

Breve revisión sobre la síntesis de los nanomateriales más usados como soportes y catalizadores en diversas aplicaciones

Brief review on the synthesis of the most used nanomaterials as supports and catalysts in various applications

C. E. Soto-Arteaga,^{*} ^{**} E. D. Gutiérrez-López,^{*} ^{**} Y. Esqueda-Barrón,^{**}
J. N. Díaz de León^{**},[†]

ABSTRACT: The development of high-performance nanocatalysts depends on generating stable and active surface sites at the atomic scale by systematically controlling the size, shape, and chemical composition of metals and metal oxides at the nanoscale. In this work, the synthesis and application of nanomaterials based mainly on alumina (Al_2O_3), Titania (TiO_2), and some others of minor use, such as cerium oxide (CeO_2), are mentioned. Furthermore, their morphological and textural characteristics and crystallographic phases obtained are briefly described. The importance of the synthesis methods in the morphology and structure of the nanoparticles and how this affects the catalytic activity of the supports and catalysts prepared with them is highlighted.

KEYWORDS: nanocatalysts, supports, alumina, Titania, cerium oxide, synthesis.

RESUMEN: El desarrollo de nanocatalizadores de alto rendimiento depende de la generación de sitios superficiales estables y activos a escala atómica mediante el control sistemático del tamaño, la forma y la composición química de metales y óxidos metálicos a nanoescala. En este trabajo se mencionan la síntesis y aplicación de nanomateriales basados principalmente en alúmina (Al_2O_3), Titania (TiO_2) y algunos otros de menor uso como el óxido de cerio (CeO_2). Asimismo, se describen brevemente sus características morfológicas, texturales y fases cristalográficas obtenidas. Se destaca la importancia de los métodos de síntesis en la morfología y estructura de las nanopartículas y cómo esto afecta a la actividad catalítica de los soportes y catalizadores preparados con ellas.

PALABRAS CLAVE: nanocatalizadores, soportes, alúmina, Titania, óxido de cerio, síntesis.

Introducción

La humanidad enfrenta, actualmente, grandes retos, desde la creciente aparición de casos de cáncer (Anjali Das *et al.* 2022), la progresiva demanda y contaminación del agua (Valadez-Renteria *et al.* 2023) hasta el calentamiento

Recibido: 6 de noviembre, 2022. Aceptado: 27 de abril, 2023. Publicado: 23 de mayo, 2023.

^{*} Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Programa de Posgrado en Nanociencias.

^{**} Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

[†] Autor de correspondencia: noejd@ens.cnyn.unam.mx

global de la tierra debido al incremento de los gases de efecto invernadero (Celaya *et al.* 2022) entre muchos otros. La síntesis de nanomateriales se observa como un campo que puede ayudar a mitigar los problemas antes mencionados. Sin embargo, en términos generales, la formación de estructuras nanométricas representa un reto y el poder controlar su morfología se ha vuelto tendencia. Si se busca el término “nanopartículas” en inglés, en alguna base de datos de artículos científicos como Scopus (www.scopus.com), se obtendrán más de 700,000 documentos, lo que dará idea al lector del gran interés de la comunidad científica en este tema. De estos, más de la mitad han sido publicados en los últimos 5 años; aunado a lo anterior, los documentos están centrados en 10 categorías, entre las que destacan ciencia de materiales, química, física y astronomía, ingeniería, ingeniería química, bioquímica, genética, farmacéutica, ciencias ambientales y medicina, entre otros. Sin embargo, no todos son de relevancia en nuestro caso, ya que este trabajo se enfoca en los materiales usados como soportes y catalizadores. Estos están principalmente centrados en los temas, ciencia de materiales, química, física, ingeniería, ingeniería química y ciencias ambientales. En su conjunto, estos representan el 82%, aproximadamente.

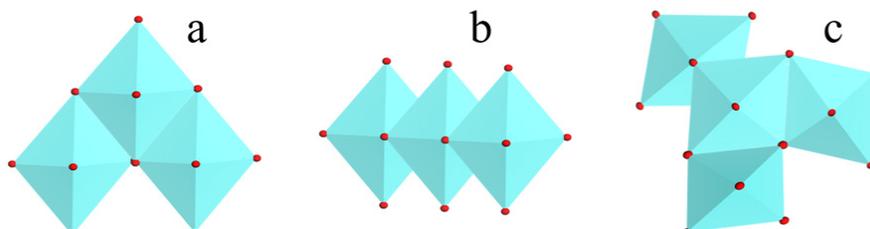
Típicamente, un soporte de catalizadores debe ser un sólido poroso inerte con propiedades como alta área superficial, para tener capacidad de carga de las fases activas. Una porosidad controlada, ya que es importante que éste facilite la difusión de los reactivos. Estabilidad térmica y química, para garantizar la estabilidad del catalizador, así como la actividad de las fases activas por el mayor tiempo posible. Baja toxicidad, disponibilidad y bajo costo (Satterfield 1991). De tal manera, la selección adecuada del soporte es de vital importancia en el desempeño y eficiencia del catalizador al ser aplicado en una reacción específica.

Entonces, la preparación de nanopartículas que sirvan como soportes es un campo que ha despertado un gran interés debido a las múltiples propiedades presentadas por las nanopartículas y la amplia variedad de aplicaciones en que se pueden usar. No obstante, por muchos años no se le dio gran importancia a la parte morfológica, puesto que las fases activas solo necesitaban soportes optimizados en sus propiedades de bulto. Esto ha cambiado con las propiedades encontradas en los nanomateriales. Y ahora, la parte morfológica y la estructura de un soporte se consideran parámetros importantes durante la preparación de un catalizador, al determinar, en cierto grado, la naturaleza del proceso catalítico al que será aplicado el material en cuestión. Esto se relaciona con la preferencia de los sitios catalíticos a ocupar ciertas posiciones específicas en un material, por ejemplo, en las esquinas, aristas, o sobre determinada familia de planos cristalográficos (Topsøe, Clausen, y Massoth 1996). De este modo, se han estudiado continuamente materiales que permitan modular estas características, y así tener control sobre la relación entre la estructura y la morfología, con la actividad catalítica.

La síntesis y preparación de nanomateriales presentados en la mayoría de los documentos se centra en nanopartículas de composiciones muy variadas. No obstante, de entre ellos destacan los trabajos relacionados con óxidos metálicos, pues estos se han usado históricamente como soportes y catalizadores para diversas aplicaciones (Martín *et al.* 2021). Destaca el óxido de aluminio mejor conocido como alúmina (Al_2O_3), uno de los más empleados industrialmente, al fungir como soporte de catalizadores para petroquímica (Trueba y Trasatti 2005). Este óxido tiene varias fases cristalográficas, la más utilizada es la fase gamma que se alcanza entre los 400 °C y los 600 °C, mientras que la más estable es la fase alfa, que se obtiene por arriba de los 1000 °C. La fase gama tiene muy buenas propiedades mecánicas y alta área superficial, misma que puede ir hasta los 600 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ dependiendo del método de síntesis (Satterfield, 1991). Normalmente, no presenta una forma específica, pues se considera amorfa, aunque para su uso industrial se fabrica en *pellets* de muy diversas formas. Otro de los materiales típicos es el óxido de titanio, mejor conocido como Titania (TiO_2). Este óxido normalmente tiene una estructura cristalina tetragonal para los dos polimorfos más conocidos: la anatasa y el rutilo. Sin embargo, este óxido tampoco tiene una morfología definida que lo identifique. Más bien, es característico de la anatasa, su alineación en cadenas en zigzag a partir de los octaedros formados por un átomo de titanio y seis de oxígeno (Bagheri *et al.* 2014). Según Peláez y colaboradores, las estructuras de las fases de TiO_2 se forman dependiendo de cómo se unan los octaedros que las conforman, es decir, que si los octaedros están unidos por los vértices se forma la fase anatasa (figura 1a), mientras que al unirse a través de los bordes se forma la fase rutilo (figura 1b). Finalmente, como se puede ver en la figura 1c, si se unen los octaedros por medio de los vértices y los bordes tendremos la fase brookita (Peláez *et al.* 2012). En la figura 1 las esferas rojas representan oxígenos, mientras que el átomo de titanio se encuentra en el centro de todos ellos.

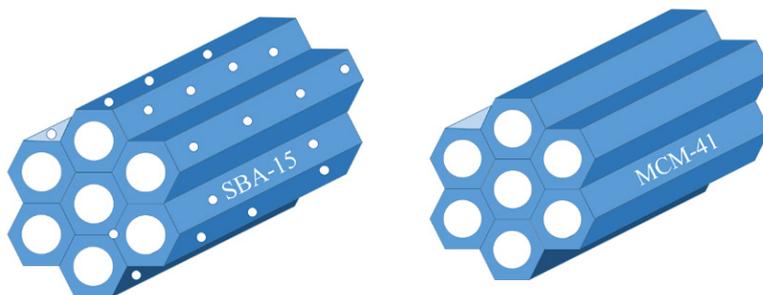
Otros materiales como el óxido de zinc, de zirconio, de cerio, de magnesio o de sílice son también muy utilizados. De entre estos, este último (el óxido de silicio) destaca, pues puede formar múltiples estructuras mesoporosas como la SBA-15 o las MCM, haciéndolo muy interesante como soporte (figura 2).

Figura 1. Esquema representativo de octaedros TiO_6 formando las fases a) anatasa, b) rutilo, y, c) brookita.



Fuente: Adaptado de Peláez *et al.* (2012).

Figura 2. Esquema de óxidos de silicio con estructura definida, SBA-15 (izquierda) y MCM-41 (derecha).



Fuente: Elaboración de los autores.

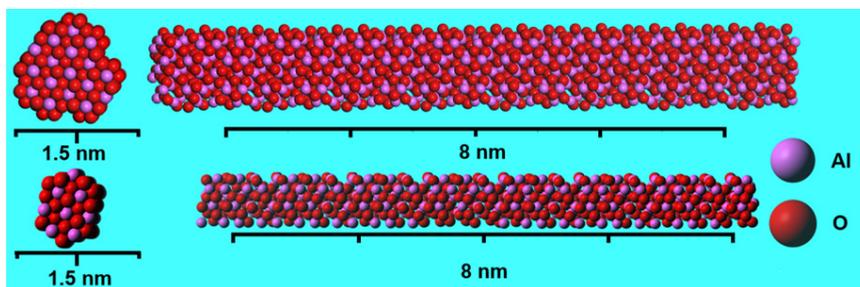
La síntesis de estos óxidos a escala nanométrica ha permitido modular sus propiedades electrónicas, mecánicas, magnéticas y de superficie (Kaur *et al.*, 2022). Se encontró, por ejemplo, que las nanopartículas menores de 100 nm presentan típicamente un aumento en el área superficial específica, efectos de confinamiento cuántico (László *et al.*, 2018) o enriquecimiento metálico superficial (Díaz de León *et al.*, 2014). En las siguientes secciones discutiremos sobre la síntesis de nanopartículas de los óxidos más usados.

Síntesis y propiedades de nanopartículas de alúmina

Como se mencionó en el párrafo anterior, la obtención de nanopartículas de alúmina que puedan ser usadas como soporte abre un universo de posibilidades en las que se permita modular, por ejemplo, la interacción metal soporte, o lograr una amplia dispersión de las fases activas. Sin embargo, la síntesis de estos materiales tiene múltiples variables que tomar en cuenta, como el uso de agentes directores de estructura, temperatura, presión, metodología y precursores utilizados. No obstante, la posibilidad de preparar materiales con las características morfológicas deseadas es difícil y no existe un método de síntesis específico para lograrlo. Actualmente, la síntesis asistida por surfactantes es la más usada, debido a que ha demostrado un buen control de la morfología, forma y tamaño con su empleo, aunque las características obtenidas dependen mucho del método utilizado (Kaur *et al.*, 2022). Un caso es la síntesis de alúmina por un método de autoensamblaje, empleando surfactantes como directores de estructura (Yuan *et al.*, 2008). En este caso, se utilizaron distintos surfactantes y precursores de aluminio, lo cual permitió la obtención de materiales con propiedades texturales en función de los precursores y temperaturas de calcinación; áreas superficiales específicas entre $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y volúmenes de poro de aproximadamente $0.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. En general, estos nanomateriales de alúmina presentaron una alta área superficial ($> 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), con una red mesoporosa ordenada, lo cual es de interés para uti-

lizarse como soporte (Fu *et al.*, 2017) o catalizador. Liu y colaboradores estudiaron el efecto de la morfología de distintas alúminas mesoporosas ordenadas al servir como soporte de paladio en la oxidación catalítica de CO y C₃H₆, encontrando un aumento en la actividad y estabilidad térmica del catalizador comparado con alúmina comercial no nanométrica (F. Liu *et al.*, 2015). Este material es estable hasta 1000 °C, presentando una distribución estrecha de tamaño de poro y alta área superficial. Otro ejemplo es el trabajo de Dabbagh y colaboradores, donde reportan la formación de nanobastones de alúmina en presencia de alanina en medio acuoso a condiciones ambientales (Dabbagh *et al.* 2011). Sus nanobastones tenían diámetros de 6 a 8 nm y longitudes de 17 a 18 nm. Mientras que Díaz de León y colaboradores (Díaz de León *et al.*, 2014) reportaron la síntesis de nanobastones de alúmina empleando surfactantes *pluronic*s y usando 2-propanol como solvente a 0 °C por 24 horas para formar un gel. Ellos encontraron que la morfología de los nanobastones obtenidos depende de la cadena del surfactante utilizado. La longitud promedio de los nanobastones fue de 26 nm para el pluronic L64 con cadena de 2900 g.mol⁻¹, de 19 nm para el pluronic P123 de 5800 g.mol⁻¹ y de 14.3 nm para el pluronic F68 de 8400 g.mol⁻¹. En cuanto al diámetro de los nanobastones que obtuvieron, estos presentaron un comportamiento inverso, al ser mayor usando el pluronic F68 con 3.2 nm, seguido del P123 con 2.4 nm y de 1.9 nm para el L64. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que la fase γ -Al₂O era la que estaba presente en todos los nanomateriales. Usando este resultado realizamos el modelado de las estructuras nanométricas de los nanobastones dependiendo de su diámetro y longitud. Como se puede observar en la figura 3, los nanobastones tienen el mismo arreglo cristalino y solo cambia la cantidad de átomos presentes en cada estructura. Para el caso de los nanobastones de Dabbagh y colaboradores (Dabbagh *et al.*, 2011), se utilizaron 575 átomos totales, de los cuales 348 fueron oxígenos. Para el caso de los nanobastones más grandes de Díaz de León y colaboradores (2014), se usaron 1,454 átomos, de los cuales 912 fueron oxígenos (figura.3).

Figura 3. Modelado de las nanoestructuras reportadas por Dabbagh *et al.* (2011) y Díaz de León *et al.* (2014). Los átomos indicadores de color no están a escala.



Fuente: Elaboración de los autores.

Más recientemente, por parte de nuestro grupo de investigación se reportó la preparación de nanoesferas huecas tipo erizo de Al_2O_3 por medio de una síntesis hidrotermal asistida por Triton X-100 como agente director de estructura (Mendoza-Núñez *et al.*, 2022). La síntesis se realizó usando sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) y urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente reductor y agua desionizada para disolver los reactivos a condiciones ambientales. Las muestras calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ inicialmente mostraron por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) que la morfología se asemejaba a microesferas 3D huecas de 2.4 ± 0.6 micras. El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) permitió observar claramente que sí eran microesferas huecas y parecían estar compuestas por nanocinturones y nanobastones superpuestos. Los nanocinturones asemejaban ser las bases para el crecimiento de los nanobastones, puesto que estos últimos presentaron tamaños más pequeños. Los nanobastones tuvieron en este caso un diámetro de 14 nm , pero longitudes mayores a los 100 nm . Por otra parte, Jiang y colaboradores (Jiang *et al.*, 2022) utilizaron también el método hidrotermal, aunque en este caso los autores utilizaron nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y fosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en solución acuosa. Ellos usaron la autoclave para verificar el efecto de la temperatura entre $160\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$. Sus materiales no fueron calcinados, por lo cual sus nanopartículas resultaron de la fase bohemitica. Ellos encontraron microestructuras que parecen cuerdas de hasta $3\text{-}4\text{ nm}$ y pequeños cúmulos laminares. Las cuerdas vistas en alta resolución resultaron estar formadas por nanocables, estas estructuras más pequeñas mostraron diámetros de entre 25 y 28 nm . Otro trabajo acerca de esferas de alúmina fue reportado por Demir Cakan y colaboradores, donde menciona que se utilizó el método hidrotermal pero esta vez asistido por glucosa y con diferentes concentraciones de ácido acrílico, molécula usada principalmente por su fácil polimerización (Demir-Cakan *et al.*, 2022). La síntesis hidrotermal se realizó a $190\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. Las esferas micrométricas obtenidas con diámetros de hasta 4 micras resultaron estar formadas por estructuras esféricas más pequeñas. Cuando los autores aumentaron la concentración de ácido acrílico, las nanoesferas fueron más fácilmente detectables. En las imágenes que presentaron los autores se puede observar que su tamaño resultó cercano a los 50 nm en promedio.

Como se puede observar el método hidrotermal asistido por surfactantes ha generado interesantes resultados morfológicos. Sin embargo, en este punto cabría mencionar que algunos de los surfactantes no son fáciles de remover del nanomaterial final. Así, los procesos térmicos para estabilizar la estructura cristalina de las nanopartículas pueden llegar a sinterizar muy fácilmente las estructuras si estos son bruscos o se encuentran a temperaturas muy elevadas.

De tal manera, otros métodos como el de emulsión-hidrólisis (Shojaie-Bahaabad y Taheri-Nassaj, 2008), aerosol-hidrólisis (Ingebretsen y Matijević,

1980) o plasma térmico (Ouyang *et al.*, 2020) han mostrado ser eficientes para obtener nanopartículas esféricas. En particular, el método de plasma térmico hace uso de un sistema de alta frecuencia de 10 kW a 4 MHz, una antorcha de plasma controlada y un reactor cilíndrico que actúa también como cámara para colectar las nanoesferas formadas. Una vez que este sistema está estable se procede a enviar un flujo de aluminio y oxígeno a la cámara de plasma donde ocurre una reacción redox que produce las nanoesferas. Las nanopartículas obtenidas presentaron una distribución de diámetros centrada en los 60-70 nm. Sin embargo, de los trabajos mencionados anteriormente, en este es donde pudimos observar las nanoesferas más pequeñas.

Los nanomateriales de alúmina que hemos discutido hasta el momento tienen aplicaciones muy variadas dependiendo del campo en que se han especializado los autores. Particularmente, en nuestro grupo de investigación hemos usado nanobastones de alúmina como soportes de nanopartículas de óxidos de níquel y tungsteno (Díaz de León *et al.*, 2014, 2015) sulfurados para realizar reacciones de hidrodesulfuración ultra profunda. El uso de los nanobastones en este caso tuvo excelentes resultados en cuanto a la dispersión (≈ 1) de las fases activas,¹ ya que, si bien no presentaron porosidad, las fases activas resultaron más expuestas al flujo de los reactantes. Y aunque desafortunadamente no pudimos probar que disminuyen los efectos difusivos intrapartícula o extrapartícula, sí obtuvimos mejores propiedades catalíticas ($\approx 50\%$ más actividad) que un catalizador industrial contra el que se compararon (Díaz de León *et al.* 2015). En relación con esta aplicación, se ha reportado un efecto en la geometría de la fase activa dependiendo del plano en el que se sitúa sobre el soporte; la fase activa se sitúa de forma basal y tiene un ordenamiento preferencial en la dirección [001] cuando se encuentra en los planos (111) de la alúmina, mientras que de una interacción en los planos (100) se obtiene un crecimiento preferencial en la dirección [001] de la fase activa situada por los bordes del MoS₂ en el soporte (Sakashita y Yoneda, 1999). Otro uso que les dimos fue como soporte para la inmovilización de cloroperoxidasa (CPO), enzima que funciona como catalizador en la reacción de oxidación de dibenzotiofeno (Juárez-Moreno *et al.*, 2015). Cabe mencionar que en ambos casos las actividades observadas en sus respectivas reacciones se incrementaron considerablemente. Esto fue atribuido a la presencia de la nanoestructura y a un enriquecimiento de la superficie con aluminio, lo que propició que esta tenga un carácter más metálico y, por lo tanto, sus sitios de acidez Lewis se incrementen. Cabe mencionar que las propiedades de los nanobastones preparados con el método sol-gel suave asistido por surfactantes permite modular las propiedades texturales al calcinar las nanoestructuras a diferentes temperaturas. Pasando de 415 m².g⁻¹ calcinando a 500 °C hasta

¹ Considere que la dispersión es el cociente de los átomos disponibles una vez impregnados entre el número total de átomos impregnados.

238 m².g⁻¹ calcinando a 700 °C y hasta 170 m².g⁻¹ usando 900 °C para este último tratamiento. El volumen de poro promedio formado por las redes entrelazadas de nanobastones pasó de 1.2 cm³.g⁻¹ a 1.0 cm³.g⁻¹ y a 0.8 cm³.g⁻¹, respectivamente. Mientras que el tamaño de poros promedio se incrementó de 11.9 nm a 17.2 nm y hasta a 21.3 nm con el aumento respectivo de la temperatura de calcinación. De hecho, el material que resultó ser el mejor para poder inmovilizar la CPO y al mismo tiempo llevar a cabo la actividad catalítica fue el calcinado a 700 °C. En el caso de las nanoesferas huecas formadas por los nanocinturones y nanobastones las utilizamos para la deshidratación catalítica de 2-propanol con excelentes resultados.

Estos trabajos muestran la importancia de la morfología en las propiedades generales de la alúmina; quisiéramos hacer énfasis en que un simple tratamiento térmico puede tener un efecto significativo en las propiedades texturales, morfológicas y por supuesto en la actividad catalítica (Juárez-Moreno *et al.*, 2015). Como también lo demostraron Cheng y colaboradores, ellos observaron la formación de nanoplatos de alúmina al cambiar la temperatura de síntesis, lo cual generó un aumento en la acidez del material a diferencia del material sin tratamiento térmico (Jun-Cheng *et al.*, 2006).

Como puede apreciarse, las propiedades de los nanomateriales de alúmina sintetizados por los diversos métodos mencionados en párrafos anteriores son muy variados, así como las propiedades texturales, morfológicas y estructurales obtenidas. Sin embargo, de manera general puede concluirse que los nanomateriales de Al₂O₃ obtenidos presentaron mejores propiedades que la alúmina de bulto sin morfología definida.

Por otra parte, cada vez existen más reportes de catalizadores preparados sobre nanoalúmina para muy diversas aplicaciones, por ejemplo, Shi y colaboradores reportaron el uso de nanopartículas de alúmina de diferentes tamaños para depositar 1% de Pd (Shi *et al.*, 2023). Los autores tomaron alúminas de 10 nm, 20-50 nm, 50 nm y 1000-2000 nm para hacer las impregnaciones por llenado de poro, encontrando que la conversión de metano tenía una curva de actividad a menores temperaturas con los catalizadores soportados en la alúmina nano de 10 nm. Y que para llegar a la misma conversión debían aumentar de manera significativa la temperatura de reacción. Debido a este problema, los autores analizaron los catalizadores en condiciones de flujo continuo para probar su estabilidad a largo plazo, encontrando que la alúmina nano de 10 nm de tamaño promedio era la más estable de entre los materiales estudiados. Por su parte, Arul y colaboradores prepararon catalizadores de Co/Cu sobre nanoesferas de alúmina de 62 nm encontrando que el catalizador era térmicamente estable hasta 750 °C para ser usado en la preparación de hidrocarburos lineales de cadena larga (Jayan, Dawn, y Vinoth Kumar, 2020). Asimismo, Khajeh y colaboradores informaron que un catalizador Ni soportado en nanoalúmina resultó con el mejor comportamiento catalítico en comparación con los catalizadores preparados sobre nanocería y cliptilopita en el reformado seco de metano (Khajeh Talkhoncheg y Haghighi, 2015).

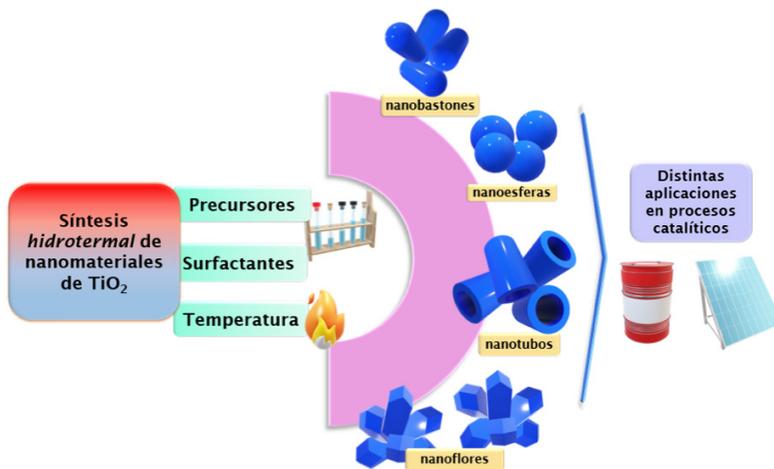
Síntesis y propiedades de nanopartículas de Titania

El óxido de titanio (TiO_2) comúnmente se ocupa como base del color blanco en muchos tipos de pintura, papel, fibras sintéticas, alimentos y cosméticos (Haider, Jameel y Al-Hussaini, 2019). Sin embargo, de manera general, el TiO_2 es un semiconductor tipo n con una banda de conducción de 3.2 eV, con excelentes propiedades electrónicas y ópticas, además tiene alta estabilidad física y química. Estas propiedades hacen que este óxido pueda utilizarse en muchos otros campos como en celdas solares, sensores, electroquímica y fotocatálisis. A partir de los años 70 el uso de este óxido se acrecentó como soporte para procesos catalíticos. Por ejemplo, Fujishima y Honda diseñaron un electrodo de TiO_2 que aplicaron para la fotólisis del agua (Fujishima y Honda, 1972). Este electrodo se puso conectado con un electrodo de platino y se aplicó una carga externa. Al irradiar el electrodo de TiO_2 se observó que la corriente fluía del electrodo de platino al de TiO_2 a través del circuito externo. Esto reveló que la reacción de oxidación ocurría en este electrodo de TiO_2 y que la reducción se llevaba a cabo en el de platino. Otro ejemplo es su empleo en equipos comerciales para el control de contaminantes del aire, usado como soporte para sistemas de reducción catalítica selectiva por Matsuda y Kato (1983). Cabe mencionar que los procesos catalíticos han sucedido históricamente sobre materiales con sitios específicos a escala nanométrica. Esto pasó desapercibido o no podía describirse por muchos años, es hasta los años 80 con la invención del microscopio de efecto túnel por Binning y Rohrer que fue posible observar átomos individuales. Esto permitió el desarrollo de la nanotecnología y el estudio de los materiales catalíticos a esta escala. Observar la morfología ha permitido correlacionar su desempeño en algún proceso catalítico con la forma de la nanopartícula. En la Titania destacan los trabajos en los que se puede sintetizar con forma de nanoesferas e incluso a estas alturas ya se encuentra a la venta de forma comercial (Titania degusa). Además de las nanoesferas, destacan algunas morfologías como lo son los nanobastones, nanotubos, nanovarillas y materiales mesoporosos/nanoporosos (Chen y Mao, 2006).

Entre los métodos de síntesis más estudiados para obtener nanomateriales de Titania se encuentran el sol-gel, hidrotermal, solvotermal y depósito de vapor químico (Chen y Mao, 2006). Donde pequeñas variaciones paramétricas nos permiten obtener morfologías diversas como se puede apreciar en la figura 4. Por ejemplo, dentro de nuestro equipo de investigación se han obtenido nanobastones utilizando el método hidrotermal; a partículas micro y nanométricas de TiO_2 se les añadió una solución de NaOH, la mezcla resultante fue colocada en una autoclave a 140 °C por diferentes tiempos (Díaz de León *et al.*, 2019). Esto permitió a Díaz de León y colaboradores observar la formación de nanohojas laminares 2D a 5 horas de tratamiento, coincidiendo con lo reportado por Zhang y colaboradores (Z. Zhang *et al.*, 2010). A partir de las 15 horas de síntesis hidrotermal estas estructuras laminares se separan

formando nanobastones de titanatos de sodio bien definidos con diámetros de 9 nm y longitudes cercanas a los 100 nm. Posteriormente, con tratamientos ácidos usando HCl y HNO₃ a distintas concentraciones, se logró controlar el diámetro y longitud de los bastones. Partiendo de estructuras con longitudes de 107 ± 23 nm se pudieron obtener nanobastones de hasta 40 nm de largo, conservando su diámetro en no menos de 8.6 nm (Díaz de León *et al.*, 2021). Sin embargo, previamente, Kasuga y colaboradores habían reportado que, con una síntesis hidrotermal parecida, pero a 110 °C y limpiando los titanatos con HCl se obtenían nanotubos de Titania (Kasuga *et al.*, 1999). Otro trabajo similar reportado por Sun y colaboradores menciona que los nanotubos obtenidos no son de TiO₂ sino más bien de H₂Ti₃O₇ (Sun y Li, 2003). En esta misma dirección, Ota y colaboradores reportaron que usando nanopartículas de TiO₂ se pueden obtener los nanotubos sin la necesidad de un tratamiento hidrotermal (Ota *et al.*, 2018). Los autores mencionan que solamente utilizando HCl sobre las nanopartículas y controlando el tiempo de contacto se pueden obtener los nanotubos con excelentes propiedades texturales.

Figura 4. Síntesis hidrotermal de nanomateriales de TiO₂ con distintas morfologías.



Fuente: Elaboración de los autores.

Asimismo, variaciones en los precursores del titanio podrían ser significativos en cuanto a la morfología, debido a que si utilizamos isopropóxido de titanio podría dar como resultado la formación de nanohojuelas según lo reportado por Gopal y Basha (2018). No obstante, utilizando el isopropóxido en conjunto con solventes como alcohol isopropílico y N,N-dimetilformamida, en esa misma síntesis hidrotermal a 200 °C durante 20 horas y con tratamientos térmicos de secado y calcinado, podemos obtener morfologías que asemejan flores (J. Wang *et al.*, 2021).

Es bien conocido que este óxido puede funcionar como excelente soporte catalítico, pues las nanopartículas metálicas con la superficie presentan una buena interacción (Tauster *et al.*, 1981). Se ha reportado también que esas interacciones inducen cambios en posición, dirección de crecimiento de las nanopartículas, en la actividad catalítica y que pueden además modificar la selectividad de las reacciones (Díaz De León *et al.*, 2017 y 2018). Estudios recientes revelaron que para reacciones de oxidación de tolueno, xileno y benceno es mejor utilizar la fase rutilo debido probablemente a su alta estabilidad termodinámica y a que presenta una baja interacción metal soporte. Sin embargo, la gran mayoría de los catalizadores reportados en la literatura hacen uso de la fase anatasa (Bagheri *et al.*, 2014). Normalmente, el comportamiento catalítico de un catalizador heterogéneo es determinado principalmente por el tamaño de partícula logrado. Por ejemplo, en el caso de nanopartículas de Au en donde la Titania ha demostrado ser un excelente soporte, según los reportes de Bamwenda y colaboradores (Bamwenda *et al.*, 1997) para nanopartículas, y de Guo y colaboradores (Guo *et al.*, 2023) para átomos solitarios. Ghampson y colaboradores también usaron este soporte para depositar Re-MoOx así como Re-Vox encontrando notable dispersión de las fases activas sobre nanopartículas de TiO₂ (Ghampson *et al.*, 2017). De hecho, Zhong y colaboradores reportaron un estudio sistemático del efecto de la morfología de este óxido, depositando Ru por un método fotoquímico a temperatura ambiente (Zhong *et al.*, 2023). Los autores usaron nanoesferas, nanohojas, nanocinturones y nanoaglomerados de TiO₂ en su fase anatasa, para depositar 5% en peso de Ru. Encontrando diferencias claras en la selectividad de la hidroxigenación de guaiacol, con las nanohojas obtuvieron principalmente ciclohexanol, mientras que con los nanocinturones el producto principal fue metoxihexanol y, finalmente, con las nanopartículas se obtuvo ciclohexano, que es el producto totalmente hidrogenado.

Síntesis y propiedades de nanopartículas de otros óxidos

Otros de los óxidos metálicos utilizados en la catálisis es el dióxido de zirconio. Distintos estudios han analizado el efecto de la morfología de este material: desde materiales mesoestructurados, nanobastones o nanoestrellas. En el trabajo de Liu y colaboradores, se investiga el efecto de la morfología de soportes de ZrO₂ en la reducción catalítica a bajas temperaturas de NO (Liu *et al.*, 2019). Los materiales fueron sintetizados a partir del método de autoensamblaje inducido por evaporación y solvotermal, los cuales presentan estructuras definidas desde nanoesferas huecas, nanovarillas y nanoestrellas. Las principales diferencias de estos soportes se encuentran en las propiedades ácidas y texturales de los materiales, además, se muestra que las fases cristalinas expuestas en la superficie y en el bulto dependen de la morfología obtenida.

La conversión de CO₂ y el posterior uso de carbón como fuente de energía son tecnologías de gran interés para combatir el continuo deterioro am-

biental. En esta dirección, la síntesis Fischer-Tropsch, la reacción de Sabatier al igual que la reacción de desplazamiento de gas de agua aparecen como una alternativa para recuperar y aprovechar el CO_2 . Estas reacciones suelen utilizar como catalizadores materiales de TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 o CeO_2 con metales nobles (Ru, Rh y Pd) o hierro como fases activas (Khdary *et al.*, 2022). Además, diversos estudios muestran que este tipo de reacciones dependen de la morfología y estructura del catalizador. Por ejemplo, Yao y colaboradores estudiaron la hidrogenación de CO_2 en una serie de materiales de FeO_x , donde observan que la formación de nanovarillas tiene un efecto adverso, en comparación con catalizadores de nanopartículas (Yao *et al.*, 2021). Por otra parte, Puga y Corma usaron nanopartículas de Ni-Fe bajo luz solar para la hidrogenación de CO_2 (Puga y Corma, 2018). Los autores reportaron que el contacto entre las fases cristalinas de NiO y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mejoró debido a su interacción cercana dentro de las nanopartículas, derivando en catalizadores eficaces para la generación de alcanos ligeros. Para el caso de la reacción de desplazamiento de vapor de agua, Romero-Núñez y colaboradores prepararon catalizadores de Ni soportados en nanobastones de CeO_2 dopados, encontrando una clara mejora de la selectividad a medida que existe dopaje de Ni en los nanobastones de ceria. Además, la presencia de Ni modificó favorablemente la selectividad inhibiendo la reacción de metanación y mejorando la estabilidad de los catalizadores (Romero-Núñez *et al.*, 2018). Otro ejemplo del uso del óxido de cerio es en la oxidación de CO donde se reportó que las nanovarillas presentan una mejor actividad a comparación de las nanopartículas debido a una mayor exposición de los planos (110) (Mai *et al.*, 2005).

Asimismo, Trovarelli y colaboradores mostraron que particularmente para el óxido de cerio (CeO_2) es importante el control de la forma y el tamaño, ya que esto induce diferencias significativas en sus propiedades catalíticas. El control de la superficie del CeO_2 afecta directamente la reactividad de los iones $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{3+}$ si se modifica la cantidad de oxígeno disponible para ser captado-liberado (*oxygen storage capacity (OSC)*). Este efecto también puede impactar directamente las interacciones metal-soporte y con esto modificar la dispersión de las nanopartículas depositadas. Los autores mencionan que el OSC se incrementa con la siguiente tendencia nanohojas > nanocubos > nanobastones > nanopoliedros. (Trovarelli y Llorca, 2017). Wu y colaboradores reportaron la oxidación de CO con nanobastones, nanocubos y octaedros, encontrando que los nanobastones fueron los más activos, seguidos por los nanocubos y al final los octaedros (Wu *et al.*, 2012). Esto coincide con lo reportado por Zhou y colaboradores, quienes mostraron que los nanobastones presentan una mayor actividad durante la oxidación de CO en comparación con otras formas de nanopartículas. Lo anterior se debe a una mayor exposición de los planos reactivos (001) y (110) en las nanovarillas (Zhou *et al.*, 2005). López-Rodríguez y colaboradores mostraron recientemente qué catalizadores bimetalicos de Cu-Pt tenían variaciones en su conversión de metanol al ser depositados en óxidos de cerio con diferentes morfologías nanométricas. Las nanopartículas

impregnadas con 5% de Pt incrementaron su conversión a partir de 200 °C. Asimismo, los nanopoliedros y los nanobastones a 250 °C obtuvieron cerca del 45% de conversión, mientras que sobre los nanocubos solo se obtuvo cerca del 17%. Cuando se les impregnó % de Cu y 1% de Pt los nanopoliedros obtuvieron la mayor conversión a 250 °C seguidos de los nanobastones y con la menor conversión los nanocubos (López-Rodríguez *et al.*, 2022).

Adicionalmente, se ha reportado el uso de nanoestructuras de óxidos binarios como el bismuto de tungsteno, en reacciones fotocatalíticas. En el trabajo realizado por Zhang y colaboradores, se muestra la formación de estructuras de tipo flor conformadas por sub-bloques de nanoláminas de Bi_2WO_6 con actividad fotocatalítica superior a la del TiO_2 . Como explicación a este aumento de actividad, se atribuyó la facilidad de transporte a la estructura jerárquica presente en el material (Zhang *et al.*, 2007).

Los óxidos de metales preciosos, como el RuO_2 y IrO_2 , son utilizados en reacciones electrocatalíticas como la electrólisis de agua. Ambos sistemas cristalizan en la estructura del rutilo, y estudios se enfocan generalmente en la superficie (110), la cual es la más estable y expuesta de estos materiales. Sin embargo, algunos trabajos señalan sensibilidad estructural durante la reacción de evolución del oxígeno (OER), donde se espera una mayor actividad si la superficie expuesta corresponde a los planos (100) (Over, 2021), esto se atribuye a una mayor exposición de átomos coordinativamente insaturados de Ru e Ir sobre esta familia de planos.

Los métodos de síntesis pueden permitir el control de la forma de las partículas, como en el trabajo de Hankova y colaboradores, donde se presenta una metodología de deposición de nanopartículas de vanadio por un método físico utilizando un sistema compuesto de un magnetrón y una fuente de gas de agregación. En el trabajo se muestran las condiciones necesarias para llegar a obtener películas compuestas de nanopartículas o nanoesferas, dependiendo de la atmósfera y corriente utilizada (Hanková *et al.*, 2022).

Nanopartículas de metales

A pesar de que la mayoría de los catalizadores en la industria tienen como componente principal un soporte inerte, como lo es en principio la alúmina. Antes de continuar cabe mencionar que, para ciertas reacciones, la alumina no es inerte y que incluso en catalizadores de hidropesamiento puede formar espinelas superficiales debido a la migración de las especies superficiales de Ni o Co, y, dependiendo de su acidez, llevar a cabo deshidrataciones o deshidrogenaciones (Laurenti *et al.*, 2013; Phung *et al.*, 2015; Busca, 2014). Debido a esto, diversos estudios se han enfocado en determinar las características, exclusivamente, de nanopartículas o nanoclústers metálicos que funcionan como fases activas sin involucrar el efecto de su interacción con el óxido acarreador (Flytzani-Stephanopoulos, 2014). Lo anterior ha permiti-

do determinar y relacionar la actividad catalítica de estas nanoestructuras metálicas con su forma, tamaño y orientación, similar a lo comentado en secciones anteriores.

Comenzando por el platino, uno de los metales preciosos utilizados como fase activa en reacciones de electrocatálisis e hidrogenación. En el trabajo de Bratlie y colaboradores, se estudia la hidrogenación del benceno utilizando nanopartículas de Pt de forma cúbica y cuboctaédrica (Bratlie *et al.*, 2007). Los resultados muestran un cambio evidente en la selectividad debido a una mayor exposición de los planos (111) en la superficie de los cuboctaedros, donde se promueve la producción de ciclohexano a diferencia de las estructuras cúbicas donde no existe la presencia de estos planos. El níquel también es un buen catalizador en reacciones de hidrogenación, y, al igual que el Pt, muestra una diferencia en la actividad catalítica durante la hidrogenación de glucosa. En el estudio de Fu y colaboradores, se sintetizan nanopartículas de forma esférica, varillas y cadenas de Ni, y se encuentra una mayor actividad para las partículas esféricas (Y. Fu *et al.*, 2022). Referente a reacciones electrocatalíticas, se ha encontrado por estudios teóricos y experimentales que el Pt presenta sensibilidad en la forma de las nanopartículas durante la reducción de oxígeno, donde es necesario un efecto sinérgico entre las caras (100) y (111), donde la primera adsorbe fácilmente oxígeno, pero la reducción es ineficaz, en caso contrario, la cara (111) presenta una mejor reducción, pero una menor facilidad de adsorción de oxígeno. Por lo cual, además de presentar este efecto geométrico, la presencia de un menor tamaño de partícula promocionaría la proximidad entre las diferentes especies en la superficie (Komanicky *et al.*, 2009).

Por otra parte, la Ag se utiliza como catalizador de oxidación de olefinas para la producción de productos como epóxidos o aldehídos en la industria; en el estudio de Xu y colaboradores se muestra la síntesis de nanocubos de Ag, estos exponen uno de los planos menos estables de este metal, el (100). Se encuentra que la actividad en la oxidación de estireno es hasta 4 veces mayor que al utilizar partículas cuasiesféricas (Xu *et al.*, 2006).

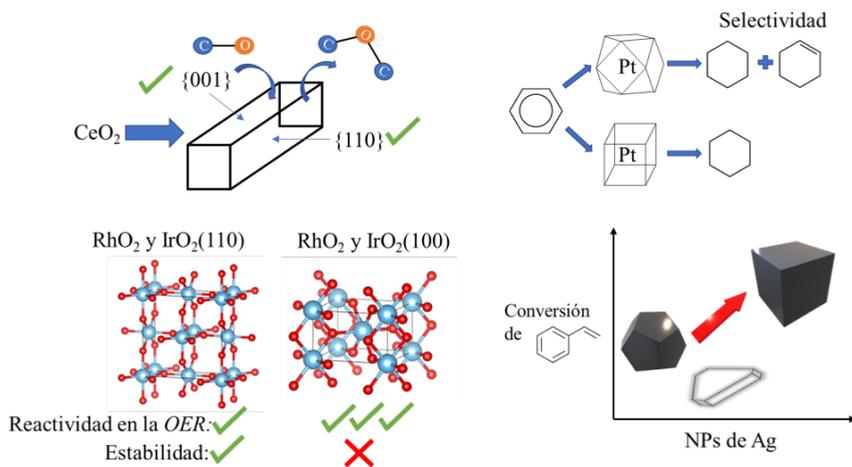
De la misma forma, existen numerosos estudios de catalizadores de nanopartículas de Au soportados en CeO₂ (Fu, Weber y Flytzani, 2001; Flytzani, 2014) en donde se pone de manifiesto que las nanopartículas de Au coexisten con las de Ceria formando compositos. Fu y colaboradores encontraron que la adición de oro incrementa significativamente la reducibilidad de la nanocería y que esta se correlaciona casi de manera lineal con la actividad catalítica (Q. Fu, Weber y Flytzani, 2001).

Asimismo, existen trabajos donde se muestra la síntesis de nanopartículas bimetalicas; Wang y colaboradores presentan un método para la síntesis de nanocápsulas de Pd-Au, los materiales presentaron familias de planos {730} y {221}. Estas caras fueron superiores en actividad catalítica para las reacciones de acoplamiento cruzado que las encontradas para nanocubos de Pd-Au (F. Wang *et al.*, 2011). Los autores mencionan que este incremento de

actividad se debe a que en estas caras se presentan múltiples defectos en forma de escalones salientes y pliegues.

Los trabajos presentados en esta sección muestran que la preparación de una nanopartícula metálica para su función como catalizador es muy versátil, y una simple variación en la metodología puede impactar en la actividad general del catalizador preparado debido a los efectos relacionados con la reactividad dependiente de su estructura y morfología (figura 5).

Figura 5. Esquemas con relación de la estructura y reactividad catalítica de algunos trabajos mencionados: a) oxidación de CO sobre nanovarillas de CeO_2 ; b) selectividad atribuida a la estructura de nanoestructuras de Pt durante la hidrogenación de benceno; c) reactividad en distintos planos durante la OER de RhO_2 y IrO_2 ; y, d) conversión de estireno en distintas nanoestructuras de Ag.



Fuente: Elaboración de los autores.

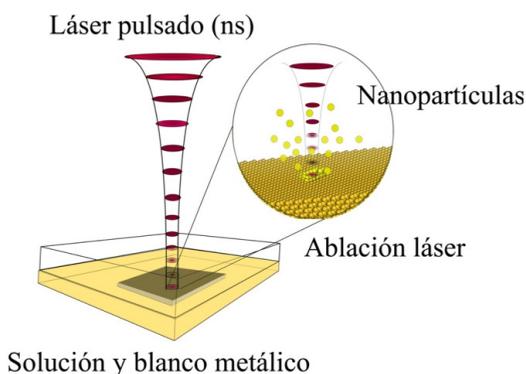
Perspectivas

Dado que la síntesis de nanomateriales ha probado ser un área efervescente en constante crecimiento y descubrimiento, el uso de nuevas técnicas para su obtención, más allá del tradicional método sol-gel o el hidrottermal, ha resultado ser una de las mejores opciones para controlar las propiedades de los materiales a escala nanométrica. Otras técnicas menos usadas también han dado buenos resultados al sintetizar nanopartículas, por ejemplo Son y colaboradores prepararon nanoesferas de Ag usando síntesis coloidal asistida por polivinilpirrolidona (Song *et al.*, 2014). Patiño-Guillen y colaboradores reportaron la formación de nanoesferas de carbón por medio de la pirolisis de mezclas de tolueno-etanol (Patiño-Guillén *et al.*, 2021). Afanasiev reportó la síntesis de nanoesferas huecas de MoS_2 por medio de un proceso de metátesis seguido de sulfuración *in situ* (Afanasiev, 2018). Mientras que Safo y colabo-

radadores reportaron la síntesis de nanocubos de Pt por medio del método de polioles usando etilenglicol (Safo *et al.*, 2019).

Una de las técnicas que está cobrando relevancia es la síntesis de nanopartículas por medio de láseres pulsados. Esta presume ser la solución para un control preciso de la concentración, tamaño, cristalinidad, fases activas, defectos y, según Forzythe y colaboradores, de las propiedades electrónicas, ópticas, térmicas, mecánicas y catalíticas de los materiales obtenidos (Forsythe *et al.*, 2021). Desde nuestro punto de vista, la mayor ventaja de esta técnica es que no se necesitan procesos largos de síntesis, reactivos costosos o el uso de surfactantes. Este método consiste en poner un objetivo metálico o un precursor soluble inmerso en un medio líquido y hacerle incidir un láser con propiedades específicas. Al momento en que el láser incide sobre la muestra se genera un plasma que está confinado por el líquido y que al mismo tiempo lo enfría. A través de este líquido es posible controlar las propiedades del nanomaterial resultante. Este proceso permite modificar la concentración de la solución manteniendo el tamaño de partícula, lo cual es especialmente interesante en el campo de la catálisis. No obstante, esta técnica no es del todo sencilla y su complejidad reside en controlar la longitud de onda del láser, la longitud del pulso, fluencia, potencia energética, velocidad de repetición y secuencia de los pulsos (figura 6).

Figura 6. Representación esquemática de la obtención de nanopartículas a partir de un láser pulsado de nanosegundos.



Fuente: Elaboración de los autores.

Varios autores reportan que controlar los parámetros del láser permite un control preciso del tamaño de las nanopartículas, en especial la fluencia (Forsythe *et al.*, 2021; Amendola y Meneghetti, 2013). Amendola y colaboradores reportaron que fluencias bajas producen tamaños de partícula pequeños, mientras que al aumentar la fluencia incrementa el tamaño de partícula obtenido (Amendola y Meneghetti, 2013). Los materiales sintetizados

por múltiples autores han sido usados en electrocatálisis, fotocatalisis, fotoelectrocatalisis, oxidaciones selectivas, reducciones y en deshidrogenaciones (Forsythe *et al.*, 2021). No obstante, nuevas aplicaciones son reportadas cada día, por ejemplo, en la fotooxidación de sulfametoxazol con materiales de anatasa-rutilo sintetizados con un láser de estado sólido (Zhang *et al.*, 2023).

Conclusiones

Como puede apreciarse en este artículo, la síntesis de nanomateriales presenta múltiples variables para tener en cuenta, como el uso de agentes, directores de estructura, temperatura, metodología y precursores utilizados. Aunque no existe un método de síntesis específico para obtener nanomateriales de alúmina con las características morfológicas deseadas, actualmente la síntesis asistida por surfactantes es la más empleada debido a su buen control de la morfología, forma y tamaño. Sin embargo, las técnicas sol-gel e hidrotermal son las usadas para la síntesis de nanopartículas de Al_2O_3 aplicadas en catálisis. Las nanopartículas con formas definidas como los nanobastones, nanoesferas o nanoflores han permitido encontrar propiedades mejoradas en los catalizadores preparados con respecto a los materiales sin morfología definida. Para el caso de la Titania se han obtenido diversas morfologías como nanoesferas, nanobastones, nanotubos, usando métodos de síntesis como el sol-gel, hidrotermal, solvotermal y depósito de vapor químico. Estos nanomateriales, al igual que con la alúmina, se han usado como soportes y catalizadores. Estas nanopartículas han permitido encontrar un mayor número de sitios activos, al presentar más pliegues, defectos, escalones y bordes curvados que los materiales de bulto. Otros óxidos y nanopartículas aplicadas en catálisis han demostrado excelentes propiedades al tener morfología y tamaños nanométricas como el CeO_2 . En cuanto a perspectivas de métodos de síntesis sobresale la síntesis por medio de láseres pulsados, y se ofrece como una de las alternativas más atractivas de entre las técnicas nuevas reportadas, pues no hace empleo de agentes directores de estructura ni tiempos prolongados de síntesis.

Referencias

- Afanasiev, Pavel. (2018). *Topotactic synthesis of size-tuned MoS_2 inorganic fullerenes that allows revealing particular catalytic properties of curved basal planes*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.012>.
- Amendola, Vincenzo, Moreno Meneghetti. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9): 3027-46. The Royal Society of Chemistry: <https://doi.org/10.1039/C2CP42895D>.
- Anjali Das, C. G., V. Ganesh Kumar, T. Stalin Dhas, V. Karthick, C. M. Vineeth Kumar. (2022). Nanomaterials in anticancer applications and their mechanism of ac-

- tion-a review. *India Earth Science and Technology Cell (Marine Biotechnological Studies)*, 600119. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2022.102613>.
- Bagheri, Samira, Nurhidayatullaili Muhd Julkapli, Sharifah Bee, Abd Hamid. (2014). *Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis*. <https://doi.org/10.1155/2014/727496>.
- Bamwenda, G. R., S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta. (1997). The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. *Catalysis Letters*, 44(1/2): 83-87. <https://doi.org/10.1023/A:1018925008633>.
- Bratlie, Kaitlin M., Hyunjoo Lee, Kyriakos Komvopoulos, Peidong Yang, Gabor A. Somorjai. (2007). Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity. *Nano Letters*, 7(10): 3097-3101. <https://doi.org/10.1021/nl0716000>.
- Busca, Guido. (2014). The surface of transitional aluminas: a critical review. *Catalysis Today*, 226: 2-13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>.
- Celaya, Christian A., Melissa Méndez-Galván, O. Castro-Ocampo, Leticia M. Torres-Martínez, Edith Luévano-Hipólito, Jorge Noé Díaz de León, Hugo A. Lara-García, Gabriela Díaz, Jesús Muñiz. (2022). Exploring the CO₂ conversion into hydrocarbons via a photocatalytic process onto M-doped titanate nanotubes (M = Ni and Cu). *Fuel*, 324(febr.). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124440>.
- Chen, Xiaobo, Samuel S. Mao. (2006). Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (4): 906-25. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.160>.
- Dabbagh, Hossein A., Elham Rasti, Mohammad S. Yalfani, Francisc Medina. (2011). Formation of γ -alumina nanorods in presence of alanine. *Materials Research Bulletin*, 46(2). Elsevier Ltd: 271-77. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.10.011>.
- Demir-Cakan, Rezan, Niki Baccile, Markus Antonietti, Maria-Magdalena Titirici. (2022). *Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid*. <https://doi.org/10.1021/cm802141h>. (Consultado, octubre 29, 2022).
- Díaz de León, J. N., J. Antunes-García, G. Alonso-Núñez, T. A. Zepeda, D. H. Galvan, J. A. de los Reyes, S. Fuentes. (2018). Support effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238(marzo): 480-90. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.059>.
- Díaz de León, J. N., J. R. Rodríguez, Joel Rojas, Y. Esqueda-Barrón, L. Cárdenas, R.K. Chowdari, Gabriel Alonso-Núñez, Sergio Fuentes-Moyado. (2019). new insight on the formation of sodium titanates 1D nanostructures and its application on CO₂ hydrogenation. *Frontiers in Chemistry*, 7(nov.): 1-11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00750>.
- Díaz de León, J. N., J. Rojas, D. Domínguez, Y. Esqueda-Barrón, J. M. Romo-Herrera, S. Fuentes-Moyado. (2021). The effect of shape and size of 1D and 0D titanium oxide nanorods in the photocatalytic degradation of red amaranth toxic dye. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 26. Elsevier B. V.: 100738. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100738>.
- Díaz de León, J. N., V. Petranovskii, J. A. de Los Reyes, G. Alonso-Núñez, T. A. Zepeda,

- Sergio Fuentes, J. L. García-Fierro. (2014). One dimensional (1D) γ -alumina nanorod linked networks: synthesis, characterization and application. *Applied Catalysis A: General*, 472: 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.005>.
- Díaz de León, J. N., T. A. A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, D. H. H. Galván, B. Pawelec, S. Fuentes. (2015). Insight of 1D γ - Al_2O_3 nanorods decoration by NiWS nanoslabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst. *Journal of Catalysis*, 321(ene.): 51-61. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.11.001>.
- Flytzani-Stephanopoulos, Maria. (2014). Gold atoms stabilized on various supports catalyze the water-gas shift reaction. *Accounts of Chemical Research*, 47(3): 783-92. <https://doi.org/10.1021/ar4001845>.
- Forsythe, Ryland C., Connor P. Cox, Madeleine K. Wilsey, Astrid M. Mü. (2021). *Pulsed laser in liquids made nanomaterials for catalysis*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01069>.
- Fu, Liangjie, Huaming Yang, Yuehua Hu, Di Wu, Alexandra Navrotsky. (2017). Tailoring mesoporous γ - Al_2O_3 properties by transition metal doping: a combined experimental and computational study. *Chemistry of Materials*, 29(3): 1338-49. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05041>.
- Fu, Qi, Adam Weber, Maria Flytzani-stephanopoulos. (2001). Nanostructured Au – CeO_2 catalysts for low-temperature water – Gas Shift. *Catalysis Letters*, 77(1): 87-95. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1012666128812>.
- Fu, Yang, Benoit Pichon, François Devred, Michael L. Singleton, Sophie Hermans. (2022). Synthesis of spherical, rod, or chain ni nanoparticles and their structure – Activity relationship in glucose hydrogenation reaction. *Journal of Catalysis*, 415 (nov.): 63-76. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.09.028>.
- Fujishima, Akira, Kanichi Honda. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358): 38-40. <https://doi.org/10.1038/238038a0>.
- Ghampson, I. T., G Pecchi, J. L. G. Fierro, A. Videla, N. Escalona. (2017). Catalytic hydrodeoxygenation of anisole over $\text{Re-MoO}_x/\text{TiO}_2$ and $\text{Re-VO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 208: 60-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.047>.
- Gopal, Neeruganti O., Md Hussain Basha. (2018). TiO_2 nano-flakes with high activity obtained from phosphorus doped TiO_2 nanoparticles by hydrothermal method. *Ceramics International*, 44(18): 22129–34. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.325>.
- Guo, Zhilei, Guohua Jing, Sara A. Tolba, Chung-Shin Yuan, Yu-Hua Li, Xiaowei Zhang, Zhiwei Huang, et al. (2023). Design and construction of an O-Au-O coordination environment in Au single atom-doped Ti 4+ defected TiO_2 for an enhanced oxidative ability of lattice oxygen for Hg^0 oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 451: 138895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138895>.
- Haider, Adawiyah J., Zainab N. Jameel, Imad H. M. Al-Hussaini. (2019). Review on: titanium dioxide applications. *Energy Procedia*, 157: 17–29. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.
- Hanková, Adéla, Anna Kuzminova, Jan Hanuš, Tereza Košutová, Pavel Solař, Jaro-

- slav Kousal, Ondřej Kylián. (2022). Nanostructured and columnar vanadium and vanadium oxides films synthesized by means of magnetron-based gas aggregation source. *Surface and Coatings Technology*, 431 (febr.): 128015. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128015>.
- Ingebretsen, Bradley J, Egon Matijević. (1980). Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols-2. Spherical particles of aluminum hydrous oxide. *Journal of Aerosol Science*, 11(3): 271-80. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(80\)90101-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(80)90101-9).
- Jayan, M. Arul, S. S. Dawn, G. G. Vinoth Kumar. (2020). Facile preparation of highly dispersed copper promoted cobalt catalyst supported on alumina nanospheres. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129221>.
- Jiang, Cong, Maohong Fan, Ge Gao, Wufeng Jiang, Xiaoshan Li, Cong Luo, Liqi Zhang, Fan Wu. (2022). Nanostructured ALOOH-A promising catalyst to reduce energy consumption for amine-based CO₂ capture. *Separation and Purification Technology*, 303: 1383-5866. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122232>.
- Juárez-Moreno, Karla, J. Noé Díaz De León, Trino A. Zepeda, Rafael Vázquez-Duhalte, Sergio Fuentes. (2015). Oxidative transformation of dibenzothiophene by chloroperoxidase enzyme immobilized on (1D)- γ -Al₂O₃ nanorods. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 115. Elsevier B.V.: 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.02.004>.
- Jun-Cheng, Li, Xiang Lan, Xu Feng, Wang Zhan-Wen, Wei Fei. (2006). Effect of hydrothermal treatment on the acidity distribution of γ -Al₂O₃ support. *Applied Surface Science*, 253(2): 766-70. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.003>.
- Kasuga, Tomoko, Masayoshi Hiramatsu, Akihiko Hoson, Toru Sekino, Koichi Niihara. (1999). Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, 11(15): 1307-11. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H).
- Kaur, Arshpreet, Bharat Bajaj, Ajeet Kaushik, Anju Saini, Dhiraj Sud. (2022). A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures: status and prospects. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116005>.
- Khajeh Talkhoncheh, Saeed, Mohammad Haghghi. (2015). Syngas production via dry reforming of methane over Ni-based nanocatalyst over various supports of clinoptilolite, ceria and alumina. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.01.020>.
- Khdary, Nezar H., Alhanouf S. Alayyar, Latifah M. Alsarhan, Saeed Alshihri, Mohamed Mokhtar. (2022). Metal oxides as catalyst/supporter for CO₂ capture and conversion, review. *Catalysts*, 12(3), 300; <https://doi.org/10.3390/catal12030300>.
- Komanicky, Vladimir, Hakim Iddir, Kee-Chul Chang, Andreas Menzel, Goran Karapetrov, Daniel Hennessy, Peter Zapol, and Hoydoo You. (2009). Shape-dependent activity of platinum array catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 131(16): 5732-33. <https://doi.org/10.1021/ja900459w>.
- László, Balázs, Kornélia Baán, Zsuzsa Ferencz, Gábor Galbács, Albert Oszkó, Zoltán Kónya, János Kiss, András Erdőhelyi. (2018). Gold size effect in the thermal-induced reaction of CO₂ and H₂ on titania- and titanate nanotube-supported

- gold catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(1): 470-77. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15772>.
- Laurenti, Dorothée, Bo Phung-Ngoc, Charbel Roukoss, Elodie Devers, Karin Marchand, Laurence Massin, Laurent Lemaitre, Cristèle Legens, Anne Agathe Quoineaud, Michel Vrinat. (2013). Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: comparison between Γ_c , Γ_t , and δ -alumina. *Journal of Catalysis*, 297(ene.): 165-75. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.006>.
- Liu, Fang, Xiaohai Zheng, Jiebo Chen, Ying Zheng, Lilong Jiang. (2015). Controlling the synthesis and application of nanocrystalline spherical and ordered mesoporous alumina with high thermal stability. *RSC Advances*, 5(114): 93917-25. <https://doi.org/10.1039/C5RA12111F>.
- Liu, Shanshan, Hao Wang, Ying Wei, Runduo Zhang, Sebastien Royer. (2019). Morphology-oriented ZrO_2 -supported vanadium oxide for the NH_3 -SCR process: importance of structural and textural properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(25): 22240-54. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03429>.
- López-Rodríguez, L., Araiza, D. G., Arcos, D. G., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G. (2022). Bimetallic Cu-Pt catalysts over nanoshaped ceria for hydrogen production via methanol. decomposition. *Catalysis Today*, 394-396(jul.): 486-498. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.003>.
- Mai, Hao-Xin, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Rui Si, Wei Feng, Hong-Peng Zhang, Hai-Chao Liu, Chun-Hua Yan. (2005). Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51): 24380-85. <https://doi.org/10.1021/jp055584b>.
- Martín, Nancy, Margarita Viniegra, Rubicelia Vargas, Jorge Garza. (2021). Nanostructured oxides of transition metals with applications in catalysis. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 14(26): 1-16.
- Matsuda, S., A. Kato. (1983). Titanium oxide based catalysts - A review. *Applied Catalysis*, 8(2): 149-65. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80076-1](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80076-1).
- Mendoza-Núñez, E. M., A. Solís-García, C. Ortiz-Domínguez, C. E. Soto-Arteaga, D. Domínguez, O. E. Contreras, S. Fuentes-Moyado, J. N. Díaz de León. (2022). Insight into alcohol transformation over binary Al_2O_3 - Y_2O_3 mixed oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, mayo, 121567. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121567>.
- Ota, Misaki, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Yasuhiro Sakamoto, Norikazu Nishiyama. (2018). Low temperature synthesized $H_2Ti_3O_7$ nanotubes with a high CO_2 adsorption property by amine modification. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00317>.
- Ouyang, Yuge, Xiaofei Li, Fei Ding, Liuyang Bai, Fangli Yuan. (2020). Simultaneously enhance thermal conductive property and mechanical properties of silicon rubber composites by introducing ultrafine Al_2O_3 nanospheres prepared via thermal plasma. *Composites Science and Technology*, 190: 108019. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108019>.
- Over, Herbert. (2021). Fundamental studies of planar single-crystalline oxide model

- electrodes (RuO₂, IrO₂) for acidic water splitting. *ACS Catalysis*, 11(14): 8848-71. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01973>.
- Patiño-Guillén, Gerardo, Alan Arceta-Lozano, Jessica A. Falcón-Montes, Esmeralda García-Díaz, Jorge Noé Díaz de León, Rafael Vázquez-Duhalt, Guanhui Gao, Miguel Ángel Méndez-Rojas, Jessica Campos-Delgado. (2021). Simple *in situ* functionalization of carbon nanospheres. *Nanotechnology*, 32(8). IOP Publishing: 085602. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc8b3>.
- Peláez, Miguel, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai, Michael K. Seery, Polycarpus Falaras, Athanassios G. Kontos, Patrick S. M. Dunlop *et al.* (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B, Environmental*, 125: 331-49. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- Phung, Thanh Khoa, Lorian Proietti Hernández, Alberto Lagazzo, Guido Busca. (2015). Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: lewis acidity, brønsted acidity and confinement effects. *Applied Catalysis A: General*, 493: 77-89. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.047>.
- Puga, Alberto V., Avelino Corma. (2018). Hydrogenation of CO₂ on nickel-iron nanoparticles under sunlight irradiation. *Topics in Catalysis*, 61(18-19): 1810-19. Springer US. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1030-2>.
- Romero-Núñez, Araceli, Antonio Gómez-Cortés, Hugo Tiznado, Gabriela Díaz. (2018). *Ni-doped ceria nanorods for the WGS reaction: effect of Ni distribution in methane suppression*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.009>.
- Safo, I. A., M. Werheid, C. Dosche, M. Oezaslan. (2019). The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes. *Nanoscale Advances*, 1(8): 3095-3106. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/C9NA00186G>.
- Sakashita, Y., T. Yoneda. (1999). Orientation of MoS₂ clusters supported on two kinds of γ -Al₂O₃ single crystal surfaces with different indices. *Journal of Catalysis*, 185(2): 487-95. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2504>.
- Satterfield, Charles N. (1991). *Heterogeneous Catalysis in Practice*. EUA: McGraw-Hill.
- Shi, Wei, Guangyan Xu, Xuewang Han, Yingjie Wang, Zhi Liu, Sen Xue, Nannan Sun *et al.* (2023). Nano-sized alumina supported palladium catalysts for methane combustion with excellent thermal stability. *Journal of Environmental Sciences*, 126: 333-47. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.030>.
- Shojaie-Bahaabad, M., E. Taheri-Nassaj. (2008). *Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.03.012>.
- Song, Yuan Jun, Mingliang Wang, Xiao Yang Zhang, Jing Yuan Wu, Tong Zhang. (2014). Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of highyield silver nanospheres and nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 9(1). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-17>.
- Sun, Xiaoming, Yadong Li. (2003). Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry - A European Journal*, 9(10): 2229-38. <https://doi.org/10.1002/chem.200204394>.

- Tauster, S. J., S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley. (1981). Strong interactions in supported-metal catalysts. *Science*, 211(4487): 1121-25. <https://doi.org/10.1126/science.211.4487.1121>.
- Topsøe, Henrik, Bjerne S. Clausen, Franklin E. Massoth. (1996). Hydrotreating catalysis. *Catalysis*, 1-269. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61040-0_1.
- Trovarelli, A. y Llorca, J. (2017). Ceria catalysts at nanoscale: how do crystal shapes catalysis? *ACS Catalysis*, 7(7): 4716-4735. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.
- Trueba, Monica, Stefano P. Trasatti. (2005). γ -alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 17: 3393-3403. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>.
- Valadez-Rentería, Ernesto, Rafael Pérez-González, Christian Gómez-Solís, Luis Armando Díaz-Torres, Armando Encinas, Jorge Oliva, Vicente Rodríguez-González. (2023). A novel and stretchable carbon-nanotube/Ni@TiO₂:W photocatalytic composite for the complete removal of diclofenac drug from the drinking water. *Journal of Environmental Sciences*, 126(abr.): 575-89. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.05.028>.
- Wang, Feng, Chuanhao Li, Ling-Dong Sun, Haoshuai Wu, Tian Ming, Jianfang Wang, Jimmy C. Yu, Chun-Hua Yan. (2011). Heteroepitaxial growth of high-index-faceted palladium nanoshells and their catalytic performance. *Journal of the American Chemical Society*, 133(4): 1106-11. <https://doi.org/10.1021/ja1095733>.
- Wang, Junlei, Kuan Wang, Zhen Hong He, Song Song Li, Rong Rong Zhang, Pengfei Guo, Weitao Wang, Yang Yang, Zhao Tie Liu. (2021). Solvent-induced synthesis of hierarchical TiO₂ nanoflowers with tunable morphology by monolayer self-assembly for probing the photocatalytic performance. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 0123456789. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00445-2>.
- Wu, Z., Li, M. y Overbury, S. H. (2012). On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *Journal of Catalysis*, 285(1): 61-73. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.01>.
- Xu, Run, Dingsheng Wang, Jiatao Zhang, Yadong Li. (2006). Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene. *Chemistry – An Asian Journal*, 1(6): 888-93. <https://doi.org/10.1002/asia.200600260>.
- Yao, Ruwei, Jian Wei, Qingjie Ge, Jing Xu, Yu Han, Hengyong Xu, Jian Sun. (2021). Structure sensitivity of iron oxide catalyst for CO₂ hydrogenation. *Catalysis Today*, 371(jul.): 134-41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.073>.
- Yuan, Quan, An-Xiang Yin, Chen Luo, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Wen-Tao Duan, Hai-Chao Liu, Chun-Hua Yan. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous γ -aluminas with high thermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11): 3465-72. <https://doi.org/10.1021/ja0764308>.
- Zhang, Lisha, Wenzhong Wang, Zhigang Chen, Lin Zhou, Haolan Xu, Wei Zhu. (2007). Fabrication of flower-like Bi₂WO₆ superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 17(24): 2526. <https://doi.org/10.1039/b616460a>.

- Zhang, Shilan, Songsong Zhi, Hongju Wang, Jing Guo, Weihao Sun, Lu Zhang, Yi Jiang, Xiaguang Zhang, Kai Jiang, Dapeng Wu. (2023). Laser-assisted rapid synthesis of anatase/rutile TiO₂ heterojunction with function-specified micro-zones for the effective photo-oxidation of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, 453: 139702. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139702>.
- Zhang, Zhice, Josephine B. M. Goodall, Sonal Brown, Lisa Karlsson, Robin J. H. Clark, John L. Hutchison, I. U. Rehman, Jawwad A. Darr. (2010). Continuous hydrothermal synthesis of extensive 2D sodium titanate (Na₂Ti₃O₇) nano-sheets. *Dalton Transactions*, 39(3): 711-14. <https://doi.org/10.1039/b915699b>.
- Zhong, Zhuojie, Junxuan Li, Minyin Jian, Riyang Shu, Zhipeng Tian, Chao Wang, Ying Chen, Ning Shi, Yanxue Wu. (2023). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds over Ru/TiO₂ catalyst: effect of TiO₂ morphology. *Fuel*, 333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126241>.
- Zhou, K., X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li. (2005). Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, 229(1): 206-12. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.004>.