



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUIMICA

**CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO SOBRE TiO_2
MODIFICADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Co, Y, Sc) PARA
LA OXIDACIÓN DE CO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

PRESENTA:

ELENA ALARCÓN TERRÓN

TUTOR:

DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA



2012



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: Dr. Rafael Herrera Nájera
Secretario: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre
Vocal: Dr. Ricardo Romero Gómez
1^{er} Suplente: Dr. Jesús Arenas Alatorre
2^{do} Suplente: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.

TUTOR DE TESIS

Rodolfo Zanella Specia

Firma

Dedicatoria

A mis padres, Jesús y Elena, por el apoyo que me han brindado durante mi formación profesional, por la confianza que me han concedido durante toda mi vida y por cada enseñanza que ha ayudado a formar a la persona que ahora soy.

A mis hermanos, Octavio, Juan Pablo y Elizabeth, por dejar en mí un poco de sí, permitiéndome enriquecer mi existencia día a día y por las experiencias que cada uno me aporta.

A Jorge por la ayuda que me ha dado con el paso del tiempo y por los ánimos que me transmite.

Agradecimientos

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia por su apoyo y colaboración para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

A los proyectos:

- PAPIIT IN108310*
- CONACYT 117373*
- CONACYT 130407*

Así como a la red de Nanociencia y Nanotecnología del CONACYT por financiar la presente investigación.

A los técnicos:

- M. en C. Adriana Tejeda Cruz por los estudios de Difracción de Rayos X realizados en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.*
- Fis. Roberto Hernández Reyes del laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Física, UNAM.*
- I.Q. Iván Puente Lee por los análisis elementales realizados en la Facultad de Química, UNAM.*

Al I.Q. Viridiana Maturano Rojas por su disposición y ayuda en todo momento durante la realización de este proyecto.

Contenido

Resumen	1
Objetivos	3
1 Introducción	4
2 Antecedentes	6
2.1. Catálisis	6
2.1.1. Catálisis heterogénea	7
2.1 Catálisis con oro	10
2.1.1 Métodos de preparación de nanopartículas de oro	11
2.1.2 Efecto del soporte	13
2.1.2.1 Oxidación de CO sobre Au/TiO ₂	15
2.1.3 Tratamiento térmico	17
2.1.4 Mecanismo de reacción de la oxidación de CO	19
2.2 Cobalto, itrio y escandio en la oxidación de CO	20
2.2.1 Cobalto	21
2.2.2 Itrio y escandio	23
3 Metodología experimental	25
3.1 Preparación de soportes	25
3.1.1 Impregnación (IMP)	27

3.1.2	Activación Mecanoquímica (MCQ)	27
3.1.3	Depósito-Precipitación con Urea (DPU)	28
3.1.4	Depósito-Precipitación con NaOH (DPNaOH)	29
3.2	Preparación de catalizadores	29
3.2.1	Tratamiento térmico	30
3.3	Caracterización de los catalizadores	31
3.3.1	Área Superficial Específica	31
3.3.2	Análisis Elemental	33
3.3.3	Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.3.4	Espectroscopia UV-Vis	35
3.3.5	Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)	36
3.3.6	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	39
3.3.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	40
3.3.8	Pruebas de Actividad Catalítica	41
3.3.9	Pruebas de Desactivación	42
4	Resultados y discusión	44
4.1	Preparación de catalizadores	44
4.2	Área Superficial Específica	45
4.3	Análisis Elemental	46
4.4	Difracción de Rayos X (DRX)	48
4.5	Espectroscopia UV-Vis	53
4.6	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	60
4.7	Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)	71
4.8	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	94
4.9	Pruebas de Actividad Catalítica	103
4.10	Pruebas de Desactivación	114

Conclusiones	117
Propuesta	120
Referencias bibliográficas	121

Resumen

Durante las últimas dos décadas la actividad del oro soportado ha sido ampliamente estudiada, principalmente en reacciones de índole ambiental tal como la oxidación de CO. Hasta ahora se han sintetizado materiales con alta actividad a temperatura subambiente; sin embargo, aún es necesario desarrollar materiales con alta estabilidad, que tengan gran resistencia a desactivarse a través del tiempo por el depósito de especies ajenas a la reacción de oxidación de CO o por la sinterización de las partículas de oro.

En el presente trabajo se han preparado soportes de TiO₂ modificado con Co, Y o Sc por los métodos de impregnación, activación mecanoquímica, depósito-precipitación con urea y depósito- precipitación con NaOH, calcinados en aire a 400°C; estos materiales se emplearon como soportes para la síntesis de catalizadores de oro soportado por el método de depósito-precipitación con urea, los cuales se trataron térmicamente con aire o hidrógeno a 300°C.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por medio de: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Análisis Elemental por EDS, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT), adsorción de N₂ (BET) y Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Dentro de los catalizadores más activos se encontraron los modificados con cobalto tratados térmicamente en aire cuando los soportes se prepararon por depósito-precipitación con urea y NaOH, presentando conversiones superiores a las del catalizador Au/TiO₂, mientras que los catalizadores modificados con itrio y escandio mostraron menores conversiones a las del Au/TiO₂ al tratarse térmicamente tanto en aire como en hidrógeno.

La estabilidad de los catalizadores modificados con cobalto, itrio o escandio fue mejor a la obtenida por el catalizador Au/TiO₂; siendo los materiales en los que se depositó el oro sobre soportes con cobalto preparados por DPU los de mayor estabilidad.

Objetivos

En el presente trabajo se plantea como objetivo general:

- Sintetizar óxidos mixtos metálicos para ser empleados como soportes para el depósito de nanopartículas de oro, teniendo como finalidad determinar sus propiedades catalíticas y de estabilidad en la reacción de oxidación de CO.

Los objetivos particulares son:

- Sintetizar soportes de TiO_2 modificado con metales de transición (Co, Y, Sc) mediante los métodos de impregnación, activación mecanoquímica, depósito-precipitación con urea y depósito-precipitación con NaOH.
- Preparar catalizadores de oro soportado por el método de depósito-precipitación con urea empleando los soportes generados al adicionar metales de transición al TiO_2 mediante diferentes métodos de preparación.
- Determinar cuál es el efecto que tiene el metal y método de preparación con los cuales se modificó el soporte, sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores de oro soportado en la oxidación de CO.
- Analizar el efecto que tienen las condiciones de tratamiento térmico (activación), en este caso la naturaleza del gas, sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores de oro soportado para la oxidación de CO.
- Caracterizar los materiales sintetizados para conocer la naturaleza de su comportamiento catalítico.

Capítulo 1

Introducción

Durante las últimas dos décadas el empleo del oro en procesos catalíticos ha aumentado de manera importante, debido a que ha mostrado una alta actividad en reacciones de índole ambiental, entre ellas la oxidación de CO.^[2,59,45]

La oxidación de CO a baja temperatura es una reacción (Ec. 1.1) que tiene importantes aplicaciones en las áreas ambiental e industrial, tales como el control de emisiones provenientes de los sistemas automotrices, la purificación de hidrógeno para su empleo en celdas de energía, la purificación del aire en lugares cerrados, en sensores de gas y máscaras de gas.



Uno de los campos más prometedores para la aplicación de los catalizadores de oro es el del control de emisiones ambientales. Un reto en el control de emisiones procedentes de los escapes de los autos es la eliminación del CO y otros gases, que se producen a una temperatura por debajo de aquella a la que los catalizadores (basados en Pt, Rh y Pd) que se utilizan hoy en día son activos (~400°C), propiciando el estudio y desarrollo de nuevos materiales que trabajen a una temperatura baja, encontrándose a los catalizadores de oro soportado como una opción viable al tener actividad por debajo de -70°C.^[1] Otra de las ventajas que ofrece el empleo de oro en catalizadores es el bajo costo que tiene este metal en comparación con otros como el Pt.

La actividad catalítica del oro en forma de nanopartículas soportadas sobre óxidos metálicos para la oxidación de CO, ha propiciado el desarrollo de materiales con alta actividad para esta reacción y gran estabilidad para su uso durante periodos largos de tiempo. Entre los sistemas que han mostrado mayor actividad para la oxidación de CO se encuentran el Au/Fe₂O₃,^[9,20] el Au/Co₃O₄,^[9] Au/CeO₂^[45,46] y Au/TiO₂,^[9,29,47] siendo el Au/TiO₂ uno de los más estudiados. Sin embargo, si bien se han obtenido conversiones cercanas al cien por ciento a temperatura ambiente con estos catalizadores, se tiene como objetivo aún generar materiales resistentes a la sinterización de las partículas de oro o al envenenamiento por la formación de especies indeseables en el soporte.

Para el desarrollo del presente proyecto se eligió como sistema base de estudio el Au/TiO₂ para ser aplicado en la oxidación de CO; investigaciones sobre este material preparado por depósito-precipitación con NaOH demuestran que bajo condiciones determinadas puede alcanzar una conversión del 50% a -35°C.^[20] Así mismo, se ha encontrado que el catalizador Au/TiO₂ preparado por depósito-precipitación con urea presenta una conversión de 50% a 10°C. A pesar de estos resultados y de presentar alta actividad a baja temperatura, tienden a desactivarse después de varias horas bajo un flujo de gas de reacción. Una solución que se ha propuesto para evitar la desactivación de este material es la adición de un segundo componente al soporte (TiO₂).^[3,16-18,20,21] Por ello, con la finalidad de mejorar las propiedades de actividad y estabilidad del Au/TiO₂, se propone la preparación de TiO₂ modificado con metales de transición (Co, Y o Sc), mediante los métodos de impregnación (IMP), activación mecanoquímica (MCQ), depósito-precipitación con urea (DPU) y depósito-precipitación con NaOH (DPNaOH), para ser utilizado como soporte para el depósito de oro; siendo caracterizados los catalizadores resultantes por medio de diversas técnicas tales como, microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis elemental por EDS, difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) y reducción a temperatura programada (TPR).

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Catálisis

El uso de catalizadores por la humanidad data desde la antigüedad, cuando éstos eran utilizados para la elaboración de vino, queso y pan. En ese entonces se observó que para la obtención de un nuevo lote de producto era necesario añadir pequeñas cantidades del lote anterior.

Es hasta 1835 cuando Berzelius^[50] sugiere, basado en el estudio de las observaciones hechas por otros científicos, que pequeñas cantidades de una sustancia ajena podían afectar considerablemente el curso de las reacciones químicas, es entonces cuando se le atribuyó a esta sustancia una fuerza llamada catalítica. En 1894, Ostwald expande la explicación de Berzelius proponiendo que los catalizadores eran sustancias que aceleran las reacciones químicas sin consumirse, definición que a nuestros días sigue vigente.

Un catalizador propiamente incrementa la velocidad a la cual una reacción química se aproxima al equilibrio, promoviendo un diferente camino molecular (mecanismo) para la reacción. Esta sustancia sólo afecta la velocidad de reacción más no las condiciones de equilibrio.^[51]

Actualmente, la catálisis tiene un amplio campo de aplicación ya que puede ser empleada en la producción de combustibles, químicos, alimentos y medicinas, además de intervenir en fenómenos naturales como el metabolismo. En general, la catálisis ha sido clasificada en:

- i) Homogénea: en ésta el catalizador está en solución con por lo menos uno de los reactivos;
- ii) Heterogénea, en la que intervine más de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa, en este caso la reacción ocurre en la interfase fluido-sólido; y
- iii) Enzimática, en donde el catalizador es un líquido homogéneo que se encuentra disuelto en una solución, éste es de origen biológico; comúnmente se trata de proteínas formadas por unidades repetidas de aminoácidos.

2.1.1 Catálisis heterogénea

En una reacción catalítica heterogénea interviene más de una fase; normalmente el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa.

Para que una reacción catalítica heterogénea ocurra se hace necesario que al menos uno o todos los reactivos se adsorban sobre la superficie del catalizador. Este fenómeno puede darse por dos procesos distintos: la fisorción y la quimisorción, siendo esta última la que afecta la velocidad de una reacción química. En este proceso los átomos y moléculas adsorbidos se sujetan a la superficie por fuerzas del mismo tipo que las que existen entre los átomos unidos en las moléculas, provocando que la estructura electrónica de las moléculas quimisorbidas se perturben volviéndose extremadamente reactivas.

El proceso por el que se dan las reacciones catalíticas heterogéneas es complicado ya que en él influyen además de las propiedades de adsorción del catalizador aspectos como es el de transporte de masa de los reactivos y productos. De manera general, los pasos que forman este mecanismo son (Figura 1.1):

- i) Transporte de masa de los reactivos desde el seno del fluido a la superficie externa del catalizador,

- ii) difusión del reactivo desde la boca del poro hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna,
- iii) adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador,
- iv) reacción en la superficie del catalizador,
- v) desorción de los productos,
- vi) difusión del producto desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior y
- vii) la transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

De lo anterior entonces se tiene que la velocidad global de la reacción es igual a la velocidad del paso más lento del mecanismo. Esto es, si los pasos (i, ii, vi y vii) son rápidos en comparación con los pasos de reacción (iii, iv y v) la velocidad de reacción global no estará afectada por la transferencia de masa. Si ocurriera lo contrario, la velocidad global si dependería de la capacidad de difusión del sistema. En este último caso sería necesario un cambio en las condiciones de operación (flujo sobre el catalizador) para modificar la velocidad de la reacción global.

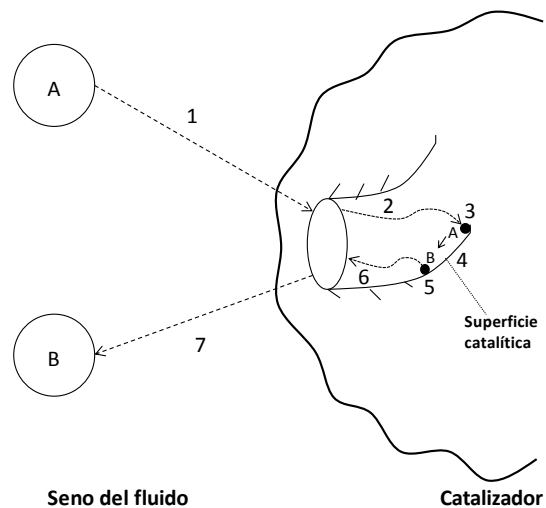


Figura 1.1 Pasos de una reacción catalítica heterogénea

Los materiales empleados como catalizadores heterogéneos pueden estar formados por un solo componente, sin embargo, la mayoría contienen dos o más, los cuales se encuentran en diferente composición, con diferentes propiedades texturales (porosidad, área específica, etcétera), que deben ser cuidadosamente controladas para obtener la mejor actividad, selectividad y estabilidad durante la reacción. Estos catalizadores están a menudo formados por:

- i) La *fase activa*, la cual es responsable de la actividad catalítica; ésta es capaz por sí sola de llevar a cabo la reacción bajo condiciones específicas. El material activo suele ser un metal puro o una aleación.
- ii) Un *soporte*, el cual proporciona un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo, tomando importancia cuando este último se trata de una sustancia costosa (níquel, platino, plata, etcétera). Igualmente, permite obtener materiales con mejores propiedades mecánicas y físicas. Su naturaleza puede afectar la actividad y selectividad del catalizador, debido probablemente a la influencia que pueda tener sobre la estructura de los átomos del agente catalítico dispersado. Usualmente, los óxidos metálicos son los materiales más usados como soportes en la preparación de catalizadores.
- iii) Un *promotor*, cuya función es mejorar la actividad, selectividad o estabilidad del catalizador para prolongar su tiempo de vida.

Entre los materiales más usados como catalizadores en este tipo de catálisis se encuentran los *óxidos metálicos*, utilizados en reacciones de polimerización, alcoholización, isomerización, craking de hidrocarburos, oxidación y deshidratación; los *sulfuros*, para desulfuración; y los *metales*, útiles para reacciones de oxidación, reducción, hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis.

2.2 Catálisis con oro

En un principio el oro había sido considerado un metal químicamente inerte, eliminándose la posibilidad de utilizarlo como catalizador. Sin embargo, a finales de los 80's Haruta y colaboradores^[1] demostraron que al depositar nanopartículas de este metal (<5nm) sobre óxidos metálicos, se podían obtener materiales con alta actividad en la oxidación de CO a bajas temperaturas (menores a 200K). Desde entonces, la catálisis con oro se ha desarrollado ampliamente tanto en el ámbito académico como en el industrial.

En la actualidad, se ha previsto que los catalizadores basados en oro puedan usarse comercialmente en cuatro áreas^[2] principalmente:

- i) En sensores para detectar gases venenosos o flamables, tales como el CO o el NO_x, o sustancias en solución, como es la glucosa en la fase líquida.
- ii) En procesos químicos, entre ellos la producción de cloruro de vinilo, óxido de propeno, peróxido de hidrógeno, precursores para la síntesis de nylon, así como en la hidrogenación de dienos y alquinos.
- iii) En la producción de hidrógeno limpio por medio de la reacción de desplazamiento de agua (WGS) y en sistemas de celdas de energía para la remoción de CO de las corrientes de alimentación de H₂.
- iv) En el control de emisiones y contaminación ambiental; prácticamente los estudios se han enfocado en la síntesis de materiales para la oxidación a baja temperatura de CO y de compuestos orgánicos volátiles, la reducción de NO_x y la descomposición del ozono.

En el caso de la oxidación de monóxido de carbono a baja temperatura, se ha encontrado que la actividad catalítica de los catalizadores de oro soportado está muy relacionada^[3] con:

- i) El tamaño de partícula del oro (<5 nm),
- ii) el método de síntesis empleado,

- iii) la naturaleza del soporte y
- iv) el tipo de pretratamiento de activación al que son sometidos.

2.2.1 Métodos de preparación de nanopartículas de oro

El método utilizado para la preparación de este tipo de catalizadores influye en gran medida en el tamaño de partícula y dispersión del oro; han sido varios los que se han empleado, sin embargo, los más comunes son el de impregnación, co-precipitación y depósito-precipitación, siendo este último el más eficiente para la obtención de materiales activos.^[48]

La preparación de catalizadores de oro soportado por el método de impregnación da como resultado materiales con baja actividad, debido al gran tamaño de partícula de oro obtenido (>10 nm) y la poca dispersión de las partículas del metal sobre el soporte.^[7,9] El tamaño de las partículas sintetizadas por este método se relaciona con la presencia de iones cloruro que provocan la movilidad de las nanopartículas y aglomeración durante el tratamiento térmico, propiciando la desactivación por sinterización del catalizador.^[27]

El método de co-precipitación, a diferencia del método de impregnación, permite la eliminación de la mayoría de iones cloruro presentes en solución; es un método sencillo que permite la obtención de partículas pequeñas (< 10nm) siendo una opción para la preparación de catalizadores basados en oro; sin embargo, una de las desventajas que presenta es que algunas partículas de oro podrían quedar ocluidas dentro del soporte, disminuyendo los sitios activos en la superficie del catalizador.^[11] Al igual que el método de depósito-precipitación, este método produce partículas semiesféricas cuyo lado plano se encuentra unido al soporte aumentando el perímetro interfacial, mejorando la interacción metal-soporte y por consiguiente la actividad del catalizador.^[9,49]

El método de depósito-precipitación es una vía para la preparación de catalizadores de oro con tamaños de partículas pequeñas, distribuciones de tamaño más estrechas y baja

concentración de cloruros en la muestra, aspectos importantes para la actividad del material.

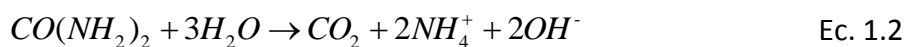
El método de depósito-precipitación consiste en una reacción en fase líquida, en el cual el precursor del metal se agrega a una suspensión en donde se encuentra el soporte, y se precipita en forma de hidróxido al incrementarse el pH de la preparación; la superficie del soporte actúa entonces como una agente de nucleación para la fase activa. Un factor importante en esta preparación es asegurarse que la velocidad de nucleación sea mayor en la superficie del sustrato que en la solución.^[4]

La aplicación de este método depende del punto de carga cero (por sus siglas en inglés PZC) del soporte, funcionando bien para aquellos que tienen un valor de PZC mayor a 5^[5] tal como: TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , entre otros.

En la actualidad, existen dos procedimientos útiles para el depósito-precipitación de nanopartículas de oro. Uno de ellos propuesto por Haruta y colaboradores^[6] en el cual se usa hidróxido de sodio como agente precipitante y el otro por Zanella y colaboradores^[7] en el que se emplea urea. Sin embargo, se ha comprobado que el uso de urea permite que la totalidad de la fase activa se deposite sobre el soporte, obteniéndose un cien por ciento en la carga nominal del metal,^[7] mientras que con el NaOH sólo el 35% del oro es depositado.^[6]

El procedimiento que se sigue en la síntesis de nanopartículas soportadas por depósito precipitación consiste en los siguientes pasos: se prepara una solución de la sal precursora del oro a la cual se le agrega el soporte, enseguida se agrega NaOH o urea para ajustar el pH. La suspensión se mantiene con una agitación vigorosa y a una temperatura mayor a 60°C durante un tiempo determinado para que madure. Posteriormente el sólido obtenido es centrifugado y lavado varias veces para la eliminación de cloruros, para luego ser secado y almacenado.

El uso de urea en la preparación tiene como ventaja el incremento gradual y homogéneo del pH de la solución, al liberarse grupos OH^- por la hidrólisis de este compuesto al ser calentado a 60°C (Ec. 1.2), permitiendo que las especies de oro se adhieran al soporte poco a poco,^[8] mientras que con el NaOH, el pH aumenta de manera súbita y local perdiéndose la homogeneidad de éste, lo que podría provocar la precipitación en la solución.



Es entonces que el método de depósito-precipitación con urea permite la adición paulatina de las nanopartículas de oro al soporte obteniéndose el depósito total del metal en solución.

De acuerdo con investigaciones realizadas un parámetro que permite disminuir el tamaño de las partículas de oro y tener distribuciones de tamaño más estrechas es el tiempo de depósito-precipitación con urea. Normalmente el tiempo de depósito-precipitación con urea (DPU) es de 16 h, encontrándose que durante las primeras horas ocurre la precipitación de la totalidad de la fase activa y en el resto del tiempo el material madura, disminuyendo el tamaño de partícula.^[7]

Uno de los pasos importantes que conlleva la preparación de catalizadores de oro es la activación del material mediante un tratamiento térmico bajo el flujo de un gas y temperatura determinados.

2.2.2 Efecto del soporte

Desde el descubrimiento de la actividad de los catalizadores de oro soportado en la oxidación de CO a baja temperatura, se ha hecho un gran esfuerzo para preparar materiales de alta actividad y estabilidad. A partir de varios estudios se ha podido comprobar que uno de los factores determinantes para obtener catalizadores con estas características es la naturaleza del soporte que los forman.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la actividad de estos materiales en la oxidación de CO, los soportes se han clasificado^[9,10] como inertes o no reducibles (SiO_2 , Al_2O_3) y activos o reducibles (CeO_2 , TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , NiO), siendo con estos últimos con los que se han obtenido los materiales más reactivos; además de encontrarse que algunos hidróxidos de metales alcalino térreos ($\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) tienen un efecto positivo en la actividad.

Investigaciones realizadas de oro soportado sobre CeO_2 por Venezia y colaboradores,^[11] sugieren que la alta actividad observada en los materiales soportados en óxidos metálicos reducibles se debe a la estabilización de las partículas de oro por la interacción metal-soporte y a la creación de especies iónicas, así como a la capacidad que tienen estos soportes de adsorber y proveer de oxígeno a las partículas de oro durante la reacción.

En cuanto a los catalizadores de oro soportado en óxidos inertes se ha demostrado que la actividad que presentan depende mucho del tamaño de partícula de oro, siendo mayor a menor diámetro de partícula. Se ha supuesto que la adsorción de oxígeno en éstos se da en las nanopartículas de oro debido a la existencia de defectos (escalones, bordes o rugosidades) o a la variación en la estructura electrónica de éstas.^[10]

Factores como la cristalinidad del soporte también tiene un efecto significativo en el comportamiento catalítico del material en la oxidación de CO. Ejemplo de ello es el TiO_2 , el cual tiene tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita; siendo el TiO_2 P25 (mezcla de 70% anatasa y 30% rutilo) la forma más usada como soporte. Una comparación de catalizadores de Au/TiO_2 preparados por depósito-precipitación empleando cada una de las formas del TiO_2 como soporte, muestra que el oro sobre brokita sufre poca sinterización cuando se reduce en hidrógeno a 300°C , resultando el catalizador más activo;^[22] en este caso, la reducción de los catalizadores a esta temperatura causó un cambio en las partículas tridimensionales, provocando que las partículas de oro fueran más pequeñas en la brokita, haciendo que este catalizador fuera el más activo en comparación con los otros.

Por otro lado, el soporte tiene un papel significativo en la estabilidad de este tipo de catalizadores ya que una de las limitantes que impide su uso comercial es la aglomeración de las partículas de oro durante las pruebas catalíticas, lo que provoca la disminución de su actividad por el aumento del diámetro de partícula. Las partículas de oro pueden aglomerarse debido a su bajo punto de fusión (400°C) o por la presencia de cloruros en la muestra.^[12] También, se ha comprobado que estos materiales pueden sinterizarse bajo condiciones de almacenamiento, ya que son muy sensibles a la luz y al ambiente.^[13]

De igual forma, la actividad de los catalizadores de oro soportado puede disminuir a través del tiempo cuando se expone a una corriente de reacción a una temperatura fija, debido a la formación de carbonatos en su superficie las cuales bloquean los sitios activos disponibles. Este tipo de desactivación es reversible, ya que el material puede regenerarse al ser calentado,^[14] mientras que para la aglomeración de partículas esto se hace imposible.

2.2.2.1 Oxidación de CO sobre Au/TiO₂

Los catalizadores de oro soportado en TiO₂ han sido considerados uno de los materiales más activos en la oxidación de CO, alcanzando altas conversiones a baja temperatura, al ser preparados por el método de depósito-precipitación, principalmente; atribuyéndose este comportamiento al tamaño de las partículas de oro depositadas sobre el TiO₂ y a la gran interacción metal-soporte que existe entre el oro y el TiO₂.^[9,29]

Sin embargo, el empleo del sistema Au/TiO₂ en la oxidación de CO muestra como desventaja su desactivación debido a la aglomeración de las partículas de oro bajo condiciones de reacción a alta temperatura,^[61] así como a la formación de especies carbonosas sobre su superficie.^[3] Estudios demuestran que la sinterización de las partículas de oro se debe a la débil adsorción del oro sobre la superficie libre de defectos (vacancias) del TiO₂ provocando la movilidad de las partículas.

Una de las propuestas hechas para lograr la estabilización de las partículas de oro sobre el TiO_2 y la optimización de la actividad del catalizador Au/TiO_2 , es el uso de materiales dopados^[44,62] u óxidos mixtos como soportes.^[15]

Al dopar el óxido de titanio, un átomo de un metal con un número de oxidación diferente al del Ti^{+4} se introduce a la red cristalina del TiO_2 modificando sus propiedades electrónicas mediante la adición de vacancias de oxígeno (defectos) a la superficie y el cambio de la estructura del TiO_2 . Es entonces que los defectos actúan como centros de nucleación para el anclaje de partículas al sustrato,^[63] disminuyéndose la probabilidad de que éstas se aglomeren.

Así mismo, se sugiere que la presencia de nuevas vacancias de oxígeno sobre el catalizador producto del dopaje, favorece la activación de especies de oxígeno que intervienen durante la reacción de oxidación de CO, mejorando la actividad catalítica del material a baja temperatura.^[44,62,63]

La elección del metal dopante es un factor importante para lograr el cambio en las propiedades químicas del soporte y por consiguiente en la mejora de la estabilidad y reactividad del catalizador. Los cationes dopantes se han clasificado como aceptores cuando su carga es menor a la del catión que está reemplazando o como donantes cuando su carga es mayor, siendo su principal diferencia el tipo de defecto que crean en la red para compensar la carga. En el caso de los átomos aceptores la carga se compensa por medio de vacancias mientras que para los átomos donantes esto sucede por medio de electrones,^[64] a partir de esto y de estudios realizados^[44,62,65,66] se infiere que la modificación del TiO_2 con metales de menor número de oxidación como el Fe^{+3} , Y^{+3} o In^{+3} mejoran las propiedades catalíticas y de estabilidad de las partículas de oro soportadas, ya que estos metales tienden a producir un número mayor de vacancias de oxígeno.

La formación de óxidos mixtos para el depósito de nanopartículas de oro ha ganado importancia debido a la ventaja que ofrece para la generación de materiales con determinadas características que influyen en la actividad catalítica del catalizador. Entre

los sistemas que han destacado en este contexto está el Au/TiO₂-SiO₂ desarrollado por Tai y colaboradores,^[16] el cual no muestra un incremento en el diámetro de partícula a diferencia del Au/TiO₂, al tratarlos térmicamente a 400°C. Así mismo, el Au/ TiO₂-Al₂O₃ y el Au/ Al₂O₃-TiO₂ (anatasa) sintetizados por Yan y colaboradores,^[17,18] presentaron alta estabilidad aún cuando fueron tratados térmicamente a 500°C, comprobándose para este último sistema, mediante cálculos de DFT (Density Functional Theory), la existencia de una fuerte interacción entre el oro y el soporte, concluyéndose que la adición de capas delgadas de alúmina al TiO₂ afectaba significativamente la estabilidad del catalizador más no a su actividad.^[19] Por otro lado, Moreau y Bond^[20] sugirieron que la adición de hierro a TiO₂, SnO₂, CeO₂ favorecía la formación de especies FeO(OH) en donde posiblemente se deposita el oro disminuyéndose la velocidad de desactivación de los catalizadores, los cuales no fueron tratados térmicamente.

A pesar de que la adición de un segundo componente al soporte base puede mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores de oro soportado para la oxidación de CO a baja temperatura, se ha observado que esto no siempre es así. Ma y colaboradores^[21] demostraron que al modificar el sistema Au/TiO₂ con óxidos metálicos tales como MoO₃, WO₃, SiO₂-WO₃, P₂O₅-WO₃ y Bi₂O₃, la actividad del material disminuye de manera apreciable en comparación al de oro soportado en TiO₂.

2.2.3 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico tiene como objetivo estabilizar las propiedades físicas, químicas y catalíticas del catalizador. Durante éste se descomponen compuestos térmicamente inestables (carbonatos, nitratos, etc.) y se modifica la estructura cristalina de los componentes del material, además de formarse la fase activa.

Se ha demostrado que los sistemas Au/TiO₂ son activos para la oxidación de CO cuando el oro es reducido.^[23] Para la mayoría de los métodos de preparación, se ha observado que después del secado el estado de oxidación del oro es de III.^[5,7] La reducción del oro puede hacerse con cualquier gas, siendo los más comunes el hidrógeno (atmósfera reducible) y el

aire (atmósfera oxidante). De acuerdo con los trabajos publicados, el aire es el gas más utilizado para la activación de los catalizadores de oro soportado. La formación de Au(0) en presencia de aire con temperatura se debe a la inestabilidad del Au₂O₃ ($\Delta H_f = +19.3$ kJ/mol).^[24]

Así mismo, las condiciones del tratamiento térmico, tales como la naturaleza y la velocidad del flujo del gas y la temperatura, son determinantes para el tamaño de las nanopartículas de oro, el cual es un requisito para que el catalizador sea activo en la oxidación de CO. Tsubota y colaboradores^[25] mostraron que al tratar muestras de Au/TiO₂ bajo flujos de H₂ o CO resultaba en partículas más pequeñas que cuando se usaba aire. Esto coincide con los datos obtenidos por Zanella y Louis^[13] quienes sintetizaron catalizadores Au/TiO₂ por depósito-precipitación con NaOH, depósito-precipitación con urea y adsorción catiónica, obteniendo nanopartículas de menor tamaño con H₂ o Ar. Haruta y colaboradores^[9] sugieren que el tratamiento térmico de las muestras sea bajo un flujo de aire ya que esto permite que las partículas del metal interactúen con una superficie (como lo es la del TiO₂) enriquecida con oxígeno, aspecto que beneficia la actividad del material en la oxidación de CO a baja temperatura.

Igualmente se ha visto que un incremento en la velocidad del flujo del gas propicia la disminución del tamaño de partícula y hace que la distribución de tamaño sea más estrecha, esto debido probablemente a la eliminación más eficiente de moléculas de agua o de cloruros presentes en la muestra.^[13] Caso contrario sucede al tratar térmicamente las muestras a alta temperatura, es decir, que el tamaño de las partículas aumenta si la temperatura también lo hace. Wang y colaboradores^[26] observaron que la actividad del catalizador Au/FeO_x/Al₂O₃ disminuía cuando se trataba por arriba de los 300°C, atribuyendo esto a la sinterización de las partículas de oro. En muestras de Au/TiO₂ sucedió algo similar; se observó que al tratarlas en H₂ el aumento de tamaño no era tan drástico como con aire, puesto que el H₂ tiene la capacidad de eliminar de mejor manera los cloruros.^[13]

De acuerdo con lo anterior, las condiciones óptimas de tratamiento térmico serían a una temperatura de alrededor de 300°C bajo un flujo de aire preferentemente, con una velocidad de flujo que se encuentre por arriba de ~0.7 mL/mg de muestra;^[13] obteniéndose partículas de oro pequeñas y superficies enriquecidas con oxígeno, aspectos importantes en la actividad de los catalizadores de oro.

2.2.4 Mecanismo de reacción de la oxidación de CO

Es difícil establecer un solo mecanismo de reacción para la oxidación de CO ya que éste depende en gran medida del tipo de catalizador utilizado y de las condiciones bajo las que se lleve a cabo la reacción (temperatura, humedad). Sin embargo, por medio de investigaciones realizadas hasta ahora se pueden distinguir cuatro mecanismos principalmente:

- i) El que propone que la reacción ocurre sólo en las partículas de oro metálico.
- ii) El que propone que la reacción se da en presencia de especies catiónicas y metálicas de oro.
- iii) En el cual se propone la colaboración entre las partículas de oro y el soporte, con la ayuda de especies catiónicas.
- iv) El que sugiere que la reacción se da a través de especies catiónicas sobre el soporte.

El primer mecanismo plantea la co-adsorción de las moléculas de CO y O₂ sobre las partículas de oro metálico, este tal vez es el que ocurre en materiales que tienen como soporte óxidos cerámicos o inertes (SiO₂, Al₂O₃ o MgO).^[10] El otro mecanismo que se da en las partículas de oro fue propuesto para el catalizador Au/Al₂O₃^[27] en donde es necesaria la presencia de cationes Au⁺ en el borde de las partículas de oro, unidos a un radical OH⁻; en éste una molécula de oxígeno es adsorbida disociándose sobre escalones o defectos de átomos de oro metálico; entonces una molécula de CO llega y reacciona mediante un ion hidrocarbonilo, liberando CO₂ y restaurándose el sitio activo inicial. Para estos procesos aún no queda claro cómo se da la activación del oxígeno, sin embargo, se ha sugerido que

la formación de iones O_2^- adsorbidos en las pequeñas partículas de oro, provoca el debilitamiento del enlace O-O.^[28]

Para los mecanismos donde participa el soporte se señala que el oxígeno es activado por éste y las moléculas de CO son adsorbidas sobre las partículas de oro. Para algunos autores, la naturaleza de las partículas es metálica^[29] mientras que otros suponen la existencia de especies catiónicas.^[30] Estudios cinéticos sobre el Au/TiO₂ han mostrado que la reacción se da por la adsorción no competitiva de los reactivos, existiendo dos sitios cercanos adyacentes al borde de la partícula de oro, cuya magnitud y formación dependen en gran parte del soporte y el método de preparación empleados. Este borde o interfase oro-soporte está relacionado con la actividad catalítica del material por lo que el perímetro de contacto debe ser considerable.^[9]

Se ha propuesto que la activación del oxígeno sobre el soporte se debe a la presencia de vacancias de iones de óxido, formadas por desorción térmica o por la reducción con monóxido de carbono, siendo en éstas donde se adsorben moléculas de oxígeno en forma de iones superóxido O_2^- .^[10]

El otro mecanismo da importancia a la presencia de especies catiónicas en la interface entre el oro y el soporte,^[30] así como al borde de la interface. El proceso supone que estos cationes soportan iones hidroxilo mientras que el oro metálico adsorbe el monóxido de carbono, es entonces cuando la reacción procede por la oxidación de un ión hidroxicarbonilo por el O_2^- .

2.3 Cobalto, itrio y escandio en la oxidación de CO

Durante los últimos años se ha estudiado el efecto que tiene el adicionar un elemento promotor a los catalizadores de oro soportado con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas y de estabilidad. Esto ha propiciado el desarrollo de soportes formados por óxidos mixtos en los cuales las partículas de oro se fijan a la superficie del soporte, evitando su desactivación por sinterización. En este caso se ha propuesto modificar el

TiO₂ con metales de transición (Co, Y o Sc) por medio de diferentes métodos de síntesis para mejorar el comportamiento del sistema Au/TiO₂.

En esta sección se da un panorama general del empleo del cobalto, itrio y escandio en la síntesis de catalizadores para la oxidación de CO.

2.3.1 Cobalto

El cobalto es un elemento del grupo de los metales de transición el cual ha sido utilizado en la producción de aleaciones empleadas en la manufactura de motores de aviones, articulaciones artificiales, imanes y herramientas para triturar y cortar. Los compuestos de este metal son usados para colorear vidrio, cerámica y pinturas y como secadores de esmaltes y pinturas para porcelana.

En su forma de catalizador soportado sobre óxidos metálicos se ha aplicado a procesos industriales importantes tal como el de Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos.^[31]

Después de los años 50's, se encontró que el cobalto en su forma de óxido, Co₃O₄, presentaba una actividad considerable en la oxidación de CO a baja temperatura en ausencia de humedad.^[32] Haruta y colaboradores^[9] reportaron que este óxido podía alcanzar una conversión del 50% a una temperatura de 120°C, mientras que Cunningham y colaboradores^[33] hallaron que esta misma conversión podía ser alcanzada a -70°C. Estudios recientes de Yu y colaboradores^[31] han demostrado que el Co₃O₄ calcinado en aire a 300°C, alcanza una conversión del 100% a una temperatura de -80°C; los resultados de esta investigación sugieren que la actividad de este material depende del tratamiento térmico empleado para su activación, indicando que las condiciones óptimas para ello eran a una temperatura de 150°C bajo atmósferas inertes o que oxidan; la alta actividad que presentó el catalizador se atribuyó a la formación de vacancias de oxígeno en el material, favoreciendo la oxidación de CO; en cuanto a la estabilidad del óxido bajo una

corriente de reacción durante varias horas, se demostró que se podía conservar una conversión del 100% durante casi 91 h a 0°C, cuando el Co_3O_4 se trataba en N_2 a 200°C.

La desactivación de este catalizador se atribuye principalmente a la transformación de la superficie del óxido, la cual evita que se dé el ciclo de óxido-reducción durante la reacción.^[34]

De igual forma se han realizado trabajos sobre óxidos de cobalto soportado en óxidos metálicos como TiO_2 y Al_2O_3 . Zang y colaboradores^[35] sintetizaron catalizadores $\text{CoOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación empleando dos precursores distintos, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y acetato de cobalto, los cuales se calcinaron a 450°C en N_2 y posteriormente se trataron térmicamente a 100°C en el mismo gas, encontrando que son más activos los que se prepararon con acetato de cobalto, debido a que con este precursor las especies predominantes en el catalizador eran CoO , las cuales desorben fácilmente especies de O_2^- para la oxidación de CO aunque sean difíciles de reducir en comparación con el Co_3O_4 , en donde es difícil de adsorber oxígeno pero se reduce fácilmente; entre los materiales sintetizados, el mejor catalizador obtenido ($\leq 1.2 \text{ mmol Co}/100 \text{ m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3$) alcanzó una conversión del 50% a una temperatura de aproximadamente 175°C. En contraste, Yang y colaboradores^[36] estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en un flujo de aire en catalizadores 5% Co_x/TiO_2 (anatasa) mediante pruebas de estabilidad a 100°C durante 2h, llegando a la conclusión que la temperatura óptima de calcinación para obtener catalizadores reactivos y estables era $\geq 350^\circ\text{C}$, debido a la formación de especies Co_3O_4 sobre el TiO_2 .

Así mismo, se han investigado catalizadores de oro soportado en Co_3O_4 u óxidos mixtos.^[9,37,38,39] Tal es el caso del catalizador $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ con una conversión del 50% a una temperatura menor de -50°C.^[9] También, se ha observado que al modificar sistemas como el Au/TiO_2 con cobalto se puede obtener una mejora en la actividad respecto al catalizador base, ejemplo de ello se encuentra el trabajo realizado por Cant y Ossipoff^[37] en donde se modificó el Au/TiO_2 con varios metales de transición encontrándose que el cobalto es un buen promotor para la oxidación de CO ; al comparar el sistema Au/TiO_2 con

los catalizadores modificados con cobalto se observó que el catalizador 2%Au/2%Co-TiO₂ tratado a 500°C en flujo de H₂ alcanzó una conversión del 50% a 47°C mientras que el 2%Au/TiO₂ presentó esta misma conversión a 87°C (preparados por impregnación incipiente). Por otra parte, Quian y colaboradores^[38] mostraron que al adicionar CoO_x al catalizador Au/SiO₂, se favorece el anclaje y dispersión de las partículas de oro, lográndose a temperatura ambiente un 78% de conversión. No obstante, existen otros catalizadores en donde el cobalto no tiene buenos resultados en la mejora de la actividad para la reacción de oxidación de CO, siendo el caso de los catalizadores de oro soportado sobre CeO₂ modificado con cobalto (Au/Co₃O₄-CeO₂), en donde el catalizador base (Au/CeO₂) resultó más activo, sugiriéndose que el Co₃O₄ promueve el aumento de tamaño de las partículas de oro y por consiguiente la desactivación del material.^[39]

2.3.2 Itrio y escandio

El itrio es un elemento comúnmente usado para la preparación de semiconductores, aleaciones refractarias y sustancias fosforescentes. También es usado en el área de fotocatalisis^[40] y en la producción de polímeros.

El óxido de itrio (Y₂O₃) es considerado un elemento muy activo cuando es usado en reacciones en las que es necesario intercambiar oxígeno, tal como la combustión,^[41] además de poseer una buena estabilidad hidrotérmica.^[42] Sin embargo, éste no ha sido muy utilizado como soporte en los catalizadores de oro. Recientemente, Sreethawong y colaboradores^[43] reportaron la dependencia de la actividad del catalizador 0.12%Au/Y₂O₃ con la estructura cristalina del soporte, la cual varía con la temperatura de calcinación usada, encontrándose que el Y₂O₃ y el YOOH, obtenidos a 400°C y 500 °C respectivamente, favorecen la oxidación de CO debido a que estas estructuras provocan la movilización del oxígeno; las pruebas catalíticas realizadas por este grupo demuestran que este material era capaz de alcanzar una conversión del 50% a una temperatura de 285°C al tratarse térmicamente a 500°C.

Por otro lado, se han hecho estudios sobre sistemas ternarios para la oxidación de CO. Ejemplo de ello es el sistema Au/Y₂O₃/TiO₂ (5% Au) analizado por Ma y colaboradores^[21] preparado por impregnación, el cual presentó una actividad del 50% a una temperatura de -48°C cuando éste fue tratado térmicamente a 500°C, lo que indicó que la adición de este óxido del metal al TiO₂ estabiliza las partículas de oro; sin embargo, al someterlo a una corriente de reacción durante 120h a una temperatura de 20°C, se observó que la conversión disminuyó de manera importante (de ~ 95% a ~45%), atribuyendo la desactivación, probablemente a la formación de carbonatos. En contraste, se encuentra el trabajo de Plata y colaboradores^[44] quienes obtuvieron catalizadores de oro soportado en TiO₂ modificado con itrio más activos en comparación con el Au/TiO₂, esto se atribuyó a la formación de vacancias de oxígeno las cuales actuaron como centros de nucleación para los átomos de oro, favoreciéndose la dispersión de la fase activa sobre el soporte. Con el material más reactivo (1% de Au y 11% de Y), se lograron conversiones del 20% y del 50% a temperatura ambiente y a aproximadamente 47°C, respectivamente.

En cuanto al escandio como catalizador en la oxidación de CO, su aplicación no ha sido muy estudiada; sin embargo existen investigaciones realizadas por Haruta y colaboradores^[9] en donde se encontró que el oro soportado en Sc₂O₃ puede alcanzar una conversión del 50% a una temperatura de 60°C.

Capítulo 3

Metodología experimental

En el presente capítulo se describen los métodos utilizados para la preparación de los soportes de Me/TiO_2 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Y}, \text{Sc}$) y de los catalizadores de oro soportado. Además, se mencionan las técnicas usadas para la caracterización de los materiales preparados.

3.1 Preparación de soportes

Para la síntesis de los soportes se utilizó TiO_2 (Degussa P25, $\sim 54 \text{ m}^2/\text{g}$, 70% anatasa y 30% rutilo) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como precursores de cobalto, itrio y escandio, respectivamente, todos obtenidos de Aldrich.

Los métodos empleados para la preparación de los soportes Me/TiO_2 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Y}, \text{Sc}$) fueron:

- Impregnación incipiente (IMP)
- Activación mecanoquímica (MCQ)
- Depósito-precipitación con urea (DPU) y
- Depósito-precipitación con NaOH (DPNaOH)

Con la finalidad de analizar el efecto tanto del método de preparación y la carga del metal en el TiO_2 modificado, se sintetizaron materiales con cargas nominales (% en peso) del 10% mediante los cuatro métodos y del 1% por el método de DPU.

La cantidad de sal precursora empleada en la preparación de los soportes y el volumen de solución utilizado en los métodos de DPU y DPNaOH se calculó mediante las siguientes ecuaciones,

$$m_{precursor} = m_{TiO_2} \left(\frac{x}{(1-x)} \right) \left(\frac{PM_{precursor}}{PM_{metal}} \right) \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$V = \left(\frac{1}{C_{precursor}} \right) \left(\frac{m_{precursor}}{m_{TiO_2}} \right) \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde

$m_{precursor}$ es la cantidad de sal precursora, (g).

m_{TiO_2} es la cantidad de TiO_2 empleada en la preparación, (g).

x es la fracción de metal (Co, Y, Sc, Au) .

$PM_{precursor}$ es el peso molecular de la sal precursora, (g/mol)

PM_{metal} es el peso molecular del metal (Co, Y, Sc, Au), (g/mol)

V es el volumen de solución, (L).

$C_{precursor}$ es la concentración de la solución, (M)

Antes de cada preparación, el TiO_2 se sometió a un proceso de secado en aire a 100°C por lo menos durante 24 h, para eliminar la humedad o cualquier otra sustancia adsorbidas en éste.

Las muestras generadas fueron tratadas térmicamente para la obtención de soportes formados por óxidos mixtos. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un reactor en forma de "U" al cual se le hizo pasar un flujo de aire extraseco de $100 \text{ mL/g}_{\text{de soporte}}$. La

muestra fue calentada, con una rampa de temperatura de 2°C/min, desde temperatura ambiente hasta 400°C permaneciendo a esta temperatura 2 h.

A continuación se describen los pasos seguidos en cada método para la síntesis de los soportes.

3.1.1 Impregnación (IMP)

El primer paso en este método consistió en determinar el volumen de poro del TiO₂ P25, ya que éste corresponde al volumen de agua ocupado para poner en contacto a los reactivos. El valor obtenido durante el experimento fue de 0.9 mL/g.

En esta preparación, se combinaron 2 g de TiO₂ P25, una cantidad de la sal del precursor del metal (Co(NO₃)₂·6H₂O, Y(NO₃)₃·4H₂O, Sc(NO₃)₃·xH₂O) que correspondiera a una carga de 10% y un volumen de agua equivalente a la cantidad de TiO₂ utilizado, obteniéndose una mezcla que se homogenizó y se dejó reposar durante 2 h a temperatura ambiente. Finalizado este tiempo, la muestra se secó a vacío en una estufa que se calentó gradualmente hasta 80°C, manteniéndose a esta temperatura durante 2 h.

Terminado el secado la muestra fue molida, tratada térmicamente a 400°C como se describe en la sección 3.1 y almacenada.

Las muestras obtenidas por este método se identificaron con 10%MeTiO₂ IMP (Me=Co, Y, Sc).

3.1.2 Activación Mecanoquímica (MCQ)

Para la preparación de las muestras de cobalto se utilizaron dos precursores distintos: Co(NO₃)₂·6H₂O y Co(OH)₂, mientras que para el itrio y el escandio se usaron Y(NO₃)₃·4H₂O y Sc(NO₃)₃·xH₂O, respectivamente, como en el método de impregnación.

Se colocaron en un mortero 2 g de TiO₂ P25 y una cantidad de la sal del precursor del metal proporcional a una carga del 10% de metal. Estos reactivos se molieron de manera

homogénea durante 30 min. El polvo obtenido fue tratado térmicamente a 400°C (sección 3.1) y finalmente se almacenó.

Las muestras obtenidas por este método se identificaron con 10%MeTiO₂ MCQ (Me=Co, Y, Sc).

3.1.3 Depósito-Precipitación con Urea (DPU)

La preparación de los materiales por este método se llevó a cabo en un reactor tipo batch de vidrio de doble pared, el cual se protegió previamente contra la luz.

Para sintetizar los soportes con una carga del 10% de metal se prepararon soluciones de las sales precursoras de los metales (Co(NO₃)₂·6H₂O, Y(NO₃)₃·4H₂O, Sc(NO₃)₃·xH₂O) con una concentración de 1.68x10⁻² M y de urea a 0.42 M.

En el caso de los soportes con una carga del 1% de metal, se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de sal precursora y urea con la finalidad de obtener una suspensión homogénea y fácil de agitar, ya que al utilizar la concentración de 1.68x10⁻² M de la sal precursora (empleada en la preparación de soportes con una carga nominal de 10%) el volumen de solución era bastante pequeño; por lo tanto, para el cobalto y el escandio, de Co(NO₃)₂·6H₂O y de Sc(NO₃)₃·xH₂O con urea con concentraciones de 1.26x10⁻² M y 0.32 M, respectivamente, mientras que para el itrio se preparó una solución de Y(NO₃)₃·4H₂O y urea con concentraciones de 8.4x10⁻³ M y 0.21 M.

La relación molar empleada durante la síntesis entre el precursor del metal y la urea fue de 1:25, para todos los casos.

La solución de cada precursor y urea se vertió en un reactor, agregándose 2 g de TiO₂ P25. La suspensión formada se mantuvo en agitación vigorosa y a una temperatura de 80°C durante 16 h.

Al término del tiempo de depósito, la suspensión se centrifugó a 10600 rpm durante 5 min para separar el sólido. Posteriormente el producto se lavó cuatro veces, para esto se redisolvió el soporte en un volumen de agua equivalente a 100 mL por gramo de TiO_2 utilizado y se agitó durante 10 min a temperatura ambiente, esta solución se centrifugó una vez más bajo las condiciones mencionadas anteriormente. Después del lavado la muestra se secó a vacío a 80°C durante 2 h, se trató térmicamente a 400°C y se almacenó.

Las muestras obtenidas por este método se identificaron con 1%Me TiO_2 DPU y 10%Me/ TiO_2 DPU (Me=Co, Y, Sc).

3.1.4 Depósito-Precipitación con NaOH (DPNaOH)

Al igual que en el método anterior la síntesis se realizó en un reactor tipo batch de vidrio de doble pared. En los reactores se prepararon soluciones de las sales precursoras de los metales ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) con una concentración 1.68×10^{-2} M.

A la solución del precursor se le agregó 2 g de TiO_2 P25 y se les ajustó el pH a ~ 9 mediante el goteo de NaOH. La suspensión obtenida se agitó vigorosamente a una temperatura de 80°C durante 2 h. El producto resultante se centrifugó, se lavó y se secó bajo las condiciones descritas en el método anterior (sección 3.1.3). Finalmente se trató térmicamente 400°C (sección 3.1) y se almacenó.

Las muestras obtenidas por este método se identifican con 10%Me TiO_2 DPNaOH (Me=Co,Y,Sc).

3.2 Preparación de catalizadores

Para la elaboración de los catalizadores de oro soportado, se utilizaron los soportes sintetizados de TiO_2 modificado con cobalto, itrio y escandio, previamente secados con aire a 100°C durante 24 h, y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) sólido como precursor del oro.

La preparación se realizó en un reactor de vidrio tipo batch de doble pared previamente cubierto para evitar la entrada de la luz, ya que ésta tiende a descomponer el precursor de oro.

Se preparó una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y urea con concentraciones de 4.2×10^{-3} M y 0.42 M, respectivamente. Ésta se vertió al reactor y se le agregó 1 g de soporte. La cantidad de oro en solución corresponde a una carga (% en peso) del 4% sobre el soporte (ésta se calculó por medio de la ecuación 3.1). La suspensión se mantuvo bajo agitación vigorosa a una temperatura de 80°C durante un tiempo de 16 h. Pasado este tiempo, la suspensión se centrifugó y el sólido recuperado se lavó y se secó de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.3. El producto obtenido fue almacenado en la oscuridad en un desecador a vacío.^[13]

Como referencia se preparó el catalizador Au/TiO_2 , con una carga nominal del 4% de oro.

Las muestras fueron etiquetadas con $\text{Au}/x\text{MeTiO}_2 P$ donde x indica el porcentaje de metal con el que se modificó el TiO_2 ($x = 1\%$ o 10%) y P el método por el que se sintetizó el soporte modificado ($P = \text{IMP}$, MCQ , DPU o DPNaOH).

3.2.1 Tratamiento térmico

Con el objetivo de conocer el efecto que tiene la naturaleza del gas de tratamiento térmico en la actividad catalítica del material, se usaron dos gases durante la activación: aire e hidrógeno.

Las muestras se trataron térmicamente con un flujo de gas equivalente a $1 \text{ mL}/g_{\text{catalizador}}$; se calentaron con una rampa de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 300°C , permaneciendo a esta temperatura durante 2 h. Al término de este tiempo la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente para luego ser almacenada en un desecador a vacío en la oscuridad.

3.3 Caracterización de los catalizadores

3.3.1 Área Superficial Específica

La determinación del área específica es un aspecto importante en la caracterización de los catalizadores, ya que ésta puede relacionarse con su actividad.

Generalmente esta propiedad se determina por medio de la fisorción de un gas sobre la superficie de un sólido. La cantidad de gas adsorbido dependerá de la masa de la muestra, la presión de vapor del adsorbato y la temperatura, así como de la naturaleza del sólido y el gas.

La relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión al equilibrio (o presión relativa) a una temperatura se conoce como isoterma. Actualmente se han establecido cinco tipos de isotermas (Figura 3.1).

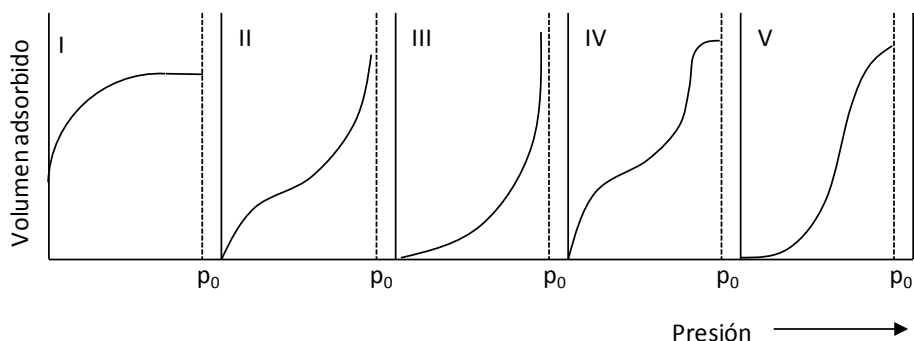


Figura 3.1 Tipos de isoterma de acuerdo a la clasificación de Brunauer.

La isoterma I se relaciona con materiales de baja área superficial en los que la adsorción se da en una capa unimolecular, mientras que las isotermas II y III representan la adsorción en capas multimoleculares, es decir, la adsorción va más allá de la monocapa. Las isotermas IV y V se han atribuido a la adsorción en capas multimoleculares y a la condensación del gas en los poros y capilares del sólido.

Es posible calcular la superficie del catalizador a partir de los datos de una isoterma, principalmente si se trata del tipo II, mediante el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, comúnmente conocido como método BET, el cual se basa en la siguiente expresión:

$$\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p^\circ} \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde v es el volumen de gas adsorbido, p es la presión del gas, p° es la presión del adsorbato a la temperatura de trabajo, v_m es el volumen del gas adsorbido sobre una capa unimolecular y c una constante equivalente a $e^{\left(\frac{H_1 - H_L}{RT}\right)}$, siendo H_1 el calor de adsorción de la primera capa y H_L el calor de licuefacción del gas.

Para aplicar la ecuación Ec. 3.3 a los datos experimentales es necesario realizar una gráfica $p/(v(p^\circ - p))$ vs p/p° , de la cual se obtendrá una recta con una pendiente $m = (c-1)/v_m$ y una ordenada al origen $b = 1/v_m c$. La solución simultánea de estas dos últimas ecuaciones permite saber el valor de v_m y c . El valor obtenido v_m es entonces aplicado a la expresión:

$$A = \left[\frac{v_m N_0}{V} \right] a_m \times 10^{-20} \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde v_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa, N_0 es el número de Avogadro y V el volumen por mol de gas adsorbido a las condiciones de v_m , para el cálculo final del área superficial del catalizador.

Comúnmente, el adsorbato empleado en la determinación del área superficial es el nitrógeno con un área molecular de 16.2 \AA^2 a -196°C (punto de ebullición).

En el presente trabajo, se pretende determinar el área superficial de los soportes sintetizados, con el propósito de conocer si existe un cambio significativo en el área superficial del soporte a causa de la formación del óxido mixto y en consecuencia la relación entre esta propiedad y la actividad catalítica del catalizador.

Para la medición del área superficial de estos materiales se pesaron 250 mg de muestra previamente secados a vacío a 300°C. El secado y el análisis de la muestra se realizó en un equipo de adsorción de gases Quantachrome Autosorb.

3.3.2 Análisis Elemental

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la caracterización superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos; a partir de ésta es posible conocer su morfología, topografía y composición química elemental. La información se obtiene a partir del análisis de las señales emitidas por la muestra al hacerle incidir un haz de electrones cuyo voltaje de aceleración se encuentra entre 0 y 50 KeV. Las señales emitidas provienen de las interacciones elásticas (no hay pérdida de energía) e inelásticas (hay una pérdida de energía) entre la materia y el haz incidente; siendo éstas últimas las que proporcionan la mayoría de la información sobre la muestra. Entre las interacciones inelásticas se puede encontrar la emisión de rayos X, de la cual se puede realizar un análisis químico cualitativo y cuantitativo de los elementos que constituyen la muestra. Para esto el microscopio electrónico cuenta con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

Los rayos X se producen cuando un electrón de la capa interior de un átomo es expulsado al hacer incidir un haz de electrones con una energía mayor a la de ionización; en ese momento el átomo se encuentra en un estado excitado. El átomo ionizado vuelve a su estado basal al sustituir el hueco con el electrón de una capa exterior del átomo emitiéndose un fotón (rayos X). Dado que la energía de los rayos X depende de la energía de la capa interna, y esta difiere con el incremento en el número atómico, se puede usar

la detección de los rayos X de cierta energía para establecer los elementos presentes en la muestra.

El EDS produce un espectro en el cual están graficados las cuentas de los rayos X (también denominadas arbitrariamente intensidad) contra la energía de éstos. Sabiendo que la intensidad de los picos generados es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra es posible obtener un análisis cuantitativo preciso.

El contenido real de Au y de metal modificante (Co, Y, Sc) se determinó por EDS en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900-LV con sistema de microanálisis Oxford modelo ISIS.

3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un método que permite conocer las estructuras cristalinas que forman a una muestra.

Los rayos X son una radiación electromagnética de alta energía, con valor de 200 eV a 1 eV, que se encuentra en el espectro electromagnético entre la radiación de rayos gamma y la ultravioleta.

Los rayos X son producidos por la pérdida de energía que sufren electrones altamente acelerados cuando colisionan con un ánodo metálico. Si un electrón incidente tiene la energía suficiente para expulsar un electrón de la capa interna de un átomo, entonces el átomo está en estado excitado con un hueco en su capa electrónica; cuando este hueco se llena con un electrón de una capa exterior, se producirá un fotón de rayos X con una energía igual a la diferencia entre los niveles de energía, siendo la energía de este fotón característica del blanco metálico.

Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra cristalina, los electrones de los átomos que forman el material oscilan con la misma frecuencia de la radiación incidente. Entonces las ondas provenientes de cada átomo que se encuentren en fase se interferirán

de manera constructiva para dar una onda que corresponda al átomo. El haz difractado en una dirección específica es el que resulta de las ondas de cada uno de los átomos que forman al cristal; si todas las ondas se encuentran en fase sobre un plano perpendicular a una dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es alta, pero si existe una diferencia en la fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, las ondas se anulan entre sí por una interferencia destructiva, por lo tanto el cristal sólo difractará haces en ciertas direcciones.

Las muestras analizadas por esta técnica fueron previamente tratadas a 300°C bajo un flujo de aire o hidrógeno, respectivamente. Los patrones de difracción fueron obtenidos por un instrumento BRUKER AX modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K α .

3.3.4 Espectroscopia UV-Vis

La radiación UV-Vis presenta longitudes de onda entre 190 y 800 nm. Al interactuar la radiación UV-Vis con la materia se producen transiciones electrónicas, esto es, un electrón es promovido desde un orbital de baja energía a una vacante de alta energía; siendo las transiciones más favorecidas las que se dan entre el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital desocupado de energía más baja (LUMO).

La espectroscopia de UV-Vis es usada habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de metales de transición y compuestos orgánicos conjugados. Sin embargo, se han desarrollado técnicas a base de esta radiación para la determinación de propiedades ópticas de nanopartículas metálicas. La incidencia de radiación electromagnética a estas partículas permite la absorción de ciertos fotones que ayudan al monitoreo de las propiedades ópticas de las nanopartículas por UV-Vis.

Cuando una nanopartícula esférica es irradiada por luz, el campo eléctrico oscilatorio provoca que los electrones de conducción oscilen coherentemente. Cuando la nube electrónica es desplazada respecto al núcleo, una fuerza surge restaurando la atracción

electrónica entre el núcleo y la nube de electrones generándose la oscilación de la nube electrónica.

La frecuencia de esta oscilación es determinada por: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación que presenta la nube de electrones libres de un metal es conocido como plasmón.

En la región UV-Vis, cada metal presenta una banda de absorción llamada banda de plasmón. Para el oro esta banda se encontrará entre 550 y 560 nm.^[52]

En el presente trabajo esta técnica se empleará para la caracterización de las muestras preparadas con la finalidad de corroborar la presencia de nanopartículas de oro metálico en los catalizadores, así como para conocer la influencia que tiene el soporte (el medio), sobre las nanopartículas soportadas en ellos.

Las muestras analizadas fueron tratadas térmicamente a 300°C bajo un flujo de aire o hidrógeno, respectivamente. La prueba se realizó en un equipo DT100 con un detector USB 200 de Ocean Optics.

3.3.5 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)

La materia al absorber energía de una radiación electromagnética puede sufrir transiciones o excitaciones (electrónicas, vibracionales, rotacionales o ionización).

Cuando la materia es irradiada por una radiación electromagnética tiende a absorber o emitir esta radiación cuánticamente, esto es, usa los fotones de energía para pasar de un estado basal a uno excitado o viceversa. Esta relación se describe mediante:

$$E = h\nu \quad \text{Ec.3.5}$$

donde E es la energía de la radiación absorbida (cal), h es la constante de Plank igual a 1.58×10^{-34} cal·s y ν es la frecuencia de la radiación (hertz o cm^{-1}).

La energía también puede ser expresada en términos de la longitud de onda mediante su relación con la frecuencia esto es,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Sustituyendo Ec. 3.6 en Ec. 3.5 se tiene que la energía es,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde λ es la longitud de onda y c es la velocidad de la luz. Usualmente en el espectro del infrarrojo la posición de las bandas de absorción se expresa mediante el inverso de la longitud de onda, al cual se denomina número de onda.

Para que ocurra una excitación es necesario aplicar una energía determinada (cuantizada). Por lo tanto, para que se dé una transición, la molécula absorberá energía de cierta longitud de onda.

Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas si las comparamos con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible). La espectroscopia infrarroja se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Sin embargo no todas las vibraciones provocan una absorción de la radiación incidente. Sólo son activos al infrarrojo los modos vibracionales de las moléculas con momento dipolar diferente a cero o aquellos modos que induzcan un momento diferente a cero en la molécula.

El espectro del infrarrojo se obtiene al determinar la cantidad de radiación que se absorbe a una energía particular cuando se hace incidir una radiación infrarroja. La energía a la cual aparece cierto pico en el espectro de absorción, corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de la molécula.

La espectroscopia de reflectancia difusa infrarroja (DRIFT por sus siglas en inglés) es una forma eficaz de obtener directamente espectros infrarrojos de muestras pulverizadas. Al irradiar la muestra con IR, la radiación incidente puede ser reflejada por la superficie de una partícula o transmitida a otra. Normalmente, la energía reflejada por la superficie se pierde mientras que la que se transmite a la partícula puede ser transportada a otra partícula y ser reflejada o nuevamente transmitida. Este fenómeno puede presentarse en la muestra varias veces. Las reflexiones generadas, son entonces recolectadas por medio de un espejo esférico para ser canalizadas hacia el detector y dar como resultado un espectro.

Esta técnica permite conocer los sitios activos que existen en un catalizador mediante el monitoreo de la adsorción de una molécula (CO, NO, etc) específica sobre el material. Además, de analizar la fuerza con que ésta se adsorbe a la superficie del catalizador a diferentes condiciones de temperatura.

Esta prueba se realizó mediante un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670, equipado con una celda DRIFT con ventanas de ZnSe.

Se colocó una cantidad determinada de muestra en el portamuestra de la celda DRIFT y se trató térmicamente in situ con un flujo de aire de 40 mL/min, para algunos casos se utilizó una mezcla 10% H₂/N₂; el material se calentó con una rampa de temperatura de 2°C/min hasta una temperatura de 300°C, manteniéndose a esta temperatura durante 2 h; terminado este tiempo la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se hizo pasar un flujo de N₂ (40 mL/min) para purgar el sistema durante 20 min. Previo a la adsorción del CO, se tomó un espectro de referencia del sólido aún bajo el flujo de N₂; después, se inició con la adsorción de CO al hacer pasar una mezcla de 5% CO/N₂ con un flujo de 30 mL/min, a partir de este momento se tomaron espectros cada 5 min por alrededor de 20-50 min. Al estabilizarse el espectro a temperatura ambiente, se incrementó la temperatura a 50°C y se tomó un espectro aún bajo el flujo de CO; posteriormente se continuó aumentando la temperatura y se tomaron espectros cada 50°C hasta alcanzar 300°C.

3.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite conocer la estructura, concentración y morfología de los materiales.

El microscopio electrónico de transmisión trabaja bajo los mismos principios básicos de un microscopio óptico. Sin embargo, este instrumento emplea como fuente de radiación un haz de electrones, lo que permite trabajar con longitudes de onda muy bajas, siendo posible tener una resolución diez mil veces mayor que en el microscopio óptico. Mediante esta técnica es posible observar objetos del orden de unos cuantos angstrom (Å). Este instrumento está formado por una columna que se encuentra a vacío y una serie de lentes electromagnéticas que permite enfocar el haz de electrones.

En un microscopio electrónico de transmisión, al irradiar una muestra con un haz de electrones de densidad de corriente constante, éste la atraviesa produciéndose interacciones elástica e inelásticas (rayos X, electrones Auger, electrones secundarios, etc.) útiles para determinar las características químicas y estructurales del material. La formación de imágenes por TEM se da mediante dos señales elásticas, los electrones transmitidos directamente y los electrones difractados. Las imágenes creadas son grabadas por cámaras CCD (Charge-Coupled Devices).

Mediante las imágenes obtenidas por la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se determinará el tamaño promedio y distribución de tamaño de las partículas de oro dispersadas en los soportes sintetizados.

El tamaño promedio y la desviación estándar de las partículas de cada catalizador se calcularán mediante la ecuación 3.8 y 3.9:

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. 3.8}$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 3.9}$$

donde,

\bar{d} diámetro promedio de las partículas (nm).

σ desviación estándar.

n_i número de partículas con diámetro d_i .

d_i diámetro promedio de cada partícula (nm).

Los catalizadores observados al microscopio fueron tratados térmicamente a 300°C bajo un flujo de aire y en casos determinados bajo hidrógeno. Las muestras fueron observadas por medio de un Microscopio Electrónico de Transmisión STEM JEM 2010 Fast TEM equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z.

3.3.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente usada para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y óxidos dispersados sobre un soporte. El TPR permite hacer un análisis cuantitativo de la cantidad de especies oxidables sobre la superficie del material, así como la heterogeneidad de la superficie reducible.

En esta técnica, la muestra es sometida a un calentamiento programado mientras se hace pasar una mezcla reductora (normalmente una mezcla de H₂ y un gas inerte). Es entonces cuando, un detector de conductividad térmica (TCD) es usado para medir los cambios en la conductividad térmica de la corriente del gas obteniéndose una señal que es convertida a una concentración del gas activo mediante una calibración.

El TPR es un método que da como resultado un panorama cualitativo, y en ocasiones cuantitativo, de las especies de la fase activa así como el grado y condición en que éstas son reducidas, debido a su gran sensibilidad a los cambios químicos provocados por promotores o la interacción metal-soporte.

Los experimentos de TPR se realizaron en un sistema de micro-reacción (in-situ research, RIG-150) equipado con un detector de conductividad térmica. En este caso se analizaron los soportes calcinados a 400°C y los catalizadores de oro soportado no tratados.

Se colocaron 50 mg de muestra en un microreactor de cuarzo con un plato poroso, haciéndose pasar un flujo de 100 mL/min de una mezcla de 5% H₂/Ar. La muestra se calentó de temperatura ambiente a 600°C con una rampa de temperatura de 10°C/min.

Para la calibración de la celda se utilizó CuO, al ser un material que es totalmente reducible bajo las condiciones a las que se llevó a cabo el experimento. Mediante esta calibración se estimó el hidrógeno consumido durante la prueba por las muestras analizadas.

3.3.8 Pruebas de Actividad Catalítica

Las pruebas catalíticas se realizaron en un sistema de micro- reacción (in-situ research, RIG-150) acoplado a un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6098N) el cual está equipado con un detector FID y una columna HP Plot Q.

Antes de llevar a cabo la prueba de actividad la muestra se sometió a un tratamiento térmico o activación in-situ, en el microreactor descrito en la sección anterior, con la finalidad de evitar que agentes externos pudieran afectar la muestra y en consecuencia los resultados. Durante la prueba, la mezcla gaseosa de salida fue analizada por el cromatógrafo, obteniéndose las proporciones de CO y CO₂.

La actividad catalítica de los materiales preparados se estudió en la reacción de oxidación del CO. Para ello 0.020 g de muestra se trataron térmicamente bajo un flujo de aire o

hidrógeno de 1 mL/g_{catalizador}. Con ayuda de una chaqueta de calentamiento, la muestra se calentó, con una rampa de temperatura de 2°C/min, desde temperatura ambiente a 300°C, manteniéndose a esta temperatura durante 2 h. Al término de este tiempo la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Posteriormente, al reactor se le colocó una chaqueta de enfriamiento y se purgó el microreactor con un flujo N₂. Al alcanzarse una temperatura por debajo de 0°C, se hizo pasar la mezcla gaseosa reactiva con un flujo de 150 mL/min con una composición de 1% de CO, 1% de O₂ y el resto de N₂. La temperatura se elevó hasta alcanzar el cien por ciento de conversión; para los materiales con baja conversión, la temperatura se llevó hasta 300°C.

Mediante esta prueba se elaboró un perfil de conversión respecto a la temperatura de reacción. La conversión de CO se calculó mediante la ecuación Ec. 3.9,

$$X = \frac{1 - (C_A/C_{A0})}{1 + \varepsilon(C_A/C_{A0})} \quad \text{Ec. 3.9}$$

donde,

X es la conversión de CO a una temperatura determinada.

ε es el factor de expansión.

C_A son los conteos registrados a una temperatura determinada.

C_{A0} son los conteos iniciales a temperatura ambiente.

3.3.9 Pruebas de Desactivación

Las pruebas de desactivación se desarrollaron en el mismo equipo utilizado en la sección anterior. El objetivo de esta prueba es conocer que tan estable puede resultar el catalizador bajo una corriente de mezcla de reacción durante un determinado tiempo.

La prueba consistió en colocar 0.020 g de muestra en el reactor de cuarzo, para tratarla térmicamente a 300°C durante 2 h. Pasado este tiempo, se enfrió a aproximadamente 100°C y enseguida se colocó una chaqueta para ambientar la muestra a una temperatura de 14°C. Al llegar a la temperatura de prueba, se hizo pasar un flujo de 150 mL/min de una mezcla compuesta por 1% de CO y 1% de O₂, balanceada con N₂. El comportamiento del catalizador se monitoreó durante 24 h. La conversión de CO a través del tiempo se calculó mediante la Ec. 3.9.

Las muestras analizadas en esta prueba fueron el catalizador de referencia, Au/TiO₂, Au/1%CoTiO₂ DPU, Au/10%CoTiO₂ IMP, Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂}, Au/10%CoTiO₂ DPU y Au/10%CoTiO₂ DPNaOH para el cobalto; y Au/10%YTiO₂ DPU y Au/10%ScTiO₂ IMP para el itrio y el escadio, respectivamente.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Preparación de catalizadores

Las muestras sintetizadas en el presente trabajo se muestran en la Tabla 4.1. Entre estas se encuentra el catalizador de referencia Au/TiO₂, además de los catalizadores en los que se modificó el TiO₂ con los metales de transición (Co, Y o Sc), a las que debe sumarse los soportes preparados por los métodos propuestos (IMP, MCQ, DPU y DPNaOH).

Tabla 4.1 Catalizadores sintetizados

Muestra	% Metal	Método de Preparación*	Nomenclatura
Au/TiO ₂	4% Au	DPU	Au/TiO ₂
Au/CoTiO ₂	4% Au, 1% Co	DPU; DPU	Au/1%CoTiO ₂ DPU
Au/CoTiO ₂	4% Au, 10% Co	IMP; DPU	Au/10%CoTiO ₂ IMP
Au/CoTiO ₂	4% Au, 10% Co	MCQ con Co(NO ₃) ₂ ; DPU	Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(NO3)2}
Au/CoTiO ₂	4% Au, 10% Co	MCQ con Co(OH) ₂ ; DPU	Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(OH)2}
Au/CoTiO ₂	4% Au, 10% Co	DPU; DPU	Au/10%CoTiO ₂ DPU
Au/CoTiO ₂	4% Au, 10% Co	DPNaOH; DPU	Au/10%CoTiO ₂ DPNaOH
Au/YTiO ₂	4% Au, 1% Y	DPU; DPU	Au/1%YTiO ₂ DPU
Au/YTiO ₂	4% Au, 10% Y	IMP; DPU	Au/10%YTiO ₂ IMP
Au/YTiO ₂	4% Au, 10% Y	MCQ; DPU	Au/10%YTiO ₂ MCQ
Au/YTiO ₂	4% Au, 10% Y	DPU; DPU	Au/10%YTiO ₂ DPU
Au/YTiO ₂	4% Au, 10% Y	DPNaOH; DPU	Au/10%YTiO ₂ DPNaOH
Au/ScTiO ₂	4% Au, 1% Sc	DPU; DPU	Au/1%ScTiO ₂ DPU
Au/ScTiO ₂	4% Au, 10% Sc	IMP; DPU	Au/10%ScTiO ₂ IMP
Au/ScTiO ₂	4% Au, 10% Sc	DPU; DPU	Au/10%ScTiO ₂ DPU

*En esta columna se menciona el método por el que se preparó el soporte y el catalizador de oro soportado.

Como se mencionó en las secciones 3.1 y 3.2, la carga nominal (% en peso) de metal modificador se estableció en un 1% (preparado sólo por el método de DPU) y 10 % (preparado por todos los métodos), mientras que para el oro fue del 4%.

En la Tabla 4.1 también se incluye la nomenclatura con la cual se identificó cada muestra, en esta se indica la cantidad de metal con el que se modificó el TiO₂ y el método por el que se preparó el soporte.

4.2 Área Superficial Específica

En la Tabla 4.2 se presentan los valores del área superficial específica de los soportes preparados. Al analizar los datos se observa que al adicionar Co o Y al TiO₂, el área específica del material no varía de manera apreciable, aún cuando los soportes se calcinaron a 400°C.

Tabla 4.2 Área superficial de los soportes

Soporte	BET (m²/g)
TiO ₂ Degussa P25	53.43
1%CoTiO ₂ DPU	52.86
10%CoTiO ₂ IMP	45.54
10%CoTiO ₂ MCQ Co(NO ₃) ₂	50.01
10%CoTiO ₂ MCQ Co(OH) ₂	51.89
10%CoTiO ₂ DPU	54.33
10%CoTiO ₂ DPNaOH	55.59
1%YTiO ₂ DPU	53.62
10%YTiO ₂ IMP	57.92
10%YTiO ₂ MCQ	55.11
10%YTiO ₂ DPU	53.32
10%YTiO ₂ DPNaOH	52.89
1%ScTiO ₂ DPU	51.46
10%ScTiO ₂ IMP	58.46
10%ScTiO ₂ DPU	64.45

Las áreas superficiales encontradas para los soportes son muy cercanas a la del TiO_2 Degussa P25 ($53.43 \text{ m}^2/\text{g}$), excepto para los materiales con una carga nominal de 10% preparados por impregnación, $10\%\text{CoTiO}_2$ IMP, $10\%\text{YTiO}_2$ IMP y $10\%\text{ScTiO}_2$ IMP, los cuales presentaron un variación del 15%, 9% y 10%, en comparación con el TiO_2 , respectivamente. Así mismo, se observa que el soporte modificado con escandio preparado por DPU, $10\%\text{ScTiO}_2$ DPU, presenta la mayor variación en el valor de esta propiedad, con un incremento del 20%.

Los resultados obtenidos (para los materiales en los que no hubo una variación apreciable en el área superficial respecto al TiO_2 P25) pueden explicarse al suponer que al tratar térmicamente las muestras, se forman especies óxidas de los metales de transición agregados al TiO_2 . Esto indica que los métodos y precursores empleados para la preparación de los soportes no favorece la inserción de algunos átomos de Co, Y o Sc a la red cristalina del TiO_2 , disminuyendo la probabilidad de alterar la superficie del soporte. Se puede inferir entonces que los catalizadores de oro sintetizados están soportados sobre óxidos mixtos, principalmente.

4.3 Análisis Elemental

La cantidad real de oro y metal modificador (Co, Y o Sc) presente en los catalizadores se muestra en la Tabla 4.3. Como se mencionó anteriormente la carga teórica para el oro fue de 4% y para el metal de transición fue del 1% o del 10%.

En el caso del catalizador de referencia Au/TiO_2 , se consiguió el depósito de la totalidad de oro disponible en solución.

De igual manera, para la mayoría de los materiales en los que se modificó el soporte con cobalto se logró un depósito del 100% del oro, excepto para aquellos en los que el soporte se preparó por impregnación (IMP) y activación mecanoquímica (MCQ) con $\text{Co}(\text{OH})_2$, los cuales alcanzaron un depósito del 94% y 87% del oro disponible, respectivamente. En cuanto a la cantidad de cobalto sobre el soporte se obtuvo un depósito del 95% para el

Au/1%CoTiO₂ DPU y el Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(NO₃)₂}; para el resto de los catalizadores se alcanzó un rendimiento de entre el 83 y 87%.

Tabla 4.3 Contenido de Au y del metal modificador en % en peso

Catalizador	% Au	% Metal modificador
Au/TiO ₂	4.0	-
Au/1%CoTiO ₂ DPU	4.0	0.95
Au/10%CoTiO ₂ IMP	3.75	8.54
Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(NO₃)₂}	4.0	9.50
Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(OH)₂}	3.48	8.30
Au/10%CoTiO ₂ DPU	3.96	8.64
Au/10%Co/TiO ₂ DPNaOH	4.0	8.46
Au/ 1%YTiO ₂ DPU	3.81	0.58
Au/10%YTiO ₂ IMP	2.94	9.2
Au/10%YTiO ₂ MCQ	3.69	8.46
Au/10%YTiO ₂ DPU	3.32	7.89
Au/10%Y/TiO ₂ DPNaOH	3.49	6.96
Au/ 1%ScTiO ₂ DPU	4.0	0.66
Au/10%ScTiO ₂ IMP	3.76	7.17
Au/10%ScTiO ₂ DPU	4.0	7.37

Los catalizadores modificados con itrio presentaron depósitos de oro bajos cuando se sintetizaron los soportes por impregnación (IMP), depósito-precipitación con urea (DPU) y depósito-precipitación con NaOH (DPNaOH) (74%, 83%, 82% del total, respectivamente), mientras que para el Au/1%YTiO₂ DPU y el Au/10%YTiO₂ MCQ el rendimiento fue aproximadamente del 95% y 92%, respectivamente. Respecto al itrio depositado se observa que para el Au/1%YTiO₂ DPU sólo se depositó un 58% de metal mientras que para los catalizadores restantes se obtuvieron rendimientos de entre el 70% y 92%.

Para los catalizadores con escandio, se depositó cerca del 100% del oro; mientras que el rendimiento de escandio depositado en estos catalizadores fue del 66%, 72% y 74% para el Au/1%ScTiO₂ DPU, Au/10%ScTiO₂ IMP y Au/10%ScTiO₂ DPU, respectivamente.

La variación entre el contenido real y teórico de oro y los metales puede atribuirse a la incertidumbre que existe en los instrumentos (balanzas) utilizados durante la preparación o simplemente a las condiciones o parámetros que conlleva cada método de preparación y que pudieron haber causado pérdida del metal en la solución o bien en algún paso de la síntesis como en el tratamiento térmico.

4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores a base de oro sintetizados, se determinaron por medio de difracción de rayos X. En las figuras 4.1 a 4.3 se presentan los patrones obtenidos de las muestras tratadas térmicamente a 300°C bajo un flujo de aire e hidrógeno, respectivamente, mediante esta técnica.

En general, en todos los patrones se observan las reflexiones características de anatasa y rutilo y en la mayoría de los materiales ninguno relacionado con especies de oro, debido posiblemente a que las partículas de este metal tienen un tamaño pequeño y se encuentran bien dispersas sobre el soporte. Sin embargo, en muestras como el Au/1%ScTiO₂ DPU tratado en aire y Au/10%YTiO₂ DPNaOH reducido, se pudieron observar reflexiones propias del Au₂O₃.

Los patrones de difracción de los catalizadores modificados con cobalto tratados térmicamente en aire (Figura 4.1a) muestran la formación de Co₃O₄, a excepción del Au/1%CoTiO₂ DPU; además, se observó la formación de especies de óxido de titanio deficientes de oxígeno, cuando los materiales se prepararon por los métodos de DPU, MCQ_{Co(OH)₂} y DPNaOH con cargas nominales del 10% de metal. En el caso del Au/10%CoTiO₂ DPU se encontraron reflexiones de especies Ti₈O₁₅ ($2\theta = 29.5^\circ, 33.6^\circ$ y

35.1°) mientras que en el Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)2} y el Au/10%CoTiO₂ DPNaOH se observó la presencia de Ti₆O₁₁ ($2\theta = 23^\circ$ y 26.5°).

A diferencia de los materiales calcinados, en los tratados térmicamente con hidrógeno (Figura 4.1b) no se logran observar picos de Co₃O₄, pero sí de especies diferentes al TiO₂ al preparar el soporte por cualquiera de los métodos propuestos. En este caso para el Au/1%CoTiO₂ DPU se tuvieron especies Ti₆O₁₁ ($2\theta = 23^\circ$) y para el Au/10%CoTiO₂ DPU especies Ti₈O₁₅ ($2\theta = 42.4^\circ$). Los catalizadores Au/10%CoTiO₂ IMP, Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(NO3)2} y Au/10%CoTiO₂ DPNaOH presentaron reflexiones de especies Ti₇O₁₃ ($2\theta = 29.6^\circ$, 32.4° y 33.8°) mientras que para el Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)2} se observan picos de Ti₃O₅ ($2\theta = 32.8^\circ$) y Ti₅O₉ ($2\theta = 43^\circ$ y 50.6°).

Los resultados obtenidos para los catalizadores modificados con cobalto indican que la adición de este metal al TiO₂ favorece la formación de especies deficientes de oxígeno, generando superficies con defectos (vacancias), las cuales pueden llegar a ser sitios en donde el oxígeno reactivo se almacene mejorando la actividad del material durante la reacción de oxidación de CO. De acuerdo con los datos encontrados, la presencia de especies de óxido de titanio deficientes en oxígeno en el soporte es promovida al tratar térmicamente en hidrógeno el catalizador aún cuando la carga de cobalto es pequeña (1%), sin embargo, no se puede descartar la posibilidad que estas especies puedan formarse en las muestras calcinadas en donde los soportes se prepararon por DPU (con una carga nominal de Co de 1%) o MCQ_{Co(NO3)2}, debido a que probablemente se encuentran en una proporción pequeña o muy dispersas sobre el material.

Para los catalizadores modificados con itrio (Figura 4.2), los únicos que presentan picos de Y₂O₃ son el Au/10%YTiO₂ DPU tratado en aire y el Au/10%YTiO₂ DPNaOH tratado en hidrógeno. En cuanto a los catalizadores que contiene escandio (Figura 4.3) sólo en el Au/1%ScTiO₂ DPU no se observó ninguna reflexión de Sc₂O₃.

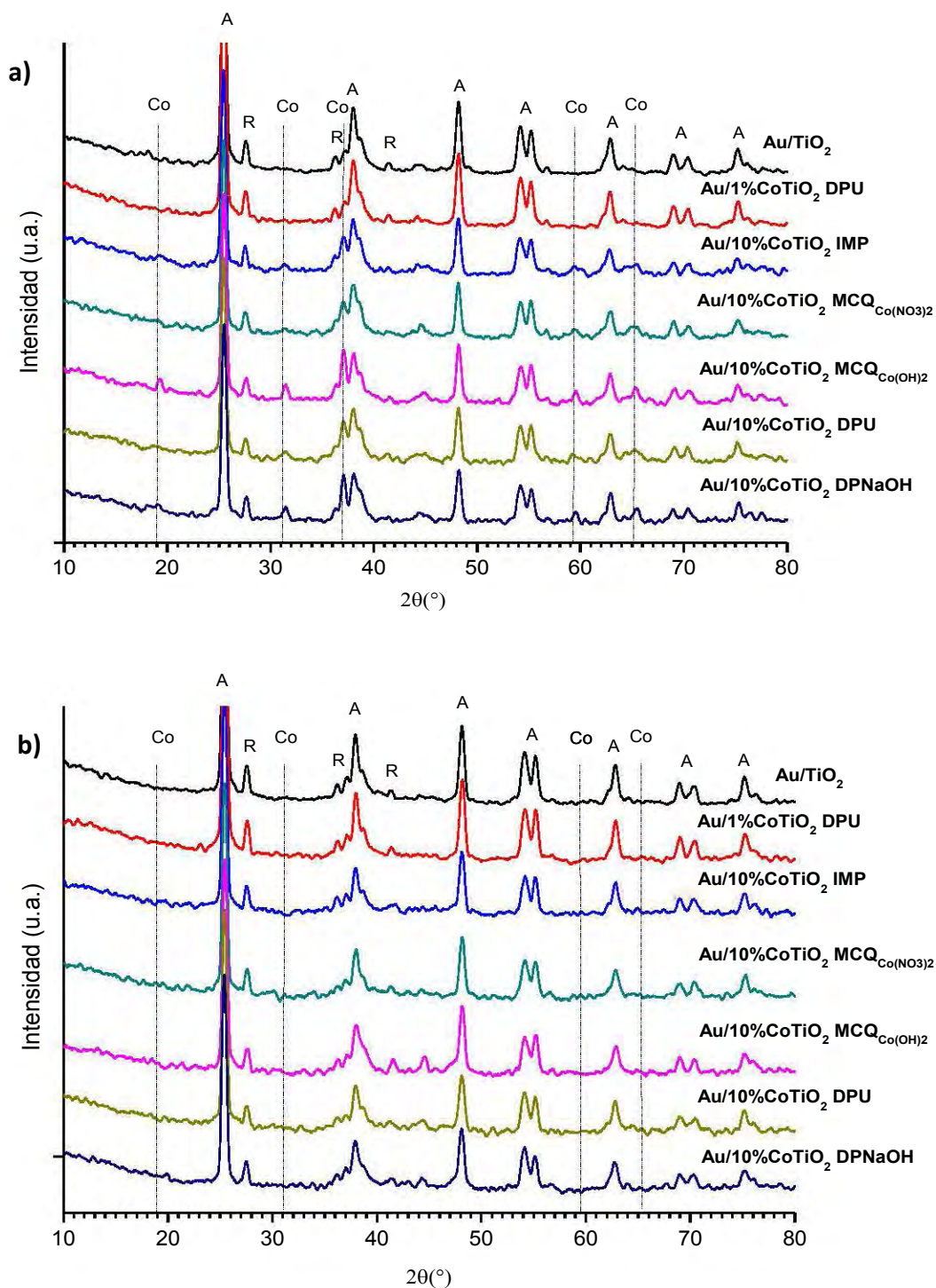


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Au soportado en TiO₂ modificado con cobalto, tratados térmicamente a 300°C en **a)** aire y **b)** hidrógeno. A: Anatasa, R: Rutilo y Co: Co₃O₄.

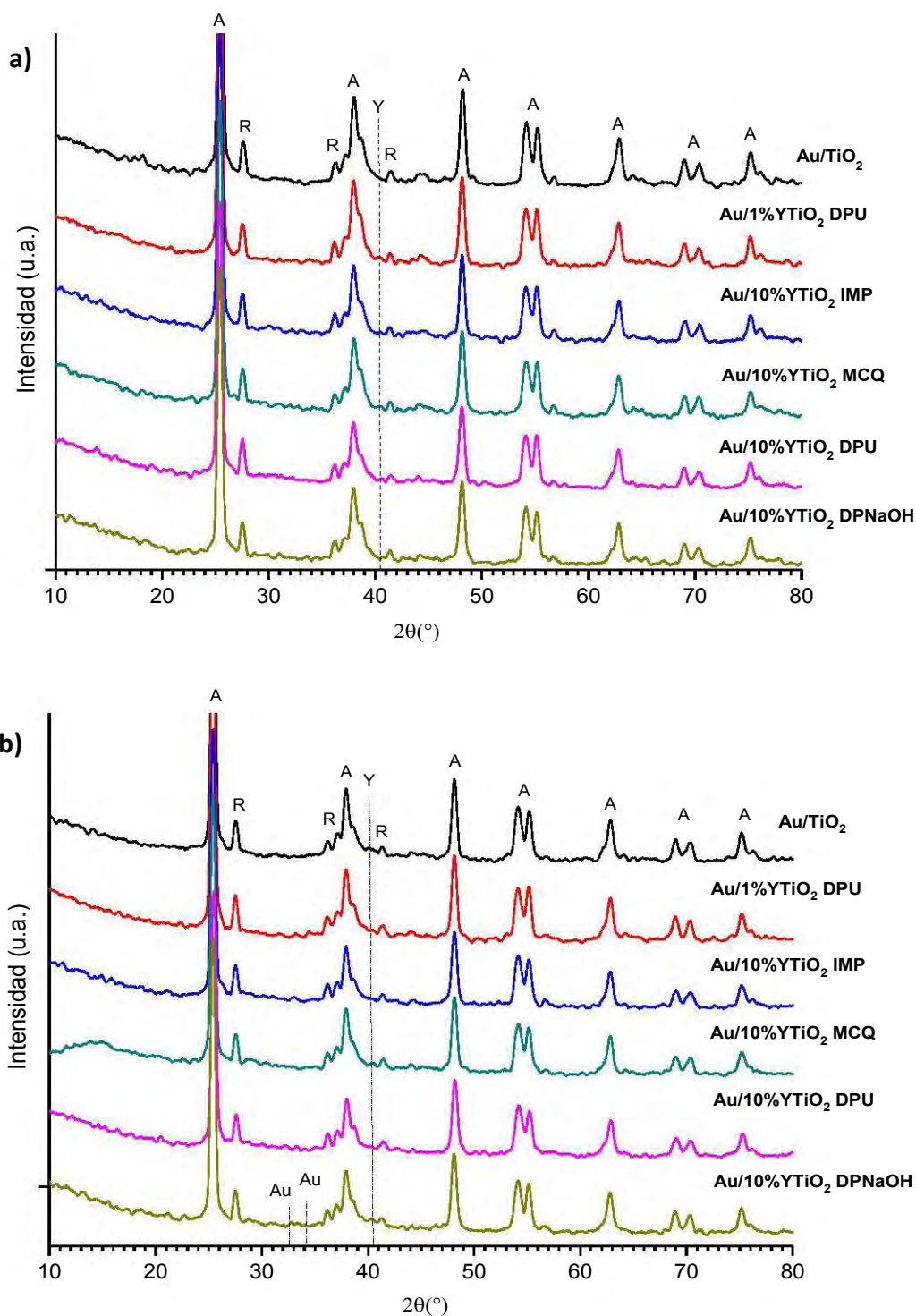


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Au soportado en TiO₂ modificado con itrio, tratados térmicamente a 300°C en **a)** aire y **b)** hidrógeno. A: Anatasa, R: Rutilo, Y: Y₂O₃ y Au: Au₂O₃.

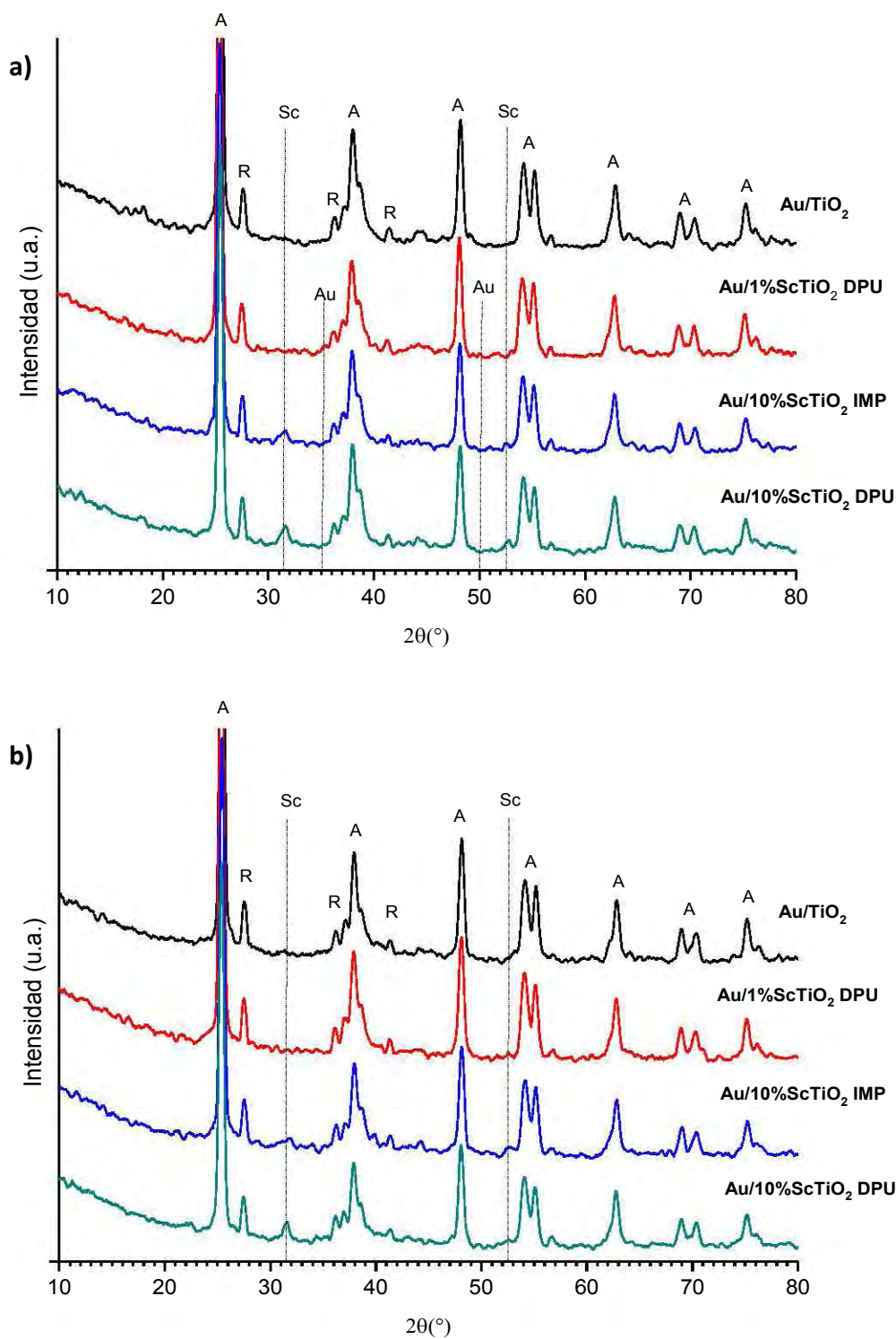


Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Au soportado en TiO₂ modificado con escandio, tratados térmicamente a 300°C en **a)** aire y **b)** hidrógeno. A: Anatasa, R: Rutilo, Sc: Sc₂O₃ y Au: Au₂O₃.

La ausencia de reflexiones de los óxidos de cobalto, itrio o escandio puede deberse a la formación de partículas de dimensiones nanométricas de estas especies impidiendo que sean detectables por esta técnica.

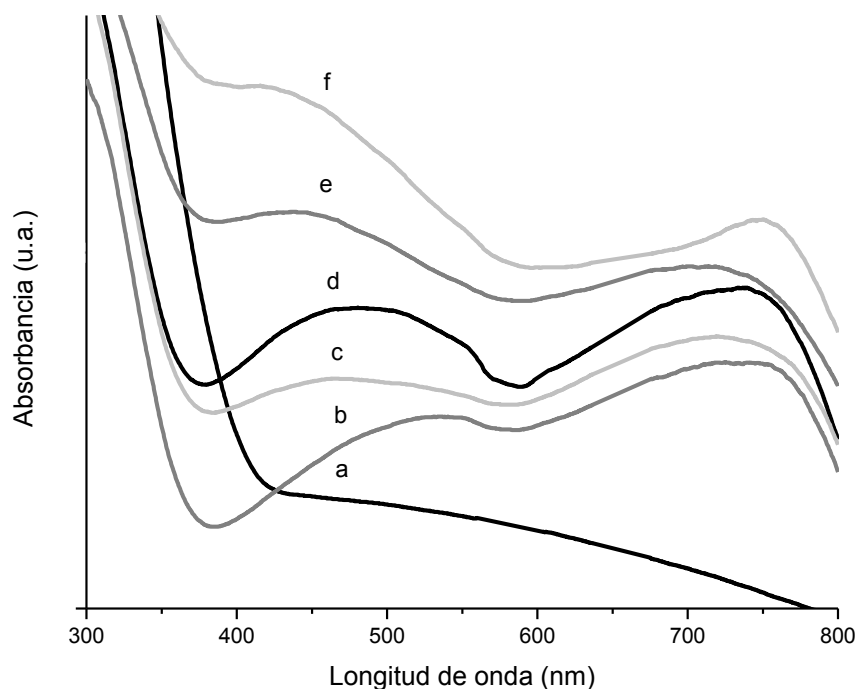
4.5 Espectroscopia UV-Vis

Los espectros de UV-Vis de los catalizadores sintetizados se muestran en las figuras 4.5 a 4.7; entre éstos se observa el del catalizador de referencia Au/TiO₂ en el que se encontró sólo una banda de absorción a 547 nm al tratarlo térmicamente en aire y a 533 nm cuando se trató en hidrógeno, la cual se relaciona con el plasmón del oro metálico contenido en la muestra.

Además de estudiar los catalizadores por esta técnica también se analizaron los soportes. Entre estos los únicos que presentaron bandas características fueron los modificados con cobalto tratados térmicamente en aire a 400°C (Figura 4.4); en ellos se observan dos bandas anchas bien definidas alrededor de 416-536 nm y 709-750 nm (Tabla 4.4), las que se atribuyen a la formación de Co₃O₄.^[35,69,70] Estas bandas se distinguen cuando el contenido de cobalto en la muestra es del 10% ya que en el soporte 1%CoTiO₂ DPU, no aparece ninguna de ellas.

Tabla 4.4 Bandas de absorción en el UV-Vis de los soportes de TiO₂ modificado con cobalto tratados térmicamente en aire a 400°C.

Catalizador	Longitud de onda (nm)	
	Banda 1	Banda 2
10%CoTiO ₂ IMP	437	709
10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(NO3)2}	416	750
10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(OH)2}	536	725
10 %CoTiO ₂ DPU	481	740
10%CoTiO ₂ DPNaOH	464	719



8

Figura 4.4 Espectros de UV-Vis de los soportes modificados con cobalto, tratados térmicamente en aire a 400°C: a) TiO_2 , b) $10\%\text{CoTiO}_2 \text{ MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$, c) $10\%\text{CoTiO}_2 \text{ DPNaOH}$, d) $10\%\text{CoTiO}_2 \text{ DPU}$, e) $10\%\text{CoTiO}_2 \text{ IMP}$ y f) $10\%\text{CoTiO}_2 \text{ MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$.

En los catalizadores modificados con cobalto tratados térmicamente a 300°C (Figura 4.5), las bandas que aparecen en los espectros de los soportes se desplazan, atenúan o desaparecen. En el caso de los materiales tratados en aire (Figura 4.5a) $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2 \text{ IMP}$, $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2 \text{ MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$, $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2 \text{ DPU}$ y $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2 \text{ DPNaOH}$ aparecen dos bandas principalmente (Tabla 4.5), la primera de ellas a 453, 520, 510 nm y 533 nm, respectivamente, mientras que la segunda banda se presenta como una meseta que se extiende a 700 nm y que después disminuye; a diferencia de estos materiales, en el catalizador $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2 \text{ MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ se observan dos bandas bien definidas a 435 y 753nm, respectivamente. Para estos materiales, la banda que se encontró entre 435 y 533 nm podría atribuirse al plasmón del oro, cuya posición normalmente se ha reportado entre 550 y 560 nm.^[52] A pesar de esto, en algunos casos como en los catalizadores en donde el oro se depositó sobre los soportes

preparados por IMP y $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ se puede observar que el máximo de la banda presenta un corrimiento hacia el azul muy marcado (a 453 y 435 nm, respectivamente), lo que indica posiblemente que en esta banda se está traslapando la banda del plasmón del oro y la banda característica del Co_3O_4 (~400 nm), la cual se observó en los espectros de los soportes modificados con cobalto (Figura 4.4); la presencia de Co_3O_4 en el catalizador se puede comprobar por la banda encontrada a 700 nm.^[69]

Tabla 4.5 Ubicación del plasmón de Au de los catalizadores de Au soportado en TiO_2 modificado, tratados a 300°C en una atmósfera de aire y de hidrógeno, respectivamente.

Catalizador	Longitud de onda (nm)	
	Aire	Hidrógeno
Au/ TiO_2	547	533
Au/1% CoTiO_2 DPU	534	516
Au/10% CoTiO_2 IMP	453	506
Au/10% CoTiO_2 $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$	435	454
Au/10% CoTiO_2 $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$	520	538
Au/10% CoTiO_2 DPU	510	550
Au/10% CoTiO_2 DPNaOH	533	550
Au/1% YTiO_2 DPU	525	522
Au/10% YTiO_2 IMP	517	506
Au/10% YTiO_2 MCQ	515	489
Au/10% YTiO_2 DPU	515	506
Au/10% YTiO_2 DPNaOH	514	508
Au/1% ScTiO_2 DPU	530	514
Au/10% ScTiO_2 IMP	496	492
Au/10% ScTiO_2 DPU	519	506

Por otro lado, el catalizador Au/1% CoTiO_2 DPU presentó un comportamiento similar al del de referencia Au/ TiO_2 , con una banda a 534 nm al tratarse térmicamente la muestra en aire y a 516 nm cuando se trató en hidrógeno, ambas bandas relacionadas con el plasmón del oro. Al igual que este material, los catalizadores tratados en hidrógeno (Figura 4.5b)

muestran sólo una banda, la cual se encontró a 506, 454 y 538 nm para aquellos en donde los soportes se prepararon por IMP, $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ y $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$, respectivamente, y a 550 nm para las muestras $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU y $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH; la banda que presentan estos materiales probablemente se deba al plasmón del oro, sin embargo, esta banda podría ser resultado de las transiciones electrónicas de iones Co^{+2} con coordinación octaédrica, cuya banda de absorción se ha encontrado alrededor de 480-510 nm,^[35,69,70] la presencia de Co^{2+} tal vez se deba a la reducción del Co_3O_4 al tratar térmicamente las muestras en hidrógeno. Lo anterior, sugiere que la banda ~ 500 nm resulte de una combinación del comportamiento del oro y el cobalto.

Los resultados obtenidos por esta técnica muestran la influencia que tiene el cobalto y el método por el que se depositó este metal sobre el ambiente en el que se encuentran las partículas de oro. Así mismo, se pudo mostrar que el gas empleado en el tratamiento térmico determina las especies de cobalto presentes en el catalizador, siendo el aire el que favorece la formación de Co_3O_4 en el soporte, dato que concuerda con los resultados encontrados por difracción de rayos X (DRX); mientras que el hidrógeno probablemente genere CoO.

En los soportes modificados con itrio y escandio no se presentó ninguna banda, mientras que en los catalizadores se observó una cuando se trataron térmicamente tanto en aire como en hidrógeno (Figura 4.6). Los catalizadores $\text{Au}/1\%\text{YTiO}_2$ DPU y $\text{Au}/1\%\text{ScTiO}_2$ DPU presentan una banda a 525 y 530 nm cuando se trataron en aire y a 522 y 514 nm en hidrógeno, valores cercanos a los registrados por el catalizador de referencia.

En cuanto a los catalizadores modificados con 10% de itrio, la banda del plasmón de oro se presenta entre 514 y 517 nm al tratarse en aire y entre 487 y 508 nm en hidrógeno; y para los catalizadores con escandio, $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ IMP y $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ DPU en 496 y 519 nm tratados en aire y 492 y 506 nm en hidrógeno.

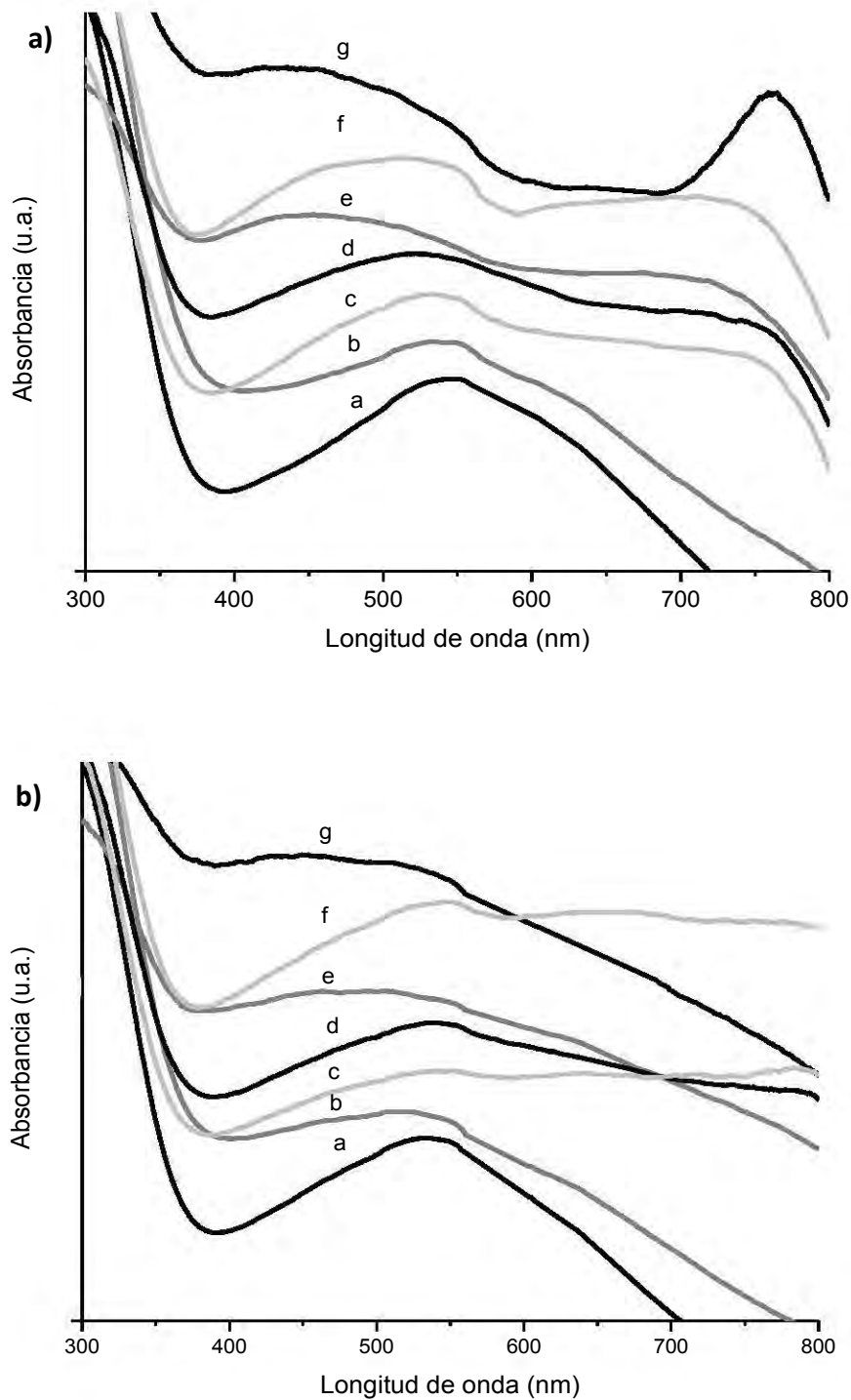


Figura 4.5 Espectros de UV-Vis de los catalizadores de Au soportado en TiO_2 modificado con cobalto, tratados térmicamente en **a)** aire y **b)** hidrógeno a 300°C : a) Au/TiO_2 , b) $\text{Au}/1\%\text{CoTiO}_2$ DPU, c) $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH, d) $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$, e) $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ IMP, f) $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU, g) $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$.

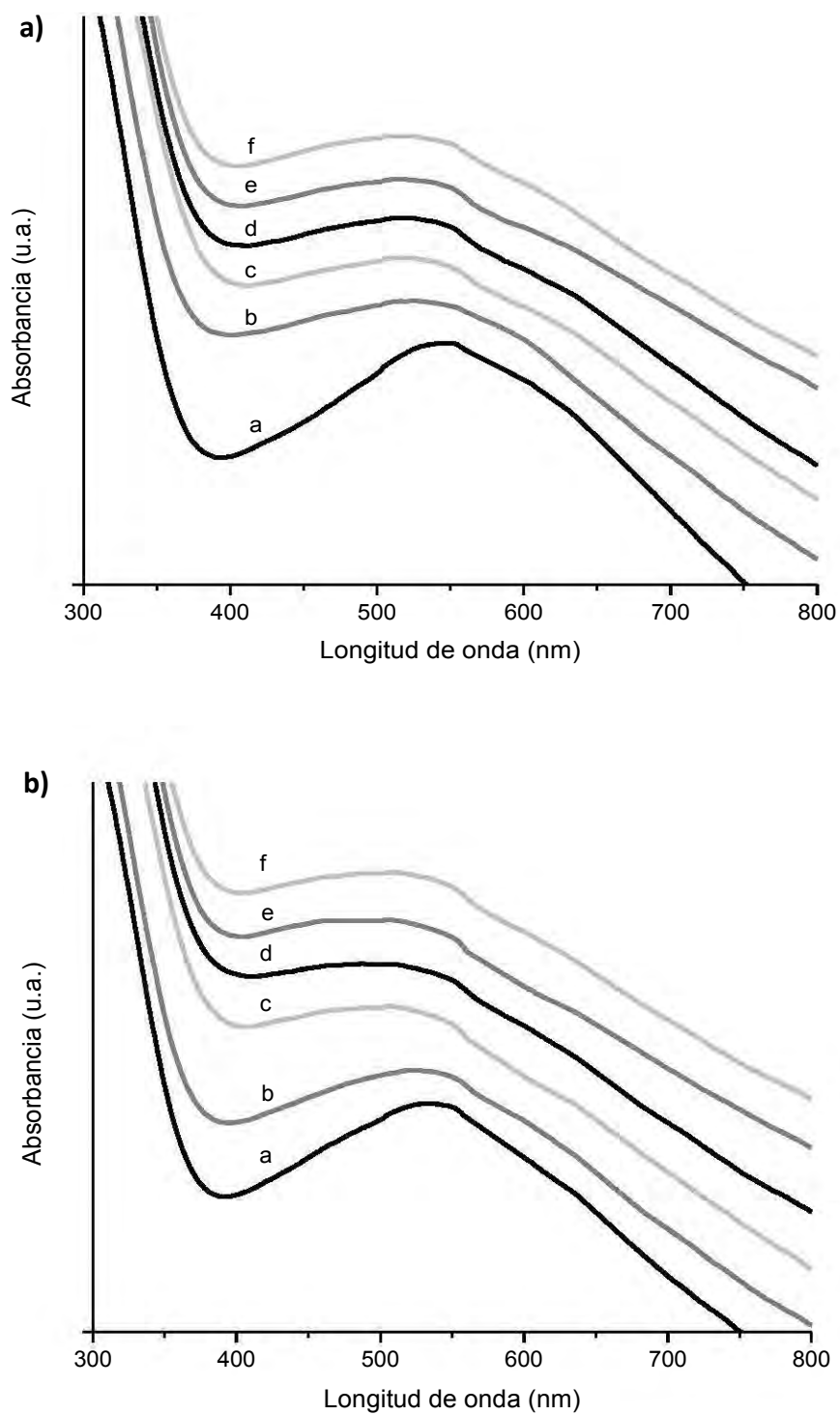


Figura 4.6 Espectros de UV-Vis de los catalizadores de Au soportado en TiO_2 modificado con itrio, tratados térmicamente en **a)** aire y **b)** hidrógeno a 300°C : a) Au/TiO_2 , b) $\text{Au}/1\%\text{YTiO}_2$ DPU, c) $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ IMP, d) $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ MCQ, e) $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ DPU, f) $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ DPNaOH.

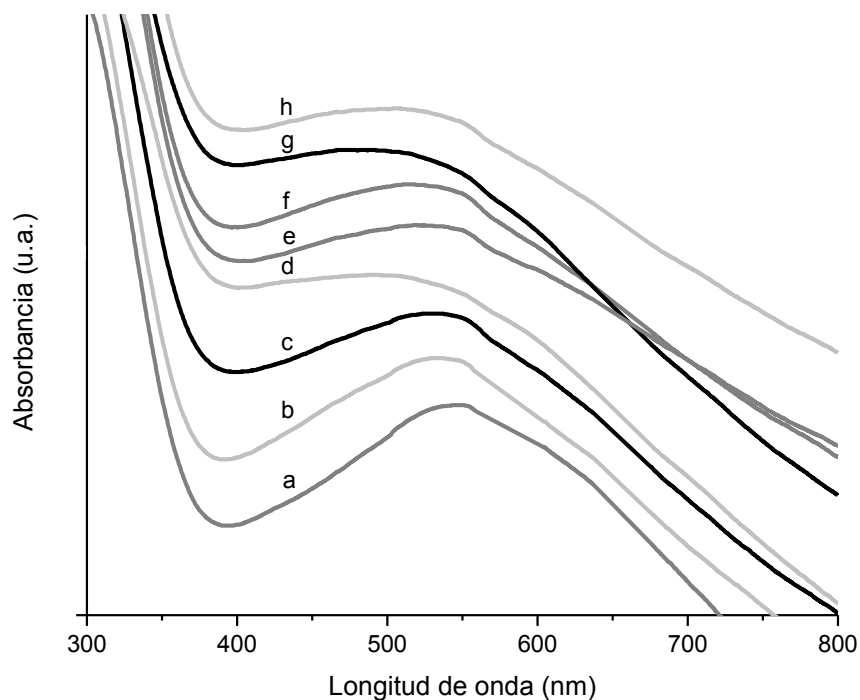


Figura 4.7 Espectros de UV-Vis de los catalizadores de Au soportado en TiO_2 modificado con escandio, tratados térmicamente en aire a 300°C : a) Au/TiO_2 , c) Au/1\%ScTiO_2 DPU, d) Au/10\%ScTiO_2 IMP, e) Au/10\%ScTiO_2 DPU; y en hidrógeno: b) Au/TiO_2 , f) Au/1\%ScTiO_2 DPU, g) Au/10\%ScTiO_2 IMP, h) Au/10\%ScTiO_2 DPU

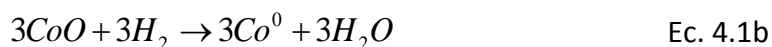
La posición de las bandas encontradas para cada catalizador muestra la presencia de oro en ellos, aún cuando se encuentran dentro de un rango amplio de longitud de onda. El desplazamiento de esta banda se puede deber a los factores mencionados en la sección 3.3.4: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga, indicando que el ambiente en el que se encuentran las partículas en cada muestra es específico, debido al metal introducido al soporte y al método de síntesis empleado.

4.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

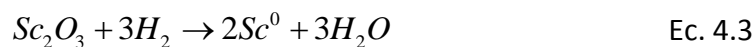
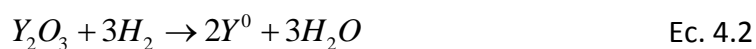
La reducción a temperatura programada es una técnica que permite determinar las especies presentes en los catalizadores y el grado de reducción de estas mediante el cálculo de hidrógeno consumido durante la prueba.

A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X (sección 4.4) y UV-Vis (sección 4.5), se ha determinado que los materiales sintetizados están formados principalmente por oro, el óxido del metal con que se modificó el TiO_2 (Co_3O_4 , Y_2O_3 o Sc_2O_3) y óxido de titanio.

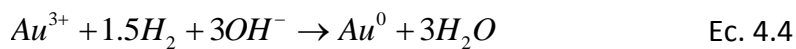
En el caso de los materiales modificados con cobalto se encontró que este metal está principalmente en forma de Co_3O_4 . De acuerdo con este resultado el grado de reducción del cobalto se obtendrá mediante el cálculo del consumo de H_2 a partir de las ecuaciones químicas 4.1(a y b);



mientras que para los modificados con itrio y escandio, se emplearan las ecuaciones químicas 4.2 y 4.3 respectivamente, debido a que estos metales formaron Y_2O_3 y Sc_2O_3 .



En cuanto al oro presente en los catalizadores, se sabe que al depositarse en la superficie del soporte se encuentra con un número de oxidación (III), por lo tanto, el consumo de hidrógeno que presenta este metal se calculará mediante la ecuación química (4.4),



A continuación se presentan los resultados encontrados por la técnica de TPR para los materiales modificados con Co, Y y Sc, respectivamente.

Los perfiles de TPR de los catalizadores modificados con cobalto y su respectivo soporte se muestran en la Figura 4.8. En ellos se puede observar que los soportes con una carga nominal de 10% de cobalto preparados por IMP, $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ y $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$ presentan dos picos de reducción a 302, 316 y 349°C y a 432, 455 y 400°C, respectivamente, los cuales pueden ser relacionados con los pasos de reducción del cobalto, de Co_3O_4 a CoO y de CoO a Co^0 .^[35,57] De acuerdo con las ecuaciones 4.1 a y b, la relación que debe existir entre el área del primer y segundo pico de reducción del Co_3O_4 debe ser 1:3; sin embargo, en el caso de los soportes sintetizados IMP y $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$, al comparar las áreas de los picos obtenidos durante la prueba, se pudo observar que la relación es un poco menor a la teórica, debido probablemente a que no todo el cobalto depositado en el catalizador está en forma de Co_3O_4 ; en este caso se puede suponer que el cobalto también se encuentra sobre el soporte como CoO o especies de Co^{2+} que interactúan fuertemente con el TiO_2 .

En cuanto al soporte 10% CoTiO_2 $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$, el traslape de los picos hace difícil la comparación de las áreas de estos, complicándose el cálculo de Co reducido a partir del consumo de H_2 del primer pico de reducción relacionado con el paso $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$. Por lo tanto el grado de reducción del cobalto presente en las muestras se calculará a partir del H_2 consumido por el segundo pico, el cual representa la reducción tanto del CoO producido por el Co_3O_4 y el CoO presente en un principio en el soporte, a partir de la ecuación 4.1b.

Con base en lo anterior el grado de reducción de cobalto para los materiales preparados por IMP, $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ y $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$ fue del 93, 94 y 100% (Tabla 4.6), respectivamente.

En el caso del soporte sintetizado por DPU (con carga nominal de cobalto de 10%) se observa un pico a 330°C y un pico muy ancho con un máximo alrededor de 534°C, siendo el primero de ellos relacionado con la reducción de Co_3O_4 a CoO . La asignación del segundo pico puede llegar a ser complicada debido a su posición y tamaño.

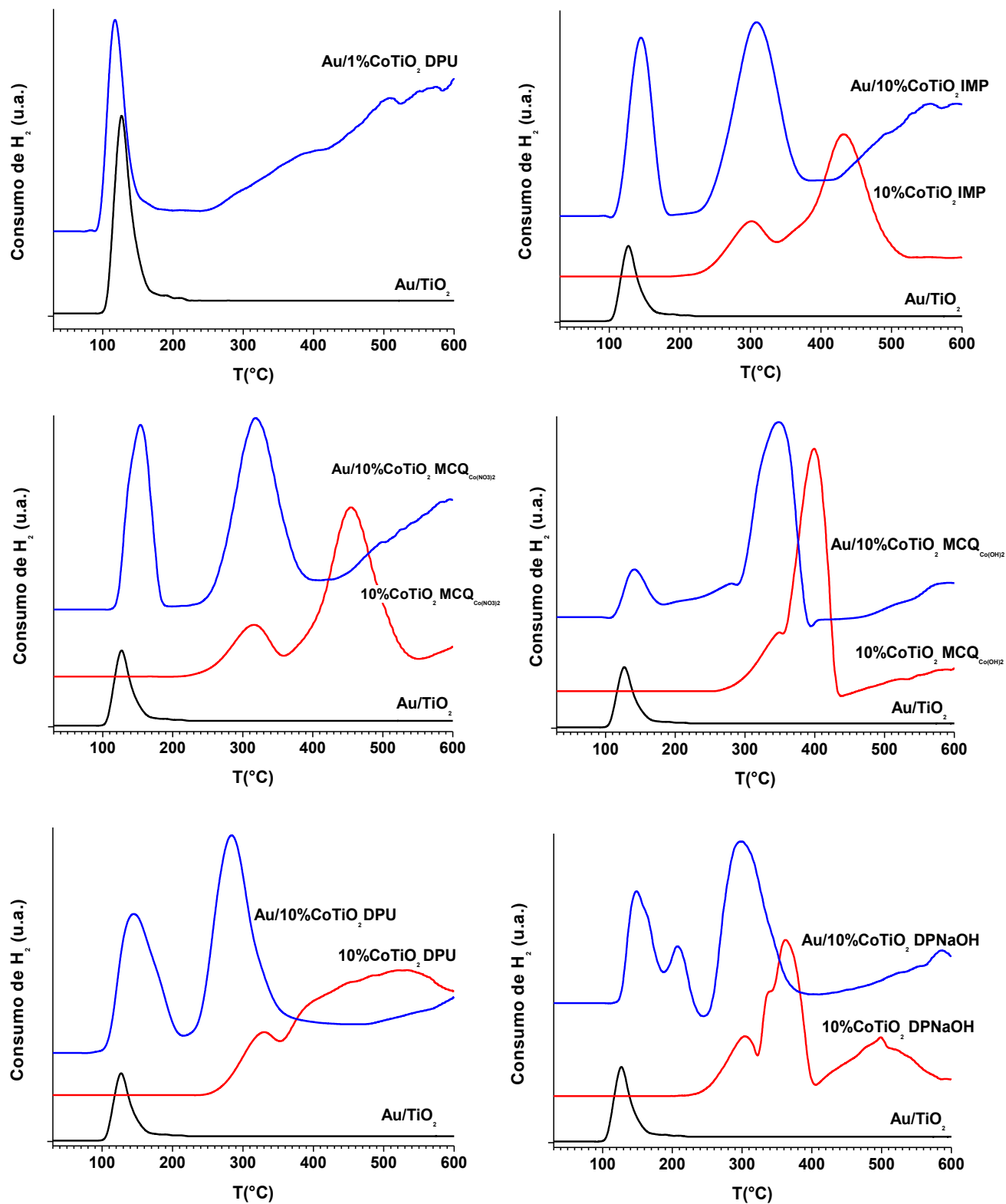


Figura 4.8 Perfiles de TPR de los catalizadores modificados con cobalto y sus respectivos soportes.

Investigaciones realizadas^[36,57] sobre el sistema Co/TiO₂, sugieren la formación de especies de cobalto que interaccionan fuertemente con el TiO₂, las cuales presentan altas temperaturas de reducción (>500°C), siendo poco activas para la oxidación de CO; a partir de lo anterior ya podría determinarse la naturaleza de esta banda, sin embargo, el consumo de hidrógeno calculado (mediante el área del segundo pico, Ec. 4.1b) para este material fue mayor al necesario para reducir el cobalto depositado sobre el soporte, indicando que posiblemente especies de titanio se están reduciendo (~4%). Por lo tanto, el segundo pico podría atribuirse a la reducción de CoO a Co⁰, de óxidos de cobalto que interaccionan fuertemente con el TiO₂^[36] y posiblemente de especies de TiO₂, ya que la presencia de cobalto en el soporte puede inducir la disminución de la temperatura de reducción del TiO₂.^[39]

Para el soporte sintetizado por DPNaOH se observan dos picos bien definidos a 304 y 363°C y uno más ancho a 500°C. Los dos primeros relacionados a la oxidación de Co₃O₄ a Co⁰, y el tercero a la reducción, probablemente, de especies de cobalto que interaccionan fuertemente con el TiO₂ y de especies de titanio, como en el caso del soporte preparado por DPU. El consumo de hidrógeno indica que alrededor del 57% del Co₃O₄ es reducido a cobalto metálico entre 220 y 410 °C, mientras que la cantidad de hidrógeno consumida por el pico con un máximo a 500°C excede la necesaria para reducir el resto de cobalto del soporte, confirmando que esta banda representa la reducción del Co restante presente en el soporte y de especies de TiO₂.

Respecto a los materiales con oro soportado, se observó que el perfil del catalizador de referencia, Au/TiO₂, presentó un solo pico con un máximo a 127°C (Figura 4.8); basado en el consumo de hidrógeno, el grado de reducción del oro soportado sobre el óxido de titanio fue de 74% (Tabla 4.6). Al igual que este material, el catalizador Au/1%CoTiO₂ DPU presenta un pico a 118°C, el cual al ser asignado a la reducción del oro, representa el 74% de reducción del metal depositado sobre el soporte.

Tabla 4.6 Consumo de H₂ para los catalizadores de oro soportado sobre TiO₂ modificado con cobalto y su soporte respectivo.

Muestra	Contenido (μmol/g)		Consumo de H ₂ (μmol/g)		% Au reducido	% Co reducido*
	Au	Co	Pico 1	Pico 2		
Au/TiO ₂	213	-	237	-	74	-
1%CoTiO ₂ DPU	-	161	-	-	-	-
Au/1%CoTiO ₂ DPU	235	161	260	-	74	-
10%CoTiO ₂ IMP	-	1449	369	1348	-	93
Au/10%CoTiO ₂ IMP	190	1449	663	1506	-	100
10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(NO3)2}	-	1612	374	1522	-	94
Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(NO3)2}	210	1612	692	1476	-	92
10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(OH)2}	-	1408	294	1477	-	100
Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(OH)2}	177	1408	-	1501	-	100
10%CoTiO ₂ DPU	-	1466	447	3052	-	100
Au/10%CoTiO ₂ DPU	201	1466	795	1498	-	100
10% CoTiO ₂ DPNaOH	-	1436	301	1490	-	100
Au/10% CoTiO ₂ DPNaOH	221	1436	628	1147	-	80

*Calculado a partir del consumo de H₂ del segundo pico de reducción.

Estudios^[75] han demostrado que el oro contenido en sistemas como el Au/TiO₂ se logra a una temperatura debajo de 200°C bajo un flujo de H₂, por lo que el bajo rendimiento de reducción de oro que presentan los catalizadores Au/TiO₂ y Au/1%CoTiO₂ DPU, indica que probablemente una parte de este metal se redujo durante la preparación y/o secado del material. A pesar de esto, la disminución de la temperatura de reducción encontrada para el oro en el catalizador Au/1%CoTiO₂ DPU sugiere que la adición de cobalto en forma de óxido al sistema base, tiene un efecto positivo en el comportamiento del oro.

En contraste, en los catalizadores con una cantidad de 10% de cobalto se puede observar, de manera general, la disminución de la temperatura de reducción del óxido de cobalto cuando el oro es depositado sobre los soportes modificados, traslapándose el pico de reducción del oro con el del óxido de cobalto; en los materiales en los que el soporte fue

preparado por IMP, $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$, $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$ y DPU se presentaron dos picos de reducción, el primero a 145, 154, 141 y 148°C, respectivamente y el segundo a 309, 319, 348 y 284°C, respectivamente. De acuerdo con el consumo de hidrógeno calculado para estos materiales (Tabla 4.6), se observa que el primer pico presenta un consumo alrededor de 600 $\mu\text{mol/g}$, lo cual indica que este pico representa la reducción de dos especies, debido a que el consumo es mayor al necesario para reducir el oro contenido en las muestras (177-201 $\mu\text{mol/g}$, Tabla 4.6). Por lo tanto el primer pico puede relacionarse con la reducción del oro y del Co_3O_4 a CoO , mientras que el segundo sería asignado a la reducción de CoO a Co^0 . A diferencia de estos catalizadores, la muestra sintetizada por DPNaOH presentó tres picos a 149, 208 y 298°C; en la Tabla 4.6 se muestra la suma del consumo de H_2 de los dos picos a baja temperatura (columna "Pico 1"), la cual es equivalente al hidrógeno consumido por las otras muestras, es entonces que los dos primeros están relacionados con la reducción de oro y parte del óxido de cobalto y el último a la reducción del resto del óxido de cobalto.

Como se puede observar en la Figura 4.8, la proporción de oro reducido para los materiales de oro soportado con una carga nominal del 10% de cobalto, es poco factible debido al traslape de los picos de reducción del Co_3O_4 y el Au^{3+} .

El consumo de hidrógeno calculado para los catalizadores en los que el soporte se sintetizó por $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ y DPNaOH indica que alrededor del 92 y 80% (Tabla 4.6), respectivamente, del cobalto contenido en estos soportes se redujo, presentándose, como se había comentado anteriormente el corrimiento de los picos de reducción del óxido de cobalto. En el caso del catalizador $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH se observa que la cantidad de cobalto reducido disminuye al compararse con su respectivo soporte ($10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH), probablemente la adición de oro al material disminuyó la temperatura de algunas de las especies de cobalto que interaccionaban fuertemente con el TiO_2 , sin embargo parte de éstas no lograron ser reducidas bajo las condiciones en las que se llevó a cabo la prueba.

En los catalizadores donde el oro se depositó sobre los soportes sintetizados por IMP, MCQ_{Co(OH)₂} y DPU se observó el corrimiento de los picos asignados a los pasos de reducción del Co₃O₄ a Co⁰ a temperaturas de reducción menores y con base en el consumo de hidrógeno, se determinó que la totalidad del cobalto presente en el catalizador se redujo.

Los resultados obtenidos sugieren que la disminución en la temperatura de reducción del óxido de cobalto en estas muestras, así como el aumento de la cantidad de óxido de cobalto reducido (como en el caso del catalizador Au/10%CoTiO₂ IMP), posiblemente se debe a la existencia de una interacción favorable Au-Co en el catalizador.

En el caso de los materiales modificados con itrio (Figura 4.9) los perfiles de TPR de los soportes con una carga del 10% de este metal sintetizados por IMP, MCQ y DPNaOH presentan un pico de reducción a 460, 458 y 441°C, respectivamente; este pico posiblemente podría atribuirse a la reducción de una parte del Y₂O₃^[68] presente en la muestra a itrio metálico. Para cada material, 10%YTiO₂ IMP, 10%YTiO₂ MCQ y 10%YTiO₂ DPNaOH, se encontró que alrededor del 37, 26 y 6% del itrio se redujo, respectivamente.

Por otra parte, al igual que en el material modificado con cobalto, en la muestra Au/1%YTiO₂ DPU se observa sólo un pico con un máximo a 126°C, a un grado centígrado de temperatura por debajo del pico encontrado en el Au/TiO₂, registrando un reducción del 76% de oro reducido soportado (Tabla 4.7). De igual manera, los catalizadores donde el oro se depositó sobre soportes con un 10% de metal preparados por IMP, MCQ, DPU y DPNaOH, muestran un pico a 186, 179, 181 y 184°C, respectivamente, así como un hombro alrededor de 225°C, los cuales se relacionan con la reducción de especies de oro; el consumo de hidrógeno indica que alrededor del 68, 74, 90 y 78% (Tabla 4.7) del oro presente en los materiales Au/10%YTiO₂ IMP, Au/10%YTiO₂ MCQ, Au/10%YTiO₂ DPU y Au/10%YTiO₂ DPNaOH, respectivamente, se reduce.

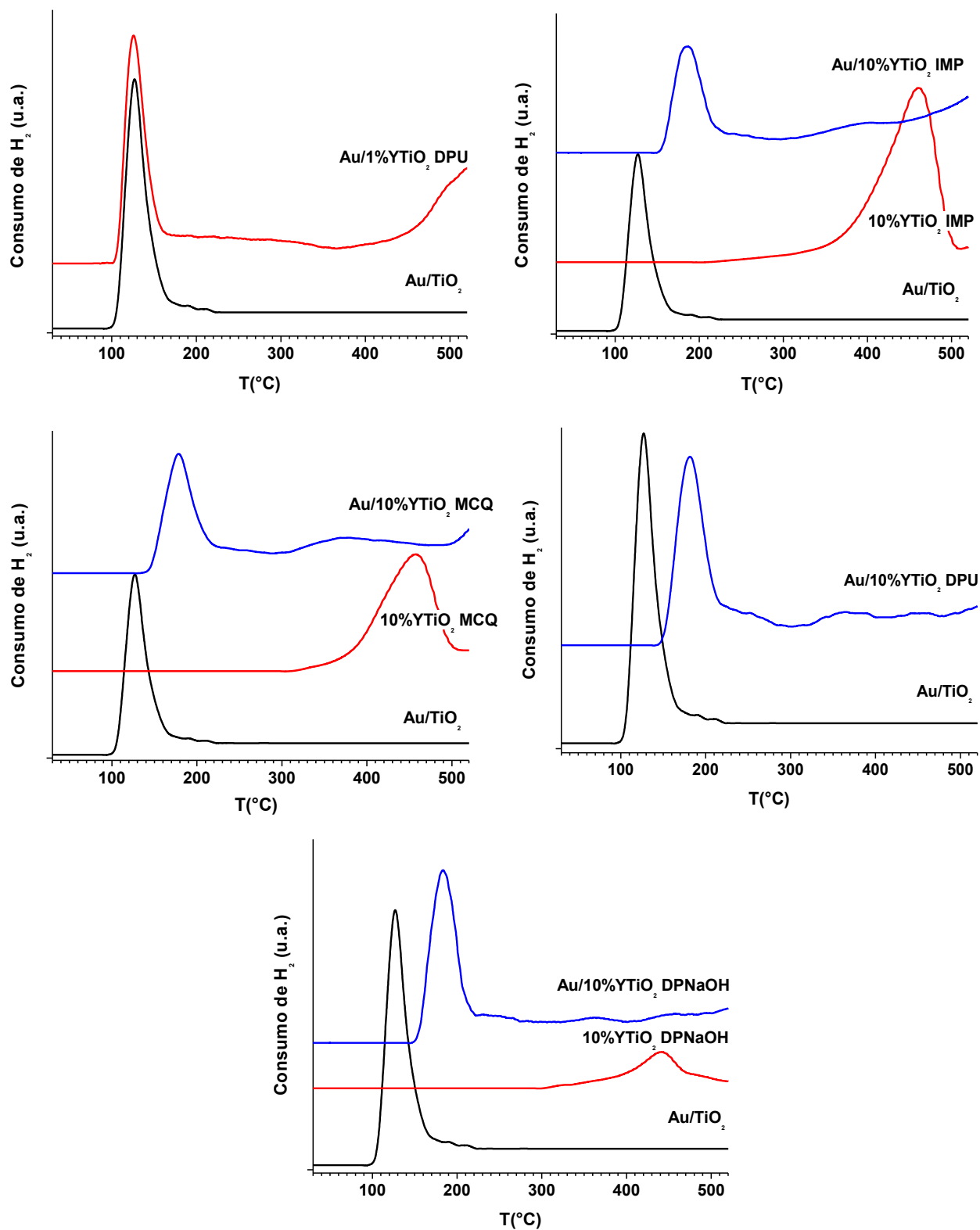


Figura 4.9 Perfiles de TPR de los catalizadores modificados con itrio y sus respectivos soportes.

Como en el caso de los catalizadores modificados con cobalto, los materiales con itrio presentan un bajo porcentaje de oro reducido, debido probablemente a que una parte de este metal se redujo previo a la prueba, durante la síntesis de la muestra.

Tabla 4.7 Consumo de H₂ para los catalizadores de oro soportado sobre TiO₂ modificado con itrio y su soporte respectivo.

Muestra	Contenido (μmol/g)		Consumo de H ₂ (μmol/g)		%Au reducido	%Y reducido
	Au	Y	Au	Y		
1%YTiO ₂ DPU	-	65	-	-	-	-
Au/1%YTiO ₂ DPU	193	65	222	-	76	-
10%YTiO ₂ IMP	-	1035	-	576	-	37
Au/10%YTiO ₂ IMP	143	1035	193	-	68	-
10%YTiO ₂ MCQ	-	952	-	369	-	26
Au/10%YTiO ₂ MCQ	187	952	209	247	74	17
10%YTiO ₂ DPU	-	887	-	-	-	-
Au/10%YTiO ₂ DPU	169	887	229	57	90	4
10% YTiO ₂ DPNaOH	-	783	-	71	-	6
Au/10% YTiO ₂ DPNaOH	177	783	207	-	78	-

Es importante señalar que a pesar de que los soportes sintetizados por los métodos de IMP, MCQ y DPNaOH mostraron un grado de reducción notable, al depositar el oro sobre estos soportes, la reducción del itrio fue inhibida, siendo nula para el Au/10%YTiO₂ IMP y el Au/10%YTiO₂ DPNaOH, mientras que el Au/10%YTiO₂ MCQ presentó 17% de itrio reducido (Tabla 4.7); lo anterior puede indicar que no existe una interacción positiva entre el oro y el itrio presentes en los catalizadores.

Los catalizadores modificados con escandio presentan un comportamiento similar a los que contienen itrio, los perfiles de TPR de los catalizadores y de los respectivos soportes se muestran en la Figura 4.10. Los soportes muestran picos anchos que pueden deberse a la reducción de Sc₂O₃ en el caso de la muestras preparada por IMP o de Sc₂O₃ y de TiO₂

para la muestra sintetizada por DPU ya que la banda que presenta este material es muy ancha; para la muestra 10%ScTiO₂ IMP se encontró que el pico representa la reducción de alrededor del 6% del escandio presente en el material (Tabla 4.8).

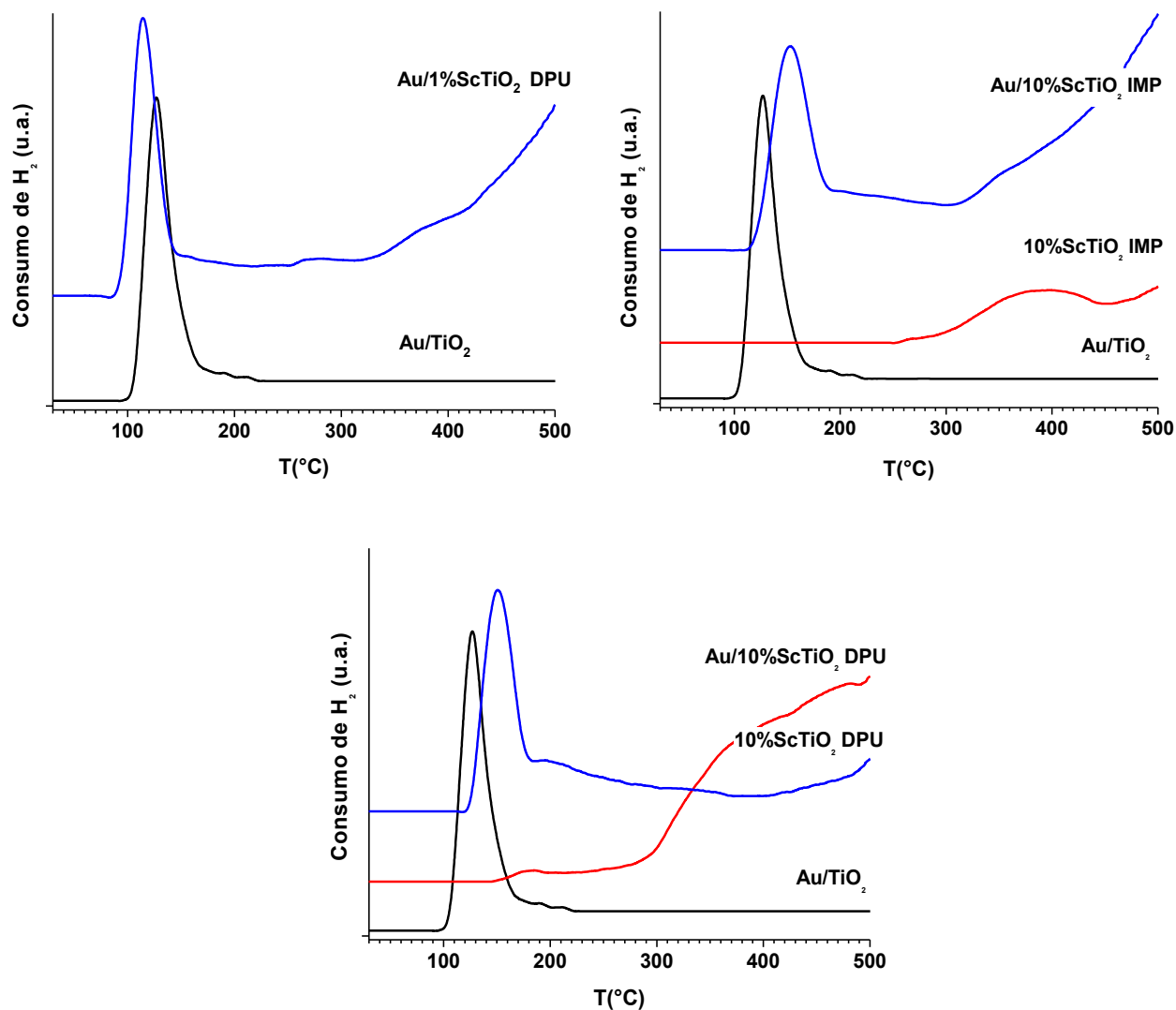


Figura 4.10 Perfiles de TPR de los catalizadores modificados con escandio y sus respectivos soportes.

En cuanto a los catalizadores, los materiales Au/1%ScTiO₂ DPU, Au/10%ScTiO₂ IMP y Au/10%ScTiO₂ DPU muestran un pico a 114, 153 y 151°C, respectivamente, y un hombro pequeño alrededor de 200°C, ambos característicos de la reducción de oro; el pico que presenta cada uno de estos catalizadores representa la reducción del 68, 78 y 79% del oro depositado en cada catalizador (Tabla 4.8). Para estos materiales también se supone que parte del oro depositado sobre el soporte se redujo durante la síntesis y/o secado del catalizador, provocando que el rendimiento de reducción de oro fuera menor al 100%.

Tabla 4.8 Consumo de H₂ para los catalizadores de oro soportado sobre TiO₂ modificado con escandio y su soporte respectivo.

Muestra	Contenido (μmol/g)		Consumo de H ₂ (μmol/g)		%Au reducido	%Sc reducido
	Au	Sc	Au	Sc		
1%ScTiO ₂ DPU	-	147	-	-	-	-
Au/1%ScTiO ₂ DPU	203	147	208	-	68	-
10%ScTiO ₂ IMP	-	1639	-	142	-	6
Au/10%ScTiO ₂ IMP	191	1639	224	-	78	-
10%ScTiO ₂ DPU	-	1595	-	-	-	-
Au/10%ScTiO ₂ DPU	250	1595	295	-	79	-

Los resultados obtenidos de los catalizadores modificados con itrio o escandio, muestran que la adición de cualquiera de estos metales, aumenta la temperatura de reducción del oro, aspecto que puede influir en sus características catalíticas y por ende en su actividad en la oxidación de CO.

4.7 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)

Una de las técnicas ampliamente usada para la caracterización de las superficies catalíticas es la espectroscopia infrarroja de moléculas prueba, siendo el CO la molécula prueba más utilizada para el estudio de los catalizadores de oro soportado; mediante esta técnica es posible determinar la naturaleza y estado electrónico de los sitios activos existentes en estos materiales.

La adsorción de CO sobre la superficie del oro se da en dos formas: i) lineal, a través de un enlace simple (Figura 4.11a) y ii) tipo puente, en la cual el átomo de carbono forma enlaces σ con dos átomos del metal (Figura 4.11b). Estudios^[55,56] sugieren que la banda relacionada con la adsorción de CO entre dos átomos de oro se encuentra en la región de 1900-2000 cm^{-1} .

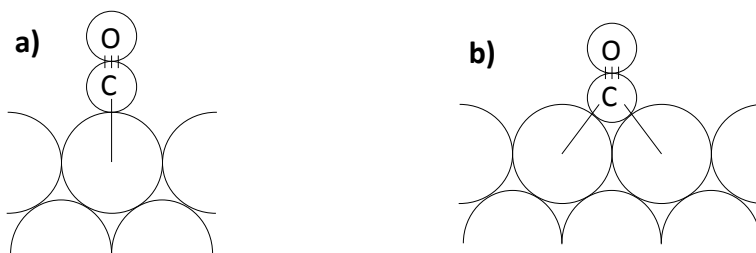


Figura 4.11 Quimisorción del monóxido de carbono sobre la superficie del oro en forma: **a)** lineal y **b)** tipo puente.

Investigaciones realizadas muestran que el CO es adsorbido en forma lineal sobre sitios de baja coordinación de oro metálico o catiónico, diferenciándose entre sí por la posición de la banda de absorción y la estabilidad de las especies de CO adsorbidas sobre estos sitios. Se ha observado que las especies de oro catiónico en su mayoría son del tipo Au^+ debido a que los sitios de Au^{3+} son fácilmente reducidos por el CO;^[73] comúnmente, las bandas relacionadas con las especies $\text{Au}^+\text{-CO}$ se observan en la región de 2188-2160 cm^{-1} ,^[71,72] mientras que las bandas de especies $\text{Au}^0\text{-CO}$ se encuentran a números de onda menores entre 2138 y 2008 cm^{-1} .^[71,72]

Así mismo, se ha reportado la existencia de especies $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$, cuya banda de absorción se observa entre $2154\text{-}2116\text{ cm}^{-1}$; [67,73,74] siendo esta banda atribuida a la adsorción de CO sobre: i) partículas bidimensionales que se encuentran cargadas positivamente debido al contacto con el soporte, ii) sitios oxidados presentes en la superficie de las partículas metálicas o en su perímetro, iii) sitios de la superficie de las partículas metálicas cargados positivamente como consecuencia de la adsorción de oxígeno, iv) sitios de oro polarizados positivamente o v) sitios metálicos deficientes de electrones. [67]

En el caso del TiO_2 , se ha encontrado que las moléculas pueden ser adsorbidas sobre sitios de Ti^{+4} de diferente naturaleza, cuyas bandas se pueden encontrar entre 2208 y 2174 cm^{-1} , siendo la principal diferencia entre estas especies la acidez que presentan. Para las especies más ácidas, $\alpha\text{-Ti}^{+4}$, se observan bandas de adsorción alrededor $2208\text{-}2205\text{ cm}^{-1}$, mientras que las bandas a $2190\text{-}2178$ se atribuyen a sitios $\beta\text{-Ti}^{+4}$ de acidez media. Para los sitios de menor acidez se observa una banda a 2165 cm^{-1} la cual tiene una banda secundaria a 2127 cm^{-1} relacionada con la adsorción de especies ^{13}CO . [73]

Las muestras analizadas por esta técnica fueron los catalizadores que presentaron la mayor y menor actividad en la oxidación de CO de cada serie de materiales modificados con Co, Y o Sc, así como su respectivo soporte. Para la serie del cobalto se estudiaron los catalizadores $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU, $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH y $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$; para el itrio se analizaron los $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ DPU y $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ IMP; y para el escandio, el $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ DPU y el $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ IMP, además del $\text{Au}/1\%\text{ScTiO}_2$ DPU tratado térmicamente tanto en aire como en hidrógeno.

Los espectros de IR tomados a temperatura ambiente de los soportes tratados térmicamente bajo un flujo de aire a 400°C se muestran en la Figura 4.12, en ellos se pueden observar dos bandas principalmente. En el caso de los soportes modificados con cobalto y preparados por DPNaOH Y $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$, la primera de las bandas se encontró a 2177 y 2174 cm^{-1} y la segunda a 2123 y 2111 cm^{-1} , respectivamente, teniendo ambas muestras un mínimo a 2143 cm^{-1} .

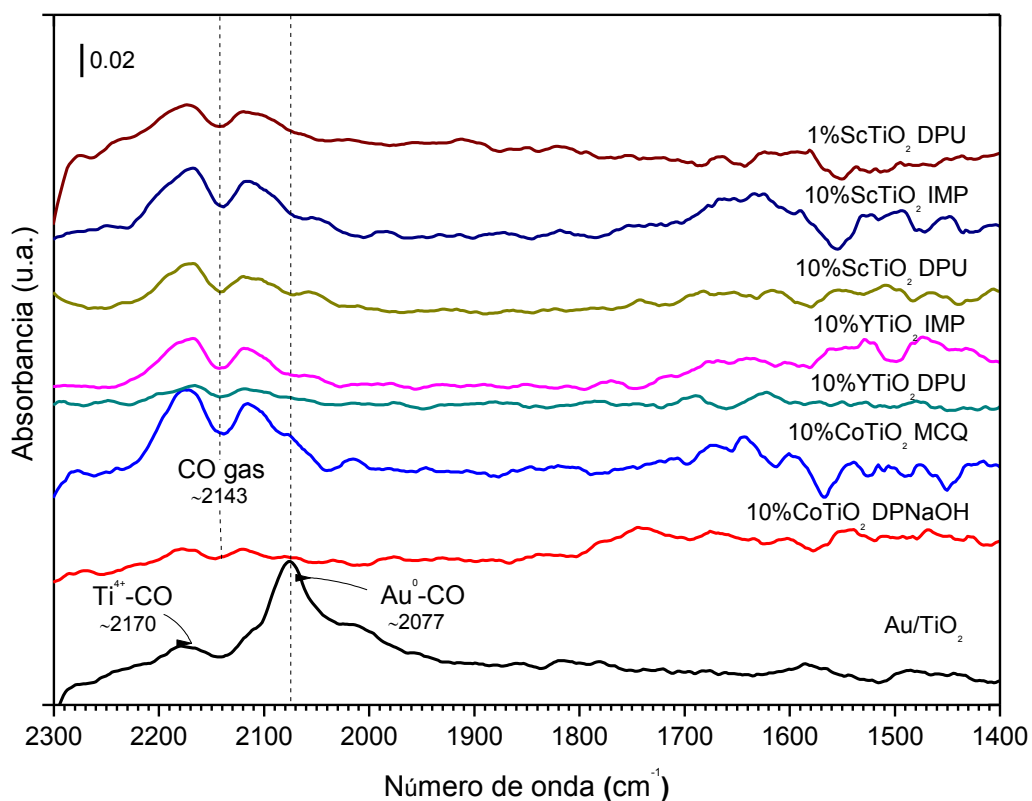


Figura 4.12 Espectros DRIFT de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre los soportes de TiO_2 modificados.

Para los materiales modificados con itrio sintetizados por IMP y DPU, la primera banda se presentó alrededor de 2166 y 2162 cm^{-1} y la segunda a 2119 y 2117 cm^{-1} , respectivamente, con un mínimo a 2142 cm^{-1} ; mientras que las muestras con escandio preparadas por IMP y DPU con una carga nominal de 10% de metal presentaron la primera banda a 2170 y 2172 cm^{-1} y la segunda a 2116 y 2123 cm^{-1} , respectivamente, con un mínimo en 2141 cm^{-1} ; el comportamiento de la muestra $1\%\text{ScTiO}_2$ DPU fue muy similar al de estas últimas presentando bandas de adsorción a 2177 y 2123 cm^{-1} con un mínimo a 2142 cm^{-1} .

Al analizar los resultados obtenidos de los espectros de los soportes, se concluye que las bandas pueden atribuirse al CO en fase gas cuyo pico característico se encuentra a ~ 2143

cm^{-1} .^[53,67] Lo anterior hace suponer que los soportes sintetizados no adsorben en gran cantidad CO, a diferencia de los catalizadores estudiados.

Es importante resaltar, que para obtener los espectros IR a temperatura ambiente de las muestras analizadas, se hizo necesario estabilizar el espectro mediante el monitoreo de la adsorción de CO sobre los materiales durante un intervalo de tiempo determinado (sección 3.3.5). En el caso de los catalizadores se observó una evolución de las bandas encontradas a través del tiempo, mientras que los espectros de los soportes no presentaron ningún cambio durante el proceso de estabilización.

En la figura 4.13 se presentan los espectros IR del catalizador de referencia, Au/TiO₂, en función del tiempo, obtenidos a temperatura ambiente; en esta se observa que el espectro tomado a 5 min después de haberse iniciado la adsorción sobre el catalizador, presenta dos bandas a 2170 y 2108 cm^{-1} ; se puede notar que la primera de ellas (2170 cm^{-1}) permanece con una intensidad constante durante el tiempo de estabilización, a diferencia de la banda a 2108 cm^{-1} , cuya intensidad disminuye al paso del tiempo, dando lugar a la aparición de una banda a 2077 cm^{-1} ; así mismo, se puede observar la aparición de un hombro a $\sim 2015 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con la adsorción de CO entre dos átomos de oro formando un enlace tipo puente entre éstos.^[55,56] La banda a 2170 cm^{-1} se relaciona con la adsorción de CO sobre especies de Ti⁺⁴ del soporte,^[73] mientras que las bandas a 2108 y 2077 cm^{-1} posiblemente son producto de la adsorción de CO lineal sobre sitios de oro^[54,55,74] del tipo Au^{δ+} y Au⁰, respectivamente. El comportamiento de la banda a 2108 cm^{-1} indica que durante la adsorción, especies Au^{δ+} están siendo reducidas por el CO, propiciando la generación de sitios de oro metálico, fenómeno que se ve reflejado en el aumento de la intensidad de la banda a 2077 cm^{-1} .

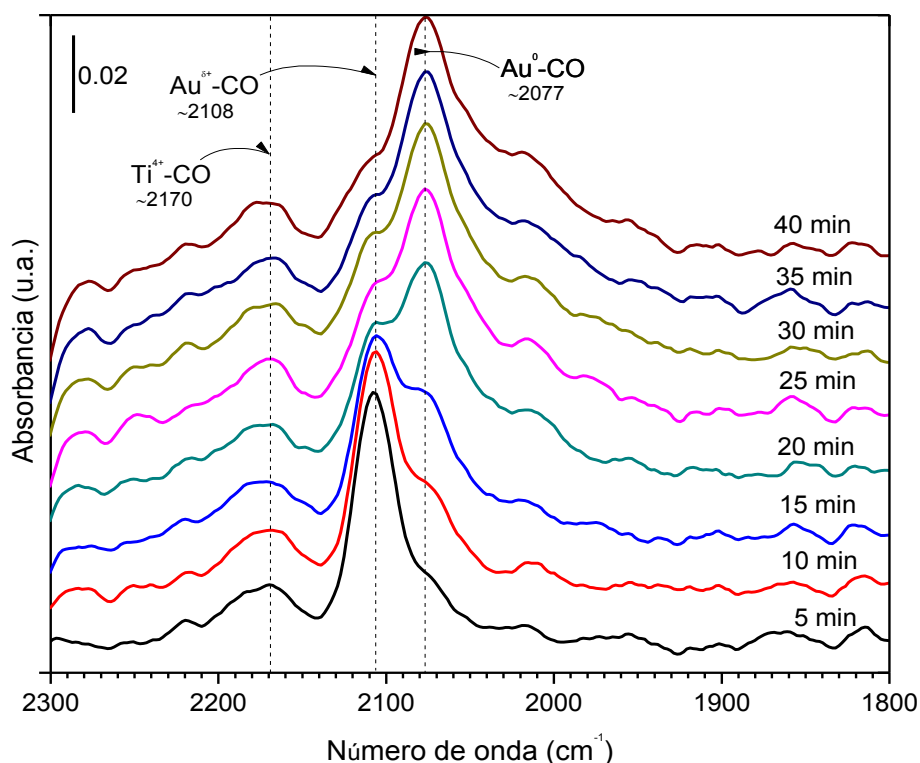


Figura 4.13 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/TiO₂ tratado térmicamente en aire, en función del tiempo.

Los espectros de los materiales modificados con cobalto respecto al tiempo (Figuras 4.14 a 4.16) presentan la formación de bandas de absorción similares a las del catalizador de referencia durante la estabilización. Para los catalizadores en donde el soporte se preparó por el método de DPU (Figura 4.14) y MCQ_{Co(OH)₂} (Figura 4.16), se observan después de 5 min de iniciar la adsorción de CO bandas alrededor de ~ 2170 y ~ 2110 cm⁻¹, para ambos casos, las cuales se atribuyen a especies de Ti⁺⁴-CO y Au^{δ+}-CO, respectivamente. A partir de los 10 min se observa una banda a ~ 2100 cm⁻¹ relacionada con la adsorción de CO sobre dos átomos de oro; así como el aumento de intensidad de otra banda a 2073 cm⁻¹ relacionada con la adsorción de CO sobre sitios de baja coordinación de oro metálico; como en el caso del catalizador de referencia se sugiere que esta banda es resultado de la reducción de cationes de oro (Au^{δ+}), debido a que su intensidad se incrementa al disminuir la banda a ~ 2110 cm⁻¹. La banda que corresponde a la adsorción de CO sobre el soporte

(Ti^{+4}) se muestra estable a través de tiempo, puesto que su intensidad y posición no presenta cambios notables. El catalizador $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH (Figura 4.15) presenta el mismo comportamiento que los anteriores, sin embargo, en este catalizador se puede notar a partir de los 5 min de adsorción la formación de las bandas a 2111 , 2071 cm^{-1} y 2006 cm^{-1} .

La principal diferencia entre los espectros estabilizados de los catalizadores modificados con cobalto se observó en la banda a ~ 2100 cm^{-1} debido a que su intensidad representó la mitad o un tercio de la intensidad de la banda que se encontró a ~ 2070 cm^{-1} .

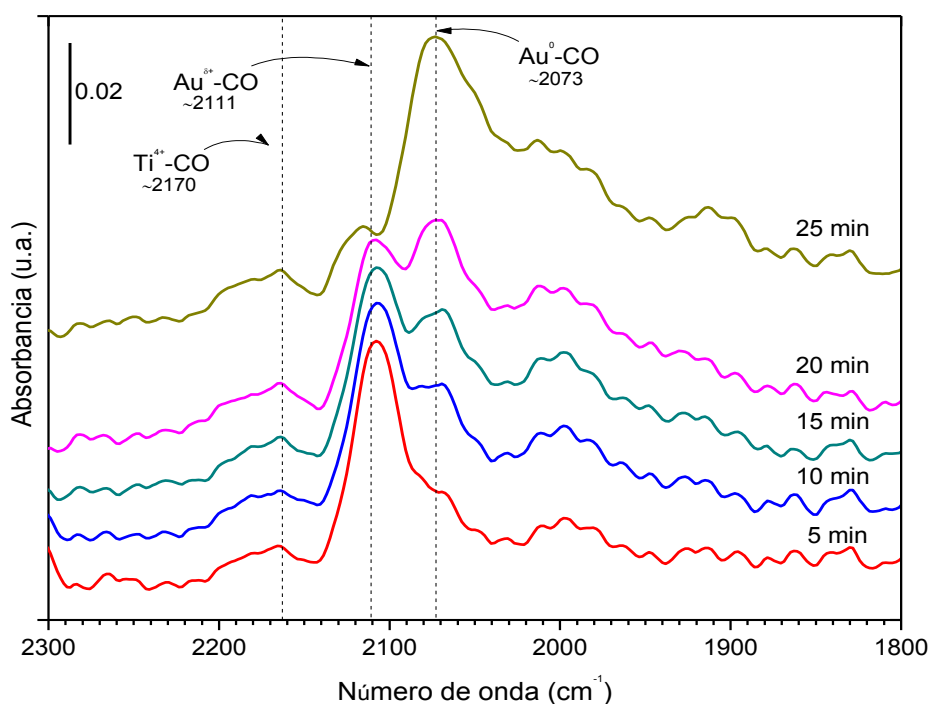


Figura 4.14 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU tratado térmicamente en aire, en función del tiempo.

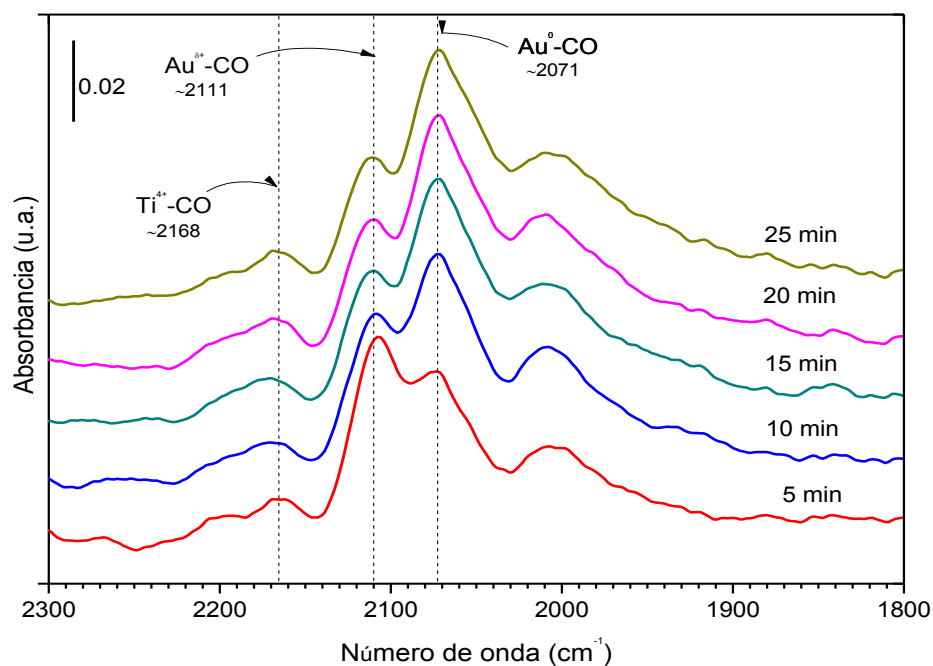


Figura 4.15 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/10%CoTiO₂ DPNaOH tratado térmicamente en aire, en función del tiempo.

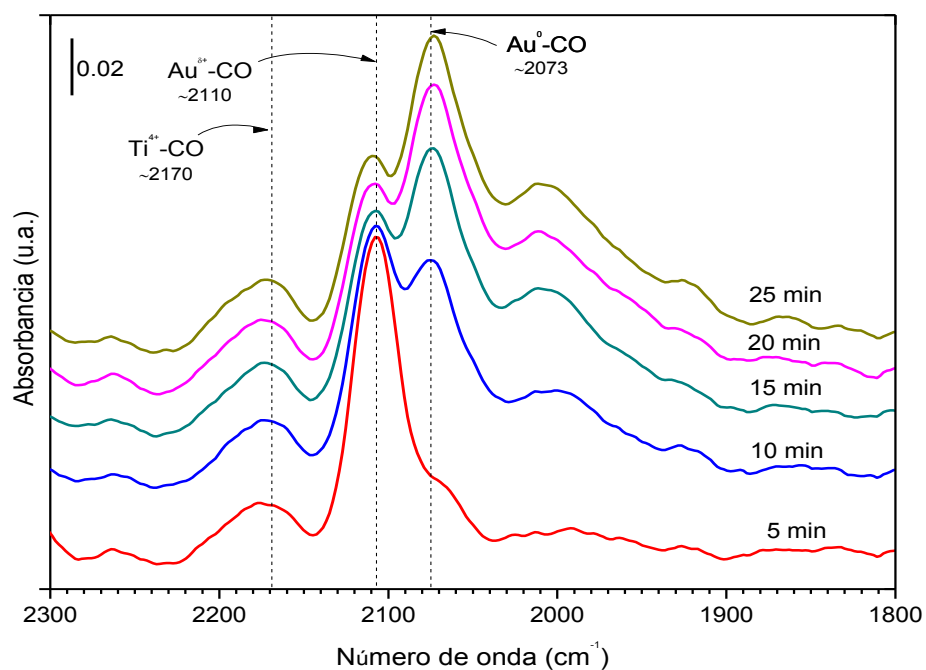


Figura 4.16 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/10%CoTiO₂ MCQ Co(OH)₂ tratado térmicamente en aire, en función del tiempo.

En el caso de los catalizadores modificados con itrio (Figura 4.17) y escandio (Figuras 4.18 y 4.19a) tratados en aire, se observó nuevamente una banda relacionada con especies $\text{Au}^{\delta+}$ alrededor 2100 cm^{-1} , cuya intensidad disminuye a través del tiempo, debido a la reducción de estas especies, dando lugar a la banda de adsorción sobre sitios de oro metálico a $\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$. Al finalizar la estabilización, el espectro del catalizador $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ DPU presentó bandas a 2166 , 2110 y 2069 cm^{-1} (Figura 4.17b) y el $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ IMP a 2170 , 2108 y 2065 cm^{-1} (Figura 4.17a); para ambas muestras se puede suponer que el itrio no favorece la reducción de sitios $\text{Au}^{\delta+}$ debido a que la intensidad de la banda a $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ es próxima a la de la banda a 2070 cm^{-1} . Este mismo comportamiento se observa para los materiales modificados con escandio, en donde el $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ IMP (Figura 4.18a) presenta una mayor cantidad de sitios de oro a alrededor de 2100 cm^{-1} en comparación con el $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ DPU (Figura 4.18b).

Para la muestra $\text{Au}/1\%\text{ScTiO}_2$ DPU tratada en aire (Figura 5.19a) se encontraron bandas a 2173 , 2102 y 2073 cm^{-1} , mientras que la muestra tratada en hidrógeno (Figura 5.19b) sólo presenta dos bandas a 2168 y 2064 cm^{-1} , al término de la estabilización.

Para el catalizador $\text{Au}/1\%\text{ScTiO}_2$ DPU tratado en hidrógeno (Figura 4.19b) se puede observar una banda de adsorción de CO sobre especies de $\text{Au}^{\delta+}$ a 2091 cm^{-1} cinco minutos después de haberse iniciado la adsorción de CO; esta banda, a diferencia de los catalizadores tratados en aire, no parece disminuir de manera notable a través del tiempo, lo cual indica que posiblemente el tratamiento en hidrógeno favorezca la formación de sitios de oro metálico, en donde el CO es adsorbido.

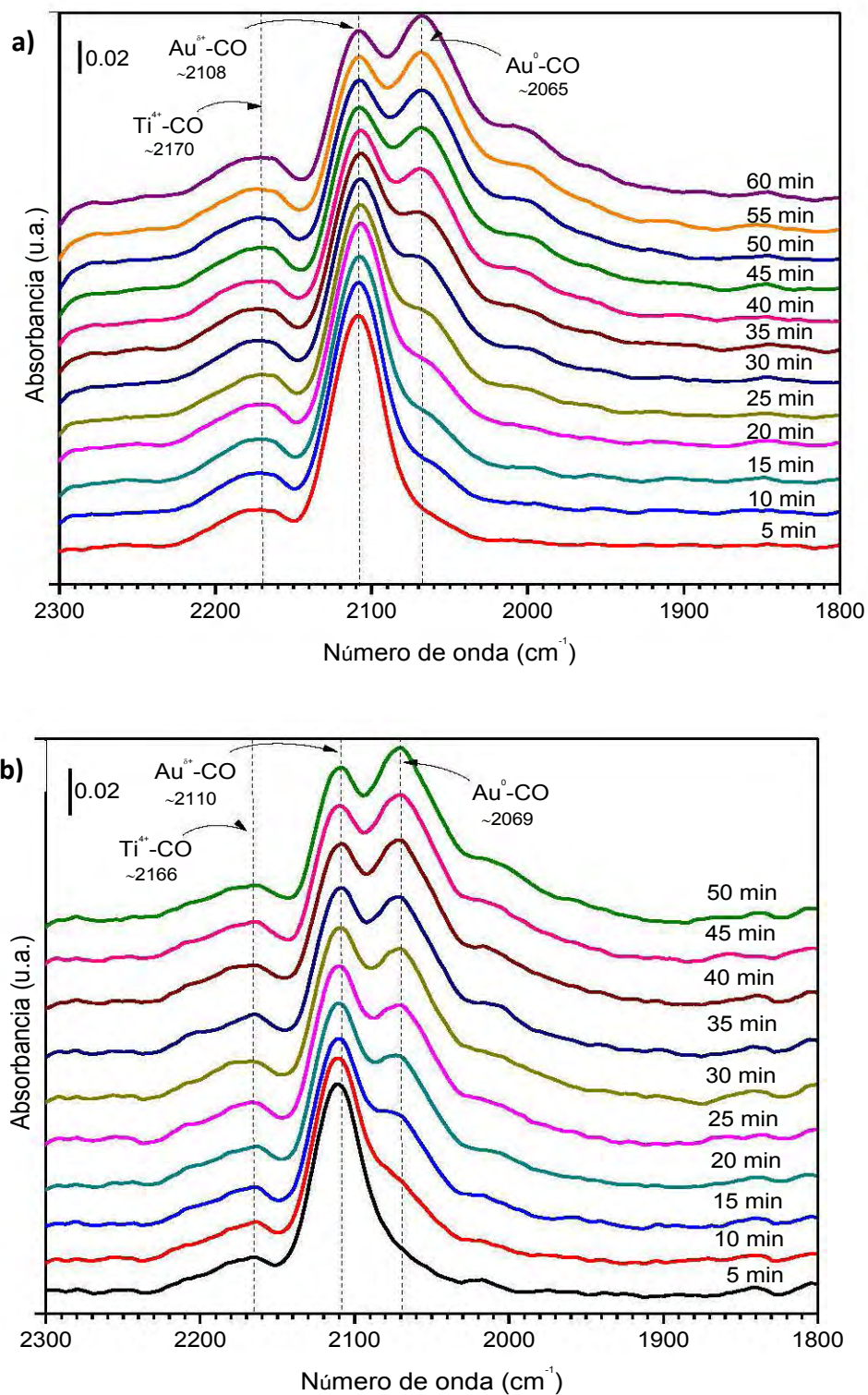


Figura 4.17 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre los catalizadores: a) Au/10%YTiO₂ IMP y b) Au/10%YTiO₂ DPU, tratados térmicamente en aire en función del tiempo.

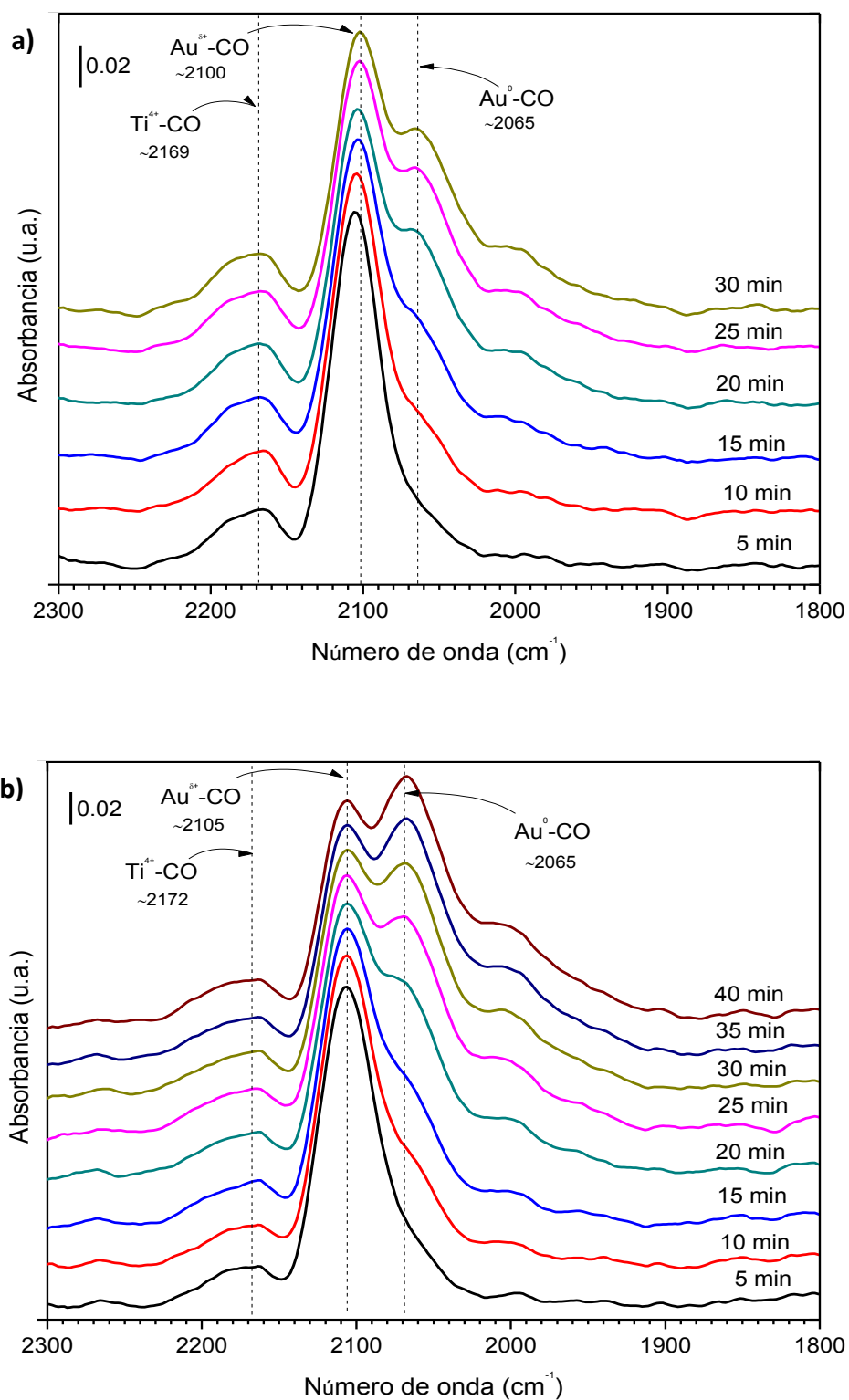


Figura 4.18 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre los catalizadores: **a)** Au/10%ScTiO₂ IMP y **b)** Au/10%ScTiO₂ DPU, tratados térmicamente en aire en función de la temperatura.

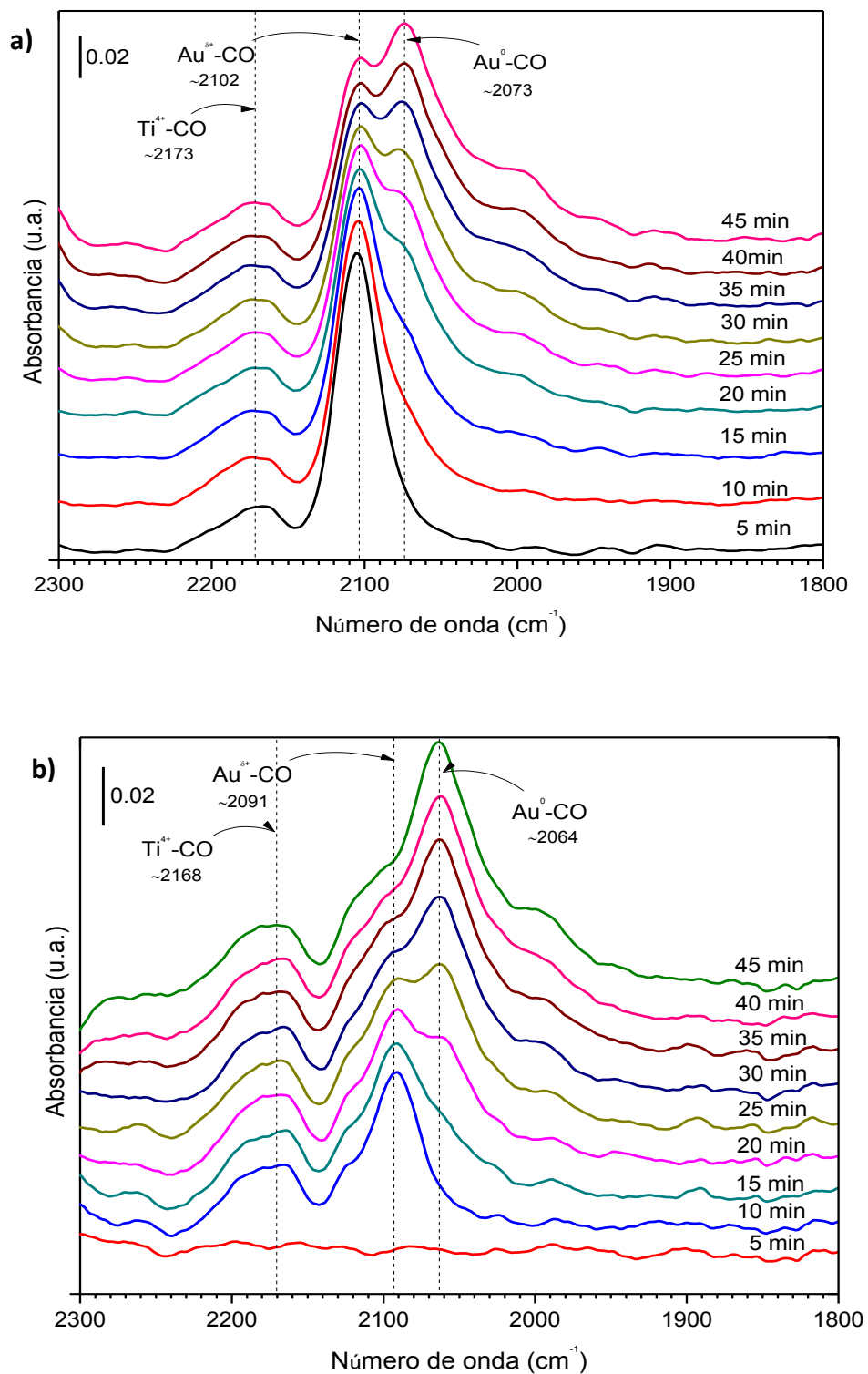


Figura 4.19 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/1%ScTiO₂ DPU tratado térmicamente en **a)** aire y **b)** hidrógeno, en función de la temperatura.

En la Figura 4.20 se muestra los espectros a temperatura ambiente tanto del catalizador de referencia como de los modificados, resultado del proceso de estabilización. Se puede notar que los espectros de los catalizadores modificados presentan bandas equivalentes a las del catalizador de referencia. La principal diferencia entre estos materiales se observó en la banda de adsorción a $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ al definirse más en los materiales modificados, siendo su intensidad igual o mayor a la intensidad de la banda encontrada a $2064\text{-}2077\text{ cm}^{-1}$ cuando los catalizadores se modificaron con itrio o escandio.

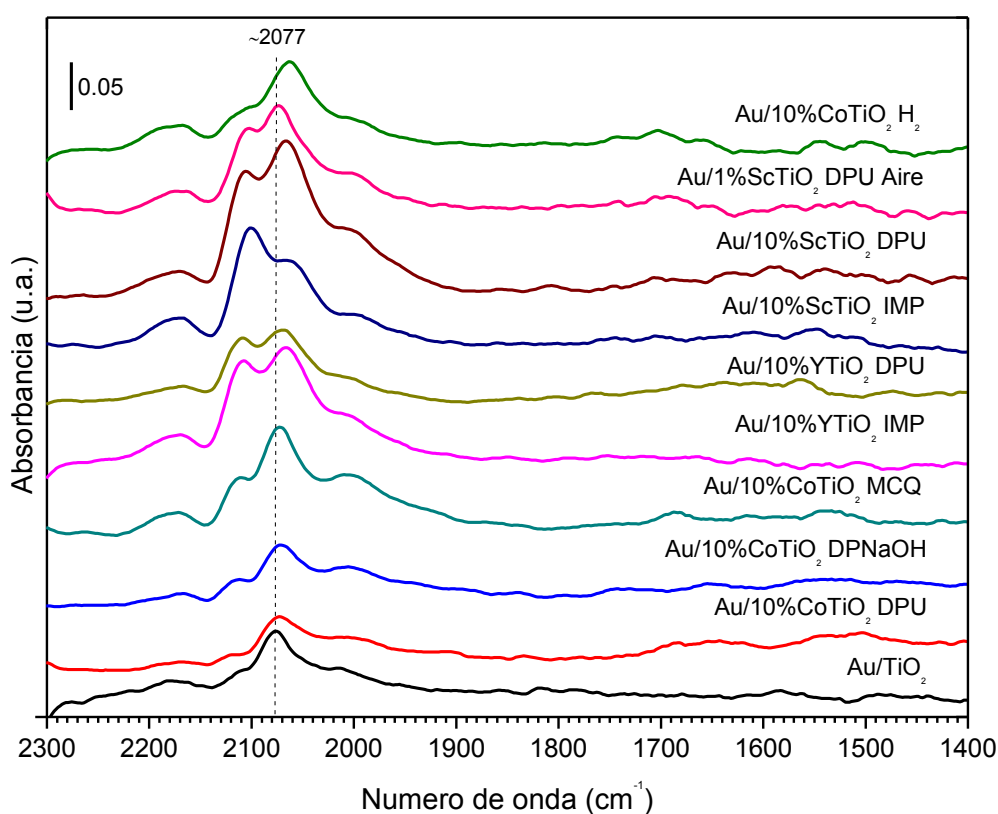


Figura 4.20 Espectros DRIFT de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre los catalizadores de oro soportado en TiO_2 modificado, calcinados o reducidos.

Con la finalidad de conocer la fuerza con que los catalizadores adsorben el CO sobre su superficie en función de la temperatura, se estudió el comportamiento de las bandas de absorción de CO en un intervalo de temperatura entre 25°C y 300°C , los espectros

resultantes de este análisis se presentan en las Figuras 4.21 a 4.27. En general todas las muestras presentan un comportamiento similar, al observarse que la banda que se encuentra alrededor de 2070 cm^{-1} se desplaza hacia números de onda menores traslapándose con el hombro a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ al aumentar la temperatura en la celda alrededor de 150°C . La disminución de la intensidad de la banda se hace gradual, siendo más notable a partir de 200°C .

En el Au/TiO₂ (Figura 4.21), el máximo de la banda de absorción que se encontró a 2077 cm^{-1} a 25°C sufrió un corrimiento hacia números de onda menores a través de la temperatura ($2073 \rightarrow 2064 \rightarrow 2050 \rightarrow 2046 \rightarrow 2038$) observándose una pequeña banda aún a 300°C alrededor de 2035 cm^{-1} ; mientras que el hombro a $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ mostró un máximo más definido a partir de 100°C a 2110 cm^{-1} y cuya intensidad disminuyó ligeramente estabilizándose a partir de 150°C . En los espectros se puede observar que la intensidad de la banda a 2077 cm^{-1} disminuye de manera apreciable en comparación con las otras dos bandas al aumentar la temperatura, sugiriendo que las especies de CO adsorbidas en estos sitios están débilmente ligadas a las partículas de oro metálico, permitiendo que la desorción de las moléculas de CO debido a la temperatura sea más fácil en comparación con las adsorbidas sobre el soporte o las especies de oro, $\text{Au}^{\delta+}$, observadas a un número de onda mayor. Es entonces que el desplazamiento de la banda a 2077 cm^{-1} , podría atribuirse a la disminución de interacciones dipolo-dipolo, debido a la disminución de CO adsorbido sobre estos sitios. A partir de este análisis se podría suponer que las moléculas adsorbidas en sitios de débil adsorción (Au^0) son las que reaccionan de manera más fácil y rápida durante la oxidación de CO en comparación con aquellas que se encuentran ligadas a especies del soporte o especies de oro de mayor longitud de onda (Ti^{4+} o $\text{Au}^{\delta+}$, respectivamente).

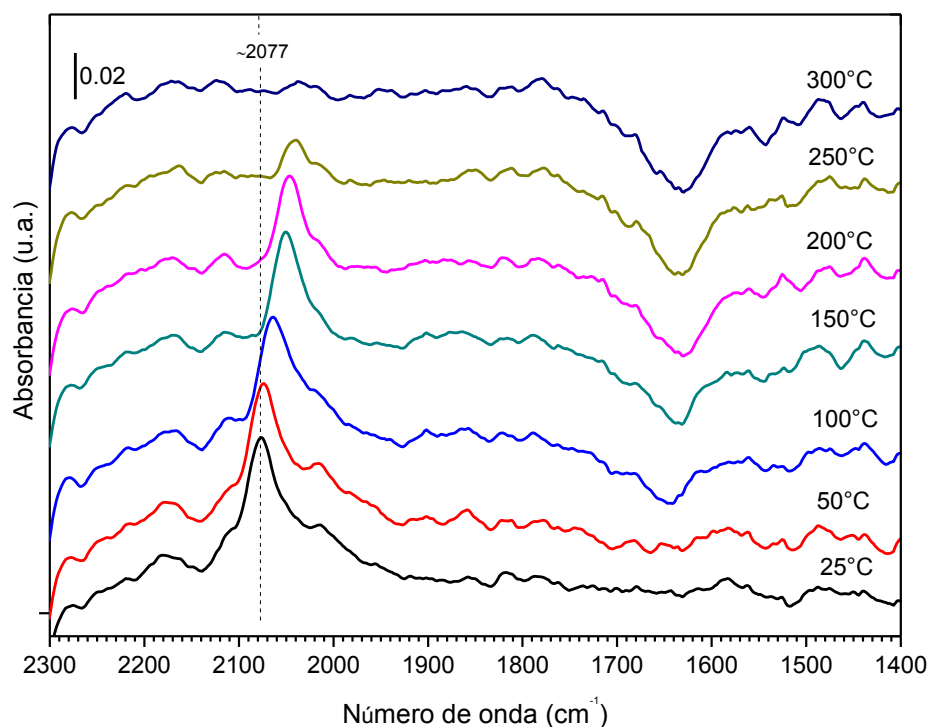


Figura 4.21 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre Au/TiO₂ tratado térmicamente en aire, en función de la temperatura.

Los catalizadores modificados con cobalto presentan cuatro bandas principalmente (Figuras 4.22 a 4.24). En el catalizador Au/10%CoTiO₂ DPU (Figura 4.22) se observan bandas a 2170, 2111, 2073 y 2013 cm⁻¹ a 25°C. Las bandas a 2170 cm⁻¹ (relacionada con CO adsorbido en TiO⁺⁴) y 2111 cm⁻¹ (atribuida a CO adsorbido en Au^{δ+}) disminuyen gradualmente a través de la temperatura, siendo baja su intensidad a 300°C; la posición de estas bandas permanece constante al incrementarse la temperatura, a diferencia de la banda a 2073 cm⁻¹ (CO adsorbido en Au⁰) la cual presenta un corrimiento hacia el rojo (2071→2065→2052→2046→2040→2033) debido, como en el caso del catalizador de referencia, a la debilidad con que se adsorbe el CO sobre estos sitios en comparación con la adsorción de las moléculas de este gas sobre el Ti⁺⁴ o los sitios Au^{δ+}; esta banda se traslapa con el hombro que se encontró a ~2013 cm⁻¹ a una temperatura de 150°C, para

luego disminuir su intensidad paulatinamente hasta los 300°C, donde aún se observa una banda de absorción de CO sobre sitios de oro metálico.

La muestra Au/10%CoTiO₂ DPNaOH presenta un comportamiento similar al anterior. En los espectros de este material (Figura 4.23), se observa que las bandas a 2168 y 2111 cm⁻¹, disminuyen lentamente hasta 300°C, donde aún se pueden percibir. La banda que se encontró a 2071 cm⁻¹ se corrió a 2030 cm⁻¹ a 300°C, disminuyendo su intensidad a partir de los 100°C. Al igual que la muestra preparada por DPU, a 300°C se observa una banda ancha, la cual se puede asignar a la adsorción de CO sobre sitios de oro metálico.

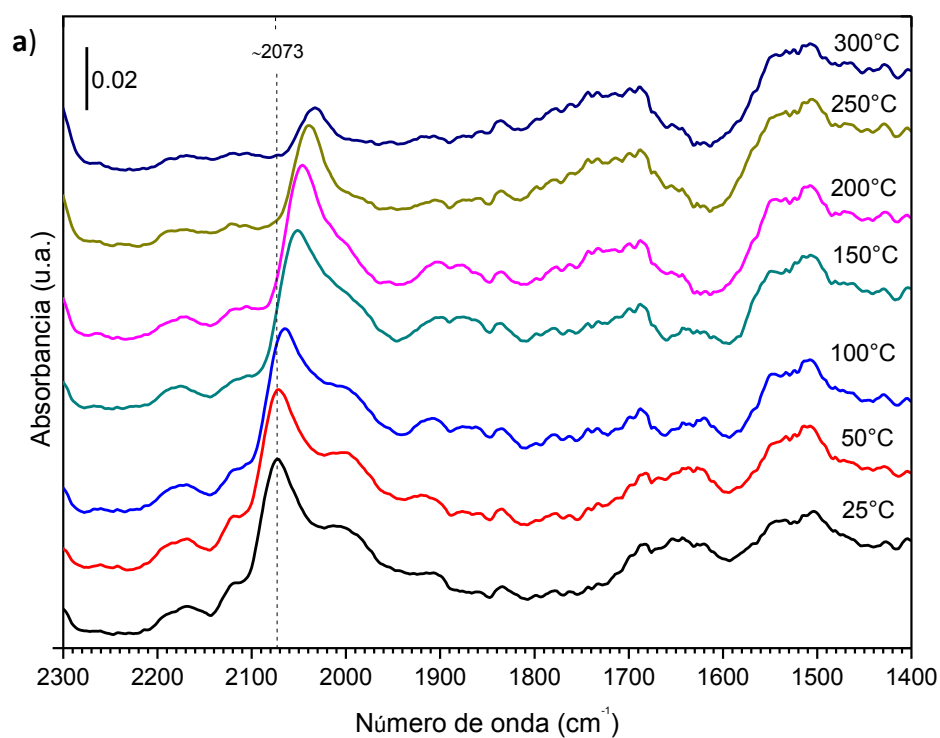


Figura 4.22 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/10%CoTiO₂ DPU tratado térmicamente en aire, en función de la temperatura.

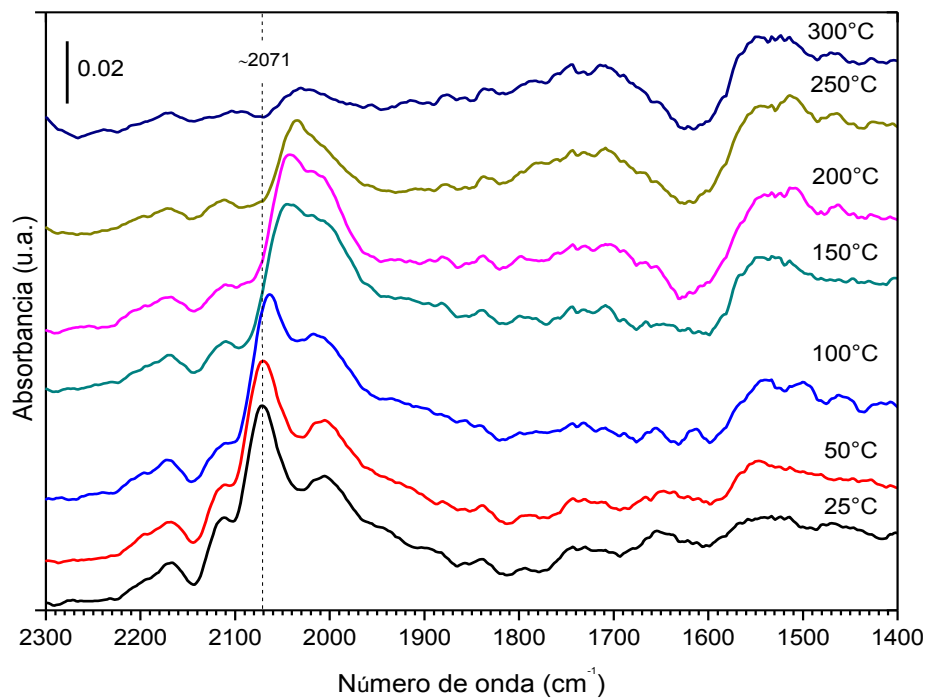


Figura 4.23 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/10%CoTiO₂ DPNaOH tratado térmicamente en aire, en función de la temperatura.

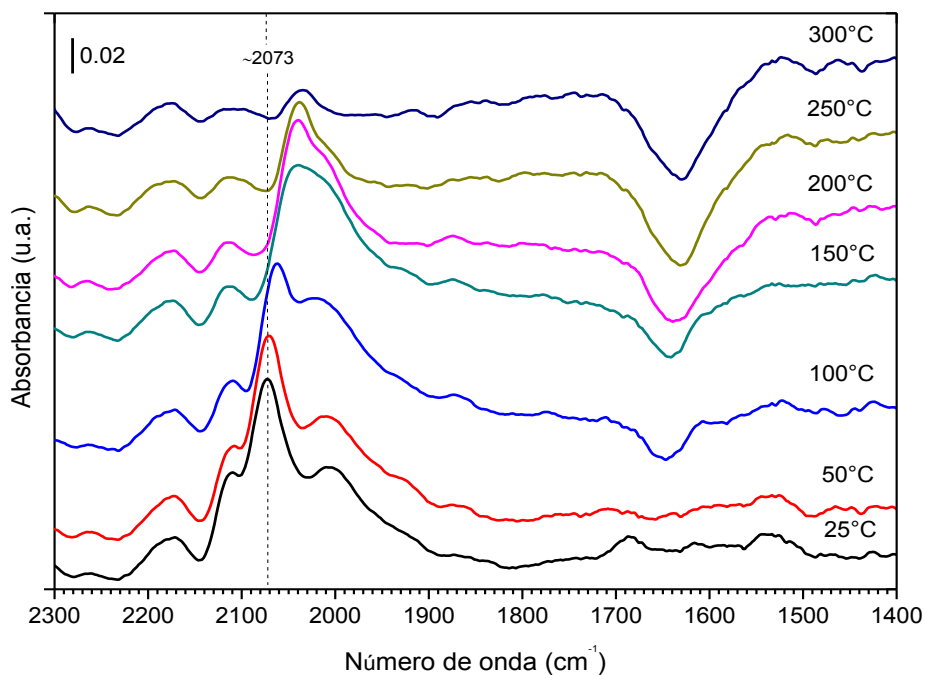


Figura 4.24 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/10%CoTiO₂ MCQ Co(OH)₂ tratado térmicamente en aire, en función de la temperatura.

Para el catalizador Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂} (Figura 4.24), la banda que se presenta a 2170 cm⁻¹ no disminuye al incrementar la temperatura a 300°C, manteniendo su posición durante el experimento, del mismo modo que la banda a 2110 cm⁻¹, cuya intensidad se ve afectada por la temperatura. La banda a 2073 cm⁻¹ sufre un traslape alrededor de 150°C con la banda relacionada con la adsorción de CO entre dos átomos de oro, disminuyendo su intensidad, observándose una banda todavía a 300°C.

Como se puede notar el comportamiento de los catalizadores modificados con cobalto es muy parecido entre ellos, debido a la existencia de sitios de fuerte adsorción sobre el soporte y especies de oro (Au^{δ+}) y de sitios de adsorción débiles sobre partículas de oro metálico; a pesar de su similitud, la variación de las intensidades de los sitios de adsorción a ~2100 cm⁻¹ respecto a la de la banda a ~2070 cm⁻¹, puede marcar una diferencia entre ellos y por consiguiente en su desempeño en la oxidación de CO, aspecto que más adelante se analizará.

Los espectros de los catalizadores modificados con itrio se muestran en la Figura 4.25. El catalizador Au/10%YTiO₂ IMP (Figura 4.25a) muestra tres bandas principalmente a 2170, 2108 y 2065 cm⁻¹ y un hombro a ~2010 cm⁻¹. La banda a 2170 cm⁻¹ presenta un corrimiento a números de onda mayores a partir de 200°C (~2181 cm⁻¹), siendo su posición al final del experimento 2187 cm⁻¹ (a 300°C); este desplazamiento puede deberse a la formación de nuevos sitios sobre el soporte, favorecida por el aumento de temperatura, lo cual se refleja en el aumento de la intensidad de la banda. La banda a 2108 cm⁻¹ disminuye su intensidad a través de la temperatura, manteniendo su posición, haciendo pensar que son sitios de oro catiónico (Au^{δ+}) que adsorben CO fuertemente. El comportamiento de la banda a 2065 cm⁻¹ es diferente, debido a que sufre un desplazamiento a partir de los 100°C hacia número de onda menores (2058→2042→2035→2033→2031), indicando que la adsorción de CO sobre estos sitios (Au⁰) es débil; además, la intensidad de esta banda disminuye en menor grado a la que le antecede, aún cuando la intensidad inicial de ambas bandas a temperatura ambiente era

muy parecida. Esta banda puede observarse aún a 300°C a 2031 cm^{-1} asignándose a la adsorción de CO sobre sitios de baja coordinación de oro metálico.

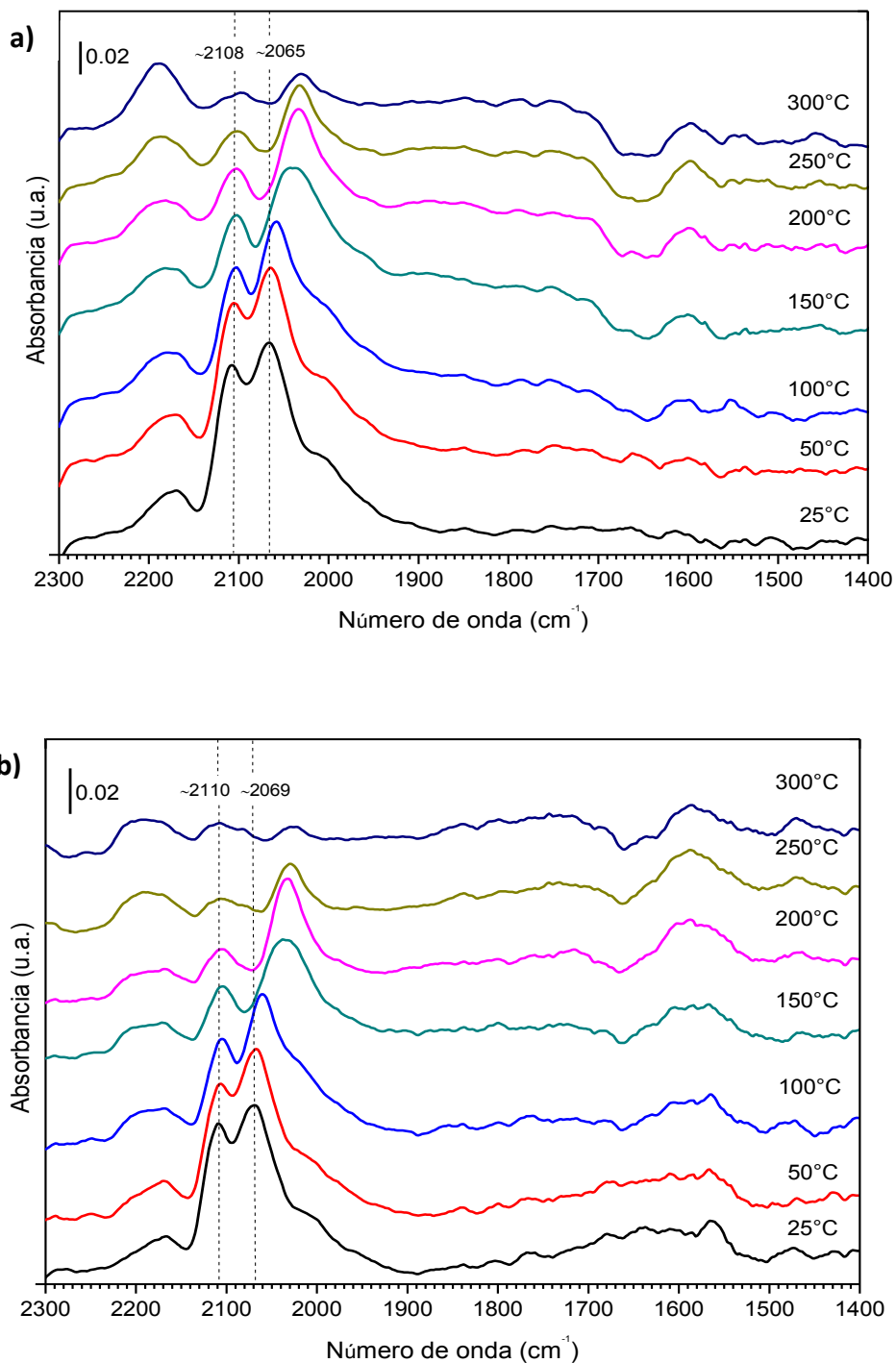


Figura 4.25 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre los catalizadores: **a)** Au/10%YTiO₂ IMP y **b)** Au/10%YTiO₂ DPU, tratados térmicamente en aire en función de la temperatura.

En el catalizador Au/10%YTiO₂ DPU (Figura 4.25b) la banda encontrada a 2166 cm⁻¹ también sufrió un corrimiento a 2186 cm⁻¹ a 300°C, ensanchándose a partir de los 100°C debido, como en el caso del catalizador Au/10%YTiO₂ IMP, a la formación de nuevos sitios en el soporte del catalizador. La banda con un máximo a 2110 cm⁻¹ no sufrió desplazamiento, disminuyendo su intensidad gradualmente. Como en el caso del catalizador Au/10%YTiO₂ IMP la banda situada a 2069 cm⁻¹ se desplazó con el aumento de temperatura, encontrándose una pequeña banda a 300°C a 2029 cm⁻¹.

Los espectros de los catalizadores modificados con escandio se presentan en las Figuras 4.26 y 4.27. El espectro tomado a temperatura ambiente del catalizador Au/10%ScTiO₂ IMP (Figura 4.26a) muestra bandas a 2169, 2100 y 2065 cm⁻¹. La banda asignada a la adsorción de CO sobre el soporte presenta un corrimiento hacia números de onda más altos, teniendo una posición a 300°C de 2195 cm⁻¹, a esta temperatura su intensidad se incrementa posiblemente por la adsorción de CO en nuevos sitios presentes en el soporte, los cuales se generan por el aumento de temperatura. La intensidad de la banda situada a 2100 cm⁻¹ disminuye gradualmente, sin embargo a 300°C aún se puede ver una banda; la posición de esta banda se ve poco afectada por el incremento en la temperatura, a diferencia de la banda a 2065 cm⁻¹ la cual sufre un corrimiento entre 50°C y 250°C (2064→2054→2035→2027→2025), disminuyendo notablemente su intensidad a partir de los 250°C para luego desaparecer a 300°C. Al comparar el comportamiento de este catalizador con el del material Au/10%ScTiO₂ DPU (Figura 4.26b), se puede notar que la banda asignada a la adsorción de CO sobre el soporte preparado por DPU (2172 cm⁻¹), también aumenta en intensidad y se recorre hacia el azul (2195 cm⁻¹ a 300°C), mientras que la banda a 2065 cm⁻¹, se recorre hacia el rojo entre 100°C y 300°C (2060→2050→2033→2028→2027), disminuyendo su intensidad con menor velocidad en comparación con la banda a 2105 cm⁻¹; a diferencia del material en donde el soporte se preparó por IMP, para este se puede notar todavía la presencia de una banda a 2027 cm⁻¹ a 300°C, producto de la adsorción de CO sobre sitios de oro débiles, Au⁰.

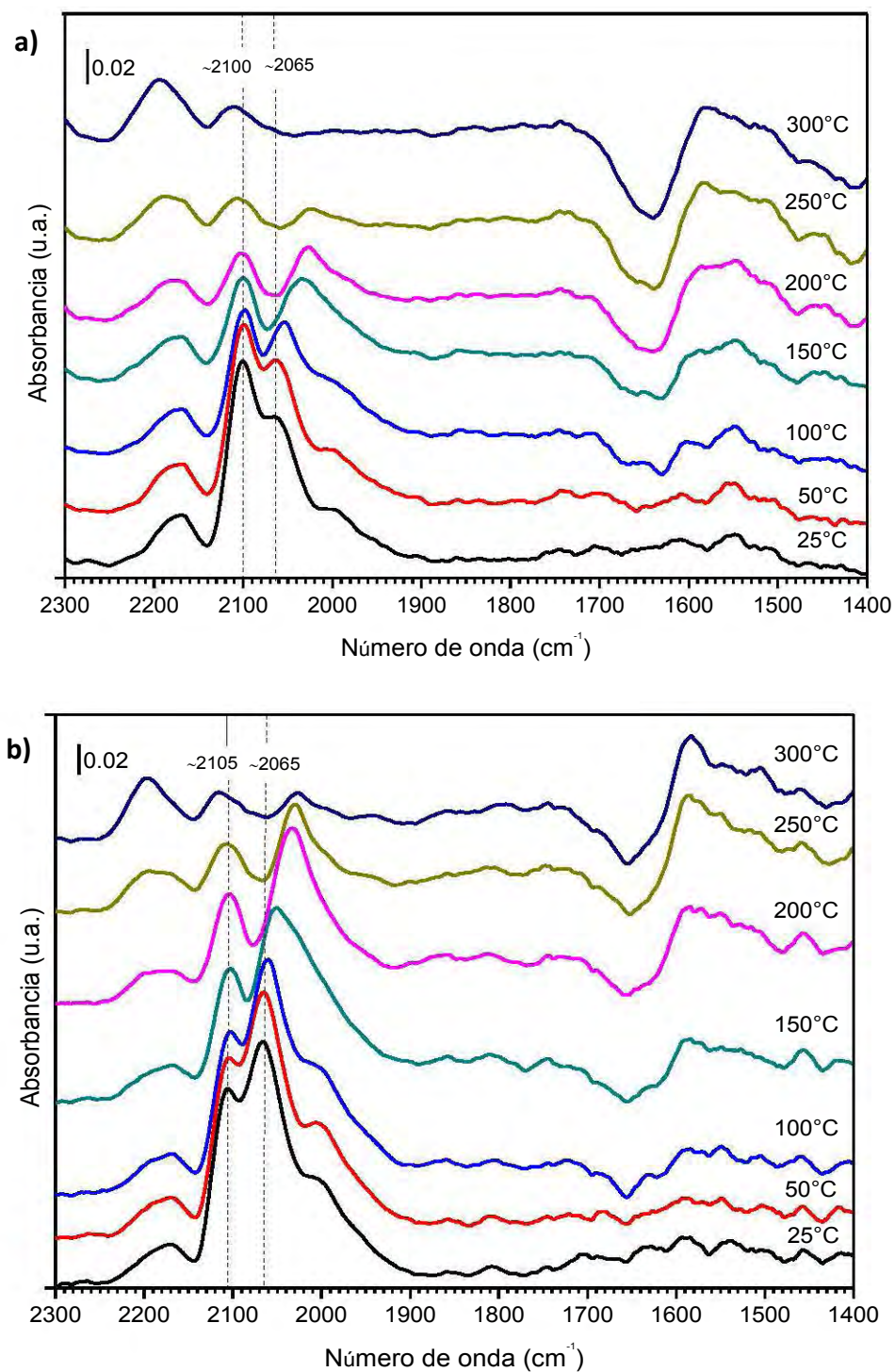


Figura 4.26 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre los catalizadores: **a)** Au/10%ScTiO₂ IMP y **b)** Au/10%ScTiO₂ DPU, tratados térmicamente en aire en función de la temperatura.

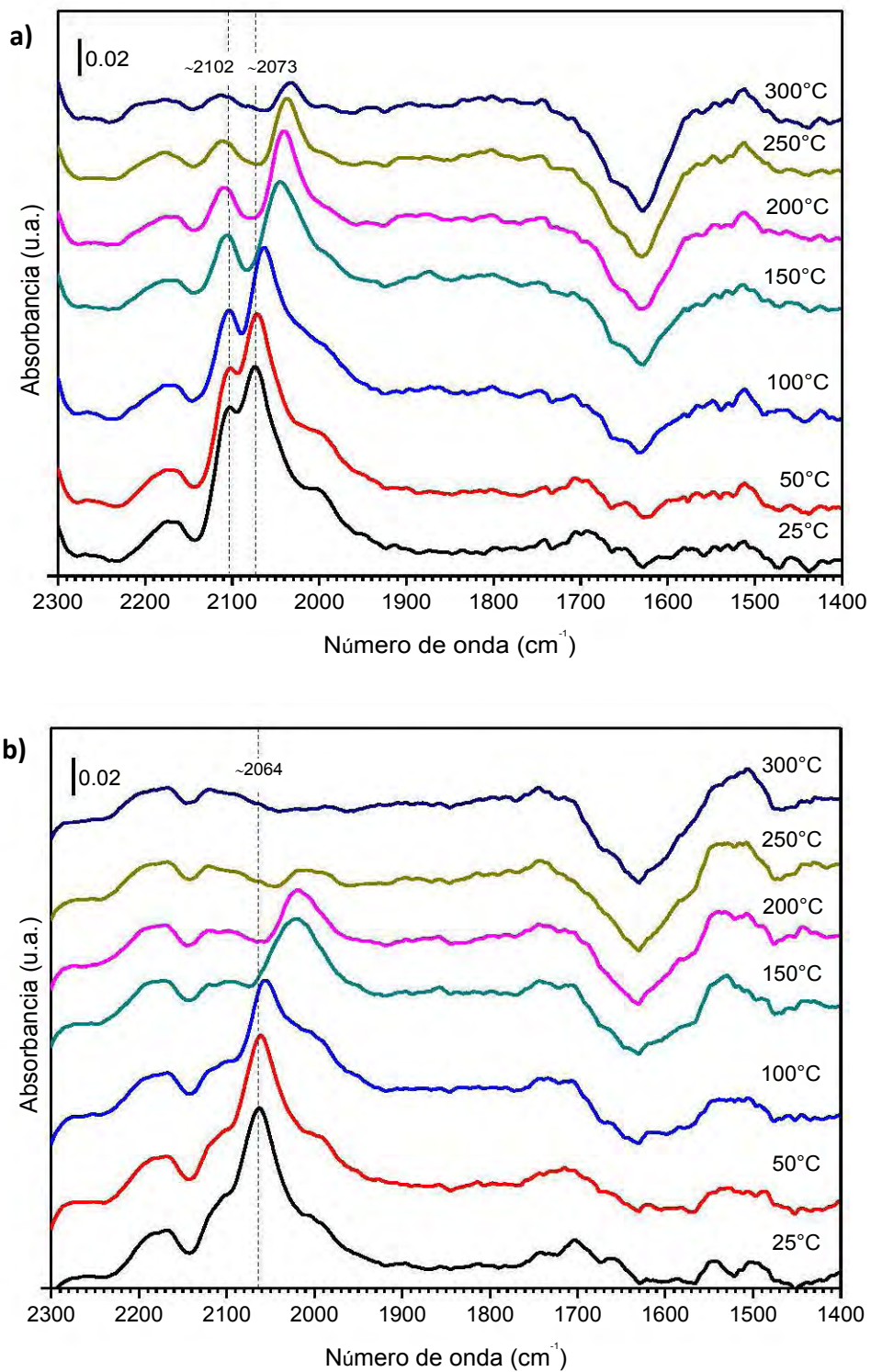


Figura 4.27 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au/1%ScTiO₂ DPU tratado térmicamente en: **a)** aire y **b)** hidrógeno, en función de la temperatura.

Al comparar las Figuras 4.26b y 4.27a y b, se observan diferencias interesantes. Se puede notar que las bandas que presenta el catalizador Au/1%ScTiO₂ DPU calcinado (Figura 4.27a) a 2102 y 2073 cm⁻¹ son muy similares a las que se encontraron en el catalizador modificado con 10% de escandio en donde el soporte se preparó por el mismo método (DPU), puesto que su intensidad disminuye en la misma proporción en ambos catalizadores, y el corrimiento de la banda a 2073 cm⁻¹ se presenta nuevamente al incrementar la temperatura (2071→2064→2044→2040→2037→2033); la existencia de una banda a 2033 cm⁻¹ a 300°C afirma la similitud ente estas muestras. La diferencia que se puede observar entre los espectros de estas muestras es en la banda de adsorción de CO sobre el soporte (2173 cm⁻¹), la cual no parece tener un corrimiento, además de que su intensidad parece disminuir un poco con la temperatura.

En cuanto al catalizador Au/1%ScTiO₂ DPU reducido (Figura 4.27b), existen grandes diferencias con el calcinado, debido a que la muestra reducida no presenta una banda como tal alrededor de 2100 cm⁻¹ como su homóloga a temperatura ambiente, sino sólo un hombro, que a partir de 150°C se ve como una banda con un máximo a ~2119 cm⁻¹. A pesar de esto la banda a 2168 cm⁻¹ se comporta como en la muestra calcinada, permaneciendo su máximo aproximadamente en el mismo número de onda y disminuyendo un poco su intensidad a través de la temperatura, mientras que la banda a 2064 cm⁻¹ sufre un corrimiento hacia el rojo (2062→2056→2019→2019→2008) de 50°C a 250°C desapareciendo a 300°C.

Por otra parte, al comparar los espectros a temperatura ambiente de las muestras modificadas con escandio (Figura 4.28) se observa que la intensidad de las bandas de adsorción de CO sobre sitios de oro metálicos (~2100 y 2070 cm⁻¹) depende del contenido de escandio siendo más intensa cuando la carga nominal del metal es del 10%, así como del gas de tratamiento térmico, puesto que la intensidad de las banda es mayor cuando se emplea aire. Es importante resaltar que la intensidad de la banda que representa la adsorción de CO sobre el soporte se mantiene a pesar de la variación de carga nominal de escandio o del gas de activación.

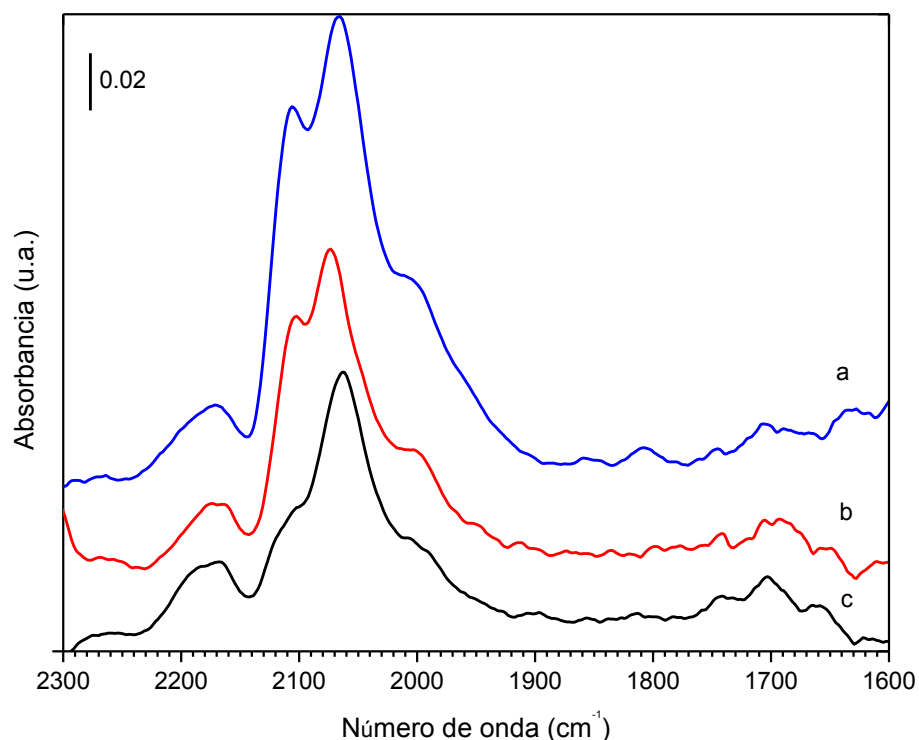


Figura 4.28 Espectros DRIFT de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre **a)** Au/10%ScTiO₂ DPU, **b)** Au/1%ScTiO₂ DPU tratados térmicamente en aire y **c)** Au/1%ScTiO₂ DPU tratado térmicamente en hidrógeno.

Los resultados obtenidos por esta técnica nos muestran que el soporte utilizado para el depósito de oro y el gas empleado para la activación del catalizador (tratamiento térmico) influyen de manera notable tanto en la naturaleza como en la cantidad de sitios de adsorción de CO. Ejemplo de ello son los materiales modificados con itrio y escandio calcinados, en los que se puede observar que la presencia de sitios de oro de fuerte adsorción, Au^{δ+}, ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) se favorece más que en los modificados con cobalto; así mismo, se observa que el tratamiento térmico bajo un flujo de aire tiende a producir especies óxidas de oro.

La influencia del metal empleado para modificar el catalizador se observa en la banda asignada a la adsorción de CO sobre el soporte ($\sim 2170\text{ cm}^{-1}$), al presentarse un aumento o

ensanchamiento de ésta a partir de $\sim 200^\circ\text{C}$ por la formación de nuevos sitios cuando los metales modificantes fueron itrio o escandio.

Por otro lado, la presencia de bandas de absorción a alta temperatura ($\sim 300^\circ\text{C}$) indica que el CO se encuentra adsorbido con gran fuerza sobre la superficie del catalizador, mediante sitios Ti^{+4} o bien partículas de Au^0 , los cuales son para todos los casos analizados, los sitios de adsorción principales para el CO. Lo anterior puede corroborarse al observar una banda de adsorción de CO sobre sitios de oro débiles en los materiales modificados tanto con cobalto como con itrio, así como los modificados con escandio tratados térmicamente en aire, cuyos soportes se prepararon por el método DPU.

4.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la tabla 4.9 se muestra el tamaño promedio de las partículas de oro soportadas en los diferentes materiales sintetizados, obtenido de las micrografías de los catalizadores analizados por esta técnica. La mayoría de las muestras se observaron al microscopio después de haber sido tratadas térmicamente y almacenadas durante alrededor de un mes, en tanto que algunas otras fueron observadas al día siguiente de haberlas tratado térmicamente.

Los resultados muestran que al adicionar cobalto al soporte por cualquiera de los métodos propuestos produce partículas de oro de mayor tamaño en comparación con las que se soportaron en TiO_2 , cuyo diámetro promedio se encontró en 2.9 nm, aún cuando la cantidad de cobalto fue pequeña (Figura 4.29). Para las muestras tratadas en aire el tamaño de las partículas de oro se encontró entre 3.1 y 3.8 nm, siendo el $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU (3.8 nm) el catalizador que mostró las partículas de mayor diámetro, seguidas por las soportadas en el $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH (3.7 nm), mientras que el $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$ produjo las partículas de menor tamaño (3.1 nm). Así mismo, se observó que la muestra $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU al ser almacenada durante un mes después de ser calcinada presentó un diámetro de partícula mayor (3.8 nm) al ser comparada con aquella observada al día siguiente de ser tratada (3.1 nm), esto debido posiblemente a la

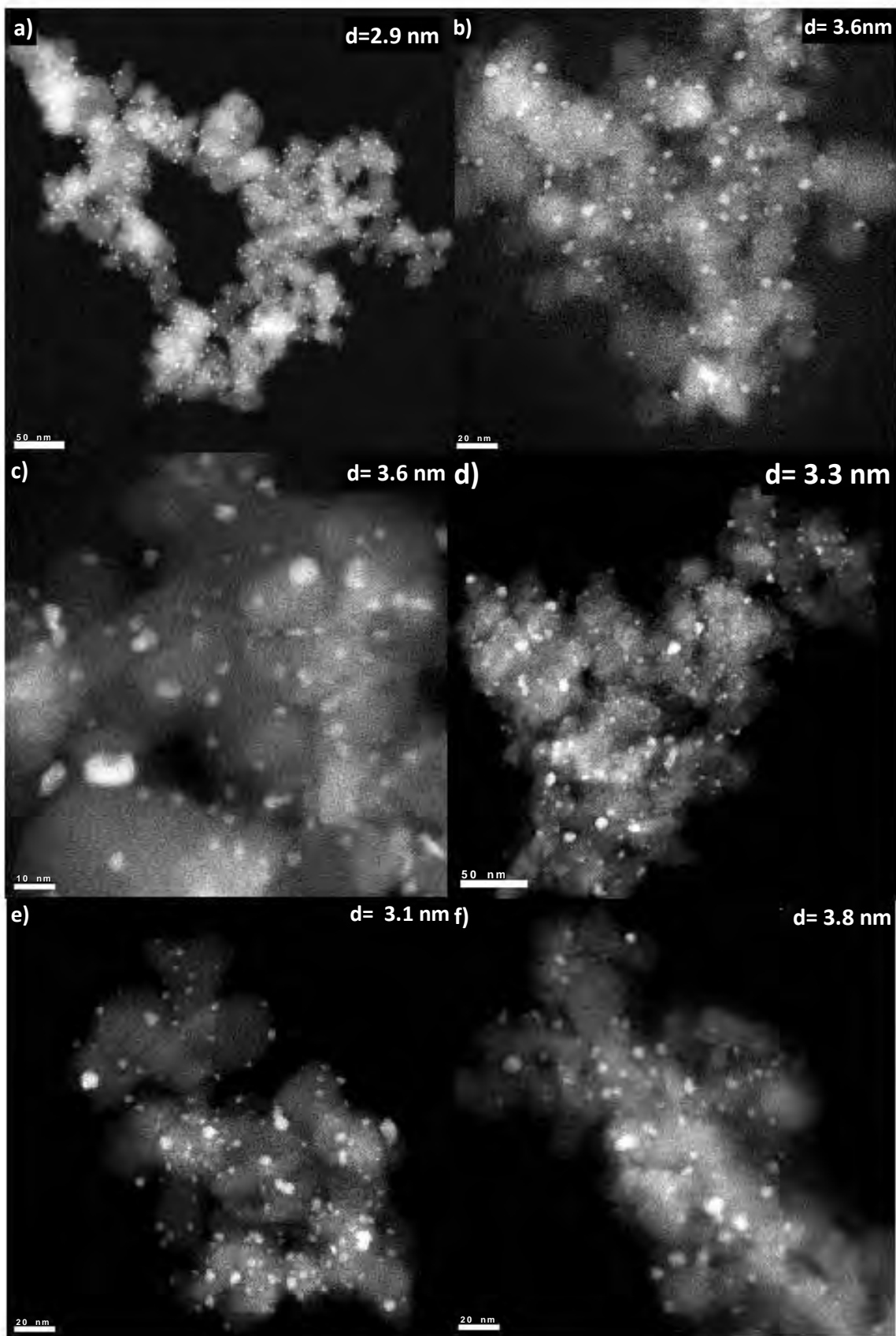
sinterización de las partículas de oro bajo las condiciones de almacenamiento. Al analizar la Figura 4.30, se puede comprobar que la muestra almacenada por alrededor de un mes presenta algunas partículas grandes (de alrededor 11.5 nm), en comparación con la muestra recién calcinada (diámetro máximo de partícula 8.5 nm). El mismo fenómeno ocurre con las muestras sintetizadas por IMP, MCQ y DPNaOH, las cuales muestran partículas de alrededor de 10 nm. Sin embargo, hay que resaltar que la proporción de este tipo partículas fue pequeña.

Tabla 4.9 Tamaño promedio de las partículas de oro de los catalizadores.

Catalizador		Tamaño de partícula promedio (nm)	Desviación estándar (nm)
Au/TiO ₂	DPU	2.9	0.15
Au/1%CoTiO ₂	DPU	3.6	0.18
Au/10%CoTiO ₂	IMP	3.6	0.67
Au/10%CoTiO ₂	MCQ _{Co(NO₃)₂}	3.3	0.39
Au/10%CoTiO ₂	MCQ _{Co(OH)₂}	3.1	0.41
Au/10%CoTiO ₂	DPU	3.8	0.25
Au/10%CoTiO ₂	DPU*	3.1	0.35
Au/10%Co/TiO ₂	DPNaOH	3.7	0.38
Au/10%Co/TiO ₂	DPNaOH**	3.3	0.27
Au/10%YTiO ₂	IMP	2.5	0.12
Au/10%YTiO ₂	DPU	2.2	0.20
Au/10%ScTiO ₂	IMP	2.4	0.25
Au/10%ScTiO ₂	IMP**	2.3	0.11

* La muestra fue analizada un día después de tratarla térmicamente.

** La muestra se trató térmicamente bajo una atmósfera de hidrógeno.



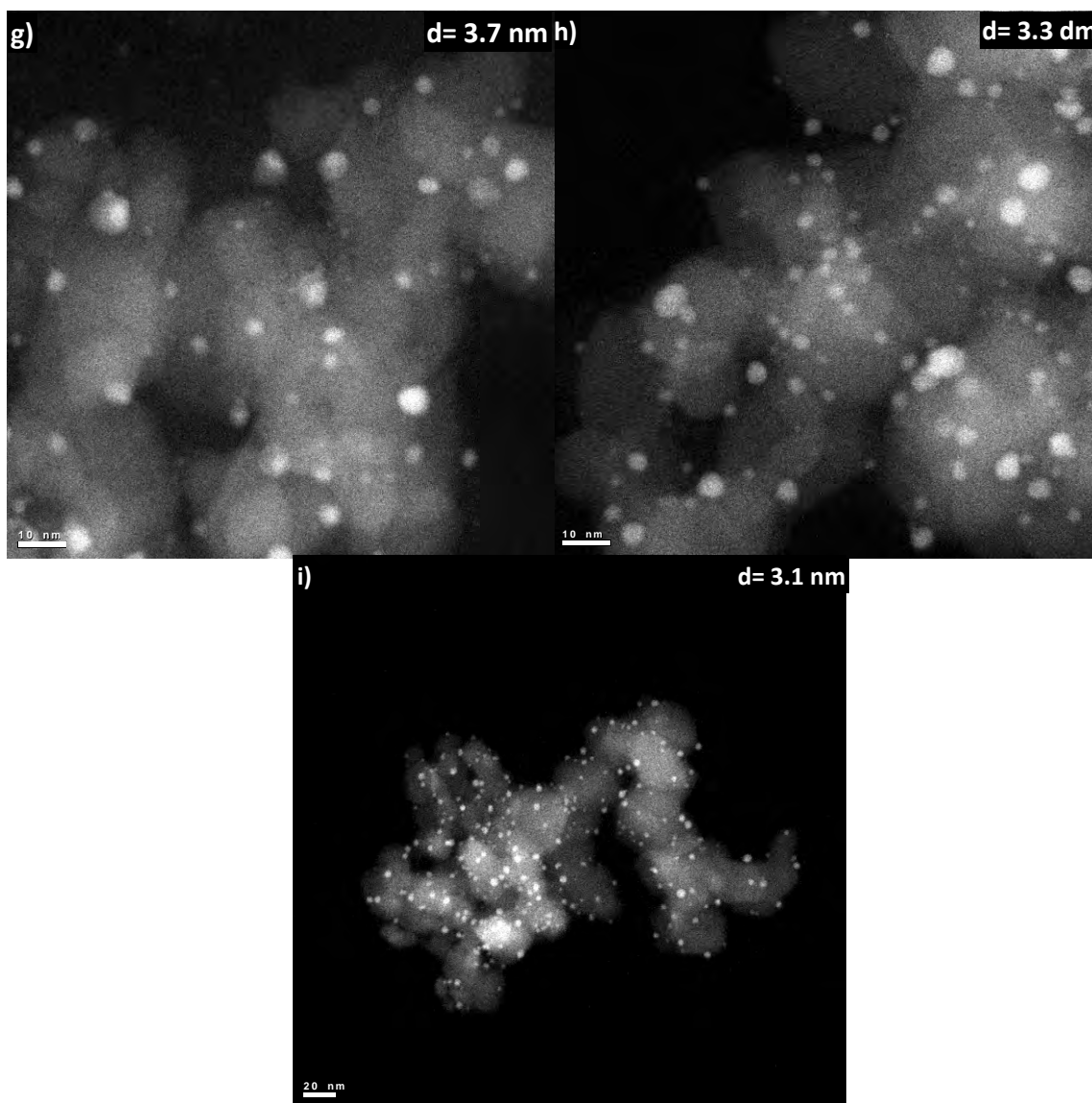


Figura 4.29 Imágenes de contraste Z (HAADF) de los catalizadores de oro soportado en TiO_2 modificado con cobalto: **a)** Au/TiO_2 , **b)** $\text{Au}/1\%\text{CoTiO}_2$ DPU, **c)** $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ IMP, **d)** $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$, **e)** $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$, **f)** $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU y **g)** $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH tratados térmicamente en aire, **h)** $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPNaOH tratados térmicamente en hidrógeno y el catalizador **i)** $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ DPU analizado un día después de hacer el tratamiento térmico.

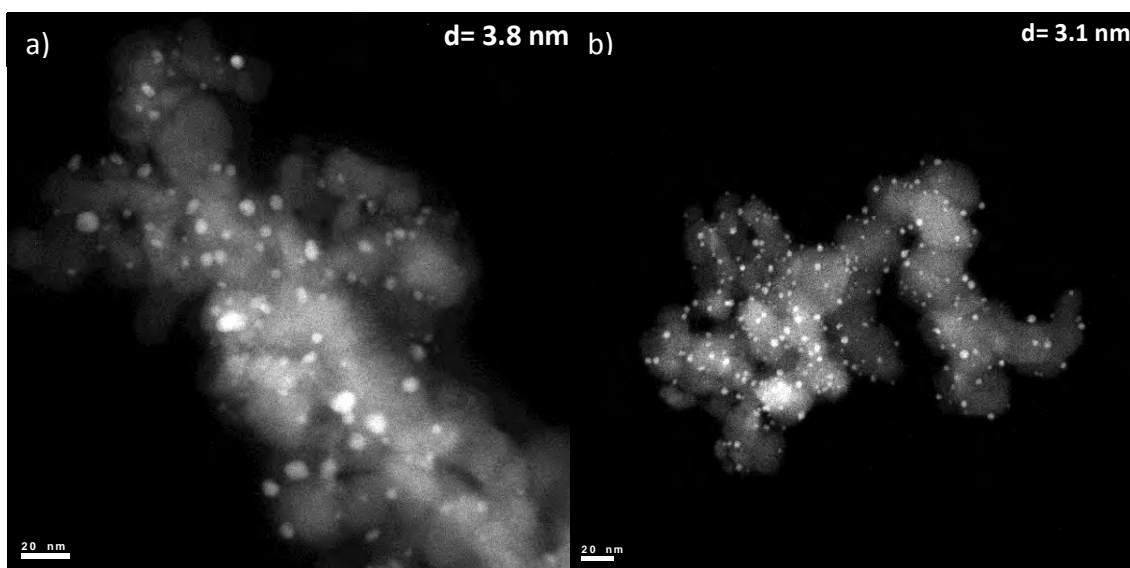


Figura 4.30 Imágenes de contraste Z (HAADF) del catalizador Au/10%CoTiO₂ DPU: **a)** analizados después de un mes y **b)** al día siguiente de ser tratados térmicamente en aire.

Por otro lado, se observa que las partículas depositadas en los soportes modificados con itrio y escandio presentan menor tamaño que las del catalizador de referencia. Se encontró que las muestras calcinadas Au/10%YTiO₂ IMP (2.5 nm) y Au/10%ScTiO₂ IMP (2.4 nm) mostraron partículas más grandes que el Au/10%YTiO₂ DPU (2.2 nm).

Las muestras tratadas en hidrógeno, Au/10%CoTiO₂ DPNaOH (3.3 nm) y Au/10%ScTiO₂ IMP (2.3), mostraron tamaños ligeramente menores respecto a las que se calcinaron, lo que coincide con resultados antes ya reportados respecto al efecto del gas de tratamiento en el tamaño de partícula.^[13,25]

Por otro lado, en las imágenes que se muestran en la figuras 4.31 y 4.32 se observa que la dispersión de las partículas sobre los soportes modificados con itrio y escandio es uniforme.

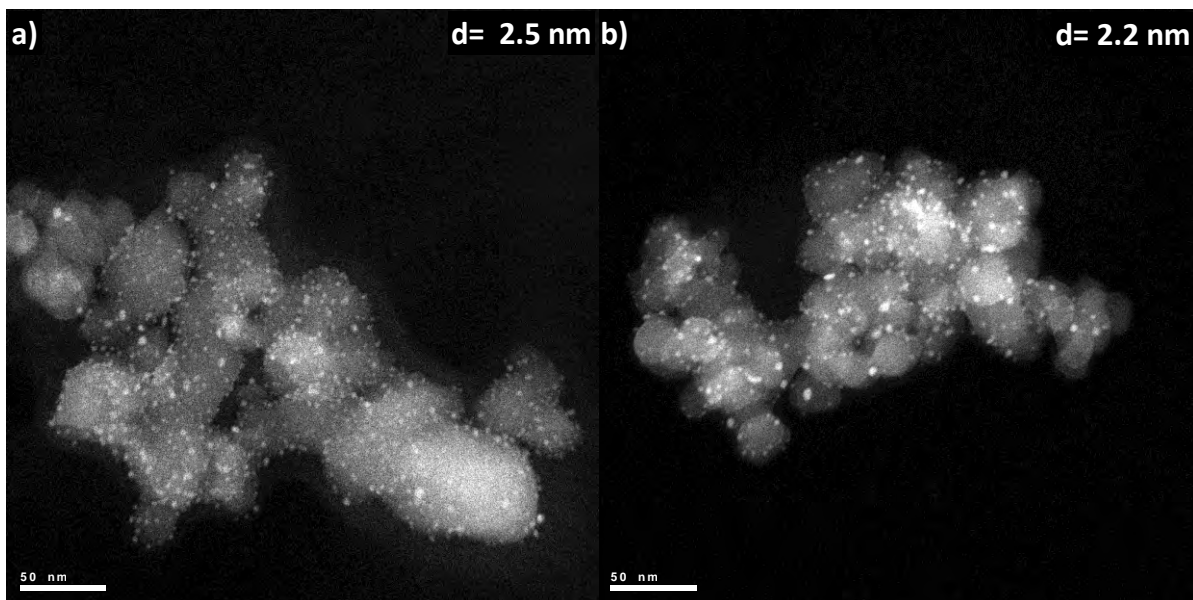


Figura 4.31 Imágenes de contraste Z (HAADF) de los catalizadores de oro soportado en TiO_2 modificado con itrio: **a)** $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ IMP y **b)** $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ DPU tratados térmicamente en aire.

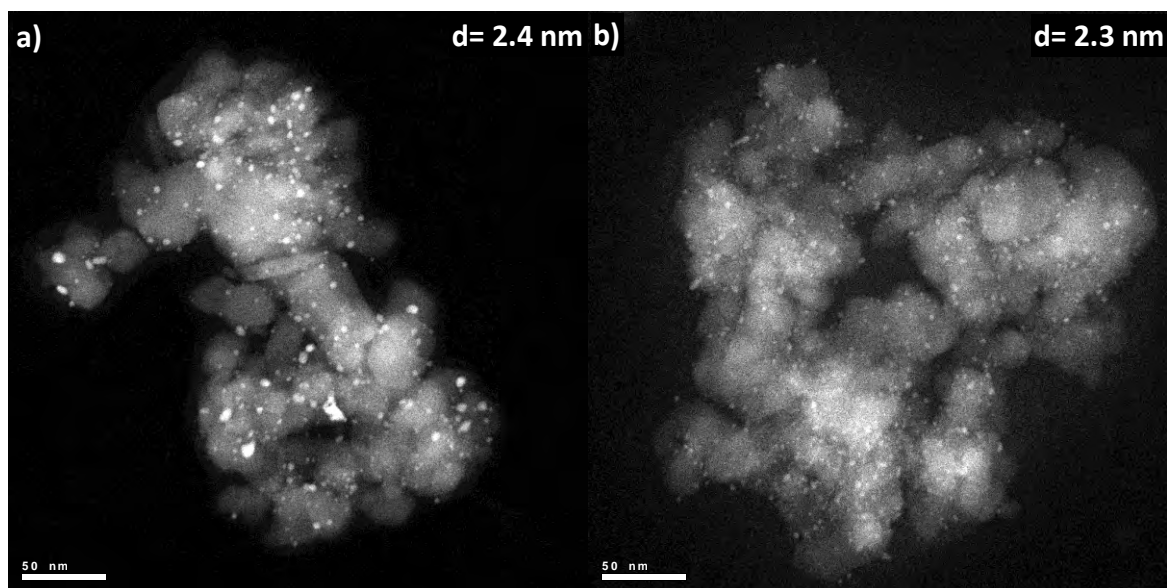


Figura 4.32 Imágenes de contraste Z (HAADF) de los catalizadores de oro soportado en TiO_2 modificado con escandio: **a)** $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ IMP y **b)** $\text{Au}/10\%\text{ScTiO}_2$ IMP tratados térmicamente en aire e hidrógeno respectivamente.

Las distribuciones de tamaño de partícula para los catalizadores observados al microscopio se muestran en las Figuras 4.33 a 4.37. El catalizador de referencia (Figura 4.33a) presenta una distribución estrecha entre 1.5 y 6.5 nm al igual que los materiales modificados con itrio (Figura 4.36) y escandio (Figura 4.37). El Au/10%YTiO₂ IMP tuvo una distribución de 1.5 a 6.5 nm, mientras que el Au/10%YTiO₂ DPU entre 0.5 y 7.5 nm; para el Au/10%ScTiO₂ IMP calcinado se encontró entre 0.5 y 7.5 nm y para el reducido entre 0.5 y 4.5 nm.

Por el contrario, la distribuciones de tamaño de las partículas depositadas sobre soportes modificados con cobalto son más amplias que los materiales mencionados anteriormente, excepto para el Au/1%CoTiO₂ DPU, cuyo diámetro de partícula se encontró entre 1.5-7.5 nm (Figura 4.33b). Los materiales Au/10%CoTiO₂ preparados por MCQ_{Co(NO₃)₂}, MCQ_{Co(OH)₂} y DPNaOH tratados en aire, mostraron distribuciones con tamaños de partícula entre 0.5 y 10.5 nm (Figuras 4.33 d, e y 4.34a, respectivamente); y los preparados por IMP (Figura 4.33c) y DPU (Figura 4.35a) entre 1.5-11.5 nm y 1.5-12.5 nm, respectivamente. En contraste, los catalizadores Au/10%CoTiO₂ DPNaOH reducido (Figura 4.34b) y Au/10%CoTiO₂ DPU (Figura 4.35b) analizado al siguiente día de calcinarse, presentaron distribuciones más estrechas que sus homólogos, siendo de 1.5-9.5 nm y 0.5 a 8.5 nm, respectivamente.

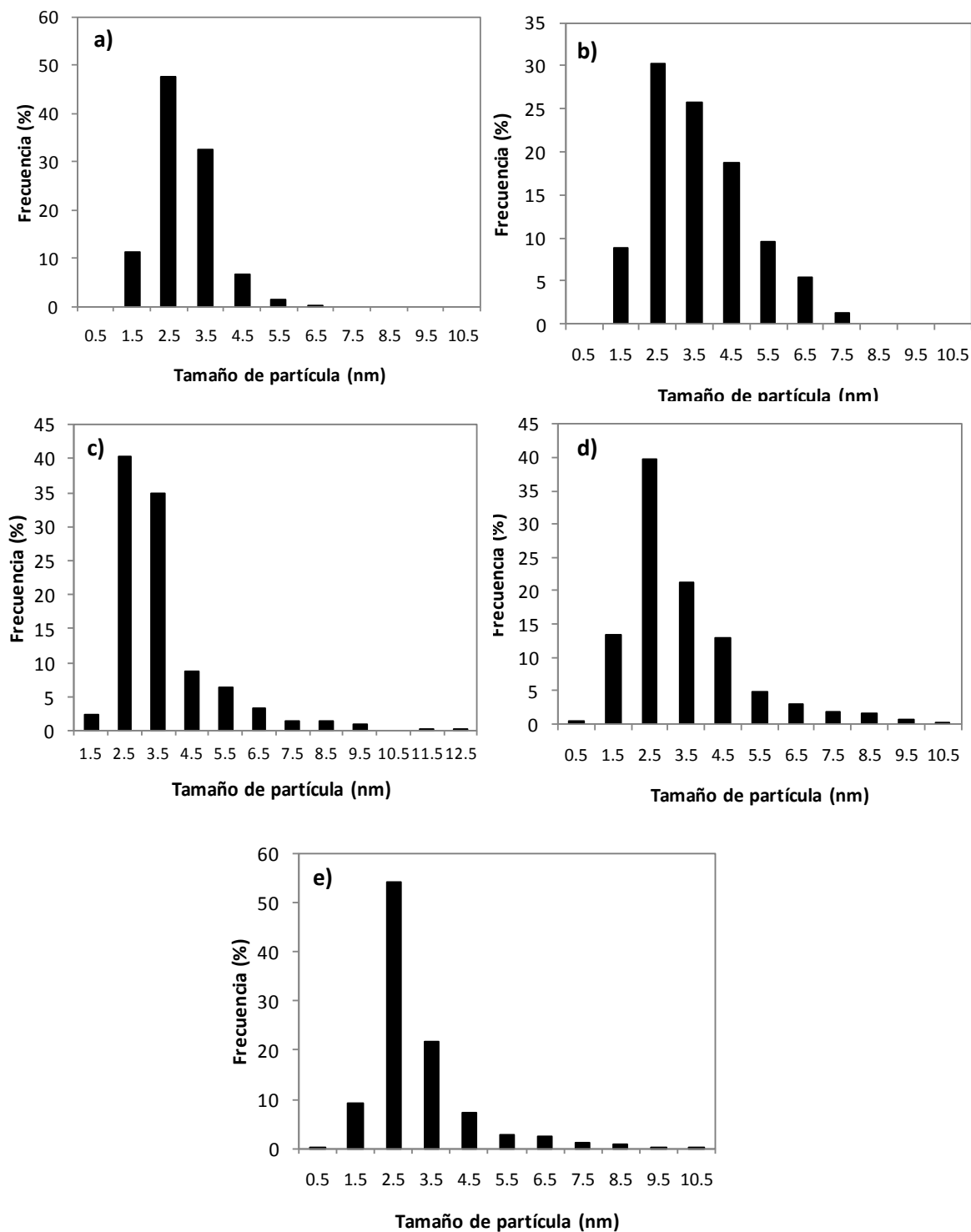


Figura 4.33 Distribución del tamaño de partícula para los catalizadores: **a)** Au/TiO₂, **b)** Au/1%CoTiO₂ DPU, **c)** Au/10%CoTiO₂ IMP, **d)** Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(NO3)2} y **e)** Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)2}.

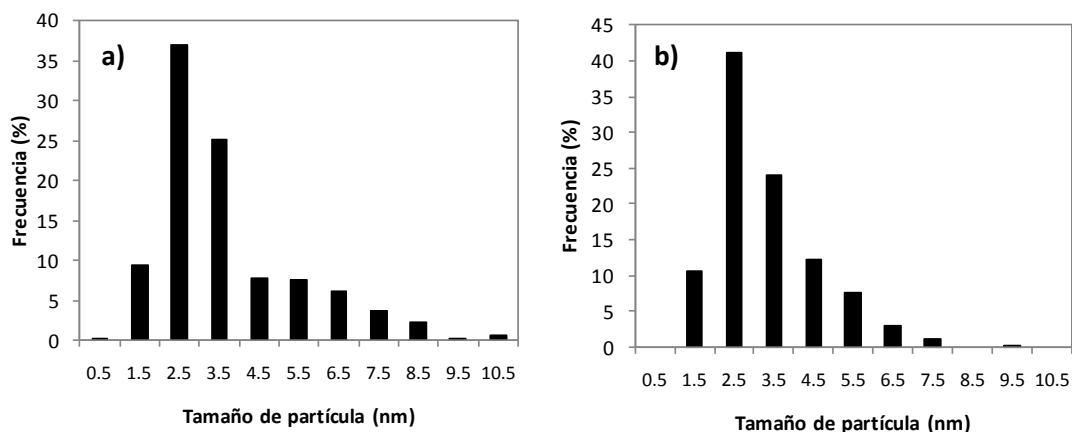


Figura 4.34 Distribución del tamaño de partícula para el catalizador Au/10%CoTiO₂ DPNaOH tratado térmicamente en a) aire y b) hidrógeno.

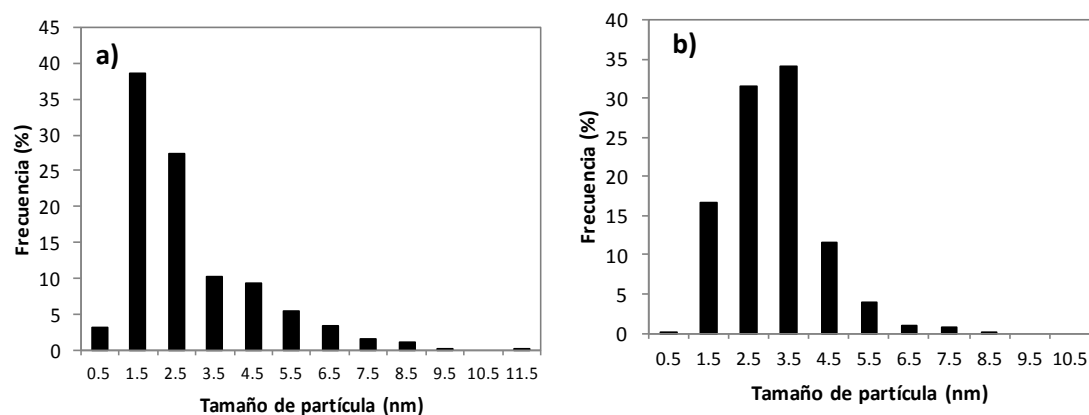


Figura 4.35 Distribución del tamaño de partícula para el Au/10%CoTiO₂ DPU analizado a) un mes después y b) un día después de haber sido tratado térmicamente.

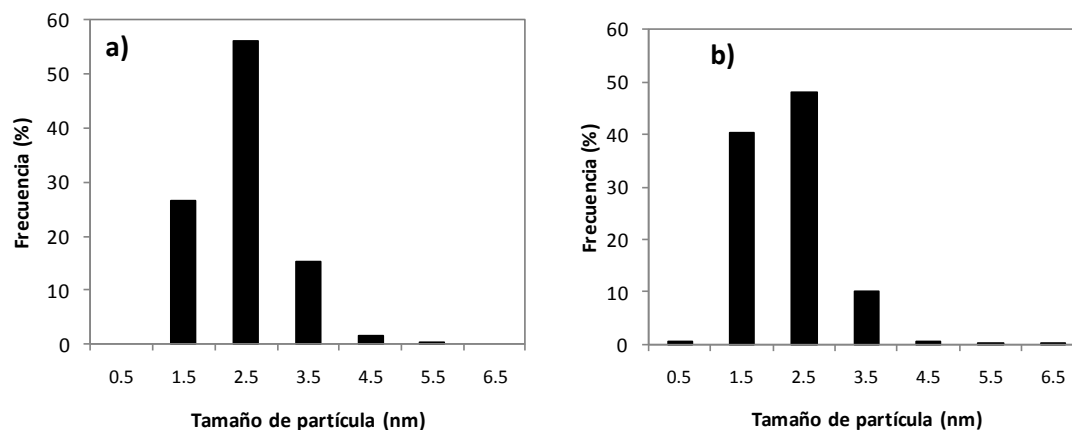


Figura 4.36 Distribución del tamaño de partícula para los catalizadores: a) Au/10%YTIO₂ IMP y b) Au/10%YTIO₂ DPU tratados térmicamente en aire.

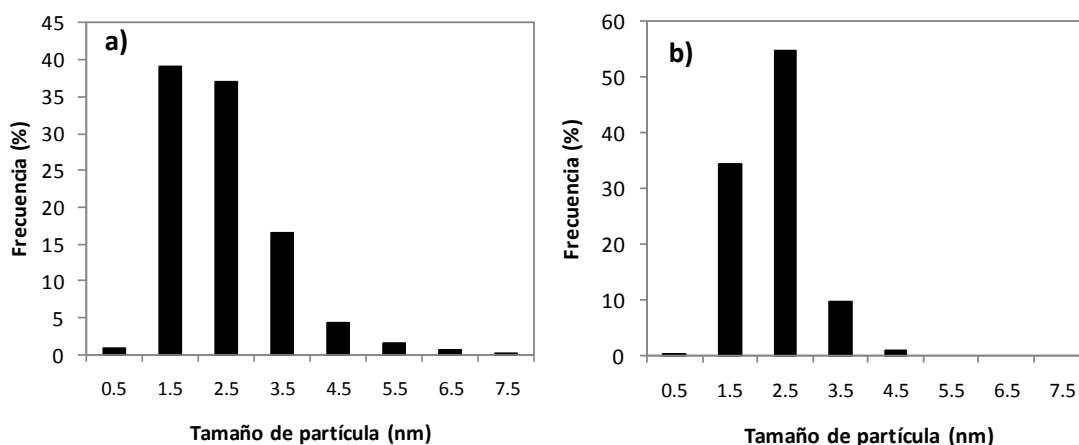


Figura 4.37 Distribución del tamaño de partícula para los catalizadores Au/10%ScTiO₂ IMP tratados térmicamente en a) aire y b) hidrógeno respectivamente.

4.9 Pruebas de Actividad Catalítica

Los resultados de actividad catalítica muestran que los catalizadores tratados térmicamente en aire tienen mejor desempeño en la oxidación de CO a baja temperatura en comparación con los tratados con hidrógeno, siendo los modificados con cobalto los de mayor actividad catalítica.

En la figura 4.38a se muestran los perfiles de conversión de CO respecto a la temperatura de los catalizadores de oro soportado en TiO₂ modificado con cobalto tratados en aire; en su mayoría presentan conversiones por encima de las obtenidas para el catalizador de referencia (Au/TiO₂), siendo los más activos aquellos en los que el soporte se preparó mediante los métodos de DPNaOH y DPU; mientras que el catalizador en donde el soporte se preparó por MCQ_{Co(OH)₂} resultó ser el material menos activo presentado conversiones menores a las del catalizador de referencia. El catalizador Au/10%CoTiO₂ DPU, el más activo de la serie, alcanzó conversiones del 92% a 0°C y del 97% a 25°C, seguido por el Au/10%CoTiO₂ DPNaOH con conversiones del 93% y 95% a 0°C y 25°C, respectivamente; mientras que el Au/TiO₂ alcanzó una conversión del 39% a 0°C y del 59% a 25°C, (Tabla 4.10).

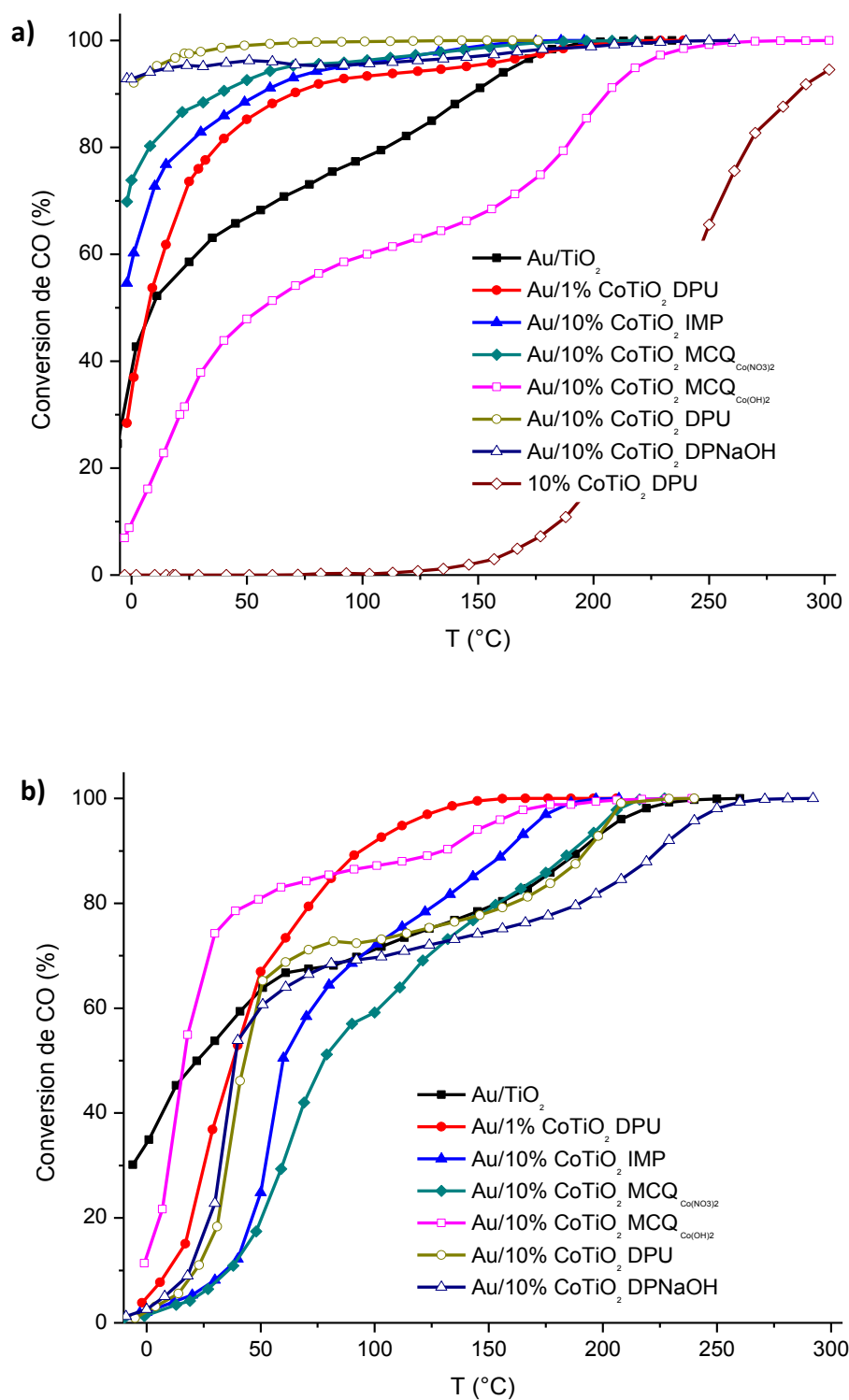


Figura 4.38 Conversión de CO en función de la temperatura para el catalizador de referencia y los catalizadores de Au soportado en TiO₂ con cobalto, tratados térmicamente en **a)** aire y **b)** hidrógeno a 300°C.

Tabla 4.10 Conversión de CO a 0°C y 25°C para los catalizadores de Au soportado sobre TiO₂ modificado, tratados térmicamente en aire e hidrógeno, respectivamente.

Catalizador	Conversión de CO (%)			
	Tratamiento térmico en aire		Tratamiento térmico en H ₂	
	0°C	25°C	0°C	25°C
Au/TiO ₂	~39	~59	~34	~51
Au/1%CoTiO ₂ DPU	~34	~74	<10	~12
Au/10%CoTiO ₂ IMP	~58	~81	<10	~7
Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(NO₃)₂}	~74	~87	<10	~3
Au/10%CoTiO ₂ MCQ _{Co(OH)₂}	~10	~33	~12	~67
Au/10%CoTiO ₂ DPU	~92	~97	<10	~29
Au/10%Co/TiO ₂ DPNaOH	~93	~95	<10	~15
Au/ 1%YTiO ₂ DPU	~10	~38	<10	16
Au/10%YTiO ₂ IMP	<10	~19	<10	<10
Au/10%YTiO ₂ MCQ	~12	~23	<10	<10
Au/10%YTiO ₂ DPU	~16	~29	<10	<10
Au/10%Y/TiO ₂ DPNaOH	~14	~25	<10	<10
Au/ 1%ScTiO ₂ DPU	~16	~41	~12	~23
Au/10%ScTiO ₂ IMP	~28	~47	<10	~15
Au/10%ScTiO ₂ DPU	~25	~44	<10	~21

La actividad que presentan estos materiales puede explicarse a partir de los resultados obtenidos por la técnica de DRIFT. Mediante los espectros se pudo establecer la existencia de dos tipos de sitios de adsorción para el oro a ~ 2100 y 2070 cm^{-1} , los cuales se distinguieron por la fuerza con que adsorbieron el CO. Al comparar la Figuras 4.22, 4.23, y 4.24 se puede observar que en los catalizadores Au/10%CoTiO₂ DPU y Au/10%CoTiO₂ DPNaOH, la intensidad de la banda de los sitios de fuerte adsorción ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) representa aproximadamente un tercio de la intensidad de la banda relacionada con sitios de débil adsorción ($\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$) mientras que en el catalizador Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂} esta relación fue un poco mayor de 1:2; de igual manera, se observó que la capacidad de

desorción de las moléculas de CO adsorbidas sobre el soporte ($\sim 2170 \text{ cm}^{-1}$) es mayor en los catalizadores donde el soporte se preparó por DPU y DPNaOH, puesto que la intensidad de esta banda disminuyó un poco a través de la temperatura, fenómeno que no se presenta en el catalizador Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂}. A partir de estos resultados se puede inferir que durante la reacción a temperatura ambiente o subambiente, las especies de CO adsorbidas sobre el soporte y los sitios de oro de fuerte adsorción no participan en la reacción, es decir, no se transforman fácilmente en CO₂. Es así como, el Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂} siendo el material que retiene mayor cantidad de CO que no reacciona y por ende el que tiende a adsorber con mayor fuerza las moléculas de este gas, presenta la menor actividad para la oxidación de CO. Mientras que los catalizadores Au/10%CoTiO₂ DPU y Au/10%CoTiO₂ DPNaOH, con una capacidad (o fuerza) de adsorción de CO menor, son los más activos a temperatura ambiente.

El efecto que tiene la disminución de la cantidad de cobalto sobre el soporte, en la actividad catalítica es muy notoria debido a que Au/1%CoTiO₂ DPU presenta conversiones menores a las del Au/10%CoTiO₂ DPU. El catalizador Au/1%CoTiO₂ DPU alcanzó conversiones de 34% a 0°C y de 74% a 25°C mientras que el Au/10%CoTiO₂ DPU logró conversiones a estas mismas temperaturas del 92% y 97%, respectivamente. En comparación con el catalizador de referencia este catalizador (Au/1%CoTiO₂ DPU) muestra una actividad menor a una temperatura por debajo de 9°C, superando a partir de ésta el perfil de la muestra de referencia. Posiblemente, por debajo de los 9°C la reacción se da por medio de las especies de oro y óxido de titanio presentes en el catalizador, posteriormente activándose las especies de óxido de cobalto mediante el incremento de la temperatura. Al presentar una actividad menor a la de su homólogo con una carga mayor de cobalto, se puede suponer que el número de sitios en los que interaccionan el Au y el óxido de cobalto es menor que en el Au/10%CoTiO₂ DPU.

En comparación con estos materiales, el soporte 10%CoTiO₂ DPU (Figura 4.38a) no presentó un buen comportamiento en la oxidación de CO, ya que presentó actividad a partir de 125°C, alcanzando una conversión del 50% a 225°C; estos resultados indican que

la alta actividad que presenta la mayoría de los catalizadores modificados con cobalto es producto de un efecto sinérgico entre el oro y el soporte.

El orden en el que aumentó la actividad de los catalizadores calcinados fue: Au/10%Co TiO₂ MCQ_{Co(OH)₂} < Au/TiO₂ < Au/1%Co TiO₂ DPU < Au/10%Co TiO₂ IMP < Au/10%Co TiO₂ MCQ_{Co(NO₃)₂} < Au/10%Co TiO₂ DPNaOH < Au/10%Co TiO₂ DPU.

En contraste se encuentran los catalizadores tratados en hidrógeno (Figura 4.38b), los cuales presentaron una actividad menor a la del catalizador de referencia reducido a baja temperatura; en esta serie uno de los catalizadores más activos fue el Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂}, teniendo una conversión apreciable por arriba de los 15°C, temperatura a la que alcanza una conversión del 46%, igualando este valor con la conversión obtenida por el Au/TiO₂ tratado en hidrógeno, a partir de esta temperatura el perfil se desarrolla por encima del catalizador de referencia, siendo una opción viable para la oxidación de CO a baja temperatura. El catalizador Au/1%CoTiO₂ DPU, también presenta una buena conversión a partir de ~46°C superando la conversión del catalizador de referencia.

Para los catalizadores tratados en hidrógeno el orden creciente de actividad a baja temperatura fue: Au/10%Co TiO₂ MCQ_{Co(NO₃)₂} < Au/10%Co TiO₂ IMP < Au/10%Co TiO₂ DPU < Au/10%Co TiO₂ DPNaOH < Au/1%Co TiO₂ DPU < Au/10%Co TiO₂ MCQ_{Co(OH)₂}.

Es claro que el ambiente en el que se encuentran inmersas las partículas de oro sobre el soporte, difiere de acuerdo al método de depósito del cobalto sobre el TiO₂ y el gas de tratamiento empleados, originándose la variación en la actividad de los catalizadores.

La interacción que existe entre las especies presentes en los catalizadores modificados con cobalto se comprueba a partir de los datos obtenidos de los TPR's realizados (sección 4.6), al observar que la adición del oro al sistema disminuye la temperatura de reducción del soporte, debido a la interacción entre Au-Co, la cual mejora la actividad catalítica de los materiales; la disminución en la temperatura de reducción del cobalto al adicionar oro al

sistema, sugiere que el ciclo de óxido-reducción del cobalto cambia favoreciendo la movilidad de oxígeno durante la reacción de oxidación de CO; esto se comprueba al analizar los perfiles de TPR, en donde la temperatura de reducción coincide de alguna manera con la actividad de los catalizadores activados bajo un flujo de aire; ejemplo de ello, son los catalizadores Au/10%CoTiO₂ DPU y Au/10%CoTiO₂ DPNaOH, los que presentan la menor temperatura de reducción para el cobalto y cuya actividad fue la mejor, a diferencia del catalizador Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂}, el cual tuvo la mayor temperatura de reducción para el cobalto, resultando el material con menor actividad; por lo tanto, se puede inferir que el grado con que se reduce el cobalto dependerá en primer lugar de la interacción entre el cobalto y el TiO₂, sugiriendo que ésta es función del método de preparación del soporte; si la interacción entre el metal modificante y el TiO₂ es muy fuerte será difícil que el cobalto llegue a reducirse a temperaturas bajas,^[36] propiciando que al adicionar oro al soporte, el catalizador resultante presente bajas conversiones. En el caso del catalizador en el que el soporte se preparó con una carga de 1% de cobalto por el método de DPU, se puede suponer que la cantidad de especies de óxido de cobalto es baja, lo que limita el intercambio de oxígeno a baja temperatura, siendo el TiO₂ el que provee O₂ reactivo.

Así pues, se puede suponer a partir de los resultados obtenidos de TPR y DRX que la actividad depende de manera importante de la presencia de especies Co₃O₄ principalmente, dato que coincide con investigaciones antes hechas sobre el sistema CoO_x/TiO₂,^[58] siendo el tratamiento térmico en aire el que favorece su formación, además, de permitir enriquecer la superficie con oxígeno.^[31]

Al tratar térmicamente los catalizadores en hidrógeno, propiamente se está reduciendo el Co₃O₄, predominando sobre el catalizador especies de óxido de cobalto II y cobalto metálico, disminuyendo la movilidad de oxígeno. Para este caso, de acuerdo con los perfiles de TPR (sección 4.6) al ser reducidos los catalizadores a 300°C presentan una combinación de CoO y Co⁰, excepto el Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂}, el cual al tener la mayor

temperatura de reducción, se puede suponer que en el soporte aún existe una cantidad apreciable de CoO , especie que en conjunto con el oro permite la oxidación de CO .

A partir de estos resultados se puede sugerir que el grado de actividad de las especies de cobalto en orden decreciente cuando se encuentra depositado sobre el TiO_2 interaccionando con oro es: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CoO} > \text{Co}^0$.

Finalmente, a pesar de que el tamaño de las partículas de oro soportadas sobre materiales modificados con cobalto es mayor al que presenta el catalizador de referencia, la actividad no se ve afectada, lo que hace pensar, nuevamente, que el soporte tiene una gran influencia en el comportamiento de las partículas de oro.

Los catalizadores modificados con itrio presentan una actividad menor a la del catalizador de referencia, siendo los tratados térmicamente en aire los que presentan mayores conversiones en comparación con los reducidos. Al analizar los perfiles (Figura 4.39) se observó que el catalizador de referencia (Au/TiO_2) alcanzó una conversión del 50% a una temperatura de 8°C mientras que los catalizadores $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ DPU y $\text{Au}/1\%\text{YTiO}_2$ DPU tuvieron esta misma conversión a 52°C y 36°C (Tabla 4.10), respectivamente, siendo los más activos de esta serie. En este caso la variación en la cantidad de metal modificador (1% de itrio) sobre el soporte repercutió de manera positiva en el desempeño del catalizador, cuando el soporte fue preparado por DPU, en un rango de temperatura de 11°C a 87°C , puesto que en este intervalo superó el perfil de conversión tanto de su homólogo con una carga nominal de 10% de itrio como del catalizador de referencia.

Por otra parte, se observó que cuando el soporte se preparó por IMP o MCQ el desempeño de los catalizadores fue muy similar a temperaturas por encima de los 70°C , mientras que por debajo de ésta el catalizador $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ MCQ presentó conversiones ligeramente mayores a las del $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ IMP. El comportamiento del catalizador $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ DPNaOH, es similar al de los materiales anteriores. Es importante señalar que los perfiles de estos materiales nunca superaron al del catalizador de referencia, resultando el menos activo el $\text{Au}/10\%\text{YTiO}_2$ IMP.

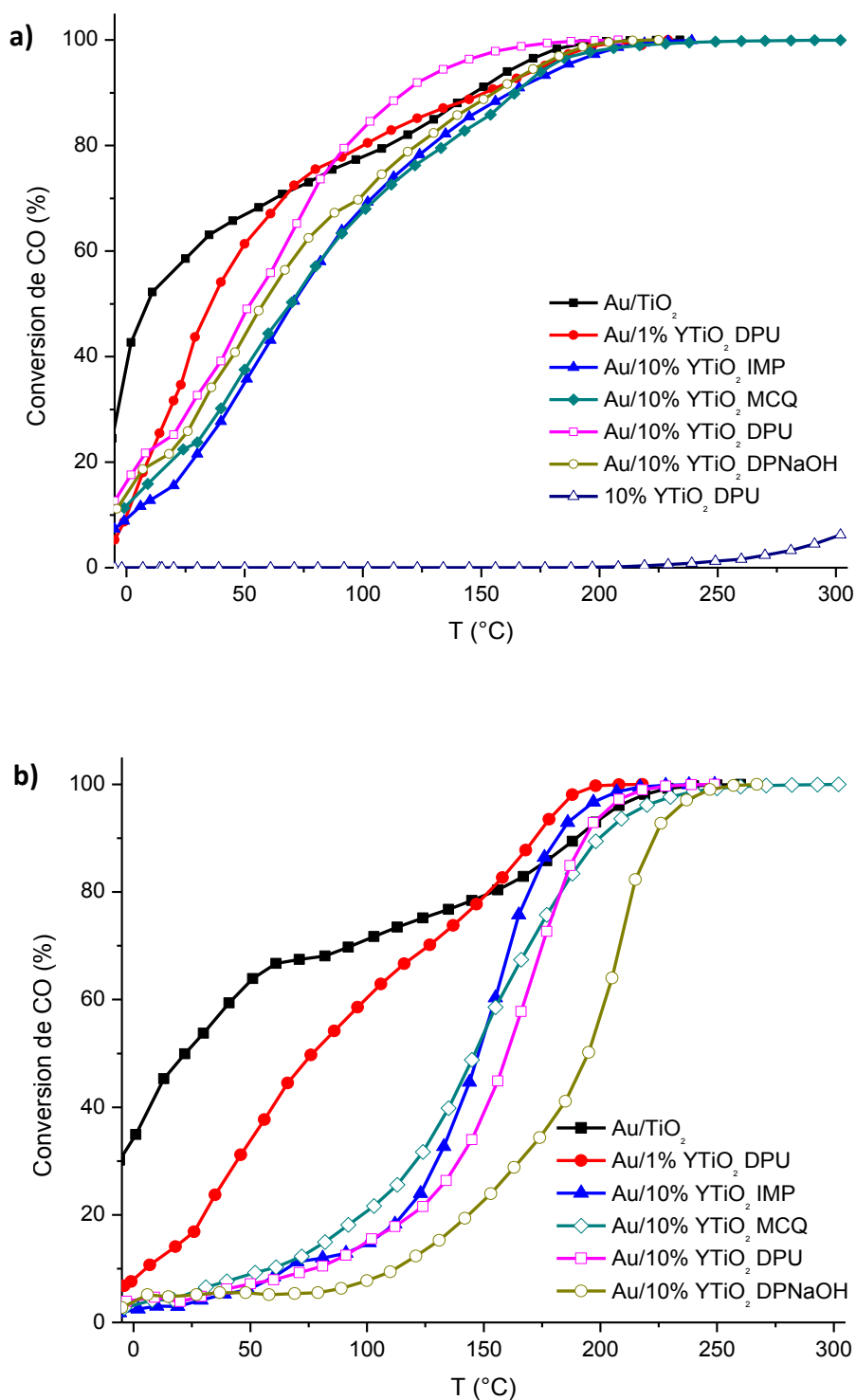


Figura 4.39 Conversión de CO en función de la temperatura para el catalizador de referencia y los catalizadores de Au soportado en TiO₂ con itrio, tratados térmicamente en **a)** aire y **b)** hidrógeno a 300°C.

Los catalizadores tratados térmicamente en hidrógeno (Figura 4.39b) presentan conversiones a temperatura ambiente por debajo del 10%, siendo menos activos que aquellos que fueron calcinados. Para esta serie el catalizador más activo fue el Au/1%YTiO₂ DPU alcanzando conversiones del 50% alrededor de 78°C, mientras que el resto de los catalizadores registraron esta misma conversión a temperaturas por arriba de 146°C.

Investigaciones realizadas sugieren que la adición de itrio al soporte, formado por TiO₂, de los catalizadores de oro ^[44], mejora la interacción entre las partículas de oro y el soporte, teniendo como consecuencia la mejora de la actividad catalítica del material; el método empleado para la preparación de los soportes para estos catalizadores fue el de sol-gel, el cual permite la sustitución de átomos de titanio por átomos de itrio. Sin embargo, en el presente trabajo, el efecto de la adición de itrio al sistema Au/TiO₂ por diferentes métodos, no se ve reflejado en la actividad de los catalizadores sintetizados, debido posiblemente a que el TiO₂ P25 empleado no se logró dopar completamente con el itrio como en el caso de los materiales preparados por Plata y colaboradores.^[44]

Los resultados indican que la interacción entre el oro y el soporte no es tan fuerte como en el catalizador de referencia, actuando el itrio como un mal promotor para la oxidación de CO. Posiblemente la formación de cristales Y₂O₃ sobre el óxido de titanio impide la formación de vacancia de oxígeno que permita el almacenamiento de gas.

Los espectros DRIFT muestran que los materiales en los que el oro se depositó sobre soportes preparados por IMP y DPU, tienden a adsorber CO en sitios de oro catiónico (Au^{δ+}), los cuales adsorben fuertemente el CO (~2100 cm⁻¹), siendo la intensidad de esta banda muy próxima a la de la banda que representa a los sitios de débil adsorción (~2070 cm⁻¹). Posiblemente la especie de CO presentes sobre estos sitios de fuerte adsorción no reaccionen fácilmente a temperatura ambiente o por debajo de ella ya que se encuentran ligados a la superficie del catalizador fuertemente. La diferencia de actividades entre el Au/10%YTiO₂ IMP y Au/10%YTiO₂ DPU puede radicar en el hecho que estos materiales

tienden a adsorber CO sobre el soporte a través de la temperatura, siendo más notorio en el Au/10%YTiO₂ IMP, el cual es el catalizador con menor actividad de la serie.

Por otro lado, los análisis de TPR muestran que la adición de itrio al sistema aumenta la temperatura de reducción del oro, confirmando el efecto negativo que tiene este metal sobre el catalizador.

La baja actividad de los catalizadores tratados en hidrógeno podría explicarse por la ausencia de una superficie enriquecida de oxígeno; al analizar el comportamiento del catalizador Au/1%YTiO₂ DPU podríamos suponer que a alta temperatura (>200°C), el óxido de titanio interacciona con el oro para alcanzar conversiones similares a las del catalizador de referencia.

Los resultados de conversión obtenidos para los materiales soportados sobre TiO₂ modificado con escandio (Figura 4.40) muestran una mejora respecto a los modificados con itrio, estando su actividad aún por debajo de la del catalizador de referencia (calcinado o reducido) a baja temperatura. Los catalizadores calcinados Au/10%ScTiO₂ DPU, Au/10%ScTiO₂ IMP y Au/1%ScTiO₂ DPU presentaron una conversión del 50% a 28°C, 33°C y 35°C (Tabla 4.10), respectivamente, siendo el más activo el material depositado en el soporte sintetizado por IMP con una carga nominal de escandio de 10%.

Por otra parte, los catalizadores reducidos presentan una conversión menor a la que presentan los materiales calcinados y al catalizador de referencia tratado en hidrógeno; siendo el más activo en el que el soporte se sintetizó por DPU con una carga nominal de escandio de 1% y el menos activo el Au/10%ScTiO₂ IMP a baja temperatura.

Al analizar los espectros obtenidos por la técnica DRIFT (sección 4.7) se observa que el catalizador Au/10%ScTiO₂ IMP calcinado tiende a adsorber con menos fuerza el CO en comparación con el catalizador Au/10%ScTiO₂ DPU, ya que el primero de éstos no presenta bandas de sitios de oro de débil adsorción ($\sim 2070\text{ cm}^{-1}$) a alta temperatura ($\sim 300^\circ\text{C}$). Esto puede indicar que estas especies reaccionan de manera más rápida en el

catalizador Au/10%ScTiO₂ IMP, mejorando su actividad en comparación con el Au/10%ScTiO₂ DPU, a baja temperatura.

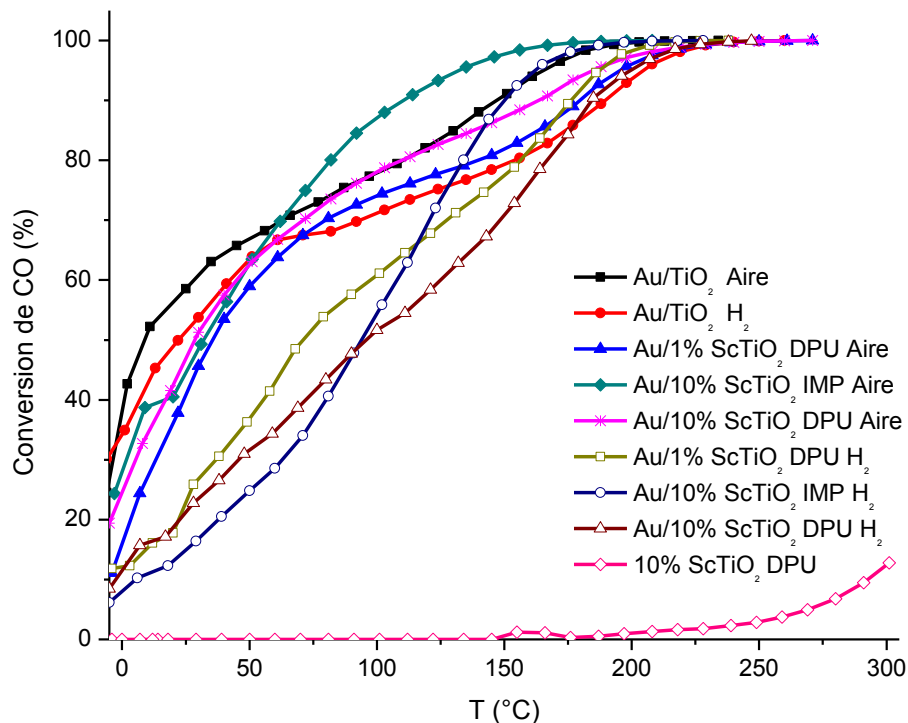


Figura 4.40 Conversión de CO en función de la temperatura para el catalizado de referencia y los catalizadores de Au soportado en TiO₂ con escandio, tratados térmicamente en aire e hidrógeno, respectivamente a 300°C.

La disminución en la actividad del Au/1%ScTiO₂ DPU calcinado, respecto a su homólogo con una carga nominal de escandio del 10%, se puede deber a la disminución de sitios activos lo cual se puede comprobar al analizar la Figura 4.28 de la sección 4.7. En esta se puede observar que la cantidad de sitios activos (de adsorción) para el CO disminuye al adicionar una cantidad menor de metal modificador al soporte. En esta figura también se puede observar que al tratar térmicamente con hidrógeno la muestra Au/1%ScTiO₂ DPU, la cantidad de sitios activos (de débil adsorción, ~2070 cm⁻¹) disminuye, provocando que la actividad del material sea baja.

Por otro lado, los resultados obtenidos por TPR muestran, que al igual que en los materiales modificados con escandio, la temperatura a la que se reduce al oro aumenta al adicionar escandio al catalizador Au/TiO₂. Lo que indica que este metal no favorece la interacción entre el oro y el soporte. A pesar de esto, se puede notar que la influencia del escandio no es tan fuerte como la de itrio, debido a que la adición de escandio no incrementa tanto la temperatura de reducción del oro como el itrio.

4.10 Pruebas de Desactivación

Las muestras analizadas mediante esta prueba fueron los catalizadores modificados con itrio y escandio que presentaron la mayor actividad: Au/10%YTiO₂ DPU y Au/10%ScTiO₂ IMP; así como los materiales modificados con cobalto siguientes: el Au/1%CoTiO₂ DPU, Au/10%CoTiO₂ IMP, Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂}, Au/10%CoTiO₂ DPU y Au/10%CoTiO₂ DPNaOH.

En las figuras 4.41 y 4.42 se muestran los perfiles de desactivación de las muestras de catalizadores modificados con cobalto, itrio y escandio, así como el de la muestra de referencia (Au/TiO₂) todos tratados térmicamente en una atmósfera de aire a 300°C.

En la figura 4.41 se presentan los perfiles de desactivación de los catalizadores modificados con cobalto; en éstos se observó que el cambio de la conversión de los materiales durante 24 horas bajo un flujo de mezcla reactiva es muy pronunciado; encontrándose que la caída de conversión para cada catalizador fue: para el Au/1%CoTiO₂ DPU del 79% , para el Au/10%CoTiO₂ IMP del 96%, para el Au/10%CoTiO₂ MCQ_{Co(OH)₂} del 90%, para el Au/10%CoTiO₂ DPU del 86% y para el Au/10%CoTiO₂ DPNaOH del 92%.

Entre estas muestras se observa que los catalizadores Au/1%CoTiO₂ DPU y Au/10%CoTiO₂ DPU son los que presentan la conversión más alta al termino de la prueba, de aproximadamente 12%, siendo el primero de éstos el que parece estabilizarse en esta conversión; mientras que los demás materiales alcanzan una conversión por debajo del 7%. Es importante resaltar que la muestra Au/10%CoTiO₂ DPNaOH parece tener una

pendiente de decaimiento muy pronunciada por lo que se esperaría que este material se desactivara completamente si la prueba se llevara por unas horas más.

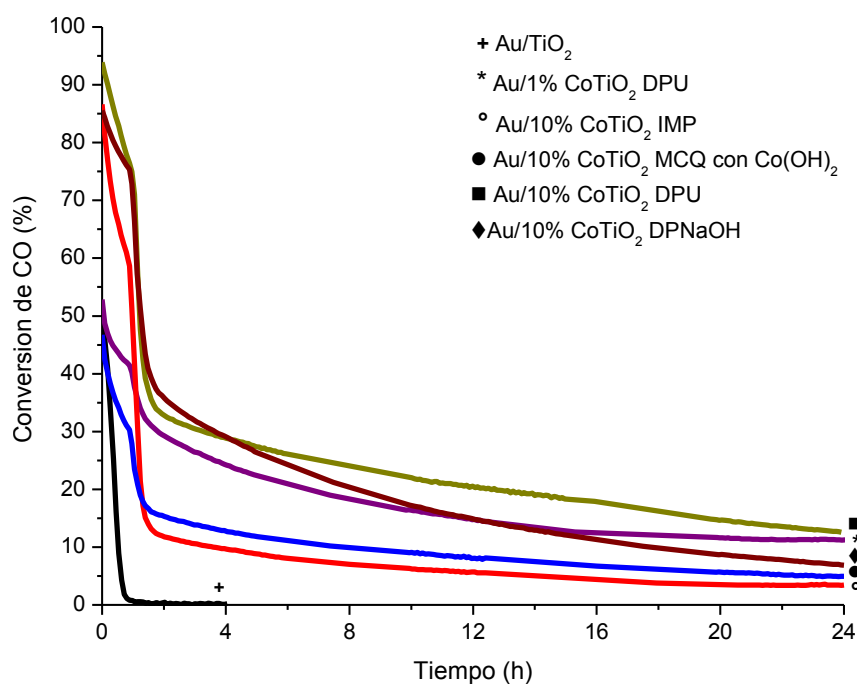


Figura 4.41 Evolución de la conversión de CO respecto al tiempo, a una temperatura constante de 14°C, del catalizador de referencia y los catalizadores de Au soportado en TiO₂ modificado con cobalto.

Los perfiles de desactivación de los catalizadores con itrio y escandio se muestran en la Figura 4.42; se observó que la caída de conversión para el Au/10%YTiO₂ DPU y Au/10%ScTiO₂ IMP fue del 85 y 88%, respectivamente, presentando ambos una conversión al término de las 24 horas de prueba de alrededor del 3%, valor en el cual parecen estabilizarse.

La desactivación de estos materiales posiblemente se deba al depósito de especies carbonosas en la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos existentes. Probablemente estas especies carbonosas podrían tratarse de carbonatos o simplemente

de CO^[60] fuertemente adsorbido en el catalizador que no puede desorberse o reaccionar fácilmente.

De acuerdo con los resultados, se puede suponer que la adición de metales de transición al sistema tiene un efecto positivo sobre el sistema Au/TiO₂ al disminuir la velocidad de depósito de especies indeseables sobre el catalizador.

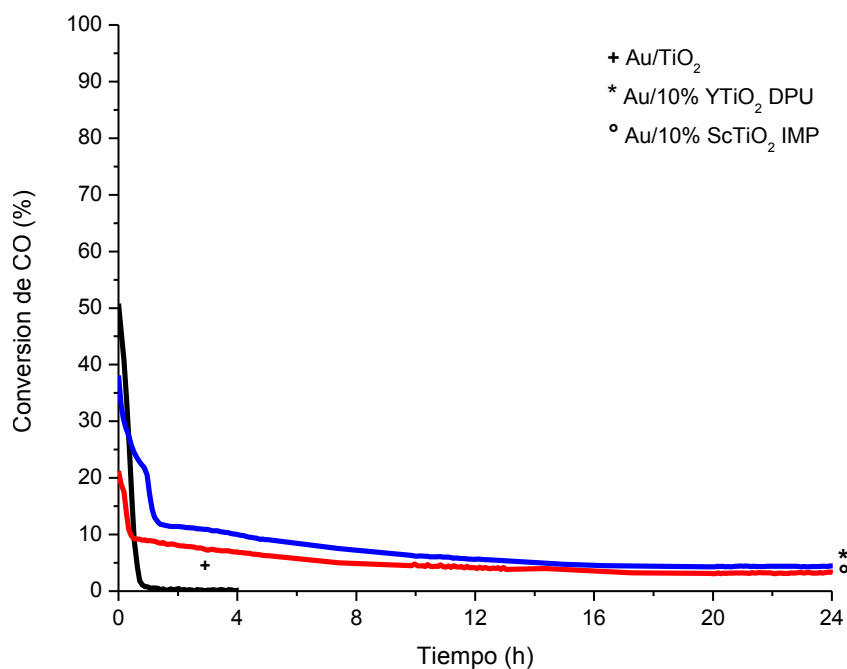


Figura 4.42 Evolución de la conversión de CO respecto al tiempo, a una temperatura constante de 14°C, del catalizador de referencia y los catalizadores de Au soportado en TiO₂ modificado con itrio y escandio.

Conclusiones

Algunos aspectos importantes a considerar en la preparación de catalizadores de oro soportado son el tipo de soporte empleado y las condiciones de tratamiento térmico utilizadas para su activación. Prueba de ello son los resultados obtenidos en la presente investigación. De manera general se comprobó que la adición de un segundo componente al soporte puede mejorar o inhibir la actividad del catalizador para la oxidación de CO.

Al sintetizar soportes de TiO_2 modificado con metales de transición, en este caso Co, Y o Sc, por diferentes métodos de preparación como el de impregnación (IMP), activación mecanoquímica (MCQ) y depósito-precipitación con urea (DPU) o con NaOH (DPNaOH), se observó que el método de síntesis del soporte juega un papel importante en el comportamiento del catalizador de oro soportado, puesto que éste posiblemente es capaz de generar interacciones que permiten modificar la naturaleza electrónica de las partículas de oro cuando se depositan en él. Mediante los análisis DRIFT se observó que cada metal modificador genera determinados sitios de adsorción de CO, siendo los que se encuentran en los catalizadores de itrio y escandio los que al parecer adsorben fuertemente al CO evitando que los materiales reaccionen a temperatura ambiente.

El tratamiento térmico para la activación de los catalizadores es otro factor que influye en el desempeño del material en la oxidación de CO. Mediante las pruebas de actividad catalítica se demostró que la actividad de los catalizadores generados (modificados con Co, Y o Sc) es mayor cuando éstos se someten a un tratamiento térmico bajo un flujo de aire a 300°C , debido posiblemente a que la superficie al término de la activación está enriquecida con oxígeno.

En el caso de los catalizadores modificados con cobalto se observó que al emplear el hidrógeno como gas de tratamiento, especies de óxido de cobalto eran reducidas, disminuyéndose la capacidad del soporte para proveer de oxígeno al oro durante la reacción de oxidación.

Entre los materiales sintetizados, se encontró que los catalizadores modificados con cobalto fueron los más activos, principalmente cuando los soportes se sintetizaron por el método de DPU y DPNaOH con una carga nominal del 10% y fueron activados bajo un flujo de aire a 300°C, alcanzando conversiones de alrededor del 90% a temperatura subambiente. La actividad de estos catalizadores se atribuyó a la capacidad del Co_3O_4 para proveer de oxígeno al sistema, ya que su interacción con oro mejora su ciclo de óxido-reducción. Cuando este óxido se reduce permite la formación de vacancias de oxígeno, permitiéndole adsorber y almacenar moléculas de este gas. Cuando estos catalizadores son tratados en hidrógeno parte del Co_3O_4 es reducido, dando lugar a la aparición de especies de CoO y Co^0 que son menos activas para la reacción de oxidación. A pesar de esto, el catalizador $\text{Au}/10\%\text{CoTiO}_2$ $\text{MCQ}_{\text{Co}(\text{OH})_2}$ activado en hidrógeno a 300°C, podría resultar una buena opción para la oxidación de CO a baja temperatura debido a que a partir de 15°C presenta conversiones mayores a las de Au/TiO_2 .

Por otra parte, se observó que la adición de itrio o escandio al catalizador de referencia Au/TiO_2 , tiene un efecto negativo en la actividad catalítica del catalizador a baja temperatura en la oxidación de CO. Como en el caso del cobalto los materiales con mejor actividad catalítica fueron aquellos que se trataron en aire; siendo los de mejor actividad a baja temperatura en los que se preparó el soporte por depósito-precipitación con urea (DPU) para el itrio e impregnación (IMP) para el escandio. Este comportamiento se podría atribuir a la poca interacción que tienen las partículas de oro y el soporte, así como a la poca capacidad de oxidarse que presentan los óxidos de estos metales lo que repercute en la movilidad de oxígeno.

Los resultados de desactivación muestran que los catalizadores modificados con Co, Y o Sc, fueron más estables que el Au/TiO₂, el cual se desactivó totalmente después de 1h bajo el flujo de una mezcla de reacción. La desactivación de los materiales podría atribuirse a la formación de especies carbonosas en la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos. Entre los catalizadores que podrían considerarse más estables se encontraron aquellos en el que el soporte se preparó por DPU con una carga nominal del 1% y 10% de cobalto.

Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores modificados con cobalto son una opción viable para la oxidación de CO a baja temperatura, siendo aún de gran interés la optimización de su estabilidad bajo una corriente de reacción.

Propuestas

Los sistemas conformados por Au, Co y TiO₂ resultan de gran interés debido a su alta actividad, sin embargo, el ambiente en el cual se encuentran inmersas las partículas cuando se depositan en soportes sintetizados por diferentes métodos, no es clara. Es por ello que estudios posteriores se enfocaran en vislumbrar la naturaleza de las especies que forman el material y/o el ambiente en el que se encuentran depositadas las partículas de oro, con el uso de técnicas como el XPS (X-ray photoelectron spectra) o EXAFS (extended X-ray absorption Fine-structure spectroscopy).

A pesar de su baja actividad, sería de gran interés saber el comportamiento de los catalizadores modificados con itrio y escandio, realizando un estudio en un futuro sobre la sensibilidad de éstos a cambios en las condiciones de reacción o en el tratamiento térmico del soporte.

Referencias bibliográficas

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987. 4: p 405.
- [2] C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005. 291: p 253.
- [3] V. Rodríguez, R. Zanella, L.A. Calzada, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, 2009. 113: p 8911.
- [4] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today*, 2003. 77: p 299.
- [5] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005. 291: p 62.
- [6] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991. 72: p 695.
- [7] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 2002. 106: p 7634.
- [8] L. A. M. Hermans, J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1979. 4: p 113.
- [9] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 1993. 144: p 175
- [10] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. Veen, M. Muhler, V. Pizak, R.J. Behm, *J. Catal.*, 2001. 197: p 113.
- [11] A.M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M. P. Casaletto, F. L. Liotta, G. Deganello, *J. Phys. Chem. B*, 2005. 109: p 2821.
- [12] H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung, *J. Catal.*, 2002. 210: p 375.
- [13] Zanella, R., Louis, C., *Catal. Today*, 2005. 107–108: p 768.
- [14] F. Moreau, G.C. Bond, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006. 302: p 110.
- [15] Z.P. Liu, S. J. Jemkins, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93: p 156102.

- [16] Y. Tai, J. Murakamia, K. Tajiri, F. Ohashi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004. 268: p 183.
- [17] W.F. Yan, Z. Ma, S.M. Mahurin, J. Jiao, E.W. Hagaman, S. H. Overbury, S. Dai, *Catal. Lett.*, 2008. 121: p 209.
- [18] W. F. Yan, S. M. Mahurin, Z. W. Pan, S. H. Overbury, S.J Dai, *Am. Chem. Soc.*, 2005. 127: p 10480.
- [19] C. M. Wang, K. N. Fan, Z. P. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2007. 111: p 13539.
- [20] F. Moreau, G. C. Bond, *Catal. Today*, 2006. 114: p 362.
- [21] Z. Ma, S.H. Overbury, S. Dai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007. 273: p 186.
- [22] V. Schwartz, D.R. Mullins, W. Yan, B. Chen, S. Dai and S.H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2004. 108: p 15782.
- [23] M.C. Kung, R. J. Davis, H.H. Kung, *J. Phys. Chem. C*, 2007. 111: p 11767.
- [24] G.C. Bond, *Gold Bull.* 2001. 34: p 117.
- [25] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995. 91: p 227.
- [26] D. Wang, Z. Hao, D. Cheng, X. Shi, C. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003. 200: p 229.
- [27] H.H. Kung, M.C. Kung and C.K. Costello, *J. Catal.*, 2003. 216: p 425.
- [28] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Stuve, M.-M. Pohl, J. Radnik and A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003. 244: p 169.
- [29] M. Haruta and M. Daté, *Appl. Catal. A: Gen*, 2001. 111: p 427.
- [30] G.C. Bond and D.T. Thompson, *Gold Bull.*, 33. 2000: p 41.
- [31] Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta, *J. Catal.*, 2009. 267: p 121.
- [32] F.S. Stone, *Adv. Catal.*, 1962.13: p 1.
- [33] D. A. H.Cunningham, T. Kobayashi, N. Kamijo, M. Haruta, *Catal. Lett.*, 1994. 25: p 257.
- [34] J. Jansson, A. E. C. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L. Österlund, P. Thormählen, V. Langer, *J. Catal.*, 2002 . 211: p 387.

- [35] L. Zhang, L. Dong, W. Yu, L. Liu, Y. Deng, B. Liu, H. Wana, F. Gao, K. Sun, L. Dong, J. Colloid Interface Sci., 2011. 355: p 464.
- [36] W.H. Yang, M. H. Kim, S.W. Ham, Catal. Today, 2007. 123: p 94.
- [37] N.W. Cant, N.J. Ossipoff, Catal. Today, 1997. 36: p 125.
- [38] K. Qian, W. Huang, Z. Jiang, H. Sun, J. Catal., 2007. 248: p 1371.
- [39] L.F. Liotta, G. Di Carlo, A. Longo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, Catal. Today, 2008. 139: p 174.
- [40] A.A. Ismail, Appl. Catal. B: Environ., 2005. 58: p 115
- [41] G.J. Hutchings, S.H. Tylor, Catal. Today, 1999. 49: p 105.
- [42] M.D. Fokema, J.Y. Ying, Appl. Catal. B: Environ., 1998. 18: p 71.
- [43] T. Sreethawonga, N. Sitthiwechvijita, A. Rattanachatchaia, P. Ouraipryvana, J.W. Schwankc, S. Chavadeja, Materials Chemistry and Physics, 2011. 126: p 212.
- [44] J. J. Plata, A.M. Márquez, J. Fdez. Sanz, R. Sánchez Avellaneda, F. Romero-Sarria, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Top. Catal., 2011. 54: p 219
- [45] F. Moreau, G. C. Bond, B. Linden, B. A.A. Silberova, M. Makkee, Appl. Catal. A: Gen., 2008. 347: p 208.
- [46] I. Dobrosz-Gómez, I. Kocemba, J. M. Rynkowski, Appl. Catal. B: Environ., 2008. 83: p 248.
- [47] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, J. Catal., 2005. 231: p 105.
- [48] A. Wolf, F. Schüth, Appl. Catal. A: Gen., 2002. 226: p 1.
- [49] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura and M. Haruta, J. Photochem. Photobiol., 1999. A89: p 177.
- [50] J. J. Berzelius, Jahresher, Chem., 1836. 15: p 237.
- [51] Fogler H.S, Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Ed. Prentice Hall, 3ra edición, México, 2001.
- [52] H. Xu, M. Käll, Sensors and Actuators B, 2002. 87: p 244.

- [53] M. J. Pollard, B. A. Weinstock, T. E. Bitterwolf, P. R. Griffiths, A. P. Newbery, J. B. Paine III, *J. Catal.*, 2008. 254: p 218.
- [54] M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, *J. Phys. Chem. C*, 2009. 113: p 16772.
- [55] M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1996. 8: p 417.
- [56] M.A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrall, G.R. Hearne, *Catal. Today*, 2002. 72: p 79.
- [57] K. Jalama, N.J. Coville, D. Hildebrandt, D. Glasser, L.L. Jewell, J.A. Anderson, S. Taylor, D. Enache, G.J. Hutchings, *Top. Catal.*, 2007. 44: p 129.
- [58] H. K. Lina, H.C. Chiub, H. C. Tsaia, S.H. Chienb, C.B. Wanga, *Catalysis Letters*, 2003. 88.
- [59] G. Pattricka, E. van der Lingena, C.W. Cortib, R.J. Holliday,b,* and D.T. Thompson, *Top. Catal.*, 2004. 30/31: p 273.
- [60] J. Jansson, *J. Catal.*, 2000. 194: p 55.
- [61] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interface Anal.*, 2001. 31: p 73.
- [62] T. M. D. Dang, T. M. H. Nguyen, H. P. Nguyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2010: p1.
- [63] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003. 42: p 1297.
- [64] D.M. Smyth, *Solid State Ionics*, 2000. 129: p 5.
- [65] G. Cerrato, G. Magnacca, C. Morterra, J. Montero, J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, 2009. 113: p 20401.
- [66] K.M. Parida, Nruparaj Sahu, P. Mohapatra, M.S. Scurrall, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 2010. 319: p 92.
- [67] H. Klimev, K. Fajerweg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, K. Hadjiivanov, *J. Mater. Sci.*, 2007. 42: p 3299.
- [68] F. B. Passos, E. R. Oliveira, L. V. Mattos, F. B. Noronhab, *Catal. Lett.*, 2006. 110: p 161.
- [69] Q. Yang, H. Choi, D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007. 74: pp 170.

- [70] J. S. Girardon, A. S. Lermontov, L. Gengembre, P. A. Chernavskii, A. Griboval-Constant, A. Y. Khodakov, *J. Catal.*, 2005. 230: pp 339.
- [71] R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.*, 2003. 37: pp 72.
- [72] K. Hadjiivanov, G. Vayssilov, *Adv. Catal.*, 2002. 47: pp 347.
- [73] Tz. Venkov, K. Fajerweg, L. Delannoy, Hr. Klimev, K. Hadjiivanov, C. Louis, *Appl. Catal. A*, 2006. 301: pp 106
- [74] Flora Boccuzzi , Anna Chiorino, Maela Manzoli, *Surf. Sci.*, 2002. 502: 503.
- [75] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.*, 2004. 222: p 357.