en la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en un cuarto de temperatura. La fotodegradación del substrato fue seguida mediante la banda de absorción a 229 nm del espectro de absorción UV. La evolución del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en función del tiempo se muestra en la Figura 5.4.

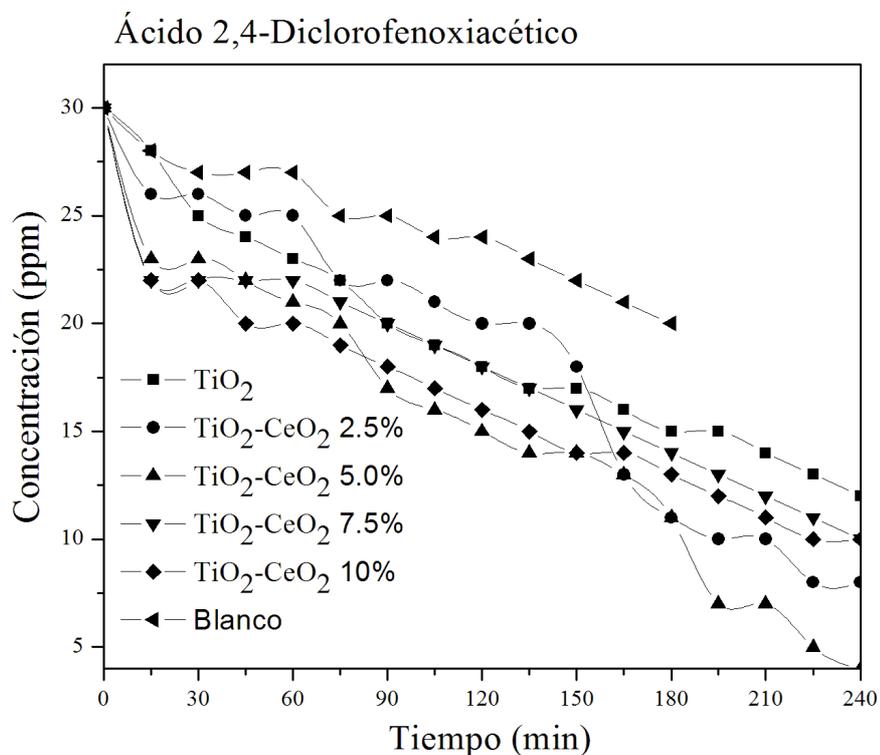


Figura 5.4. Fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en función del tiempo para los diferentes contenidos de CeO_2 .

Al igual que en el capítulo III, en este capítulo se utilizaron los datos de la Figura 5.4 y la ecuación cinética:

$$\ln \left[\frac{C_A}{C_{A_0}} \right] = -kt$$

para calcular las constantes cinéticas K . Las constantes K se muestran en la Figura 5.5. y están reportadas en la Tabla 5.3. La conversión máxima se obtuvo en la muestra $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ al 5.0 % de CeO_2 ($K = 0.0044 \text{ s}^{-1}$).

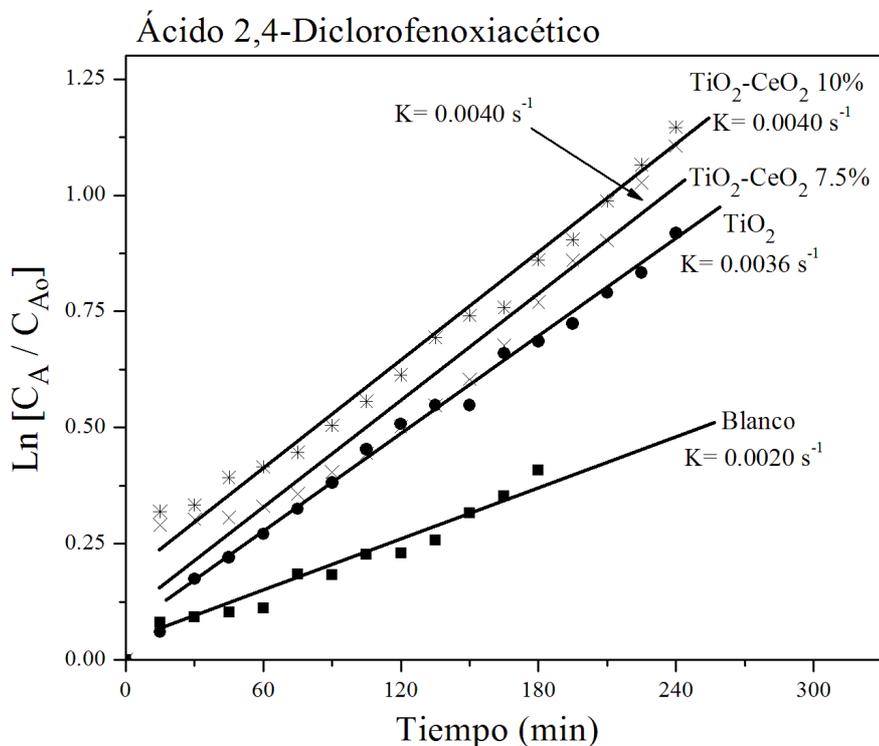


Figura 5.5. Constantes cinéticas para la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético[®].

Tabla 5.3.

Fotoactividad de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Muestra	K (s^{-1})	Conversión después de 4 h (%)
Blanco	0.0020	34 (3 h)
TiO_2	0.0036	60
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-2.5\%}$	0.0030	74
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-5.0\%}$	0.0044	87
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-7.5\%}$	0.0040	67
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-10.0\%}$	0.0040	68

K = Constante cinética

[®] Las curvas de pendiente $K=0.0030 \text{ s}^{-1}$ y $K=0.0044 \text{ s}^{-1}$ para los contenidos 2.5 y 5.0 % de CeO_2 respectivamente se excluyeron de la Figura 5.5 debido a que sus valores son muy próximos a los valores de las pendientes K de los otros contenidos de CeO_2 . Esta acción evita confusión al observar las curvas.

Uno de los resultados más importantes con relación a las modificaciones de las propiedades fisicoquímicas de titania en los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ se ilustran en la Figura 5.6. La grafica de variación de la E_g en función del contenido de óxido de cerio, muestra que los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ con energías de banda prohibida más bajas corresponden a sólidos con contenidos de cerio más altos. La banda de energía E_g disminuye en sólidos con 5.0% de CeO_2 (2.52 eV) y se mantienen alrededor de este valor en los sólidos al 7.5 y 10% de CeO_2 . A tales concentraciones, pudiera ser posible la máxima sustitución de Ti^{4+} por Ce^{4+} . Estos resultados no implican que todo el cerio adicionado a la titania se encuentre substituyendo cationes Ti^{4+} en la red de la titania. De hecho, no podemos esperar una alta substitución de Ti^{4+} por Ce^{4+} , porque el radio cationico de Ti^{4+} es más bajo (61 pm) que el de Ce^{4+} (80 pm) [122]. Podemos ver una evidencia de la incorporación de Ce^{4+} en el espectro Raman de la muestra $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-2.5\%}$ (Figura 5.2) donde el cambio de bandas en 392 y 511 cm^{-1} denotan la perturbación de la estructura anatasa por la presencia de dopantes; en este caso Ce^{4+} .

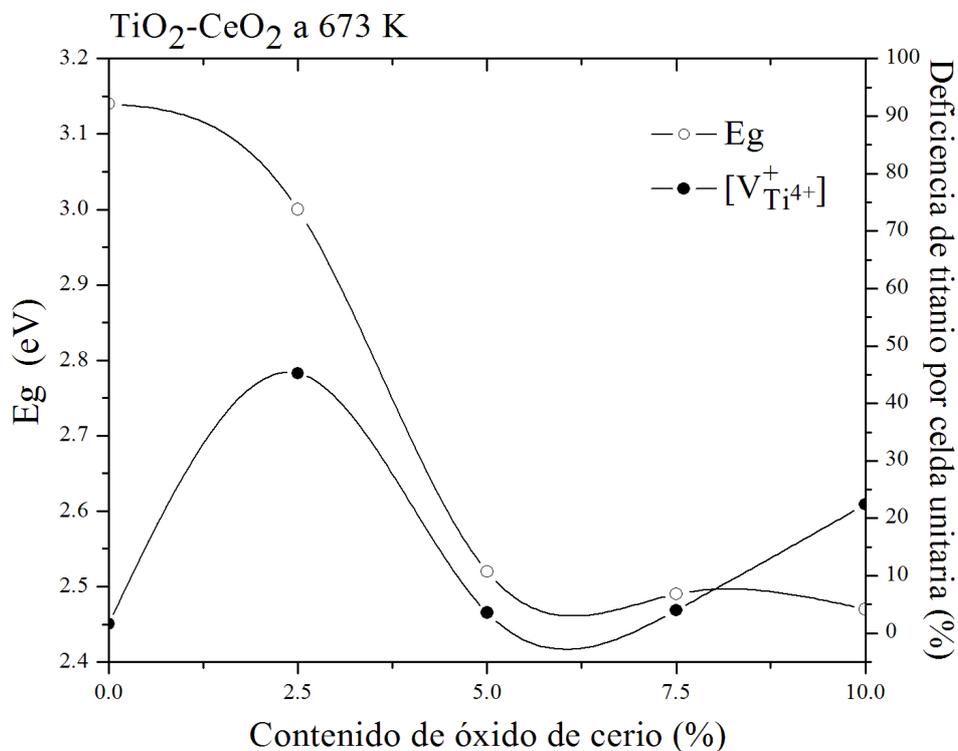


Figura 5.6. Energía de banda prohibida y deficiencias de titanio en función del contenido de óxido de cerio en las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Como se mencionó con anterioridad, el número de deficiencias $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$ en los óxidos de la titania-ceria pueden ser calculadas a partir del refinamiento Rietveld. En la Figura 5.6 se muestran las deficiencias $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$ de los óxidos mixtos en función del contenido del óxido de cerio. Es notable la superposición de los valores de energía de banda prohibida (E_g) con el número de deficiencias $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$. Los cationes de Ce^{4+} antes de ser transformados en óxido de cerio, actúan como dopante en la estructura de la anatasa, reduciendo el valor de la banda prohibida E_g . Por otro lado, se ha reportado que cuando la titania se sintetiza por el método sol-gel, se genera un gran número de deficiencias de titanio $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$, es decir, la composición estequiométrica se altera. La deficiencia de titanio, se atribuye a la gran cantidad de OH^- atrapada en la estructura de la titania [110,111]. La

disminución en las deficiencias $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$ generadas con el incremento en el contenido de cerio, puede deberse a una importante disminución en la hidroxilación del gel de la titania. Las reacciones de hidrólisis-condensación de titanio son fuertemente afectadas por la presencia del cerio en el medio de gelación del TiO_2 . Se puede observar en la Figura 5.6 que las deficiencias de Ti^{4+} son los responsables de la disminución de la energía de banda prohibida E_g . Ambos efectos son paralelos y no se descarta la posibilidad de que la banda prohibida E_g y las deficiencias $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$ ocurran simultáneamente.

La correlación entre la actividad fotocatalítica, la banda prohibida E_g y las deficiencias $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$ se muestran en las Figuras 5.7 y 5.8. El sólido que muestra la máxima actividad es el que tiene uno de los tres valores de banda prohibida E_g más bajos ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-5.0\%}$) y la deficiencia $[\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}]$ más baja.

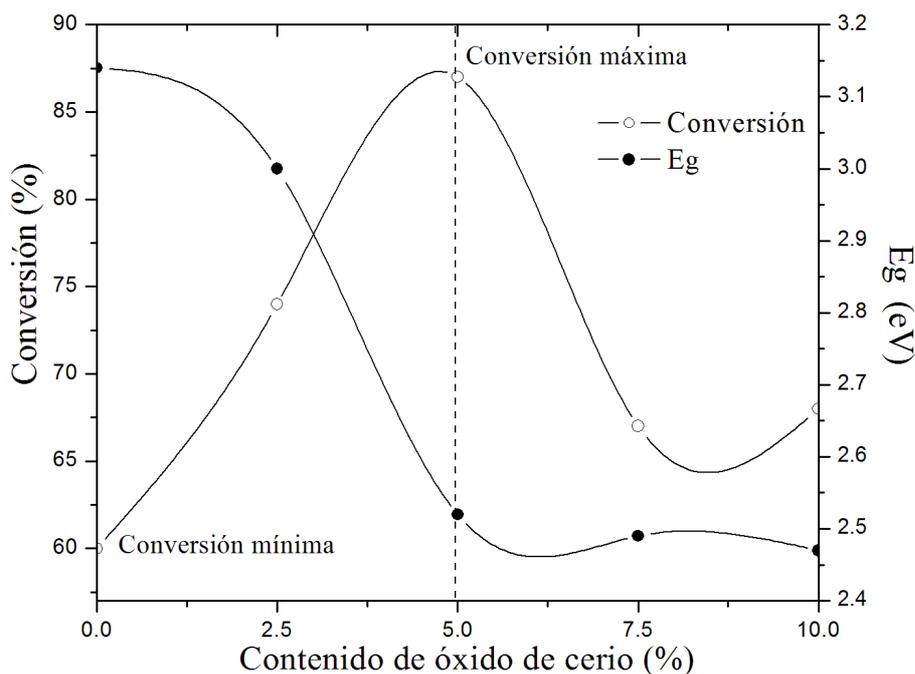


Figura 5.7. Conversión y energía de banda prohibida en función del contenido de óxido de cerio en las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

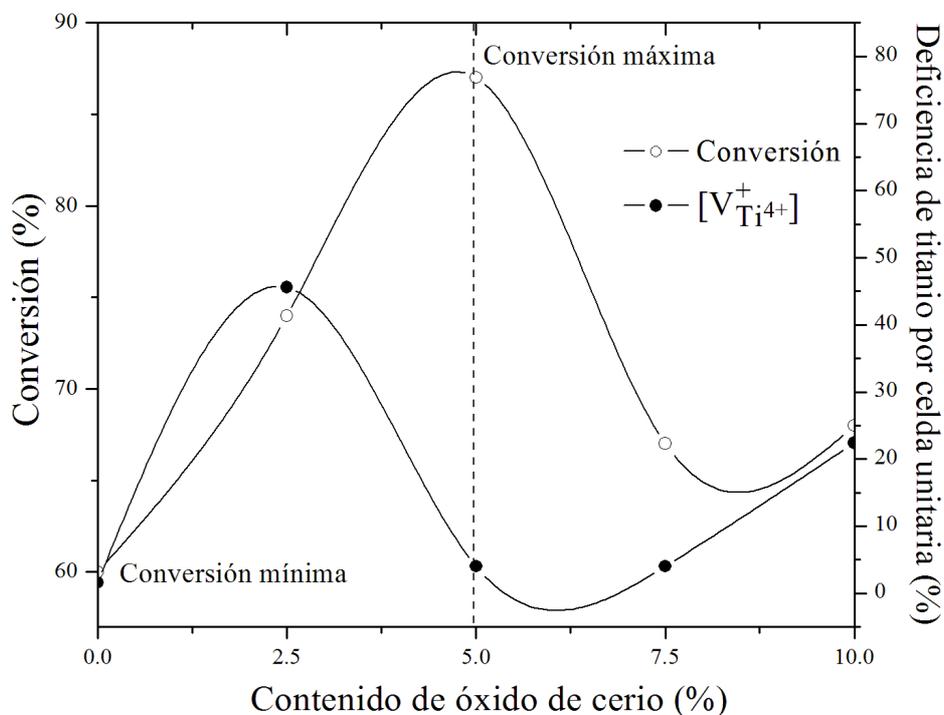


Figura 5.8. Conversión y deficiencias de titanio en función del contenido de óxido de cerio en las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Los tamaños de cristal calculados por Rietveld para la fase anatasa (Tabla 5.2) y la actividad fotocatalítica están graficados en función de los contenidos de óxido de cerio. En la Figura 5.9 se puede observar que la conversión máxima corresponde a la muestra con el tamaño de cristal más pequeño ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-5.0\%}$). Se observa una buena correlación entre el tamaño de cristal de la titania proveniente del óxido mixto y la fotoactividad. Estos resultados nos permiten proponer que para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por el método sol-gel, la nanoestructura es el factor principal que afecta la actividad catalítica. Es notorio que el óxido mixto con las actividad catalítica más alta también muestra el valor más bajo de energía de banda prohibida y de deficiencia de titanio $[\text{V}_{\text{Ti}}^{4+}]$. Si bien, el CeO_2 puede contribuir de manera directa al proceso fotocatalítico de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ debido a su alta capacidad de oxidación (como ya se

mencionó en el Capítulo I), también puede contribuir de manera indirecta a este proceso al modificar la capacidad fotocatalítica de la titania mediante la alteración de las propiedades estructurales de esta (ver las Figuras 5.8 y 5.9).

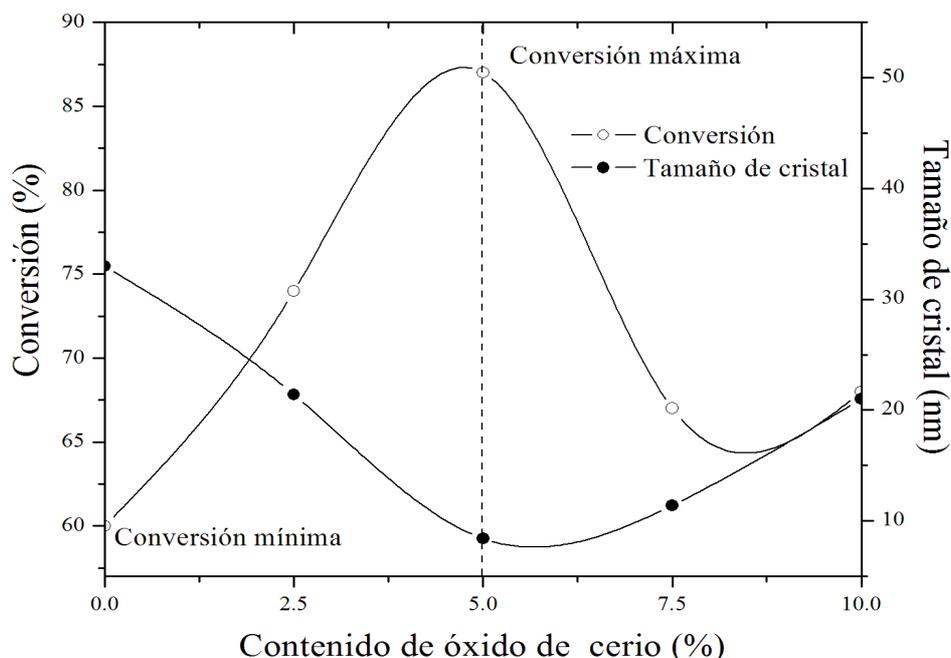


Figura 5.9. Conversión y tamaño promedio de cristal en función del contenido de óxido de cerio en las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Se mencionó que solo algunos cationes de cerio pueden ser insertados en la titania y esta inserción se atribuye a modificaciones en las propiedades texturales, estructurales y fotofísicas de los semiconductores $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$. Los datos de DRX no muestran algún pico característico asignado a la formación del CeO_2 . Se asumió entonces, que los óxidos de cerio deben encontrarse como partículas CeO_2 sobre el TiO_2 . Por otro lado, las propiedades redox, ya bien establecidas entre Ce^{4+} y Ce^{3+} pueden jugar un papel adicional en la propiedades fotocatalíticas. El papel de los procesos redox en la fotodegradación fue reportado recientemente por Xie y Yuan [123]. Las especies Ce^{4+} atrapan electrones excitados de la molécula orgánica y son transferidos a los alrededores del O_2 por medio de la reacción redox $\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ y $\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{O}_2^\bullet$ donde la

especie O_2^\bullet juega un papel muy importante en el proceso de oxidación de moléculas orgánicas. La contribución de ese proceso redox en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético no se evalúa en este trabajo y, seguramente será materia de una subsecuente contribución.

Tomando en cuenta el efecto retardador del cerio sobre el crecimiento de los cristales de la anatasa [104], se puede inferir de la Figura 5.9 y Tabla 5.2 que: 1) a bajo contenido de óxido de cerio (2.5%) hay una baja sustitución (o inserciones) de Ce^{4+} en la red de la titania y por lo tanto un mayor tamaño de cristal (21.4 nm), b) a un contenido mayor de CeO_2 (5.0 y 7.5%) hay una mayor sustitución de Ce^{4+} en la red y por lo tanto hay una mayor retención en el crecimiento de los cristales (8.4 y 11.4 nm) y 3) al 10% de contenido de CeO_2 , nuevamente crece el tamaño de cristal porque las sustituciones de Ce^{4+} son bajas debido a que la mayor cantidad del CeO_2 se encuentra disperso sobre la superficie de la titania.

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH de síntesis en las propiedades texturales y estructurales de los óxidos mixtos TiO_2-CeO_2 sol-gel

VI.1. Área específica y Dimensión Fractal

Las isothermas de adsorción de nitrógeno para las muestras TiO_2-CeO_2 -pH3 y TiO_2-CeO_2 -pH9 calcinadas a diferentes temperaturas se presentan en la Figura 6.1. Se puede ver que muestran un lazo de histéresis (tipo H2) el cual es más evidente para las muestras preparadas a pH3 (característico de poros cilíndricos) [112]. Conforme la temperatura de calcinación se incrementa, el lazo de histéresis llega a ser más importante. En la Figura 6.1, se ve la función de distribución de poro para diferentes muestras. Se observa una distribución unimodal en todas ellas [127]. Las áreas específicas calculadas se reportan en las Tablas 6.1 y 6.2.

Tabla 6.1.

Área específica, volumen de poro, diámetro promedio de poro y dimensión fractal para las muestras TiO₂-CeO₂-pH3 calcinadas a diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinación	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (mm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Dimensión Fractal
473K	250	306	3.5	2.73
673K	174	322	5.4	2.60
873K	99	286	9.0	2.50

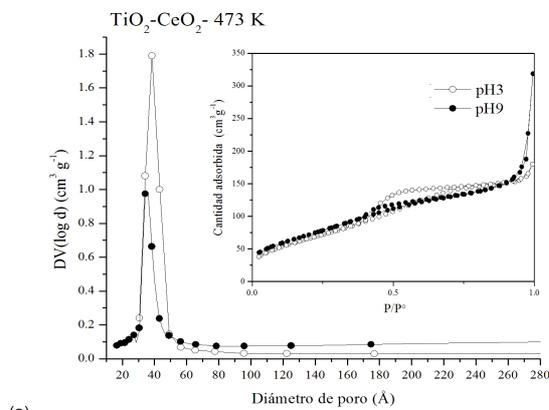
Tabla 6.2.

Área específica, volumen de poro, diámetro promedio de poro y dimensión fractal para las muestras TiO₂-CeO₂-pH9 calcinadas a diferentes temperaturas.

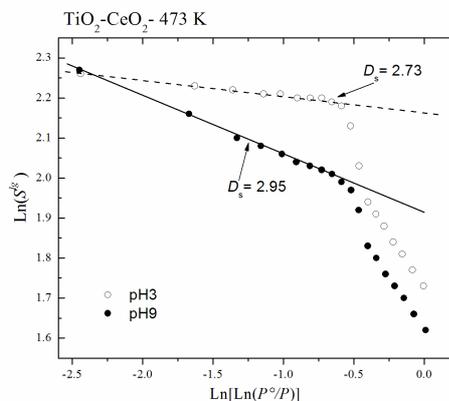
Temperatura de calcinación	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (mm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Dimensión Fractal
473K	267	507	3.3	2.95
673K	146	564	4.4	2.88
873K	88	478	7.4	2.75

Los resultados muestran alta área específica para las preparaciones a pH3 (250-99 m²/g); y 267-88 m²/g para las muestras preparadas a pH9. Tales resultados indican que la temperatura de calcinación es el factor más importante en las propiedades texturales de los sólidos. Entretanto, el pH usado para la preparación de los sólidos tiene solo efectos marginales en el área específica. De la misma manera, el diámetro promedio de poro calculado, muestra efectos importantes debido al tratamiento térmico. El diámetro promedio de poro se incrementó de 3.5 a 9.0 nm para las muestras preparadas a pH3 y calcinadas a 473 y 873K respectivamente y un comportamiento similar se observó en las muestras preparadas a pH9 donde el diámetro de poro se incrementó de 3.3 a 7.4 nm para las temperaturas calcinadas de 473 y 873K respectivamente. En la Figura 6.1 se ilustra la dependencia entre el área específica y el diámetro promedio de poro en función de la temperatura de calcinación. Por otro lado, la dimensión

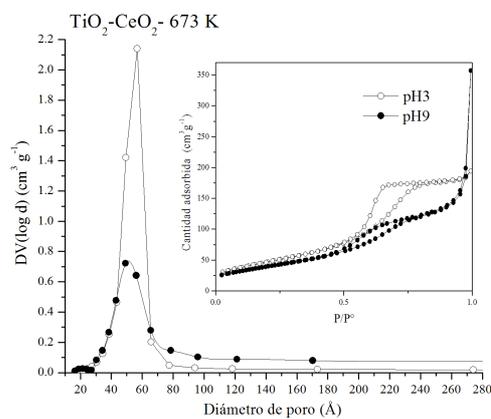
fractal (D_s) calculada a partir de las isothermas de adsorción-desorción [86] se ilustran en la Figura 6.2. Los resultados del cálculo se reportan para varias muestras en las Tablas 6.1 y 6.2. Estos resultados muestran que la dimensión fractal disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación y esta disminución es más importante para los sólidos preparados a pH3.



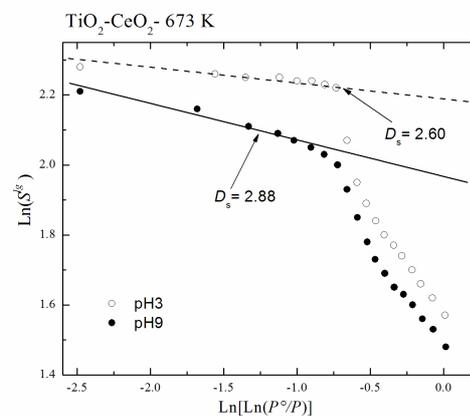
(a)



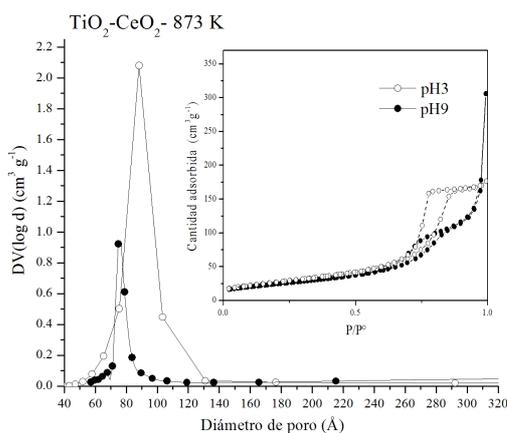
(a)



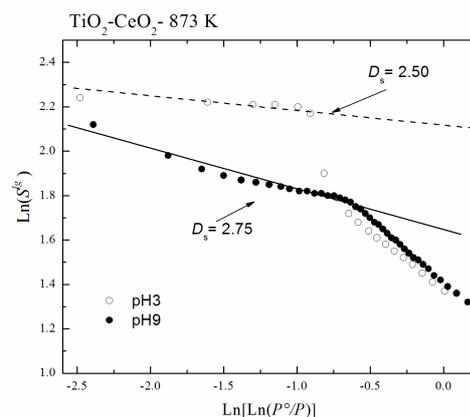
(b)



(b)



(c)



(c)

Figura 6.1. Isothermas de adsorción de N_2 y distribución de volumen de poro para muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

Figura 6.2. Análisis fractal por el método de Frenkel-Halsey-Hill en muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$. (a) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ -pH3 y pH9 a 473 K, (b) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ -pH3 y pH9 a 673 K y (c) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ -pH3 y pH9 a 873 K.

La disminución de D_s con el incremento de la temperatura de calcinación, implica que las paredes de los poros se alisaron por los efectos de sinterización (Figuras 6.3 y 6.4) [100-102]. Puede verse en las Tablas 6.1 y 6.2, que los valores de la dimensión fractal son más pequeños para los sólidos preparados a pH3 ($2.5 < D_s < 2.73$) que en los preparados a pH9 ($2.75 < D_s < 2.95$). De esta manera la rugosidad de la superficie expuesta por las muestras preparadas a pH9 es más áspera que la expuesta por los materiales preparados a pH3.

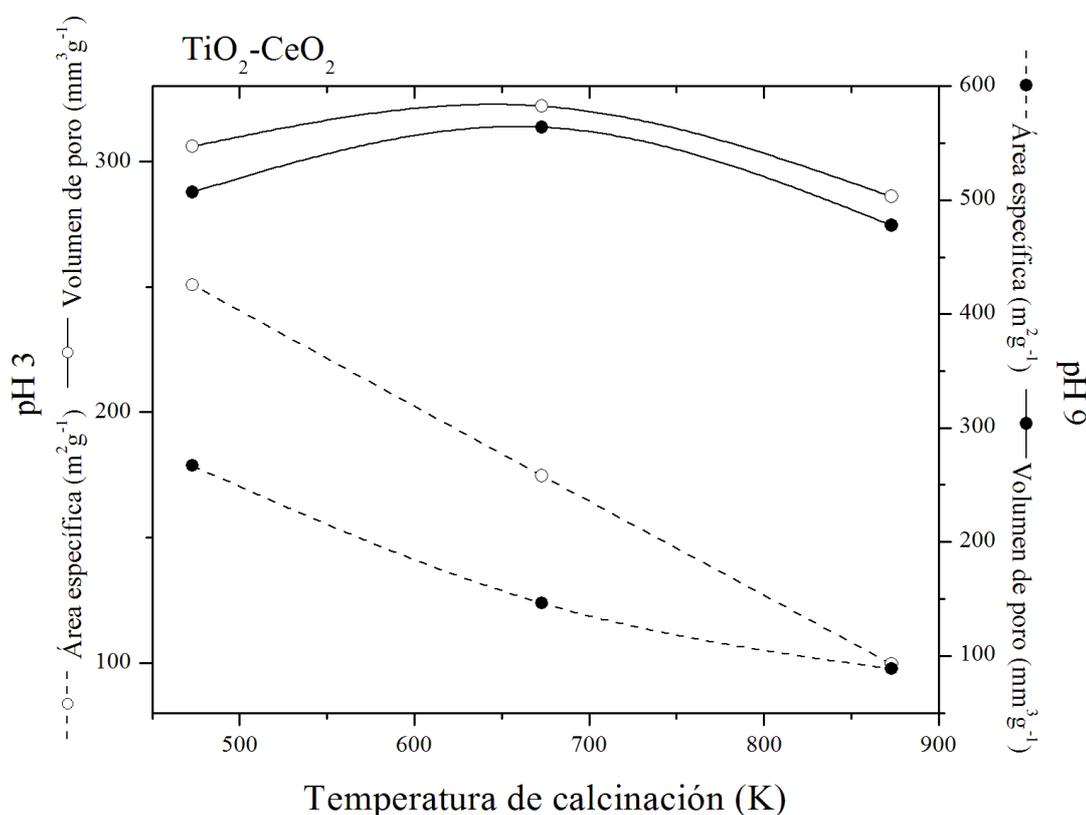


Figura 6.3. Valores de volumen de poro y área específica en función de la temperatura de calcinación para muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparadas a pH3 y pH9.

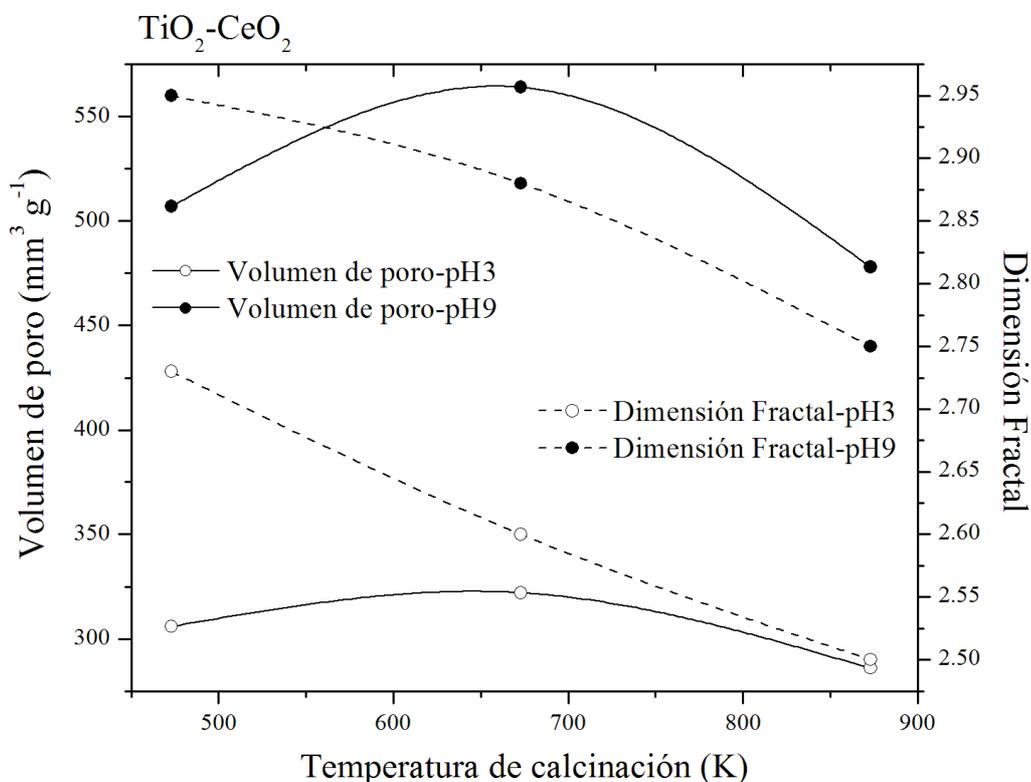


Figura 6.4. Valores de volumen de poro y dimensión fractal en función de la temperatura de calcinación para muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparadas a pH3 y pH9.

VI.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman para los materiales TiO_2 sol-gel (referencia), $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3}$ y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9}$ en la región $300\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ se presentan en las Figuras 6.5 y 6.6. En los espectros Raman, los picos a 392 , 511 y 635 cm^{-1} asignados a la fase cristalina de la anatasa pueden verse claramente en todas las muestras [121]. Sin embargo, aparecen cambiados a más alta energía en los sólidos con cerio. Los cambio en los picos de la anatasa, en los espectros Raman,

pueden ser tomados como una prueba de la perturbación de los enlaces Ti-O-Ti por la inserción de Ce^{4+} dentro de la red de la titania formando algunos enlaces Ti-O-Ce-O-Ti [108]. Dado que el cambio es del mismo orden en ambas preparaciones, se puede decir que la inserción del Ce^{4+} en la estructura de la anatasa es independiente del pH usado en la gelación del butóxido de titanio.

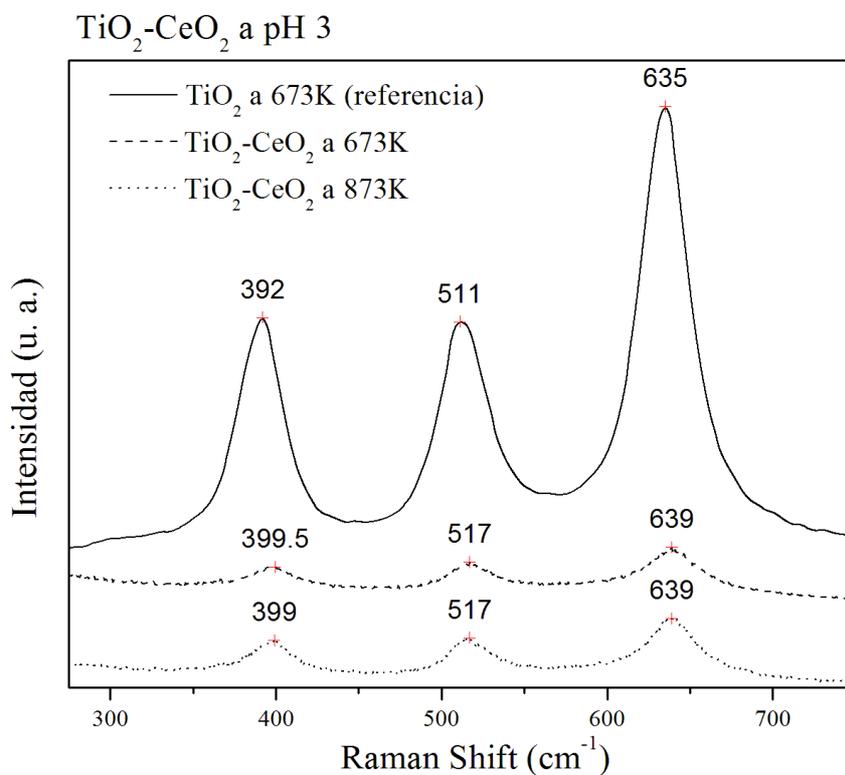


Figura 6.5. Espectros Raman para muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3}$ a diferentes temperaturas de calcinación.

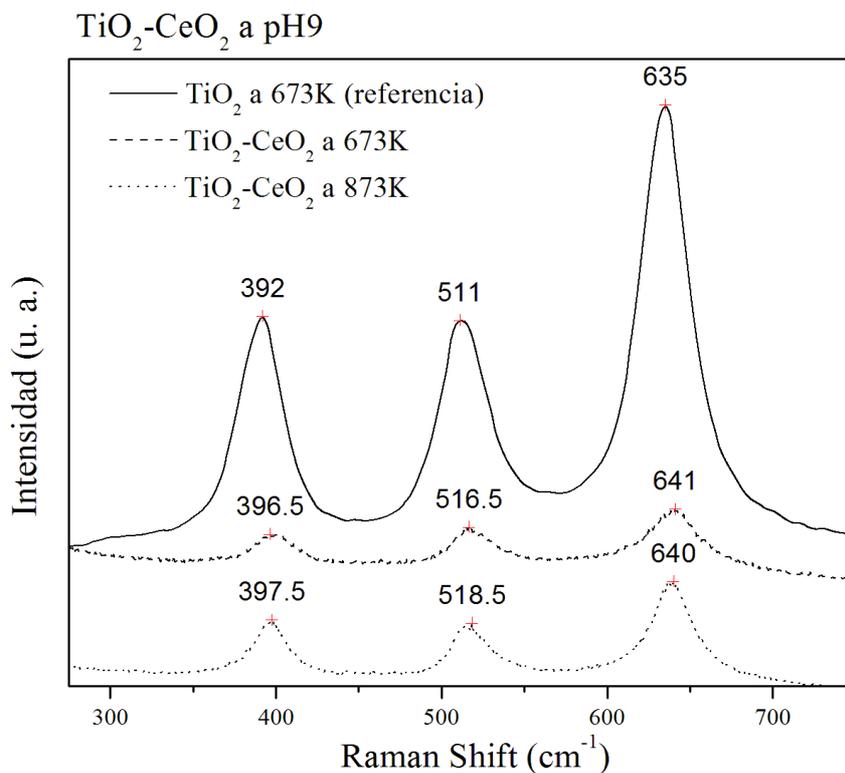


Figura 6.6. Espectros Raman para muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9}$ a diferentes temperaturas de calcinación.

VI.3. Fases cristalinas, tamaño de cristal, distancias interplanares, ocupaciones y microdeformaciones.

Los patrones de DRX para las muestras sol-gel sintetizadas a pH3 y pH9 y calcinadas a 473, 673 y 873 K se muestran en las Figuras 6.7 y 6.8.

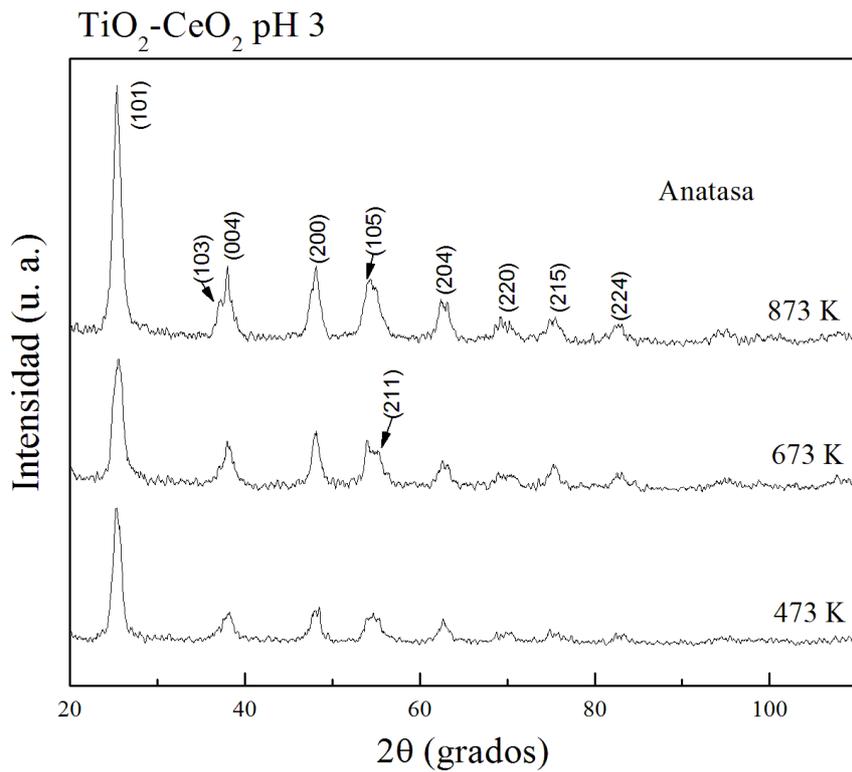


Figura 6.7. Patrones de DRX para muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH 3}$ a diferentes temperaturas de calcinación.

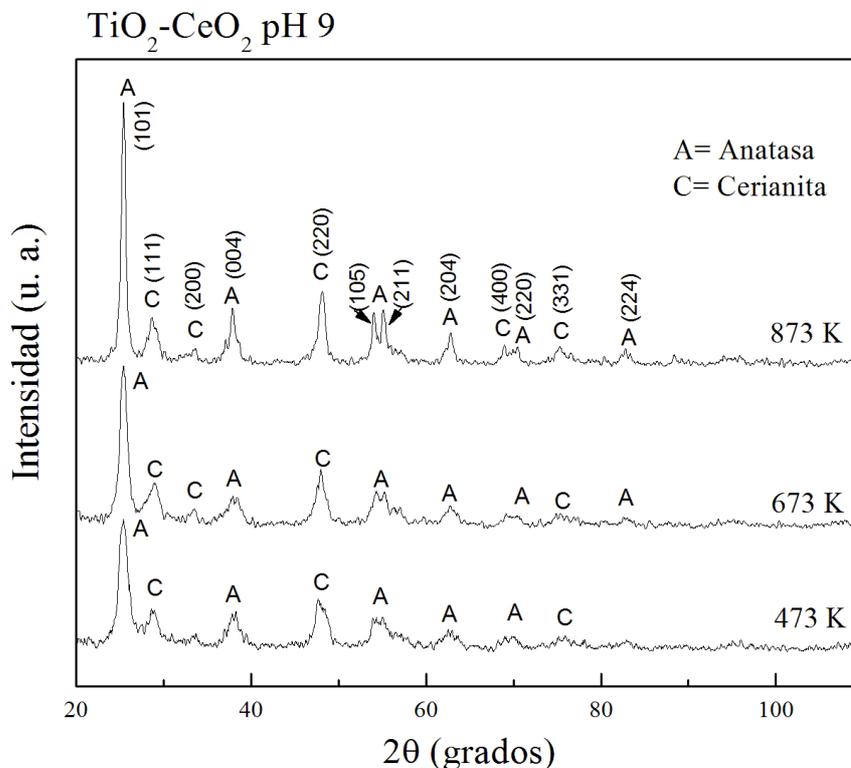


Figura 6.8. Patrones de DRX para muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ -pH 9 a diferentes temperaturas de calcinación.

Para la serie a pH3 únicamente se pueden ver los picos correspondientes a la fase anatasa, en esta preparación la fase anatasa se estabiliza fuertemente. Sin embargo, para las muestras preparadas a pH9 además de la fase anatasa también puede observarse la formación de cerianita.

En estudios previos, se encontró que el pH de las disoluciones acuosas de Cerio (III) determina si los cationes Ce^{3+} permanecerán primordialmente en disolución o si estos formarán compuestos sólidos. Se reportó que en disoluciones a pH ácido el cerio se encuentra mayormente como Ce^{3+} y en disoluciones a pH básico se le encontró mayormente formando diferentes hidróxidos en función de la basicidad de la disolución. Estos hidróxidos son de la forma: $\text{Ce}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ donde n

puede tener valores de: 1, 2 o 3 según el pH de la disolución. Las cantidades (%) encontradas de hidróxido de cerio de la forma $Ce(OH)_3$ en disolución fueron de 0.005% a pH ácido y de 20.000 a 86.070% a pH básico (M. Saleem, et al., 1994) [124]. En un estudio más reciente se reporta la precipitación insoluble de $Ce(OH)_{3(s)}$ en disolución acuosas de Cerio (III) con pH mayor a 7 (F.H. Scholes et al., 2006) [125]. También, se ha reportado que a partir del hidróxido de cerio (III) $Ce(OH)_3$ en un medio oxidante se obtiene el óxido de cerio (IV) CeO_2 (K. Zhou, et al., 2007) [126].

Los resultados del párrafo anterior sugieren que los xerogeles TiO_2-CeO_2-pH9 son ricos en hidróxido de cerio (III) y, una vez calcinados en presencia de oxígeno, se obtienen óxidos mixtos de titania-ceria con suficiente cristalinidad de anatasa y cerianita respectivamente (ver Figura 6.8). Por analogía, se puede inferir que los xerogeles TiO_2-CeO_2-pH3 son muy pobres en hidróxido de cerio (III), por lo que al final de la calcinación de estos, se obtienen óxidos mixtos TiO_2-CeO_2-pH3 con pobre cristalinidad de CeO_2 que no es detectada por el equipo de Rayos-X (ver Figura 6.7).

Estos resultados muestran que el pH de preparación de los óxidos mixtos titania-ceria, modifica las propiedades estructurales de los sólidos. Los parámetros que caracterizan la estructura cristalina se calcularon por refinamiento Rietveld y se reportan en las Tablas 6.3 y 6.4 [91,114]. Para la preparación ácida se puede ver en la Tabla 6.3 que los tamaños de cristal se incrementan con la temperatura de calcinación. Sin embargo, esto es siempre dentro del rango de los nanómetros (8.9, 21.0 y 43.6 nm) para temperaturas de calcinación de 473, 673 y 873 K respectivamente. En cuanto a las deficiencias de titanio por celda unitaria (%), se puede ver que la deficiencia más alta de titanio (44.8%) corresponde a sólidos que muestran el tamaño de cristal más pequeño (8.9 nm). Conforme el tamaño de cristal se incrementa (de 21.0 a 43.6 nm) las deficiencias de titanio (de 22.4 y 22.0 %) y las microdeformaciones (3.06 a 2.00 %) disminuyen.

Tabla 6.3.

Resultados de refinamiento Rietveld para las muestras de TiO₂-CeO₂-pH 3 a diferentes temperaturas de calcinación.

Muestra (Anatasa)	Tamaño de cristal (nm)	$d_{(hkl)}$				$*O_{Ti}$	$[V_{Ti}^{4+}]$	\mathcal{E}_{Str} (%)
		$d_{(101)}$	$d_{(004)}$	$d_{(200)}$	$d_{(105)}$			
TiO ₂ -CeO ₂ -pH3 473 K	8.9 (7)	0.3518	0.2367	0.1895	0.1694	0.069 (18)	44.8	3.06
TiO ₂ -CeO ₂ -pH3 673 K	21.0 (10.3)	0.3520	0.2373	0.1895	0.1697	0.097 (9)	22.4	2.99
TiO ₂ -CeO ₂ -pH3 873 K	43.6 (2)	0.3520	0.2375	0.1895	0.1698	0.100 (21)	20.0	2.00

El número en paréntesis corresponde a la desviación estándar; d : distancia interplanar (nm)

O_{Ti} : Ocupancia del titanio; $[V_{Ti}^{4+}]$: Deficiencia de titanio por celda unitaria (%)

*La ocupación del Ti en una composición estequiométrica es de 0.125.

\mathcal{E}_{Str} : Microdeformación.

Tabla 6.4.

Resultados de refinamiento Rietveld para las muestras de TiO₂-CeO₂-pH 9 a diferentes temperaturas de calcinación (Anatasa).

Muestra (Anatasa)	Peso (%)	Tamaño de cristal (nm)	$d_{(hkl)}$				$*O_{Ti}$	$[V_{Ti}^{4+}]$	\mathcal{E}_{Str} (%)
			$d_{(101)}$	$d_{(004)}$	$d_{(200)}$	$d_{(105)}$			
TiO ₂ -CeO ₂ -pH9 473 K	75.0	7.1 (19)	0.3524	0.2428	0.1898	0.1696	0.113 (11)	9.6	1.68
TiO ₂ -CeO ₂ -pH9 873 K	89.0	21.0 (7)	0.3515	0.2372	0.1892	0.1696	0.103 (12)	17.6	1.63

El número en paréntesis corresponde a la desviación estándar; d : distancia interplanar (nm)

O_{Ti} : Ocupancia del titanio; $[V_{Ti}^{4+}]$: Deficiencia de titanio por celda unitaria (%)

*La ocupación de Ti en una composición estequiométrica es de 0.125.

\mathcal{E}_{Str} : Microdeformación.

Por otro lado, para los sólidos preparados a pH9 los tamaños de cristal calculados para la fase anatasa fueron de 7.1 y 21.0 nm para las temperaturas de calcinación de 473 y 873 K respectivamente. Estos cristales fueron más pequeños que los obtenidos a pH3 (Tablas 6.3 y 6.4), sin embargo se observó un comportamiento opuesto en estos sólidos ya que los tamaños de cristal se

incrementan cuando las deficiencias de titanio se incrementan también (9.6 y 17.6 %) para las temperaturas de calcinación de 473 y 873 K respectivamente. Las microdeformaciones calculadas para las diferentes muestras son más pequeñas y constantes y podrían considerarse independientes de la temperatura de calcinación. En los espectros de DRX se observa una importante formación de cerianita. En la Tabla 6.5, se reporta la abundancia relativa de la fase cerianita y su tamaño de cristal. En ésta se observa un incremento de tamaño de cristal (de 5.7 a 8.0 nm) y una disminución en su abundancia relativa del 25 al 11 % en peso conforme la temperatura de calcinación se incrementa de 473 a 873 K. Estos resultados confirman que los efectos del pH de gelación en la preparación de los sólidos de titania-ceria están principalmente relacionados a sus propiedades estructurales [128].

Tabla 6.5.

Resultados de refinamiento Rietveld para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH 9}$ a diferentes temperaturas de calcinación (Cerianita).

Muestra (Cerianita)	peso (%)	Tamaño de cristal (nm)
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9}$ a 473 K	25.0	5.7 (25)
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9}$ a 873 K	11.0	8.0 (29)

El número en paréntesis corresponde a la desviación estándar

VI.4. Distribución de densidad electrónica

Los defectos puntuales en los nanocristales o vacancias (en este caso) del semiconductor TiO_2 se forman durante la calcinación, estas vacancias x creadas conducen a la formación no estequiométrica del semiconductor $Ti_{1-x}O_2$. Durante la calcinación, los defectos puntuales son creados por un cambio en la posición del Ti^{4+} , el cual, emigra a través de los sitios intersticiales del cristal (defecto Frenkel). También, pueden formarse por la migración de Ti^{4+} desde el volumen del cristal hasta la superficie (defecto Schottky) [108,109]. Esta migración del catión genera una redistribución de carga en el cristal el cual puede ser ilustrado por el mapa de Fourier que muestra la densidad electrónica de un segmento de la celda unitaria, en este caso, de la fase anatasa [115,116].

Los mapas de Fourier para los óxidos mixtos de titania-ceria calcinados a 473 y 873 K están representados en las Figuras 6.9 y 6.10 para las preparaciones ácida y básica respectivamente. Para la preparación a pH3, se puede observar una contracción del mapa de densidad electrónica en ambas muestras, lo cual está en conformidad con los valores de dimensión fractal de 2.73 (473K) y 2.5 (873K) reportados en la Tabla 6.1. Por otro lado, para los óxidos mixtos preparados a pH9 se observa un alargamiento de los mapas de densidad electrónica en ambas muestras y una importante rugosidad de la superficie. Para esas muestras se obtuvieron los valores de dimensión fractal más altos 2.95 y 2.75 (Tabla 6.2). Estos resultados muestran la importancia de los mapas de densidad electrónica para apreciar las grandes diferencias en las distribuciones electrónicas en la superficie de la anatasa, la cual depende fuertemente de las condiciones de preparación.

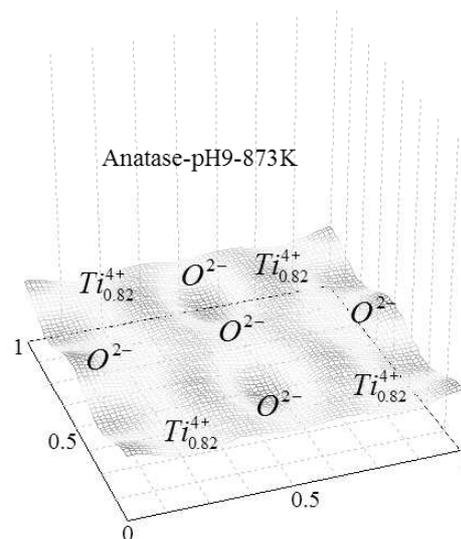
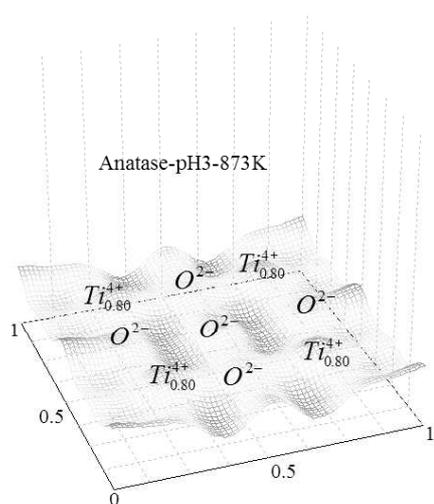
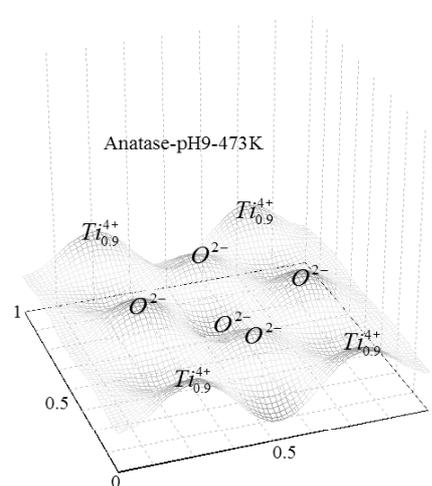
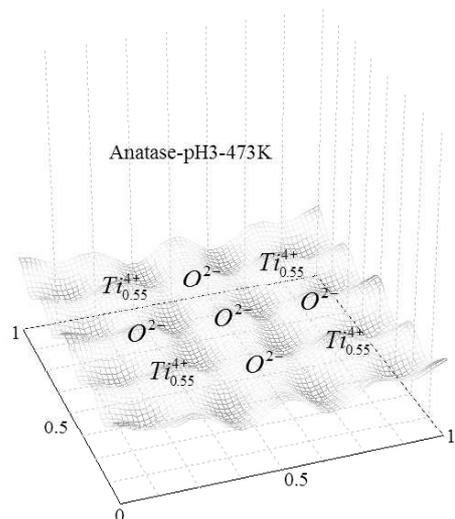


Figura 6.9. Mapas de densidad electrónica para las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3}$ a diferentes temperaturas de calcinación.

Figura 6.10. Mapas de densidad electrónica para las muestras $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9}$ a diferentes temperaturas de calcinación.

CONCLUSIONES

El presente estudio muestra las modificaciones en las propiedades texturales, fotofísicas y fotocatalíticas inducidas por la temperatura de calcinación en los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$: i) la modificación en la energía de banda prohibida E_g , ii) formación de deficiencias de titanio [$\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}$], iii) importantes modificaciones en el tamaño de cristal (8.9-43.6 nm) dependiendo de la temperatura de calcinación y iv) fuerte relación entre la fotoactividad y la recombinación par electrón-hueco. La energía de banda prohibida, las deficiencias de titanio y los efectos producidos por el tamaño de cristal debido a la temperatura de calcinación, son factores importantes que de gran manera modifican la actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ en la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Por otro lado, los sólidos titania y titania-ceria son nanoestructurados con tamaños de cristal en el rango de 25 a 24 nm para TiO_2 y en el rango de 8.9 a 43.6 nm para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$. En los óxidos mixtos titania-ceria se obtuvieron valores de áreas específicas tan altas como $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Para una determinada temperatura de calcinación los valores de dimensión fractal D_s mostraron superficies más ordenadas en los sólidos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ que en las muestras de TiO_2 . Se encontró que un gran número de defectos en la fase cristalina anatasa, se formaron en función de la temperatura de calcinación. La representación de los mapas de densidad electrónica de Fourier para los sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ muestran que la distribución electrónica entre ellos es muy diferente.

La presencia del óxido de cerio en el medio de gelación (ácido) de la titania incrementa el área específica. Por medio de las espectroscopias UV-Vis y DRX, se muestra que la energía de banda prohibida y las deficiencias de titanio [$\text{V}_{\text{Ti}}^{+4}$] disminuyen en los sólidos conforme el contenido del óxido de cerio se incrementa.

Por este método de preparación, se obtuvieron materiales nanoestructurados que muestran tamaños de cristal entre 23.4 y 8.4 nm. Los resultados de la actividad fotocatalítica en la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, mostraron que la fotoactividad más alta de los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂ se obtuvo en los sólidos que muestran la energía de banda prohibida y la deficiencia de titanio más bajas. Una fuerte dependencia entre la fotoactividad y el tamaño de cristal fue expuesta: a tamaños de cristal más pequeños la actividad fotocatalítica es más alta. También, la propiedad redox del par Ce⁴⁺ / Ce³⁺ se consideró como una contribución a la degradación del herbicida.

Finalmente, el pH de gelación en la preparación de los óxidos mixtos TiO₂-CeO₂ por sol-gel, determina significativamente las propiedades texturales y estructurales de los sólidos. Esto muestra que el tamaño promedio de poro para las muestras preparadas a pH3, son estrechos y más grandes que los obtenidos en las muestras preparadas a pH9. La anatasa fue la única fase cristalina observada por DRX en la preparación ácida, mientras que en una muestra básica, la anatasa y la cerianita coexisten. En ambas preparaciones se obtuvo anatasa nanocristalina. Las deficiencias de titanio por celda unitaria son modificadas fuertemente por las condiciones de síntesis. En una síntesis ácida, los mapas de densidad electrónica de Fourier muestran que la distribución electrónica se contrae. Mientras tanto, se observó que en condiciones básicas hay un alargamiento en la distribución electrónica y una mayor rugosidad de la superficie de estos óxidos mixtos.

Perspectivas

Actualmente, la mayoría de las aplicaciones de los procesos fotocatalíticos han sido investigados y desarrollados solamente a escala de laboratorio, con limitadas aplicaciones implementadas y evaluadas a escala de planta piloto. Para lograr la consecución de una eventual apertura de mercados a estas tecnologías fotocatalíticas con óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂, ha de realizarse un importante esfuerzo en cuanto al estudio de costos y demostrar la posible factibilidad técnica, económica y ambiental de estos procesos. Ello implica trabajar intensamente en la optimización de las tecnologías fotocatalíticas actuales, el desarrollo de procesos combinados con la participación de la diversificación de los procesos de descontaminación solar y la realización de ensayos de viabilidad económica a pequeña y mediana escala.

REFERENCIAS

- [1] M. Anpo, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1265.
- [2] J.E. Herrmann, Catal. Today 112 (2006) 73.
- [3] M.I. Litter, Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 89.
- [4] J.M. Herrmann, Topics Catal. 34 (2005) 49.
- [5] K. Rajeshwar, C.R. Chenthamaraskshan S. Goering, M. Djukic, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 1849.
- [6] Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li, J. Yao, Chem. Mater. 12 (2000) 3445.
- [7] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 841.
- [8] S.P. Fen G.W. Meng, L.D. Zhang, Chin. Sci. Bull. 43 (1998) 1613.
- [9] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 647.
- [10] J. Araña, O. Gonzalez, Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melian, J. Perez Peña, Appl. Catal. B: Environ. 36 (2002) 113.
- [11] J.A. Navío, G. Colon, M. Macias, C. Real, M.I. Litter, Appl. Catal. A: General 177 (1999) 11.
- [12] J.A. Navio, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padron, D. Rodriguez, M.I. Litter, Appl. Catal. A: General 178 (1999) 191.
- [13] C. Anderson, A.J. Bard, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2611.
- [14] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4616.
- [15] D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak, P. Pichat, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 162 (2004) 423.
- [16] J. Aguado, R. van Grieken, M.J. Lopez-Muñoz, J. Marugan, Appl. Catal. A: General 312 (2006) 202.
- [17] B. Malinowska, J. Walendziewski, D. Robert, J.W. Weber, M. stolarski, Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 441.
- [18] K. Jung, S.B. Park, Mater. Lett. 58 (2004) 2897.

- [19] Y. Xie, C. Yuan, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 251.
- [20] T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi, L. Vera, *J. Sol-Gel Sci.* 22 (2001) 99.
- [21] T. Lopez, J. Hernandez- Ventura, R. Gomez, E. Sanchez, X. Bokhimi, A. Garcia, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 167 (2001) 101.
- [22] J.A. Wang, R. Lima-Bellesteros, T. Lopez, A. Moreno, R. Gomez, O. Novaro X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9692.
- [23] R. Gomez, T. Lopez, E. Ortiz-Islas, J. Navrrete, E. Sanchez, F. Tzompantzi X. Bokhimi, *J. Mol. Catal A: Chemical* 193 (2003) 217.
- [24] V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, F. Tzompantzi, R. Gómez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 193 Issues 2-3 (2008) 266-270.
- [25] A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, vol. 2, Imperial College Press, London, 2005, Catalytic Science Series.
- [26] De Maio, A. Naglari, *Chem. Eng.* 29 (1968) 126.
- [27] M. Gopal, W.J.M. Chan, L.C. DeJonghe, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6001.
- [28] J.C. Yu, J.G. Yu, W. K. Ho, L.Z. Zhang, *Chem. Commun.* (2001) 1942.
- [29] J.C. Yu, J.G. Yu, W. K. Ho, J.C. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 263.
- [30] J.G. Yu, J.C. Yu, W. K. Ho, Z.T. Jiang, *New J. Chem.* 26 (2002) 607.
- [31] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [32] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000) 1.
- [33] A. Fujishima and K. Honda. *Nature.* 238 (1972) 37-38.
- [34] D. F. Ollis, Al-Ekabi H. (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*; Elsevier: Amsterdam (1993).
- [35] C. Li, K. Domen, K. Maruya, *J. Catal.*, 123 (1990) 436.
- [36] D.D. Beck, T.W. Capeheart and R.W. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* 159 (1989) 207.
- [37] M. Schiavello, Ed. *Photocatalysis and Environment*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht (1988).
- [38] M. Haneda, T. Mizushima, B. Kakuta, A. Ueno, Y. Sato, S. Matsuura, K. Kasahara and M. Sato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 1279.

- [39] A. Dauscher, L. Hilaire, F. Le Normand, W. Müller, G. Maire and A. Vasquez, *Surf. Interface Anal.* 16 (1990) 341.
- [40] A. Dauscher, P. Wehrer and L. Hilaire, *Catal. Lett.* 14 (1992) 171.
- [41] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ganga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli and M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168.
- [42] L. Hodes and M. Gratzel, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 509.
- [43] C. Turchi and D. F. Ollis, *J. Catal.* 122 (1990) 178.
- [44] Y. Nosaka, M. A. Fox *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1893.
- [45] R. W. Matthews, *J. Catal.* 113 (1988) 549-595.
- [46] Y. Resenwaks, B. R. Thacker, A. J. Nozik, R. J. Ellingson, K. C. Burr and C. L. Tang, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2739.
- [47] W. E. Ford and A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3822.
- [48] J. Z. Zhang, R. H. Óneil and T. W. Roberti, *Phys. Chem.* 98 (1994) 3859.
- [49] I. Bedja, S. Hotchandani and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4133.
- [50] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, N.Y. (1982) p. 23.
- [51] G. D. Parfitt, *Progr. In Surf. Membrane Sci.* 11 (1976) 181.
- [52] K. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* 31 (1959) 646-674.
- [53] D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* 87 (1952) 876-886.
- [54] K. Vos, *J. Phys. C.* 10 (1977) 3917.
- [55] K. Vos and H. J. Krusemeyer, *J. Phys. C.* 10 (1977) 3893 and 3917.
- [56] F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. Ed. Limusa, México, (1981) Cap. 31
- [57] T. Kreuzer, *J. Catal Today.* 29 (1996) 17.
- [58] H. Yao, *J. Catal.* 86 (1996) 254.
- [59] K. R. Krause, *J. Catal.* 13 (1992) 204.
- [60] L. C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 227.
- [61] J. Wenzel, *J. Non-Cryst. Solids.* 73 (1985) 693.
- [62] S. Sakka, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 63 (1984) 1136.
- [63] H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, (6) 363 (1971).
- [64] A. J. Bosman and H. J. Van Daal, *Advances in Physics.* 19 (1970) 1.
- [65] B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.* 12 (1977) 1203.

- [66] D. P. Partow and B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*. 46 (1984) 153.
- [67] G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, *J. Non-Cryst. Solids*. 29 (1978) 41.
- [68] S. P. Mukeherjee, *J. Non-Cryst. Solids*. 63 (1984) 35.
- [69] J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*. Ed. C.E.C.S.A. (1995) Cap. 8.
- [70] ^(a) B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco (1982). ^(b) A.-L. Barabási and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface*, Cambridge University Press (1995).
- [71] A. E. Cordero, R. A. Toscano, *Difractometría*. S. M. C. (1998) pp. 42-77.
- [72] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, Massachusetts (1978).
- [73] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. J. Wiley, N. York (1974).
- [74] L. Fuentes, M. Reyes, *Análisis de Minerales y el Método de Rietveld.*, S. M. C., (1998) Pág. 82-89.
- [75] R. A. Young, *IUCr Monographs on crystallography*, No.5. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications (1993).
- [76] N.H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*. Academic Press, New York (1992).
- [77] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang and Y. Tal *Rep. Prog. Chem.* 44 (1981) 893.
- [78] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang. *Ad. Quantum Chem.* 14 (1981) 63
- [79] R.F.W. Bader, *Accts. Chem. Res.* 9 (1985) 18.
- [80] R.F.W. Bader, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 3133.
- [81] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler and S.R. Crouch, *Principles of instrumental Analysis*. Cengage Learning Editors (2008).
- [82] B.E. Yoldas, *J. Sol-Gel Science and Technology*, 1 (1993) 65-75.
- [83] B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1087-1097.
- [84] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [85] ^(a) S. Lowell, J.E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, pore Size and Density*, 1st edn, Kluwer

-
- Academic Publishers, Netherlands (2004) p. 43. ^(b) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-383.
- [86] F. Wang and S. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1598-1608.
- [87] A. Neimark, *Physica A.* 191 (1992) 258-262.
- [88] C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 615-620.
- [89] A. L. Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447-457.
- [90] <http://www.ccp14.ac.uk>.
- [91] ^(a) R.W. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol.1, 2nd edn, Robert E. Krieger Publishing Company Malabar, Florida (1981) Chap. IV. ^(b) T. Hann, *International Tables for Crystallography*, Vol. A, 2nd edn, Kluwer Academic Publishers (1989).
- [92] M. Magini and A. Cabrini, *J. Appl. Cryst.* 5 (1972) 14.
- [93] G.K. Williamson., W.H. Hall, *X-ray Line Broadening from Jilted Aluminium and Wolfram*, *Acta Metall*, Vol. 1, (1953) 22-31.
- [94] *IUCR Powder Diffraction* 22 (1997) 21-25.
- [95] C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 615-620.
- [96] A. L. Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447-457.
- [97] ^(a) N.H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*. Academic Press, New York, (1992) Chap.1. ^(b) <http://www.ccp14.ac.uk>
- [98] P. Coppens, *Electron density from X-ray diffraction*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992) 663-692.
- [99] W. R. Rothschild, *Fractals in Chemistry*, John Wiley & Sons. Inc. (1998) p. 13.
- [100] D. Avir, D. Farin and P. Pfeiter, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3566.
- [101] C.O. Bennet and W. Curtis Conner, *Journal of Porous Materials* 2 (1995) 167-170.
- [102] W. Curtis Conner and C.O. Bennett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 4109-4112.
- [103] D. H. Everett, in: E. A. Flood (Ed.), *The Solid-Gas Interface*, Vol. 2, Dekker, New York (1967) p.1055.
- [104] T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin and A. Buljan, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1873.
-

- [105] N. Serpone and E. Pelizzetti, *Photocatalyst: Fundamentals and Applications*. John Wiley, New York (1989) pp. 60-61.
- [106] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1990) p. 50.
- [107] J. M. Smith, *Chemical engineering kinetics*, 2nd edn, McGraw-Hill, book Co., New York, (1970) Chap. 5.
- [108] F. Agullo-López, C.R.A. Catlow and P.D. Townsend, *Point Defects in Materials*, Academic Press, U.S.E., (1988) Chap. 1.
- [109] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edn, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1996) Chap. 18.
- [110] X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sanchez and R. Gomez, *J. Mater. Sci. Res.* 10 (1995) 2788.
- [111] E. Sanchez, T. Lopez, R. Gomez, X. Bokhimi, A. Morales and O. Novaro, *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 309.
- [112] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd end, Academic Press, London, (1982) Appendix.
- [113] X. Bokhimi and R. Zanella, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 2525.
- [114] R.A. Young, *The Rietveld Method*; Oxford University Press: New York, 1993.
- [115] R.F.W. Bader and H. Essen *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943.
- [116] G.R. Runtz, R.F.W. Bader and R.R. Messer *Can. J. Chem.* 55 (1977) 3040.
- [117] T. Lopez, J-Hernandez- Ventura, R. Gomez, E. Sanchez, X. Bokhimi, A. Garcia, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 167 (2001) 101.
- [118] J.A. Wang, R. Lima-Bellesteros, T. Lopez, A. Moreno, R. Gomez, O. Novaro X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9692.
- [119] R. Gomez, T. Lopez, E. Ortiz-Islas, J. Navrrete, E. Sanchez, F. Tzompantzi X. Bokhimi, *J. Mol. Catal A: Chemical* 193 (2003) 217.
- [120] V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, F. Tzompantzi, R. Gómez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 193 Issues 2-3 (2008) 266-270.
- [121] Mineral Raman DataBase, Laboratory of Photoinduced Effects, Vibrational and X Spectroscopies-PHEVIX, Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Parma, Italy, <http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.html>.

- [122] J.E. Huheey, Inorganic Chemistry, Harper & Row Pub. Inc., New York, (1978) pp. 74, 115-117.
- [123] Y. Xie, C. Yuan, Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 251.
- [124] M. Saleem, R. Qadeer, J. Hanif and M. Afzal, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 182 2 (1994) 415-419.
- [125] F.H. Scholes, C. Soste, A.E. Hughes, S.G. Hardin, P.R. Curtis, Applied Surface Science 253 (2006) 1770–1780.
- [126] K. Zhou, Z. Yang, and S. Yang, Chem. Mater. 19 (2007) 1215-1217.
- [127] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- [128] C. J. Brinker and G.W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, California, USA (1990) 47-52.

APÉNDICE A

Método BET¹

El método clásico para determinar áreas específicas se hace en un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen de gas adsorbido en una muestra de material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde 0.1 mm de Hg hasta 1 atm. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros de mercurio, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación. En la Figura 1. se muestran los resultados típicos del trabajo de Brunauer, Emmett y Teller para la adsorción de diversos gases en una muestra de 0.606 g de gel de sílice. Para simplificar el procedimiento experimental clásico, se ha desarrollado un método de flujo en el cual se hace pasar continuamente sobre la muestra del sólido, una mezcla de helio (u otro gas no adsorbido) y del gas adsorbible. La presión total de operación es constante y la presión parcial del gas se hace variar cambiando la composición de la mezcla. El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida sobre la muestra sólida hasta lograr el equilibrio, esto es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del componente adsorbible, correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se desorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro. La cantidad desorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector. Esto proporciona un punto en la isoterma (Figura 1). Se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma (ver Figuras 2 y 3).

¹ J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*. Ed. C.E.C.S.A. (1995) Cap. 8.

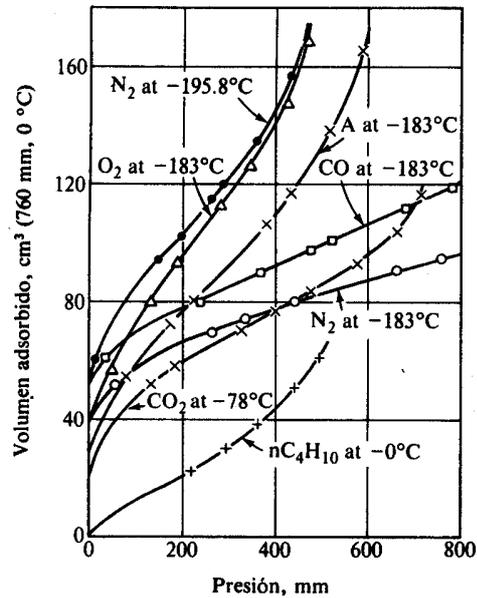


Figura 1. Isothermas de adsorción para varios gases en una muestra de 0.606g de gel de sílice [69].

Las curvas en la Figura 1 son similares en cuanto a que a bajas presiones aumenta el volumen adsorbido en forma rápida, aplanándose en una sección lineal a presiones intermedias y, por último, aumentan su pendiente a mayores niveles de presión. La parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa (ver Figura 3). Si este punto pudiera localizarse con precisión, el volumen de una capa de gas, v_m , podría leerse de la curva y evaluarse la superficie. El método de Brunauer-Emmet-Teller localiza este punto a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples.

De la ecuación para la isoterma de Langmuir

$$\frac{v}{v_m} = \frac{KP}{1 + KP} = \theta \quad (\text{A.1})$$

se transforma a

$$\frac{P}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{P}{v_m} \quad (\text{A.2})$$

Brunauer, Emmet y Teller adaptaron esta ecuación para la adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado

$$\frac{P}{v(P - P_o)} = \frac{1}{v_m} + \frac{(c - 1)P}{c v_m P_o} \quad (\text{A.3})$$

donde:

P_o = la presión de vapor o de saturación.

P = presión del gas

c = constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

v_m = volumen de una capa de gas.

v = volumen adsorbido.

De acuerdo con la ecuación (A.3), una gráfica de $P / v(P_o - P)$ en función de P/P_o debe dar una línea recta.

Resulta también muy significativo que dichas líneas rectas puedan extrapolarse con seguridad hasta $P/P_o = 0$. La intersección **I** obtenida con esta extrapolación, junto con la pendiente de la línea recta, **S**, proporciona dos ecuaciones de las cuales puede obtenerse v_m ,

$$I = \frac{1}{v_m c} \text{ a } P/P_o = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$S = \frac{c - 1}{v_m c} \quad (\text{A.5})$$

Resolviéndolas para el volumen del gas correspondiente a la capa monomolecular se obtiene:

$$v_m = \frac{1}{1 + S} \quad (\text{A.6})$$

El volumen v_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Si esta área por molécula es α , el área de superficie total está dada por la ecuación:

$$S_g = \left[\frac{vmNo}{V} \right] \alpha \quad (A.7)$$

donde:

$No = 6.02E23$ moléculas /mol

$V =$ volumen por mol de gas (22400 cc/mol g)

Brunauer-Emmett y Teller propusieron que α fuera el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales. El resultado obtenido por ellos es un poco mayor que el que se obtiene, suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta es:

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{No\rho} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (A.8)$$

$M =$ peso molecular del N_2

$\rho = 0.808$ g/cc, para el N_2 a -195.8 °C

Tipos de isothermas de adsorción física^{2,3}.

Cuando se tiene un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas y se puede observar diferentes isothermas. Los sólidos se pueden clasificar en:

- a) microporosos si el radio promedio de poro es $< 20 \text{ \AA}$
- b) mesoporosos si el radio de poro se encuentra entre $20 \text{ \AA} \leq r < 500 \text{ \AA}$ y
- c) macroporosos si el radio de poro se encuentra entre $500 \text{ \AA} \leq r < 1000 \text{ \AA}$

La forma de la isoterma de adsorción obtenida en V_{ad} contra P/P_0 nos da información de la forma y tamaño de poro en el sólido, y puede llegar a ajustarse a una de los siguientes cinco tipos:

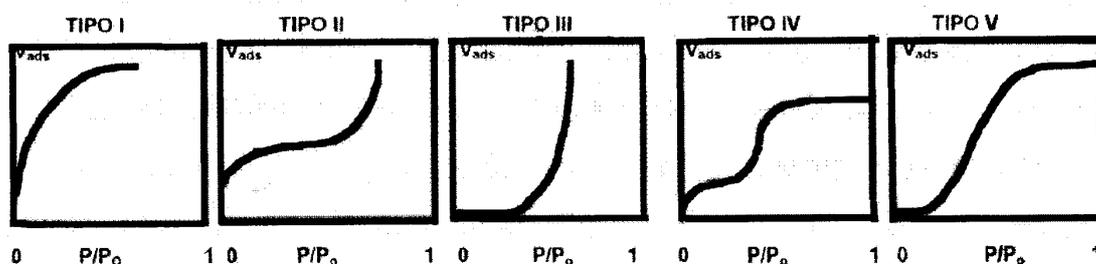


Figura 2. Tipos de isothermas de adsorción física.

- I. Isotherma de Langmuir y la presentan sólidos microporosos. La parte plana representa el llenado completo de estos poros por el gas condensado.
- II. Es la más frecuente e indica que la adsorción no alcanza el límite correspondiente a la formación de la monocapa. Es del tipo BET.
- III. Implica que los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del adsorbato.
- IV. Se presenta en adsorbentes con diámetro de poro aproximado de 30 \AA . 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 adsorbato forman una monocapa sobre la superficie del sólido. Esta parte de la curva de la isoterma se le denomina la

² S. Lowell, J.E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, pore Size and Density*, 1st edn, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (2004).

³ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).

región de BET. La formación de multicapas del adsorbato sobre el sólido da lugar a la porción final de la región del BET. Al aumentar la presión, el adsorbato se condensa en los mesoporos y es ahí donde se realiza el cálculo de BJH para determinar la distribución y volumen de los mesoporos (Figura 3).

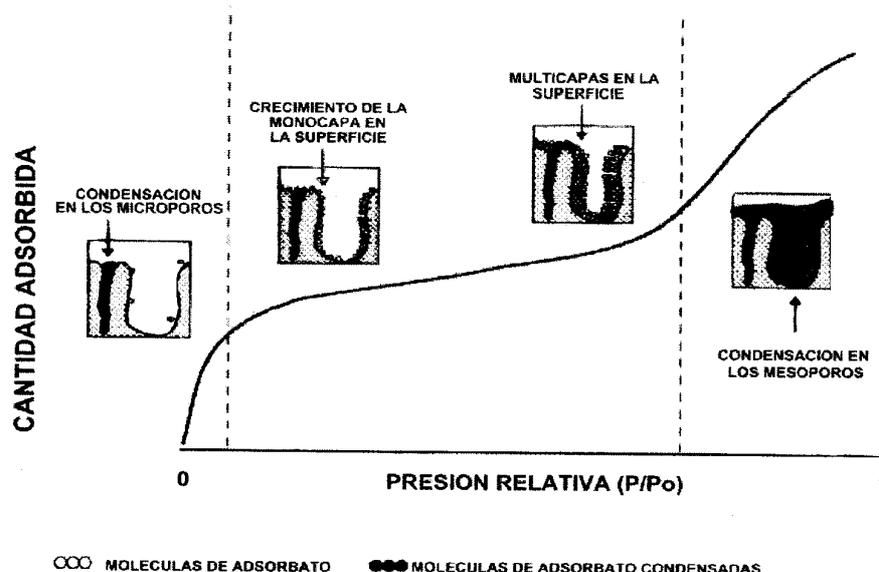


Figura 3. Proceso de adsorción física en un material con una isoterma de tipo IV.

V. Resulta de una interpretación potencial adsorbato-adsorbente y se presenta en poros mayores que los microporos.

Si graficamos el volumen adsorbido (V_{ads}) y el volumen de desorción (V_{des}) contra P/P_0 (Figura 4) se pueden observar rizos de histéresis característicos que proporcionan información adicional de la forma de los poros.

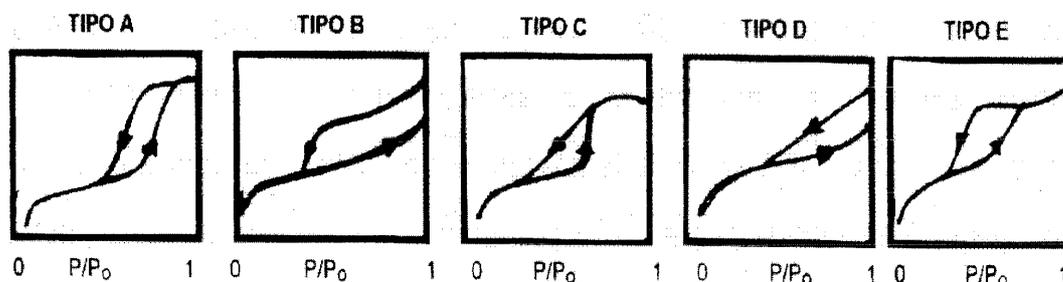


Figura 4. Lazos de histéresis de diferentes sistemas.

- El tipo A se presenta en poros cilíndricos abiertos 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.

La Figura 4 muestra isothermas con dos lazos de histéresis (tipo B y tipo E) que indican dos tipos de poros, uno corresponde a catalizadores con forma de rejilla o poros interplanares y el otro a poros tipo cuello de botella. Estos lazos se van ampliando conforme se aumenta la temperatura de calcinación.

Ambas isothermas presentan puntos de inflexión por lo que se puede observar la formación de la monocapa de adsorbato sobre el adsorbente.

Se observa que a valores $P/P_0 > 0.8$ inicia una rápida condensación del adsorbato debido a las interacciones adsorbato-adsorbato.

APÉNDICE B

Datos cristalográficos¹ para: TiO_2 y CeO_2

Titania Tetragonal							
Fase	Grupo Espacial	Parámetros de celda			Ángulos de Enlace		
Cristalina		a	b	c	α	β	γ
Rutilo	P42/MNM	4.5933	4.5933	2.9592	90	90	90
Anatasa	I41/AMD	3.7852	3.7852	9.5139	90	90	90

Tabla 1. Parámetros cristalográficos para las fases Rutilo y Anatasa

Titania Tetragonal (Rutilo)					
Tipo de átomo	Sitio	Coordenadas atómicas			Ocupación
		x	y	z	
Ti	2a	0.000	0.000	0.000	0.125
O	4f	0.304	0.304	0.000	0.250
Titania Tetragonal (Anatasa)					
Tipo de átomo	Sitio	Coordenadas atómicas			Ocupación
		x	y	z	
Ti	4a	0.000	0.750	0.125	0.125
O	8e	0.000	0.250	0.078	0.250

Tabla 2. Parámetros cristalográficos para las fases Rutilo y Anatasa

¹ <http://www.ccp14.ac.uk>

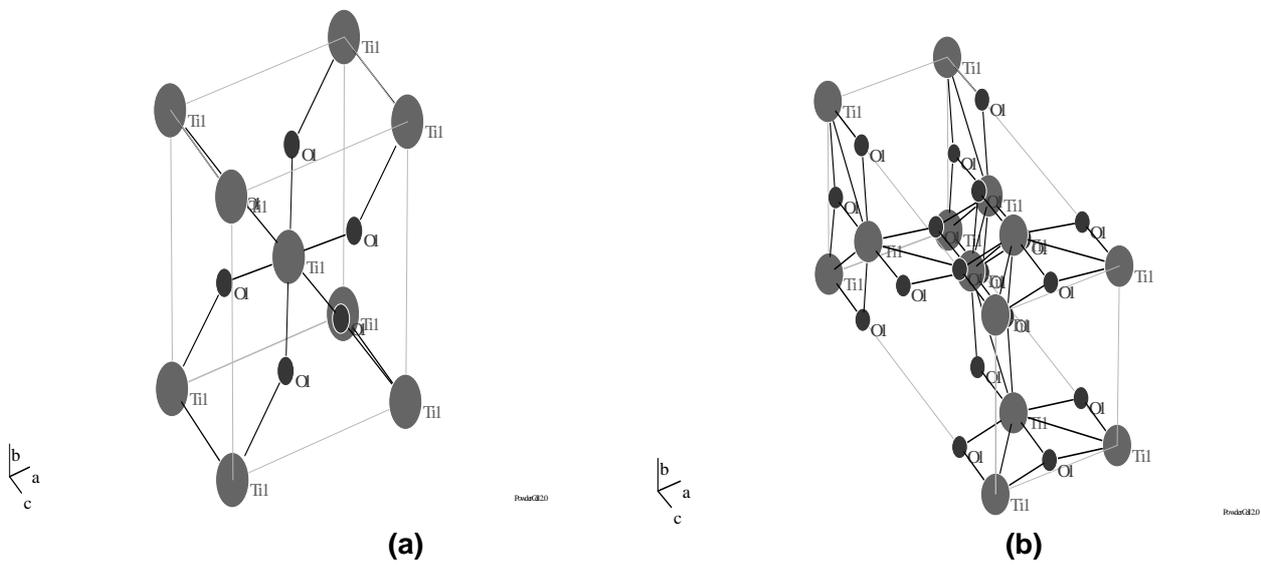


Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO_2 (a) Rutilo y (b) Anatasa.

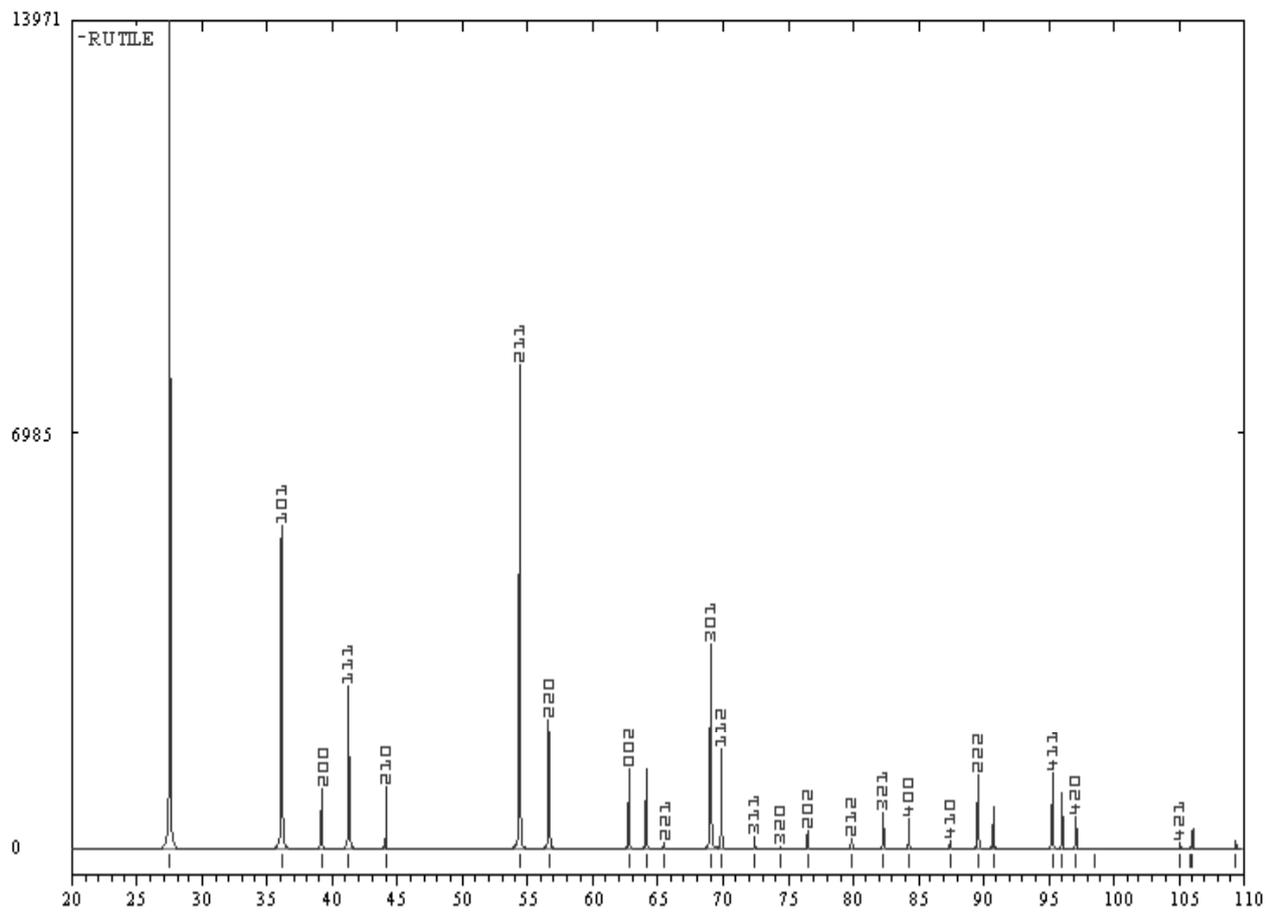


Figura 2. Patrón de difracción teórico del rutilo puro.

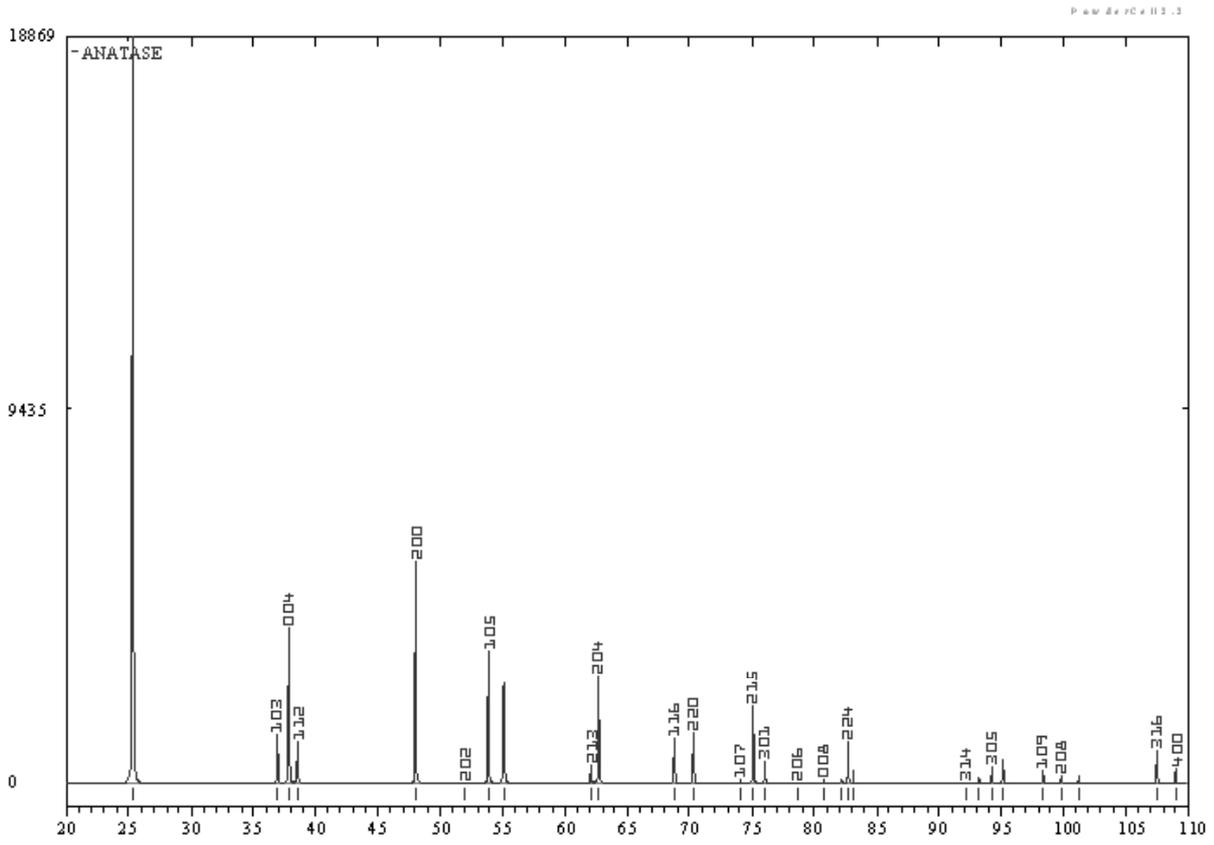


Figura 3. Patrón de difracción teórico de la anatasa pura.

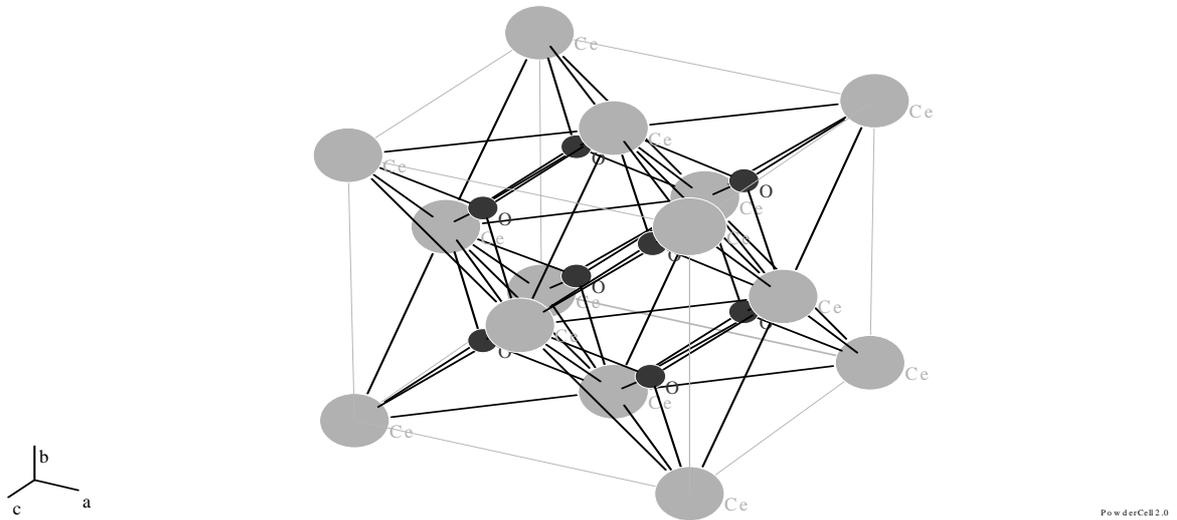


Figura 4. Estructura cristalina del CeO_2

Cerianita Cúbica							
Fase Cristalina	Grupo Espacial	Parámetros de celda			Ángulos de Enlace		
		a	b	c	α	β	γ
Cerianita	FM3M	5.4113	5.4113	5.4113	90	90	90

Tabla 3. Parámetros cristalográficos de la cerianita

Cerianita Cúbica					
Tipo de átomo	Sitio	Coordenadas atómicas			Ocupación
		x	y	z	
Ce	4a	0.000	0.000	0.000	0.02083
O	8c	0.250	0.250	0.250	0.04166

Tabla 4. Parámetros cristalográficos de la cerianita

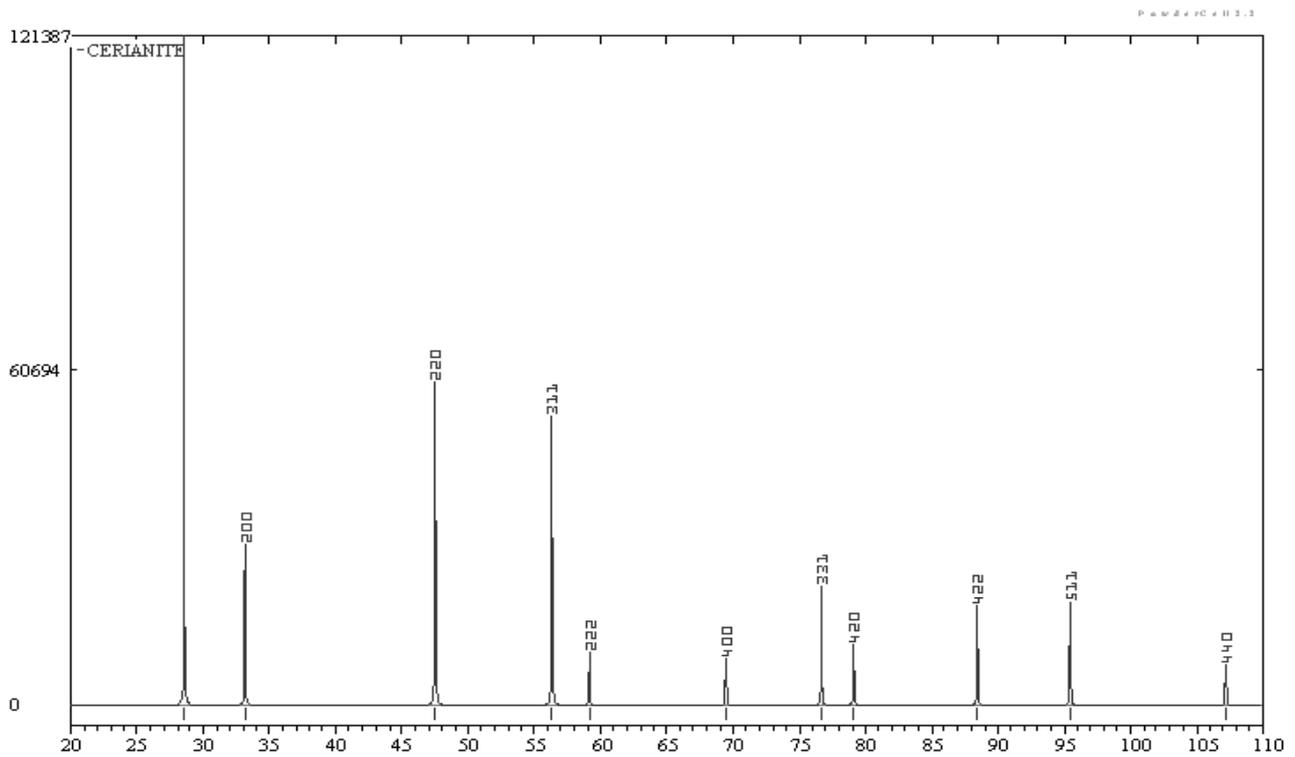


Figura 5. Patrón de difracción teórico de la cerianita pura.

APÉNDICE C

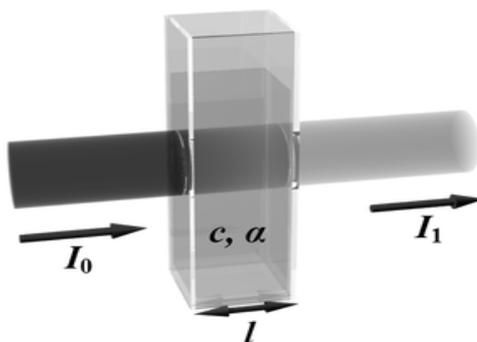
Espectrofotometría UV-Vis¹

Se utilizan instrumentos llamados espectrómetros visible-UV para medir la cantidad de luz que se absorbe en cada longitud de onda de las regiones visible y UV. En estos instrumentos, se divide un rayo de luz en dos partes, una parte (el de la muestra) se hace pasar a través del compuesto que se analiza, y la otra por la referencia. El instrumento está diseñado de manera que pueda llevar a cabo una comparación de las intensidades de ambos rayos en cada longitud de onda de la región. Si el instrumento absorbe luz a una longitud de onda determinada (como se ilustra abajo), la intensidad del rayo de la muestra (I_1) será menor que la del rayo de referencia (I_0). El espectro obtenido relaciona la longitud de onda de toda la región 8200-800 nm contra la absorbancia (A) {La absorbancia a una longitud de onda particular se define con la ecuación: $A = \log (I_1 / I_0)$ }. Este tipo de gráfica se denomina espectro de absorción.

$$A = \alpha lc$$

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$



A es la absorbancia.

I_0 es la intensidad de la luz incidente.

I_1 es la intensidad de la luz una vez que ha atravesado el medio.

l es la distancia que la luz atraviesa por el cuerpo.

C es la concentración de la sustancia absorbente en el medio.

α es el coeficiente de absorción.

λ es la longitud de onda del haz de luz.

K es el coeficiente de extinción.

¹ D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler and S.R. Crouch, *Principles of instrumental Analysis*. Cengage Learning (2008).

APÉNDICE D¹

Defecto Schottky

Es un par de vacancias en un material con enlaces iónicos. Para mantener la neutralidad, deben perderse de la red tanto un catión como un anión. (Figura 1)

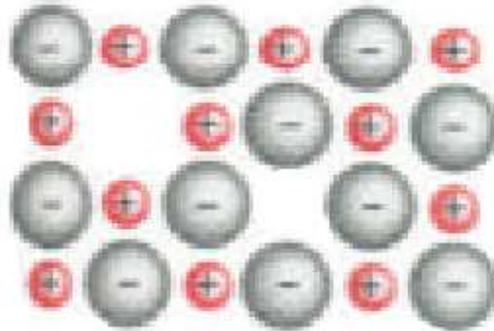


Figura 1. Defecto Schottky

Defecto Frenkel

Es una imperfección combinada Vacancia – Defecto intersticial. Ocurre cuando un ion salta de un punto normal dentro de la red a un sitio intersticial dejando entonces una vacancia. (Figura 2)

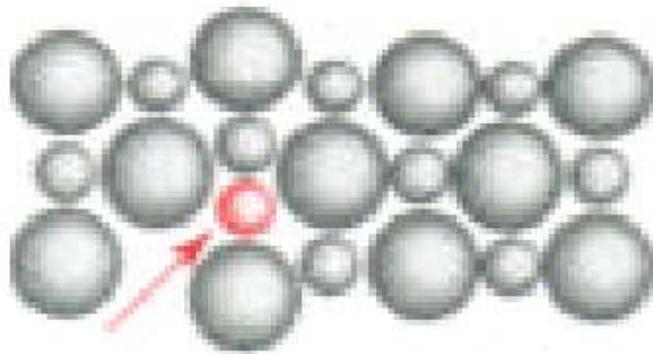


Figura 2. Defecto Frenkel

¹ D. Willian, Jr. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, vol. 1, Editorial Reverte, Barcelona España (2007) Cap. 4

VACANTE

Constituye el defecto puntual más simple. Es un hueco creado por la pérdida de un átomo que se encontraba en esa posición. Puede producirse durante la solidificación por perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales. También puede producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado como consecuencia de la movilidad de los átomos. (Figura 3)

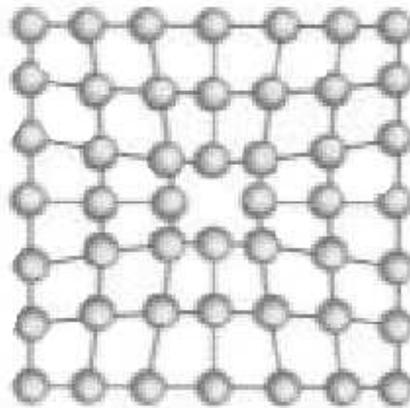


Figura 3. Vacante

DEFECTOS INTERSTICIALES

Algunas veces, un átomo extra se inserta dentro de la estructura de la red en una posición que normalmente no está ocupada formando un defecto llamado “Defecto intersticial”. Generalmente este tipo de defecto introduce relativamente grandes distorsiones en los alrededores puesto que normalmente el átomo es sustancialmente más grande que la posición intersticial en la que se sitúa. Consecuentemente la formación de este defecto no es muy probable. Se pueden introducir en una estructura por radiación. (Figura 4)

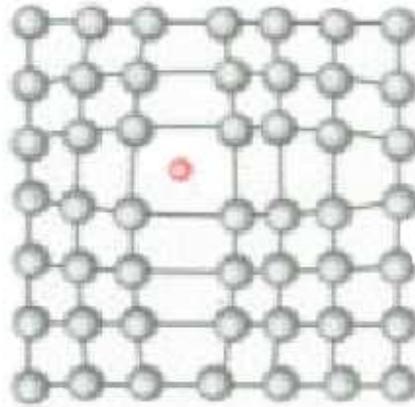


Figura 4. Defecto intersticial

IMPUREZAS EN SÓLIDOS

Este defecto se introduce cuando un átomo es reemplazado por un átomo diferente. El átomo sustituyente puede ser más grande que el átomo original y en ese caso los átomos alrededor están a compresión ó puede ser más pequeño que el átomo original y en este caso los átomos circundantes estarán a tensión. Este defecto puede presentarse como una impureza o como una adición deliberada en una aleación. (Figura 5)

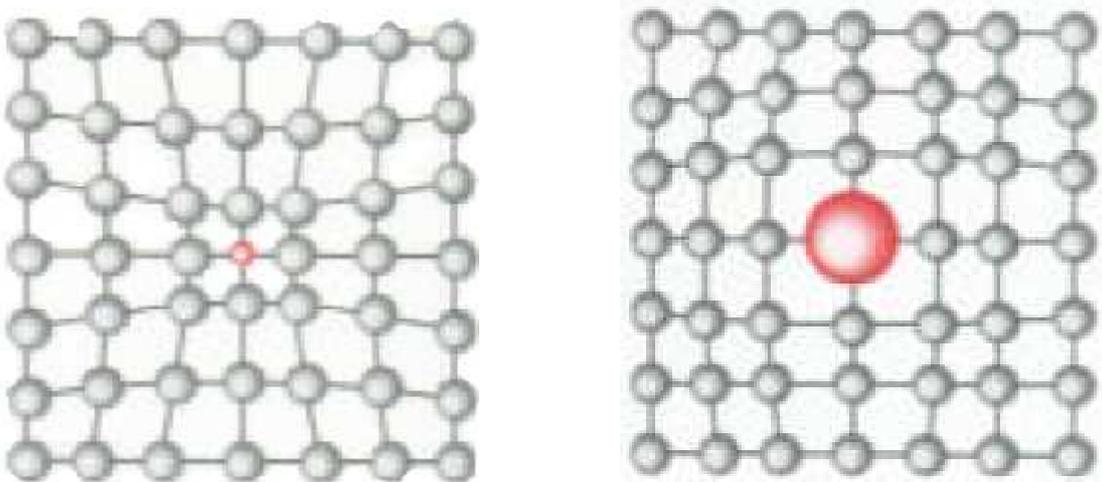
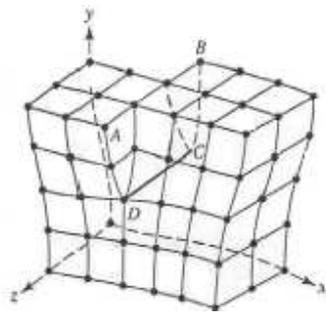


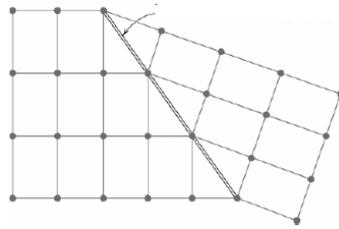
Figura 5. Impurezas o reemplazamientos

Imperfecciones por defecto de línea

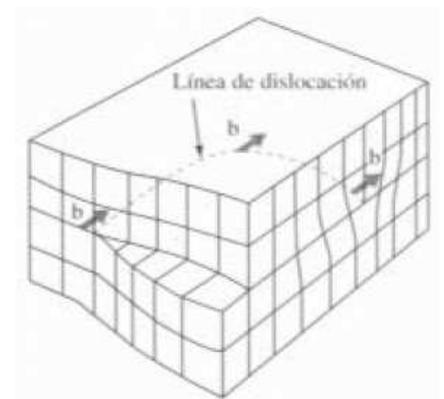
Los defectos lineales en cristales se presentan durante la solidificación o durante el crecimiento cristalino y son defectos que dan lugar a una distorsión de la red en torno a una línea. Los defectos pueden ser: a) de tornillo, b) de macla, c) mixto, d) de cuña y e) helicoidal. Estos defectos contribuyen al aumento de su área de contacto.



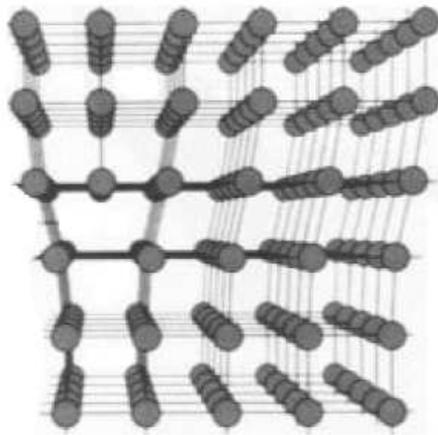
(a)



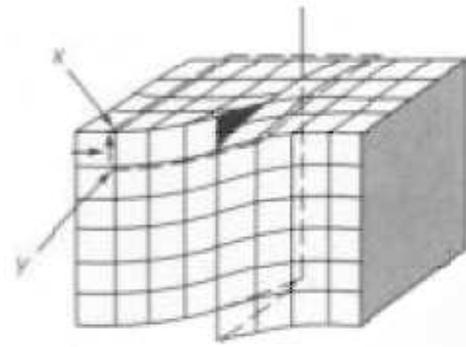
(b)



(c)



(d)



(e)

LISTA DE ARTICULOS PUBLICADOS CON REFEREO INTERNACIONAL

1. Artículo publicado en: *JOURNAL OF NANO RESEARCH* con el título: **Fourier Electron Density Maps for Nanostructured TiO₂ and TiO₂-CeO₂ Sol-gel Solids**, Vol. 5 (2009) pp 87-94.
2. Artículo publicado en: *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS CHEMICAL* con el título: **Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO₂-CeO₂ Sol-gel catalysts**, Vol. 281 (2008) pp 119-125.
3. Artículo publicado en: *JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH* con el título: **Hydrolysis catalyst effect on the textural and structural properties of sol-gel mixed oxides TiO₂-CeO₂**, Vol. 9 No. 5 (2008) pp 616-623.
4. Artículo publicado en: *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* con el título: **Porosity, structural and fractal study of sol-gel TiO₂-CeO₂ mixed oxides**, Vol. 177 (2004) pp 1873-1885.

ARTICULOS QUE SE ENCUENTRAN ACTUALMENTE EN REFEREO

5. Artículo en revisión en: *THE JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY* con el título: **Degradation of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂-CeO₂-pH3 sol-gel photocatalysts: effect of the annealing temperature on the photoactivity.**
6. Artículo en revisión en: *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL* con el título: **Temperature of annealed effect on the photocatalytic properties of sol-gel mixed oxides TiO₂-CeO₂-pH9 on the photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.**