



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**NANOCATALIZADORES DE Au-Ni PARA LA  
OXIDACIÓN DE CO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**IVÁN MORENO IZQUIERDO**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Dr. MARTIN GUILLERMO HERNANDEZ LUNA

**VOCAL:** Profesor: M. en C. CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

**SECRETARIO:** Profesor: Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Dr. RAFAEL HERRERA NAJERA

**2° SUPLENTE:** Profesor: Dra. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y  
DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET), CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:** DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

(nombre y firma)

**SUSTENTANTE:** IVÁN MORENO IZQUIERDO

(nombre (s) y firma (s))

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres Eva y Enrique, que con su comprensión y apoyo incondicional me han ayudado a lograr esta meta de mi vida. Gracias a ustedes por darme la vida y tratar de guiarme en este camino, que con los errores y aciertos aprendemos día con día, que con las dificultades que hemos tenido nunca nos damos por vencidos, por ese ánimo de salir adelante frente a cualquier obstáculo en la vida. A ti papá por enseñarme, con tu ejemplo, la constancia en el trabajo. A ti mamá por ser una gran persona, admiro tu gran nobleza, mi amiga e incansable mujer trabajadora.

A mis hermanos Jafet, Omar, Nancy, Gisela, Oscar, que han estado ahí cuando los he necesitado, por darme apoyo moral en los momentos más difíciles que he pasado, saben que siempre estaré ahí para escucharlos cuando lo necesiten, les dedico este trabajo y confié en que logren éxito y felicidad en sus vidas.

A mi familia en general, que me ha apoyado siempre y me han dado ánimos por seguir adelante, especialmente a tía María, Jenny y Abue gracias por su generosidad y hospitalidad, por sus consejos, por escucharme cuando lo necesito, tía María muchas gracias eres una de las personas de quien más aprendo y admiro. David, gracias por los viernes de chelas. A tío Jaime y familia por compartirme su vida y permitirme entrar en su familia, gracias por tu confianza y las enseñanzas. A tía Aurora, Primo y Abue gracias por su apoyo y cariño siempre serán correspondidos.

A mis compañeros y amigos de la generación con quienes compartí esta maravillosa etapa de nuestras vidas. Esperando la concluyan y que tengan éxito en sus vidas. Con los que estuve en el principio Lidia, Javier, Vero y con los que acabe Cecy, Fer, Yamin, Flor, entre muchos otros más y no menos importantes, gracias.

A los compañeros de “la barda” Noemí, Odín, Stimpy, Momio, Panda, Rodas, Patas, Adrián, Miss, Erika, Gris, Karla, etc., con quienes pase muchos momentos agradables. En especial a Noemí gracias por la gran amistad que hay entre nosotros. Chino extraño esos días de fiesta.

A mi asesor el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por su paciencia, amabilidad y entrega, admiro su trayectoria y persona, gracias por comprender las dificultades por las que pase y por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A todos en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET: Dra. América, Dr. José Ocotlán, Hugo, Viridiana, Alberto, Antonio y demás; por su experiencia transmitida y las facilidades para la realización de este trabajo, por su amistad y su tiempo, gracias.

Agradezco el apoyo financiero brindado para la realización de este trabajo, a los siguientes proyectos:

- Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA-IMPULSA01).
- Proyecto PAPIIT IN108310, “Estabilización de nanopartículas Au-M soportadas en óxidos mixtos y dopados para su uso como catalizadores en reacciones de interés ambiental”.
- Red de Nanociencias y Nanotecnología del CONACYT.

A Iván Puente Lee, por el apoyo en la caracterización de las muestras mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Facultad de Química, UNAM.

A Roberto Hernández por el apoyo en la caracterización de las muestras por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Instituto de Física, UNAM.

A Adriana Tejeda por la caracterización de las muestras mediante Difracción de Rayos X (DRX), Instituto de Investigación en Materiales, UNAM.

A la Dra. América por el apoyo en la caracterización de las muestras por espectroscopia UV-vis, CCADET, UNAM.

Al Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.

A todos ustedes gracias.

Iván Moreno Izquierdo

<b>SIGLAS</b>	<b>Significado</b>
<b>CDP</b>	Co-depósito-precipitación
<b>DP</b>	Depósito-precipitación
<b>DP NaOH</b>	Depósito-precipitación con hidróxido de sodio
<b>DPS</b>	Depósito-precipitación secuencial
<b>DPU</b>	Depósito-precipitación con urea
<b>DRIFT</b>	Espectroscopia infrarroja mediante refractancia difusa
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
<b>HRTEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>PIE</b>	Punto isoeléctrico
<b>PZC</b>	Punto de cero carga
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TPR</b>	Reducción a temperatura programada
<b>UV-vis</b>	Ultravioleta-visible

## Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Contaminación .....	1
1.1.1 Nanociencia y Nanotecnología. ....	3
1.2 Catálisis .....	4
1.3 Nanopartículas de oro soportadas. ....	9
1.3.1 Métodos de preparación. ....	10
1.3.2 Efecto del soporte sobre la actividad catalítica del oro. ....	15
1.3.3 Tratamiento Térmico. ....	18
1.3.4 Condiciones de almacenamiento del catalizador. ....	19
1.3.5 Actividad catalítica del oro. Mecanismo de reacción para la oxidación de CO.....	20
1.3.6 Estabilidad de los catalizadores del oro. ....	22
1.4 Catalizadores Bimetálicos. ....	22
1.4.1 Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos.....	24
1.5 Níquel en catálisis. ....	25
1.5.1 Aplicaciones del níquel. ....	26
1.6 Catalizadores bimetálicos Au-Ni. ....	27
1.7 Características para comercializar un catalizador. ....	28
1.7.1 Aplicaciones comerciales.....	29
2. OBJETIVOS.....	30
3. PARTE EXPERIMENTAL. ....	31
3.1 Preparación de Catalizadores. ....	31
3.1.1 Preparación de muestras monometálicas. ....	31
3.1.2 Preparación de muestras bimetálicas.....	33
3.1.3 Relación molar en la preparación de muestras bimetálicas. ....	34
3.2 Tratamiento Térmico. ....	34
3.3 Actividad Catalítica.....	35
3.4 Caracterización.....	37
3.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). ....	37
3.4.2 Análisis elemental (Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X, EDS). ....	38

3.4.3 Espectroscopia UV-Visible. ....	39
3.4.4 Difracción de Rayos X (DRX). ....	40
3.4.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR). ....	42
3.4.6 Espectroscopia IR mediante Refractancia Difusa (DRIFTS). ....	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	46
4.1 Catalizadores sintetizados. ....	46
4.2 Influencia del tratamiento térmico en la actividad catalítica. ....	48
4.3 Efecto de la relación molar en la actividad catalítica. ....	54
4.4. Análisis Elemental (EDS). ....	56
4.5 Espectroscopia UV-vis. ....	63
4.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR). ....	66
4.7 Espectroscopia IR mediante refractancia difusa (DRIFTS). ....	72
4.8 Difracción de Rayos X (DRX). ....	95
4.9 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). ....	98
4.10 Estabilidad en función del tiempo de reacción. ....	108
5. CONCLUSIONES. ....	110
6. BIBLIOGRAFÍA. ....	113
7. ANEXOS. ....	116

## *1. INTRODUCCIÓN.*

### *1.1 Contaminación.*

Las actividades humanas del mundo moderno, que requieren un gran consumo de energía, tienen como consecuencia la producción de sustancias tóxicas que son emitidas a la atmósfera, generando algo que conocemos como contaminación. La quema de combustibles, la producción de energía eléctrica, los procesos industriales así como el sector transporte han introducido gran cantidad de contaminantes a la atmósfera. Estos contaminantes son emitidos ya sea en forma de pequeñas partículas sólidas o en forma de gases que son más peligrosos debido a su larga permanencia en la atmósfera, provocando el deterioro de la capa de ozono, el efecto invernadero o calentamiento global, entre otros. Dentro de estos contaminantes se encuentra principalmente el monóxido de carbono (CO) que representa aproximadamente el 75% de los contaminantes emitidos a la atmósfera.

El monóxido de carbono es un gas altamente tóxico, incoloro e inodoro que representa más de la mitad de la masa total de las emisiones contaminantes a la atmósfera. Una de las fuentes de emisión es debida a la quema de combustibles fósiles en condiciones distintas a la ideal, que es cuando alguna de las siguientes variables no se mantiene lo suficientemente alta: el suministro de oxígeno, la temperatura de combustión, el tiempo de residencia de la mezcla reaccionante a alta temperatura y la turbulencia (una buena mezcla entre los reactivos) de la cámara de combustión, por lo que se presenta una combustión incompleta produciendo CO en lugar de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono). Estos parámetros se tienen mejor controlados en fuentes estacionarias de combustión que en vehículos automotores. Por ésta razón, aproximadamente el 75 % de las emisiones de CO provienen de fuentes móviles. La permanencia media de las moléculas de CO en la atmósfera, es de un mes aproximadamente, antes de oxidarse y convertirse en CO<sub>2</sub>.

Aparentemente no hay un efecto negativo en materiales y plantas con los niveles de CO que presenta el aire urbano debido a la alta estabilidad de la molécula; su importancia radica en los daños que puede causar a la salud humana al permanecer expuestos por períodos prolongados a concentraciones elevadas de éste contaminante. El CO es un gas asfixiante, interfiere con el transporte de oxígeno en la sangre, de los pulmones a los órganos y tejidos

del cuerpo. El CO tiene la capacidad de unirse fuertemente a la hemoglobina, la proteína de los glóbulos rojos que al combinarse con el CO forma carboxihemoglobina (COHb), lo cual reduce significativamente la oxigenación de nuestro cuerpo (hipoxia), ya que el CO tiene una afinidad de combinación 200 veces mayor que el oxígeno con la hemoglobina. La hipoxia causada por CO puede afectar el funcionamiento del cerebro y los latidos del corazón aumentan en un intento por compensar el déficit de oxígeno. Los síntomas por envenenamiento con CO van desde fatiga y dolores de cabeza, hasta serios daños como enfermedades cardiovasculares, pérdida de la habilidad del cerebro de percibir y reaccionar y en caso extremo hasta la muerte [1].

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda como límite para preservar la salud pública una concentración de 9 ppm (ó 10,000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) promedio de 8 horas 1 vez al año [4]. La Norma Oficial Mexicana (NOM) de CO establece como medida de protección a la salud de la población, una concentración límite de 11 ppm (ó 12,595  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) promedio de 8 horas 1 vez al año [5].

En la Ciudad de México, la exposición a CO está determinada por la proximidad con las fuentes, como lo es el tráfico intenso, sin embargo las concentraciones promedio de 8 horas son por lo regular inferiores a la norma establecida. Dentro de una cocina puede haber concentraciones de 10 a 30 ppm de CO, pero puede llegar a 50 ppm, o más, en cortos periodos de tiempo, el cigarrillo es también una importante fuente de emisión de CO en interiores [3]. Por lo tanto la estufa, sistemas de calefacción a gas e incluso el cigarrillo son fuentes de emisión directa de éste contaminante, por lo que la calidad del aire en sitios cerrados como la casa o la oficina puede tener mayores consecuencias en la salud que el aire ambiente [3].

El sector transporte emite alrededor del 75 por ciento del total de la emisiones de CO, y en las áreas urbanas casi el total de CO emitido es generado por los motores de los automóviles [1]. En la actualidad existe mayor conciencia respecto a no contaminar más la atmósfera terrestre. La introducción de la legislación ambiental mundial ha ayudado a reducir los niveles de emisiones contaminantes gaseosos de vehículos, la emisión de hidrocarburos de industrias, y se han estimulado los esfuerzos por diseñar procesos

catalíticos que encuentren estos requerimientos [2]. Entre estos procesos catalíticos se encuentra la oxidación de CO, que ha sido objeto de mucha atención, creciendo así las aplicaciones en purificación del aire y control de contaminantes.

### *1.1.1 Nanociencia y Nanotecnología.*

El desarrollo científico y tecnológico en los últimos veinte años ha permitido la construcción y manipulación de materiales a escala del nanómetro (nm, millonésima parte de un milímetro). Al manipular la materia a esta escala tan minúscula, los átomos y moléculas muestran fenómenos y propiedades totalmente nuevas, es decir, las propiedades físicas y químicas de la materia cambian. La conductividad eléctrica, el color, la resistencia, la elasticidad y la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala.

La nanociencia es definida como el conjunto de conocimientos y metodologías dirigidas a fabricar, estudiar y caracterizar estructuras funcionales dentro del rango de los nanómetros. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, quien es considerado el padre de la nanociencia y que en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas.

La nanotecnología es la aplicación práctica del estudio de la nanociencia, define las técnicas que se aplican a un proceso a nivel de nanoescala y permite trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos.

Una de las aplicaciones más inmediatas de la nanotecnología son las nanopartículas: unidades más grandes que los átomos y las moléculas que poseen características propias, distintas a la de un material de mayor tamaño, y que están avanzando con descubrimientos en distintas áreas de la ciencia. Estas nanopartículas son creadas artificialmente en laboratorios de ingeniería de partículas [11].

Las nuevas propiedades físicas y químicas de las nanopartículas van a depender de características tales como: forma, tamaño, composición, características de superficie y

estructura interna. Es por esta razón que actualmente se desarrollan constantemente diversos métodos para su síntesis.

Los efectos de tamaño y de superficie son más notables cuando las dimensiones de las nanopartículas son menores a los 10 nm. Entre los efectos que resultan debido al tamaño se encuentra: el confinamiento de electrones, que en nanopartículas metálicas y semiconductores les confiere efectos cuánticos, que son apreciables a través de propiedades magnéticas y/o eléctricas; así como propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica. Los efectos de superficie se manifiestan a través de un incremento en el área superficial por unidad de volumen, así como de las energías libres superficiales, afectando propiedades tales como la temperatura de fusión y la reactividad química [12].

Existe gran variedad de campos de aplicación de las nanopartículas. De forma general se pueden dividir en aplicaciones de tipo fundamental e industrial. Dentro de las de tipo fundamental se encuentran: el estudio de propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas y electrocatalíticas. En las de tipo industrial se encuentran: los sensores, materiales cerámicos, pigmentos (propiedades ópticas), catalizadores (dispersados y soportados) para baterías, pilas de combustible, electrodos, así como también en aplicaciones médicas y biológicas.

Las nanopartículas son de gran interés no sólo por su tamaño, sino también por la modificación de sus propiedades. La preparación, caracterización y aplicación de nanopartículas representa uno de los campos más interesantes dentro de la catálisis.

### *1.2 Catálisis.*

La catálisis es un fenómeno natural en donde los reactivos se transforman en productos mediante la presencia de un catalizador el cual no se altera durante el curso de la reacción. Este catalizador está íntimamente relacionado con la rapidez a la cual se lleva a cabo la reacción química. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química. La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas, tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de tales transformaciones (etapas elementales). La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas, las cuales en su conjunto

constituyen el mecanismo de reacción. El concepto de rapidez de reacción se traduce como la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química y está definida en términos de parámetros que pueden ser medidos en la transformación, como lo es la concentración de reactivos y/o productos consumidos o producidos en el sistema con respecto al tiempo. La rapidez de reacción depende de la energía de activación, que es la energía mínima necesaria para que los reactivos puedan dar un producto; así como también de la temperatura del sistema reaccionante.

En la catálisis se involucra una especie conocida como catalizador, el cual es una sustancia química o compuesto que modifica la rapidez de reacción. El catalizador promueve un mecanismo de reacción alterno, en el cual la energía de activación es menor comparado al que habría en ausencia del mismo.

W. Ostwald, fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador, en el sistema de reacción, se limita a modificar la rapidez de transformación ya que el catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador, en un sistema específico, depende de su naturaleza química. Por su propia naturaleza, la catálisis está íntimamente relacionada con múltiples aspectos de las ciencias básicas, por ejemplo, en fisicoquímica es vital el estudio de la energía de superficies y los mecanismos de adsorción, la teoría de velocidades de reacciones químicas, el estudio de energías de activación; y las múltiples técnicas espectroscópicas disponibles para la observación de fenómenos fisicoquímicos, como son la espectroscopia en el ultravioleta (UV), en el infrarrojo (IR), resonancia paramagnética electrónica y resonancia magnética nuclear. También la catálisis está relacionada con las ramas de la física del estado sólido. El estudio de la estructura de superficies sólidas se puede hacer mediante rayos X y microscopía electrónica. El uso de propiedades eléctricas y ópticas de un sólido para correlacionarlo con sus propiedades catalíticas también es importante [13].

Un catalizador no puede actuar en reacciones imposibles. El catalizador puede tener varios efectos en un sistema reaccionante, un efecto acelerador y un efecto orientador (selectividad), cuando varios productos pueden ser obtenidos en una reacción. El

catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, se puede decir que un catalizador es estable cuando en periodos cortos permanece inalterado.

En función del medio reaccionante y del catalizador, la catálisis se divide en tres tipos: homogénea, heterogénea y enzimática. Entre ellas, la más utilizada en los procesos industriales es la catálisis heterogénea.

*Catálisis homogénea:* Es aquella en la que todas las especies cinéticamente activas, incluyendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una rapidez de reacción similar en todos los puntos. Se considera también catálisis homogénea el caso donde uno de los reactivos es gas y el otro u otros, incluido el catalizador, se encuentran en fase líquida, esto debido a la solubilidad del gas en la fase líquida, ya que la transformación se produce en el líquido y no en la interfase gas-líquido, en donde la naturaleza de los productos tampoco influye.

*Catálisis heterogénea:* Es aquella en la que el catalizador es insoluble. Son los sistemas químicos en los cuales el catalizador provoca la transformación y forma una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen al menos dos fases y una superficie de contacto en donde se lleva a cabo la reacción y el fluido es el producto de reacción o reactivos sin transformar.

*Catálisis enzimática:* Es aquella en donde el catalizador es una enzima, la cual es una molécula orgánica y generalmente contiene una proteína que forma un coloide. Estos catalizadores se encuentran dentro del cuerpo humano y sin ellos no sería posible la vida.

La mayoría de los procesos en catálisis heterogénea utilizan catalizadores sólidos. Es por esto que este tipo de catálisis es la más común y de mayor aplicación industrial debido principalmente a la facilidad de separación entre los productos finales y el catalizador sólido. Estos catalizadores sólidos están compuestos por una fase activa, el soporte y el promotor.

La fase activa es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser compuesta por uno o varios elementos químicos, se caracteriza por que puede llevar a cabo por sí misma la reacción en las condiciones establecidas, sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado y puede ser sensible a la variación de las condiciones

ambientales como temperatura, humedad, etc., por lo que se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y es el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por tanto presentar un área superficial específica elevada. Además, el soporte debe tener buena resistencia mecánica, si se usan flujos muy altos, y buena resistencia térmica, si es que la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas.

El promotor es la sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte, en pequeñas proporciones, permite mejorar las características del catalizador como su actividad, selectividad o estabilidad.

Comúnmente la clasificación de los catalizadores heterogéneos se da de acuerdo con la naturaleza de la fase activa y esta es: óxidos metálicos, sulfuros metálicos y metales. Los óxidos metálicos son usados principalmente para la oxidación selectiva de hidrocarburos y la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ . Los sulfuros metálicos son usados para la hidrodesulfuración del petróleo. Los metales son ampliamente utilizados en una variedad de reacciones, por ejemplo en la oxidación y reducción de  $\text{NO}_x$  con hidrocarburos.

Los metales de transición se ocupan debido a que presentan diversos estados de oxidación, lo cual les ayuda a formar complejos que favorecen las reacciones de óxido-reducción, ya que actúan como fuente o receptor de electrones. Como fases activas son capaces de quimisorber los reactivos, aunque algunos óxidos de los metales de transición son ocupados como soportes, ya que presentan la propiedad de ser reducibles, lo que les da la capacidad de adsorber especies atómicas.

La mayoría de los metales utilizados para la fase activa del catalizador corresponden a metales de los grupos IB y VIIIB de la tabla periódica. Los metales más utilizados son: Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag y el Pt. El Ru e Ir tienen aplicaciones limitadas, en el caso del iridio debido a su alto costo y escasas fuentes en la corteza terrestre. El osmio (Os) es poco utilizado ya que sus óxidos son tóxicos, y el oro (Au) fue escasamente utilizado ya que hasta hace algunos años se consideraba que tenía poca o nula actividad catalítica.

Para que el fenómeno catalítico ocurra es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que, la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se presenta sobre la superficie del catalizador. Esta característica nos lleva al concepto de adsorción.

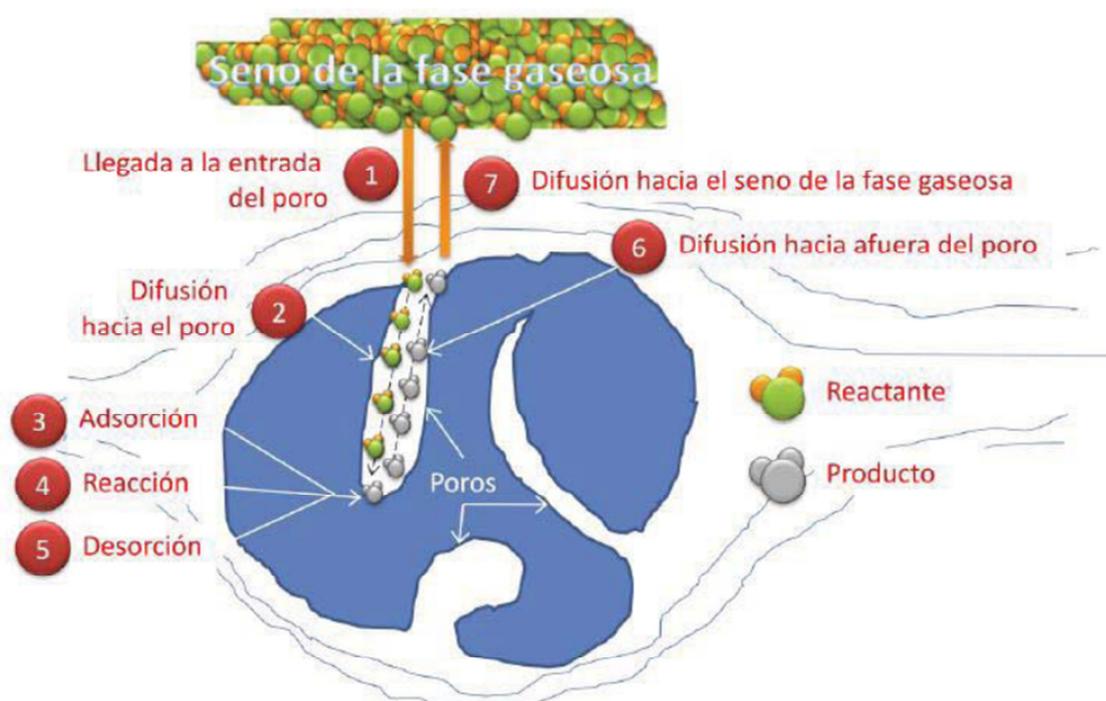
La adsorción de moléculas de una fase fluida en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea (adsorción o quimisorción de al menos un reactivo). Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentren a su alrededor siempre y cuando sean afines a ellos. La quimisorción ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. La adsorción del reactante sobre la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactante que permite la reacción y que normalmente no ocurriría en otras circunstancias.

La quimisorción presenta varias características: tiene especificidad, es decir, que solo algunos sitios adsorben ciertas moléculas; existe una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un enlace químico; se desprende calor debido al rompimiento y formación del enlace; generalmente se requiere el suministro de energía para iniciar el proceso de quimisorción.

Básicamente la catálisis heterogénea implica los siguientes pasos [14], mostrados en la Figura 1:

- 1) Transporte de los reactivos del seno del fluido a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
- 2) Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
- 3) Adsorción de los reactivos en puntos internos de la partícula catalítica.
- 4) Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
- 5) Desorción de los productos adsorbidos.
- 6) Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula catalizadora.

7) Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido al seno del fluido.



**Figura 1. Eventos involucrados en el proceso de conversión de reactivos a productos en catálisis heterogénea.**

### 1.3 Nanopartículas de oro soportadas.

El oro (Au) es el metal más dúctil y maleable que conocemos, es resistente y buen conductor de la electricidad, resulta fácilmente identificable por su color amarillo metálico. Es poco reactivo y no le afectan el agua, el calor, el aire, ni la mayoría de los disolventes conocidos. Solo es atacado por el mercurio y por el agua regia (mezcla de ácido nítrico con ácido clorhídrico). Su extraordinaria resistencia a la oxidación y a la corrosión le ha valido el calificativo de metal noble, que comparte con la plata, el mercurio, entre otros. Sin embargo, es muy inactivo a nivel macroscópico.

Antes de la década de los 80's, el rol del oro en la catálisis era despreciable, pues se le consideraba químicamente inerte. Fue en el año de 1987 cuando Masatake Haruta y su grupo de colaboradores presentaron ante el mundo su descubrimiento, en donde

evidenciaron que el oro en forma de nanopartículas (menores que 5 nm) soportadas sobre óxidos metálicos, usando el método de depósito-precipitación con NaOH (DP NaOH), mostraba actividades sorprendentemente altas a temperaturas tan bajas como  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la oxidación de CO [15].

A partir del descubrimiento de Haruta muchas investigaciones se han llevado a cabo, tanto en el desarrollo de nuevos catalizadores, así como para tratar de entender y explicar por qué el oro presenta una mayor actividad cuando está presente en forma de nanopartículas, e inactivo cuando está en forma de bulto. Se han encontrado otras reacciones en las cuales el oro también presenta buena actividad y/o selectividad, con aplicaciones importantes en la industria y para el cuidado del ambiente como lo son: la reducción de  $\text{NO}_x$  [16], epoxidación de propileno [17], oxidación selectiva de CO en  $\text{H}_2$  [18], combustión de metano [19] y la reacción de desplazamiento del gas de agua [6, 20] entre otras.

Desde el descubrimiento de Haruta, la oxidación de CO con  $\text{O}_2$  (oxígeno) ha sido la reacción más estudiada en catálisis heterogénea [21], y se ha concluido que la reactividad de los catalizadores basados en oro depende de varios factores [22-24]:

- El tamaño de las partículas de oro.
- El método y condiciones de síntesis.
- Las condiciones del tratamiento térmico.
- El tipo de soporte empleado.
- Las condiciones de almacenamiento de los catalizadores.

### *1.3.1 Métodos de preparación.*

Los métodos de preparación se pueden dividir en dos clases: I) el soporte y el precursor del metal son formados al mismo tiempo (coprecipitación) y II) El precursor de oro es aplicado al soporte preformado (impregnación, adsorción iónica y depósito-precipitación). En los métodos de la clase II, la dispersión del metal obtenida en última instancia depende críticamente de las condiciones de secado [50].

Coprecipitación. Fue en el año de 1987 cuando se aplicó este método, mediante el cual fueron obtenidas pequeñas partículas de oro soportadas sobre varios óxidos como el NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15, 25, 26]. Esto se realizó mediante la adición de carbonato de sodio a una solución acuosa que contenía H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> y el nitrato del metal que llevaría a la producción del soporte. El coprecipitado fue lavado, secado y calcinado en aire; el método arrojó una alta dispersión de oro. Este es un método fácil de realizar y de un solo paso. Sin embargo, muchas de las partículas de oro pueden ser integradas a la fase másica del soporte [27].

Impregnación. Este método consiste en llenar los poros del soporte con una solución del precursor de oro, donde apenas se utiliza el volumen necesario, pero en algunas ocasiones se utiliza un exceso de la solución del precursor, y el solvente se remueve por evaporación, de modo que la solución concentrada finalmente resida en los poros. El primer catalizador de oro soportado fue preparado por impregnación [28, 29], que es el método más simple y puede ser usado con cualquier soporte.

Adsorción iónica. Es el método donde se adsorben las especies iónicas del oro sobre el soporte. En el caso de la adsorción catiónica, el oro es adsorbido a través de interacciones electrostáticas con la superficie de grupos OH<sup>-</sup> (hidroxilo) del soporte, cuando el pH de la solución es mayor que el punto de carga cero (PZC) o punto isoeléctrico (PIE). En el caso de la adsorción aniónica, los precursores de oro son adsorbidos por la superficie de grupos OH<sub>3</sub><sup>+</sup>, cuando el pH de la solución es menor que el PZC del soporte. Es decir que los hidroxilos de la superficie del óxido (soporte) pueden ser protonados o desprotonados dependiendo del pH de la solución y el valor de pH en el cual la carga eléctrica total de la superficie del soporte es cero, el PZC [2].

Depósito-precipitación (DP). Es llamado así porque se supone que el hidróxido metálico precipita en el soporte, lo que resulta de un aumento gradual del pH de la solución, en la cual el soporte es suspendido. Este procedimiento fue desarrollado originalmente por Geus y colaboradores [36, 37] para la elaboración de catalizadores soportados de níquel y cobre.

El método de preparación tiene una fuerte influencia sobre el tamaño promedio de las partículas [26, 28, 45]. El tamaño promedio de las partículas de oro es un parámetro muy importante en la obtención de catalizadores activos [38-41]. Para la mayoría de las

reacciones, solamente los catalizadores con pequeñas partículas de oro (menores que 5 nm) muestran alta actividad [28, 42], esto es especialmente cierto para la oxidación del monóxido de carbono [43-45]. Cabe mencionar que también influyen las condiciones de tratamiento térmico y el almacenamiento sobre el tamaño promedio de las partículas [24].

*Precursores de Au.* Los precursores usados en la preparación de catalizadores de oro soportados son sales o complejos, donde el oro usualmente se encuentra en estado de oxidación 3+, algunos de ellos se encuentran en estado de oxidación 1+, el cual es más inestable. El precursor de oro más utilizado es el ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) [29-33], el cual en solución acuosa es un ácido fuerte capaz de disolver alúmina y magnesia. El cloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ) [34] es usado ocasionalmente, así como también el complejo de etilendiamina ( $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ ) [32, 35].

*Cloruros en la preparación.* El tamaño de las partículas puede afectarse por la presencia del ión cloruro, debido al precursor utilizado. Ante la presencia del ión cloruro crece el tamaño de las partículas, ya que promueve la movilidad y aglomeración de las partículas de oro durante el tratamiento térmico [42, 46, 47], perjudicando la actividad catalítica, además es sabido que actúa como veneno para muchas reacciones catalíticas. Este ión cloruro está presente en el soporte incluso después de la calcinación a 600 °C [48], pero la reducción con hidrógeno muestra que es removido como HCl [42]. En el DP, que se realiza generalmente a un pH alto, la mayoría de los enlaces Au-Cl están hidrolizados, y el lavado cuidadoso con agua, al final de la preparación, elimina los cloruros restantes; en cambio, en la impregnación y adsorción iónica, que se realizan a pH más bajos, los complejos de Au contienen cloruros al final de la preparación por lo que al momento de la calcinación se sinterizan (aglomeran) las partículas de oro [49].

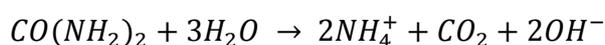
De los cuatro métodos anteriores se prefieren el depósito-precipitación y la adsorción catiónica, ya que con estos métodos se ha logrado la preparación de nanopartículas de oro sobre óxido de titanio ( $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ) de alrededor de 2 nm [51]. Por otra parte, se ha mostrado que los métodos como la impregnación y la adsorción aniónica, que no producen partículas tan pequeñas, constituyen alternativas que en un momento dado pudieran ser provechosos en aplicaciones en las que se requieran partículas de mayor tamaño (5-20 nm).

*Depósito-precipitación.*

Entre los métodos de depósito-precipitación destacan el depósito-precipitación con hidróxido de sodio, NaOH, (DP NaOH) y el depósito-precipitación con urea, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (DPU), con los que se ha logrado obtener muy pequeñas partículas de oro soportadas.

Haruta utilizó la base del fundamento del método DP, usando el NaOH como agente precipitante [52], en el cual se deposita una especie del metal en la superficie, generalmente un hidróxido, con el incremento del pH (~8) de la suspensión que contiene al precursor y al soporte, logrando así el depósito del oro en el soporte y no en la solución. Aunque presenta el inconveniente de que no todo el Au, presente en la solución, se deposita, siendo no mayor al 35 % de Au que se encuentra depositado en el producto final [53].

En la síntesis de nanopartículas de oro también se ha utilizado el método de depósito-precipitación con urea (DPU), desarrollado por Zanella y colaboradores [51]. Este método permite una basificación gradual y homogénea de la solución. La urea se descompone a temperaturas arriba de 60 °C, dando como resultado la liberación de OH<sup>-</sup>, como se muestra en la siguiente ecuación:



El precipitado resultante contiene a las especies de oro con la urea y sus productos de reacción. A diferencia del DP NaOH, este método permite el depósito total del Au en solución sobre el soporte, además de obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3 nm.

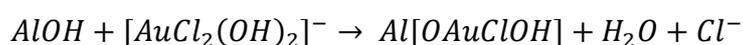
De acuerdo a lo anterior, puede inferirse que de los dos tipos de DP, el DPU es mejor método para depositar el oro. Además se ha encontrado que partículas de oro pequeñas pueden obtenerse sobre óxidos de titanio, aluminio y cerio, disminuyendo el tamaño de partícula conforme se incrementa el tiempo del DP a 16 horas [23, 59]. En los métodos de DP, se ha comprobado que usando una concentración de Au de 4.2 x 10<sup>-3</sup> M, el complejo de oro que se forma puede precipitar rápidamente en un tiempo de aproximadamente 1 hora y madurar en un tiempo de reacción de 16 horas para obtener diámetro promedio de partículas pequeño (2 nm) [54]. También se ha demostrado que usando una relación de

concentración urea:Au de 100:1, para el caso del DPU, se logra un depósito completo del oro que se encuentra en solución con tamaño promedio de partículas de 2 nm [54]. Para el caso del DP NaOH, se tiene un tiempo de reacción de alrededor de 3 horas, en el cual se logra la máxima cantidad de oro que se puede depositar así como del tamaño promedio de partículas requerido menor a 5 nm.

*Mecanismo del depósito-precipitación (DP).*

Los métodos DP NaOH y DPU involucran el depósito de un compuesto de oro en la superficie del soporte. De cualquier modo, las especies de oro depositadas son diferentes.

Para el método de DP NaOH, una especie tipo hidróxido de oro interacciona con el soporte, se ha propuesto que la especie pudiera ser  $Ti[OAu(OH)_3]^-$  [59], que es el resultado de una reacción entre  $AuCl(OH)_3^-$  y los grupos hidroxilo de la superficie del  $TiO_2$ , aún presentes a este pH, ya que a pH 8, que está por encima del PIE o PZC ( $PZC_{TiO_2} = 6$ ), la mayoría de los grupos hidroxilo del soporte están desprotonados y por lo tanto el soporte se encuentra cargado negativamente. Se supone la formación del  $Ti[OAu(OH)_3]^-$ , ya que las especies dominantes en solución, al pH de preparación (pH ~ 8) y una temperatura de 80 °C, son  $[AuCl_2(OH)_2]^-$  y  $[AuCl(OH)_3]^-$  [60], y de acuerdo con estudios previos [61, 62], estas dos especies presentan las más altas constantes de adsorción en  $\gamma-Al_2O_3$ , y la adsorción podría ocurrir similarmente para el  $TiO_2$ , vía las reacciones de superficie siguientes:



De cualquier modo, resultados espectroscópicos de absorción de rayos X (XAS, X-ray absorption spectroscopy) muestran que no hay cloruros en la cercanía del oro en el catalizador preparado mediante DP NaOH. Se encontró que el número de vecinos fueron cuatro y no tres, que está en contradicción con la formación de  $Au(OH)_3$ . Por tanto, el depósito en DP NaOH puede ocurrir por la siguiente reacción de intercambio de ligante:



El bajo contenido de oro está relacionado con una cantidad limitada de grupos hidroxilo, que aún existe sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{pH} \sim 8$ .

Para el método de DPU, el mecanismo de depósito del oro en titania sí es un mecanismo de depósito-precipitación, ya que se ha establecido experimentalmente [59] que cuando el  $\text{pH}$  aumenta, hay precipitación de un compuesto de oro en el soporte, el cual no es  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . El precipitado responsable del depósito del Au ha sido aislado, éste se forma muy rápido a  $\text{pH}$  ácido y contiene oro, nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno y cloro en las siguientes proporciones atómicas:  $\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$  [59]. La naturaleza amorfa del precipitado no es muy clara aún, pero puede observarse que la proporción de N:O:C:H (2:1:1:4) está cerca a la de urea. La rápida formación de este precipitado de oro, a un  $\text{pH}$  cercano a 3, explica el hecho de que el oro sea totalmente depositado en el soporte en la primera hora de la preparación. Para este método de DPU, se ha encontrado que la coordinación Au-O y la coordinación Au-N son las dominantes [23]. La coordinación Au-N es debida a la reacción entre las especies de oro en solución y la urea o los productos de su descomposición. La coordinación Au-O es debida al mecanismo de depósito-precipitación, el cual podría involucrar primero una interacción electrostática inicial entre las especies aniónicas de oro,  $[\text{AuCl}_4]^-$  y/o  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ , y la superficie del soporte ( $\text{TiO}_2$ ), positivamente cargada a  $\text{pH}$  ácido. Se da el crecimiento de las partículas de oro que precipitan en estos sitios, ya que actúan como sitios de nucleación. Cuando el  $\text{pH}$  aumenta con el incremento del tiempo en el DPU, la densidad de carga de la superficie de las partículas del precipitado de oro es modificada, conduciendo a su fragmentación y por tanto la disminución del tamaño de partículas de oro.

### *1.3.2 Efecto del soporte sobre la actividad catalítica del oro.*

La sílica, alúmina y magnesia fueron los primeros óxidos utilizados como soportes para nanopartículas de oro, pero con el tiempo también se han preparado catalizadores de titania y óxido férrico, entre otros. Los óxidos sólidos (soportes) en suspensión acuosa están generalmente cargados electrostáticamente. Esta carga depende del  $\text{pH}$  de la solución y del punto isoeléctrico del soporte (PIE). El PIE es ampliamente usado para representar el  $\text{pH}$  al

cual la superficie de un óxido sólido inmerso tiene carga neta cero, este pH resultante es cuando se tienen concentraciones equivalentes de complejos positivos y negativos. La elección del soporte para un catalizador produce efectos en su actividad catalítica.

Los óxidos son idealmente usados como soportes para catalizadores, porque sus características como estabilidad térmica, bajos costos y durabilidad física son excelentes. En muchos casos, el área específica, porosidad y naturaleza del óxido soportado pueden afectar las reacciones llevadas a cabo. Se ha reconocido que en los catalizadores soportados por un óxido metálico, éste no es solamente un soporte inerte sobre el cual se dispersa la fase activa, sino que las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan las interacciones metal-soporte como el grado de dispersión de la fase activa, que influye sobre la actividad del catalizador.

Muchas de las diferencias en catalizadores de oro, soportados en diferentes óxidos, podrían derivar de la variación en las propiedades de los óxidos. Por ejemplo, el efecto del PIE en el depósito del Au; o el papel de la reducibilidad del óxido, que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las nanopartículas de oro. Debido a que el oro no adsorbe bien al oxígeno, la elección del soporte es muy importante, de tal manera que éste pueda proveer oxígeno reactivo. Se ha propuesto que la diferencia de la actividad catalítica entre los catalizadores de oro soportado en diferentes óxidos corresponde al mecanismo de adsorción del oxígeno. En el caso de soportes inertes o no reducibles, el tamaño de partícula debe ser estrictamente controlado en el intervalo de 2-3 nm, de manera que ambos reactivos, el monóxido de carbono y el oxígeno, puedan ser adsorbidos y activados en la superficie del oro. Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte (sobre todo el grado de reducibilidad) además de afectar la actividad catalítica, puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de oro, ya que las interacciones partícula-soporte pueden verse considerablemente modificadas [55]. También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO [56]. Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando su difusión que produciría partículas de oro más grandes, lo que se traduce en estabilización.

Aunque tanto el oro por sí mismo y la titania ( $\text{TiO}_2$ ) pura son inactivos para la reacción de oxidación del monóxido de carbono por debajo de los  $227\text{ }^\circ\text{C}$ , el catalizador de oro soportado sobre óxido de titanio ( $\text{Au/TiO}_2$ ) al 1 % peso de oro y el polvo de oro depositado en la superficie de titania son activos a  $15\text{ }^\circ\text{C}$  [57, 58]. Se ha demostrado también que el  $\text{Au/TiO}_2$  por el método de DP produce partículas metálicas hemisféricas, con sus partes planas pegadas al  $\text{TiO}_2$ ; mientras que los métodos como la impregnación producen partículas esféricas de oro simplemente cargadas sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ . Se ha probado que las partículas esféricas de Au, depositadas sobre el soporte, necesitan temperaturas más altas para que la reacción ocurra y cause la oxidación completa del CO para producir  $\text{CO}_2$ . En el caso de las partículas hemisféricas de oro fuertemente adheridas al soporte  $\text{TiO}_2$ , éstas transforman el CO a  $\text{CO}_2$  a más bajas temperaturas, debido al mayor contacto interfacial entre la partícula y el soporte, lo cual le proporciona mayor estabilidad a la partícula metálica [42].

#### *Titania (óxido de titanio, $\text{TiO}_2$ ).*

El óxido de titanio es un material oxidante, semiconductor y actúa como aislante en ausencia de luz y baja temperatura. Sus aplicaciones son muy importantes en la industria, ya que es la base del titanio metálico y el pigmento del óxido de titanio amorfo, el pigmento blanco más importante del mundo. Las aplicaciones de los catalizadores a base de  $\text{TiO}_2$  son: la oxidación parcial para la producción de ácidos orgánicos ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ) [63], metanación ( $\text{Ru, Ni/TiO}_2$ ) [64], isomerización ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ), reacciones fotocatalíticas ( $\text{Pt-TiO}_2$ ) [65] y oxidación de CO ( $\text{Au/TiO}_2$ ) [66].

Muchas de las preparaciones de  $\text{Au/TiO}_2$  han sido realizadas por el método de DP, estas resultan más activas que las realizadas por otros métodos ya que el tamaño de las partículas es más pequeño [67, 68]. Los catalizadores de  $\text{Au/TiO}_2$  hechos por DP utilizando hidróxido de sodio o urea, presentan tamaños de partículas similares pero diferentes contenidos de oro depositado [69], alcanzando un depósito de oro casi del 100 % mediante el DP con urea.

### 1.3.3 Tratamiento Térmico.

Los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> son preparados en la oscuridad y la especie de oro presente en ausencia de luz es Au<sup>3+</sup>, por tanto inicialmente carecen de la presencia de Au<sup>0</sup>, por lo que necesitan ser calentados (tratamiento térmico) bajo el flujo de un gas (gases reductores como H<sub>2</sub> o gases oxidantes como el aire) para ser activados. Para poder reducir el Au<sup>3+</sup> [69] se necesita un flujo de gas a alta temperatura. Sin embargo, las preparaciones hechas a la luz pueden contener algo de Au<sup>0</sup>, lo cual es suficiente para activar el catalizador y por tanto la reacción, ya que puede producir suficiente calor para completar la reducción bajo las condiciones de reacción y hacer al catalizador activo sin necesidad de algún tratamiento térmico [70, 71].

Aunque el aire es una mezcla oxidante, la reducción del Au<sup>3+</sup> es posible debido a la inestabilidad del óxido de oro, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta H_f = 19.3$  kJ/mol), lo que provoca su descomposición al aumentar la temperatura y se forma Au<sup>0</sup>.

Las condiciones de tratamiento térmico (activación del catalizador) que se pueden variar son:

- Naturaleza del gas. El tratamiento térmico bajo hidrógeno o argón, conduce a partículas más pequeñas que bajo aire en catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> [24]. Dos interpretaciones fueron propuestas por Haruta y colaboradores para explicar el tamaño de la partícula de oro más pequeño obtenido con H<sub>2</sub>: a) la reducción empieza a más baja temperatura, lo cual conduce a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte, y previene que las partículas sintericen; b) la reducción bajo H<sub>2</sub> elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl. A pesar de esto, Haruta [72] recomienda calcinar las muestras en aire antes de usarlas en la reacción de oxidación de CO, con el fin de conseguir partículas metálicas en interacción con TiO<sub>2</sub>, con una superficie enriquecida de oxígeno [24].
- Relación ente flujo de gas y peso de la muestra. El tamaño promedio de la partícula de oro disminuye y la distribución del tamaño de partícula empieza a ser más estrecha cuando el flujo aumenta, para una cantidad de muestra determinada, o cuando el peso de la muestra disminuye para un flujo de gas determinado [72]. El

tiempo de contacto más corto, entre el gas y la muestra, conduce a menor tamaño de partícula debido a la más eficiente eliminación de agua y/o de cloruros remanente [2].

- Temperatura de tratamiento. Para el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> el tamaño de partícula aumenta con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico, pero el crecimiento no es drástico, especialmente en el caso del tratamiento bajo H<sub>2</sub>. Una vez que el oro es reducido completamente entre 150-200 °C, el tamaño de partícula no aumenta drásticamente entre 200 y 500 °C. Por lo que las condiciones de tratamiento bajo las cuales las nanopartículas de oro se reducen completamente son críticas para el tamaño de partícula [24].
- Rapidez de calentamiento de la temperatura de tratamiento. Para el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>, mediante el DP con NaOH y urea, se ha demostrado que el oro presente queda totalmente reducido entre 150 y 200 °C [51], por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de buen tamaño y mientras más lenta sea la rampa de calentamiento más pequeñas serán las partículas.

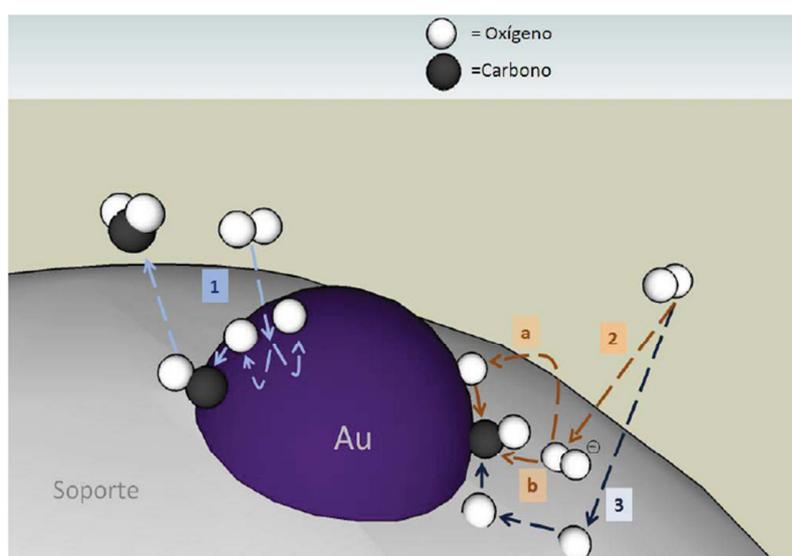
#### *1.3.4 Condiciones de almacenamiento del catalizador.*

En condiciones ambientales las nanopartículas de oro, reducidas (Au<sup>0</sup>) o no reducidas (Au<sup>3+</sup>), soportadas en óxidos, son inestables, ya que el oro no reducido se reduce y las partículas de Au<sup>0</sup> se aglomeran [24]. Estas evoluciones son inducidas por la luz y el agua (humedad del aire) en el ambiente. Es por esto que el almacenamiento de los catalizadores es una etapa crítica para evitar que la muestra madure y por lo tanto para obtener actividades catalíticas reproducibles. El almacenamiento de los catalizadores secos, en un desecador a vacío en la oscuridad, y su reducción antes de ser usados para caracterización o catálisis es recomendado. Resultados similares pueden ser obtenidos almacenando muestras en un refrigerador o un congelador, en la oscuridad. Para evitar la fotoreducción de precursores de Au<sup>3+</sup>, es recomendable realizar la preparación de catalizadores en la oscuridad. El oro no reducido también puede ser muy sensible a las técnicas de caracterización [24].

### 1.3.5 Actividad catalítica del oro. Mecanismo de reacción para la oxidación de CO.

En principio se sabe que no hay un único mecanismo propuesto para esta reacción, que en particular el mecanismo difiere dependiendo el tipo de catalizador, que diferentes mecanismos pueden llevarse a cabo al mismo tiempo en un catalizador dado y como consecuencia que un mecanismo puede predominar bajo una serie de condiciones determinadas en la reacción.

Uno de los modelos del mecanismo de reacción para la oxidación de CO catalizada con Au sobre  $\text{TiO}_2$  establece que la adsorción del oxígeno ocurre directamente en las partículas de Au (1), el enlace O-O se debilita en un sitio común de adsorción junto con el CO, que toma una de las partículas de oxígeno para formar el  $\text{CO}_2$ . En este modelo el soporte toma una participación de estabilización de partículas de Au [73, 74]. Otro modelo asume que el oxígeno en forma superóxida es adsorbido en la interfase del metal-soporte (2), y el CO en la partícula metálica. Para después ocurrir la disociación del  $\text{O}_2^-$  y formar el  $\text{CO}_2$  [75-78], ya sea a través de la partícula metálica (a) o directamente entre las moléculas (b). También existe la propuesta de que el  $\text{O}_2$  al adsorberse en el soporte, se disocie inmediatamente (3) y reaccione con el CO adsorbido en la partícula metálica [77, 78]. Todos estos modelos están esquematizados en la Figura 1.1.



**Figura 1.1 Mecanismo de reacción para la oxidación de CO mediante la interacción de partículas de Au y el soporte.**

Haruta [42] (Figura 1.2) propone que a temperaturas debajo de 200 K, la superficie del  $\text{TiO}_2$  y el perímetro interfacial alrededor de las partículas de Au es cubierto con especies carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ ). La reacción de CO con  $\text{O}_2$  tiene lugar sólo en la superficie de Au, más específicamente en esquinas, bordes e imperfecciones. Esto significa que cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas, la actividad catalítica puede ser detectada a cualquier temperatura. A temperaturas alrededor de los 300 K, la reacción tiene lugar en el perímetro interfacial entre el CO, adsorbido en la superficie de las nanopartículas de oro, y el oxígeno (mayormente molecular), adsorbido sobre la superficie del soporte. A temperaturas intermedias entre 200 y 300 K, la reacción procede en el perímetro interfacial, el cual está parcialmente cubierto con especies carbonato. Esto hace improbable el hecho de que las especies oxidadas de Au sean más activas catalíticamente, porque el catalizador de Au soportado más activo fue calcinado en aire a 573 K, donde los precursores de Au pueden ser transformados en su mayor parte a partículas metálicas.

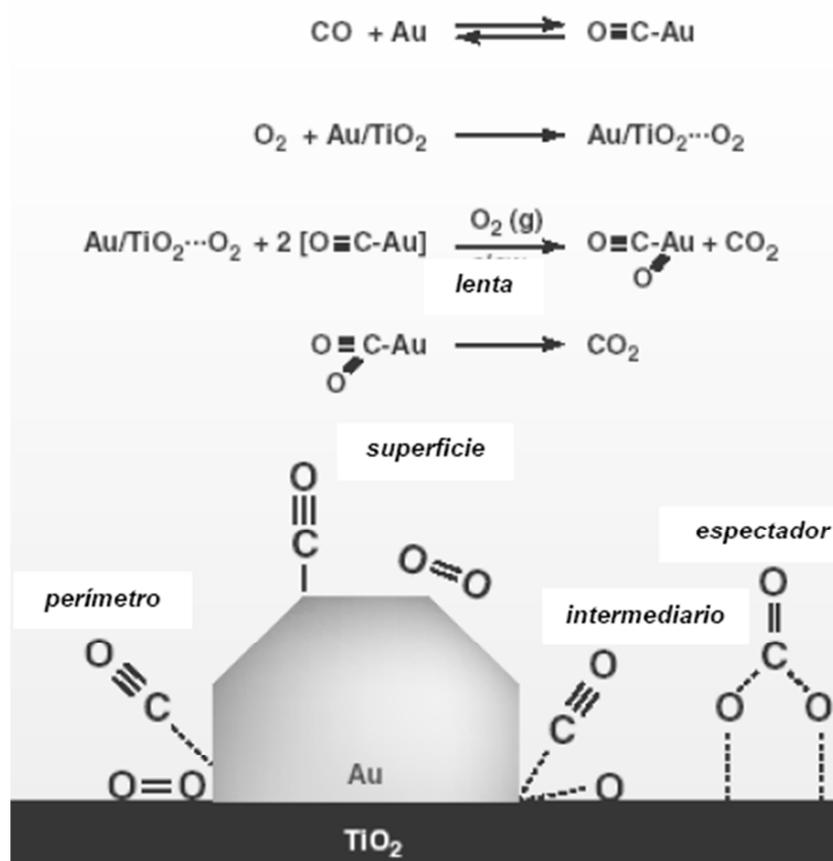


Figura 1.2 Mecanismo propuesto por Haruta para la oxidación de CO con  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ .

Como se explicó anteriormente, existe gran controversia en determinar el mecanismo de reacción adecuado para la oxidación de CO catalizada por oro soportado. Por lo que resulta mucho más difícil poder describir un mecanismo de reacción cuando se utilizan catalizadores bimetálicos.

#### *1.3.6 Estabilidad de los catalizadores del oro.*

Una de las principales dificultades en los catalizadores con base en nanopartículas de oro, que han sido sintetizados, es la estabilidad, ya que durante periodos de tiempos relativamente cortos (unas semanas) dejan de ser activos [24]. Se ha propuesto como uno de los principales factores que afecta la actividad catalítica del oro soportado es la adsorción de especies carbonatos sobre el soporte, lo que impide la adsorción de moléculas de oxígeno sobre la superficie catalítica. Sin embargo, se ha probado que las especies carbonatos son muy sensibles al cambio de temperatura bajo un flujo de aire, ya que con un ligero aumento de la temperatura estas especies se desorben pero la actividad catalítica es parcialmente restaurada [7, 42].

La estabilidad también está íntimamente ligada al tamaño de las partículas de oro. El aumento del tamaño de las partículas de oro, en otras palabras, la aglomeración y sinterización de las partículas de oro, está afectada por varias razones como lo es la presencia de cloruros en el catalizador debido a los métodos de síntesis [42, 46-49], la naturaleza química y física del soporte en donde se depositan, ya que dependiendo del grado de dispersión y la forma de la partícula (esférica, hemisférica) en interacción con el soporte, así como el grado de reducibilidad [55] y los defectos superficiales del soporte [56], se evitará la difusión de las partículas de oro.

#### *1.4 Catalizadores Bimetálicos.*

El estudio de los catalizadores con base en nanopartículas de oro, está enfocado en el desarrollo de catalizadores que presenten una mayor actividad y estabilidad con modificaciones tanto en el tipo de soporte, como en la adición de otros materiales; es decir,

el uso de catalizadores bimetálicos. Con el uso de estos catalizadores se pretende obtener un efecto sinérgico de los metales en la actividad catalítica, pero sobre todo una mayor estabilidad.

Las nanopartículas bimetálicas son de gran interés debido a la modificación de las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas de las partículas monometálicas, no sólo debidas a efectos de tamaño sino también como resultado de la nueva estructura que se forma al combinar diferentes metales, ya sea como una aleación o como una estructura núcleo-coraza (core-shell), que es cuando uno de los metales queda encapsulado en una fina capa del otro [79-83].

Los catalizadores bimetálicos preparados exitosamente, exhiben selectividades y actividades catalíticas significativamente mejores que las correspondientes a los catalizadores monometálicos, esto debido a que se combinan las características positivas de los constituyentes individuales.

La selección de un par de metales como candidatos para un catalizador bimetálico, puede clasificarse dentro de los 3 siguientes casos:

- I) Par de metales altamente miscibles y que forman soluciones sólidas.
- II) Par de metales de miscibilidad limitada.
- III) Par de metales inmiscibles.

Así existen tres posibilidades en torno a la composición y estructura de partículas bimetálicas respectivamente:

- i) Partículas bimetálicas de composición homogénea (aleaciones).
- ii) Los metales existen en fases separadas con contacto íntimo (por ejemplo estructuras núcleo-coraza).
- iii) Los metales se segregan en islotes, cada uno conteniendo un solo metal (dispersión de fases monometálicas).

Los métodos para preparar catalizadores bimetálicos, donde uno de los metales es oro, pueden ser divididos en dos clases principales [2]:

- A) Los métodos que no involucran interacción entre los dos precursores metálicos en solución, es decir que incluyen secuencias de reacciones de superficie.
- B) Los métodos en los que se usan precursores bimetálicos o dos precursores metálicos, es decir, interacciones entre los dos metales en la solución.

#### *1.4.1 Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos.*

Dentro de los métodos que involucran interacciones entre los precursores en solución se encuentran:

- Co-impregnación. Consiste en la impregnación de un soporte con una solución que contiene los precursores de ambos metales.
- Co-adsorción de iones. Donde las especies iónicas de los metales precursores son adsorbidas por interacciones electrostáticas, debidas a la carga que presenta la superficie del soporte; negativa si el pH es mayor que el PZC o positiva si el pH es menor.
- Co-depósito-precipitación (CDP). Los precursores de los metales se encuentran ambos en solución junto con el soporte; y se agregan agentes precipitantes (hidróxido de sodio o urea) hasta llevar la solución a un valor fijo de pH, en donde precipitan los metales.

Dentro de los métodos que no involucran interacciones entre los precursores metálicos en solución se encuentran:

- depósito-precipitación secuencial (DPS), que básicamente consiste en realizar dos veces el DP, una para cada metal, es decir que en el primer DP se deposita uno de los metales en el soporte y posteriormente el producto resultante es usado como soporte para el DP del segundo metal. Dentro de esta forma de preparar los catalizadores se pueden presentar variantes en el momento de depositar el segundo metal [84], como son:
  - Producto seco después del DP del primer metal.
  - Producto húmedo, al finalizar los lavados químicos del DP del primer metal.

- Producto seco tratado térmicamente.

Los catalizadores bimetálicos de Au con algún otro metal han presentado un buen desempeño catalítico en la oxidación de CO a bajas temperaturas [83,86]. En el caso del catalizador Au-Ir sobre TiO<sub>2</sub> preparado mediante DPS, ambos metales mediante DPU, donde inicialmente se depositó Ir, se trató térmicamente y posteriormente a este producto tratado se le utilizó como soporte para el DPU del Au, se observó un importante efecto sinérgico sobre la actividad catalítica del catalizador bimetálico resultante [86].

### *1.5 Níquel en catálisis.*

El níquel es un elemento natural muy abundante sobre la corteza terrestre. Fue reconocido como sustancia elemental hasta el año 1751, cuando el químico sueco, Axel Frederik Cronstedt intentando extraer cobre de la niquelina, obtuvo un metal blanco que llamó níquel. El níquel constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. En algunos tipos de meteoritos hay cantidades apreciables de níquel en estado puro, y se piensa que existen grandes cantidades en el núcleo terrestre.

Es uno de los elementos de transición del sistema periódico y su número atómico es 28. En estado puro es un metal duro, blanco-plateado que puede combinarse con otros metales para formar aleaciones. El níquel puede combinarse con otros elementos, como por ejemplo cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos compuestos de níquel se disuelven fácilmente en agua y son de color verde. El níquel y sus compuestos no tienen olor ni sabor característicos.

El níquel metálico no es muy activo químicamente. Tiene un punto de fusión de 1455 °C, y un punto de ebullición de 2730 °C, su densidad es de 8,9 g/cm<sup>3</sup> y su masa atómica 58,69.

El níquel presenta un estado de oxidación de 2+ en sus compuestos, pero también puede existir en los estados de oxidación 0, 1+, 3+, 4+. Además de los compuestos simples o sales, el níquel forma una variedad de compuestos de coordinación o complejos. La mayor parte de los compuestos de níquel son verdes o azules a causa de la hidratación o de la

unión de otros ligandos al metal. El ion níquel presente en soluciones acuosas de compuestos simples es a su vez un complejo, el  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

La mayoría de las sales de níquel, como el cloruro de níquel (II),  $\text{NiCl}_2$ , sulfato de níquel (II),  $\text{NiSO}_4$ , y nitrato de níquel (II),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , presentan color verde o azul, y están generalmente hidratadas. El sulfato de amonio y níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se utiliza en soluciones para galvanizado de níquel. Los compuestos del níquel se identifican frecuentemente añadiendo un reactivo orgánico, la dimetilglioxima, la cual reacciona con el níquel para formar un precipitado floculante de color rojo.

Los compuestos más importantes son:

- El tetracarbonilo de níquel ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ): líquido incoloro, sumamente venenoso; forma mezclas explosivas con el aire; sustancia base para la fabricación del níquel de máxima pureza.
- El óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ): polvo gris-verdoso insoluble en agua; se utiliza para dar tonalidad gris al vidrio y para fabricar catalizadores de níquel para procesos de hidrogenación.
- El cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ): se utiliza como colorante de la cerámica, para la fabricación de catalizadores de níquel y para el niquelado galvánico.

### *1.5.1 Aplicaciones del níquel.*

El níquel se aplica fundamentalmente en aleaciones duras, maleables y resistentes a la corrosión (81%), para niquelados y plateados (11%), para monedas, catalizadores, instrumental químico y equipos de laboratorio, en pilas termoeléctricas, acumuladores de níquel-cadmio y sustancias magnéticas [87].

Tiene gran demanda en la industria siderúrgica para la obtención de aceros de calidad y en muchas aleaciones con cobre, cromo, aluminio, plomo, cobalto y manganeso. El níquel aporta dureza, tenacidad y ligereza a las aleaciones, así como también buenas características anticorrosivas, conducción eléctrica y térmica.

Finamente dividido, el níquel absorbe 17 veces su propio volumen de hidrógeno y se utiliza como catalizador en un gran número de procesos, incluida la hidrogenación del petróleo.

Las aleaciones níquel-cobre (monel) son muy resistentes a la corrosión, utilizándose en motores marinos e industria química.

La aleación níquel-titanio (nitinol-55) presenta el fenómeno de efecto térmico de memoria (metales) y se usa en robótica así como en estructuras (puentes en zonas propensas a terremotos), también existen aleaciones que presentan superplasticidad.

El Níquel Raney: es un catalizador sólido compuesto por granos muy finos de una aleación de níquel-aluminio. Se usa en muchos procesos industriales. Fue desarrollado en 1926 por el ingeniero estadounidense Murray Raney, como catalizador alternativo para la hidrogenación industrial de algunos aceites vegetales. En tiempos recientes se ha usado mucho como catalizador heterogéneo en una gran variedad de síntesis orgánicas, generalmente hidrogenaciones [88].

El papel del níquel como catalizador en los procesos químicos es tal vez de lo menos investigado en cuanto a sus usos. Sin embargo, se sabe que los catalizadores a base de níquel con tamaño de partículas pequeñas son la clave para importantes reacciones como la hidrogenación de aceites vegetales [88], el reformado de hidrocarburos y la producción de fertilizantes, pesticidas y fungicidas [87].

#### *1.6 Catalizadores bimetalicos Au-Ni.*

Como se mencionó anteriormente las partículas de oro menores a 5 nm de diámetro soportadas sobre óxido de titanio son capaces de catalizar la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas [57, 58], mostrando alta actividad catalítica. Sin embargo estos catalizadores presentan un problema, ya que no son estables, se desactivan en cortos periodos de tiempo.

Uno de los factores que podrían mejorar la actividad catalítica pero sobre todo la estabilidad de los catalizadores de oro es la incorporación de otro metal como fase activa

sobre el soporte, es decir, la síntesis de catalizadores bimetálicos. Mediante la síntesis de catalizadores bimetálicos se pueden modificar las propiedades de las partículas debido a la interacción entre los metales y el soporte, pudiendo generar una mayor estabilidad.

El níquel es un elemento poco utilizado, respecto a la cantidad de su producción, en la catálisis. Se ha mostrado que en forma de pequeñas partículas tiene gran capacidad de adsorción de hidrógeno y es utilizado en reacciones de hidrogenación [88]. Al ser un elemento metálico de transición de la tabla periódica le confiere características como la de poder formar complejos, esta característica es usada para explicar el mecanismo de reacción en los métodos de preparación de nanopartículas de oro soportadas [59, 60], es decir que el níquel al ser un elemento que puede formar complejos se le puede aplicar la técnica del método de DP para poder obtener pequeñas partículas de níquel soportadas sobre óxido de titanio como catalizador en la reacción de oxidación de CO. Por tanto mediante la síntesis de catalizadores bimetálicos Au-Ni se podría mejorar la estabilidad del catalizador además de obtener catalizadores altamente activos.

### *1.7 Características para comercializar un catalizador.*

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad es la consecuencia directa del efecto acelerador y se define como una rapidez de reacción en moles transformados por unidad de tiempo y por unidad de masa de catalizador.

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Es decir, que dentro de los posibles productos en una reacción dada sin catalizador, se genere mayor cantidad del producto deseado en la reacción con catalizador.

La estabilidad de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, ésta debe ser evaluada en

función de la cantidad de producto formado, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso.

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son: a) envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente; b) reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización); c) pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador, donde algunos catalizadores pueden ser regenerados (total o parcialmente) para recuperar sus propiedades catalíticas.

#### *1.7.1 Aplicaciones comerciales.*

Un catalizador de Au, con alta actividad catalítica a baja temperatura, hacia la oxidación de CO e hidrocarburos podría ser capaz de combatir los problemas de emisión de la puesta en marcha en frío y la eliminación de óxidos de nitrógeno de los motores de gasolina y diesel. La justificación para el desarrollo de tecnologías basadas en oro es el prometedor funcionamiento técnico, el relativamente estable precio del oro, así como también la disponibilidad en comparación con el platino. Sin embargo, hay dificultades técnicas a ser superadas antes de que se puedan comercializar los catalizadores como lo es la estabilidad (durabilidad y resistencia al envenenamiento).

Los catalizadores de oro pueden ser empleados en tecnologías de control de emisiones y contaminación, procesos químicos, producción de hidrógeno limpio para celdas de combustible y sensores para detectar gases venenosos e inflamables o sustancias en solución [2].

## 2. OBJETIVOS.

Sintetizar sistemas de alta potencialidad catalítica basados en nanopartículas de Au- Ni, soportados sobre óxido de titanio, estudiar los cambios en la estructura y composición en función de varios procedimientos de síntesis, tratamiento y almacenamiento para posteriormente correlacionar dichos cambios con sus propiedades catalíticas como actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de monóxido de carbono (CO).

### *Objetivos particulares:*

- Sintetizar nanopartículas monometálicas y bimetálicas de Au y Ni, vía depósito-precipitación (DP) cambiando variables en el método para determinar que parámetros en la síntesis influyen en las propiedades catalíticas del catalizador dentro de la reacción de oxidación de CO.
- Determinar las condiciones óptimas de tratamiento térmico bajo ciertas condiciones experimentales.
- Determinar el tamaño de partículas y su dispersión sobre el soporte, mediante TEM, HRTEM, DRX. Las propiedades estructurales y composición mediante EDS y UV-vis. La reducibilidad de los catalizadores mediante TPR. Los sitios de adsorción del CO sobre la superficie catalítica de los catalizadores sintetizados mediante DRIFTS. Finalmente relacionar todas estas características con la actividad catalítica y estabilidad de los materiales.
- Evaluar que método de síntesis y bajo qué condiciones de activación se obtiene un catalizador altamente activo y estable.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Preparación de Catalizadores.

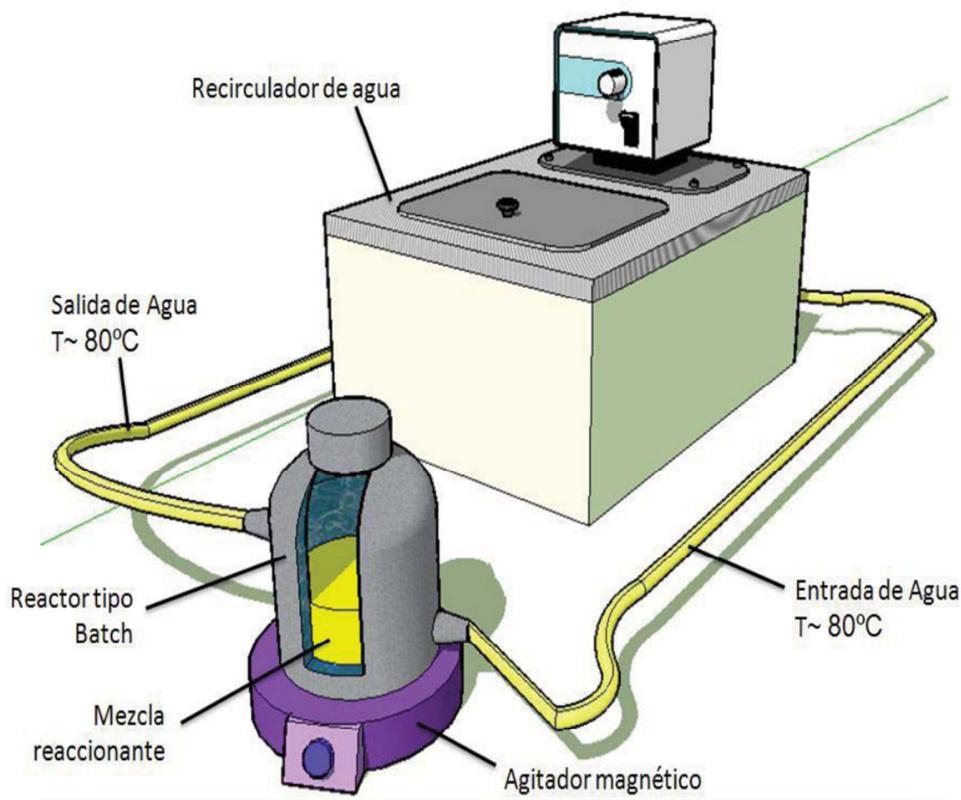
##### 3.1.1 Preparación de muestras monometálicas.

Se utilizó titania Degussa P25 como soporte ( $45\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , pureza > 99.5%). También se utilizaron  $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de Aldrich, como los precursores de oro y níquel respectivamente.

Antes de la preparación el  $\text{TiO}_2$  se secó en aire a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante al menos 24 h. Los catalizadores fueron preparados en ausencia de luz, ya que es sabido que esta descompone y reduce a los precursores del oro. Ambos catalizadores monometálicos fueron preparados mediante el depósito-precipitación con urea (DPU) a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 16 h. Las muestras están basadas en un 4% en peso de metal por peso de catalizador, es decir, que la cantidad de oro y/o níquel, presentes en las soluciones, corresponde a una carga nominal de 4% en peso sobre el soporte ( ver *Anexo A*).

El catalizador monometálico de níquel sobre óxido de titanio ( $\text{Ni}_U/\text{TiO}_2$ ) fue preparado por depósito-precipitación con urea (DPU) de la manera siguiente: 1.5 g de  $\text{TiO}_2$  fue agregado a un volumen de una solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  cuya concentración fue de  $1\times 10^{-2}$  M, inmediatamente después se agregó urea que en ese mismo volumen presentó una concentración de 0.42 M. Estas especies, solución del precursor de níquel, el soporte y la urea, fueron depositadas en un reactor de tanque agitado de doble pared por lotes (Figura 3.1). Se fijó la temperatura de la solución a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , mediante un recirculador de agua, y el reactor permaneció vigorosamente agitado durante 16 h. Se sabe que la descomposición de la urea permite un cambio gradual en el pH de la solución, desde un pH ácido a uno básico.

En el caso del catalizador monometálico de oro sobre óxido de titanio ( $\text{Au}_U/\text{TiO}_2$ ) se realizó el mismo procedimiento, pero en este caso la concentración de la solución precursora del oro fue de  $4.2\times 10^{-3}$  M. En el caso del  $\text{Ni}_U/\text{TiO}_2$  se utilizó una concentración de  $1\times 10^{-2}$  M debido a que el volumen de la solución a una concentración  $4.2\times 10^{-3}$  M resultó muy grande y los reactores disponibles eran de menor tamaño.



**Figura 3.1 reactor de tanque agitado de doble pared por lotes, forrado con aluminio. La temperatura de reacción fue controlada mediante un recirculador de agua.**

Al finalizar el tiempo de reacción del método de depósito-precipitación (DP), la solución (que en realidad es una suspensión) fue centrifugada, el sedimento obtenido de la centrifugación se lavó, con 100 mL de agua destilada por cada 1 g de soporte utilizado, a 50 °C en el reactor agitado durante 10 minutos, obteniendo una nueva suspensión. Posteriormente se centrifugó el lavado obteniendo un nuevo sedimento, el cual se volvió a lavar en el reactor agitado a 50 °C durante 10 minutos. Se realizó cuatro veces este procedimiento de lavado, tomando nota del pH del líquido obtenido del centrifugado de cada lavado. Posteriormente el sedimento sólido resultante se secó a vacío a 80 °C durante 2 h. El sólido obtenido fue finamente pulverizado, etiquetado y almacenado en un desecador a vacío a temperatura ambiente y apartado de la luz para prevenir cualquier alteración.

### 3.1.2 Preparación de muestras bimetálicas.

Como se mencionó en la introducción el método de depósito-precipitación secuencial (DPS) consiste en realizar dos veces el DP, es decir que se realiza el primer DP del Au o el Ni, según sea el caso, y posteriormente el producto de este método se utiliza como soporte para el DP del segundo metal. El método co-depósito-precipitación (CDP) es similar al DP, solo que en el CDP la solución reaccionante contiene a los dos precursores metálicos.

La preparación de las muestras bimetálicas, usadas para este estudio mediante los procedimientos de DPS y CDP, fue en resumen de la siguiente manera:

Se utilizó 1.5 g de  $\text{TiO}_2$  (Titania Degusa P25), el cual antes de usarse se secó en aire a 100 °C por al menos 24 h. Todas las muestras están basadas en un 4% en peso de metal por peso de catalizador, en donde las cantidades de oro y níquel son constantes para una relación molar entre los metales de 1:1, de 0.0963 g de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 0.0711 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ver *Anexo B*). El volumen de la solución precursora del catalizador fue tal que la concentración de dicha solución resultó de  $4.2 \times 10^{-3}$  M con respecto al Au. La solución del precursor metálico, el soporte y la urea o sosa, dependiendo el método, fueron colocados en un reactor de tanque agitado de doble pared por lotes. La temperatura de la solución se fijó a 80 °C, mediante un recirculador de agua y el reactor permaneció vigorosamente agitado. El pH se fijó alrededor de 8 con una solución de hidróxido de sodio 0.5 M, para el caso de la preparación mediante DP NaOH; para la preparación mediante DPU se requirió una concentración de urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) de 0.42 M con respecto al volumen de la solución precursora del metal, por lo que este sólido fue agregado al volumen de la solución. El tiempo de contacto entre el soporte y la solución fue de 3 h para la DP NaOH y de 16 h para la DPU. Todas las preparaciones fueron llevadas a cabo en ausencia de luz ya que se sabe que descompone a los precursores del oro.

Al finalizar el tiempo de reacción del método de depósito-precipitación secuencial (DPS) o del método co-depósito-precipitación (CDP), la solución (que en realidad es una suspensión) fue centrifugada, el sedimento obtenido de la centrifugación se lavó, con 100 mL de agua destilada por cada 1 g de soporte utilizado, a 50 °C en el reactor agitado durante 10 minutos, obteniendo una nueva suspensión. Posteriormente se centrifugó el

lavado obteniendo un nuevo sedimento, el cual se volvió a lavar en el reactor agitado a 50 °C durante 10 minutos. Se realizó cuatro veces este procedimiento de lavado, tomando nota del pH del líquido obtenido del centrifugado de cada lavado. Posteriormente el sedimento sólido resultante se secó a vacío a 80 °C durante 2 h. El sólido obtenido fue finamente pulverizado, etiquetado y almacenado en un desecador a vacío a temperatura ambiente y apartado de la luz para prevenir cualquier alteración.

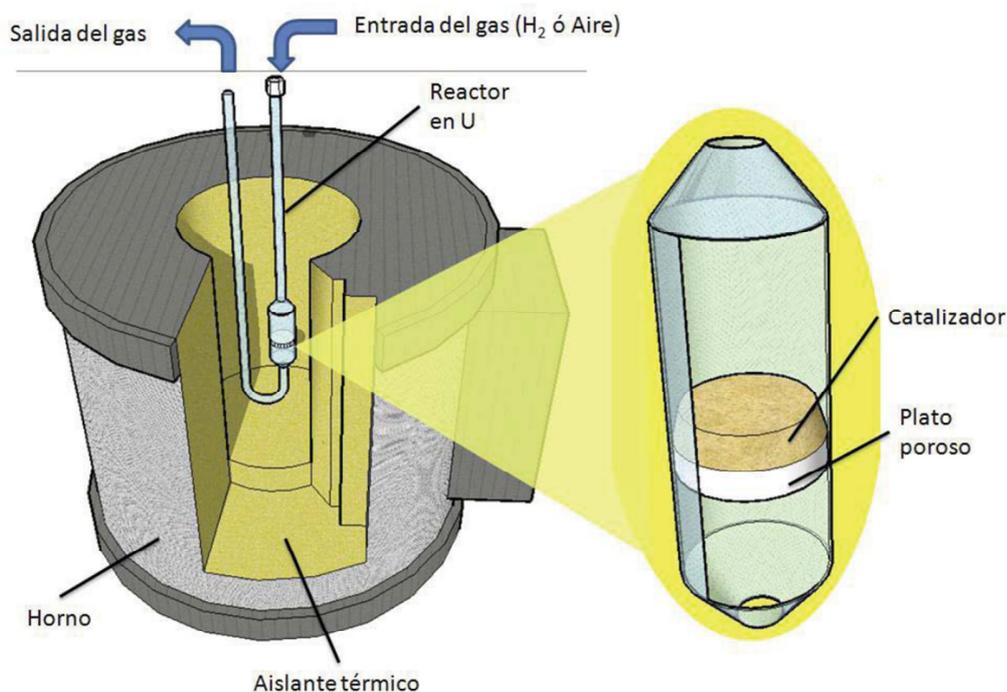
### *3.1.3 Relación molar en la preparación de muestras bimetálicas.*

Se sintetizaron seis catalizadores bimetálicos variando la relación molar entre los metales, mediante el co-depósito-precipitación (CDP) con NaOH, esto para poder determinar el efecto de la relación molar de los metales sobre la actividad catalítica de cada catalizador, su composición y demás características. Esta relación molar interfiere directamente en la cantidad de un metal con respecto al otro en el momento de la síntesis del catalizador (ver *Anexo C*) y por tanto en las características finales de este. La metodología de preparación de estos catalizadores es la misma mencionada en párrafos anteriores, solo que se realizan nuevos cálculos para determinar la cantidad de precursor de cada metal que debe agregarse a la reacción para cada relación molar deseada.

### *3.2 Tratamiento Térmico.*

Los tratamientos térmicos, para la obtención de partículas de oro o níquel metálicas u oxidadas de los catalizadores, según el gas de tratamiento, fueron llevados a cabo en un reactor tipo “U” con un plato poroso de aproximadamente 15 mm de diámetro interno (Figura 3.2). El tratamiento térmico se realizó con una corriente de 1 mL/min de gas (hidrógeno o aire) por cada 1 mg de muestra. El reactor se calentó a una rapidez de 2 °C/min, hasta una temperatura determinada, permaneciendo 2 h a esta temperatura final, posteriormente se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Inmediatamente después se sometieron los catalizadores tratados térmicamente a las pruebas de actividad y estabilidad, esto para evitar tener alteraciones de las partículas por su alta sensibilidad a la luz y al aire. También fueron sometidas a tratamiento térmico las muestras de los

catalizadores, previo a las pruebas de caracterización, para lo cual una vez finalizado el tratamiento térmico las muestras de los catalizadores fueron guardadas y etiquetadas en frascos puestos en un desecador a vacío, temperatura ambiente y apartado de la luz.



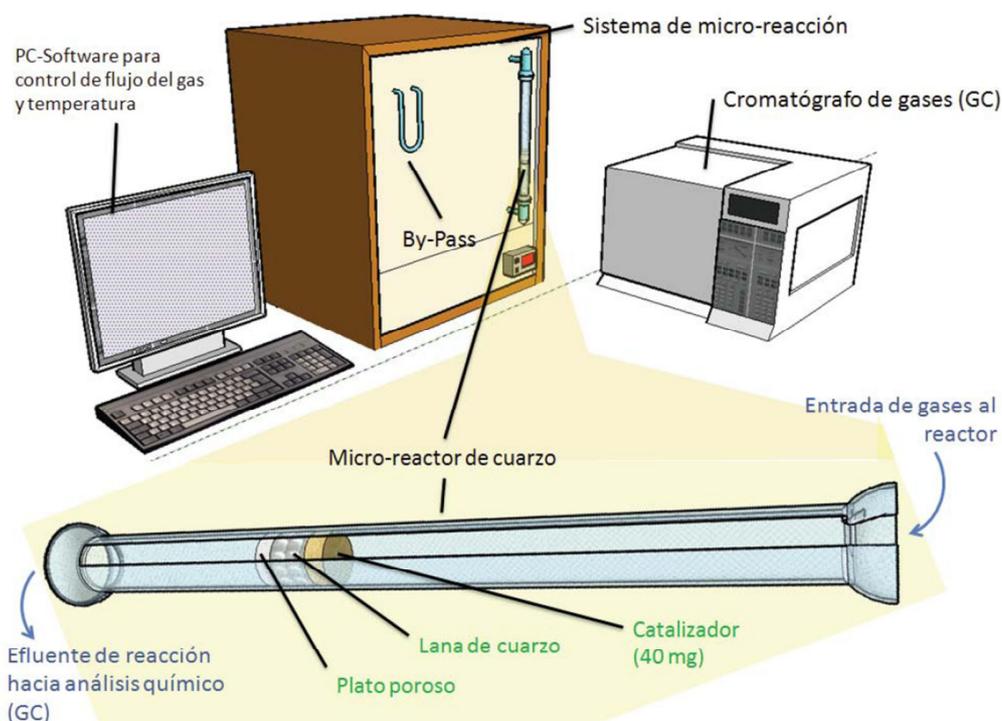
**Figura 3.2** Dispositivo experimental empleado para tratar térmicamente los catalizadores. Los tratamientos térmicos son realizados en un reactor en forma de U, acoplado a un horno donde se pueden controlar la temperatura y el flujo de gas.

Cabe mencionar que se mantuvieron dos parámetros constantes durante los tratamientos térmicos. La rapidez de calentamiento fue de 2 °C/min. La relación entre flujo de gas y cantidad de la muestra fue de 1 mL/min por 1 mg de muestra. Como ya se mencionó anteriormente una rapidez de calentamiento pequeña y una relación grande entre flujo de gas/cantidad de muestra, nos dará tamaño de partícula pequeño.

### 3.3 Actividad Catalítica.

La reacción de CO + O<sub>2</sub> fue estudiada en un reactor vertical equipado con un plato poroso, a presión atmosférica, donde se observó la conversión y actividad catalítica de cada uno de

los catalizadores. Se colocó 40 mg de catalizador en el reactor. Las muestras fueron previamente tratadas térmicamente in-situ, antes de iniciar la prueba de actividad catalítica. La composición del gas reactante fue de 1% de CO y 1% de O<sub>2</sub> y el resto inerte (nitrógeno, N<sub>2</sub>). El flujo total del gas de reacción fue de 100 mL/min. El sistema de reacción está acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador. Los efluentes de gases del reactor fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Figura 3.3). La conversión de la corriente en el tiempo fue registrada y fue determinada la actividad y estabilidad de los catalizadores.



**Figura 3.3 Representación del equipo utilizado para las pruebas catalíticas.**

Las pruebas catalíticas, en la reacción de oxidación de CO, se realizaron en un equipo RIG-150 (In-Situ Research RIG-150 Cat Characterization System), en el cual se encuentra el reactor vertical de plato poroso y desde el cual son manipulados los flujos de los gases; acoplado a un cromatógrafo de gases a la salida del reactor. El cromatógrafo es de la marca Agilent Technologies 6890N GC System, con una columna HP PLOT Q y con un detector de ionización de flama (FID), en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

### 3.4 Caracterización.

#### 3.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En un microscopio, la resolución de la imagen está limitada por la longitud de onda de la fuente de radiación. En un microscopio óptico el límite de difracción es de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m), debido a que la fuente de radiación es la luz visible. En cambio, para los microscopios electrónicos, donde la fuente de radiación es un haz de electrones, el límite es de aproximadamente  $1\text{ \AA}$  ( $10^{-10}$  m), debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible y pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Los electrones son dirigidos hacia la muestra con campos magnéticos creados por lentes magnéticas y viajan a través de una cámara de vacío, ya que pueden ser desviados por las moléculas de aire. El haz de electrones es dirigido hacia el objeto que se desea aumentar, el cual como interactúa con la materia, algunos electrones son rebotados o absorbidos por el objeto mientras que otros son atenuados cuando pasan a través del sólido formando una imagen aumentada de la muestra, que se registra en una pantalla fluorescente o en una placa fotográfica. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar la imagen de un objeto hasta un millón de veces. El rango de trabajo de un microscopio TEM es de 10 a 1000  $\text{\AA}$  y el de uno con alta resolución (HRTEM) es de aproximadamente 1 a 100  $\text{\AA}$ . Estas técnicas de imagen, como la microscopía de transmisión de contraste Z (High Angle Angular Dark Field, HAADF), son usadas para la caracterización estructural de materiales, ya que proporcionan imágenes tipo tomografías. La señal HAADF varía como  $\rho T Z^{3/2}$ , donde T es el espesor de la muestra,  $\rho$  es la densidad y Z es el número atómico. Se puede producir una imagen la cual muestre contraste espesor-masa (la señal es proporcional al número de átomos) o imágenes en contraste Z (la señal es proporcional al número atómico de los átomos). Lo característico de esta técnica es el uso de una muestra ultra fina y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra.

El tamaño de las nanopartículas de oro es importante para tener un buen desempeño catalítico. Para determinar el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones en TEM. Las muestras de los catalizadores vistas en el microscopio electrónico de transmisión son previamente sometidas a un tratamiento térmico a  $300^{\circ}\text{C}$  con aire.

El microscopio utilizado fue el Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 FastTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

### *3.4.2 Análisis elemental (Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X, EDS).*

Existe otro tipo de microscopio de electrones que explora la superficie de la muestra punto por punto, este es el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM). Mediante el microscopio electrónico de barrido se puede realizar un análisis superficial de muestras. Este equipo tiene una fuente de electrones termoiónica debido a que por un filamento de tungsteno incandescente se hace pasar una corriente eléctrica para la generación de electrones los cuales se desprenden del filamento y son acelerados mediante una diferencia de potencial (0.1-30 kV). El haz de electrones que es acelerado por esta diferencia de potencial pasa a través de lentes electromagnéticas con las cuales se logra enfocar el haz de electrones, también existen lentes condensadoras, que como su nombre lo indica, unifica los electrones que son desprendidos del filamento de tungsteno sobre un haz, volviéndose más fino, y finalmente pasa por una lente objetiva con la cual se enfoca el haz de electrones a la muestra. El microscopio funciona con un vacío interno ya que el haz de electrones puede sufrir alteraciones por presencia de moléculas de aire.

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, los cuales al alcanzar la muestra pueden dispersarse, provocar la aparición de electrones secundarios o generar rayos X. Por lo que existen varios detectores electrónicos dentro del microscopio, el detector de electrones retrodispersados, el detector de electrones secundarios y un detector de rayos X.

Los electrones que se utilizan para la obtención de las imágenes son los retrodispersados y los secundarios. Ocurren choques elásticos e inelásticos entre los electrones del haz y la muestra, los electrones retrodispersados (choques elásticos) dan el contraste a la imagen debido a su interacción con los átomos en la muestra con lo cual se tiene que lo más claro en la imagen corresponde a elementos más pesados y viceversa. Los electrones secundarios (choques inelásticos) son originados por el encuentro entre los electrones del haz y los

electrones de los átomos en la muestra nos dan información topográfica de la muestra de manera que lo oscuro en la imagen es lo más profundo y viceversa. Los rayos X son originados por la interacción entre los electrones de una capa electrónica de un átomo con un átomo vecino, sirven para observar la superficie de las muestras y es una herramienta analítica ya que no se puede saber el acomodo de los átomos pero si se puede saber la composición química cualitativa y cuantitativa.

El análisis químico se puede llevar a cabo en el SEM midiendo la energía o longitud de onda y la intensidad de distribución de una señal de rayos X generada por el choque del haz de electrones sobre la muestra. Con el acoplamiento de un espectrómetro de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer, EDS), se puede obtener la composición elemental de los materiales.

Para determinar la composición química experimental de los catalizadores sintetizados, es necesario observar muestras de los catalizadores en un SEM, mediante esto se determina la cantidad porcentual de cada elemento en un catalizador, así como también la cantidad de átomos de los elementos en la muestra. Las muestras fueron analizadas en un SEM marca JEOL Modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía Electrónica, USAI, de la Facultad de Química de la UNAM.

#### *3.4.3 Espectroscopia UV-Visible.*

La espectroscopia de UV-Visible, consiste en irradiar la muestra con radiación electromagnética correspondiente al rango de 200-800 nm; cuando nanopartículas metálicas son irradiadas con luz UV-vis, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal, lo que da lugar a la oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo. La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula [8]. A su vez la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones,

presentando así la banda de plasmón, que es una banda de adsorción característica para cada metal, de manera tal que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por UV-vis.

La irradiación de los catalizadores con un haz luminoso del rango UV-Vis genera cierta absorbancia a una longitud de onda, que se registra mediante un programa de la computadora, donde se observa los diferentes espectros de absorción obtenidos.

La banda de absorción característica para el oro metálico esta entre 550-560 nm [89]; en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda mencionada.

Con el fin de detectar la presencia de partículas metálicas de manera cualitativa se realizan pruebas de absorción luminosa de UV-Visible. Las muestras analizadas en el espectrómetro fueron previamente sometidas a tratamiento térmico a 300°C con aire. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro de fibra óptica ultravioleta-visible marca Ocean Optics, Modelo USB 2000, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

#### *3.4.4 Difracción de Rayos X (DRX).*

En particular la difracción de rayos X (DRX), consiste en la dispersión de las ondas cuando estas interaccionan con la materia ordenada (cristales). Esta técnica tuvo sus inicios en el descubrimiento, De Von Laue's en 1912, de que los cristales difractan los rayos X. La radiación X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X, al hacer incidir un haz de electrones, acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la DRX como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. Los rayos X interaccionan con la materia a través de los electrones que la forman, cuando la radiación X alcanza un electrón, también éste se convierte en fuente de radiación electromagnética. Los rayos X penetran profundamente dentro del material donde reflexiones adicionales ocurren

en miles de planos paralelos consecutivos. Desde que los rayos X son reflejados en la misma dirección, la superposición de los rayos dispersados ocurre. Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados. Por lo tanto, el cristal puede dar origen a haces difractados en determinadas direcciones. Es decir que cada cristal difractará rayos en un ángulo específico y estos rayos difractados son el resultado de la reflexión debida a planos paralelos que interfieren de manera aditiva para obtener una gran intensidad. La intensidad está directamente relacionada con la cantidad y tamaño de las partículas en la muestra.

La difracción de rayos X es una técnica estadística mediante la cual se pueden identificar las fases cristalográficas presentes en una muestra. Mediante la difracción de rayos X también se puede conocer el grado de dispersión de las partículas en una muestra, esto mediante la detección de la presencia de cúmulos de partículas, como un aumento en la intensidad de conteos a un ángulo de difracción ( $2\theta$ ) determinado, lo cual nos indicaría que no es bueno el grado de la dispersión de las partículas en la muestra. Debido a que se trata de una técnica estadística, la presencia de cúmulos de partículas podría interpretarse como la presencia de partículas de gran tamaño, con picos de gran intensidad a cierto ángulo de difracción. También puede suceder que existan partículas de gran tamaño (por ejemplo 30 nm), sin embargo, sí el número de partículas de gran tamaño es pequeño en comparación al número total de partículas, la intensidad de los picos debido a las partículas de gran tamaño sería imperceptible. Cuando se presentan alguna de las situaciones anteriores en donde se tienen picos de gran intensidad, y no se sabe si estos son debidos a partículas de gran tamaño o a cúmulos de partículas, es necesario determinar el tamaño promedio de las partículas mediante un estudio TEM con el cual se puede llegar a una conclusión.

En la caracterización de materiales, la difracción de rayos X es una herramienta utilizada para la investigación de la estructura fina de la materia; con la difracción de rayos X se logra determinar la distribución de tamaño de poros, partículas, morfología y la dimensión

fractal [85]. Con el fin de determinar la dispersión y el tamaño de partículas metálicas sobre el soporte se debe llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X.

Las muestras analizadas por Difracción de Rayos X fueron finamente pulverizadas y tratadas térmicamente a 300 °C con aire. Los gráficos de DRX fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K $\alpha$ , en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

#### *3.4.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).*

Las técnicas termoanalíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido, por medio del análisis continuo de la fase gaseosa con un detector de termoconductividad (TCD), con un perfil de temperatura controlado, lineal y constante.

La temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico depende de la naturaleza del sistema en estudio (tanto de la composición de la muestra como de la atmósfera que lo rodea) y de los factores que afectan directamente la cinética de transformación.

En la técnica TPR un precursor catalítico se somete a una elevación programada de temperatura, mientras una cantidad fija de gas reductor fluye a través de éste (usualmente se utiliza H $_2$  diluido en un gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor mediante cromatografía de gases; la técnica de TPR permite distinguir a las diferentes especies de la fase activa, el grado y condiciones en que éstas son reducidas.

Con la finalidad de obtener un termograma característico capaz de proporcionar información de la naturaleza de las fases presentes, las condiciones y grado de reducibilidad se sometieron muestras de los catalizadores a estudios TPR para posteriormente correlacionar esta información con la actividad catalítica de los catalizadores.

Se pesaron 50 mg de muestra y se colocaron en un reactor vertical equipado con un plato poroso. El flujo de H $_2$  al 5% fue de 100 mL/min (mezcla H $_2$ /Ar). La rampa de temperatura

fue de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Los TPR's fueron realizados en un equipo de micro reacción in-situ research RIG-150, equipado con un detector de conductividad térmica, TCD, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

#### *3.4.6 Espectroscopia IR mediante Refractancia Difusa (DRIFTS).*

Cuando una molécula absorbe energía de una radiación electromagnética, puede sufrir varios tipos de excitaciones: electrónica, rotacional, que induce cambios en el espín nuclear, de deformación de enlace y de ionización. Todas estas absorciones aparecen en regiones diferentes del espectro electromagnético, ya que cada modo de excitación requiere una cantidad específica de energía y estos fenómenos están cuantificados, es decir que para que ocurra una transición determinada se absorbe energía de una longitud de onda característica. La energía de excitación es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que las radiaciones de menor energía corresponden a las de mayor longitud de onda.

La radiación electromagnética infrarroja (IR) tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos de la molécula. Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias, cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, además de que los diferentes movimientos vibracionales, del átomo en la misma molécula, producen absorción a diferentes números de onda; por lo que cada molécula presenta un espectro característico.

El método de difracción difusa o DRIFTS, por sus siglas en inglés, es una técnica de IR donde se colecta y analiza energía de IR dispersada y que se utiliza principalmente para muestras en polvos. Cuando la muestra es irradiada con IR, puede ser reflejada de la

superficie de la partícula o transmitida a través de la partícula. La energía que es reflejada por la superficie normalmente se pierde, mientras que la que pasa a través de la partícula puede ser reflejada por una siguiente partícula o transmitida a través de otra partícula. Este evento de transmitancia-refractancia puede ocurrir muchas veces dentro de la muestra. Finalmente la energía de IR transmitida-refractada es recolectada por un espejo esférico, el cual enfoca hacia el detector.

Se ha tratado de asociar cada banda de adsorción de CO que aparece en un espectro, a un tipo específico de sitio, en el cual puede estar una partícula metálica, una partícula oxidada, una aleación de partículas metálicas o simplemente el soporte. Se ha reportado [86] que la banda de adsorción del CO<sub>2</sub> aparece alrededor de los 2360 cm<sup>-1</sup>; la banda de adsorción del CO sobre el soporte (TiO<sub>2</sub>) se da alrededor de los 2170 cm<sup>-1</sup>; la banda de adsorción del CO sobre Au<sup>0</sup> se presenta alrededor de los 2110 cm<sup>-1</sup>; la presencia de especies carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) se da entre los 1400 a 1800 cm<sup>-1</sup>.

Con el incremento gradual de la temperatura (25, 100, 200 y 300 °C) durante los espectros DRIFTS:

- La intensidad del pico de adsorción del CO sobre partículas de oro metálicas a 2110 cm<sup>-1</sup> disminuye drásticamente.
- La intensidad del pico de adsorción de CO<sub>2</sub> a 2360 cm<sup>-1</sup> aumenta.
- Se reduce un poco la intensidad del CO adsorbido sobre el soporte a 2170 cm<sup>-1</sup>.
- La intensidad del pico correspondiente a especies carbonatos (1400-1800 cm<sup>-1</sup>) decrece drásticamente de 25 a 100 °C.

Los análisis mediante el DRIFT nos permiten estudiar la adsorción del CO sobre los sitios activos del catalizador, sus interacciones con la superficie del catalizador, así como la presencia de las especies CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, para correlacionar esta información con la actividad catalítica de los catalizadores.

Se colocó la muestra dentro de la celda DRIFT, se cerró la celda y se sometió la muestra a un tratamiento térmico in-situ a 300 °C con aire. El tratamiento térmico se realizó a una rapidez de calentamiento de 2 °C/min, de temperatura ambiente hasta 300 °C, manteniendo durante 2 horas a esta temperatura para posteriormente dejarla enfriar. Durante todo este

tiempo se mantuvo el flujo de aire constante. Cuando se llegó a temperatura ambiente se comenzó a tomar los espectros, uno con aire y posteriormente, se hizo pasar un flujo de 30 mL/min de CO al 5% (mezcla CO/He), a través de la celda DRIFT, a temperatura ambiente, colectando espectros hasta que se observó un espectro constante. Posteriormente se tomaron espectros manteniendo el flujo de CO al 5% pero con incrementos en la temperatura, desde temperatura ambiente hasta los 300 °C.

La espectroscopia FTIR fue realizada en un equipo Nicolet Nexus 670FT-IR marca THERMO, equipado con celda DRIFT marca Harrick Praying Mantis TM, que permite el tratamiento térmico in-situ, el control de temperatura así como el control del flujo de alimentación de gases, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

##### 4.1 Catalizadores sintetizados.

En la Tabla 4.1, se muestran los catalizadores que fueron sintetizados, así como las condiciones de preparación utilizadas. Cabe mencionar que: Todas las muestras están soportadas sobre  $\text{TiO}_2$ ; el subíndice “U” o “N” indica que la muestra fue preparada con urea o NaOH respectivamente como basificante; la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  fue de  $4.2 \times 10^{-3}$  M, al inicio de reacción de síntesis del catalizador; en el caso de los procedimientos con urea se utilizó una concentración de 0.42 M de urea en la solución; para el caso de los procedimientos con hidróxido de sodio se utilizó una solución 0.5 M de NaOH para elevar el pH de la solución.

La notación de la Tabla 4.1 para identificar cada catalizador es de la siguiente manera:

- Catalizadores monometálicos. Aparece el símbolo del elemento metálico depositado y el subíndice que lo acompaña se refiere a si en la síntesis fue utilizada urea (U) o hidróxido de sodio (N) como basificante; se indica también el método de síntesis, el tiempo del depósito y el pH al final del depósito. Por ejemplo, el  $\text{Au}_U$ , indica depósito de oro mediante DPU, con un tiempo de 16 horas de preparación y un pH de 8.7 al final de la preparación.
- Catalizadores bimetálicos: Se da una notación característica para cada método de preparación.
  - Para el co-depósito-precipitación (CDP), en donde ambos precursores metálicos se encuentran en la solución junto con el soporte al momento de la preparación, se utiliza la siguiente notación: los símbolos de los metales se ponen entre paréntesis y dentro de éste los metales están unidos mediante un guión, fuera del paréntesis se tiene un subíndice que indica si en el método de preparación fue utilizado hidróxido de sodio (N) o urea (U) como basificante; se indica también el tiempo del método de preparación, el pH al final del método de síntesis y la relación molar entre los metales en la síntesis. Por ejemplo, el  $(\text{Au-Ni})_N$ , indica que se trata de un CDP con NaOH

como basicante, con un tiempo de preparación de 3 horas, un pH al final de la preparación de 7.9 y la relación molar entre los metales Au:Ni en la síntesis de 1: 1.

- Para el depósito-precipitación secuencial (DPS), en donde el producto del DP del primer metal sobre el soporte es utilizado como soporte para el DP del segundo metal, se utiliza la siguiente notación: se escribe de izquierda a derecha el símbolo del elemento metálico indicando el orden del depósito de los metales, separándolos con una diagonal indicando el DP por separado, cada símbolo del elemento metálico con un subíndice que indica la base que fue utilizada en la preparación, urea (U) o hidróxido de sodio (N); se indica el método de preparación, el tiempo de la síntesis, el pH al final de la síntesis y la relación molar entre los metales en la síntesis. Por ejemplo, el  $Au_U / Ni_N$ , indica que se trata de una DPS en donde se depositó primero el Au con urea en un tiempo de 16 horas, un pH al final del DP de 8.8 y que al producto de este DP se le utilizó como soporte para el DP de Ni con hidróxido de sodio en un tiempo de 3 horas con un pH al final de la síntesis de 7.2; y la relación molar entre los metales Au:Ni es de 1:1.

**Tabla 4.1 Preparación de catalizadores mediante diversos métodos.**

Muestra	Procedimiento	Tiempo de reacción (h)	pH**	Relación molar Au:Ni
$Au_U$	DP	16	8.7	-
$Ni_U^*$	DP	16	8.8	-
$(Au-Ni)_N$	CDP	3	7.9	1.0 : 1.0
$(Au-Ni)_U$	CDP	16	8.1	1.0 : 1.0
$Au_U / Ni_N$	DPS	16, 3	8.8, 7.2	1.0 : 1.0
$Au_U / Ni_U$	DPS	16, 16	8.7, 8.8	1.0 : 1.0
$Ni_N / Au_U$	DPS	3, 16	8.3, 8.7	1.0 : 1.0
$Ni_U / Au_U$	DPS	16, 16	8.9, 8.9	1.0 : 1.0

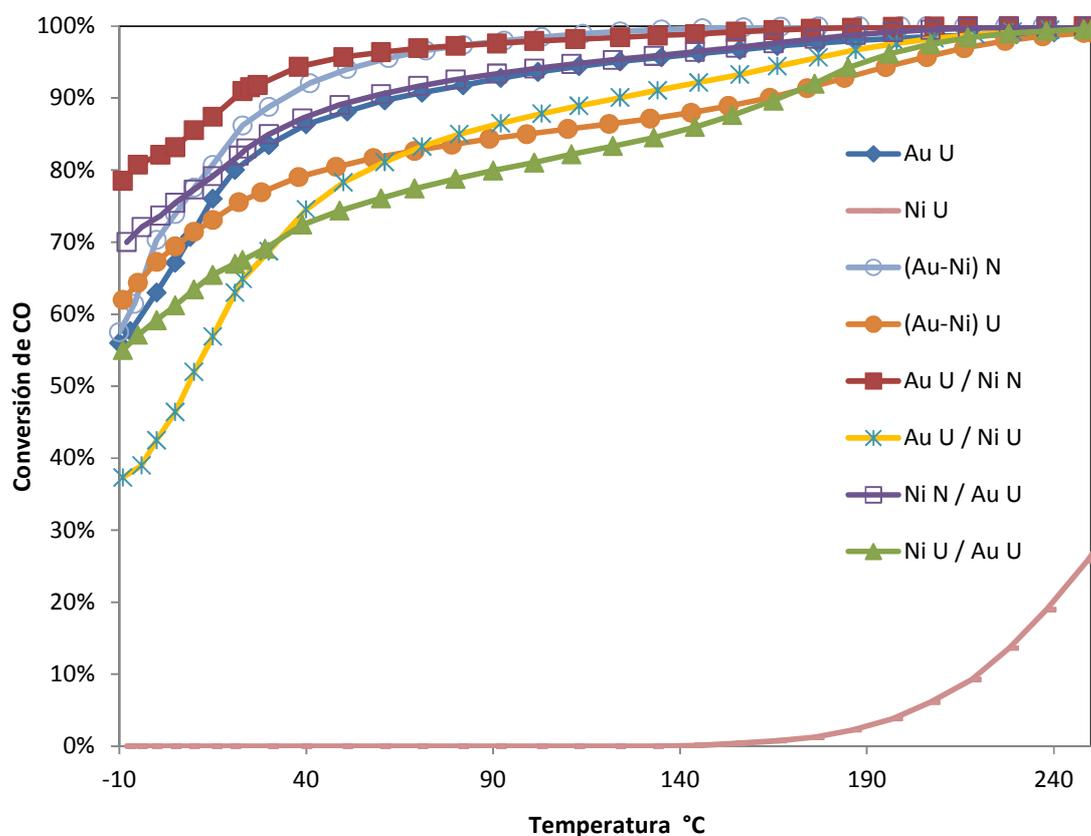
Nota: \* Concentración de  $Ni(NO_3)_2$  de  $1 \times 10^{-2}$  M al inicio del DP. \*\* pH al final del método de síntesis.

#### 4.2 Influencia del tratamiento térmico en la actividad catalítica.

Para la activación de los catalizadores se requiere que estos sean sometidos a un tratamiento térmico, sin embargo, la actividad del catalizador está en función de las condiciones de tratamiento térmico, y el tratamiento térmico está en función del tipo de catalizador que se tenga presente. Es decir que las condiciones óptimas de tratamiento térmico para un catalizador en específico solo se encuentran experimentalmente lo cual resulta en un amplio trabajo de investigación.

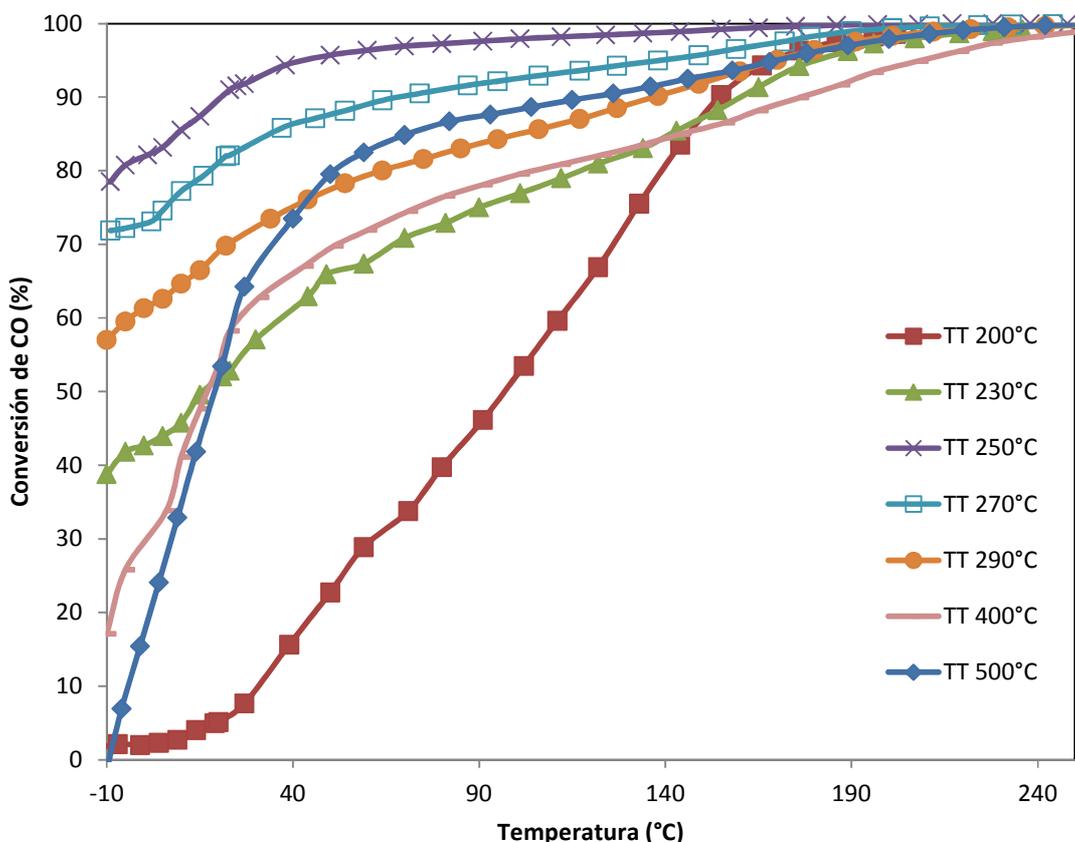
Como primer paso se sometieron las síntesis preparadas mediante diversos métodos a un tratamiento térmico in-situ, bajo un flujo de aire a 250 °C, y posteriormente se probaron en la reacción de oxidación de CO para observar su actividad catalítica. Los resultados que se obtuvieron se presentan en la Figura 4.1, en donde se observa que el catalizador monometálico de níquel comienza a ser activo a 160 °C e incrementa su actividad conforme sigue aumentando la temperatura. El catalizador monometálico de oro presenta alta actividad, 56 % de conversión de CO, desde -10 °C aumentando su actividad con el incremento de la temperatura. Pero existen tres catalizadores bimetalicos con mayor actividad catalítica que el monometálico de oro, lo que indica que existe un efecto sinérgico entre los metales Au y Ni de estos catalizadores bimetalicos, ya que sus actividades son mayores que la suma de las actividades de los catalizadores monometálicos correspondientes. Estos tres catalizadores más activos que el Au<sub>U</sub> son: el Au<sub>U</sub> / Ni<sub>N</sub>, el Ni<sub>N</sub> / Au<sub>U</sub>, preparados mediante DPS y el (Au-Ni)<sub>N</sub> preparado mediante CDP. Los demás catalizadores bimetalicos resultaron con una menor actividad catalítica que el catalizador monometálico de oro, lo que indicaría que estos procedimientos de síntesis y bajo estas condiciones de tratamiento térmico producen catalizadores menos activos.

De acuerdo a los resultados anteriores se tomó un especial interés sobre los catalizadores más activos para trabajar con ellos y tratar de encontrar las condiciones de tratamiento térmico óptimas, por ello se sometieron muestras de los catalizadores Au<sub>U</sub> / Ni<sub>N</sub>, preparado mediante DPS, y el (Au-Ni)<sub>N</sub>, preparado por CDP, a diversas condiciones de tratamiento térmico.



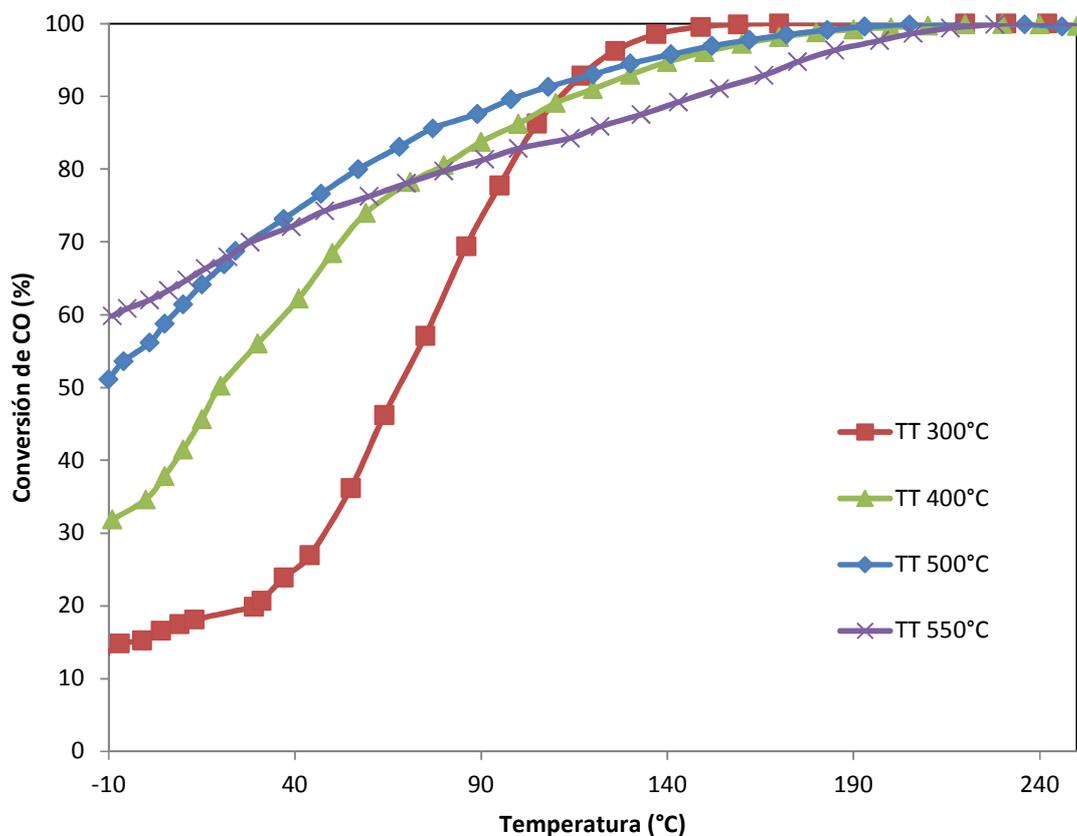
**Figura 4.1 Actividad catalítica de catalizadores preparados mediante diversos métodos, tratados térmicamente in-situ con aire a 250 °C.**

El catalizador bimetalico  $Au_U / Ni_N$  se sometió a tratamientos térmicos in-situ con aire a diferentes temperaturas y posteriormente se evaluó su actividad catalítica en la oxidación de CO, los resultados obtenidos se observan en la Figura 4.2. La menor actividad catalítica se obtuvo con un tratamiento térmico de 200 °C y la tendencia de la actividad catalítica es aumentar con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico (200, 230 y 250 °C) para posteriormente disminuir la actividad catalítica con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico (270, 290, 400 y 500 °C). Se puede ver que la mejor temperatura de tratamiento térmico bajo un flujo de aire, a la cual la actividad catalítica es mayor, es de 250 °C. El porqué de esta tendencia de la actividad catalítica podría deberse a que con un gran aumento en la temperatura de tratamiento térmico las partículas comienzan a sinterizarse, aglomerarse y por tanto hacer menos activo al catalizador, por lo que existiría una temperatura de tratamiento térmico a la cual la actividad catalítica fuera la más alta.



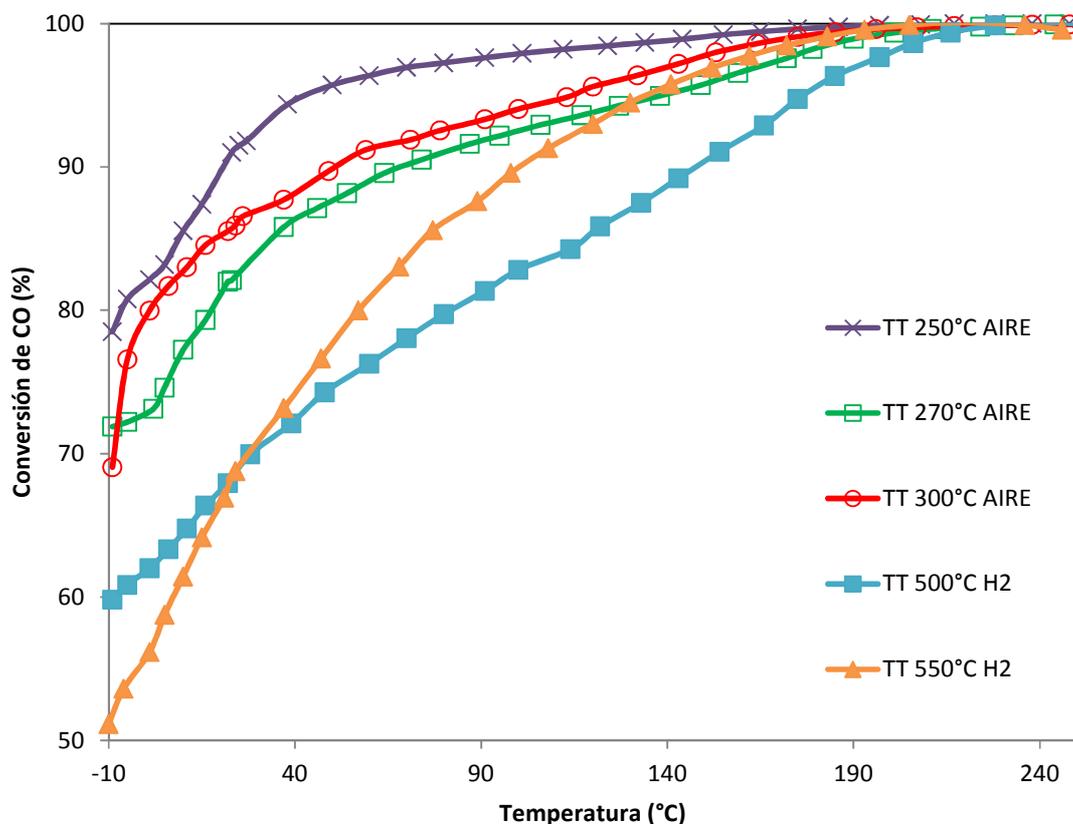
**Figura 4.2 Actividad catalítica de muestras del catalizador Au<sub>U</sub>/Ni<sub>N</sub> tratadas térmicamente in-situ con aire a diferentes temperaturas.**

El catalizador Au<sub>U</sub>/Ni<sub>N</sub> también se sometió a tratamiento térmico in-situ con hidrógeno a diversas temperaturas y posteriormente se observó su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, los resultados se presentan en la Figura 4.3. De estas pruebas se observa que a 300 °C se presenta la menor actividad catalítica y que con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico (400, 500 °C), la actividad catalítica aumenta. En el caso del tratamiento térmico a 550 °C existe una actividad catalítica inicial ligeramente mayor, entre -10 a 30 °C, en comparación con las muestras tratadas a 400 y 500 °C, sin embargo, la actividad catalítica después de 30 °C es menor que la de la muestra tratada térmicamente a 500 °C. Es por esto que la mejor temperatura de tratamiento térmico bajo un flujo de hidrógeno, a la cual la actividad catalítica es mayor, es de 500 °C.



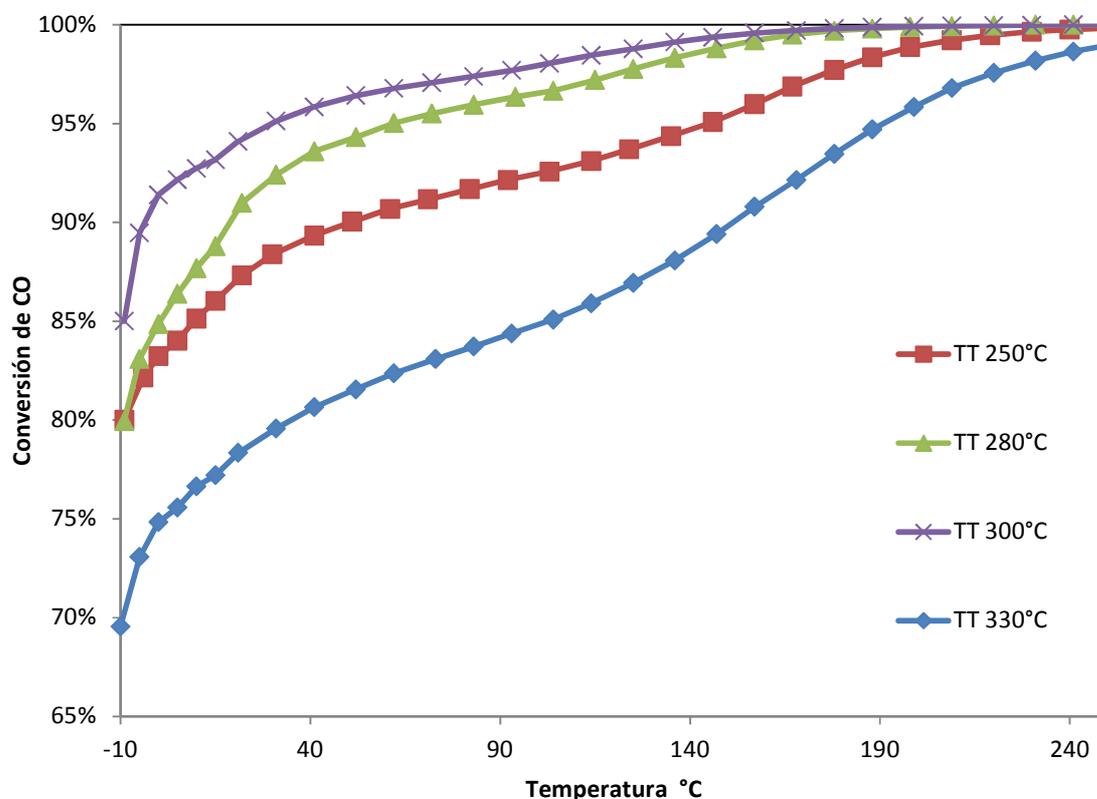
**Figura 4.3 Actividad catalítica de muestras del catalizador Au<sub>U</sub>/Ni<sub>N</sub> tratadas térmicamente in-situ con H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.**

Se observa entonces que la actividad catalítica depende de la temperatura de tratamiento térmico y del gas de tratamiento térmico, ya que para cada gas de tratamiento térmico se encontró una temperatura a la cual la actividad catalítica fuera la más alta, siendo muy distintas las temperaturas de tratamiento térmico, con hidrógeno (500 °C) y aire (250 °C), a las cuales se cumplió esta condición. Una vez que se obtuvieron las actividades catalíticas más altas con distintos gases de tratamiento térmico se comparan para determinar cuál de los gases produce catalizadores más activos. En la Figura 4.4 se comparan las mejores actividades catalíticas del catalizador Au<sub>U</sub>/Ni<sub>N</sub> bajo los tratamientos térmicos con aire e hidrógeno, donde se observa claramente que el tratamiento térmico con aire resulta en catalizadores mucho más activos que con hidrógeno, siendo más activa la muestra tratada térmicamente a 250 °C con aire.



**Figura 4.4 Comparación de la actividad catalítica de muestras del catalizador Au<sub>U</sub>/Ni<sub>N</sub> tratadas térmicamente in-situ con aire e H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.**

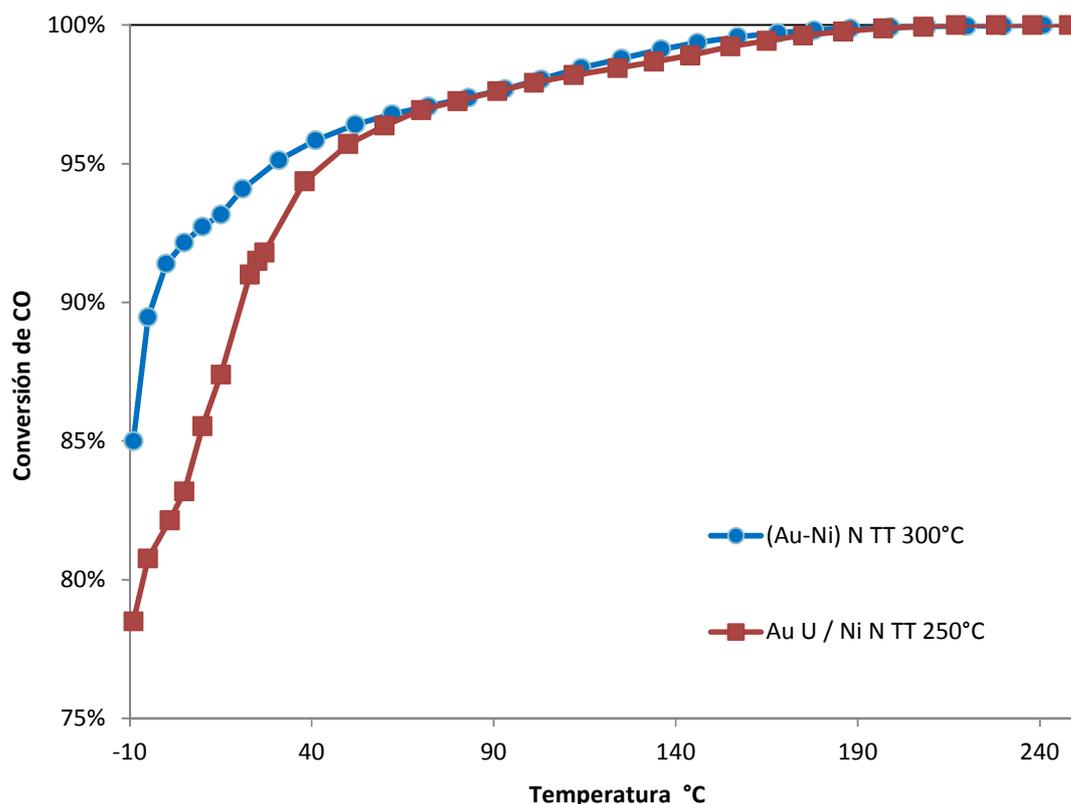
Una vez que se determina que el tratamiento térmico bajo un flujo de aire en el catalizador bimetalico Au<sub>U</sub>/Ni<sub>N</sub>, preparado por DPS, resulta en catalizadores más activos, que bajo un flujo de hidrógeno, se procede a realizar pruebas de actividad catalítica bajo el tratamiento térmico con aire a distintas temperaturas para el catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub>, preparado por CDP, y tratar de optimizar esta temperatura de tratamiento. En la Figura 4.5 se presenta el comportamiento de la actividad catalítica del catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub>, bajo la influencia de diversas temperaturas de tratamiento térmico con un flujo de aire, se observa que la actividad catalítica aumenta con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico (250, 280 y 300 °C) para posteriormente disminuir la actividad catalítica con un aumento en la temperatura de tratamiento térmico (330 °C). Por esto a 300 °C, se toma como la mejor temperatura de tratamiento térmico bajo un flujo de aire, para la cual se obtiene la más alta actividad catalítica en el catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub>.



**Figura 4.5 Actividad catalítica de muestras del catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub> tratadas térmicamente in-situ con aire a diferentes temperaturas.**

De acuerdo con los resultados anteriores se tiene que el tratamiento térmico con hidrógeno produce catalizadores menos activos que con aire para catalizadores bimetalicos de Au con Ni. La óptima temperatura de tratamiento térmico a la que se obtiene la más alta actividad catalítica está en función del tipo de catalizador (método de preparación) y del gas de tratamiento utilizado. Es decir que para un mismo catalizador se pueden encontrar dos óptimas temperaturas de tratamiento, una para hidrógeno y otra para aire como gases de tratamiento, las cuales pueden ser muy distintas entre sí. Como un paso final para determinar que método de preparación produce un catalizador bimetalico más activo se comparan estos dos catalizadores bajo las óptimas temperaturas de tratamiento térmico. En la Figura 4.6 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores tratados térmicamente con aire a las óptimas temperaturas de tratamiento térmico, 250 °C para el catalizador preparado mediante DPS, el Au<sub>U</sub> / Ni<sub>N</sub>, y 300 °C para el catalizador preparado mediante

CDP, el  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$ . La conversión de CO a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  es de 78 % para el catalizador  $\text{Au}_{\text{U}} / \text{Ni}_{\text{N}}$ , y de 85% para el catalizador  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$ , resultando más activa de  $-10$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  el catalizador  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$ , preparado mediante CDP, y de  $60$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  es muy similar la actividad entre ambos catalizadores.



**Figura 4.6 Comparación de mejor actividad catalítica observada entre las muestras de los catalizadores  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$ , tratada térmicamente in-situ a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y el  $\text{Au}_{\text{U}} / \text{Ni}_{\text{N}}$ , tratada térmicamente in-situ a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ambas con aire.**

#### 4.3 Efecto de la relación molar en la actividad catalítica.

Una vez obtenidos tanto el método de preparación como las condiciones óptimas de tratamiento térmico para obtener la actividad catalítica más alta, dentro de los catalizadores preparados mediante diversos métodos, se procede a determinar el efecto de la relación molar de los metales soportados sobre la actividad catalítica de los catalizadores, utilizando un mismo método de preparación. En la Tabla 4.2 se muestran los catalizadores preparados

mediante CDP con NaOH como basificante, donde la única variante fue la relación molar entre los metales de los catalizadores.

**Tabla 4.2 Preparación de catalizadores mediante CDP con NaOH, variando la relación molar entre los metales soportados.**

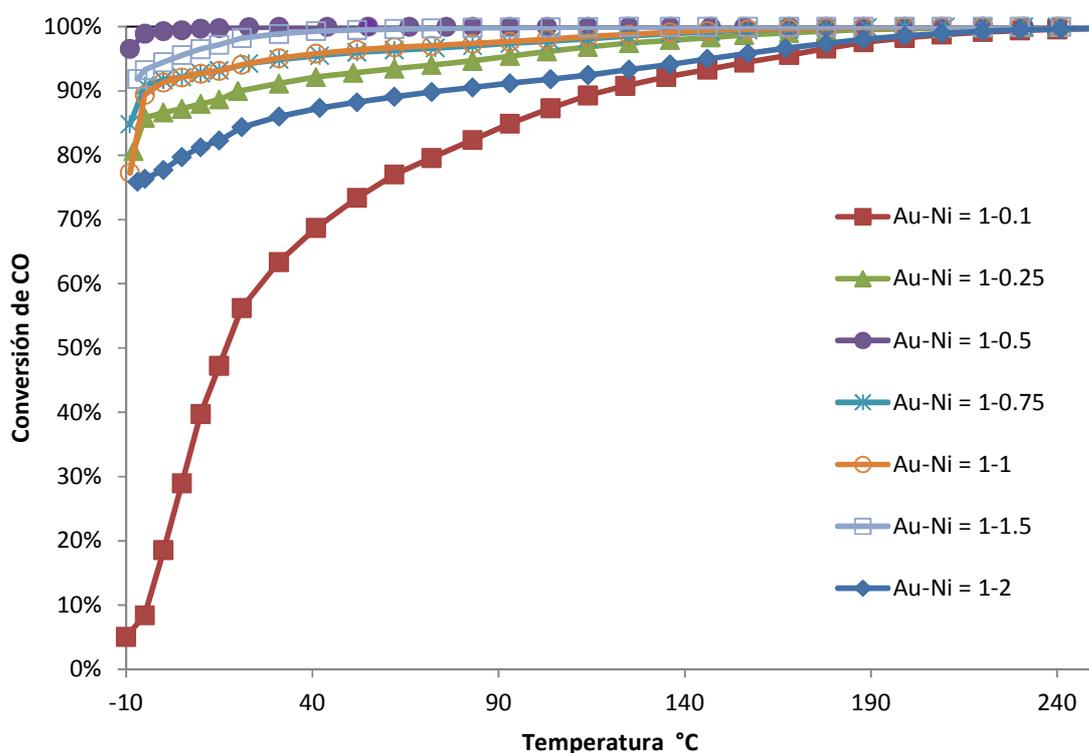
Muestra	Tiempo de reacción (h)	pH*	Relación molar Au:Ni
(Au-Ni) <sub>N</sub>	3	8.04	1.0 : 0.10
(Au-Ni) <sub>N</sub>	3	8.05	1.0 : 0.25
(Au-Ni) <sub>N</sub>	3	8.46	1.0 : 0.50
(Au-Ni) <sub>N</sub>	3	8.53	1.0 : 0.75
(Au-Ni) <sub>N</sub>	3	8.25	1.0 : 1.50
(Au-Ni) <sub>N</sub>	3	8	1.0 : 2.00

Nota: \*pH al final del método de síntesis.

En la Figura 4.7 se observa el efecto de la variación en la relación molar de los metales en los catalizadores, preparados mediante CDP con NaOH, sobre su actividad catalítica. Como la única variante es la relación molar entre los metales Au:Ni, manteniéndose constante la de Au e igual a la unidad, se referirá a ellos mediante la relación molar de níquel. La menor actividad catalítica la presenta el catalizador con relación molar 0.1 de níquel, aumentando la actividad catalítica con el incremento de la relación molar de níquel (0.25 y 0.5) para posteriormente disminuir la actividad catalítica con el incremento de la relación molar de níquel (0.75, 1, 1.5 y 2). La actividad catalítica aumenta significativamente (de 5 a 77 % de conversión) con el incremento de la relación molar de níquel de 0.1 a 0.25. Los cambios en la actividad catalítica en las demás relaciones de níquel no presentan cambios tan drásticos, se presentan un aumento de 77 a 97 % de conversión en la reacción de oxidación de CO a -10 °C para el incremento de la relación molar de níquel de 0.25 a 0.5. Posteriormente disminuye la actividad catalítica a -10 °C a 85, 85 y 76 % con el incremento de la relación molar de níquel a 0.75, 1 y 2 respectivamente. Se observa que el catalizador más activo es el de relación molar de níquel de 0.5 con una conversión de CO de 97 % a -10 °C.

Se observa entonces que las variantes dentro del método de preparación del catalizador, como lo es la relación molar entre los metales, influyen sobre la actividad catalítica. La

conversión de CO de los catalizadores con relación molar de níquel de 0.5, 0.75, 1 y 1.5 fue de 97, 85, 85, y 92 % respectivamente a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estas actividades son las más altas obtenidas de todos los catalizadores sintetizados, lo que indica la presencia de un efecto sinérgico entre los metales del catalizador. Por esto se tiene que el método CDP con NaOH como basificante, con una relación molar Au:Ni de 1:0.5 y bajo un tratamiento térmico con aire a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  produjo el catalizador más activo.



**Figura 4.7** Efecto de la relación molar de los metales de los catalizadores (Au-Ni)<sub>N</sub>, tratados térmicamente in-situ a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  con aire, sobre la actividad catalítica.

#### 4.4. Análisis Elemental (EDS).

Los catalizadores fueron preparados con un 4 por ciento en peso teórico (% peso teórico) de metal por peso de catalizador, que es la cantidad de metal presente durante el método de preparación, y se aplicó tanto para catalizadores monometálicos como bimetalicos. En el

caso de los catalizadores bimetálicos, la relación molar entre los metales afectará la cantidad de cada uno de estos metales durante el método de preparación.

El % peso experimental reporta, mediante el análisis EDS, la cantidad real que hay de cada uno de los metales sobre los catalizadores sintetizados.

El total del % en peso experimental se refiere a la suma del % en peso experimental de cada uno de los metales y es igual a la cantidad total de metal sobre el catalizador.

En el siguiente análisis se referirá a dos porcentajes de los metales:

- Efectividad del depósito. Es un porcentaje ligado a la cantidad de metal que se deposita respecto al que está presente en la solución (relación entre % peso experimental y % peso teórico), que habla de la efectividad del método para depositar cierta cantidad del metal respecto a la cantidad presente en la solución. La efectividad del depósito puede ser parcial (cuando se refiere a un solo metal) o total (cuando se refiere a la cantidad total de metal depositado).
- Relación entre los metales depositados. Es un porcentaje ligado a la cantidad de cada metal depositado respecto a la cantidad total de metal depositado (relación entre % peso experimental de Au o Ni y el Total % peso experimental), que habla de la relación entre las cantidades de los metales depositados.

Se realizaron estudios EDS para todas las muestras, los catalizadores son finamente pulverizados y el análisis químico se realiza sobre diversas áreas de la muestra de manera tal que los resultados reflejen de manera más precisa la composición de los catalizadores, en la Tabla 4.3 se observan los resultados de los catalizadores sintetizados mediante diversos métodos, en los cuales la relación molar teórica entre los metales Au:Ni es 1:1 en los catalizadores bimetálicos y la carga de metal total teórica en todos los catalizadores, monometálicos y bimetálicos, es de 4 % en peso.

Se observa que para el catalizador monometálico de oro, el Au<sub>U</sub>, se tiene una efectividad de depósito de 82 %, en el que se utilizó urea como basificante del método de preparación.

El catalizador monometálico de níquel presenta una efectividad de depósito de 72 %, se utilizó urea como basificante del método de preparación.

El catalizador bimetálico (Au-Ni)<sub>N</sub>, preparado mediante CDP con NaOH, presenta una efectividad total de depósito de 54 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 48 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 72 %. La relación entre los metales depositados es de 70 % oro y 30 % níquel.

El catalizador bimetálico (Au-Ni)<sub>U</sub>, preparado mediante CDP con urea, presenta una efectividad total de depósito de 81 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 82 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 79 %. La relación entre los metales depositados es de 78 % oro y 22 % níquel.

El catalizador bimetálico Au<sub>U</sub> / Ni<sub>N</sub>, preparado mediante DPS (el oro con urea y el níquel con hidróxido de sodio), presenta una efectividad total de depósito de 90 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 98 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 62 %. La relación entre los metales depositados es de 84 % oro y 16 % níquel.

El catalizador bimetálico Au<sub>U</sub> / Ni<sub>U</sub>, preparado mediante DPS (el oro con urea y el níquel con urea), presenta una efectividad total de depósito de 96 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 100 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 73 %. La relación entre los metales depositados es de 83 % oro y 17 % níquel.

El catalizador bimetálico Ni<sub>N</sub> / Au<sub>U</sub>, preparado mediante DPS (el níquel con hidróxido de sodio y el oro con urea), presenta una efectividad total de depósito de 73 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 71 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 78 %. La relación entre los metales depositados es de 76 % oro y 24 % níquel.

El catalizador bimetálico Ni<sub>U</sub> / Au<sub>U</sub>, preparado mediante DPS (el níquel con urea y el oro con urea), presenta una efectividad total de depósito de 84 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 80 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 97 %. La relación entre los metales depositados es de 74 % oro y 26 % níquel.

Los catalizadores con mayor carga de metal fueron los bimetálicos Au<sub>U</sub> / Ni<sub>U</sub> y el Au<sub>U</sub> / Ni<sub>N</sub>, con un total experimental de 3.84 y 3.59 % respectivamente en donde el oro se depositó antes que el níquel utilizando urea.

**Tabla 4.3 Análisis elemental (EDS) de los catalizadores preparados por diversos métodos (relación molar teórica entre metales Au:Ni es 1:1 en catalizadores bimetálicos).**

Muestra	Relación molar Experimental		% Peso Teórica		% Peso Experimental		
	Au	Ni	Au	Ni	Au	Ni	Total*
Au <sub>U</sub>	1	0	4	0	3.3	0	3.3
Ni <sub>U</sub>	0	1	0	4	0	2.9	2.9
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	1.45	3.1	0.9	1.5	0.65	2.15
(Au-Ni) <sub>U</sub>	1	0.97	3.1	0.9	2.54	0.71	3.25
Au <sub>U</sub> / Ni <sub>N</sub>	1	0.67	3.1	0.9	3.03	0.56	3.59
Au <sub>U</sub> / Ni <sub>U</sub>	1	0.68	3.1	0.9	3.18	0.66	3.84
Ni <sub>N</sub> / Au <sub>U</sub>	1	1.1	3.1	0.9	2.21	0.7	2.91
Ni <sub>U</sub> / Au <sub>U</sub>	1	1.21	3.1	0.9	2.49	0.87	3.36

Nota: \* El total es la suma de Au y Ni experimental.

En los otros dos métodos de DPS en donde primero se depositó el níquel, el Ni<sub>N</sub> / Au<sub>U</sub> y el Ni<sub>U</sub> / Au<sub>U</sub>, hay una carga total de metal experimental de 2.91 y 3.36 % respectivamente. En los catalizadores bimetálicos sintetizados mediante DPS se logra un mayor depósito de níquel cuando este se deposita antes que el oro, sin embargo se tiene una mayor carga total de metal sobre el soporte cuando el primer metal depositado es el oro.

En los catalizadores preparados mediante CDP, se logró una mayor carga de metal en el que se utilizó urea, el (Au-Ni)<sub>U</sub>, con 3.25 % total de metal depositado de un 4 % teórico; en comparación con el catalizador donde se utilizó hidróxido de sodio, el (Au-Ni)<sub>N</sub>, se obtuvo un 2.15 % total de metal depositado respecto a un 4 % teórico.

Como ya es sabido, se logra un mayor depósito de oro sobre el soporte utilizando urea como base precipitante y en el caso del níquel se observa un mayor depósito del metal cuando se utiliza urea en los métodos de preparación, sin embargo el depósito de níquel que se obtuvo no es del 100 %, logrando en promedio un máximo de 80 % de depósito.

Por otro lado, al correlacionar estos resultados con los de actividad catalítica se observa que los catalizadores más activos, de los catalizadores preparados mediante diversos métodos, son los catalizadores bimetalicos  $Au_U / Ni_N$  y el  $(Au-Ni)_N$ , preparados por DPS y CDP respectivamente, donde la efectividad total del depósito, 90 y 54 % respectivamente, es muy distinta, así como también es muy distinta la relación entre los metales depositados, siendo de 84 % de oro con 16 % de níquel para el catalizador  $Au_U / Ni_N$  y, y de 70 % de oro con 30 % de níquel para el catalizador  $(Au-Ni)_N$ . Esta diferencia en la carga de metales está directamente relacionada con el método de preparación, el cual a su vez determina la interacción de las partículas durante la síntesis, que le da las características para ser un catalizador activo.

En la Tabla 4.4 se observan los resultados del análisis elemental de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, en donde todos los catalizadores fueron sintetizados mediante CDP con hidróxido de sodio. Como se mencionó anteriormente la cantidad de cada metal que se deposita es función del método de preparación, ahora se verá la influencia de una variable dentro del método de preparación sobre el depósito de los metales y finalmente correlacionarlo con la actividad catalítica.

Se observa que el catalizador bimetalico con relación molar de níquel de 0.1, presenta una efectividad total de depósito de 15 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 13 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 90 %. La relación entre los metales depositados es de 85 % oro y 15 % níquel.

El catalizador bimetalico con relación molar de níquel de 0.25, presenta una efectividad total de depósito de 28 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 23 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 80 %. La relación entre los metales depositados es de 78 % oro y 22 % níquel.

El catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.5, presenta una efectividad total de depósito de 40 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 35 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 78 %. La relación entre los metales depositados es de 76 % oro y 24 % níquel.

El catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.75, presenta una efectividad total de depósito de 52 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 46 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 81 %. La relación entre los metales depositados es de 72 % oro y 28 % níquel.

El catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 1.5, presenta una efectividad total de depósito de 58 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 52 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 71 %. La relación entre los metales depositados es de 63 % oro y 37 % níquel.

El catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 2, presenta una efectividad total de depósito de 67 %, con una efectividad parcial de depósito de Au de 58 % y una efectividad parcial de depósito de Ni de 82 %. La relación entre los metales depositados es de 54 % oro y 46 % níquel.

**Tabla 4.4 Análisis elemental (EDS) de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH.**

Muestra	Relación molar Teórica		Relación molar Experimental		% Peso Teórica		% Peso Experimental		
	Au	Ni	Au	Ni	Au	Ni	Au	Ni	Total*
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	0.1	1	0.6	3.9	0.1	0.51	0.09	0.60
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	0.25	1	1	3.7	0.3	0.87	0.24	1.11
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	0.5	1	1.1	3.5	0.5	1.22	0.39	1.61
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	0.75	1	1.3	3.3	0.7	1.52	0.57	2.10
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	1.5	1	2	2.8	1.2	1.47	0.85	2.32
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	2	1	2.9	2.5	1.5	1.44	1.23	2.67

\*El total es la suma de Au y Ni experimental.

Como puede verse en la Tabla 4.4 a medida que aumenta la relación molar de níquel (cantidad de níquel) la cantidad de oro disminuye. En la parte experimental, que nos dice la cantidad real que hay de cada uno de los metales en los catalizadores, se observa que a medida que aumenta la relación molar de níquel entre los metales, la cantidad total experimental de metal depositado en el soporte aumenta. De manera individual, la efectividad del depósito de Au es muy pequeña, es decir que hay gran pérdida de material, más de la mitad del precursor de oro que se utiliza se pierde, durante el proceso de síntesis. Esto era de esperarse ya que es sabido que en los procesos de síntesis de DP con hidróxido de sodio, como basificante, no se logra un depósito total del oro presente en la solución [53]. En cambio, se tiene una efectividad promedio de depósito de níquel del 80 %, es decir, solo se pierde un 20 % del precursor de níquel durante el método de síntesis.

Sin importar el incremento de la relación molar de níquel entre los metales, la efectividad del depósito del níquel es en promedio del 80 %. En el caso del oro la efectividad del depósito va desde un 13 % pasando por 23 %, 35 %, 46 %, 52 % y llegando hasta un 58 % para una relación molar teórica de níquel de 0.1 pasando por 0.25, 0.5, 0.75, 1.5 y llegando a 2 respectivamente. Es decir que mediante este método la cantidad de oro que se deposita parece estar en función de la cantidad de níquel presente en la solución, ya que conforme la cantidad de níquel aumenta, la cantidad de oro que se deposita aumenta, no siendo tan significativo este aumento cuando la relación molar teórica de níquel es mayor a 1.5.

Correlacionando estos resultados con la actividad catalítica de los catalizadores más activos, los catalizadores (Au-Ni)<sub>N</sub> con relaciones molares Au:Ni de 1:0.5, 1:0.75 y 1:1.5, presentan una carga total de metal experimental de 1.61, 2.10 y 2.32 % respectivamente donde este total de metal está compuesto por la suma de las cantidades de oro y níquel.

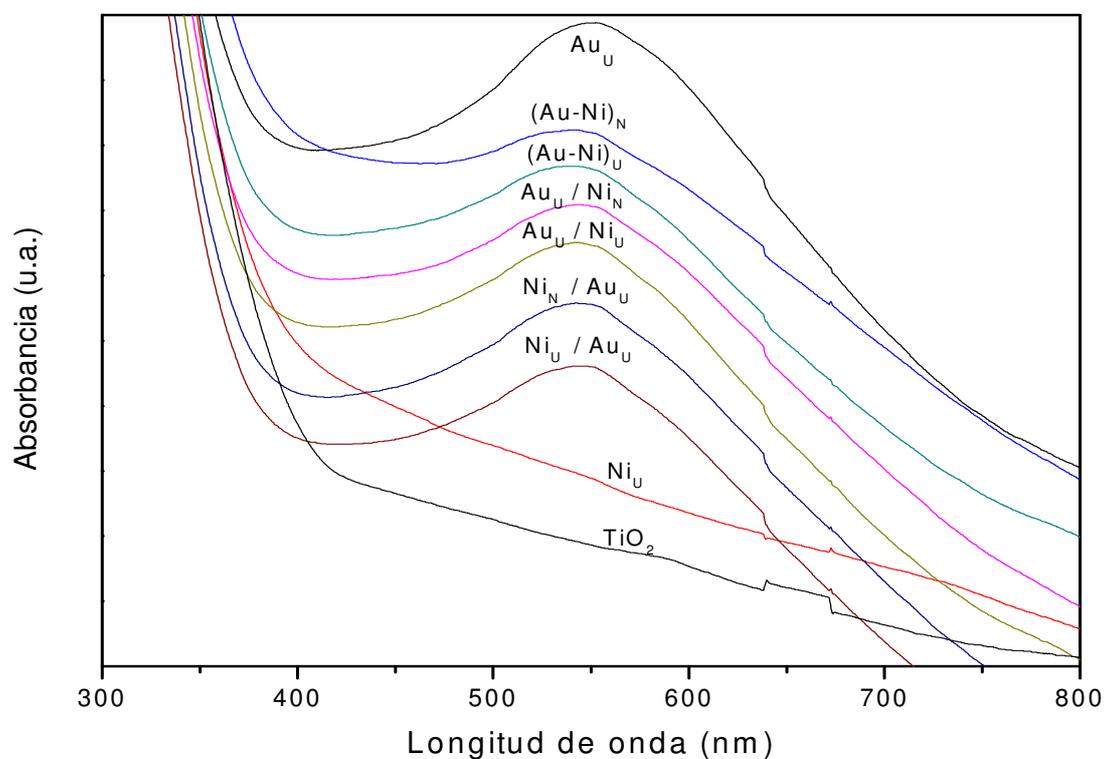
La relación entre los metales depositados (la cantidad de oro y níquel que se depositó) en el catalizador más activo, el (Au-Ni)<sub>N</sub> con relación molar teórica Au:Ni de 1:0.5, es de 75 % oro y 25 % níquel. Esta última relación entre los metales depositados es muy similar a los otros catalizadores bimetálicos con alta actividad catalítica, con 72 % de oro y 28 % de níquel para el catalizador con relación molar teórica Au:Ni de 1:0.75; con 70% de oro y 30 % de níquel para el catalizador con relación molar teórica Au:Ni de 1:1. Es decir que bajo el rango de relación molar teórico Au = 1 y Ni = 0.5, 0.75 y 1 se logra un depósito de

metales tal que la composición final de este es en promedio de 72 % de oro y de 28 % de níquel, con lo que se logra alta actividad catalítica. Cabe señalar también que los catalizadores bimetálicos más activos (relación molar de níquel de 0.5, 0.75, 1 y 1.5) tienen una carga de oro depositado entre 1.22 y 1.52 % en peso, variando de mayor manera la cantidad de níquel entre 0.39 y 0.85 % en peso, es decir que estos catalizadores tienen una carga total de metal depositado entre 1.61 y 2.32 % en peso.

#### *4.5 Espectroscopia UV-vis.*

Se tomaron los espectros UV-vis de las muestras, previamente tratadas térmicamente bajo un flujo de aire a 300 °C. En la Figura 4.8 se muestran los resultados de los espectros UV-vis de los catalizadores preparados mediante diversos métodos. Se observa que el espectro UV-vis tanto del soporte ( $\text{TiO}_2$ ) como la del catalizador  $\text{Ni}_U$  no presentan ninguna banda de absorción en la región de 450-800 nm, siendo muy similares entre sí. Este tipo de espectros es cualitativo y detecta la presencia de partículas metálicas, sin embargo como las muestras fueron tratadas térmicamente con aire se espera que las partículas de níquel estén en forma de óxido, lo que explica que no se observe ninguna banda de absorción adicional a la del oro. El espectro de absorción del catalizador  $\text{Au}_U$  presenta un pico muy intenso con un máximo alrededor de 553 nm, el cual es el pico característico de absorción (banda de plasmón) para partículas de  $\text{Au}^0$ . Los demás catalizadores bimetálicos presentaron la banda de plasmón característica a la presencia de partículas de oro, pero la intensidad de estas bandas de absorción es menor que la intensidad de la banda de absorción del catalizador monometálico de oro.

En la Tabla 4.5 se muestra la longitud de onda del máximo de la banda de absorción para los catalizadores preparados mediante diversos métodos, se observa que la longitud de onda es mayor para el caso del catalizador de oro monometálico, el  $\text{Au}_U$ , y que para los catalizadores bimetálicos la posición del máximo de la banda de absorción se presenta entre 540 y 544 nm. Este desplazamiento de la posición del máximo de la banda de plasmón y cambio en la intensidad se relaciona con el cambio de la morfología del catalizador por la presencia de las partículas de níquel.

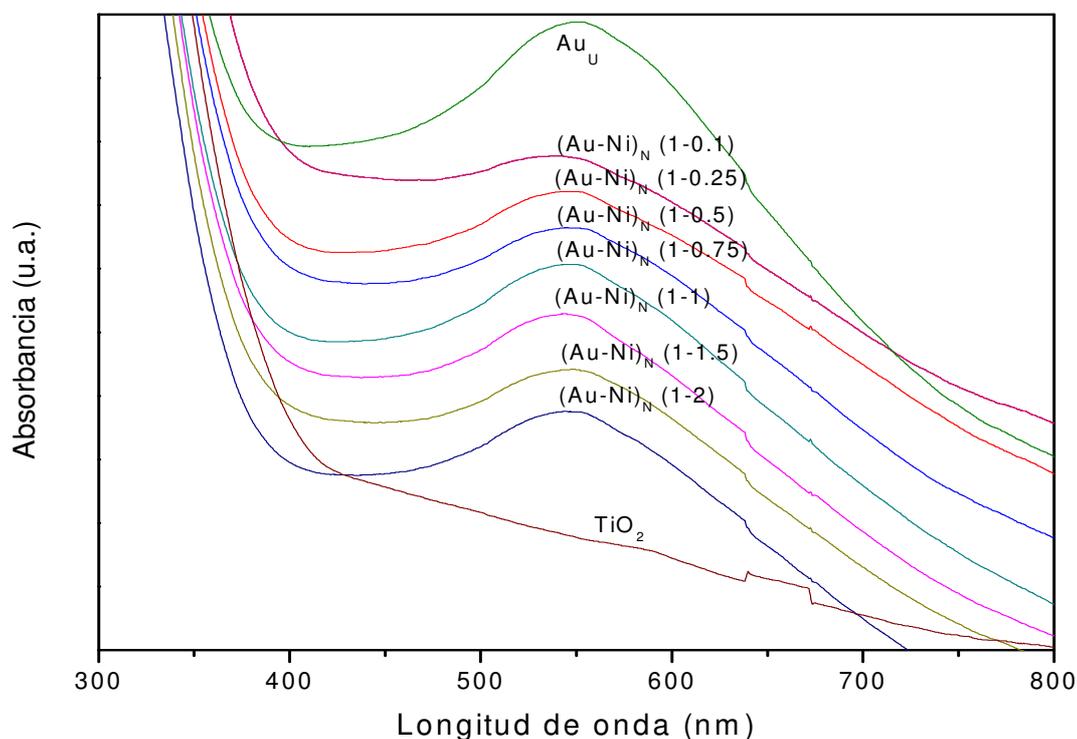


**Figura 4.8 Espectroscopia UV-vis de los catalizadores preparados mediante diversos métodos, tratados térmicamente con aire a 300 °C.**

**Tabla 4.5 Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de los catalizadores preparados mediante diversos métodos.**

Muestra	Posición del máximo del pico (nm)
Au <sub>U</sub>	553
Ni <sub>U</sub>	-
(Au-Ni) <sub>N</sub>	541
(Au-Ni) <sub>U</sub>	540
Au <sub>U</sub> / Ni <sub>N</sub>	543
Au <sub>U</sub> / Ni <sub>U</sub>	542
Ni <sub>N</sub> / Au <sub>U</sub>	542
Ni <sub>U</sub> / Au <sub>U</sub>	544

En la Figura 4.9 se muestran los resultados de los espectros UV-vis de los catalizadores preparados mediante CDP, con diferente relación molar entre los metales. Se observa que el espectro UV-vis del soporte ( $\text{TiO}_2$ ) no presenta ninguna banda de absorción en la región de 450-800 nm. Se muestra nuevamente la banda de absorción del catalizador monometálico de oro con la posición del máximo del pico en 553 nm. Se observa que en todos los catalizadores bimetalicos se presenta la banda de absorción debida a las partículas de oro, la intensidad de estas bandas de absorción es muy similar en los catalizadores bimetalicos con relaciones molares de níquel de 0.25 a 2 y sólo el catalizador con relación molar de níquel de 0.1 presenta una banda de absorción de intensidad muy pequeña.



**Figura 4.9 Espectroscopia UV-vis de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH, tratados térmicamente con aire a 300 °C.**

El desplazamiento de la posición de las bandas de absorción, que se muestra en la Tabla 4.6, no presenta una tendencia clara o sistemática con el cambio en la relación molar de

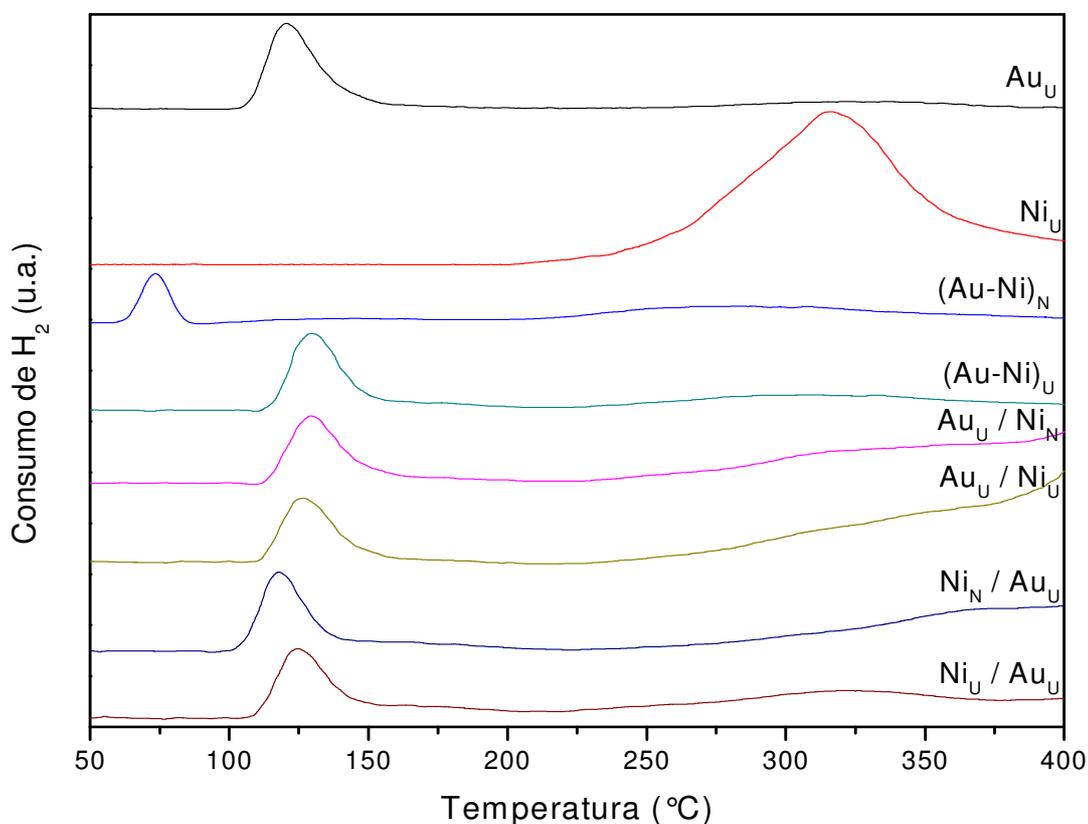
níquel de los catalizadores, lo único que si se puede decir es que con la presencia de las partículas de níquel se observa un desplazamiento de la posición del máximo del pico de la banda de absorción de las partículas de oro, posiblemente debido al cambio en la morfología de los catalizadores bimetálicos.

**Tabla 4.6 Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH.**

Muestra	Relación molar Teórica		Posición del máximo del pico (nm)
	Ni	Au	
(Au-Ni) <sub>N</sub>	0.1	1	540
(Au-Ni) <sub>N</sub>	0.25	1	547
(Au-Ni) <sub>N</sub>	0.5	1	545
(Au-Ni) <sub>N</sub>	0.75	1	546
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1	1	545
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1.5	1	544
(Au-Ni) <sub>N</sub>	2	1	548
Au <sub>U</sub>	0	1	553

#### 4.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La técnica de TPR nos sirve para conocer el grado y las condiciones de reducibilidad de las especies presentes en el catalizador. En la Figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos en la reducción a temperatura programada para los catalizadores preparados mediante diversos métodos. Para los catalizadores monometálicos se presenta un solo pico correspondiente a la reducción de sus partículas, en los que la intensidad de estos picos es mayor que en los catalizadores bimetálicos. En el caso de los catalizadores bimetálicos existen los dos picos de reducción correspondientes a cada metal, sin embargo la intensidad es tan pequeña para el caso de las partículas de níquel que parece imperceptible. La intensidad de los picos de reducción de las partículas de oro es muy similar en los catalizadores bimetálicos excepto para el (Au-Ni)<sub>N</sub> en el que es menor.



**Figura 4.10 Reducción a temperatura programada de los catalizadores preparados mediante diversos métodos.**

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados de la temperatura de los picos de reducción para los catalizadores preparados mediante diversos métodos en donde se puede ver más claramente las diferencias entre las temperaturas de reducción de los catalizadores. En esta tabla se muestran las temperaturas inicial, máxima y final aproximadas para cada pico de reducción. En el caso del catalizador de oro monometálico, el  $Au_U$ , la posición del máximo del pico de reducción se presenta a 121 °C, con un ancho de pico de 54 °C. En el caso del catalizador monometálico de níquel, el  $Ni_U$ , la posición del máximo del pico de reducción se presenta a 317 °C, con un ancho de pico de 211 °C. Se tiene entonces que la reducción de las partículas de oro se presenta en un rango de temperaturas de entre 100 y 150 °C, la reducción de las partículas de níquel se presenta en un rango de temperaturas de entre 230 y 450 °C. En el caso de los catalizadores bimetálicos se tiene una singularidad en el

catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub>, preparado por CDP con NaOH, en el que la reducción del oro se presenta antes de los 100 °C, con la posición del máximo del pico de reducción a 74 °C y un ancho de pico de 27 °C. Para los demás catalizadores bimetalicos el pico de reducción de las partículas de oro comienza entre 100 y 110 °C, con la posición del máximo entre 120 y 130 °C y termina entre 150 y 160 °C; el pico correspondiente a la reducción de las partículas de níquel comienza entre 220 y 230 °C, pero tanto la posición del máximo del pico como el final del pico de reducción difieren en un amplio rango de temperaturas, esto debido a la pequeña intensidad y gran anchura (formando una especie de meseta) de estos picos que dificultan la determinación de un máximo y final para cada pico de reducción.

**Tabla 4.7 Temperaturas de los picos de reducción de los catalizadores preparados mediante diversos métodos.**

Muestra	Pico 1 (oro)			Pico 2 (níquel)		
	T (°C) inicial	T (°C) máxima	T (°C) final	T (°C) inicial	T (°C) máxima	T (°C) final
Au <sub>U</sub>	105	121	159	-	-	-
Ni <sub>U</sub>	-	-	-	231	317	442
(Au-Ni) <sub>N</sub>	60	74	87	212	304	405
(Au-Ni) <sub>U</sub>	111	130	165	230	305	384
Au <sub>U</sub> /Ni <sub>N</sub>	110	130	167	232	349	>400
Au <sub>U</sub> /Ni <sub>U</sub>	108	127	162	228	352	>400
Ni <sub>N</sub> /Au <sub>U</sub>	99	118	146	233	370	>400
Ni <sub>U</sub> /Au <sub>U</sub>	104	125	156	222	323	380

La intensidad de los picos está directamente relacionada con la cantidad de metal presente en las muestras, lo cual resulta lógico ya que se necesita más H<sub>2</sub> para reducir una mayor cantidad de metal. Esto puede corroborarse con los resultados de análisis elemental (Tabla 4.3) ya que el pico de reducción de los catalizadores monometalicos son más intensos que los de los bimetalicos y esto se debe a una mayor cantidad de metal depositado, 3.3 % de oro para el catalizador Au<sub>U</sub> y 2.9 % de níquel para el catalizador Ni<sub>U</sub>. Para el caso del

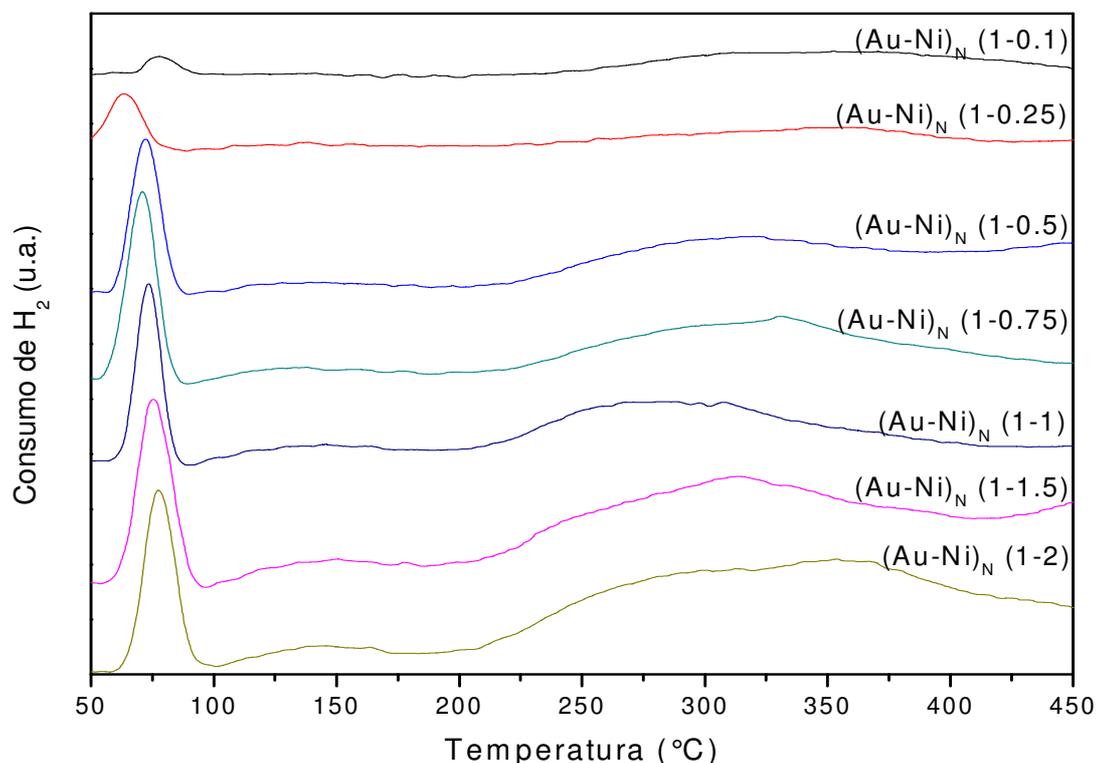
catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub> la intensidad del pico correspondiente a la reducción de partículas de oro es menor que en los demás catalizadores bimetalicos y corresponde con el 1.5 % de oro depositado sobre el soporte, a diferencia de los demás en donde el orden de oro que se deposita esta entre 2.5 y 3 % por esto la similitud en la intensidad de sus picos de reducción de oro. La poca intensidad del pico de reducción del níquel puede relacionarse con la poca cantidad de níquel depositado, en promedio de 0.7 %.

En correlación con la actividad catalítica se tiene que el catalizador más activo fue el (Au-Ni)<sub>N</sub> y resulta que fue el único catalizador en donde el pico de reducción del oro se presentó por debajo de los 100 °C, esto pareciera ser que cuando el Au se reduce más fácilmente, es decir a bajas temperaturas, la actividad catalítica es mayor.

Entonces mediante el método de preparación de CDP con NaOH, se permite que las interacciones entre las partículas del soporte y precursores metálicos sea tal que al final el catalizador tenga una determinada morfología y un tamaño promedio de partícula, por lo que la reducción se da a bajas temperaturas, y se obtienen catalizadores de mayor actividad catalítica.

En la Figura 4.11 se muestran los resultados de la reducción a temperatura programada de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH. En estos catalizadores bimetalicos, donde se quiere ver el efecto de la relación molar entre los metales de cada catalizador sobre la actividad catalítica, se observa que el pico de reducción de las partículas de oro se presenta antes de los 100 °C y que el pico de reducción de las partículas de níquel se observa con mayor claridad, que en los catalizadores preparados mediante diversos métodos, entre 210 y 450 °C. La intensidad de los picos de reducción del oro aumenta conforme aumenta la relación molar de níquel, más significativamente cuando la relación de níquel incrementa de 0.1 a 0.5 que en los otros incrementos, lo cual puede corroborarse con los resultados de análisis elemental (Tabla 4.4) en donde se incrementa la cantidad de oro depositado de 0.51, 0.87 y 1.22 %, cuando la relación molar de níquel incrementa de 0.1, 0.25 y 0.5 respectivamente. Para los casos de mayor relación molar de níquel (0.75, 1, 1.5 y 2) la cantidad de oro que se deposita no cambia significativamente (es en promedio de 1.5 %) por lo que la intensidad de los picos de reducción es muy similar. Al igual que en el oro, la intensidad de los picos de reducción

de níquel que se observan están ligados a la cantidad de níquel depositado (Tabla 4.4), aumentando la intensidad con el incremento de níquel depositado.



**Figura 4.11 Reducción a temperatura programada de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH.**

En la Tabla 4.8 se muestran las temperaturas de los picos de reducción de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH, en donde se presentan las temperaturas inicial, máxima y final aproximadas para cada pico de reducción de cada metal. Se observa en general que el inicio del pico de reducción de las partículas de oro se da a una temperatura promedio de 60 °C con la posición del máximo del pico a 75 °C y un fin del pico de reducción a 90°C, es decir que el ancho del pico de reducción de las partículas de oro es en promedio de 30 °C. Para el caso del catalizador con relación molar de níquel de 0.25 se tiene una excepción ya que la posición del máximo del pico de reducción de las partículas de oro se presenta a 64 °C con un ancho de pico de 30 °C. Para el caso del pico de la reducción del níquel no se presenta una constancia ni una

tendencia clara en el rango de temperaturas de inicio, máxima y final de reducción con respecto al cambio en la relación molar de níquel. Para los catalizadores con relación molar de níquel de 0.1 y 0.25 el pico de reducción de las partículas de níquel comienza a 250 y 260 °C, con la posición del máximo del pico a 352 y 364 °C y un final del pico de reducción entre 445 y 410 °C respectivamente. Para los catalizadores con relación molar de níquel mayor a 0.25 el pico de reducción de las partículas de níquel comienza en promedio a 210 °C, la posición del máximo del pico se presenta en un rango de temperaturas desde 304 hasta 354 °C, sin una tendencia, y el final del pico desde 370 hasta mayor a 450°C, sin tendencia o cambio sistemático.

En correlación de estos resultados con los de actividad catalítica se tiene que el catalizador más activo de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, el (Au-Ni)<sub>N</sub> con relación molar Au:Ni de 1:0.5, donde singularmente el pico de la reducción del oro se presentó antes de los 100 °C, con la posición del máximo del pico a 72 °C y un ancho de pico de 30 °C. Estos resultados son muy parecidos a los otros catalizadores con alta actividad catalítica, relación molar de níquel de 0.75, 1 y 1.5, en donde la posición del máximo del pico de reducción y ancho de pico son similares.

**Tabla 4.8 Temperaturas de los picos de reducción de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH.**

Muestra	Pico 1			Pico 2		
	T (°C) inicial	T (°C) máxima	T (°C) Final	T (°C) inicial	T (°C) máxima	T (°C) final
(Au-Ni) <sub>N</sub> (1-0.1)	67	78	88	255	352	445
(Au-Ni) <sub>N</sub> (1-0.25)	48	64	78	262	364	410
(Au-Ni) <sub>N</sub> (1-0.5)	57	72	87	210	319	370
(Au-Ni) <sub>N</sub> (1-0.75)	54	71	86	208	331	430
(Au-Ni) <sub>N</sub> (1-1)	60	74	87	212	304	405
(Au-Ni) <sub>N</sub> (1-1.5)	58	76	92	202	314	410
(Au-Ni) <sub>N</sub> (1-2)	59	78	97	206	354	>450

#### 4.7 Espectroscopia IR mediante reflectancia difusa (DRIFTS).

Mediante el estudio DRIFT es posible conocer la interacción entre el CO y la superficie de los catalizadores. Como se mencionó anteriormente, se ha asociado la adsorción de CO sobre ciertos sitios activos, como pueden ser partículas metálicas, partículas metálicas oxidadas, una aleación de partículas metálicas o simplemente el soporte ( $\text{TiO}_2$ ). Se ha reportado [86] que la banda de adsorción del  $\text{CO}_2$  se presenta alrededor de  $2360\text{ cm}^{-1}$ ; la banda de adsorción del CO sobre el soporte ( $\text{TiO}_2$ ) se presenta alrededor de  $2170\text{ cm}^{-1}$ ; la banda de adsorción del CO sobre  $\text{Au}^0$  se presenta alrededor de  $2110\text{ cm}^{-1}$ ; la presencia de especies carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se presenta entre  $1400$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

Cabe mencionar que todos los catalizadores fueron tratados térmicamente in-situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con aire, los espectros DRIFTS se tomaron de una manera sistemática, es decir que se tomaron espectros a las mismas condiciones para cada catalizador. Los espectros que se tomaron son:

- Un espectro con flujo de aire y a temperatura ambiente, dentro de la celda, después de dejar enfriar la muestra al finalizar el tratamiento térmico.
- Posteriormente se tomó un espectro cada 5 minutos después de iniciar la admisión de CO al 5 %, dentro de la celda, a temperatura ambiente. Se tomaron espectros durante aproximadamente de 40 minutos (dependiendo el tiempo en el que el espectro se estabilizaba).
- Posteriormente se tomó un espectro por cada incremento de temperatura. El primer incremento de temperatura fue de la temperatura ambiente a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y después cada  $50\text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la Figura 4.12 se muestran los resultados de los espectros DRIFT de adsorción de CO sobre el catalizador  $\text{Au}_U$ , previamente tratado térmicamente in-situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con aire, en función del tiempo de haber suministrado CO a la celda y posteriormente en función del incremento de la temperatura en la celda.

Se observa que en el espectro tomado con aire se presentan dos pequeños picos alrededor de  $1540\text{ cm}^{-1}$  y  $1693\text{ cm}^{-1}$  indicando la adsorción de especies carbonato, aun sin haber

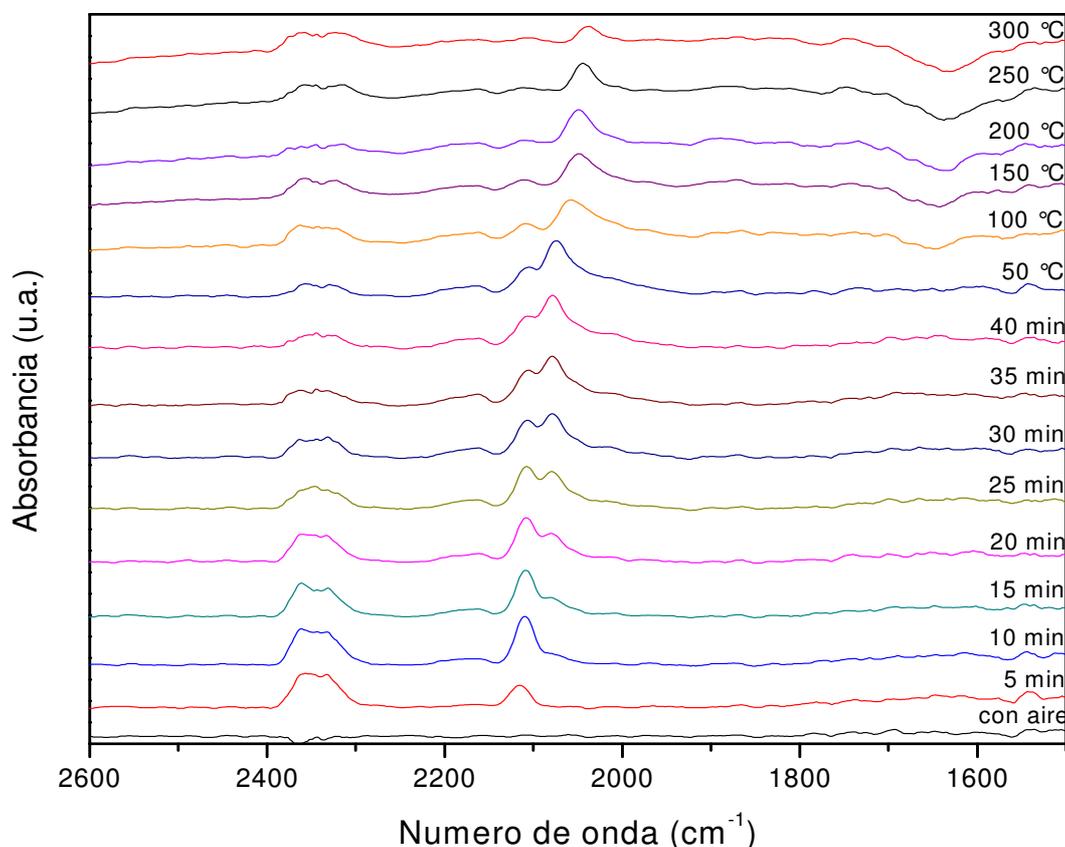
admitido el CO en la celda, de manera que se toman estos picos como especies carbonato presentes debido al método de preparación.

En el espectro tomado a 5 minutos después de haber admitido CO a la celda, se observan claramente tres picos, uno alrededor de  $1540\text{ cm}^{-1}$ , que también aparece en el espectro con aire, pero de ligera mayor intensidad, indicando la presencia de especies carbonato adsorbidas; otro pico a  $2115\text{ cm}^{-1}$  indicando la adsorción de CO sobre partículas de oro; el tercer pico se presenta a  $2347\text{ cm}^{-1}$  indicando la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre el catalizador, cabe mencionar que este pico es muy ancho y tiene una forma de meseta en su parte más alta y es el de mayor intensidad en comparación con los demás espectros.

En el espectro tomado a 10 minutos después de haber admitido CO en la celda, se observan cinco picos, tres de ellos de muy baja intensidad. Los picos de baja intensidad están a  $1540$ ,  $2079$  y  $2165\text{ cm}^{-1}$ , en donde estos últimos dos picos indican la adsorción de CO, el de  $2079\text{ cm}^{-1}$  se asocia a adsorción sobre partículas de oro metálicas y el de  $2165\text{ cm}^{-1}$  a la adsorción de CO sobre el soporte. El pico de mayor intensidad de adsorción de CO, que a los 5 minutos aparecía a  $2115\text{ cm}^{-1}$ , se presenta ahora a  $2110\text{ cm}^{-1}$  con mayor intensidad. El pico de adsorción de  $\text{CO}_2$  aparece nuevamente a  $2347\text{ cm}^{-1}$ , de menor intensidad que a los 5 minutos, pero más que un pico parece una meseta elevada.

Luego de 15 minutos de haber admitido CO a la celda el pico a  $1540\text{ cm}^{-1}$  comienza a hacerse imperceptible, comienzan a hacerse más perceptibles los picos a  $2079$  y  $2165\text{ cm}^{-1}$ , denotando la adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas y sobre el soporte respectivamente; se ve más clara la presencia de dos picos, que tienden a traslaparse, alrededor de  $2335$  y  $2360\text{ cm}^{-1}$  indicando la adsorción de  $\text{CO}_2$ ; el pico de mayor intensidad de la adsorción de CO se presenta ahora a  $2109\text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros de 20 a los 40 minutos después de haber admitido CO en la celda se observa que es nula la presencia de picos en la región de las especies carbonato ( $1400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ); el pico a  $2079\text{ cm}^{-1}$  se intensifica y la posición del máximo del pico se mantiene constante, indicando la adsorción de CO sobre partículas metálicas de oro; el pico a  $2109\text{ cm}^{-1}$  decrece en intensidad y además se desplaza gradualmente la posición del máximo del pico hacia  $2106\text{ cm}^{-1}$ ; el pico debido a la adsorción de CO sobre el soporte a  $2165\text{ cm}^{-1}$  permanece con una intensidad muy similar; los picos de adsorción de  $\text{CO}_2$  decrecen en intensidad conforme el paso del tiempo a  $2330$  y  $2360\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.12 Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre el catalizador Au<sub>U</sub>, tratado térmicamente in-situ a 300 °C con aire, en función del tiempo de suministro de CO a la celda y del incremento de la temperatura de la celda.**

En los espectros correspondientes a los incrementos de temperatura desde 50 hasta 300 °C se observa que no hay presencia de picos en la región de la adsorción de las especies carbonato (1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) además de que con el incremento de la temperatura en esta zona se observa una serie de distorsiones en los espectros; el pico de adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas presente a 2075  $\text{cm}^{-1}$  a 50 °C, gradualmente decrece su intensidad como gradualmente se desplaza la posición del máximo del pico, con el incremento de la temperatura, hacia 2040  $\text{cm}^{-1}$ ; el pico a 2106  $\text{cm}^{-1}$  debido a la adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas, se ve más claramente, decreciendo su intensidad y desplazándose la posición del máximo del pico, con el incremento de la temperatura, hacia 2110  $\text{cm}^{-1}$ ; el pico debido a la adsorción de CO sobre el soporte a 2165  $\text{cm}^{-1}$  decrece en su

intensidad con el incremento de la temperatura; finalmente se observan dos picos de adsorción de  $\text{CO}_2$ , que tienden a traslaparse por su cercanía y su anchura, a 2335 y 2360  $\text{cm}^{-1}$  (posición de los máximos de los picos) que aumentan ligeramente su intensidad con el incremento en la temperatura.

Como el tratamiento térmico se realiza con aire se espera tener una superficie del catalizador enriquecida con  $\text{O}_2$  por esto cuando se suministra CO a la celda, este se adsorbe sobre los sitios activos del catalizador y debido a que el catalizador es activo a bajas temperaturas (Figura 4.1) se lleva a cabo la reacción de oxidación de CO produciendo  $\text{CO}_2$ , lo cual explica la presencia de los picos de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 2335 y 2360  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros. La presencia de dos picos traslapándose se explicaría mediante la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre distintos sitios activos, esta distinción se hace más clara a temperaturas elevadas. El cambio en la intensidad de los picos de  $\text{CO}_2$  se explicaría de la siguiente manera: al inicio del suministro de CO a la celda, este se adsorbe sobre los sitios activos del catalizador y a su vez la superficie del catalizador esta enriquecida con  $\text{O}_2$  por lo que se produce gran cantidad de  $\text{CO}_2$  y por esto la gran intensidad del pico a 5 minutos. Conforme el paso del tiempo la intensidad de este pico disminuye esto se explicaría con el agotamiento del  $\text{O}_2$  superficial del catalizador por tanto habría menor producción de  $\text{CO}_2$ , además si el  $\text{CO}_2$  estuviera fuertemente adsorbido no se vería gran cambio en la intensidad entre los picos a distintos tiempos, lo cual no sucede, lo que nos indica que su adsorción no es fuerte y lo que se desorbe sale con el flujo de gas de salida de la celda DRIFT. El incremento de la intensidad del pico de adsorción de  $\text{CO}_2$  con el aumento de la temperatura de la celda DRIFT, se explicaría con un aumento en la producción de  $\text{CO}_2$ , pero este aumento de la producción de  $\text{CO}_2$  se explica con la reacción entre el CO adsorbido fuertemente sobre los sitios activos y el  $\text{O}_2$  alrededor de estos sitios.

En el caso de la adsorción del CO sobre el soporte a 2165  $\text{cm}^{-1}$  no se ve modificada la intensidad de este pico con el paso del tiempo, sin embargo con el incremento de la temperatura la intensidad de este pico disminuye. Cabe mencionar que la posición del máximo del pico es constante sin importar el tiempo ni la temperatura. La explicación de que no se desplace el máximo de este pico y más aún que siempre exista este pico de adsorción, y que solo se disminuya con el incremento de la temperatura, es que la adsorción

entre el CO y el soporte es muy fuerte, sin embargo la cantidad de CO adsorbido por el soporte es muy pequeña explicando la baja intensidad del pico.

En el caso de la adsorción de CO sobre partículas metálicas de oro a  $2110\text{ cm}^{-1}$  es un pico que se presenta sin importar el tiempo ni la temperatura, sin embargo la posición del máximo del pico se desplaza gradualmente con el paso del tiempo hacia  $2106\text{ cm}^{-1}$  a 40 minutos y aumenta con el incremento de la temperatura llegando nuevamente a  $2110\text{ cm}^{-1}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con el paso del tiempo la intensidad de este pico a  $2110\text{ cm}^{-1}$  decrece muy ligeramente mientras que con el incremento de la temperatura la intensidad disminuye de forma más drástica. Una forma de explicar este comportamiento es que como la intensidad decrece ligeramente con el paso del tiempo, es decir que mientras la superficie del catalizador esta enriquecida con  $\text{O}_2$  este CO adsorbido se comporta como espectador y no reacciona tan fácilmente, por lo que este pico se pretende asociar a que el CO esta adsorbido fuertemente sobre partículas de oro metálicas y resultan poco activas a temperatura ambiente, sin embargo con el incremento de la temperatura la intensidad de este pico de adsorción decrece drásticamente lo que se explicaría que este CO adsorbido sobre ciertas partículas metálicas, se favorece su reacción y desorción con el aumento de la temperatura concordando con el incremento del pico de adsorción de  $\text{CO}_2$ , ya que el cambio de la intensidad del pico a  $2079\text{ cm}^{-1}$  no es muy significativo.

El pico de adsorción de CO sobre partículas de oro metálicas a  $2079\text{ cm}^{-1}$  se observa su presencia claramente entre los 15 y 20 minutos de haber suministrado CO a la celda, aumentando su intensidad con el paso del tiempo y decrece muy ligeramente la intensidad con el incremento de la temperatura. La posición del máximo de este pico se mantiene constante con el paso del tiempo, sin embargo con el incremento de la temperatura se desplaza gradualmente hacia  $2040\text{ cm}^{-1}$ . El porqué del aumento de la intensidad de este pico, durante el paso del tiempo a temperatura ambiente, es debido a que en un principio sobre la superficie del catalizador hay gran cantidad de oxígeno y en cuanto se suministra CO a la celda, el CO se adsorbe y reacciona instantáneamente sobre estos sitios con el oxígeno que hay a su alrededor, por lo que inicialmente no se observa este pico a  $2079\text{ cm}^{-1}$ , como el oxígeno que hay sobre la superficie del catalizador, y por tanto alrededor de cada sitio de adsorción de CO, se va agotando, entonces ya no hay oxígeno con el cual

reaccionar y aumenta el número de sitios de adsorción de CO por lo que comienza a crecer la intensidad de este pico de adsorción a  $2079\text{ cm}^{-1}$ . El hecho de que la reacción se dé instantáneamente, ante la presencia de oxígeno alrededor del sitio activo, se asocia a que este sitio de adsorción de CO es una adsorción de menor fuerza que la que se da a  $2110\text{ cm}^{-1}$ . Es lógico pensar entonces que al ser un sitio de adsorción de CO débil mediante un incremento en la temperatura ocurriría la desorción del CO, lo cual se ve reflejado en la disminución de la intensidad de los picos de la Figura 4.12, sin embargo esta disminución de la intensidad no es muy drástica.

El desplazamiento de la posición del máximo de los picos no es tan significativo con el paso del tiempo ni con el incremento de la temperatura, excepto en el caso del pico de adsorción de CO sobre partículas de oro a  $2079\text{ cm}^{-1}$ , ya que se observa un drástico desplazamiento de la posición del máximo del pico hacia  $2038\text{ cm}^{-1}$  con el incremento de la temperatura de  $50$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de acuerdo al análisis desarrollado, este pico se asoció a una débil adsorción de CO sobre el sitio activo, respecto a los demás sitios de adsorción que son más fuertes, esto explicaría que con el incremento de la temperatura, una débil adsorción de CO sufre un desplazamiento de la posición del máximo de pico y las adsorciones que son fuertes no sufren este desplazamiento, lo cual concuerda con lo visto en los espectros de la Figura 4.12. Como la base de la espectroscopia mediante infrarrojo es la vibración interna de las moléculas debida a una radiación, resultaría lógico pensar que cuando una molécula está fuertemente adsorbida, ésta tiene mayores limitaciones en cuanto a su movimiento o vibración con respecto a una que esta adsorbida débilmente, es por esto que con el incremento de la temperatura solo se observa un desplazamiento drástico en el pico de adsorción a  $2079\text{ cm}^{-1}$  que se asoció a una adsorción débil.

En la Figura 4.13 se observan los espectros DRIFTS de adsorción de CO sobre el catalizador monometálico de níquel, el  $\text{Ni}_U$ , previamente tratado térmicamente in-situ a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  con aire, en función del tiempo de haber suministrado CO a la celda y posteriormente en función del incremento de la temperatura en la celda.

Se observa que en el espectro con aire se presentan una serie de picos entre  $1500$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ , indicando la adsorción de especies carbonato, aun sin haber admitido el CO en la

celda, de manera que se toman estos picos como especies carbonato presentes debido al método de preparación.

En el espectro a 5 minutos de haber admitido CO a la celda se observan los picos que se presentan en el espectro con aire entre 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , de ligera mayor intensidad indicando la presencia de especies carbonatos adsorbidos; se presentan además tres picos de adsorción de CO a 2060, 2115 y 2173  $\text{cm}^{-1}$ , como el soporte del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) es el mismo que en el catalizador  $\text{Au}_U$ , resulta lógico pensar que la adsorción de CO sobre el soporte, reportado para el catalizador  $\text{Au}_U$  alrededor de 2170  $\text{cm}^{-1}$ , es el que se presenta a 2173  $\text{cm}^{-1}$  en el catalizador  $\text{Ni}_U$ . Como el tratamiento térmico es realizado con aire a 300 °C se espera que las partículas de níquel estén en forma oxidada, entonces las adsorciones de CO a 2060 y 2115  $\text{cm}^{-1}$  deben estar sobre partículas de óxido de níquel.

En los espectros de 10 a 20 minutos se observan la serie de picos alrededor de 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , de similar intensidad que indican la presencia de especies carbonato adsorbidas; se observan nuevamente los picos de adsorción de CO a 2060, 2115 y 2173  $\text{cm}^{-1}$ , sin presentar cambios en la posición de los máximos de picos ni en la intensidad, correspondiendo a adsorción de CO sobre partículas de óxido de níquel los dos primeros y el tercero sobre el soporte; en estos espectros ahora se presenta el pico de adsorción de  $\text{CO}_2$ , de muy baja intensidad en promedio a 2345  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros de 50 a 300 °C se observa que debido a este incremento de la temperatura aparece una serie de deformaciones, al igual que en el catalizador  $\text{Au}_U$  pero de mayor intensidad, en los espectros en la región donde aparecen las especies carbonato (1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ ), sin embargo a 50 °C pareciera ser que disminuye la intensidad de los picos de los carbonatos adsorbidos; el pico a 2060  $\text{cm}^{-1}$  que indica la adsorción de CO sobre partículas de níquel se mantiene constante hasta 200 °C para después incrementar de manera considerable su intensidad y desplazarse ligeramente la posición del máximo del pico a 2065  $\text{cm}^{-1}$  a 300 °C; el pico a 2115  $\text{cm}^{-1}$  asociado a la adsorción de CO sobre partículas de níquel incrementa ligeramente su intensidad de 50 a 150 °C para posteriormente disminuir drásticamente la intensidad de 200 a 300 °C; el pico a 2173  $\text{cm}^{-1}$  asociado a la adsorción de CO sobre el soporte sufre un ligero decremento en su intensidad; se observa la formación de dos picos de adsorción de  $\text{CO}_2$ , que debido a su cercanía se traslapan, con posición de

los máximos de los picos a  $2306$  y  $2356\text{ cm}^{-1}$ , los cuales aumentan su intensidad con el incremento de la temperatura, haciéndolo de manera más drástica por arriba de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Para tratar de explicar el comportamiento de la presencia y el cambio en la intensidad de los picos es necesario correlacionar estos resultados con los obtenidos en actividad catalítica y es que de acuerdo a la Figura 4.1 se observa que el catalizador monometálico de níquel, el  $\text{Ni}_U$ , comienza a ser activo después de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  lo que explica que el pico de  $\text{CO}_2$  en el espectro DRIFT se presente de manera más clara y aumente su intensidad por arriba de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , es decir que el  $\text{CO}$  que se adsorbe comienza a reaccionar con el  $\text{O}_2$  que hay sobre la superficie del catalizador, debido al tratamiento térmico, por arriba de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por esto la gran intensidad de los picos de adsorción de  $\text{CO}_2$ ; al igual que en el catalizador monometálico de oro se logra observar la presencia de dos picos de adsorción de  $\text{CO}_2$  que indicaría que la adsorción se hace sobre distintos sitios.

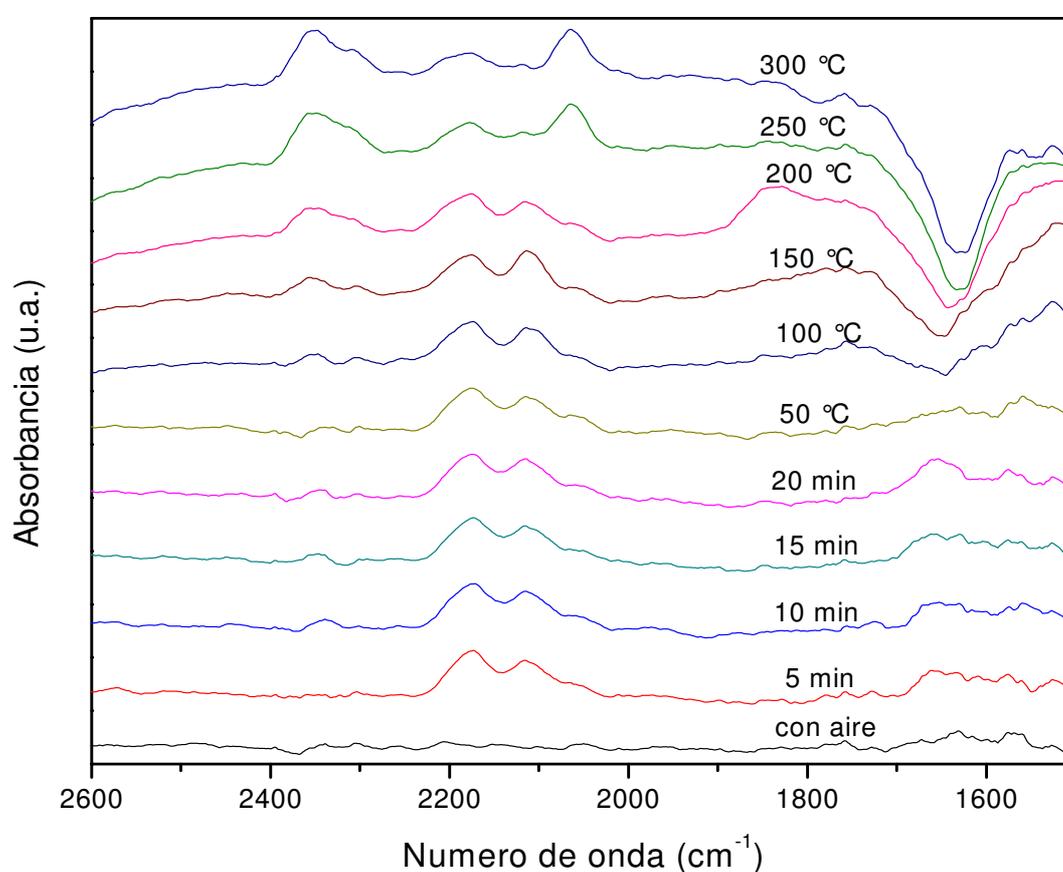
El pico correspondiente a la adsorción de  $\text{CO}$  sobre el soporte a  $2173\text{ cm}^{-1}$  se ve que solo sufre un ligero decremento en su intensidad con el aumento de la temperatura por lo que se trata de una adsorción fuerte como en el caso del catalizador monometálico de oro.

El pico a  $2115\text{ cm}^{-1}$  debido a la adsorción de  $\text{CO}$  sobre partículas de níquel disminuye su intensidad solo por arriba de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que nos diría que se trata de una adsorción fuerte, la cual no reacciona por debajo de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Indicando su baja actividad a temperatura ambiente.

El pico de adsorción de  $\text{CO}$  sobre partículas de níquel a  $2060\text{ cm}^{-1}$ , como en el caso de la adsorción de  $\text{CO}$  sobre partículas de oro a  $2079\text{ cm}^{-1}$ , se asocia a una adsorción débil, ya que su baja intensidad nos dice que no hay una gran adsorción de  $\text{CO}$  sobre estos sitios y que los pocos que hay son los que reaccionan para formar  $\text{CO}_2$  y por tanto se observa un leve pico de adsorción de  $\text{CO}_2$ , que habla también de su baja actividad, en comparación con el catalizador de oro en donde con el paso del tiempo el pico se intensificaba, indicándonos que la adsorción era débil pero muy activa y crecía debido al agotamiento del  $\text{O}_2$  de la superficie del catalizador, lo cual no sucede con el catalizador de níquel. La intensidad de este pico comienza a crecer por arriba de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se explica mediante la suposición de que se trata de un sitio de adsorción débil y que el número de este tipo de sitios activos es pequeño en comparación con los demás de manera que en cuanto se adsorbe  $\text{CO}$  sobre este

sitio, este reacciona instantáneamente con el oxígeno que hay a su alrededor, esta reacción deja de ocurrir cuando no queda oxígeno a su alrededor y por tanto la intensidad del pico va aumentando.

En los picos presentes en la región de la adsorción de las especies carbonato de 1400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  se observa que con el incremento de la temperatura a 50  $^{\circ}\text{C}$  se logra disminuir la intensidad de estos picos, sin embargo no se puede concluir lo mismo por arriba de 50  $^{\circ}\text{C}$  ya que lo impide la distorsión de los espectros por el incremento en la temperatura.



**Figura 4.13 Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre el catalizador  $\text{Ni}_U$ , tratado térmicamente in-situ a 300  $^{\circ}\text{C}$  con aire, en función del tiempo de suministro de CO a la celda y del incremento de la temperatura de la celda.**

Antes de continuar con los espectros DRIFTS de los catalizadores bimetálicos cabe mencionar lo siguiente: en ambos catalizadores monometálicos se observó la presencia de

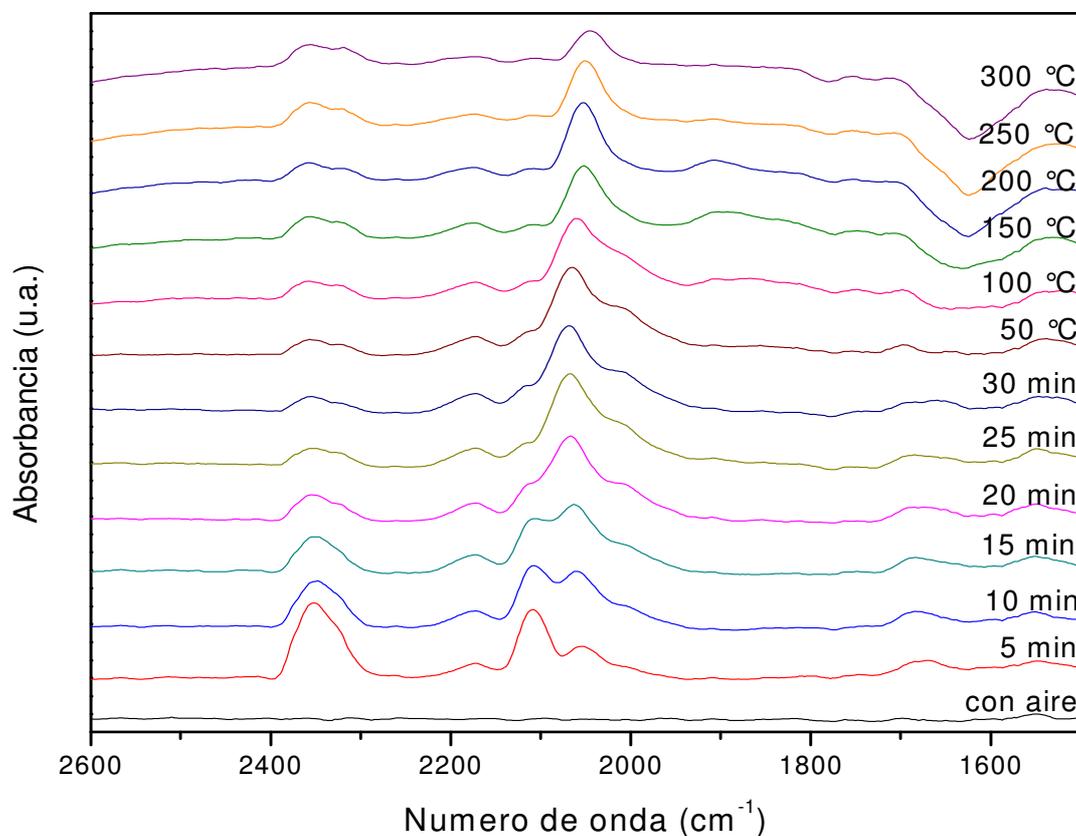
dos picos de adsorción de  $\text{CO}_2$ , de manera más clara a altas temperaturas, en el caso del catalizador de oro hay un drástico desplazamiento de la posición del máximo del pico que a temperatura ambiente está a  $2079\text{ cm}^{-1}$  y a  $300\text{ °C}$  se desplaza a  $2038\text{ cm}^{-1}$  en comparación con el catalizador de níquel en donde no sucede esto. En el caso del catalizador del níquel la presencia de los picos en la región de las especies carbonato es más significativa que en el catalizador de oro.

En la Figura 4.14 se muestran los espectros DRIFT del catalizador más activo, el  $(\text{Au-Ni})_N$  con relación molar Au:Ni de 1:0.5, tratado térmicamente in-situ a  $300\text{ °C}$  con aire, en función del tiempo de haber suministrado CO a la celda y posteriormente en función del incremento de la temperatura en la celda.

Se observa que en el espectro con aire no se presenta ningún pico de adsorción.

En el espectro a 5 minutos de haber suministrado CO a la celda se observan dos picos de baja intensidad en la región de adsorción de las especies carbonato a  $1546$  y  $1680\text{ cm}^{-1}$ ; se observan cuatro picos de adsorción de CO a  $2003$ ,  $2054$ ,  $2108$  y  $2173\text{ cm}^{-1}$ , el que se presenta a  $2003\text{ cm}^{-1}$  es casi imperceptible y el de  $2108\text{ cm}^{-1}$  es el más intenso a este tiempo; finalmente se observa un pico muy intenso de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $2353\text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros de 10 a 30 minutos se observa que los picos de adsorción de carbonatos se siguen presentando a  $1550$  y  $1685\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo son de baja intensidad y muy similares con el paso del tiempo; el pico de adsorción de CO a  $2003\text{ cm}^{-1}$  se hace más notable, aumentando ligeramente su intensidad, y se desplaza gradualmente la posición del máximo del pico a  $2013\text{ cm}^{-1}$ ; el pico de adsorción de CO a  $2054\text{ cm}^{-1}$  aumenta notablemente su intensidad y se desplaza la posición del máximo del pico hacia  $2067\text{ cm}^{-1}$ ; el pico de adsorción de CO a  $2108\text{ cm}^{-1}$  decrece notablemente su intensidad y se desplaza ligeramente la posición del máximo el pico a  $2113\text{ cm}^{-1}$ ; el pico de adsorción de CO a  $2173\text{ cm}^{-1}$  se mantiene constante tanto en su posición como en su intensidad; el pico de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $2353\text{ cm}^{-1}$  decrece muy notablemente su intensidad, además de que con el paso del tiempo se observan dos picos en lugar de uno, con posición de los máximos de pico a  $2356$  y  $2325\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.14 Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre el catalizador bimetalico  $(\text{Au-Ni})_N (1-0.5)$ , tratado térmicamente in-situ a 300 °C con aire, en función del tiempo de suministro de CO a la celda y del incremento de la temperatura de la celda.**

En los espectros de 50 a 300 °C se observa que no es posible distinguir claramente los picos de adsorción en la región de los carbonatos debido a la distorsión de los espectros, sin embargo se presenta un pequeño pico a  $1695 \text{ cm}^{-1}$  a 50 °C, además entre 100 y 200 °C se presenta un pico de baja intensidad a  $1905 \text{ cm}^{-1}$ ; el pico de adsorción de CO a  $2013 \text{ cm}^{-1}$  se hace imperceptible por arriba de 100 °C; el pico de adsorción de CO a  $2067 \text{ cm}^{-1}$  mantiene su intensidad de 50 a 200 °C para posteriormente disminuir la intensidad entre 200 y 300 °C, también sufre un gradual desplazamiento de la posición del máximo del pico hacia  $2046 \text{ cm}^{-1}$  a 300 °C; el pico de adsorción de CO a  $2113 \text{ cm}^{-1}$  parece sufrir un ligero decremento en su intensidad, a pesar de que la intensidad de este pico es muy pequeña, y la

posición del máximo de pico se desplaza muy ligeramente a  $2108\text{ cm}^{-1}$ ; el pico de adsorción de CO a  $2173\text{ cm}^{-1}$  mantiene su posición pero disminuye su intensidad; se observa más claramente la presencia de dos picos de adsorción de  $\text{CO}_2$  con un ligero incremento en su intensidad a  $2356$  y  $2320\text{ cm}^{-1}$ .

De acuerdo a los resultados de actividad catalítica (Figura 4.7) el catalizador  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}} (1-0.5)$ , con relación molar Au:Ni de 1:0.5, es altamente activo a bajas temperaturas con un 97 % de conversión de CO a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por lo que concuerda con el espectro DRIFT en el que se observa inicialmente un intenso pico de adsorción de  $\text{CO}_2$  indicando la alta actividad catalítica. Este pico de adsorción disminuye la intensidad con el tiempo y no se observa un gran aumento de intensidad con el incremento de la temperatura, esto debido a que con su alta actividad inicialmente el CO adsorbido reacciona con el oxígeno disponible sobre la superficie del catalizador hasta casi agotarlo por lo que no se observa gran incremento de la producción de  $\text{CO}_2$  con el incremento de la temperatura. Al igual que en los catalizadores monometálicos, se observa la presencia de dos picos de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el espectro DRIFT de este catalizador bimetalico a  $2356$  y  $2320\text{ cm}^{-1}$ , que en el catalizador monometálico de níquel se presentaban a  $2356$  y  $2306\text{ cm}^{-1}$  y en el catalizador monometálico de oro a  $2356$  y  $2320\text{ cm}^{-1}$ , es decir que los picos de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el catalizador bimetalico son más similares en cuanto a la posición del máximo de los picos a los del catalizador de oro.

El pico a  $2173\text{ cm}^{-1}$  en este catalizador bimetalico es igual en cuanto a la posición al que se presenta sobre el catalizador de níquel, ya que en el catalizador de oro se presenta a  $2165\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo esta diferencia de la posición del máximo del pico no es muy grande, este pico está asociado a la adsorción de CO sobre el soporte y al ser el soporte el mismo en todos los catalizadores, se explica la presencia de este pico, además de que este pico prácticamente no se ve modificado en función del tiempo ni de la temperatura.

El pico a  $2108\text{ cm}^{-1}$  en este catalizador bimetalico, el  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}} (1-0.5)$ , que en el catalizador de níquel se presenta a  $2115\text{ cm}^{-1}$  y en el catalizador de oro a  $2108\text{ cm}^{-1}$  asociados a la adsorción de CO sobre partículas de níquel y oro respectivamente, se asociaría a un efecto de adsorción de CO sobre ambos metales, ya que la cercanía de la posición de los picos no permite distinción entre dos picos. En cuanto a su comportamiento sucede algo diferente

respecto a los catalizadores monometálicos, ya que en estos asociamos a una adsorción fuerte de CO y su intensidad disminuía drásticamente solo con el incremento de la temperatura, lo cual no sucede aquí ya que se ve reducida su intensidad drásticamente con el paso del tiempo y más aun con el incremento de la temperatura. Esta diferencia nos indica que la interacción entre estos dos metales sobre el catalizador hace que la fuerza de adsorción de CO sea menor, o que la adsorción se dé sobre nuevos sitios debido a la interacción entre las partículas metálicas, que en sus respectivos catalizadores monometálicos con lo cual le permite una mayor actividad catalítica, ya que aun a temperatura ambiente ocurre la reacción en este sitio de adsorción de CO, lo que explicaría su mayor actividad catalítica.

El pico que inicialmente se presenta a  $2054\text{ cm}^{-1}$  y que sufre una serie de desplazamientos de la posición del máximo de pico hacia  $2067\text{ cm}^{-1}$  con el paso del tiempo y regresa a  $2046\text{ cm}^{-1}$  con el incremento de la temperatura se asocia a la adsorción de CO sobre partículas de oro y níquel, ya que para el catalizador de níquel se presentó un pico constante en una posición a  $2060\text{ cm}^{-1}$ , y para el catalizador de oro se presentó un pico a  $2079\text{ cm}^{-1}$ , desplazando la posición del máximo del pico hacia  $2038\text{ cm}^{-1}$  con el incremento de la temperatura. Debido a la cercanía de la posición de los máximos de los picos no se podría observar una distinción entre ambos picos, si es que fuera el caso, sin embargo como solo se observa un pico se podría asociar su presencia a la suma de los efectos de adsorción de las partículas metálicas, siendo más significativo debido a las partículas de oro por la intensidad y el desplazamiento del pico.

En este catalizador bimetálico,  $(\text{Au-Ni})_N (1-0.5)$ , se da la particularidad de que se presenta un pico de adsorción de CO alrededor de  $2010\text{ cm}^{-1}$ , el cual no se presenta en ninguno de los catalizadores monometálicos, este es un pico de baja intensidad y que desaparece con el incremento de la temperatura, por lo que de acuerdo al análisis que se ha venido desarrollando, este sitio de adsorción de CO se asociaría a un sitio de adsorción débil y el número de sitios de adsorción a este número de onda es pequeño en comparación a los demás lo que explica que no se observe claramente (baja intensidad) y desaparezca con el incremento de la temperatura. Sin embargo la presencia de nuevos sitios de adsorción indica la presencia de nuevos sitios de reacción, que aunque no sean un gran número de sitios, ayudan a que la actividad del catalizador sea más alta incluso a bajas temperaturas.

Se presentan también una serie de picos de adsorción de especies carbonato, en este catalizador bimetálico,  $(\text{Au-Ni})_N$  (1-0.5), entre 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que estos carbonatos se adsorben sobre la superficie del catalizador, además de que se observa un decremento de la intensidad con el aumento de la temperatura a 50 °C pero no se puede determinar lo que pasa después de incrementar más la temperatura debido a la distorsión de los espectros.

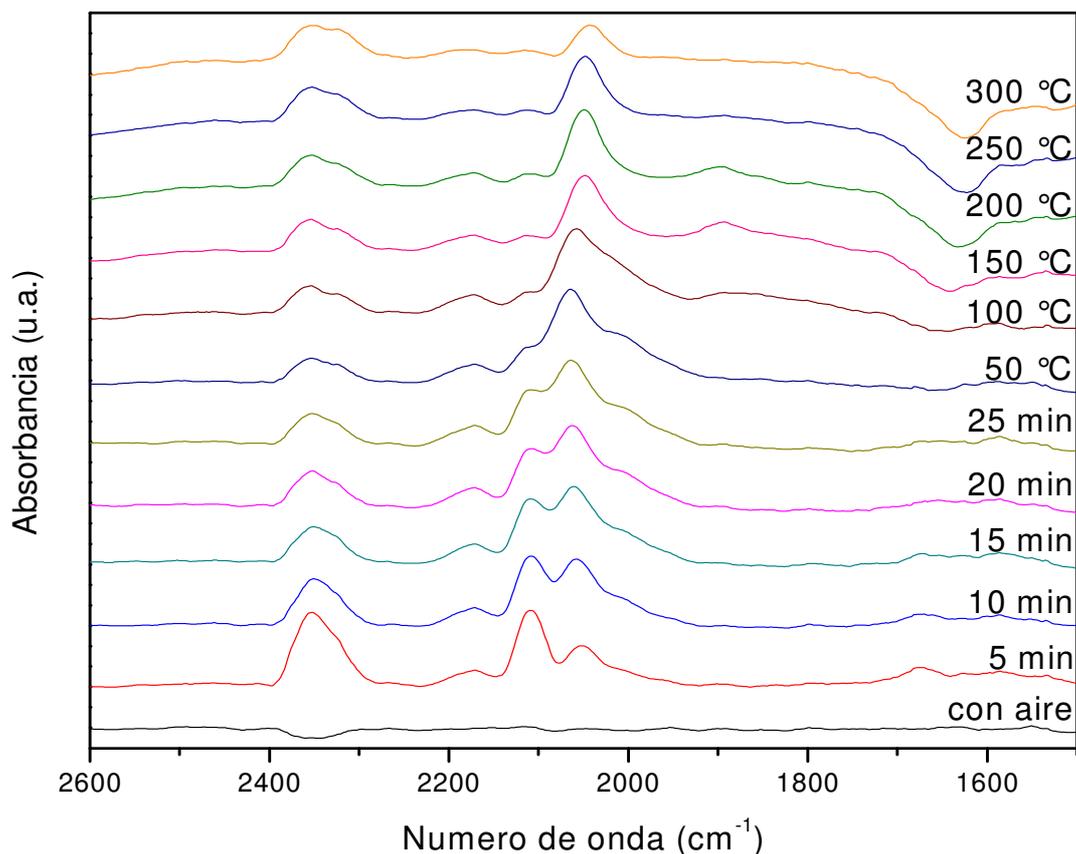
Se esperaría que los catalizadores con alta actividad catalítica presenten espectros similares al de  $(\text{Au-Ni})_N$  con relación molar Au:Ni de 1:0.5, por esto en la Figura 4.15 se muestran los espectros DRIFT del catalizador  $(\text{Au-Ni})_N$  con relación molar Au:Ni de 1:0.75, tratado térmicamente in-situ a 300 °C con aire, en función del tiempo de haber suministrado CO a la celda y posteriormente en función del incremento de la temperatura en la celda.

Se observa que el espectro tomado bajo un flujo de aire a temperatura ambiente no presenta picos en la región de las especies carbonato de 1400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros de 5 a 25 minutos se observa la presencia de picos de baja intensidad de adsorción de especies carbonato alrededor de 1675  $\text{cm}^{-1}$ ; al igual que en el caso anterior se observa la presencia de un pico a 2010  $\text{cm}^{-1}$  debido a la adsorción de CO sobre partículas de oro y níquel; hay un pico a 2052  $\text{cm}^{-1}$  el cual se desplaza la posición del máximo del pico a 2065  $\text{cm}^{-1}$  aumentando su intensidad y este también es debido a la adsorción de CO sobre partículas de oro y níquel; se presenta un pico de adsorción de CO sobre partículas de oro y níquel a 2108  $\text{cm}^{-1}$ , el cual disminuye su intensidad y se desplaza ligeramente la posición del máximo del pico a 2110  $\text{cm}^{-1}$ ; el pico de adsorción de CO sobre el soporte se presenta a 2173  $\text{cm}^{-1}$ , el cual es constante en su posición e intensidad; inicialmente se presenta un pico de gran intensidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 2353  $\text{cm}^{-1}$  que va disminuyendo su intensidad y tiende a verse dos picos en lugar de uno a 2354 y 2325  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros de 50 a 300 °C se observa que los picos de los carbonatos desaparecen a 50 °C; el pico de adsorción de CO a 2010  $\text{cm}^{-1}$  desaparece por arriba de 50 °C; el pico a 2065  $\text{cm}^{-1}$  decrece gradualmente en su intensidad así como también se desplaza la posición del máximo del pico hacia 2042  $\text{cm}^{-1}$ ; el pico a 2110  $\text{cm}^{-1}$ , debido a adsorción de CO sobre partículas de oro y níquel, disminuye su intensidad y se mantiene constante la posición del máximo del pico; el pico de adsorción de CO sobre el soporte a 2173  $\text{cm}^{-1}$  disminuye su

intensidad ; crece un poco la intensidad de los picos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 2355 y 2321 cm<sup>-1</sup>.

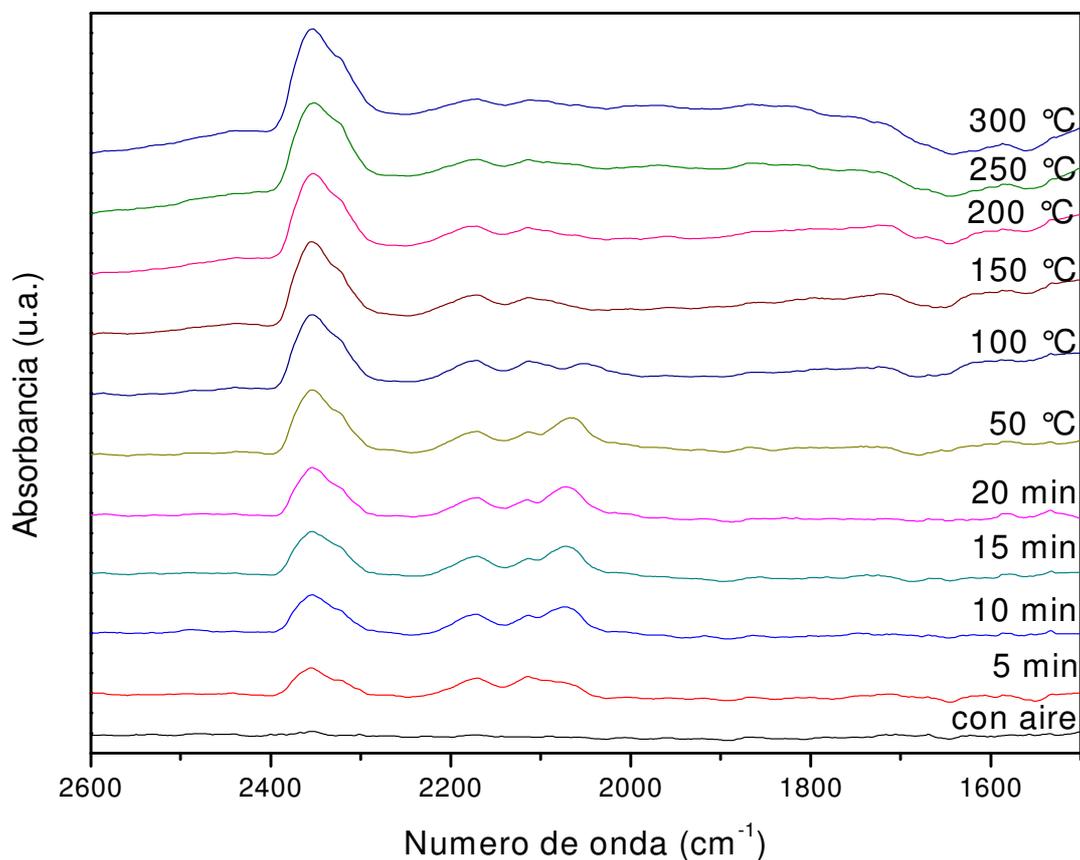


**Figura 4.15 Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre el catalizador bimetalico (Au-Ni)<sub>N</sub>(1-0.75), tratado térmicamente in-situ a 300 °C con aire, en función del tiempo de suministro de CO a la celda y del incremento de la temperatura de la celda.**

El comportamiento de los picos de los espectros entre estos dos catalizadores altamente activos es muy similar por lo que la explicación es la misma y el cambio en la intensidad de estos picos se explicara más adelante con más detalle.

Se consideró importante analizar un catalizador con poca actividad catalítica, para saber si existían diferencias en la adsorción de las especies sobre la superficie del catalizador, en la Figura 4.16 se muestra los espectros DRIFT del catalizador bimetalico menos activo, el (Au-Ni)<sub>N</sub> con relación molar Au:Ni de 1:0.1, tratado térmicamente in-situ a 300 °C con

aire, en función del tiempo de haber suministrado CO a la celda y posteriormente en función del incremento de la temperatura en la celda.



**Figura 4.16 Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre el catalizador bimetalico  $(\text{Au-Ni})_N(1-0.1)$ , tratado térmicamente in-situ a 300 °C con aire, en función del tiempo de suministro de CO a la celda y del incremento de la temperatura de la celda.**

Se observa que en el espectro tomado bajo un flujo de aire no se presenta ningún pico de adsorción.

En los espectros de 5 a 20 minutos no se observan picos de adsorción en la región de las especies carbonato de 1400 a 1800 cm<sup>-1</sup>; se observan tres picos de adsorción de CO, uno que es debido a la adsorción sobre el soporte a 2173 cm<sup>-1</sup> con una intensidad constante y sin desplazamiento del máximo del pico, los otros dos debidos a la adsorción sobre partículas de oro y níquel a 2113 y 2067 cm<sup>-1</sup>, este último incrementando ligeramente su intensidad y

el otro permanece constante; los picos de adsorción de CO<sub>2</sub> incrementan su intensidad y se encuentran a 2322 y 2355 cm<sup>-1</sup>.

En los espectros de 50 a 300 °C aumenta la intensidad de los picos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 2322 y 2255 cm<sup>-1</sup>, de manera que al crecer se traslapan por su cercanía y parecería ser un solo pico; el pico debido a la adsorción de CO sobre el soporte a 2173 cm<sup>-1</sup> disminuye su intensidad al igual que el pico de adsorción de CO sobre las partículas de oro y níquel a 2113 cm<sup>-1</sup>; finalmente desaparece el pico de adsorción de CO sobre partículas de oro y níquel a 2067 cm<sup>-1</sup> desde 150 °C.

De acuerdo con los resultados de actividad catalítica (Figura 4.7) este catalizador es poco activo a bajas temperaturas con un 5 % de conversión de CO a -10 °C, por lo que en el espectro DRIFT se observa la baja intensidad del pico de adsorción de CO<sub>2</sub> y con el incremento de la temperatura aumenta drásticamente la intensidad de este pico que de acuerdo con los resultados de actividad catalítica se obtiene una mayor conversión de CO a CO<sub>2</sub> con el incremento de la temperatura. El pico de adsorción de CO sobre el soporte se presenta aparentemente con la misma intensidad que en todos los demás y solo se ve afectada su intensidad con el incremento de la temperatura, al igual que en los demás catalizadores este sitio de adsorción nos indica una adsorción fuerte de CO.

Sin embargo los dos picos de adsorción de CO sobre partículas de oro y níquel son muy pequeños, esto se puede explicar debido a que la cantidad de metal sobre el catalizador resultó la más pequeña en el análisis elemental (Tabla 4.4), de 0.59 % de carga total de metal sobre el soporte, lo que indica que hay menos cantidad de partículas de oro y níquel sobre las cuales pueda haber adsorción de CO por tanto la baja intensidad de los picos de adsorción y la menor actividad catalítica. Además como se trata de un catalizador con baja actividad catalítica se tendría que realizar un espectro DRIFT a baja temperatura y tomar espectros de manera que esto nos permitiera observar los posibles picos de adsorción de CO sobre las partículas de oro y níquel de una manera más clara.

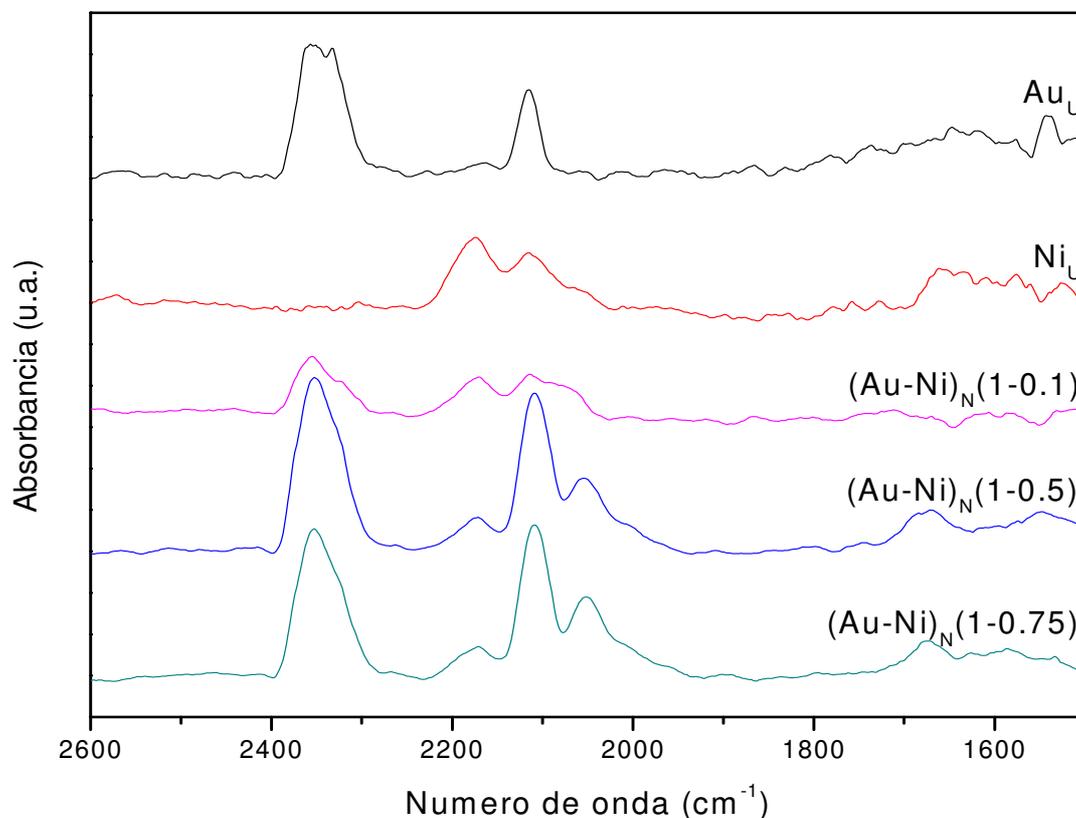
Como ya se ha tratado de explicar por qué la presencia de los picos y sus desplazamientos, ahora se tratará de explicar diferencia en la intensidad de los picos de adsorción entre los catalizadores monometálicos y bimetálicos a las mismas condiciones.

En la Figura 4.17 se muestran los espectros DRIFT de adsorción de CO sobre los catalizadores Au<sub>U</sub>, Ni<sub>U</sub> y diferentes relaciones molares del (Au-Ni)<sub>N</sub>, tratados térmicamente in-situ a 300 °C con aire, a 5 minutos de haber suministrado CO a la celda.

Se observa que la intensidad del pico de adsorción de CO<sub>2</sub> es mucho más intenso en el catalizador bimetalico con relación molar de níquel de 0.5, e incluso esta intensidad es superior que la suma de las intensidades de los picos de los catalizadores monometálicos, con lo cual se explica que existe un efecto sinérgico entre los metales de manera tal que le proporcionan mayor actividad catalítica al catalizador bimetalico a baja temperatura. La intensidad de estos picos de adsorción de CO<sub>2</sub> está de acuerdo con lo observado en la actividad catalítica, ya que los catalizadores bimetalicos con relación molar de níquel de 0.5 y 0.75 son más activos que el catalizador monometálico de oro, siguiéndoles el catalizador bimetalico con relación molar de níquel de 0.1 y finalmente el catalizador monometálico de níquel.

La intensidad del pico de adsorción de CO sobre el soporte alrededor de 2170 cm<sup>-1</sup> es mayor en el catalizador monometálico de níquel, lo que nos indicaría que las partículas de níquel, posiblemente en forma de óxido, influyen sobre este tipo de adsorción ya que entre los catalizadores bimetalicos la intensidad de este pico es similar, menor que la intensidad del pico del catalizador de níquel, pero mayor que la intensidad del pico del catalizador de oro.

La intensidad del pico alrededor de 2110 cm<sup>-1</sup> es mayor en los catalizadores bimetalicos con relación molar de níquel de 0.5 y 0.75, el hecho de que en el catalizador bimetalico con relación molar de níquel de 0.1 sea menor la intensidad de este pico se asocia a la poca cantidad de metal depositado sobre el soporte; este pico se presenta en los catalizadores monometálicos pero es de mayor intensidad en el catalizador de oro. No cabe duda de que en los catalizadores bimetalicos la interacción entre las partículas de los metales oro y níquel produce picos de adsorción más intensos.



**Figura 4.17** Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre los catalizadores  $Au_U$ ,  $Ni_U$  y diferentes relaciones molares de catalizadores  $(Au-Ni)_N$ , tratados térmicamente in-situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con aire, a 5 minutos de haber suministrado CO a la celda.

La intensidad del pico a  $2060\text{ cm}^{-1}$  es mayor en los catalizadores bimetalicos con relación molar de níquel de 0.5 y 0.75, al parecer este pico de adsorción tiene mayor influencia por las partículas de níquel ya que en el catalizador de oro no se presenta.

Por último hay picos de adsorción en la región de adsorción de las especies carbonato de similar intensidad, excepto para el catalizador bimetalico con relación molar de níquel de 0.1.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros DRIFT de adsorción de CO sobre los catalizadores  $Au_U$ ,  $Ni_U$  y diferentes relaciones molares del catalizador  $(Au-Ni)_N$ , tratados térmicamente in-situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con aire, a 20 minutos de haber suministrado CO a la celda.

Se observa que el pico de adsorción de  $\text{CO}_2$  que ha cambiado más en cuanto a su intensidad, respecto a 5 minutos de haber suministrado CO a la celda (Figura 4.17), es el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.5, esto se explica porque al ser un catalizador muy activo se consume de manera más rápida el oxígeno que hay sobre la superficie del catalizador. La intensidad de este pico de adsorción crece para los catalizadores que presentan baja actividad como lo es el catalizador de níquel y el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.1, ya que mientras en los catalizadores bimetálicos más activos ha reaccionado gran parte del  $\text{O}_2$ , en estos ha reaccionado solo una porción del  $\text{O}_2$  y necesitan mayor tiempo para que se dé la reacción total del oxígeno.

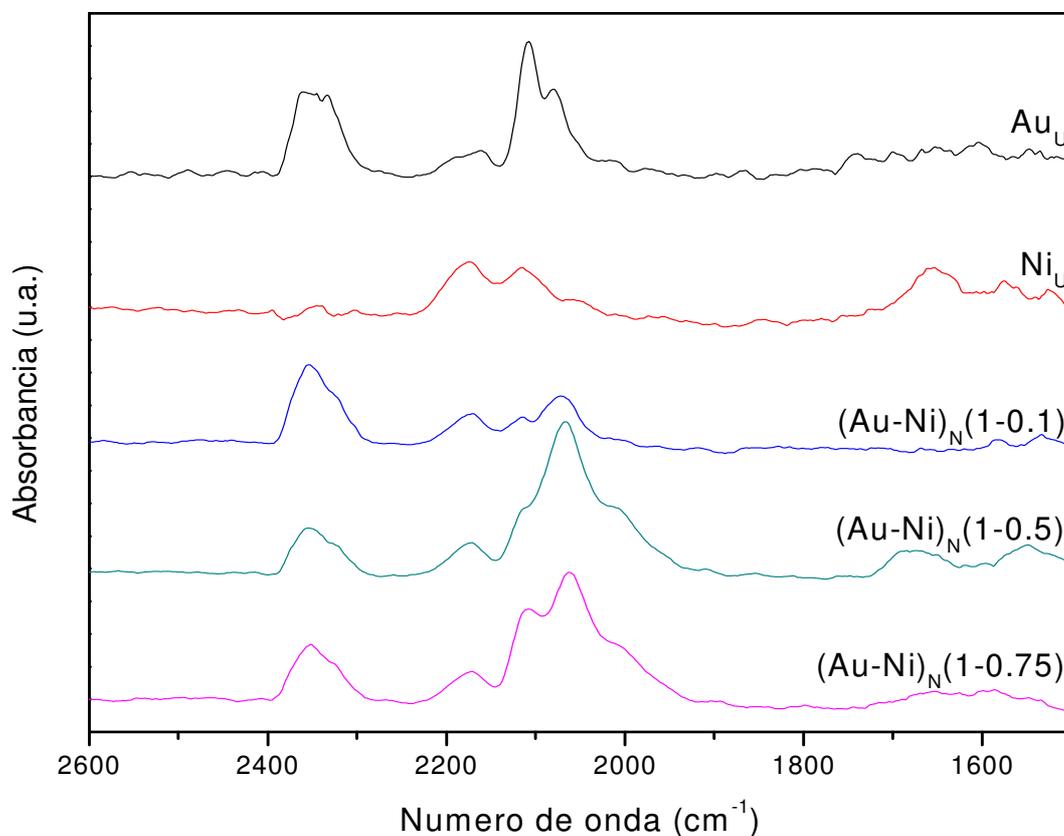
La intensidad del pico por la adsorción de CO sobre el soporte alrededor de  $2170\text{ cm}^{-1}$  es mayor en el catalizador de níquel, es de menor intensidad en los catalizadores bimetálicos pero de similar intensidad entre ellos, y finalmente es de menor intensidad en el catalizador de oro respecto a los demás.

El pico de adsorción de CO alrededor de  $2110\text{ cm}^{-1}$  decreció más notablemente en el catalizador más activo, el bimetálico con relación molar de níquel de 0.5, este pico disminuyó ligeramente su intensidad para los otros catalizadores. Cabe señalar que la rápida disminución de la intensidad de este pico a temperatura ambiente es señal de alta actividad catalítica.

El pico de adsorción de CO alrededor de  $2060\text{ cm}^{-1}$  crece y es más intenso en los catalizadores bimetálicos, excepto para el catalizador con relación molar de níquel de 0.1, este pico de adsorción se asoció a una débil adsorción de CO y en cuanto más intenso nos indica mayor fuerza de adsorción debido al agotamiento del oxígeno en la superficie del catalizador.

En los catalizadores bimetálicos se observa la presencia de un pico de adsorción de CO alrededor de  $2010\text{ cm}^{-1}$ , que aunque son de baja intensidad, se asocian a la contribución de la alta actividad catalítica de estos catalizadores, picos que no se presentan en los catalizadores monometálicos.

Los catalizadores bimetálicos presentan picos de adsorción de especies carbonato de similares intensidades, lo que indicaría que estos catalizadores son desactivados por la adsorción de estas especies.



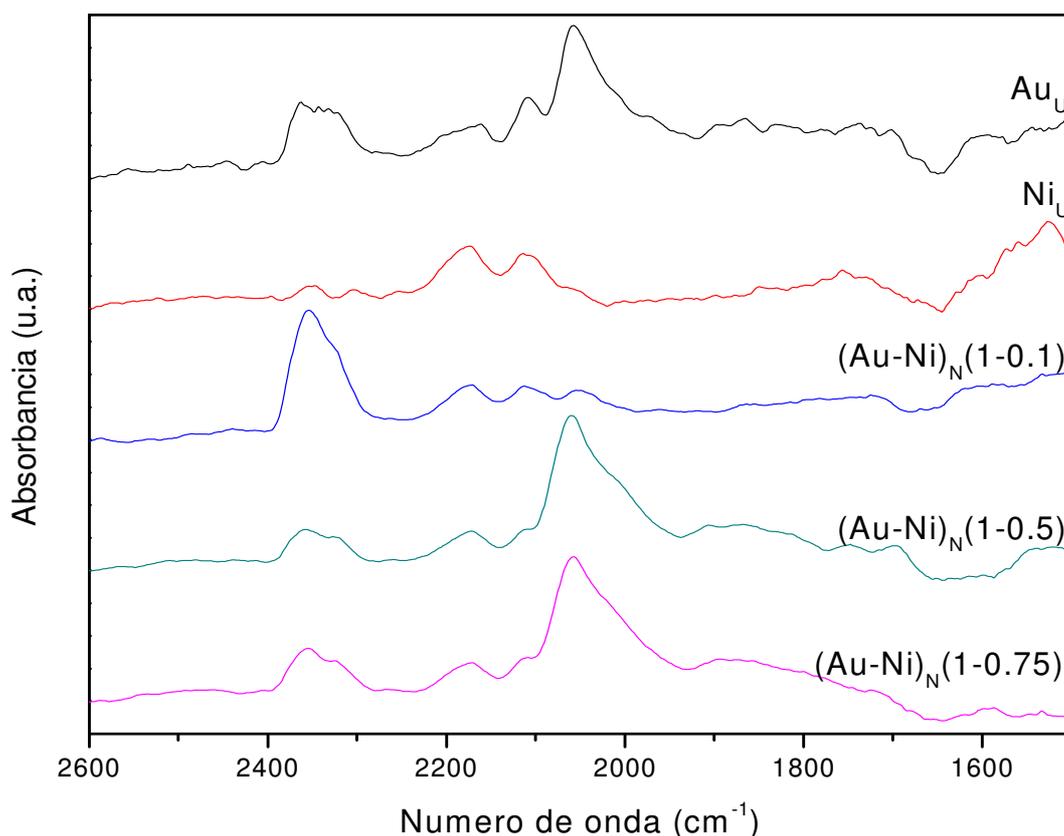
**Figura 4.18** Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre los catalizadores  $Au_U$ ,  $Ni_U$  y diferentes relaciones molares de catalizadores  $(Au-Ni)_N$ , tratados térmicamente in-situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con aire, a 20 minutos de haber suministrado CO a la celda.

En la Figura 4.19 se muestran los espectros DRIFT de adsorción de CO sobre los catalizadores  $Au_U$ ,  $Ni_U$  y diferentes relaciones molares del  $(Au-Ni)_N$ , tratados térmicamente in-situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con aire, a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  suministrando CO a la celda.

Se observa que la intensidad de los picos de adsorción de  $CO_2$  alrededor de  $2355\text{ cm}^{-1}$  van disminuyendo en los catalizadores más activos debido al agotamiento de  $O_2$  y lo contrario sucede en los catalizadores menos activos, la intensidad de este pico aumenta debido a que aún hay gran cantidad de oxígeno reactivo.

El pico de adsorción de CO sobre el soporte alrededor de  $2170\text{ cm}^{-1}$  se mantiene constante en su intensidad y es ligeramente mayor en el catalizador de níquel.

El pico de adsorción de CO alrededor de  $2110\text{ cm}^{-1}$  disminuye su intensidad en los catalizadores más activos, el  $\text{Au}_U$  y los bimetálicos con relación molar de níquel de 0.5 y 0.75, y en los otros dos catalizadores parece permanecer inalterada su intensidad.



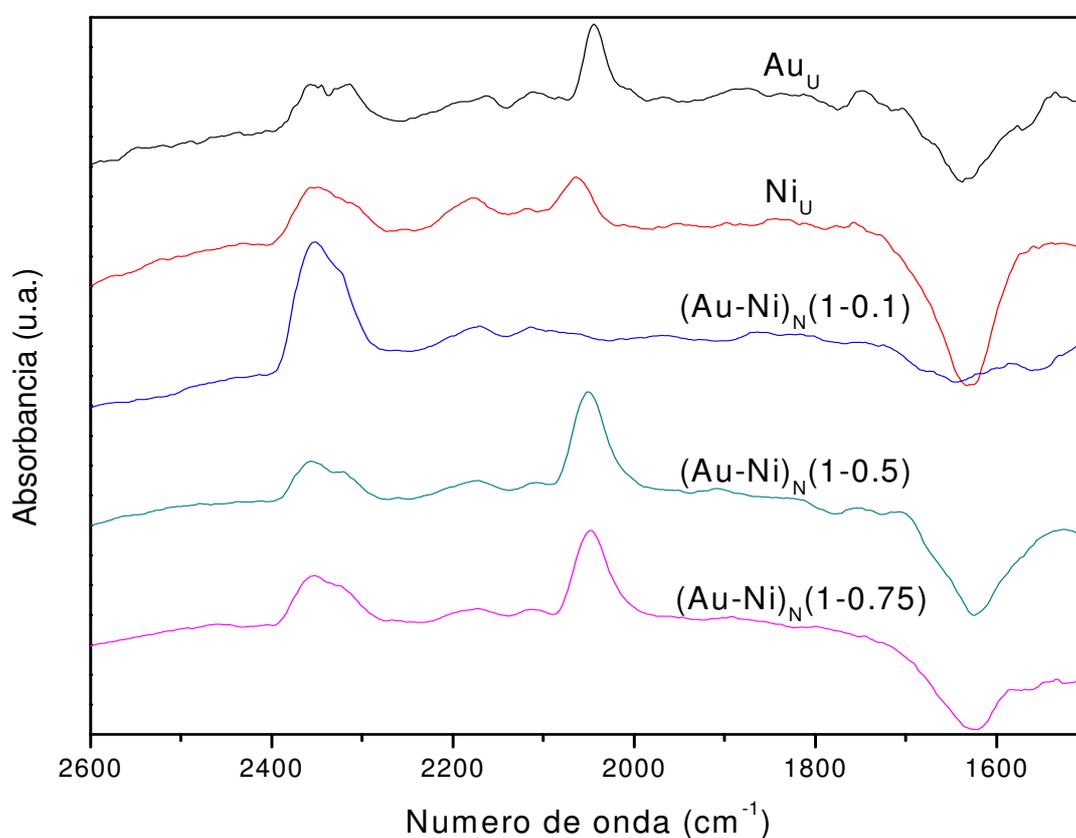
**Figura 4.19** Espectro DRIFT de adsorción de CO a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  sobre los catalizadores  $\text{Au}_U$ ,  $\text{Ni}_U$  y diferentes relaciones molares de catalizadores  $(\text{Au-Ni})_N$ , tratados térmicamente in-situ a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con aire, suministrando CO a la celda.

El pico de adsorción de CO alrededor de  $2050\text{ cm}^{-1}$  crece su intensidad para los catalizadores más activos, siendo de mayor intensidad en los catalizadores bimetálicos.

Ya no se observa la presencia del pico de adsorción de CO alrededor de  $2010\text{ cm}^{-1}$  para los catalizadores bimetálicos, lo que quiere decir que la fuerza de adsorción de CO disminuye.

En la Figura 4.20 se muestran los espectros DRIFT de adsorción de CO sobre los catalizadores  $\text{Au}_U$ ,  $\text{Ni}_U$  y diferentes relaciones molares del  $(\text{Au-Ni})_N$ , tratados térmicamente in-situ a 300 °C con aire, a 250 °C suministrando CO a la celda.

De manera individual se observó que con el incremento de la temperatura los picos de adsorción de  $\text{CO}_2$  alrededor de 2355 y 2330  $\text{cm}^{-1}$  se intensificaban, haciéndolo de manera más drástica en el catalizador de níquel ya que este comienza a ser activo a 160 °C. Este aumento de intensidad del pico de adsorción de  $\text{CO}_2$  se debe a la reacción de los sitios de fuerte adsorción de CO.



**Figura 4.20** Espectro DRIFT de adsorción de CO a 250 °C sobre los catalizadores  $\text{Au}_U$ ,  $\text{Ni}_U$  y diferentes relaciones molares de catalizadores  $(\text{Au-Ni})_N$ , tratados térmicamente in-situ a 300 °C con aire, suministrando CO a la celda.

Igualmente se mencionó que el pico de adsorción de CO sobre el soporte alrededor de  $2170\text{ cm}^{-1}$  decrecía con el incremento de la temperatura, lo cual se observa en la figura.

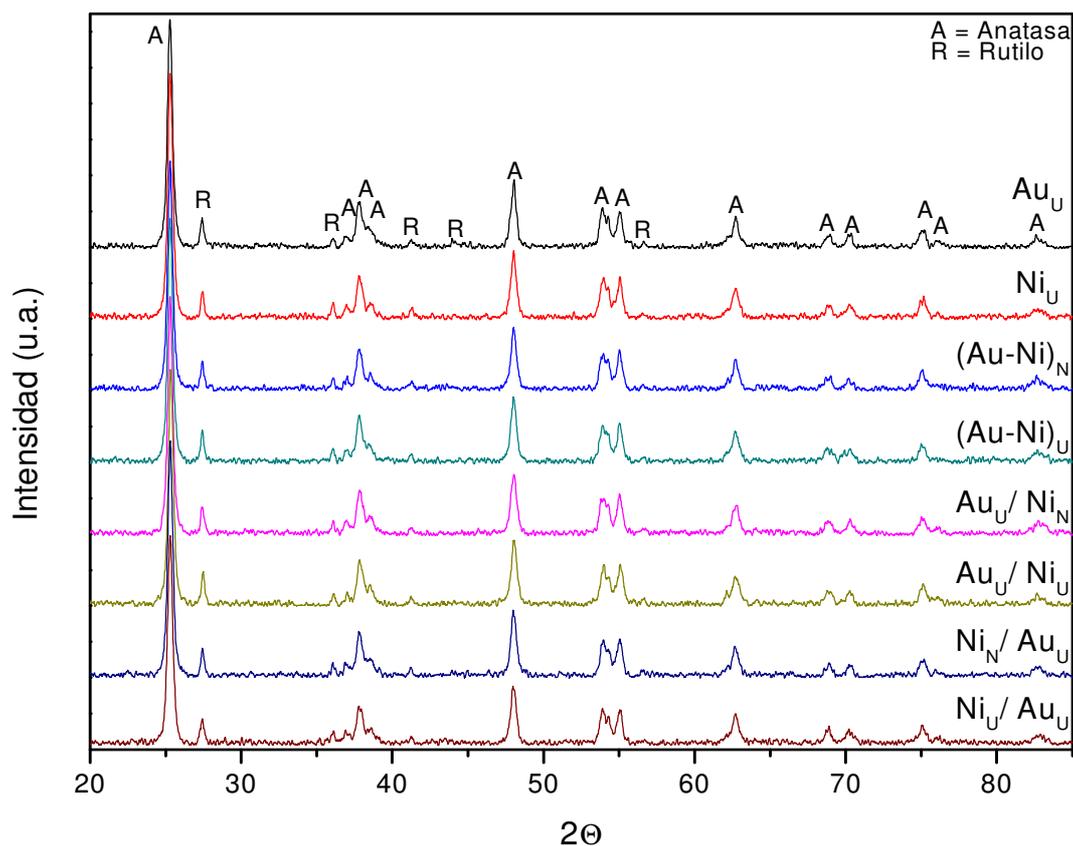
Lo que resulta más interesante de esta figura es que aún con el incremento de la temperatura, los picos de adsorción de CO son más intensos sobre los catalizadores bimetalicos, lo que nos indica una mayor fuerza de adsorción de CO.

De manera general se realizó todo este análisis para ver la diferencia de la adsorción de CO entre los catalizadores monometálicos y bimetalicos, y se observó que existen contribuciones positivas de los metales en el soporte sobre la adsorción del CO sobre la superficie catalítica ya que inicialmente los catalizadores bimetalicos son más activos, adsorben mayor cantidad de CO y con más fuerza (mayor intensidad de los picos de adsorción) y adsorben CO sobre nuevos sitios (a pesar de que este nuevo sitio de adsorción no presenta gran intensidad contribuye a la actividad del catalizador). Se presentaron picos de adsorción de especies carbonato a temperatura ambiente, los cuales pueden afectar la actividad del catalizador, sin embargo con el aumento de la temperatura a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  estos picos tienden a desaparecer.

#### *4.8 Difracción de Rayos X (DRX).*

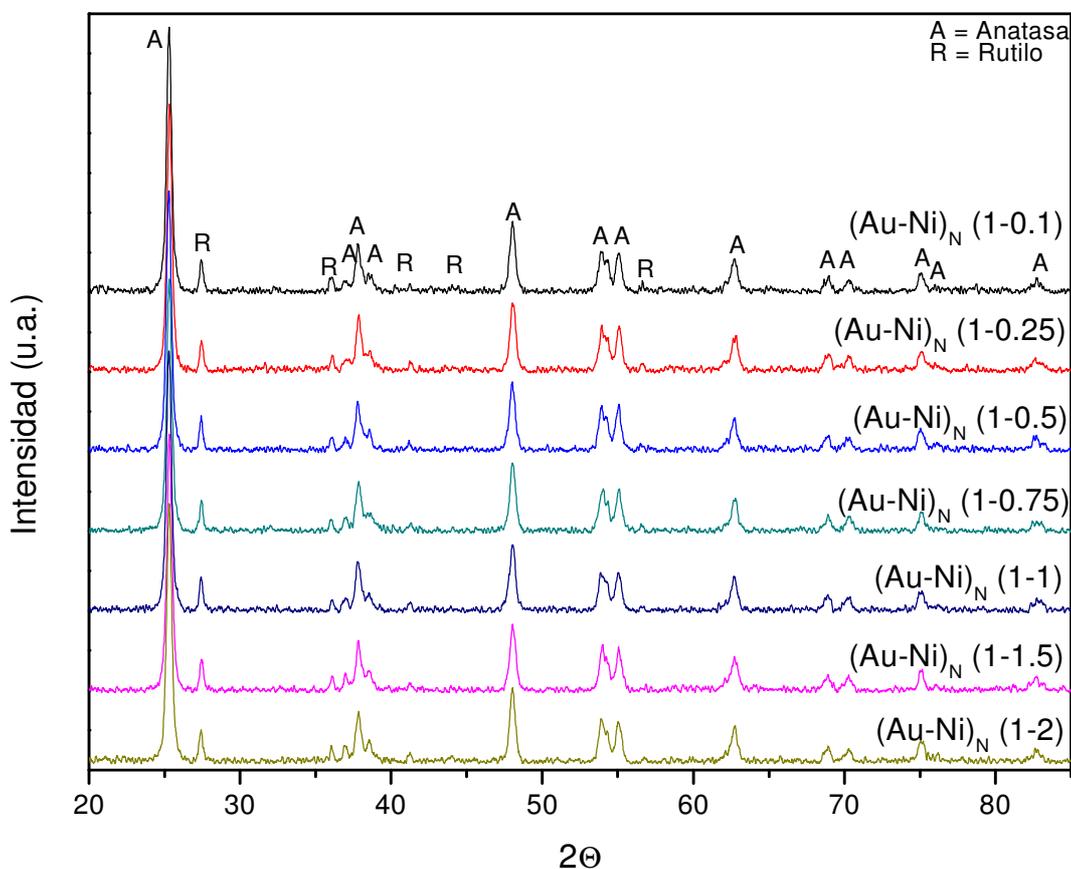
Los estudios de difracción de rayos X para los catalizadores preparados mediante diversos métodos se muestran en la Figura 4.21, previamente los catalizadores fueron tratados térmicamente bajo un flujo de aire a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se puede observar que para todos los catalizadores, sin importar si son monometálicos o bimetalicos, se presentan una serie de picos de intensidad variable. La serie de picos presentes en cada catalizador son muy similares entre si y esto es debido a que todos tienen el mismo soporte, el  $\text{TiO}_2$ . Para el óxido de titanio se conocen tres fases o estructuras cristalográficas: brokita, anatasa y rutilo. Debido a esto y a que la titania utilizada (Degussa P25) está compuesta por 75 % rutilo y 25 % anatasa, los picos de difracción presentes en el difractograma corresponden a las fases cristalográficas del soporte (anatasa y rutilo), y no se observa la presencia de picos correspondientes a las partículas de los metales en el catalizador. Estos resultados de difracción de rayos X nos indican que los metales están bien dispersados sobre la superficie

del soporte en forma de pequeñas partículas, de manera tal que no se observan picos correspondientes a la presencia de los metales en el catalizador.



**Figura 4.21 Difracción de rayos X de los catalizadores preparados mediante diversos métodos, tratados térmicamente a 300 °C con aire.**

En la Figura 4.22 se muestran los resultados de la difracción de rayos X de los catalizadores con diferente relación molar entre los metales, preparados mediante CDP con NaOH, los cuales fueron previamente tratados térmicamente con aire a 300 °C. Al igual que en los catalizadores preparados mediante diversos métodos, en todos los catalizadores con diferente relación molar entre los metales del catalizador se observa solo la presencia de los picos correspondientes a las fases cristalográficas del soporte utilizado (TiO<sub>2</sub> Degussa P25).



**Figura 4.22 Difracción de rayos X de los catalizadores con diferente relación molar, preparados mediante CDP con NaOH, tratados térmicamente a 300 °C con aire.**

Mediante estos resultados de difracción de rayos X se puede afirmar que los metales están bien dispersados sobre la superficie del soporte en forma de pequeñas partículas de manera tal que no se observan picos correspondientes a la presencia de los metales en el catalizador (cúmulos de partículas), así como también que el tamaño de las partículas metálicas en los catalizadores es pequeño (menores que 5 nm) de manera tal que no se detectaron picos por presencia de partículas metálicas de gran tamaño. Es importante hacer notar también que en algunos casos el porcentaje de metal depositado sobre el  $\text{TiO}_2$  está muy cerca o por debajo del límite de detección de la técnica (2 %), como es el caso de los catalizadores con relación molar de níquel de 0.1, 0.25 y 0.5 (Tabla 4.4).

#### 4.9 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Se sometieron muestras de los catalizadores monometálicos y algunos de los bimetálicos a análisis TEM, los catalizadores son finamente pulverizados y son tratados térmicamente con aire a 300 °C. Mediante las imágenes obtenidas en el microscopio se realizó un conteo de partículas, determinando el diámetro promedio de las partículas. La Ec. 4.1 se utilizó para obtener el diámetro promedio de las partículas ( $\bar{d}$ ) de los catalizadores, mientras que la Ec. 4.2 se utilizó para obtener la desviación estándar ( $\sigma$ ).

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. 4.1}$$

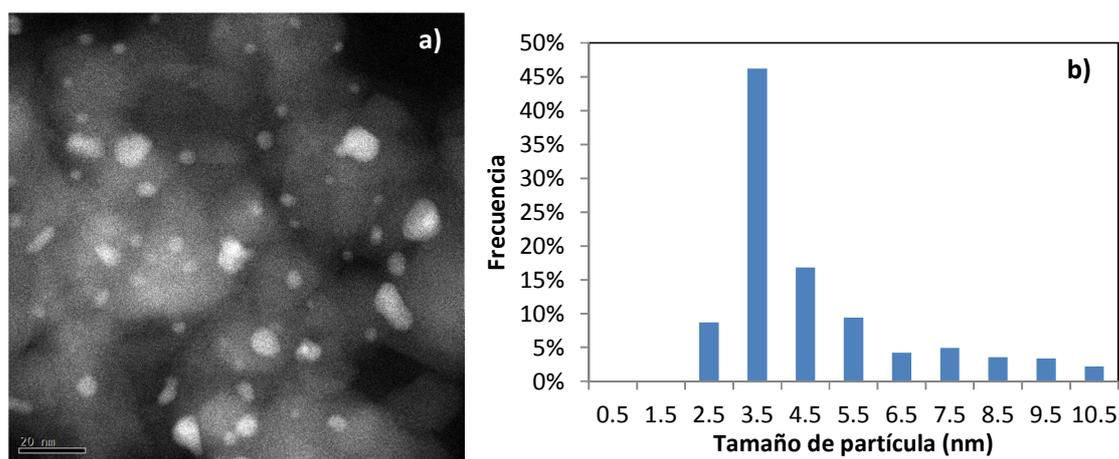
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i}} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde  $d_i$  es el diámetro de la partícula, y  $n_i$  es el número de partículas con diámetro  $d_i$ .

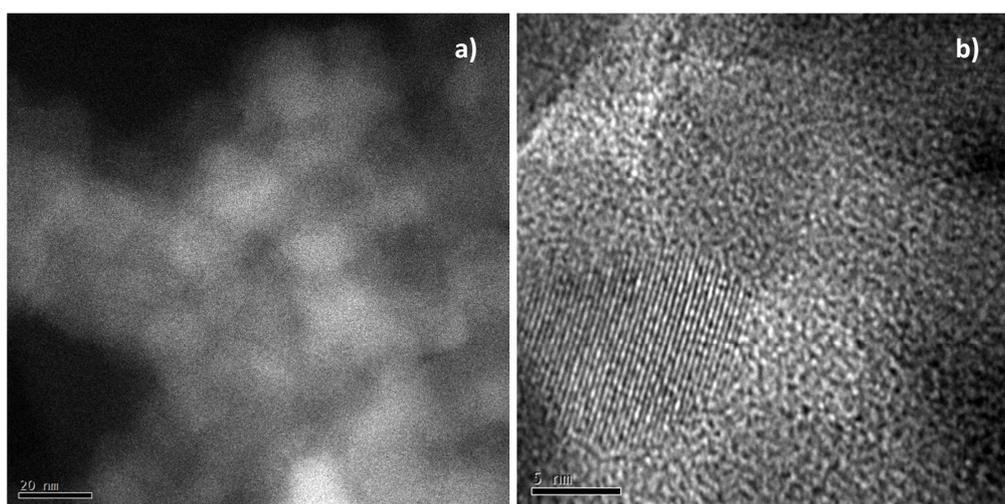
Para los catalizadores monometálicos de oro y níquel se tomaron 20 imágenes de alrededor de 120 x 120 nm sobre distintas áreas de la muestra. En la Figura 4.23 se presenta a) una imagen TEM en contraste Z y b) la distribución del tamaño de partículas del catalizador monometálico de oro preparado por depósito-precipitación con urea, el Au<sub>U</sub>, previo tratamiento térmico a 300 °C con aire. Se observa que mediante esta técnica se puede diferenciar visualmente las partículas de oro metálicas respecto a las partículas del soporte, debido a la gran diferencia del número atómico entre estos, ya que para el oro es 79 y para el titanio es 22, de manera que las partículas de oro son las partículas claras que se observan sobre las imágenes. Se determinó un tamaño promedio de diámetro de partículas de oro de 3.8 nm con una desviación estándar de 2.0 nm de un total de 556 partículas. Se observa que la distribución del tamaño de partículas es grande teniendo partículas de hasta 10 nm de diámetro y las partículas más pequeñas con un diámetro de 2 nm.

En la Figura 4.24 se muestra a) una imagen TEM en contraste Z y b) HRTEM del catalizador monometálico de níquel preparado por depósito-precipitación con urea, el Ni<sub>U</sub>, tratado térmicamente a 300 °C con aire. Debido a la cercanía de los números atómicos entre el titanio y el níquel, 22 y 28 respectivamente, no se puede diferenciar con claridad entre las partículas de níquel y del soporte mediante las imágenes en contraste Z ni mediante las

imágenes de alta resolución, es por ello que no se logró determinar el tamaño promedio de las partículas de níquel del catalizador, sin embargo como en los análisis de difracción de rayos X no se detectaron picos correspondientes a partículas de níquel puede decirse entonces que el tamaño promedio de estas partículas de níquel debe ser pequeño.



**Figura 4.23 a) imagen TEM en contraste Z y b) distribución de tamaño de partículas del catalizador Au<sub>U</sub>, tratado térmicamente a 300 °C con aire.**



**Figura 4.24 a) imagen TEM en contraste Z y b) HRTEM del catalizador Ni<sub>U</sub>, tratado térmicamente a 300 °C con aire.**

Al igual que en los catalizadores monometálicos para los catalizadores bimetalicos se tomaron 20 imágenes de alrededor de 120 x 120 nm de distintas áreas de la muestra, excepto para el catalizador con relación molar de níquel de 0.1 en donde se tomaron 40 imágenes debido a la poca densidad de partículas por imagen.

En la Figura 4.25 se muestra a) una imagen TEM en contraste Z y b) la distribución del tamaño de partículas del catalizador bimetalico preparado mediante co-deposito-precipitación con hidróxido de sodio y relación molar de Au:Ni de 1:0.1, el  $(\text{Au-Ni})_N$  (1-0.1), tratado térmicamente con aire a 300 °C. Sobre las imágenes TEM en contraste Z se observan pequeñas partículas claras dispersadas. Debido a que este es un catalizador bimetalico, y de acuerdo con los resultados de los catalizadores monometálicos, estas partículas claras se asocian a la presencia de partículas de oro metálicas, sin embargo estas partículas metálicas podrían estar compuestas mayoritariamente por oro con pequeñas cantidades de níquel. Se determinó un diámetro promedio de partículas metálicas de 3.2 nm con desviación estándar de 1.3 nm de un total de 627 partículas. En comparación con el catalizador monometalico de oro se obtuvo un tamaño promedio de partícula menor y la distribución del tamaño de partículas es más estrecha, aunque se tuvieron partículas grandes de alrededor de 8.5 nm el número de éstas fue menor que en el catalizador de oro, también se obtuvieron partículas metálicas de menor tamaño de alrededor de 1.5 nm.

En la Figura 4.25 se muestra c) una imagen TEM en contraste Z y d) la distribución del tamaño de partículas del catalizador bimetalico  $(\text{Au-Ni})_N$  (1-0.5), tratado térmicamente con aire a 300 °C. Al igual que en el caso anterior y en el resto de los catalizadores bimetalicos se asocian las partículas claras a la presencia de partículas de oro metálicas, sin descartar la posible aleación entre el oro y el níquel. Se determinó un diámetro promedio de partículas metálicas de 2.3 nm con una desviación estándar de 0.8 nm de un total de 1976 partículas. Esta distribución de tamaño de partícula es muy estrecha, sin embargo se siguieron presentando un pequeño número de partículas entre los 5 a 10 nm así como también se presentaron partículas muy pequeñas, menores a 1 nm de diámetro.

En la Figura 4.25 se muestra e) una imagen TEM en contraste Z y f) la distribución del tamaño de partículas del catalizador bimetalico  $(\text{Au-Ni})_N$  (1-0.75), tratado térmicamente con aire a 300 °C. Se determinó un diámetro promedio de partículas metálicas de 3.0 nm

con una desviación estándar de 1.0 nm de un total de 1246 partículas. La distribución del tamaño de partículas es ligeramente mayor que en el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.5 pero hay un cambio más notable en el diámetro promedio de partículas, de igual manera se siguen presentando un número pequeño de partículas grandes entre los 6 a 10 nm así como también partículas pequeñas menores a 1 nm.

En la Tabla 4.9 se presentan el diámetro promedio y la desviación estándar de las partículas metálicas para cada catalizador. Se observa que el menor tamaño promedio y desviación estándar lo presentó el catalizador bimetálico (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.5), el cual resultó ser el catalizador con mayor actividad catalítica. A pesar de que entre los catalizadores bimetálicos con relación molar de níquel de 0.1 y 0.75 presentan similares diámetros promedio de partículas y desviaciones estándar, su actividad catalítica es muy distinta, esto se explicaría con el análisis químico que se les realizó, ya que el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.1 presentó una carga total de metal sobre el soporte de 0.59 % en peso, del cual el 86 % es oro y 14 % es níquel, y el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.75 presentó una carga total de metal sobre el soporte de 2.10 % en peso, del cual 72 % es oro y 28 % níquel, esta gran diferencia explica el hecho de que a pesar de tener tamaños similares de partículas metálicas una tenga mayor actividad catalítica que la otra. Esto es lógico ya que se le atribuye la actividad catalítica a los metales soportados, de manera que esta mayor cantidad de metal depositado sobre el soporte es lo que le brinda la mayor actividad catalítica. Cabe señalar que la densidad de partículas por imagen fue menor en el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.1 que coincide con el análisis elemental realizado a la muestra, ya que este catalizador tiene menor carga total de metal depositado sobre el soporte (Tabla 4.4), es decir que presentó un número total de partículas menor que el catalizador con relación molar de níquel de 0.75.

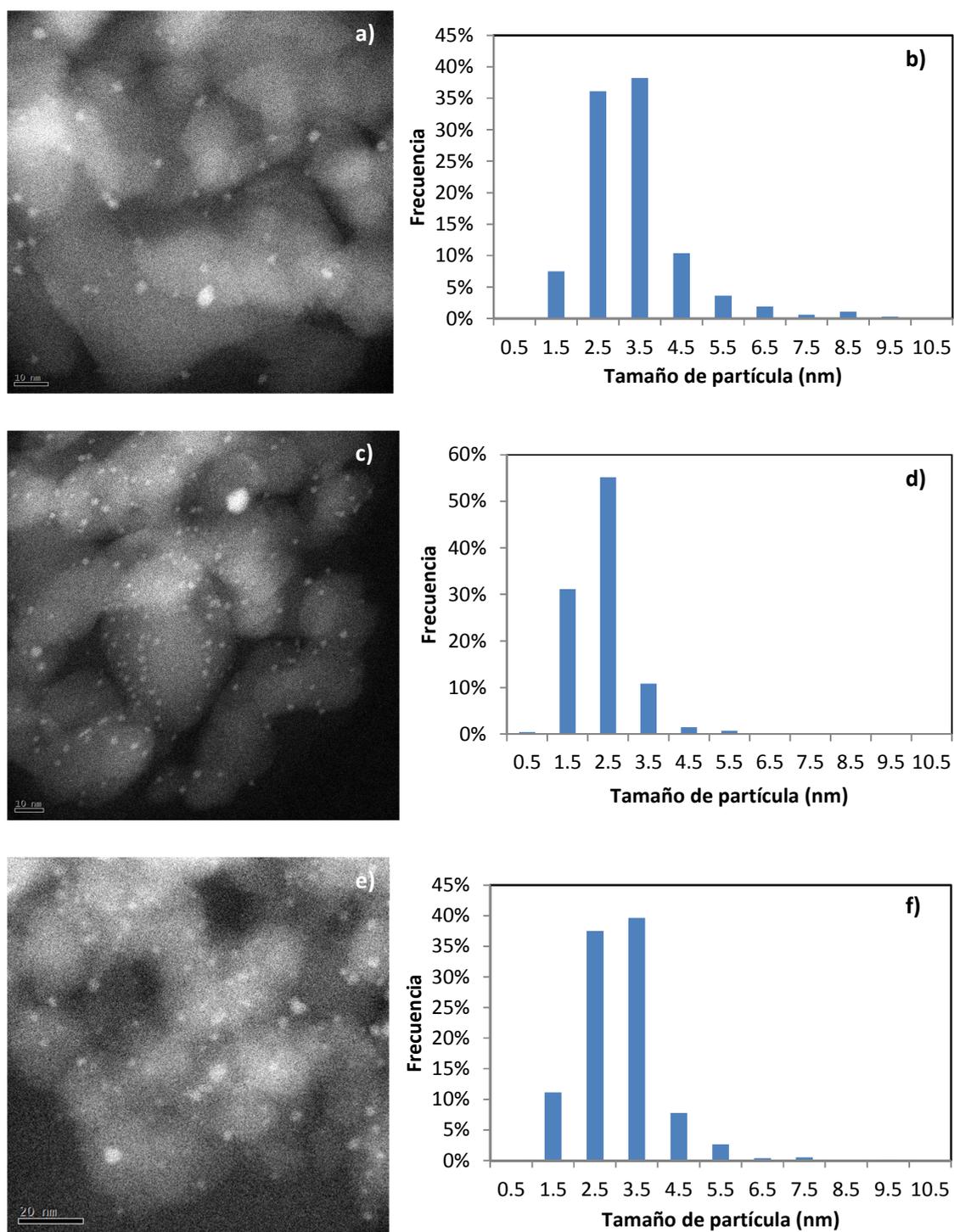


Figura 4.25 Imágenes TEM en contraste Z (lado izquierdo) y distribución de tamaño de partículas (lado derecho) de los catalizadores  $(\text{Au-Ni})_N (1-0.1)$  [a, b],  $(\text{Au-Ni})_N (1-0.5)$  [c, d],  $(\text{Au-Ni})_N (1-0.75)$  [e, f], previo tratamiento térmico a 300 °C con aire.

**Tabla 4.9 Comparación en el diámetro promedio de las partículas de los catalizadores tratados térmicamente con aire a 300 °C.**

Catalizador	Relación molar	$\bar{d}$ (nm)	$\sigma$ (nm)	Número total de partículas	Número de imágenes
Au <sub>U</sub>	1	3.8	2.0	556	20
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1-0.1	3.2	1.3	627	40
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1-0.5	2.3	0.8	1976	20
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1-0.75	3.0	1.0	1246	20

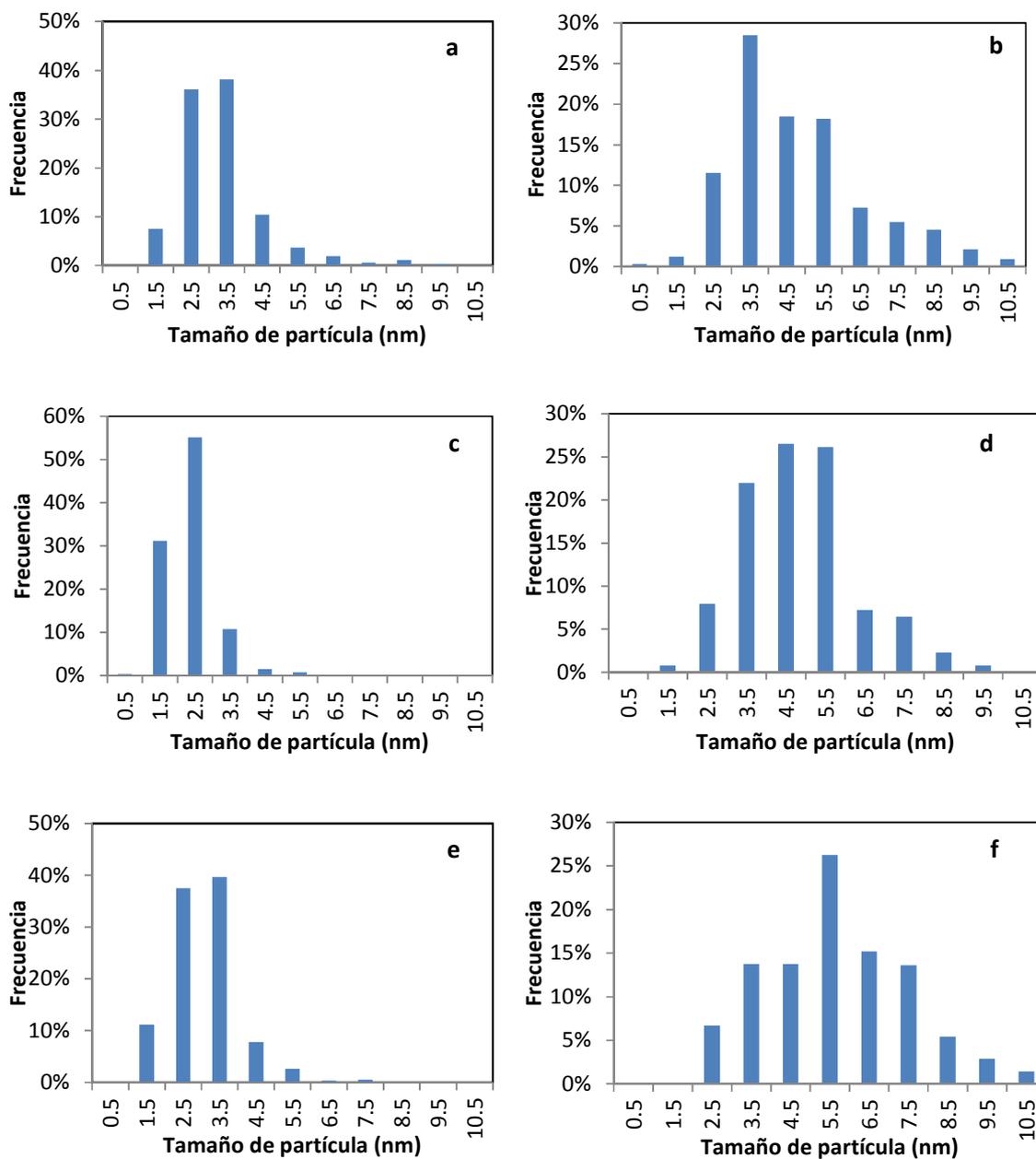
Como una medida indirecta de la estabilidad de los catalizadores se realizó lo siguiente: se trataron térmicamente las muestras a 300 °C con aire y posteriormente se guardaron en un desecador a vacío, a temperatura ambiente y en la oscuridad. Después de seis meses se sometieron las muestras a análisis mediante TEM. Se tomaron imágenes en proporciones similares (20 o 40 imágenes según el caso de alrededor de 120 x 120 nm).

En la Figura 4.26 se muestran la distribución del tamaño de partículas metálicas a un día (lado izquierdo) y la distribución del tamaño de partículas metálicas a 6 meses (lado derecho) después del tratamiento térmico a 300 °C con aire de los catalizadores bimetálicos (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.1) (a, b), (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.5) (c, d), (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.75) (e, f). Se determinó el promedio del tamaño de partícula de los catalizadores después de 6 meses del tratamiento térmico, los resultados se muestran en la Tabla 4.10. Se observa que en todos los catalizadores hay un aumento drástico del tamaño promedio de partículas, lo que resulta también en el ensanchamiento de su distribución. De manera que el catalizador bimetálico, más activo catalíticamente, con relación molar de níquel de 0.5 aumentó de 2.3 a 4.7 nm el tamaño promedio de partículas y su desviación estándar de 0.8 a 1.5 nm de un total de 264 partículas, es decir un incremento de alrededor del 100 % en 6 meses para ambos parámetros y una disminución drástica del número total de partículas. Para el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.1, ambos parámetros, diámetro promedio y

desviación estándar aumentan alrededor de un 50 % en 6 meses y el número total de partículas disminuye a 326. El catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.75 se tiene un aumento del 93 % en el diámetro promedio de partícula y un aumento de 170 % en la desviación estándar y el número total de partículas disminuye a 552.

Con estos resultados se puede decir que no se presenta buena estabilidad de los materiales, ya que a pesar de haber guardado en un desecador a vacío y en la oscuridad las muestras, estas evolucionaron aumentando el tamaño promedio de partículas, disminuyendo el número total de partículas en similares números de imágenes y proporciones similares y ensanchando la distribución del tamaño de partículas con lo se esperaría un efecto negativo sobre la actividad catalítica y por tanto en la estabilidad de los catalizadores con el paso del tiempo.

Correlacionando los resultados de análisis TEM con los de actividad catalítica se observa que el catalizador más activo, el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.5, presenta el menor tamaño promedio de partículas de oro de 2.3 nm y la distribución del tamaño de partículas más estrecha de 0.8 nm. El catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.75 también presenta buena actividad catalítica, menor a la del catalizador con relación molar de níquel de 0.5, en el cual el diámetro promedio de partículas es de 3.0 nm con una desviación estándar de 1.0 nm, es decir, ambos parámetros son mayores que en el catalizador más activo. Entonces la actividad catalítica podríamos asociarla al tamaño de las partículas metálicas, pero también afecta la cantidad de metal que se deposita en el soporte del catalizador y por tanto la adsorción de CO sobre la superficie de las partículas. En cuanto al níquel no se pudo determinar el tamaño promedio de las partículas, sin embargo su presencia en los catalizadores bimetálicos analizados tiene efectos positivos sobre la actividad catalítica.



**Figura 4.26** Distribución del tamaño de partículas metálicas a un día (lado izquierdo) y la distribución del tamaño de partículas metálicas a 6 meses (lado derecho) de haber tratado térmicamente con aire a 300 °C de los catalizadores bimetalicos (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.1) (a, b), (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.5) (c, d), (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.75) (e, f).

**Tabla 4.10 Comparación en el diámetro promedio de las partículas de los catalizadores bimetalicos a 1 día y a 6 meses después de tratarlos térmicamente con aire a 300 °C.**

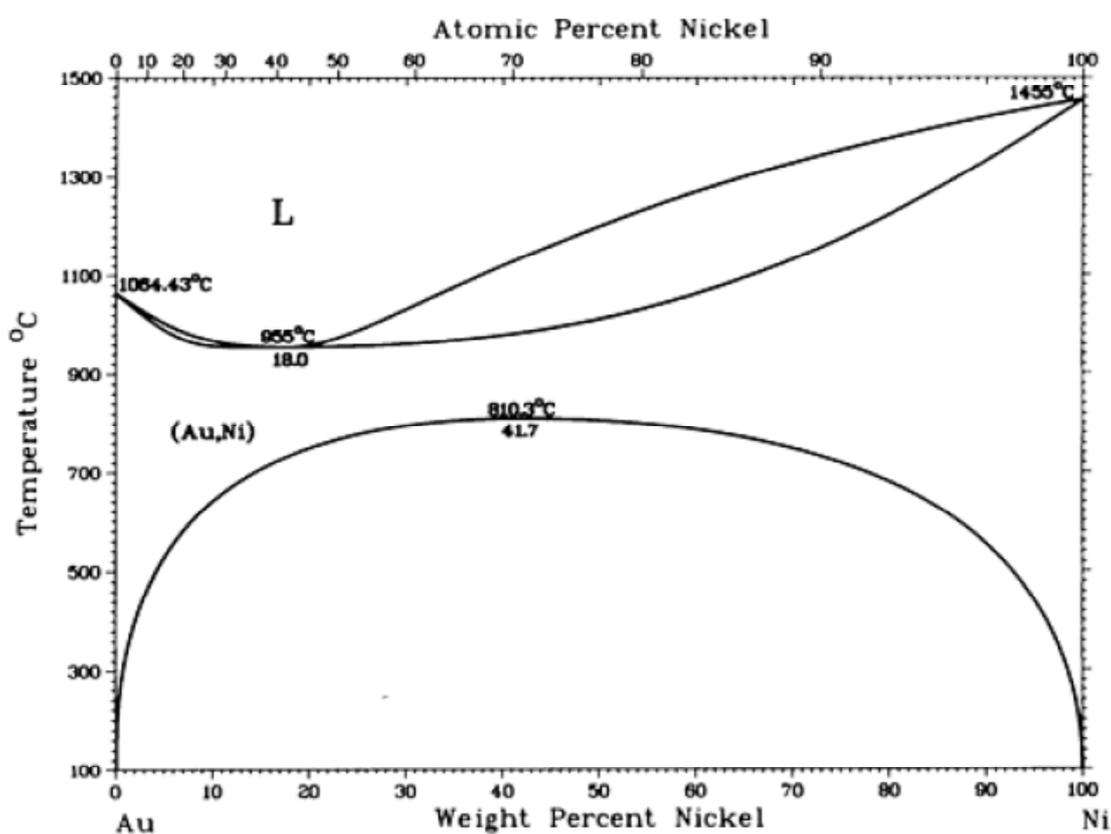
Catalizador	Relación molar	$\bar{d}$ (nm) a t=1 día	$\sigma$ (nm) a t=1 día	$\bar{d}$ (nm) a t=6 meses	$\sigma$ (nm) a t=6 meses	Total de partículas t=1 día	Total de partículas t=6 meses
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1-0.1	3.2	1.3	4.8	2	627	326
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1-0.5	2.3	0.8	4.7	1.5	1976	264
(Au-Ni) <sub>N</sub>	1-0.75	3.0	1.0	5.8	2.7	1246	552

Se han asociado las partículas claras sobre las imágenes TEM a la presencia de partículas metálicas sobre los catalizadores bimetalicos, con base en las imágenes de los catalizadores monometálicos en donde se aprecian partículas claras sólo sobre el catalizador monometálico de oro, sin embargo cabe la posibilidad de que estas partículas que se observan en los catalizadores bimetalicos analizados sean correspondientes a una aleación oro-níquel, las cuales estén compuestas mayoritariamente por oro y pequeñas cantidades de níquel, esto con base a la Figura 4.27 donde se muestra el diagrama de fases del sistema binario oro-níquel por H. Okamoto y T.B. Massaiski. Se sabe que las propiedades de la materia a escala microscópica se comportan de manera distinta que a nivel macroscópico, sin embargo se pretende trasladar la información que se tiene a nivel macroscópico a un nivel microscópico. Se puede observar en el diagrama de fases Au-Ni, que es a nivel macroscópico, que las aleaciones entre el oro y el níquel se dan de manera más fácil cuando la composición es mayor a un 95 % en peso de un metal con respecto al otro a una temperatura alrededor de 300 °C, es decir que las aleaciones son en composición mayoritariamente de un metal con trazas del segundo metal. De acuerdo con nuestros resultados de análisis TEM de los catalizadores monometálicos, las partículas claras sobre las imágenes sólo las presenta el catalizador monometálico de oro por lo que se asoció estas partículas a partículas de oro metálico y en los análisis TEM de los catalizadores bimetalicos se presentan partículas claras sobre las imágenes muy parecidas a las del catalizador monometálico de oro, por lo que si existiera una aleación, la más probable

serían partículas con composición mayoritariamente de oro y trazas de níquel, las cuales serían las que se observan en las imágenes TEM. De igual manera pueden existir aleaciones de partículas mayoritariamente compuestas por níquel y trazas de oro, sin embargo estas no se podrían observar como en el caso del catalizador monometálico de níquel.

### Au-Ni (Gold - Nickel)

H. Okamoto and T.B. Massalski, 1991



**Figura 4.27 Diagrama de fases del sistema binario oro-níquel.**

En el diagrama de fases de la Figura 4.27 existe un rango de composición de la aleación oro-níquel al cual la temperatura de fusión es menor que las temperaturas de fusión de los correspondientes metales. La menor temperatura de fusión de la aleación se da en el rango de 10 a 20 % en peso de níquel. La temperatura de fusión del oro en bulto es 1064 °C y la del níquel en bulto es de 1455 °C, es decir que el oro se funde a una temperatura menor que

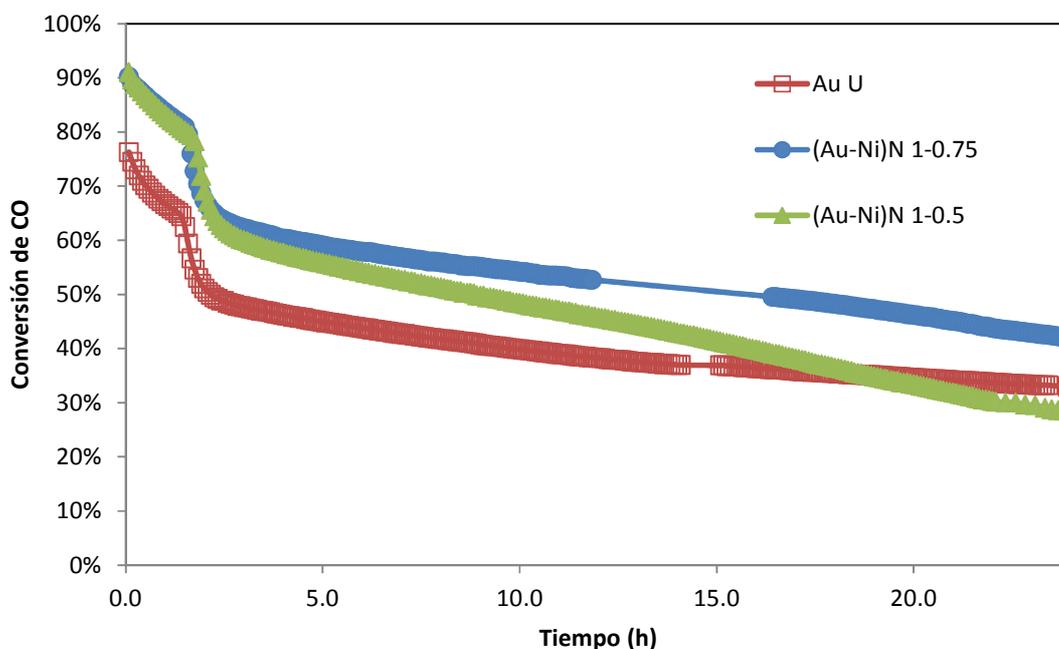
el níquel. Mediante esta información y tratando de relacionarla a nivel microscópico se esperaría entonces que la temperatura de fusión del Au y del Ni en forma de partículas muy pequeñas será mucho más baja que la de los metales en bulto, siendo aún menor la temperatura de fusión de las partículas de oro respecto a las partículas de níquel. En una probable aleación la temperatura de fusión, donde la composición sería mayoritariamente de oro debido a su menor temperatura de fusión, sería aun menor que las temperaturas de fusión de las nanopartículas, es decir que como se tienen los metales oro y níquel dispersados sobre el soporte, y debido a la cercanía de estas partículas, la temperatura necesaria para que estas formen una aleación es aún menor que las temperatura de fusión de cada partícula de cada metal por separado. Esta probable aleación de partículas de oro-níquel podría llevarse a cabo durante el tratamiento térmico ya que este se lleva a cabo a una temperatura de 300 °C, y de acuerdo con el diagrama de fases de la Figura 4.27 a esta temperatura se forman aleaciones con composiciones mayores a 98 % de oro en bulto, por lo que a nivel microscópico se esperarían probables aleaciones en las partículas.

Esta probable aleación de partículas de composición mayoritaria de oro se le puede asociar con la alta actividad de estos catalizadores bimetálicos preparados por CDP con hidróxido de sodio, ya que estas partículas podrían ser responsables de que en los espectros UV-vis cambie la intensidad y la posición del máximo de pico de absorción de las partículas de oro; de que el pico de reducción de las partículas de oro se dé a una temperatura menor a los 100 °C; de que en los espectros DRIFT aparezcan nuevos sitios de adsorción de CO y modifiquen el comportamiento de los ya existentes.

#### *4.10 Estabilidad en función del tiempo de reacción.*

En la Figura 4.28 se muestran los resultados de la actividad catalítica, a 15 °C durante 24 horas, de los catalizadores bimetálicos (Au-Ni)<sub>N</sub> con relaciones molares de níquel de 0.5 y 0.75 y el catalizador monometálico de oro Au<sub>U</sub>, tratados térmicamente in-situ a 300 °C con aire. Se observa que los catalizadores bimetálicos presentan una mayor actividad catalítica, sin embargo el catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub> (1:0.5) presenta una desactivación más acelerada que el catalizador monometálico de oro, por lo que este catalizador es menos estable, en cambio

el catalizador  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$  (1:0.75) presenta una rapidez de desactivación similar a la del catalizador de oro. Puede decirse entonces que no se tiene una tendencia clara de estabilización de los catalizadores, sin embargo, el catalizador  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$  (1:0.75) resulta con mejor desempeño catalítico que el catalizador  $\text{Au}_{\text{U}}$ .



**Figura 4.28** Actividad catalítica de muestras de los catalizadores  $\text{Au}_{\text{U}}$ ,  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$ (1-0.75) y  $(\text{Au-Ni})_{\text{N}}$ (1-0.5) a 15 °C durante 24 horas, tratados térmicamente in-situ a 300 °C con aire.

Esta gradual desactivación de los catalizadores se puede explicar relacionándola con los resultados de las técnicas de caracterización, ya que se vio en los resultados DRIFT que sobre los catalizadores bimetalícos se presentaban picos de adsorción de especies carbonato y como esta prueba se realiza durante 24 horas a 15 °C muy posiblemente existan estas especies adsorbidas sobre los sitios activos del catalizador de manera que este se desactiva. Otra de las posibles explicaciones es que puede haber un crecimiento del diámetro de las partículas en función del tiempo de la reacción, esto debido a la presencia de cloruros remanentes sobre la superficie del catalizador lo que facilitaría la movilidad y aglomeración de las partículas de oro.

## 5. CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el método mediante el cual se obtuvo un catalizador bimetalico Au-Ni altamente activo a bajas temperaturas fue el de CDP con NaOH, con relación molar entre los metales Au:Ni de 1:0.5. Se observó que existe una sinergia entre los metales Au y Ni de manera tal que la actividad catalítica de este catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-0.5) es mayor que la suma de las actividades catalíticas de los correspondientes catalizadores monometálicos el Au<sub>U</sub> y el Ni<sub>U</sub>. Sin embargo, los catalizadores bimetalicos con relaciones molares de níquel de 0.75 y 1, también presentan una mayor actividad catalítica que el catalizador monometálico de oro, el Au<sub>U</sub>.

El inconveniente de este método de preparación es que la cantidad total de metal depositado sobre el soporte es muy baja respecto a la teórica puesta en solución, logrando un máximo de 67 % de metal depositado para el catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-2) bajo las condiciones de preparación. La máxima cantidad de oro que se logró depositar respecto a la teórica en solución con este método fue de 58 % también para el catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub> (1-2). En cuanto al níquel se observa una mayor constancia ya que para todos los catalizadores preparados con este método se logró depositar alrededor del 80 % de níquel respecto al teórico en solución. Por lo tanto se tiene gran pérdida de precursores metálicos, sobre todo de oro. Un factor que podría mejorar este valor es el aumento del tiempo de reacción en el método de síntesis, con lo que se esperaría un mayor porcentaje de metal depositado y por tanto mayor actividad catalítica, o bien utilizar como método de depósito el DPU, por lo que habría que optimizar los parámetros de síntesis para este método.

Las condiciones experimentales óptimas para el tratamiento térmico (en el rango estudiado), con las que se logró obtener un catalizador bimetalico (Au-Ni)<sub>N</sub> altamente activo, son:

- Temperatura de tratamiento térmico de 300 °C.
- Aire como gas de tratamiento térmico.
- Rapidez de calentamiento de 2 °C/min.
- Flujo de gas de 1 mL/min por cada 1 mg de catalizador.

Mediante estas condiciones de síntesis y tratamiento térmico se logró el depósito de partículas de oro y níquel sobre el óxido de titanio observando mediante el análisis TPR los picos correspondientes a la reducción de las partículas de cada uno de estos metales. La posición del máximo del pico de reducción del oro fue a 72 °C mientras que para el de níquel fue a 319 °C.

Como el tratamiento térmico se realizó con aire (debido a que se obtuvo mayor actividad catalítica en comparación con el tratamiento térmico con H<sub>2</sub>) se sugiere que las partículas de níquel estén en forma de óxido, por tanto el análisis UV-vis muestra sólo la banda de absorción característica de partículas de oro metálico.

Los análisis por TEM y DRX mostraron que el método de síntesis de CDP con NaOH produjo una buena dispersión de los metales sobre el soporte, así como también tamaño de partículas pequeños con promedio alrededor de los 3 nm, se pudo corroborar que el diámetro de partícula tiene influencia sobre la actividad catalítica ya que el catalizador más activo [(Au-Ni)<sub>N</sub> (1:0.5)] presentó el menor diámetro promedio de partícula (2.3 nm).

Mediante el análisis DRIFTS se confirma que existe un efecto sinérgico entre los metales Au-Ni de los catalizadores bimetálicos por varias razones. Debido a las condiciones de operación del análisis DRIFT los catalizadores bimetálicos presentaron inicialmente picos de adsorción de CO<sub>2</sub> más intensos que los catalizadores monometálicos indicando la mayor actividad catalítica, excepto para el catalizador bimetálico con relación molar de níquel de 0.1 y esto debido a su bajo porcentaje de depósito de metal tanto de oro como de níquel. Los catalizadores bimetálicos presentan picos de adsorción de CO de mayor intensidad que los catalizadores monometálicos, además de que se presentan nuevos sitios de adsorción de CO, sin embargo estos sitios son de baja intensidad pero contribuyen a la actividad catalítica. Esta adsorción de CO está íntimamente relacionada con la actividad del catalizador ya que cuanto más CO se pueda adsorber sobre el catalizador, habrá más cantidad de reactivo para reaccionar. También es importante mencionar que el soporte así como las partículas de níquel oxidadas puede ser importante fuente de O<sub>2</sub> reactivo para brindarle mayor actividad catalítica a los catalizadores.

Este método de preparación y tratamiento térmico permite una interacción entre las partículas oro, níquel (probablemente en forma de una aleación de composición mayoritaria de uno de los metales) y soporte tal que se ven modificadas varias propiedades, respecto a los catalizadores monometálicos, como la adsorción de CO, el espectro UV-vis, la temperatura de reducción sobre todo de las partículas de oro, tamaño promedio de las partículas y que finalmente producen una alta actividad catalítica.

Como última variable de optimización para un catalizador se encuentra la estabilidad. En la medida indirecta mediante análisis TEM resultó que el tamaño promedio de las partículas creció drásticamente, alrededor de 100 % para el catalizador más activo en un periodo de 6 meses, a pesar de haber sido guardadas en un desecador a vacío y en la oscuridad, esto debido a la movilidad de las partículas en la superficie del catalizador. Con estos resultados se anticipó una gradual desactivación del catalizador en función del tiempo debido al aumento del tamaño de partículas (disminución del área superficial activa) misma que se confirmó mediante las pruebas de desactivación en las que no se observa una tendencia clara de estabilización en un periodo de 24 horas, esta desactivación podría ser también debida al envenenamiento del catalizador por una fuerte adsorción de especies carbonato, sin embargo, el catalizador (Au-Ni)<sub>N</sub> (1:0.75) presenta un mejor desempeño en la actividad catalítica que el catalizador monometálico de oro (Au<sub>U</sub>).

## 6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Masters, Gilbert M. *Introduction to Environmental Engineering and Science*, 2<sup>a</sup> Edition, Prentice Hall USA 1998.
- [2] Bond, C. G., Louis, C Thompson, D.T., *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series, Vol. 6, Imperial College Press, Londres 2006.
- [3] <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnco.htm>
- [4] <http://www.who.int/en/>
- [5] <http://www.ssa.gob.mx/>
- [6] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, and A. Andreev, Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.*, 158 (1996) 354-355.
- [7] M. Haruta and M. Daté, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427.
- [8] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2002) 668-677.
- [9] B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 600 (2006) L7-L11.
- [10] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 32.
- [11] Salamanca-Buentello, F., L. Persad, B. Court, K. Martin, and A. Singer, *Nanotechnology and the developing world*. Public Library of Science Medicine, 2, 2005.
- [12] C.E. Gutiérrez Wing, *Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial*, Contacto Nuclear (México), 39 (2005) 24-29.
- [13] *Hidrocarburos y ciencia básica aplicada, La catálisis en México*, Consulta permanente del programa universitario de energía, 1<sup>a</sup> edición 1985, México D.F.
- [14] Smith, J. M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Editorial Continental, México 1986.
- [15] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., *Chem. Lett.* 2 (1987) 405-408.
- [16] A. Ueda and M. Haruta, *Gold Bull* (1999) 3-11.
- [17] B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, and M. Haruta, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 137-148.
- [18] G.K. Bethke, and H. Kung, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 43-53.
- [19] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, and B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430-437.
- [20] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, and R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 275-283.
- [21] Wieckowski A., Vayenas C.G. *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*, editorial Marcel Dekker, USA 2003.
- [22] X. Bokhimi, and R. Zanella, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2525-2532.
- [23] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642.
- [24] R. Zanella, and C. Louis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 768-777.
- [25] M. Haruta, T. Kobayashi, N. Yamada, and S. Ijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301.
- [26] M. Haruta, H. Kajeyama, T. Kobayashi, N. Kamijo, and F. Delannoy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1988) 33.
- [27] A.M. Venecia, G. Pantaleo, A. Longo, G.D. Carlo, M.P. Catello, F.L. Liotta and G. Deganello, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2821.

- [28] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [29] P.A. Sermón, G.C. Bond, and P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 175 (1979) 385.
- [30] K. Blick, T.D. Mitrelias, J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, W.W. Joyner, C.J. Kiely, and F.E. Wagner, *Catal. Lett.* 75 (1998) 385.
- [31] N.W. Cant, and W.K. May, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2914.
- [32] S. Galvano, and G. Parravano, *J. Catal.* 55 (1978) 178.
- [33] W. Vogel, D.A.H. Cunningha, K. Tananka, and M. Haruta, *Catal. Lett.* 40 (1996) 175.
- [34] S.D. Lin, M. Bollinger, and M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 17 (1993) 245.
- [35] J.Y. Lee, and J. Schwank, *J. Catal.* 102 (1986) 207.
- [36] L.A. Hermans, and J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 4 (1979) 113.
- [37] J.A. van Dilen, J.W. Geus, L.A. Hermans, and J. van der Meijden, *Proc. 6<sup>th</sup>. Intern. Congr. Catal., London, 1976.*
- [38] M. Haruta, *Chem. Record* 3 (2003) 75.
- [39] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interf. Anal.* 31 (2001) 73.
- [40] M. Mavrikakis, P. Stoltze, and J.K. Norskov, *Catal. Lett.* 64 (2000) 101.
- [41] M. Valden, X. Lai, and D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.
- [42] M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 102-109.
- [43] M. Haruta, *Catalysis Today*, 36 (1997) 153.
- [44] A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido, and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 196 (2000) 56.
- [45] A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, H. Liu, and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A* 182 (1999) 9.
- [46] H.H. Kung, M.C. Kung, and C.K. Costello, *J. Catal.* 216 (2003) 425.
- [47] H.S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Kung, and M.C. Kung, *J. Catal.* 210 (2002) 375.
- [48] *Report of the Osaka National Research Institute*, 393 (1999).
- [49] S. Inova, C. Petit, and V. Pitchon, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 191.
- [50] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [51] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, and C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357-367.
- [52] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakabara, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1991) 695-704.
- [53] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227-235.
- [54] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, A. Basiuk, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8559.
- [55] B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 600 (2006) L7.
- [56] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 32.
- [57] S.D. Lin, and M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 10 (1991) 47.
- [58] Z.M. Liu, and M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 43 (1997) 51.
- [59] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62.
- [60] P.L. Murphy, G. Stevens, M.S. LaGrange, *Geochim. Cosmochim.* 64 (2000) 479.
- [61] Y.A. Nechayve, N.V. Nikolenko, *Geochem. Int.* 23 (1986) 32.
- [62] S.J. Lee, A. Gavrilidis, *J. Catal.* 206 (2002) 305.
- [63] P.A. Connor, Kevin Dobson, J. McQuillan, *Langmuir*, 15 (1999) 2402.

- [64] C. Domínguez, J. García, M.A. Pedraz, A. Torres, M.A. Gáan, *Catal. Today*, 40 (1998) 85.
- [65] V.N. Panom, *Catal. Today*, 39 (1997) 137.
- [66] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, *Catal Today*, 39 (1997) 219.
- [67] M.A. Centeno, I. Carrizosa, J.A. Odrozola, *Appl. Catal. A* 1 (2003) 8525.
- [68] Liu Xiaodong, Du Zongjie, Yang Kelian, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 253.
- [69] J.D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, and A. Baiker, *J. Catal.*, 181 (1999) 223.
- [70] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.C. Kung, H.H. Kung, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 15.
- [71] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, and B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 54 (1999) 381.
- [72] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [73] V.A. Bondzie, S.C. Parker, C.T. Campbell, *Catal. Lett.* 63 (1999) 417-443.
- [74] M. Valden, S. Park, X. Lai, D.W. Goodman, *Struc. Catal. Lett.* 56 (1998) 7-10.
- [75] H. Liu, A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, K. Asakura, T. Shido, and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 185 (1999) 252-264.
- [76] M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 417-443.
- [77] J.D. Grundwaldt, A.B., *J. Phys. Chem.* 144 (1999) 1002.
- [78] A.K. Tripathi, V.S. Kamble, N.M. Gupta, *J. Catal.* 187 (1999) 332-342.
- [79] Y.G. Chushak, L.S. Bartell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3747.
- [80] J.M. Tomas, R. Raja, B.F.G. Jonson, S. Hermans, M.D. Jones, T. Khimyak, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1563.
- [81] P. Mulvaney, *Langmuir* 12 (1996) 778.
- [82] L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, I.O. Volkov, M.G. Ezernitskaya, P. Valetsky, M. Matveeva, E.M Sulma, *J. Catal.*, 196 (2000) 302.
- [83] L.D.L. Pereira, *Síntesis de nanopartículas bimetálicas basadas en oro como catalizadores de oxidación de CO*, Tesis Licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, Estado de México, 2007.
- [84] A.S. García, *Catalizadores bimetálicos Au-M (M= Cu, Ag e Ir) soportados en TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>; evaluados en la reacción de desplazamiento de gas de agua*, Tesis Maestría, Facultad de Química, UNAM, México D.F., 2009.
- [85] William D. Callister, *Materials Science and Engineering an Introduction*, editorial Wiley, 6a edition.
- [86] H. Ramírez, A. Gómez-Cortés, P. Santiago, J.M. Saniger, G. Díaz, and R. Zanella, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9710-9720.
- [87] <http://www.nickelinstitute.org/>
- [88] Raney, Murray, *Method of producing Finely Divided Nickel. US Patent 1628190*, issued 1927-05-10.
- [89] H. Xu, and M. Käll, *Modeling the optical response of nanoparticle based surface Plasmon resonance sensors. Sensors and Actuators B: Chemical* 87 (2002) 244-249.

## 7. ANEXOS

**Anexo A. Cálculos para la preparación de catalizadores monometálicos.**

Preparación de 1.5 g de  $\text{TiO}_2$  con un 4 % en peso de metal (Au), que representado en una ecuación queda de la siguiente manera:

$$\% (p/p)_{\text{metal}} = \frac{m_{\text{metal}}}{m_{\text{metal}} + m_{\text{soporte}}}$$

En este caso el metal es el Au por lo tanto para calcular la cantidad necesaria para un 4% peso de metal es:

$$m_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{TiO}_2} * \% (p/p)_{\text{Au}}}{1 - \% (p/p)_{\text{Au}}}$$

$$m_{\text{Au}} = \frac{1.5 \text{ g} * 0.04}{1 - 0.04} = 0.0625 \text{ g}$$

El precursor del metal es el  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El peso molecular del  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  es 394 g/mol, y el peso molecular del Au es 197 g/mol, que corresponde al 50 % del peso del ácido. Para saber la cantidad de precursor a utilizar se tiene la siguiente expresión:

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{m_{\text{Au}}}{PM_{\text{Au}}} PM_{\text{HAuCl}_4}$$

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{0.0625 \text{ g}}{197 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left( 394 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.125 \text{ g}$$

El volumen de agua que se requiere para obtener una concentración de  $\text{Au}^{3+}$  de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  se tiene de la siguiente expresión:

$$C = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{0.0625 \text{ g}/197 \text{ g/mol}}{4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 0.075 \text{ L}$$

Para los casos de DPU se requiere una concentración de urea de 100:1 con respecto al oro, por tanto:

$$m_{urea} = 100 \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{urea} = 100 * \frac{0.0625 \text{ g}}{197 \text{ g/mol}} * 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.9038 \text{ g}$$

En resumen se requiere para la preparación de un catalizador de Au soportado sobre TiO<sub>2</sub>:

- 0.125 g de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O
- 1.9038 g de urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)
- 75 mL de agua
- 1.5 g de TiO<sub>2</sub>

#### **Anexo B. Cálculos para la preparación de catalizadores bimetálicos (relación molar 1:1).**

Preparación de 1.5 g de TiO<sub>2</sub> con un 4 % en peso de metal (Au + Ni), que representado en una ecuación queda de la siguiente manera:

$$\% (p/p)_{metales} = \frac{m_{metales}}{m_{metales} + m_{soporte}}$$

En este caso el metal es el Au por lo tanto para calcular la cantidad necesaria para un 4% peso de metal es:

$$m_{(Au+Ni)} = \frac{m_{TiO_2} * \% (p/p)_{Au+Ni}}{1 - \% (p/p)_{Au+Ni}}$$

$$m_{(Au+Ni)} = \frac{1.5 \text{ g} * 0.04}{1 - 0.04} = 0.0625 \text{ g}$$

La relación molar Au:Ni es 1:1 por tanto:

$$\frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}} = \frac{m_{Au}}{PM_{Au}}$$

$$m_{Ni} = \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{Ni}$$

$$m_{Au} = 0.0625 \text{ g} - m_{Ni} = 0.0625 \text{ g} - \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{Ni}$$

$$m_{Au} = \frac{0.0625 \text{ g}}{[1 + \frac{PM_{Ni}}{PM_{Au}}]} = \frac{0.0625 \text{ g}}{[1 + \frac{58.7}{197}]} = 0.0481 \text{ g}$$

$$m_{Ni} = 0.0625 \text{ g} - m_{Au} = 0.0625 \text{ g} - 0.0481 \text{ g} = 0.0143 \text{ g}$$

El precursor del Au es el  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El peso molecular del  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  es 394 g/mol, y el peso molecular del Au es 197 g/mol, que corresponde al 50 % del peso del ácido. Para saber la cantidad de precursor a utilizar se tiene la siguiente expresión:

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{\text{HAuCl}_4}$$

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{0.0481 \text{ g}}{197 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left( 394 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.0963 \text{ g}$$

El precursor del Ni es el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . El peso molecular del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  es 290.7 g/mol, y el peso molecular del Ni es 58.7 g/mol, que corresponde al 20.2 % del peso de la sal. Para saber la cantidad de precursor a utilizar se tiene la siguiente expresión:

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}} PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \frac{0.0143 \text{ g}}{58.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left( 290.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.0710 \text{ g}$$

El volumen de agua que se requiere para obtener una concentración de  $\text{Au}^{3+}$  de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  se tiene de la siguiente expresión:

$$C = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{0.0481 \text{ g}/197 \text{ g/mol}}{4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 0.058 \text{ L}$$

Para los casos de DPU se requiere una concentración de urea de 100:1 con respecto al oro, por tanto:

$$m_{urea} = 100 \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{urea} = 100 * \frac{0.0481 \text{ g}}{197 \text{ g/mol}} * 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.4673 \text{ g}$$

Para los casos en donde se realiza el DP NaOH se utiliza una solución 0.05M de NaOH que se agrega a la solución reaccionante midiendo el pH hasta alcanzar un pH alrededor de 8.

En resumen se requiere para la preparación de un catalizador de Au-Ni (1:1) soportado sobre TiO<sub>2</sub>:

- 1.5 g de TiO<sub>2</sub>
- 58 mL de agua
- 0.0963 g de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O
- 0.0711 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O
- 1.4673 g de urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) para DPU
- Solución 0.05M NaOH (pH~8) para DP NaOH

***Anexo C. Cálculos para la preparación de catalizadores bimetálicos (distinta relación molar).***

Preparación de 1.5 g de TiO<sub>2</sub> con un 4 % en peso de metal (Au + Ni), que representado en una ecuación queda de la siguiente manera:

$$\% (p/p)_{metales} = \frac{m_{metales}}{m_{metales} + m_{soporte}}$$

En este caso el metal es el Au por lo tanto para calcular la cantidad necesaria para un 4% peso de metal es:

$$m_{(Au+Ni)} = \frac{m_{TiO_2} * \% (p/p)_{Au+Ni}}{1 - \% (p/p)_{Au+Ni}}$$

$$m_{(Au+Ni)} = \frac{1.5 \text{ g} * 0.04}{1 - 0.04} = 0.0625 \text{ g}$$

Para una relación molar Au:Ni de 1:0.1 se tiene lo siguiente:

$$\frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}} = 0.1 * \left( \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} \right)$$

$$m_{Ni} = 0.1 * \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{Ni}$$

$$m_{Au} = 0.0625 \text{ g} - m_{Ni} = 0.0625 \text{ g} - 0.1 * \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{Ni}$$

$$m_{Au} = \frac{0.0625 \text{ g}}{[1 + 0.1 * \frac{PM_{Ni}}{PM_{Au}}]} = \frac{0.0625 \text{ g}}{[1 + 0.1 * \frac{58.7}{197}]} = 0.0607 \text{ g}$$

$$m_{Ni} = 0.0625 \text{ g} - m_{Au} = 0.0625 \text{ g} - 0.0607 \text{ g} = 0.0018 \text{ g}$$

El precursor del Au es el  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El peso molecular del  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  es 394 g/mol, y el peso molecular del Au es 197 g/mol, que corresponde al 50 % del peso del ácido. Para saber la cantidad de precursor a utilizar se tiene la siguiente expresión:

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{\text{HAuCl}_4}$$

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{0.0607 \text{ g}}{197 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left( 394 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.1213 \text{ g}$$

El precursor del Ni es el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . El peso molecular del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  es 290.7 g/mol, y el peso molecular del Ni es 58.7 g/mol, que corresponde al 20.2 % del peso de la sal. Para saber la cantidad de precursor a utilizar se tiene la siguiente expresión:

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}} PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$$

$$m_{Ni(NO_3)_2} = \frac{0.0018 \text{ g}}{58.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left( 290.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.0090 \text{ g}$$

El volumen de agua que se requiere para obtener una concentración de  $Au^{3+}$  de  $4.2 \times 10^{-3} M$  se tiene de la siguiente expresión:

$$C = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{0.0607 \text{ g} / 197 \text{ g/mol}}{4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 0.073 \text{ L}$$

Para los casos de DPU se requiere una concentración de urea de 100:1 con respecto al oro, por tanto:

$$m_{urea} = 100 \frac{m_{Au}}{PM_{Au}} PM_{urea} = 100 * \frac{0.0607 \text{ g}}{197 \text{ g/mol}} * 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.8487 \text{ g}$$

Para los casos en donde se realiza el DP NaOH se utiliza una solución 0.05M de NaOH que se agrega a la solución reaccionante midiendo el pH hasta alcanzar un pH alrededor de 8.

En resumen se requiere para la preparación de un catalizador de Au-Ni (1:0.1) soportado sobre  $TiO_2$ :

- 1.5 g de  $TiO_2$
- 73 mL de agua
- 0.1213 g de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$
- 0.0090 g de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- 1.8487 g de urea ( $CO(NH_2)_2$ ) para DPU
- Solución 0.05M NaOH (pH~8) para DP NaOH