

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PRUEBAS DE ACTIVIDAD DE  
CATALIZADORES COMPUESTOS DE NANOPARTÍCULAS DE  
ORO SOPORTADAS EN TiO<sub>2</sub> DOPADO CON ITRIO Y COBALTO”**

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

PRESENTA

**I.Q. OMAR ALBERTO REZA GÓMEZ**

Tutor: Dr. Rodolfo Zanella Specia.



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.

### **Dedicatorias.**

A mi madre, Gloria Gómez, por ser mi motor para lograr todos los objetivos que me he planteado hasta el día de hoy, porque gracias a ella he aprendido que la vida es una lucha constante que se tiene que librar día con día y que puedo llegar tan lejos como me lo proponga, gracias mama por todo, nunca dejare de aprender de ti.

A mi padre, Ignacio Reza, porque a pesar de todo te tengo muy presente.

A mis hermanos, Ana, Vero, Cesar, por su apoyo, consejos y porque han sido un ejemplo para mí.

A mis sobrinos, David, Alexis, Valeria, por hacer mi vida más dichosa.

A Valeria, por ser mi apoyo, por darme la oportunidad de compartir mi vida contigo durante estos años, gracias amor.

### **Agradecimientos.**

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por brindarme la oportunidad de trabajar con usted en este proyecto, por su apoyo y tiempo dedicado a lo largo del trabajo. Gracias profesor por todas las facilidades para el desarrollo de la tesis. Muchas Gracias Profesor.

Al CONACYT por el apoyo recibido para realizar mis estudios de maestría.

A los proyectos:

- **PAPIIT IN108310**
- **CONACYT C.B. 130407.**

A la red de nanociencias y nanotecnología del CONACYT.

A los Sinodales, por el tiempo para poder revisar este trabajo y por sus aportaciones.

A los técnicos: Roberto Hernández del laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Física (UNAM) Adriana Tejeda por los estudios de Difracción de Rayos X del IIM-UNAM y a Iván Puente de la Facultad de Química.

A todos en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por el apoyo brindado pero sobre todo por hacer más amena nuestra instancia.

**CONTENIDO.**

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1. Catálisis.....	1
1.2. Catálisis con oro.....	4
1.3. Importancia del dopaje en catalizadores de oro.....	5
1.4. Método de preparación.....	8
1.5. Reacción de oxidación.....	13
1.6. Efecto del tipo de soporte.....	20
1.7. Resumen.....	27
<b>2. Objetivos</b> .....	28
<b>3. Metodología de trabajo</b> .....	29
3.1. Preparación de soportes dopados.....	29
3.2. Preparación de catalizadores.....	32
3.3. Caracterización de catalizadores.....	35
3.3.1. Objetivo de la caracterización del catalizador.....	35
3.3.2. Adsorción física de nitrógeno (BET).....	36
3.3.3. Difracción de rayos X (DRX).....	36
3.3.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	36
3.3.5. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	36
3.3.6. Espectroscopia UV-Vis.....	37
3.3.7. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFT).....	37
3.3.8. Reducción a temperatura programada (TPR).....	37
3.3.9. Pruebas de actividad catalítica.....	38
3.3.10. Pruebas de desactivación.....	39
<b>4. Resultados y análisis de resultados</b> .....	40
4.1. Preparación de catalizadores.....	40
4.2. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	41
4.3. Pruebas de actividad catalítica en reacciones de oxidación.....	42

4.4. Pruebas de desactivación en reacciones de oxidación.....	47
4.5. Adsorción física de nitrógeno (BET).....	49
4.6. Difracción de rayos X (DRX).....	50
4.7. Espectroscopia UV-Vis.....	52
4.8. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFT).....	55
4.9. Reducción a temperatura programada (TPR).....	73
4.10. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	76
5. <b>Discusión General</b> .....	84
6. <b>Conclusiones</b> .....	86
7. <b>Bibliografía</b> .....	87

## 1. INTRODUCCION.

### 1.1. Catálisis.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad y la selectividad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas, tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción se traduce como la rapidez con la que ocurre una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece en el sistema respecto del tiempo.<sup>[1]</sup>

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

En función del medio reaccionante y del catalizador, la catálisis se divide en tres tipos: homogénea, heterogénea y enzimática. Entre ellas, la más utilizada en los procesos industriales es la catálisis heterogénea.<sup>[1]</sup>

#### - Catálisis heterogénea.

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo

sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se lleva a cabo en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

Los catalizadores sólidos pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La **fase activa**, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica y puede consistir de una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, o puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas. <sup>[2]</sup>

El **soporte** es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas, puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy altos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas. <sup>[2]</sup>

El **promotor** es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen



dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad.<sup>[2]</sup>

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno provoca que se formen óxidos no estequiométricos. Los óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno en su superficie.<sup>[2]</sup>

Existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador los reactivos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Lo que se conoce como el concepto de *adsorción*.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

La quimisorción ocurre cuando se forma un enlace químico. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea. La adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactante y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias.

Algunas de las características de la quimisorción son: <sup>[2]</sup>

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un enlace químico.
3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

### **1.2. Catálisis con Oro.**

El oro, como un metal, ha fascinado a la humanidad desde el inicio de la civilización, como elemento es un componente de algunos de las más bellas piezas de arte jamás producidas. Una razón para esta fascinación radica en sus cualidades por ser un material bello y brillante, así como por ser inmutable, por ejemplo no se corroe bajo condiciones normales y mantiene su belleza por mucho tiempo. Por muchos años el oro había sido considerado químicamente inerte y poco interesante en catálisis.<sup>[3]</sup>

No obstante referencias ocasionales en la vieja literatura de la habilidad del oro para catalizar ciertas reacciones, este metal tenía hasta hace algunos años la reputación de ser uno de los menos usados catalíticamente. Los recientes descubrimientos de que algunos de los catalizadores de oro soportados pueden afectar la oxidación del monóxido de carbono por debajo de la temperatura ambiente tiene enfocada la atención de muchos científicos y tecnólogos sobre la habilidad del metal en ese aspecto.<sup>[4]</sup>

Hasta hace algunos años el oro había sido considerado como un metal poco reactivo, por lo que sus aplicaciones en catálisis habían sido muy escasas.<sup>[5-11]</sup> Luego del descubrimiento a finales de los 80's que el oro depositado sobre un

óxido metálico, preferentemente sobre un óxido conteniendo un metal de la primera serie de transición (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), en forma de partículas muy pequeñas ( $< 5 \text{ nm}$ ) podía ser un catalizador muy activo en oxidación de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente e inferiores, 200 K)<sup>[5-11]</sup>, ha habido en la literatura especializada un enorme interés por estudiar este tipo de materiales, lo que se refleja en un aumento del número de publicaciones internacionales relacionadas con el oro nanométrico soportado. La coprecipitación y la depósito-precipitación son mejores métodos que la impregnación y proporcionan el contacto deseado entre el soporte y el metal<sup>[4]</sup>. Se ha reportado, que el oro en forma nanométrica, además de ser activo en la reacción de oxidación de CO<sup>[5-11]</sup>, puede catalizar otras muchas reacciones destacando varias reacciones relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire como la reducción de  $\text{N}_2\text{O}$  y de  $\text{NO}_x$ , la descomposición de ozono y la oxidación completa de hidrocarburos.<sup>[5-11]</sup>

### **1.3. Importancia del dopaje en catalizadores de oro.**

Los nanocristales de oro soportado sobre óxidos han sido ampliamente estudiados desde el descubrimiento de que son catalíticamente activos cuando las dimensiones de sus partículas son de unos pocos nanómetros<sup>[12-16]</sup>, se ha prestado especial interés en su capacidad para catalizar la oxidación de CO a temperatura ambiente.<sup>[17-18]</sup> Estos catalizadores de oro, sin embargo, no son estables debido a que sus actividad catalítica disminuye con el tiempo<sup>[19-21]</sup>, ya sea debido a la sinterización de partículas de oro,<sup>[19, 21, 22]</sup> o a la adsorción de carbonatos estables en sitios activos del catalizador.<sup>[23, 24]</sup> Esta falta de estabilidad ha obstaculizado su uso en aplicaciones comerciales. Se han hecho muchos intentos para estabilizar los catalizadores de oro mediante la adición de un segundo metal. Esto se ha hecho siguiendo las bien conocidas propiedades catalíticas de otros catalizadores metálicos no basados en oro, añadiendo un segundo metal en dichos catalizadores.<sup>[25-27]</sup> La adición de un segundo metal podría cambiar las propiedades electrónicas de las partículas de oro,<sup>[28]</sup> o

potencialmente puede cambiar la distribución atómica local, mediante la formación de estructuras núcleo-coraza entre el oro y el metal añadido.<sup>[29, 30]</sup>

La estabilidad, reducibilidad, propiedades mecánicas y químicas del óxido de titanio hacen que sea una opción común para utilizarse como soporte tanto en catálisis heterogénea y fotocatalisis, dado que su actividad está dada por la presencia en su superficie de vacancias de oxígeno, o la presencia de especies  $Ti^{3+}$  en su superficie. Una posibilidad sencilla para incrementar su actividad es por medio del dopaje con un metal de transición con diferente número de oxidación. Esta práctica se realiza también en fotocatalisis, donde la introducción de los metales en la red de titania induce una modificación en la estructura de bandas. Una elección adecuada del metal puede conducir a una situación en la que los estados dopante introducido se localizan en la banda gap, y por tanto cambiar sus propiedades de absorción. Estos estados localizados puede provenir no sólo de los orbitales  $d$  del dopante, sino también de las vacancias que el balance de la carga requiere (estados  $3d$  del  $Ti^{3+}$ ). Esto ocurre, por ejemplo en el caso de titania dopado con  $Cr^{3+}$ .<sup>[31]</sup>

### ***Dopaje con Itrio en catálisis heterogénea.***

El dopaje de titania con un catión trivalente como  $Y^{3+}$ , naturalmente da lugar a estructuras con vacancias de oxígeno. En realidad, para una cantidad dada de itrio la fase más estable del óxido metálico mezclado es el  $Ti_2Y_2O_7$ , que pueden ser considerado como una estructura de tipo fluorita con una octava parte de aniones faltantes, es decir, con vacancias de oxígeno.<sup>[32]</sup>

Plata y colaboradores<sup>[33]</sup> reportaron que la incorporación de itrio en la red de óxido de titanio favorece la formación de vacancias de oxígeno, mientras que a bajas cargas de Y, se conserva la estructura de la anatasa. La actividad catalítica de estos sólidos para la oxidación de CO, se descubrió que depende en gran medida de sus propiedades físicas. En particular, la cantidad de dopante controla el

número de vacancias de oxígeno creadas en la superficie así como el tamaño de las partículas de oro, lo que afecta directamente a la actividad catalítica. Además, una relación lineal entre la actividad catalítica y los valores de la banda prohibida, se observó que dependen de la carga de Y. <sup>[33]</sup> Cálculos de la teoría de funcional de densidad mostraron que los átomos de Y se incorporan a la superficie de TiO<sub>2</sub> en posiciones de sustitución, sólo si las vacancias de oxígeno surgen mediante la eliminación átomos de oxígeno de la superficie. <sup>[33]</sup> Estas vacancias de oxígeno son los sitios de adsorción preferencial para nanopartículas y átomos de oro, ya que actúan como centros de nucleación y favorecen la dispersión de la fase activa de los catalizadores sobre la superficie del soporte.

### ***Dopaje con cobalto en catálisis heterogénea.***

Se sabe que el catalizador Co/TiO<sub>2</sub> es considerado por poseer una fuerte interacción entre el metal y el soporte (efecto SMSI) y mostrar una alta actividad en la hidrogenación de CO. <sup>[34, 35]</sup> Esta interacción es un factor importante para la determinación de las propiedades del catalizador Co/TiO<sub>2</sub> así como la dispersión de cobalto y su comportamiento en la reducción. <sup>[36]</sup> De hecho, para la síntesis de cobalto soportado en TiO<sub>2</sub> con alta dispersión se requiere de una fuerte interacción entre el cobalto y el soporte. Sin embargo, una fuerte interacción puede producir el compuesto Co-soporte como un sub-óxido en una interfaz que tiene alta resistencia a la reducción. <sup>[37, 38]</sup> Jongsomjit y colaboradores <sup>[39]</sup> reportaron que la formación del compuesto Co-soporte (Co-SCF) durante la reducción estándar, dio lugar a un potencial de reducción inferior al del catalizador Co/TiO<sub>2</sub>. También se reportó que el Co-SCF en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y también puede ocurrir durante una reducción estándar y da como resultado un potencial de reducción inferior del catalizador. <sup>[40]</sup> Se encuentran dos principales lugares de interés sobre la superficie en el caso del catalizador de cobalto soportado en TiO<sub>2</sub>, Ti<sup>4+</sup> y Ti<sup>3+</sup>; y se sabe que estos son los sitios dominantes en la superficie del soporte TiO<sub>2</sub>, <sup>[41-46]</sup> el efecto de los sitios superficiales en la formación de Co-SCF no ha sido investigada.

### **1.4. Método de Preparación de catalizadores heterogéneos.**

La eficiencia de un proceso catalítico heterogéneo está determinada por la calidad de los catalizadores utilizados, es decir, la superficie expuesta de la fase activa y la estabilidad del catalizador.

Los soportes, en general son materiales con gran área superficial algunos de ellos son porosos, que permiten una alta carga de partículas metálicas muy dispersas, mientras que las partículas de la fase activa en general tienen que ser sintetizadas de tal manera que sean lo más pequeñas posible.

Existen varios procedimientos para fijar la fase activa en el soporte, es decir, para preparar catalizadores soportados. En la industria de fabricación de catalizadores, la impregnación se suele utilizar por razones prácticas y económicas. La impregnación permite el uso de soportes preformados o con estructuras bien definidas.

La preparación de catalizadores a partir de estos soportes disponibles en el mercado es muy atractiva, debido a que se pueden seleccionar soportes con propiedades óptimas. Desde el punto de vista químico, la impregnación y la precipitación son dos casos altamente utilizados en la preparación de catalizadores soportados:

- Impregnación, que suele estar relacionada con el intercambio iónico, donde la interacción con el soporte es dominante, o la
- Precipitación, que en principio es un proceso de cristalización y puede ocurrir en la mayor parte del líquido o en una superficie relativamente inerte. Aquí, las partículas de la fase activa pueden resultar muy pequeñas, porque las partículas actúan como centros de anclaje para la cristalización del precursor de la fase activa.

En principio, estas técnicas se pueden usar para fijar la fase activa al soporte, en la mayoría de los casos en forma de polvo.<sup>[47]</sup>

Los precursores usados en la preparación de catalizadores de oro soportados son sales o complejos donde el oro usualmente se encuentra en estado de oxidación  $3^+$ ; algunos de ellos se encuentran en estado de oxidación  $1^+$ , el cual es más inestable. El precursor de Au III más utilizado es el ácido cloro áurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) el cual se encuentra comercialmente como un sólido naranja; en solución acuosa es un ácido fuerte capaz de disolver alúmina y magnesia. La especiación de los iones de oro depende fuertemente de la concentración, el pH y la temperatura de la solución. El cloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ) es usado ocasionalmente.<sup>[48]</sup>

Para la mayoría de los métodos de preparación el oro se encuentra en estado de oxidación  $3^+$  después del secado, pero es fácilmente reducido al estado de oxidación cero por tratamiento térmico el cual puede ser realizado por cualquier gas. Las formas oxidadas del oro son muy inestables en aire, ya que el óxido áurico ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) es formado endotérmicamente. Los tratamientos térmicos generalmente son realizados con aire, pero es importante que el metal sea formado bajo condiciones controladas pues variables como la naturaleza del gas, la velocidad de flujo, la velocidad de calentamiento y la temperatura final influyen el tamaño de partícula. El método de preparación, el tratamiento térmico y la naturaleza del soporte óxido pueden afectar la morfología de las partículas. Los precursores de los catalizadores de oro no son fácilmente manejables pues son muy sensibles a las condiciones ambientales (luz y aire).<sup>[48]</sup>

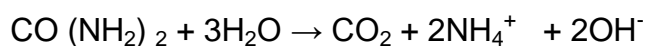
Es deseable comenzar con algunas observaciones generales del uso de términos para describir los métodos de preparación, pues en algunas ocasiones su uso es inadecuado. Los métodos se dividen en dos clases: (i) en donde el soporte y el precursor del oro se forman al mismo tiempo y (ii) en el que el precursor de oro se aplica al soporte.

Dentro de esta breve explicación solo revisaremos los métodos en los que el precursor se aplica al soporte ya que, en este método se encuentra enfocado la totalidad de nuestro estudio.

El término depósito-precipitación (DP) se emplea a menudo en la preparación de los catalizadores de oro. Estrictamente hablando, esto implica un proceso por el que el hidróxido o el óxido hidratado se depositan sobre la superficie del soporte, lo que resulta en un aumento gradual del pH de la solución en la cual el soporte es suspendido. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se realiza correctamente, toda la fase activa se une al soporte. Este procedimiento fue desarrollado originalmente por Geus y colaboradores<sup>[49, 50]</sup> para la elaboración de catalizadores soportados en níquel y cobre.

El tamaño de las partículas de oro es un parámetro muy importante en la obtención de catalizadores activos.<sup>[51-54]</sup> Para la mayoría de las reacciones, solamente los catalizadores con pequeñas partículas de oro (5 nm) muestran una alta actividad,<sup>[6, 55]</sup> esto es particularmente cierto para la oxidación del monóxido de carbono.<sup>[56-58]</sup> El método de preparación tiene una fuerte influencia sobre el tamaño de la partícula.<sup>[55, 59, 58]</sup>

El método de depósito precipitación (DP) se puede utilizar para obtener catalizadores con tamaño de partícula uniforme. En el método DP, el soporte se introduce en el reactor en forma de polvo. El pH se incrementa lentamente con la inyección de una solución básica en el vaso de precipitados. Por otra parte, la urea también puede ser utilizada como una base retardante ya que si la mezcla se calienta lentamente, la urea a 363 K empieza a descomponerse de la siguiente manera:



Debido a esta reacción, el pH aumenta lentamente.



En el procedimiento de DP, los depósitos de metal deseado están en forma de iones de hidróxido. Para obtener una distribución homogénea, la nucleación del hidróxido debe ocurrir de manera uniforme sobre la superficie de las partículas de soporte. Para garantizar esto último, la suspensión debe ser agitada vigorosamente y el pH debe ajustarse lentamente. La gran superficie de las partículas de soporte favorece la nucleación uniforme de un gran número de partículas, y como consecuencia, los cristales que se forman son muy pequeños. Con este procedimiento, pueden ser preparados catalizadores con una alta carga de metal y buena dispersión.<sup>[47]</sup>

En un primer intento de preparar catalizadores de oro soportados de esta manera,<sup>[60, 61]</sup> el  $\text{HAuCl}_4$  fue agregado a una suspensión del soporte en disolución con urea calentado a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , después se calcinó a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se obtuvieron partículas de oro grandes sobre titania, sílica y alúmina.

En un estudio más extenso<sup>[62, 63]</sup> se encontró que partículas de oro más pequeñas ( $<5\text{nm}$ ) se pueden obtener sobre titanio, aluminio y ceria, manteniéndolo a un tiempo de reacción mayor a  $80^\circ\text{C}$  (como mínimo 4h). Sin embargo, se encontró que todo el oro en solución (8% p/p) fue depositado sobre los soportes dentro de la primera hora, mientras que el pH de la suspensión se mantuvo ácido (pH  $\sim 3$ ). Después de eso las muestras “maduran”, mientras que el pH continúa incrementándose, hasta alcanzar después de 4 h un pH de 7. Después de un cuidadoso lavado con agua, se seca a vacío a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y se calcina con aire a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , las partículas de oro encontradas disminuyen su tamaño conforme el tiempo del DP se incrementa.

La fase de oro que se precipita sobre el soporte es de color anaranjado, y su composición química es  $\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$ . La naturaleza amorfa del precipitado no es muy clara aún pero uno puede observar que la proporción de  $\text{N}:\text{O}:\text{C}:\text{H}_2$  está cerca a la de la urea (2:1:1:4). Lo que se propone es que se presenta una reacción entre el complejo aniónico de hidroxicluros de oro(III) y

los productos de la hidrólisis de la urea puesto que no se presenta un precipitado mientras la suspensión no se calienta, según lo observado en un estudio de espectroscopia de Raman.<sup>[62]</sup> Por lo tanto fue propuesto que el depósito comienza cuando la especie aniónica hidroxiclouro-oro (III) presente en la solución a un pH entre ~2 (pH inicial) y ~3 (pH de precipitación) comienza a interactuar con la carga positiva de la superficie del óxido. Estos actúan como sitios de nucleación para la precipitación del compuesto anaranjado. Esta interpretación es consistente cuando se hace para un soporte de sílica, el cual tiene un punto isoeléctrico alrededor de 2, no todo el oro se deposita y las partículas de oro son grandes. El hecho de que el tamaño de partícula de oro disminuya en función del tiempo de DP fue atribuido a un fenómeno de peptización, por ejemplo, de redispersión de la fase de oro soportada.<sup>[62]</sup>

El método del DPU es aplicable a los mismos soportes que para el DP con un pH fijo. También conduce a pequeñas partículas de oro, pero con un tiempo más largo de preparación (por lo menos ~4 h en vez de 1 h). Sin embargo, tiene la ventaja que todo el oro en la solución se deposita sobre el soporte; por lo tanto no hay pérdida de oro en la solución, y la carga puede ser fácilmente controlada *a priori*. Con este método, es fácil preparar un sistema de muestras con la misma carga de oro pero diversos tamaños de partícula, variando sistemáticamente el tiempo.<sup>[48]</sup>

Además de los soportes de titania, alúmina y ceria, el método de DPU se ha aplicado a otros soportes. Las partículas de oro soportadas en el óxido férrico son relativamente pequeñas (3-7nm) después del tratamiento térmico.<sup>[64]</sup> Otros estudios reportan el uso del método de DPU para el depósito de oro sobre otros soportes (MgO, CaO, SrO<sub>2</sub> y BaO).<sup>[65]</sup> Después de la calcinación a 400 °C, se obtienen partículas de oro de tamaño moderado sobre magnesia (8nm) y sobre el óxido de calcio (6nm). En todos los casos todo el oro en solución se deposita sobre el soporte.

### 1.5. Reacción de oxidación de CO.

El descubrimiento en 1987 de Masatake Haruta y colaboradores<sup>[5, 67]</sup> de que partículas muy pequeñas de oro (<5 nm) soportados en diversos óxidos favorecen la reacción de oxidación del monóxido de carbono incluso debajo de temperatura ambiente,<sup>[5, 68]</sup> esto ocasionó gran interés en el oro como catalizador.

Para una reacción tan simple, el mecanismo propuesto es extraordinariamente complejo. Al parecer, varios tipos de mecanismos son posibles, dependiendo de la manera y del grado de la implicación del soporte. La reacción podría ocurrir en la interface entre la partícula de oro metálico y el soporte, o posiblemente entre el monóxido de carbono adsorbido sobre la partícula de oro y el di-oxígeno activado por el soporte. Alternativamente, la reacción podría ocurrir en partículas del oro solamente, eso es cualquiera de las partículas metálicas de oro, o las partículas que contienen grupos de Au<sup>0</sup> y sitios Au<sup>1</sup>-OH o Au<sup>III</sup>.

La actividad de un catalizador del oro soportado para la oxidación del monóxido de carbono depende principalmente de tres características: (i) tamaño de partícula del oro, (ii) naturaleza química del soporte y (iii) su estructura física. Haciendo esta generalización, se asume que otros factores tales como la presencia del ión cloruro o de otros compuestos, y del vapor de agua son de poca importancia aunque pueden tener influencia. El tamaño de partícula, y en algunos casos la naturaleza física y química del soporte, es determinante para la elección del método de preparación, incluyendo cualquier tratamiento previo antes de que se mida la actividad.

#### - **Mecanismos de la oxidación del monóxido de carbono.**

Podemos distinguir cuatro tipos principales de mecanismos:<sup>[5]</sup> la reacción se produce solamente sobre la partícula metálica de oro,<sup>[68]</sup> el mecanismo requiere de la disponibilidad simultánea del oro metálico y de la especie catiónica del oro,<sup>[40]</sup>

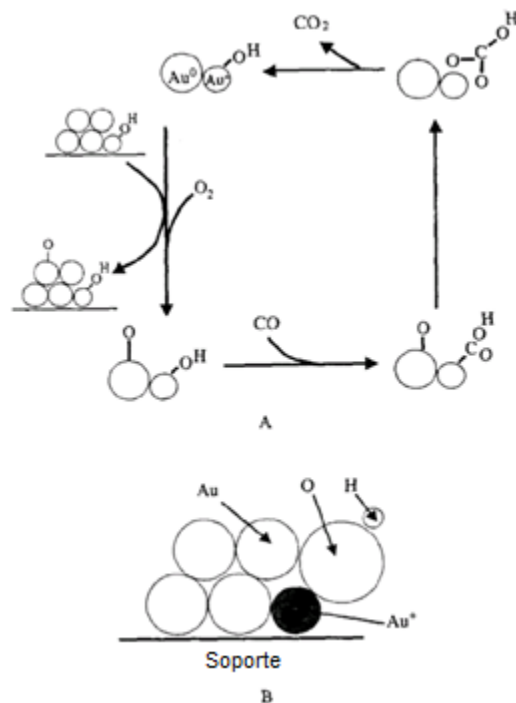
el mecanismo implica la colaboración entre el metal y el soporte, con la ayuda posible de la especie catiónica y<sup>[69]</sup> el mecanismo procede solamente vía especie catiónica en los soportes.

### - Mecanismos en la partícula de oro solamente

Los mecanismos para la oxidación del monóxido de carbono que se han propuesto y que implican solamente el componente del oro deben ser menos complicados que aquellos en donde el soporte también está implicado, y de hecho lo son. La coadsorción del monóxido y del oxígeno sobre cúmulos aniónicos de oro de tamaño-seleccionados (de  $Au_2^-$  a  $Au_{20}^-$ ) preparados por vaporización láser, demostró que la reacción ocurre sobre dichos cúmulos de oro,<sup>[70, 71]</sup> y procede con una coadsorción que es cooperativa y no competitiva. Un producto intermedio metastable fue aislado en 100K y asignado a la estructura  $Au_2CO_3$ ,<sup>[71]</sup> lo que indica que este complejo puede representar un paso probable en la oxidación catalítica del monóxido de carbono. Los resultados de DFT sobre pequeñas partículas no soportadas<sup>[72, 73]</sup> concuerdan en la coadsorción de los reactivos sin la disociación del oxígeno, esta reacción se llevará a cabo por el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Un artículo<sup>[72]</sup> usando  $Au_{10}$  una partícula rígida neutral, sugiere dos posibles rutas, la mencionada anteriormente y la otra que involucraría la disociación del oxígeno. Partículas neutras  $Au_{13}$  y  $Au_{55}$  tanto de forma icosaédricas como cubo-octaédricas han sido estudiadas por DFT,<sup>[74]</sup> en este estudio la molécula de monóxido de carbono se adsorbe inicialmente en átomos de oro polarizados positivamente, con una molécula de oxígeno en un átomo vecino polarizado negativamente. Esta idea tiene alguna semejanza con el concepto de coadsorción cooperativa.

Se ha propuesto que puede ocurrir otro mecanismo propuesto para  $Au/Al_2O_3$  como se muestra en la Figura 1.2 (A),<sup>[7, 75, 76]</sup> pero requiere un catión  $Au^+$  en la esquina de la partícula, incluyendo un grupo  $OH^-$  Figura 1.2 (B). Posteriormente una molécula de oxígeno se adsorbe disociativamente en los defectos de los átomos

de oro metálico. Después una molécula de monóxido de carbono llega y reacciona vía un ión hidroxycarbonil como se muestra, liberando dióxido de carbono y restaurando el centro inicial. El mismo intermediario ha sido también propuesto para la reacción sobre Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conteniendo tanto Au<sup>0</sup> como Au<sup>III</sup>.<sup>[77]</sup> La existencia de la entidad de Au<sup>I</sup>OH en la interface oro-alumina ha sido deducida por observaciones en la desactivación de los catalizadores.



**Figura 1.2 (A) Mecanismo propuestos para la oxidación de CO (B) modelo de unión de Au<sup>0</sup> y Au<sup>+</sup>-OH.** <sup>[7, 75, 76]</sup>

La dificultad principal con los mecanismos que involucran solamente el metal es encontrar una manera plausible de activar las moléculas de oxígeno. La formación del ión O<sub>2</sub><sup>-</sup>, en la cual los enlaces O-O son considerablemente débiles, aparece posiblemente sobre partículas pequeñas<sup>[78, 79]</sup> y sugiere que la adsorción del oxígeno y del monóxido de carbono es mutuamente de apoyo y abre una posible ruta para el mecanismo solamente en el metal.

Los sistemas de Au/MgO y Au/Mg (OH)<sub>2</sub> han recibido considerable atención experimental, ambos con catalizadores “reales” y “modelo” y cálculos teóricos.<sup>[80-</sup>



Los sitios de oro aniónico formados por transferencia de electrones desde el soporte han sido propuestos en el caso de Au/MgO<sup>[85, 86]</sup> y una correlación entre la concentración y los centros F en la magnesia formados por calentamiento en una película ultrafina de MgO/Mo (100) a altas temperaturas, con la actividad del Au/MgO también se ha incrementado.

La reacción con catalizadores de oro soportados en óxidos cerámicos muestran particular sensibilidad a la presencia de agua en el medio; este efecto benéfico implica un papel para cualquier grupo hidroxil sobre el soporte, cerca de las partículas de oro, o fijado a iones de Au<sup>+</sup> sobre el borde.

### **-Mecanismos que involucran al soporte**

Ahora es el turno de considerar los mecanismos que han sido propuestos para la reacción sobre el catalizador donde el soporte se le asigna un papel activo. La presencia del soporte provee una ruta de escape al problema de la quimisorción de oxígeno, y los mecanismos discutidos tienen el rasgo común de que el oxígeno es activado en muchas maneras por el soporte, mientras el monóxido de carbono es quimisorbido sobre partículas metálicas de oro, éste concepto enfoca su atención en la periferia de la partícula, donde los dos reactantes adsorbidos se pueden encontrar; por ejemplo, sobre una reacción en la interfase oro-soporte. Varios grupos consideran que las partículas de oro son totalmente metálicas<sup>[9, 56, 87-91]</sup> (Figura 1.4) mientras otros proponen que los cationes de oro se encuentran también presentes, por ejemplo, la reacción entre el monóxido de carbono adsorbido y una molécula de oxígeno, asumiendo ser una velocidad determinante, y la suposición (si se considera como tal) que la reacción con el átomo de oxígeno residual será rápida.

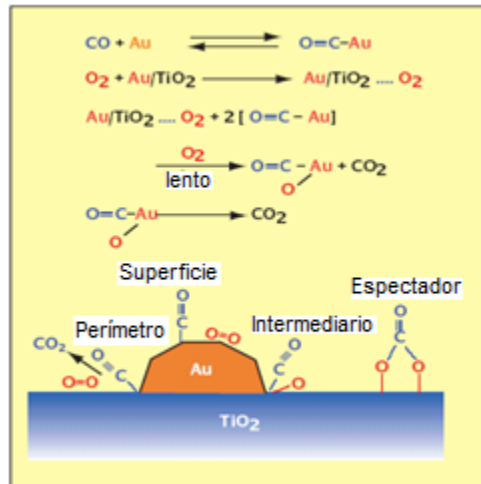


Figura 1.4 Mecanismo para la oxidación de CO propuesto por Haruta. <sup>[9, 56, 87-91]</sup>

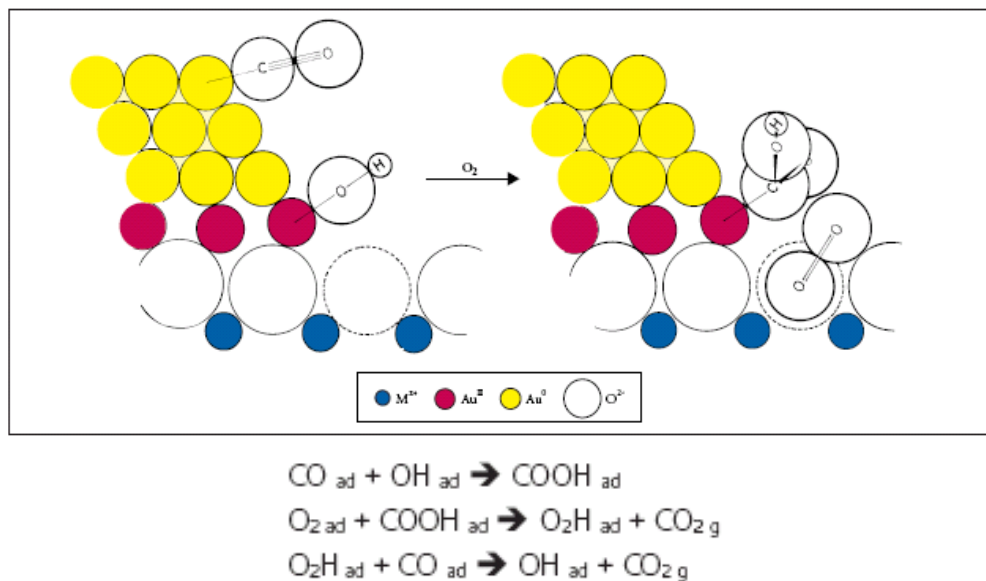
Se ha propuesto un mecanismo más específico para la activación del oxígeno. Los soportes en cuestión son todos hasta cierto punto reducibles, y se presume que existen vacancias de oxígeno en su superficie, cualquiera de los resultados de desorción térmica o de reducción de monóxido de carbono se vierten sobre el metal <sup>[92]</sup>. Tales vacancias pueden ser más comunes cerca de las partículas de oro que en cualquier otro lugar. Las moléculas de oxígeno pueden adsorberse en estas vacancias como O<sub>2</sub><sup>-</sup> el cual ha sido identificado por EPR <sup>[9, 93, 94]</sup> y entonces, si no se encuentra cerca de un sitio de oro, puede migrar hacia él; <sup>[95]</sup> y esto significa que la distancia que atraviesa es menor conforme el tamaño de la partícula disminuye para cargas de oro dadas, y por lo tanto el número de las especies activadas de oxígeno cerca de las partículas de oro puede incrementarse. El ión superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> puede disociarse en el borde de las partículas antes de reaccionar. <sup>[9]</sup> No hay evidencia de experimentos con <sup>[56]</sup> O<sub>2</sub> en los que los iones óxidos puedan reaccionar con el monóxido de carbono sobre Au/TiO<sub>2</sub>. <sup>[9, 93, 96-99]</sup>

El papel específico de las vacancias en la superficie aniónica es apoyado por la observación, frecuentemente hecha de la desactivación de espectadores no reactivos de iones carbonato <sup>[6, 9, 88, 100-102]</sup> que bloquean esos sitios, evitando la adsorción de las moléculas de oxígeno. Los carbonatos son descompuestos por



calentamiento con aire, y la actividad parcial no es completamente restaurada. La estabilidad del carbonato a baja temperatura, cuando la superficie de titania se satura con ellos<sup>[101, 103]</sup> ha llevado a la sugerencia de que la reacción entonces ocurre únicamente sobre el oro.<sup>[2, 88, 104]</sup> La participación como veneno catalítico del ión cloruro puede ser comprendida por la ocupación de las vacancias aniónicas.

Un mecanismo adicional,<sup>[69]</sup> atribuye importancia al oro catiónico en la interfase entre el metal y el soporte, apareciendo en el borde de la partícula (Figura 1.5).



**Figura 1.5 Mecanismo propuestos para la oxidación de CO propuesto por Bond y Thompson.<sup>[69]</sup>**

Otros soportes son más fácilmente reducibles que la titania. Basado en un estudio (TAP), un mecanismo elaborado ha sido propuesto para la reacción sobre Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[105]</sup> (Figura 1.6), esto aparece para emplear iones de la red del óxido adyacente a las partículas de oro, y los iones O<sub>2</sub><sup>-</sup> ocupando las vacancias creadas por su uso, el producto es formado por descomposición de -CO<sub>4</sub>H. Se hizo un uso extenso de iones hidroxil sobre el oro y el soporte, así como de las moléculas de agua al final.<sup>[48]</sup>

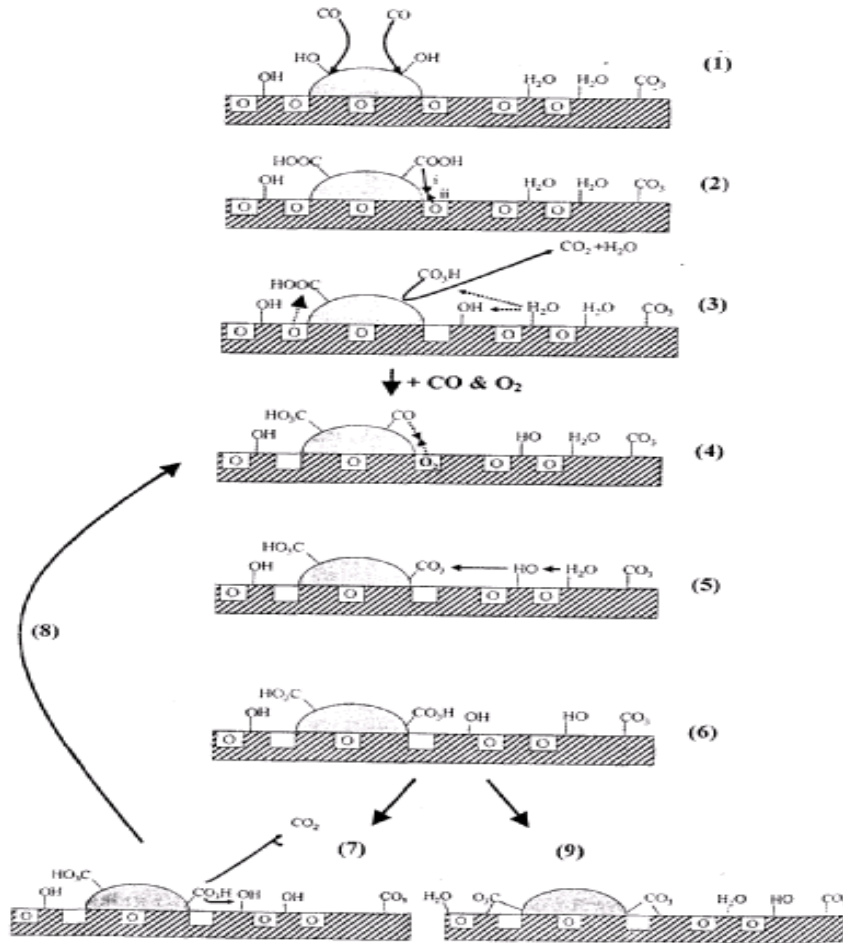


Figura 1.6 Modelo esquemático de la oxidación de monóxido de carbono sobre Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (secado) propuesto por Makkee.<sup>[105]</sup>

Sobre la ceria, el oro no reducido parece tener un mayor papel en la reacción. La ceria puede proveer sitios para la formación de especies del tipo superóxido y peróxido,<sup>[81]</sup> o actúa como un abastecedor de oxígeno para una reacción del tipo van Krevelen y Mars.<sup>[86]</sup> Ocasionalmente se sugiere que la reacción puede llevarse a cabo sobre el soporte mismo modificado por los iones de oro, y formando un sólido del tipo Ce<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>.<sup>[106]</sup>

### 1.6. Efecto del tipo de Soporte

Los metales soportados en óxidos constituyen el tipo más común de catalizadores utilizados en la industria. Los metales empleados son por lo general los de la serie

de transición y se encuentran dispersos sobre estructuras de óxidos para reducir la cantidad del metal empleado, mientras que incrementa el área metálica superficial expuesta, que, en principio, constituye la parte activa del catalizador. El soporte, se busca que cumpla con varios requisitos, entre ellos: poseer una gran área superficial y mostrar una gran resistencia mecánica y térmica. En las primeras etapas de la ciencia de superficies, estos catalizadores se modelaron usando simplemente el llamado componente "activo", el cual es el metal, y se estudiaron sobre todo en una, por lo general la más estable de todas las superficies posibles.

En términos de las propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas, los óxidos exhiben una gama bastante amplia de comportamientos. Desde el punto de vista electrónico, pueden ser aislantes, semiconductores o incluso mostrar carácter metálico.<sup>[47]</sup>

También muestran una gran cantidad de posibles disposiciones geométricas con diferentes grados de complejidad estructural cristalográfica. Por otra parte, diferentes estequiometrias son a menudo posibles para algunos óxidos como los de titanio. La clave química responsable de tal variedad, está dada por el equilibrio entre contribuciones iónicas y covalentes responsables de los enlaces químicos en los óxidos. Los óxidos de titanio puro son un claro ejemplo de la transición de materiales iónicos a los materiales covalentes al cambiar su estequiometria,<sup>[107]</sup> así como también lo son de superficies complejas.<sup>[108]</sup> Esta heterogeneidad en el enlace químico es la base de la falta de descripciones sistemáticas de algunas propiedades de los óxidos, la difusión de vacancias de oxígeno de los óxidos es un claro ejemplo de las dificultades para la racionalización de las propiedades cuando se trata de óxidos de diferentes estequiometria.<sup>[109]</sup> Otra dificultad surge de la presencia del polimorfismo "varias estructuras para una estequiometria". Por último, la capacidad de algunos de estos compuestos de ser reducidos, es perder, al menos en parte, uno de los componentes, esto provee una complejidad química adicional.

El análisis anterior muestra que, incluso el estudio más simple de las superficies de los óxidos presenta una serie de dificultades. Por otra parte, hay que ser conscientes de que no todas las superficies de óxidos cristalinos son estables. Siguiendo la clasificación dada por Tasker,<sup>[110]</sup> en función de la carga y momento dipolar de la superficie, es posible determinar su estabilidad y de esta manera poder predecir la posibilidad de reconstrucciones y otros mecanismos de estabilización de la superficie impulsados por el medio ambiente circundante. En cualquier caso, la estructura geométrica de las superficies de óxido no es tan fácil de caracterizar a nivel atómico como la de una sola superficie de cristal metálico. Esto se debe al aislamiento natural de la mayoría de los óxidos, lo que limita la utilidad de los electrones como para la exploración de las superficies.

En varios de los trabajos de Haruta y colaboradores,<sup>[111,87,112]</sup> encontraron que el principio de la actividad de los catalizadores de oro para la reacción de oxidación de CO puede variar ampliamente con la elección del soporte. Muchos investigadores atribuyen este efecto a las diferencias de la distribución del tamaño de partícula en los diferentes soportes (aunque el depósito del oro se mantenga constante).<sup>[113, 60]</sup> Sin embargo, Grunwaldt y colaboradores, mostraron una gran diferencia en la actividad entre catalizadores soportados en zirconia y titania ( $\text{Au/TiO}_2 \gg \text{Au/ZrO}_2$ ) aun cuando los tamaños de partícula fueron idénticos.<sup>[114]</sup> Los autores creen que el soporte afecta la habilidad de las partículas de oro de activar (disociar) al oxígeno. Estos resultados fueron interpretados como diferencias entre soportes reducibles y no reducibles. Behm y colaboradores,<sup>[9]</sup> encontraron que la actividad de los catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos “no reducibles” fue considerablemente menor que los soportes óxidos metálicos “reducibles”, como el  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au/TiO}_2$  fueron poco mas de 5 veces más activos que  $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ . Además el grupo de Behm reportó que la actividad de estos soportes inertes fue más sensible al tamaño de las partículas soportadas. Los autores atribuyen esta diferencia en la actividad a una posible diferencia en el mecanismo de adsorción del oxígeno. Más recientemente, la oxidación de CO por oro soportado sobre alúmina y titania ha sido comparado por Haruta y

colaboradores <sup>[115]</sup> y solamente pequeñas diferencias en la actividad entre los catalizadores de oro fueron encontradas cuando se tuvo cuidado en asegurar que las partículas de oro estuvieron bien dispersadas.

La estructura y la estabilidad de las partículas pequeñas de oro es una función de la naturaleza química y física del soporte en el que se depositan,<sup>[105, 116-118]</sup> está claro que el grado de la influencia del soporte sobre una partícula metálica dependerá de la fracción de los átomos del metal directamente en contacto con él; para las partículas de la misma forma esto aumentará mientras que el tamaño disminuye, pero también dependerá de la forma de la partícula, el cuál es condicionado por las fuerzas químicas en la interfase.<sup>[119]</sup>

La naturaleza química del soporte desempeña un papel dominante en la determinación de la actividad catalítica.<sup>[87, 120]</sup> Los mejores son los óxidos de los metales base de los grupos 8 —10 y los hidróxidos de los metales alcalino térreos.<sup>[87, 120]</sup>

En varias de las reacciones en las que el oro ha sido estudiado, pero principalmente en el caso de la oxidación de CO, hay discordancia en lo que respecta al papel que juega el soporte durante la reacción. Hay autores que proponen que los óxidos metálicos reducibles como TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO generan catalizadores más activos que los óxidos inertes como el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el SiO<sub>2</sub>.<sup>[55, 51, 6]</sup> Sin embargo muchas veces las conclusiones de estos trabajos han sido obtenidas con materiales con tamaños de partícula de oro diferentes o bien preparados por métodos de síntesis diferentes. Hay otros trabajos que muestran que la actividad catalítica es la misma en catalizadores de oro sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> preparados por deposición por vapores químicos (CVD) y con los mismos tamaños de partícula,<sup>[115]</sup> lo que indicaría que el tipo de soporte no tendría efecto sobre la actividad catalítica.

Muchas de las diferencias en catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos podrían también derivar de la variación en las propiedades de los óxidos. Por ejemplo el efecto del punto isoeléctrico en el depósito del Au o el papel de la reducibilidad del óxido que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las nanopartículas de oro. Debido a que el oro no adsorbe bien el oxígeno,<sup>[121]</sup> la elección del soporte es muy importante, de tal manera que éste pueda proveer oxígeno reactivo. En el caso de soportes inertes, el tamaño de partícula debe ser estrictamente controlado en el rango de 2-3 nm, de tal forma que ambos, el oxígeno y el monóxido de carbono puedan ser adsorbidos y activados en la superficie del oro. Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte (sobre todo el grado de reducibilidad) además de afectar la actividad catalítica puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de oro, ya que las interacciones partícula sustrato pueden verse considerablemente modificadas.<sup>[121]</sup> También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO.<sup>[122]</sup> Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando la difusión que produce partículas más grandes. Así el dopar el óxido de titanio incorporando otro metal a su estructura como por ejemplo el cerio o hierro pudiera incrementar el número de defectos estructurales, lo que estabilizaría las partículas de oro.

Una rápida mirada a la literatura reciente sobre catalizadores de oro soportado muestra que hay dos factores principales que aseguran una alta actividad catalítica, al menos para oxidación: Estos son (i) el soporte y (ii) el tamaño de la partícula. Esta feliz conjunción, sin embargo, solo se obtiene por el uso de cationes de elementos ubicados principalmente en la primera fila de series de transición, y unos pocos elementos de transición, ya que solo ellos pueden formar hidróxidos u óxidos hidratados en presencia de un álcali.

### **Defectos**

Incluso el más limpio de todos los sustratos muestra zona periódicas en donde el potencial de la superficie esta perturbado. Estos sitios suelen ser generalmente conocidos como defectos. Los defectos se clasifican generalmente en dos subclases principales: defectos puntuales, como esquinas, bordes, grietas, impurezas o átomos faltantes, y los defectos prolongados, como dislocaciones. El tipo, concentración y características de los defectos dependen de varios factores, pero la naturaleza del óxido y el historial de la muestra son sin duda los más importantes. Esta sección se presentan dos de los más comunes defectos encontrados en MgO,<sup>[123, 124]</sup> sitios de baja coordinación anionica y vacancias de oxígeno - se pondrá especial énfasis en su interacción con los átomos del metal depositado.

Son bien conocidas las vacancias de oxígeno en óxidos. Estos defectos son normalmente conocidos como centros de color o F, debido a su transición electrónica característica. Recientemente, a los centros de superficie F se les ha hecho referencia como "Agentes invisibles" con el fin de destacar el importante papel que desempeñan en la reactividad de las superficies de estos materiales y las dificultades encontradas hasta el momento para suministrar pruebas de su existencia.<sup>[125]</sup> En general, las vacancias de oxígeno en MgO se pueden generar ya sea por la irradiación de las muestras con especies de alta energía, tales como átomos de Ar o neutrones, o por síntesis de películas finas bajo condiciones no estequiométricas. Por ejemplo, la síntesis de una bicapa de MgO en Ag (001) puede generar hasta un 15% de vacancias de oxígeno incluso cuando se trabaja cerca de un régimen estequiométrico.<sup>[126]</sup> Las vacancias de oxígeno en MgO (001) son también los defectos más simples que se pueden describir desde un punto de vista teórico.

Una vacancia de oxígeno es una estructura en la que un átomo de O (o ion O<sup>-</sup>) ha desaparecido. Dado que el anión de oxígeno O<sup>2-</sup> es inestable en fase gaseosa, un

mínimo de un electrón se encuentra atrapado en la vacancia, pero dependiendo del procedimiento empleado para remover el átomo de O, dos, uno o incluso ninguno de los electrones pueden permanecer atrapados en la cavidad dejada por el núcleo de oxígeno.

El papel de los defectos puntuales en la interacción de los metales con la superficie llena de defectos de MgO (001) ha sido investigado en detalle en el caso de átomos de Pd.<sup>[127]</sup> Se ha encontrado que para la interacción de Pd con un anión en un sitio de baja coordinación (esquinas), la energía de enlace de un átomo de Pd aumenta en forma constante desde el interior (~ 1 eV) hasta las esquinas (~ 1.5 eV), con la consecuente disminución de la distancia de los átomos de Pd en la superficie. Esto está conectado con la tendencia de baja coordinación de los aniones en la superficie de MgO que se comportan como fuertes sitios básicos conforme el número de coordinación disminuye.<sup>[128]</sup> Sin embargo, la diferencia en la energía de enlace de Pd en estos sitios de baja coordinación no es tan grande. Se han encontrado energías de enlace mucho más grandes en otros sitios con defectos tales como las vacancias de oxígeno o sitios F. En estos sitios, el enlace de Pd es aproximadamente tres veces más fuerte que el enlace con aniones de O,<sup>[129,127,130]</sup> pero los sitios de baja coordinación y las vacancias de O se comportan de manera similar. La fuerte energía de interacción de los átomos metálicos en los centros F en la superficie de MgO, los similares y bajos valores de interacción en los sitios regulares sugieren que los centros F pueden actuar como centros de nucleación para el crecimiento de partículas del metal, aunque parece que esto depende fuertemente de cada elemento.<sup>[131]</sup>

Las vacancias de oxígeno no son los únicos que uno puede encontrar en la superficie de MgO (001). Recientemente, la adsorción de un átomo de Pd en un modelo de un grupo OH en la superficie de MgO ha demostrado que la energía de enlace en este sitio es de 2,6 eV.<sup>[132]</sup> Esto está entre los valores encontrados para centros F neutros y cargados, lo que sugiere que los grupos hidroxilo en la superficie de óxido son buenos candidatos para la nucleación de metal y su



crecimiento.<sup>[133]</sup> Por lo tanto, aunque el debate actual no ha terminado, esto proporciona una fuerte evidencia de que en las fases iniciales de la deposición de metales, los centros de defectos juegan un papel crucial en la estabilización de los átomos del metal y favorecen la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas.

### **1.7. Resumen.**

La elevada actividad mostrada por catalizadores basados en oro en reacciones de oxidación, ha motivado un aumento en el número de trabajos dedicados a este tema en los últimos años. Los principales parámetros que condicionan los procesos catalíticos de nanopartículas de oro son: tamaño, forma, estado de oxidación de las especies de la superficie, y propiedades del soporte.

Está bien establecido que las pequeñas nanopartículas de oro (2-3 nm) depositadas sobre un soporte reducible como  $\text{TiO}_2$  tienen un alta actividad para la reacción de oxidación de CO, sin embargo no son estables debido a que su actividad catalítica disminuye con el tiempo, ya sea debido a la sinterización de partículas de oro, o a la adsorción de carbonatos en sitios activos del catalizador.

Se ha demostrado que la introducción de otros elementos tales como itrio ( $\text{Y}^{3+}$ ) o cobalto ( $\text{Co}^{3+}$ ) a la red cristalina de  $\text{TiO}_2$  (valencias menores a las de  $\text{Ti}^{4+}$ ) pudieran crear cierto tipo de defectos, estos defectos en el óxido (soporte) actúan como centros de nucleación y anclaje para el oro que se va a depositar, estabilizando las partículas y en algunos casos volviéndolas más activas.

Por lo anterior, se propone en este trabajo dopar o formar óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2$ -CoO o  $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) para determinar cuál es el efecto que tiene el metal y método de preparación con los cuales se modificó el soporte, en la actividad y estabilidad de los catalizadores de oro soportado en la oxidación de CO.

### 2. OBJETIVOS.

- Preparar soportes de  $\text{TiO}_2$  por el método de depósito precipitación con urea (DPU) dopados con itrio o cobalto.
- Depositar nanopartículas de oro soportadas en óxido de  $\text{TiO}_2$  dopado con itrio ó cobalto por el método de depósito precipitación con urea (DPU).
- Estudiar el efecto de la relación atómica de metal dopante, sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores basados en oro en la reacción de oxidación de CO.
- Estudiar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de CO de los catalizadores sintetizados.
- Caracterizar cada uno de los catalizadores preparados para poder estudiar el efecto que se presenta con el dopaje del soporte.

### 3. METODOLOGIA DE TRABAJO.

En este capítulo se describirá el método de preparación empleado que fue el depósito-precipitación con urea (DPU), este método se utilizó para la elaboración tanto de los soportes dopados ó mixtos, así como también en la preparación de los catalizadores; con los cuales se busca obtener oro depositado en forma de nanopartículas sobre los soportes dopados propuestos.

La totalidad de la parte experimental de esta tesis se realizó en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología.

#### ***3.1. Preparación de Soportes Dopados.***

Los soportes de titanio dopado se prepararon por el método de depósito-precipitación con urea variando el contenido en peso de cobalto o itrio, para obtener de esta manera soportes de óxido de titanio dopados con 0.5, 1, 2, 3 y 10% en peso de itrio o cobalto.

El  $\text{TiO}_2$  utilizado en la preparación de los soportes fue Degussa P25,  $\sim 54\text{m}^2/\text{g}$ , 70% anatasa y 30% rutilo.

El precursor de cobalto utilizado en la síntesis fue  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de Aldrich, nitrato de cobalto hexahidratado, y el precursor de itrio fue  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nitrato de itrio tetrahidratado de Sigma-Aldrich.

El óxido de titanio fue previamente secado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por un mínimo de 24 horas para eliminar el agua y cualquier sustancia que pudieran tener adsorbidos.

Para llevar a cabo el método de depósito-precipitación fue necesario preparar una disolución del precursor de cobalto o itrio en las concentraciones que se muestran en la siguiente tabla.<sup>[63]</sup>

**Tabla 3.1 Concentraciones de precursor utilizados para la preparación de soportes de titanio dopados por el método de DPU.**

Muestra	% en peso de metal	Concentración de precursor
Y-TiO <sub>2</sub> (10-90)	10	1.68x10 <sup>-2</sup> M
Y-TiO <sub>2</sub> (3-97)	3	1.68x10 <sup>-2</sup> M
Y-TiO <sub>2</sub> (2-98)	2	1.68x10 <sup>-2</sup> M
Y-TiO <sub>2</sub> (1-99)	1	8.4x10 <sup>-3</sup> M
Y-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	0.5	8.4x10 <sup>-3</sup> M
Co-TiO <sub>2</sub> (10-90)	10	1.68x10 <sup>-2</sup> M
Co-TiO <sub>2</sub> (3-97)	3	1.68x10 <sup>-2</sup> M
Co-TiO <sub>2</sub> (2-98)	2	1.68x10 <sup>-2</sup> M
Co-TiO <sub>2</sub> (1-99)	1	1.68x10 <sup>-2</sup> M
Co-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	0.5	8.4x10 <sup>-3</sup> M

La cantidad de metal se determinó partiendo del porcentaje en peso deseado a depositar sobre una cantidad determinada en gramos de soporte, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:<sup>[63]</sup>

$$x = \frac{m_{Metal}}{m_{Metal} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

$$m_{Precursor} = m_{Metal} \left( \frac{P.M._{Precursor}}{P.M._{Metal}} \right) \quad \text{Ec. (3.2)}$$

$$V_{agua\_destilada} = m_{Precursor} \times \frac{1}{P.M._{Precursor}} \times \frac{1}{\rho_{Precursor}} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Donde:

$x$  = Fracción en peso de Metal.

$m_M$  = Masa de iones de Metal (g).

$m_{sop}$  = Masa del soporte (g).

$m_{Precursor}$  = Masa del Precursor (g).

$P.M._{Precursor}$  = Peso molecular del Precursor (g/mol).

$P.M._{Metal}$  = Peso molecular del ión del metal (g/mol).

$V_{agua\_destilada}$  = Volumen de agua destilada (mL).

$Precursor$  = Concentración del precursor.

Para obtener la concentración deseada del precursor, fue necesario disolver en agua destilada la cantidad obtenida del mismo de la Ec. (3.2). El volumen necesario de agua destilada se obtuvo a partir de la Ec. (3.3)

Una vez disuelto el precursor en el volumen de agua destilada requerida, se agregó la cantidad necesaria de urea, que es el agente basificante, para tener una concentración deseada.

La disolución final se colocó en un reactor de doble pared de vidrio tipo batch; en agitación y a una temperatura de 80 °C. Previamente el reactor fue cubierto para evitar el paso de la luz. A esta disolución se le agregó el óxido de titanio y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas, procurando una agitación vigorosa.

Para asegurar que la temperatura se mantuviera constante (80 °C) al interior del reactor, ésta fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasaba por la pared externa del reactor.

Después de las 16 horas de reacción, el producto final obtenido se sometió a un proceso de lavado con el fin de eliminar los iones  $NO_3^-$  que se pueden encontrar adheridos en el soporte. Dicho proceso de lavado consiste en lo siguiente: La muestra se distribuye en tubos que posteriormente se colocaron en una centrífuga (Eppendorf Centrifuge 5804) durante 6 minutos a 10 600 rpm. El sólido se separa

de las aguas madres a las cuales se les mide el pH, posteriormente se resuspende el sólido en el reactor con 50 mL de agua destilada por cada gramo de soporte utilizado. La suspensión se agita por 10 minutos.

El paso anterior se repite 3 veces más, llevando un registro de los pH's de las aguas madres, esto es para asegurar una mayor eliminación de dichos iones  $\text{Cl}^-$ .

A continuación el sólido ya lavado se introduce en una estufa a vacío a 80 °C durante 2 horas, esto es para eliminar la mayor cantidad de agua posible. El sólido seco fue etiquetado y guardado en un desecador para evitar el contacto con el aire y apartado de la luz para evitar la reducción del oro.

### ***3.2. Preparación de Catalizadores.***

Los catalizadores de oro se prepararon por el método de depósito-precipitación con urea para un porcentaje en peso de oro constante (3%), para obtener de esta manera nanopartículas de oro soportadas en óxidos de titanio dopados con itrio y cobalto respectivamente.

Este método fue utilizado para la preparación de nanopartículas de oro sobre los siguientes soportes.

**Tabla 3.2. Listado de catalizadores basados en nanopartículas de oro preparados por el método de DPU.**

Muestra	Soporte	% en peso de Au
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (10-90)</b>	Y-TiO <sub>2</sub> (10-90)	3
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (3-97)</b>	Y-TiO <sub>2</sub> (3-97)	3
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (2-98)</b>	Y-TiO <sub>2</sub> (2-98)	3
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (1-99)</b>	Y-TiO <sub>2</sub> (1-99)	3
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (0.5-99.5)</b>	Y-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	3
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (10-90)</b>	Co-TiO <sub>2</sub> (10-90)	3
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (3-97)</b>	Co-TiO <sub>2</sub> (3-97)	3
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (2-98)</b>	Co-TiO <sub>2</sub> (2-98)	3
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (1-99)</b>	Co-TiO <sub>2</sub> (1-99)	3
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (0.5-99.5)</b>	Co-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	3

El precursor de oro fue el H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (ácido cloroáurico trihidratado) de Sigma-Aldrich. Los soportes fueron previamente secados a 100 °C por un mínimo de 24 horas para eliminar el agua y cualquier sustancia que pudieran tener adsorbidos dichos soportes.

Para llevar a cabo el método fue necesario primero calcinar los soportes dopados, colocando las muestras en un reactor en “U” de vidrio con un plato poroso. Se le hizo circular un flujo de aire para la calcinación, con una proporción al peso del material de 1 mL/min del gas por cada mg de sólido. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (400 °C), con una rampa de 2 °C/min y se mantuvo a esta temperatura por 2 horas.

Posteriormente se preparó una disolución del precursor de oro (ácido cloroáurico trihidratado) con una concentración de  $4.2 \times 10^{-3}$  M.<sup>[63]</sup> La cantidad de oro se determinó partiendo del porcentaje en peso deseado a depositar sobre una cantidad determinada en gramos de soporte, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (3.4)}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = m_{Au^{3+}} \left( \frac{P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{P.M._{Au^{3+}}} \right) \quad \text{Ec. (3.5)}$$

$$V_{agua\_destilada} = m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \times \frac{1}{P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}} \times \frac{1}{[c.cloro\acute{a}urico]} \quad \text{Ec. (3.6)}$$

Donde:

$x$  = Fracción en peso de Au.

$m_{Au^{3+}}$  = Masa de iones de  $Au^{3+}$  (g).

$m_{sop}$  = Masa del soporte (g).

$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$  = Masa del ácido cloroáurico (g).

$P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$  = Peso molecular del ácido cloroáurico (g/mol).

$P.M._{Au^{3+}}$  = Peso molecular del ión  $Au^{3+}$  (g/mol).

$V_{agua\_destilada}$  = Volumen de agua destilada (mL).

$[c.cloro\acute{a}urico]$  = Concentración de ácido cloroáurico =  $4.2 \times 10^{-3}$  (mol/L).

Para obtener la concentración deseada del precursor, fue necesario disolver en agua destilada la cantidad obtenida del mismo de la Ec. (3.4). Para conocer el volumen necesario de agua destilada se utilizó la Ec. (3.6)

Una vez disuelto el ácido cloroáurico en el agua destilada requerida, se agregó la cantidad necesaria de urea, que es el agente basificante, para tener una concentración 0.42 M para mantener una relación 1:100 ( $Au^{3+}$ : urea) <sup>[63]</sup> y posteriormente se agregó el soporte.



Una vez llegado a este punto se siguen los pasos descritos (reacción, lavado, secado y almacenamiento) en la sección anterior.

### **3.3. Caracterización de los catalizadores.**

#### *3.3.1. Objetivo de la caracterización del catalizador.*

Las propiedades catalíticas de una superficie están determinadas por su composición y estructura a escala atómica. Por lo tanto, no es suficiente saber que una superficie se compone de un metal y un promotor, por ejemplo hierro y potasio, pero es esencial conocer la estructura exacta de la superficie de hierro, incluyendo defectos, así como la ubicación exacta de los átomos de promotor. Por lo tanto, desde un punto de vista fundamental, el objetivo final de la caracterización del catalizador debe ser buscar en la superficie átomo por átomo, y si es posible bajo condiciones de reacción. En la actualidad, esto es sólo posible en modelos de sistemas muy simplificados, como las superficies bien definidas de monocristales.<sup>[134]</sup>

El punto de vista industrial de la caracterización de catalizadores es diferente. Aquí el interés principal es optimizar o producir un catalizador activo, selectivo, estable y mecánicamente sólido. Con el fin de lograr esto, se necesitan instrumentos que permitan identificar las propiedades estructurales que diferencien entre catalizadores eficientes de los menos eficientes. En principio, toda la información espectroscópica que ayuda a lograr esto es bienvenida. Relaciones empíricas entre los factores que rigen la composición del catalizador, el tamaño de partículas, la forma y las dimensiones de los poros, por un lado, y el rendimiento catalítico en el otro puede ser muy útil en el desarrollo de catalizadores.<sup>[135]</sup>

### **3.3.2. Adsorción física de nitrógeno BET**

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.

En este caso se analizaron los soportes preparados por el método DPU calcinados a 400°C. Para la medición del área superficial de estos materiales se pesaron 250 mg de muestra previamente secos a vacío. El secado y el análisis de la muestra se realizó en un equipo de adsorción de gases Quantachrome Autosorb.

### **3.3.3. Difracción de rayos X**

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K $\alpha$  del laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

### **3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

Los catalizadores observados al microscopio fueron tratados térmicamente a 300°C bajo un flujo de aire. 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 del Instituto de Física de la UNAM.

### **3.3.5. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).**

El análisis elemental de las muestras fue determinado por EDS en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5900-LV) con sistema de microanálisis marca

Oxford modelo ISIS del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM.

### **3.3.6. Espectroscopia UV-Vis.**

Las pruebas UV-Vis fueron realizadas en un equipo DT100 con un detector de USB 2000 de Ocean Optics.

### **3.3.7. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFT).**

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, el material se calentó con una rampa de temperatura de 2°C/min hasta una temperatura de 300°C, manteniéndose a esta temperatura durante 2h; terminado este tiempo la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se hizo pasar un flujo de N<sub>2</sub> (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 N<sub>2</sub>; después, se inició con la adsorción de CO al hacer pasar una mezcla de 5% CO/N<sub>2</sub> 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.

### **3.3.8. Reducción a temperatura programada (TPR).**

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 seleccionaron y analizaron soportes dopados 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% $H_2$ /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.

### 3.3.9. **Pruebas de Actividad Catalítica.**

Las pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, se llevaron a cabo en un sistema de reacción acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases. El sistema de reacción en fase gas, es un sistema de micro-reacción (*in-situ* research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo en el que se realizó *in-situ* el tratamiento térmico de los materiales previo a la reacción de oxidación con monóxido de carbono, para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de reacción. Además, el sistema de reacción esta acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (agilent technologies 6890N) y espectrometría de masas (agilent technologies 5975 Inert), lo que permite identificar los compuestos volátiles a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.

Para evaluar el funcionamiento de los distintos catalizadores, cada una de las muestras fue sometida a un tratamiento térmico *in situ* que consiste en colocar en el reactor vertical de cuarzo de lecho poroso, 20 mg de muestra, la cual se le hizo

pasar un flujo de 20 mL/min de aire o H<sub>2</sub>, y al mismo tiempo calentándola desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 300 °C, dependiendo de las condiciones de las pruebas de actividad, a razón de 2°C/min, y permaneciendo en dicha temperatura por un período de 2 horas. Posteriormente se realizaron pruebas de desactivación, es decir, se hizo reaccionar los distintos catalizadores con una mezcla de gases que contenía: 90 mL/min de N<sub>2</sub>, 30 mL/min de CO (5%)/N<sub>2</sub>, y 30 mL/min de O<sub>2</sub> (5%)/N<sub>2</sub>, además de someterlas a un calentamiento desde temperaturas por debajo de los 0 °C (T ≈ -6 °C), hasta una temperatura de 300 °C, dependiendo de las condiciones de tratamiento térmico del catalizador.

### 3.3.10. ***Pruebas de Desactivación.***

Las pruebas de desactivación se llevaron a cabo en el sistema de micro-reacción descrito anteriormente.

Para evaluar el funcionamiento de los distintos catalizadores con respecto al tiempo, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico in situ en el reactor vertical de cuarzo de lecho poroso. Para ello se utilizaron 20 mg de muestra, a la cual se le hizo pasar un flujo de aire de 20 mL/min y al mismo tiempo calentándola desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 300 °C, de acuerdo a las condiciones óptimas del catalizador, a razón de 2°C/min, y permaneciendo en dicha temperatura por un período de 2 horas. Posteriormente se realizaron las pruebas de desactivación, que consiste en hacer reaccionar los catalizadores con una mezcla de gases que contenía: 90 mL/min de N<sub>2</sub>, 30 mL/min de CO (5%)/N<sub>2</sub>, y 30 mL/min de O<sub>2</sub> (5%)/N<sub>2</sub>, para generar una mezcla de 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub> a una temperatura controlada constante de 25°C, con la ayuda de un recirculador, por un periodo de 24 horas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

### 4.1. Preparación de catalizadores.

Las muestras sinterizadas en el presente trabajo se presentan en la tabla 4.1, en donde podemos observar tanto los soportes dopados así como los catalizadores de oro preparados sobre dichos soportes, también se puede observar el contenido de elemento dopante (Y ó Co) y la nomenclatura asignada a cada muestra. Es importante destacar que todas las muestras tanto soportes dopados como catalizadores de oro fueron preparadas por el método de DPU.

**Tabla 4.1 Soportes y Catalizadores sintetizados.**

Muestra	% Metal	Condición
<b>Y-TiO<sub>2</sub> (10-90)</b>	Y-10%	Soporte
<b>Y-TiO<sub>2</sub> (3-97)</b>	Y-3%	Soporte
<b>Y-TiO<sub>2</sub> (2-98)</b>	Y-2%	Soporte
<b>Y-TiO<sub>2</sub> (1-99)</b>	Y-1%	Soporte
<b>Y-TiO<sub>2</sub> (0.5-99.5)</b>	Y-0.5%	Soporte
<b>Co-TiO<sub>2</sub> (10-90)</b>	Co-10%	Soporte
<b>Co-TiO<sub>2</sub> (3-97)</b>	Co-3%	Soporte
<b>Co-TiO<sub>2</sub> (2-98)</b>	Co-2%	Soporte
<b>Co-TiO<sub>2</sub> (1-99)</b>	Co-1%	Soporte
<b>Co-TiO<sub>2</sub> (0.5-99.5)</b>	Co-0.5%	Soporte
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (10-90)</b>	Y-10%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (3-97)</b>	Y-3%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (2-98)</b>	Y-2%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (1-99)</b>	Y-1%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Y-TiO<sub>2</sub> (0.5-99.5)</b>	Y-0.5%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (10-90)</b>	Co-10%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (3-97)</b>	Co-3%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (2-98)</b>	Co-2%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (1-99)</b>	Co-1%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/Co-TiO<sub>2</sub> (0.5-99.5)</b>	Co-0.5%, Au-3%	Catalizador
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	Au-3%	Catalizador

**4.2. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).**

Determinar la composición química del catalizador resulta un paso vital en la caracterización, con esto podemos saber la cantidad presente de oro depositado, así como la de metal en el soporte en cada uno de los catalizadores. Esto se realizó mediante *análisis elemental SEM-EDS* de las muestras, una vez que fueron tratadas térmicamente.

En la siguiente tabla se muestra una lista de los soportes y el contenido real tanto de oro como de metal dopante; es importante recordar que los soportes de dichos catalizadores se prepararon variando su contenido (teórico) de metal dopante en 10, 3, 2, 1 y 0.5% en peso respectivamente, y el Au teórico depositado en cada uno de los catalizadores se mantuvo constante en 3%.

**Tabla 4.2.** Catalizadores y contenido de Au, Co é Y en cada uno de ellos.

EDS		
Catalizador	% Peso Real de Metal (Y ó Co)	% Peso Real de Au
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (10-90)	8.7	3.1
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (3-97)	2.7	3.0
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (2-98)	1.4	2.9
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (1-99)	0.6	3.0
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	0.2	2.7
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (10-90)	8.5	3.1
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (3-97)	2.2	3.0
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (2-98)	1.8	3.4
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (1-99)	0.7	2.8
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	0.4	3.0
Au/TiO <sub>2</sub>	-	2.7

Se puede observar en el estudio de EDS que los % reportados tanto del Au como del metal dopante, corresponden en buena medida con los % teóricos. Se puede

decir que el método de preparación utilizado para estos catalizadores es bueno ya que en promedio se están depositando 75, 80 y 90% de itrio, cobalto y oro respectivamente.

#### 4.3. Pruebas de actividad catalítica en reacciones de oxidación.

Para comenzar a realizar las pruebas de actividad catalítica fue necesario realizar un análisis en el cual pudiéramos determinar la temperatura de tratamiento térmico óptimo. Para ello se trató térmicamente una muestra de Au/Co-TiO<sub>2</sub> (1-99) a diferentes temperaturas (200°C, 300°C y 400°C) en flujo de aire con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto, para de esta manera poder observar el comportamiento catalítico de dicha muestra en una reacción de oxidación de CO.

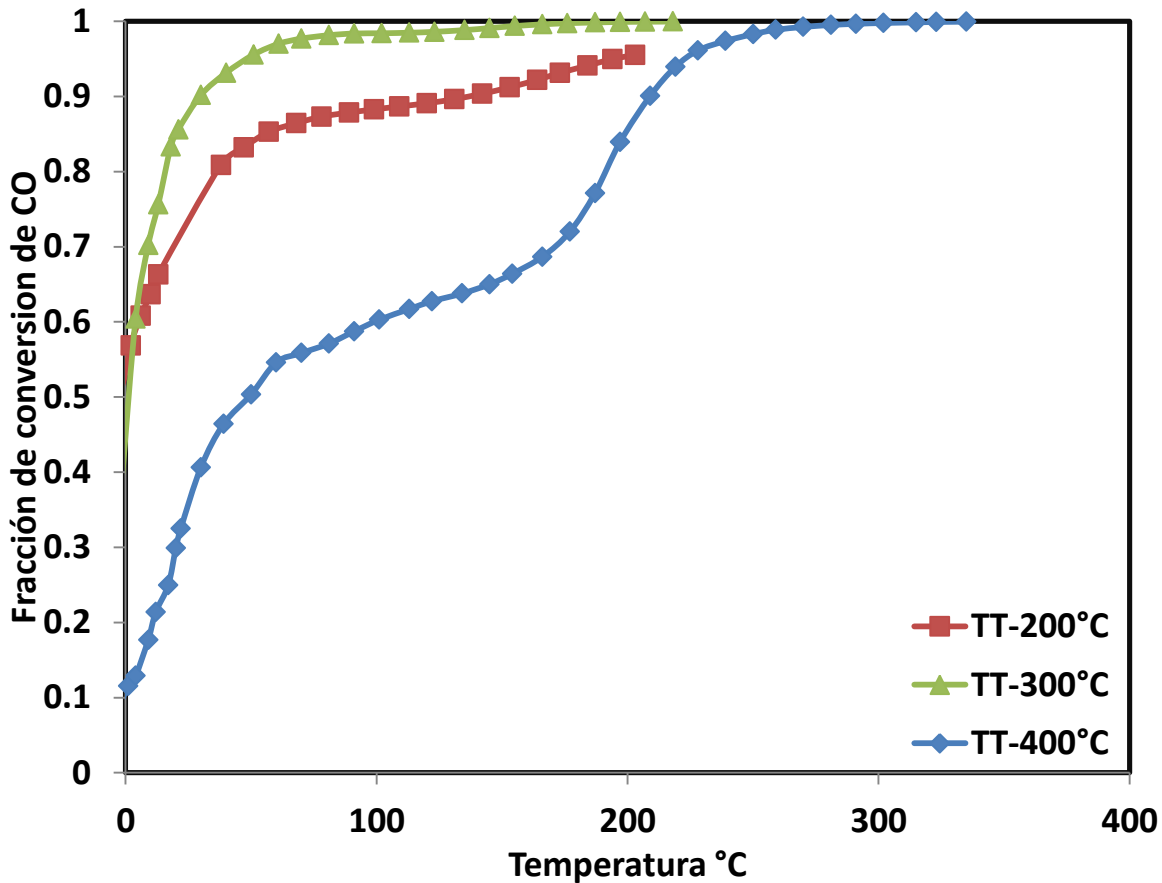
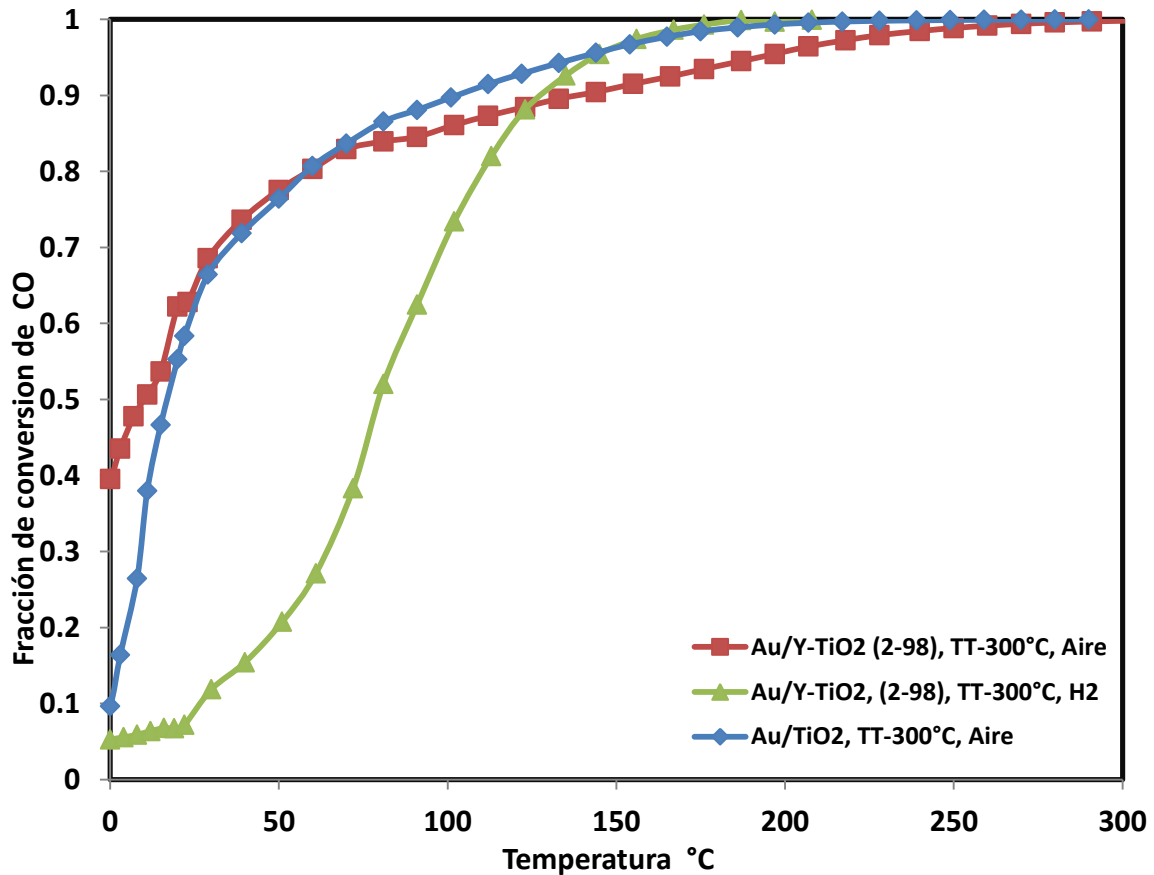


Figura 4.3.1. Comportamiento catalítico de una muestra de Au/Co-TiO<sub>2</sub> (1-99) en función de la temperatura, en flujo de aire.

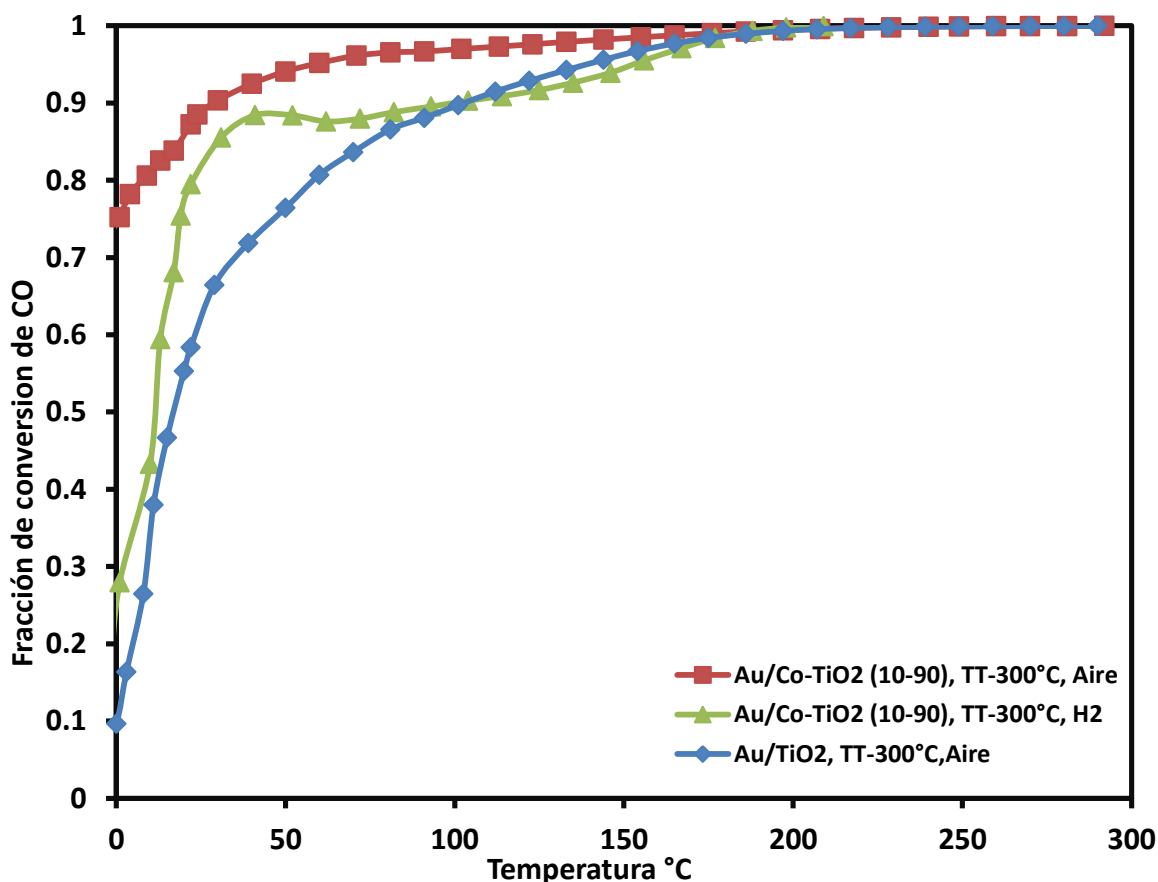


En la figura 4.3.1 se puede observar claramente que la muestra tratada a 300°C alcanza un mejor grado de conversión de CO a CO<sub>2</sub> desde bajas temperaturas (~40 °C) así como también esta muestra mantiene un evidente mejor grado de conversión durante el resto de la prueba en comparación con las muestras tratadas a otras temperaturas, es por eso que se determinó que ésta será la temperatura de tratamiento térmico para el resto de nuestros estudios.

Una vez determinada la temperatura de tratamiento térmico se procedió a realizar las pruebas para determinar el gas de tratamiento adecuado para realizar las pruebas de actividad catalítica.



**Figura 4.3.2.** Comportamiento catalítico para muestras de Au/Y-TiO<sub>2</sub> (2-98) y Au/TiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 300°C, en atmósfera de hidrógeno y aire respectivamente.

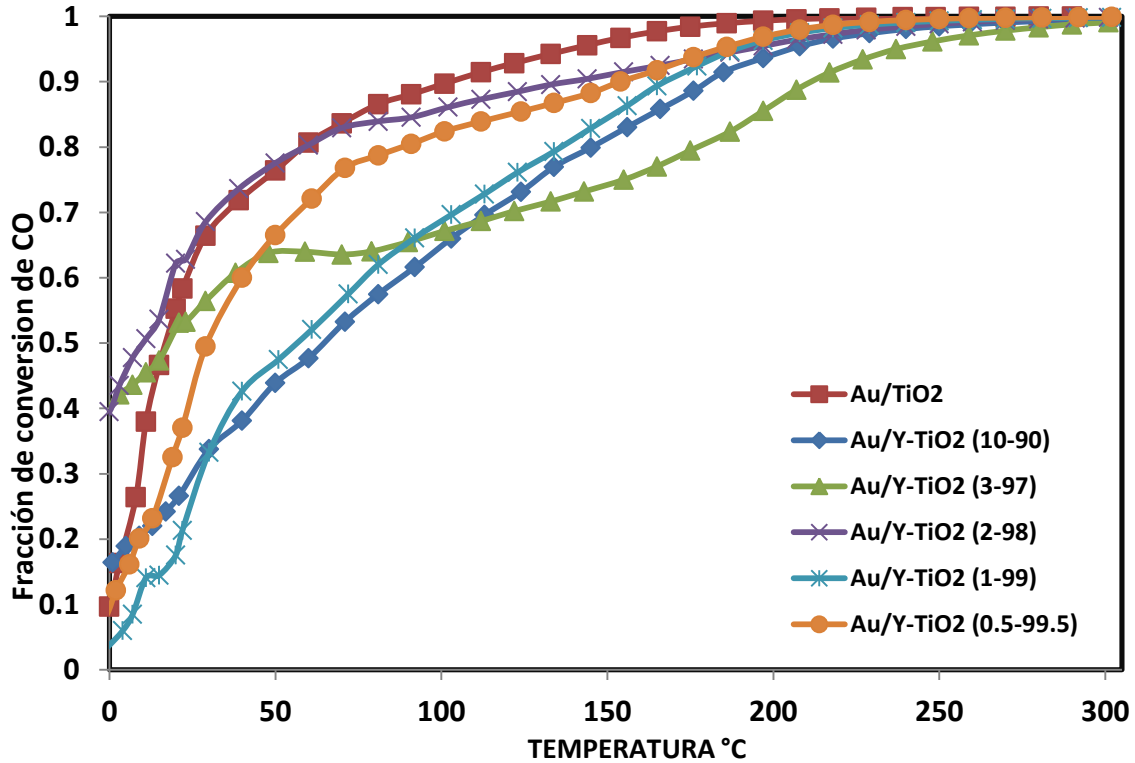


**Figura 4.3.3.** Comportamiento catalítico para muestras de Au/Co-TiO<sub>2</sub> (10-90) y AuTiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 300°C, en atmósfera de hidrógeno y aire.

En la Figuras 4.3.2 y 4.3.3 podemos observar que tanto para las muestras con contenido de itrio como para las muestras con contenido de cobalto, las pruebas de actividad en atmósfera de aire tienen una mejor actividad a bajas temperaturas que las mismas muestras probadas en atmósfera de hidrógeno, por lo que se decidió continuar con las pruebas en atmósfera de aire.

Una vez determinados la temperatura y el gas de tratamiento térmico, se procedió con las pruebas de actividad catalítica.

En las siguientes figuras se muestran las gráficas de actividad catalítica para las muestras con de itrio y cobalto respectivamente.

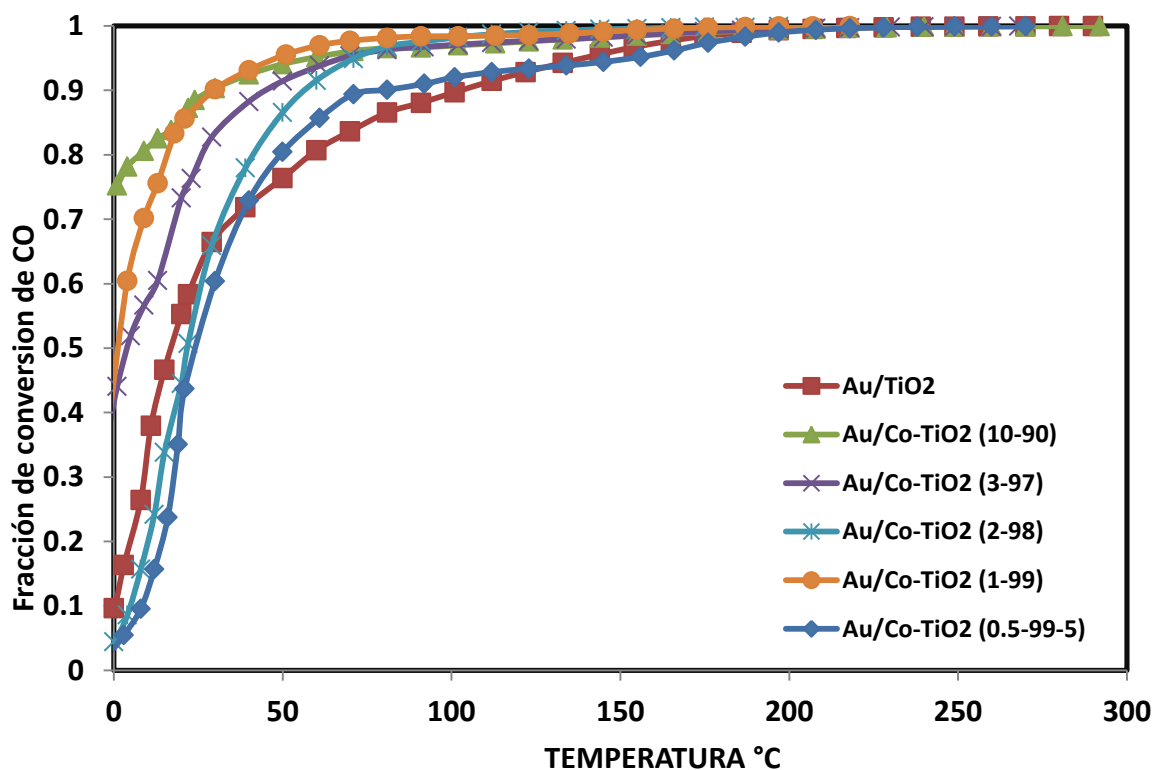


**Figura 4.3.4.** Comportamiento catalítico para muestras de Au/Y-TiO<sub>2</sub> con diferente % en peso de Itrio (10, 3, 2, 1 y 0.5%), tratadas térmicamente a 300°C en atmósfera de aire.

Se puede observar en la figura 4.3.4 que sólo la muestra con contenido de 2% de itrio presenta una ligera mejor actividad a bajas temperaturas (>70°C) que la que sólo contiene oro que es nuestra muestra de referencia (Au/TiO<sub>2</sub>), pero fuera de esta excepción todas las demás muestras que contienen itrio tienen una actividad catalítica por debajo de la muestra Au/TiO<sub>2</sub>, lo que nos permite concluir que dopar con itrio el soporte utilizando el método de DPU no necesariamente mejora la actividad de los catalizadores basados en oro preparados por el mismo método.

Otro punto interesante es que no hay una relación directa entre la cantidad de itrio utilizado para preparar las muestras por el método de DPU y su actividad catalítica, ya que las muestras con contenido en Itrio de 2% y 0.5%, son las muestras que presentan una mejor actividad catalítica en todo el rango de temperatura, pero por otro lado las muestras con contenido de 10 y 1% muestran

una actividad catalítica muy similar, es decir no por el hecho de depositar una mayor cantidad de itrio en las muestras éstas mejoran su actividad; es posible que al depositar una mayor cantidad de itrio en la muestras se pudiera estar favoreciendo la formación de óxidos de itrio ( $Y_2O_3$ ) imposibilitando así la formación de vacancias de oxígeno lo que impide la probable interacción del CO en la superficie del catalizador dando como resultado la disminución de su actividad catalítica.



**Figura 4.3.5.** Comportamiento catalítico para muestras de Au/Co-TiO<sub>2</sub> con diferente % en peso de Co (10, 3, 2, 1 y 0.5%), tratadas térmicamente a 300°C en atmosfera de aire.

En la figura 4.3.5 donde se presenta el comportamiento catalítico para muestras de Au/Co-TiO<sub>2</sub> con diferente proporción de Co, se observa que las todas las muestras presentan una mejor actividad catalítica que la muestra de referencia (Au/TiO<sub>2</sub>) por arriba de los 50 °C, destacando de entre éstas las que tienen un contenido en Cobalto de 10 y 1%, esto es indicativo de que preparar catalizadores

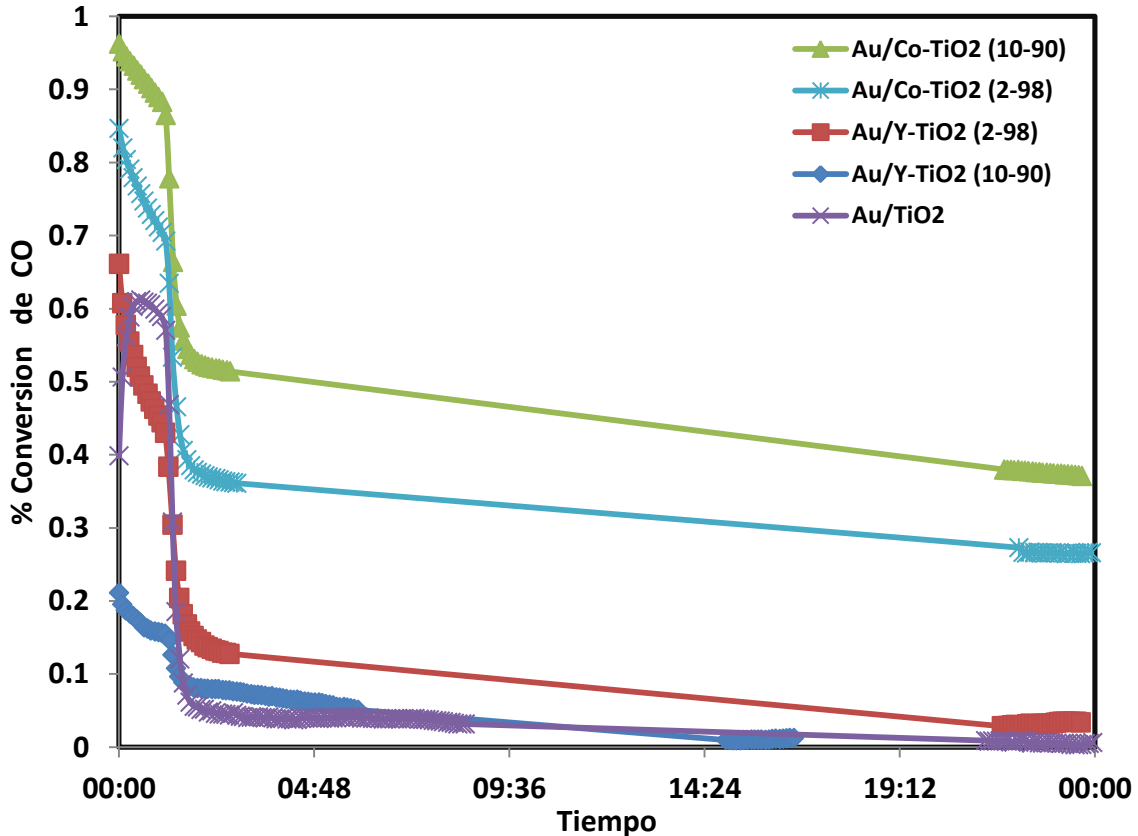
de oro soportados en óxido de titanio dopado con cobalto por el método de DPU representa una considerable mejoría en la actividad de dichos catalizadores.

Por otro lado se puede ver una clara relación entre la actividad y el contenido de cobalto en los catalizadores, ya que como se puede observar a medida que disminuye el contenido de cobalto en los catalizadores, disminuye de la misma manera la actividad en éstos, la única muestra que está exenta a esta afirmación es la que contiene 1% de cobalto.

#### ***4.4. Pruebas de desactivación.***

Además de las pruebas de actividad, algunos catalizadores seleccionados se sometieron a pruebas de desactivación, en las que se fijó la temperatura de reacción a 25 °C, y se analizó la conversión de CO en función del tiempo por periodos cercanos a 24 h, con el fin de conocer la estabilidad de los catalizadores con respecto al tiempo, los resultados se muestran en forma de curvas de conversión de CO vs tiempo.

En la figura 4.4.1 se muestra el perfil de desactivación de las muestras de catalizadores modificados con cobalto e itrio, así como el de la muestra de referencia (Au/TiO<sub>2</sub>) todos tratados térmicamente en una atmósfera de aire a 300°C.



**Figura 4.4.1.** Comportamiento catalítico en pruebas de desactivación a 20°C para muestras de Au/Co-TiO<sub>2</sub> y Au/Y-TiO<sub>2</sub> con diferente proporción de metal dopante (10 y 2%), tratadas térmicamente a 300°C en atmósfera de aire.

En la figura 4.4.1 se presentan las pruebas de estabilidad de los catalizadores con respecto al tiempo, es evidente que bajo estas condiciones, los catalizadores que tuvieron los soportes modificados mostraron una mejor estabilidad que el catalizador de referencia (Au/TiO<sub>2</sub>), aunque también se puede percibir que hay un descenso muy considerable en la conversión de CO para todos los catalizadores durante las primeras 4 horas, posterior a este lapso de tiempo continúa la disminución pero ya en una menor proporción, se puede apreciar que las muestras con cobalto reflejan un mejor grado de conversión de CO en todo el lapso de tiempo que las muestras con contenido en itrio, coincidiendo de esta manera con los resultados obtenidos en las pruebas de actividad catalítica.

La desactivación de estos materiales posiblemente se deba al depósito de especies carbonosas en la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos existentes, o bien a la sinterización de las partículas de oro debido al envejecimiento de los catalizadores.

### **4.5. Adsorción física de nitrógeno (BET).**

Se comenzó con la caracterización de los catalizadores determinando el área superficial de los soportes dopados, esto se realizó por medio de la fisisorción de nitrógeno y el método BET. Utilizando un equipo Autosorb 1, Quantachrome Instruments.

En la siguiente tabla 4.3 muestra una lista de los soportes y el área superficial de cada uno de ellos.

**Tabla 4.3.** Soportes y área superficial.

BET	
Soporte	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
Y-TiO <sub>2</sub> (10-90)	46.1
Y-TiO <sub>2</sub> (3-97)	51
Y-TiO <sub>2</sub> (2-98)	52
Y-TiO <sub>2</sub> (1-99)	51.8
Y-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	52
Co-TiO <sub>2</sub> (10-90)	53.9
Co-TiO <sub>2</sub> (3-97)	50.6
Co-TiO <sub>2</sub> (2-98)	52.2
Co-TiO <sub>2</sub> (1-99)	50.4
Co-TiO <sub>2</sub> (0.5-99.5)	51.2
TiO <sub>2</sub> P25 (Degussa)	51

Se puede observar en la tabla 4.3 que el área específica del óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  P25, no se ve seriamente afectada por el hecho de incorporar itrio o cobalto como metal dopante al soporte. Esto es posiblemente debido que no se está alterando la naturaleza estructural de la titania, es decir que el método de preparación utilizado no garantiza que los átomos del metal dopante estén modificando la red cristalina de la titania, por lo tanto es probable que se estén formando especies oxidas de los metales agregados debido al tratamiento térmico al que se sometieron las muestras después de ser sintetizadas, es así que podemos aserir que los catalizadores de oro están principalmente soportados sobre óxidos mixtos.

### **4.6. Difracción de rayos X (DRX).**

Los estudios de DRX son importantes ya que nos puede brindar un panorama más claro acerca de las fases cristalinas presentes en las muestras; de igual forma nos brinda información acerca del tamaño de partículas de oro depositadas sobre los soportes dopados y nos da información acerca de la dispersión que pudieran tener dichas partículas en los catalizadores.

En la **figura 4.6.1** y **4.6.2** se muestran los difractogramas de los catalizadores preparados con 3% en peso de oro sobre soportes modificados con itrio ó cobalto en diferentes proporciones en peso de metal (2, 3, 10%). Los catalizadores fueron previamente tratados térmicamente con un flujo de aire a  $300^\circ\text{C}$ .



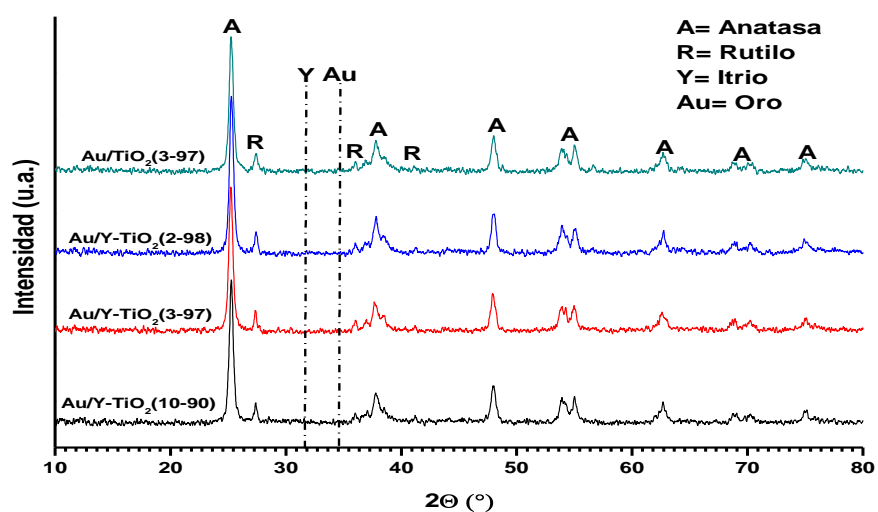


Figura 4.6.1. Difractogramas de los catalizadores de Au/Y-TiO<sub>2</sub> sintetizados a partir de los soportes con contenido de Y.

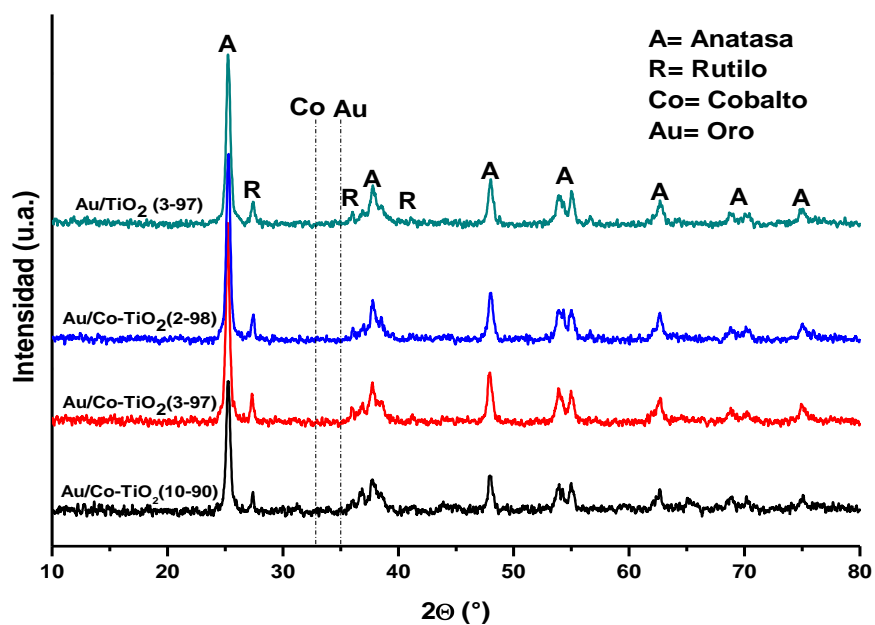


Figura 4.6.2. Difractogramas de los catalizadores de Au/Co-TiO<sub>2</sub> sintetizados a partir de los soportes con contenido de Co.

En ambos difratogramas se observan solo los picos correspondientes a las fases cristalográficas del óxido de titanio, anatasa y rutilo, con lo cual se puede deducir

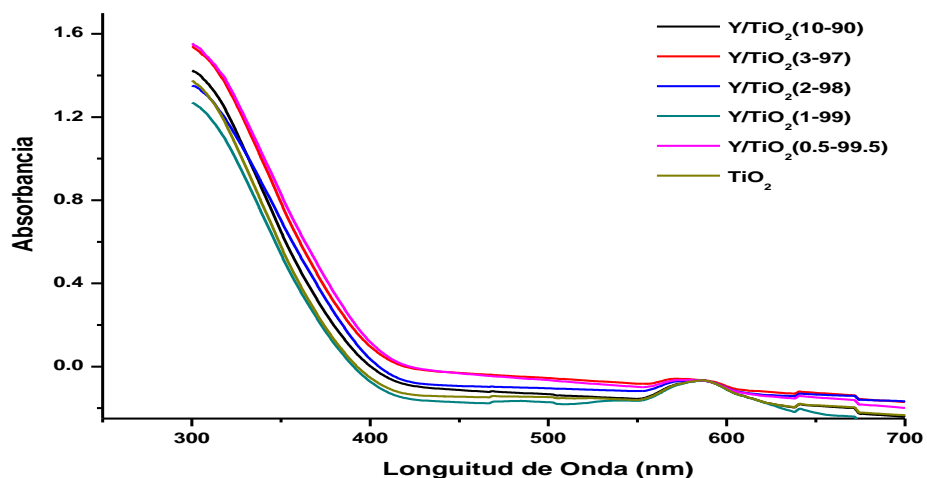
que los metales depositados sobre dicho óxido, se encuentran con una buena dispersión además de encontrarse en forma de nanopartículas que tienen un tamaño por debajo del tamaño mínimo de detección del equipo (hasta 5 nm).

### 4.7. Espectroscopia UV-Visible.

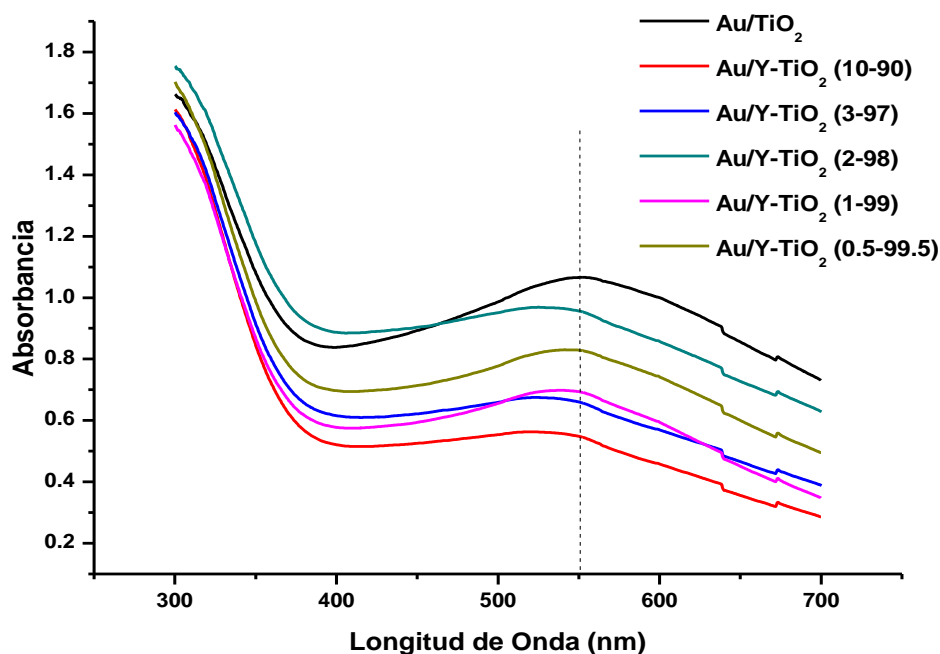
Se realizó esta prueba a los catalizadores con el fin de poder identificar si hay contenido de oro metálico en las muestras, ya que el máximo de la banda de plasmón para el oro metálico está entre 550 y 560 nm. Los resultados de espectroscopia UV-Visible para los catalizadores se muestran en un gráfico de longitud de onda vs absorbancia, donde cada banda representa el efecto de las partículas sintetizadas que contienen Au<sup>0</sup>.

Los catalizadores fueron previamente tratados térmicamente con un flujo de aire a 300°C.

En la **figura 4.7.1** y **4.7.2** se muestran los gráficos de UV-Visible obtenidos para los soportes y catalizadores preparados con contenido de cobalto.



**Figura 4.7.1.** Espectros de absorción UV-Visible para los soportes de Y-TiO<sub>2</sub> preparados variando el contenido de Y con diferente proporción de Y (10, 3, 2, 1 y 0.5% en peso respectivamente).

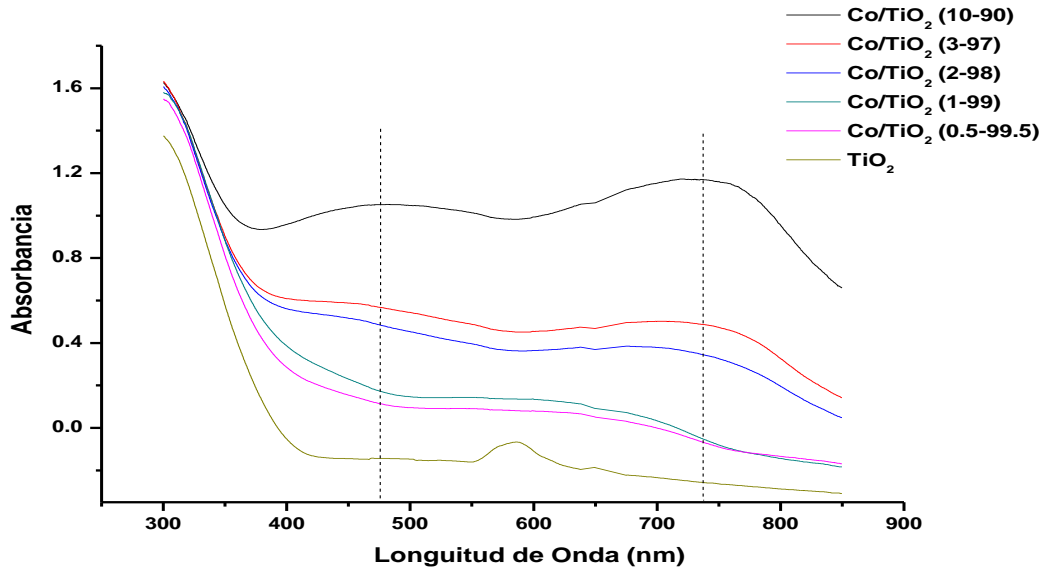


**Figura 4.7.2.** Espectros de absorción UV-Visible para los catalizadores de Au/Y-TiO<sub>2</sub> sintetizados a partir de los soportes con contenido de Y.

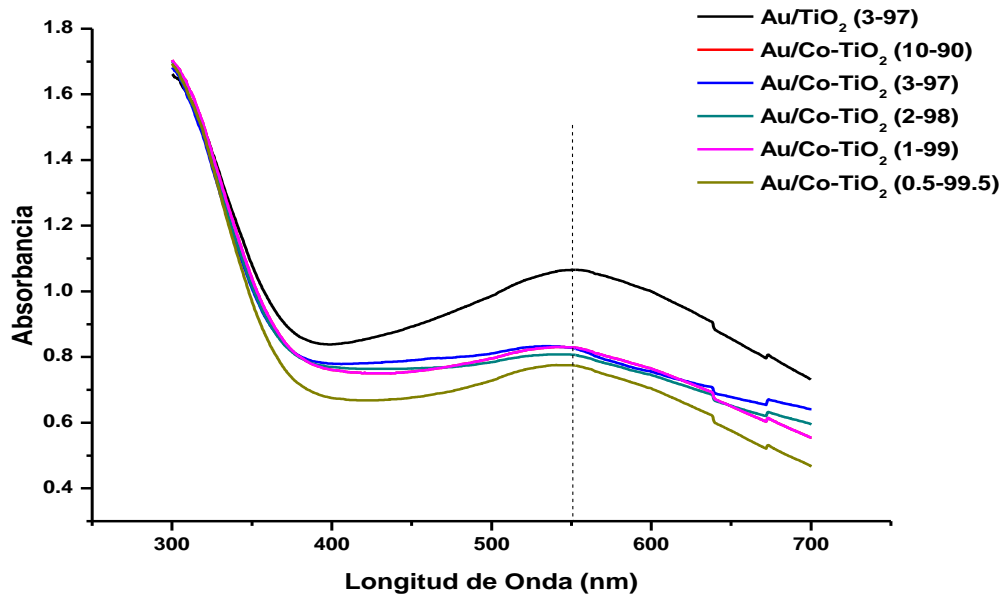
En primera instancia se puede observar que los picos de absorción máximos para el caso de la titania dopada con itrio (soportes) todas las muestras presentan un pequeño pico alrededor de los 584 nm por lo que se puede presumir que este pico es debido a la presencia de itrio en la muestra (fig. 4.7.1).

Por otro lado para el espectro de absorción de los catalizadores (fig. 4.7.2), todas las señales nos arrojan un pico máximo entre 525-550 nm esto coincide con la señal característica reportada para nanopartículas de oro (550-560nm)<sup>[11]</sup>, por lo que se puede afirmar que dichas señales son un claro indicativo que en los catalizadores tenemos presencia de oro.

En la **figura 4.7.3** y **4.7.4** se muestran los gráficos de UV-Visible obtenidos para los soportes y catalizadores preparados con contenido de cobalto.



**Figura 4.7.3.** Espectros de absorción UV-Visible para los soportes de Co-TiO<sub>2</sub> preparados variando el contenido de Co con diferente proporción de Co (10, 3, 2, 1 y 0.5% en peso respectivamente).



**Figura 4.7.4.** Espectros de absorción UV-Visible para los catalizadores de Au/Co-TiO<sub>2</sub> sintetizados a partir de los soportes con contenido de Co.

Para el caso de los soportes preparados con cobalto (fig. 4.7.3), sus espectros de absorción presentan picos bien definidos con máximos en 478 y 710 nm, estos pueden atribuirse a la presencia de especie la intensidad de los mismos disminuye paralelamente con el contenido de cobalto en la muestras.

Por otro lado los espectros de absorción de los catalizadores con contenido de cobalto (fig. 4.7.4), presentan máximos de banda cercanos a los reportados para las muestras únicamente con contenido en oro, aunque también presenta una considerable disminución en la intensidad de la señal.

### **4.8. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT).**

Uno de los métodos más prometedores para el estudio de superficies de catalizadores es la espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa (DRIFT), en particular con muestras que contienen oro, esta técnica entre otras cosas nos permite hacer distinción entre sitios superficiales de oro de acuerdo a su estado de oxidación. En este caso se pueden diferenciar sitios catiónicos o metálicos con base en la frecuencia y estabilidad de las especies superficiales de carbonilo formadas después de la adsorción de CO. <sup>[136]</sup>

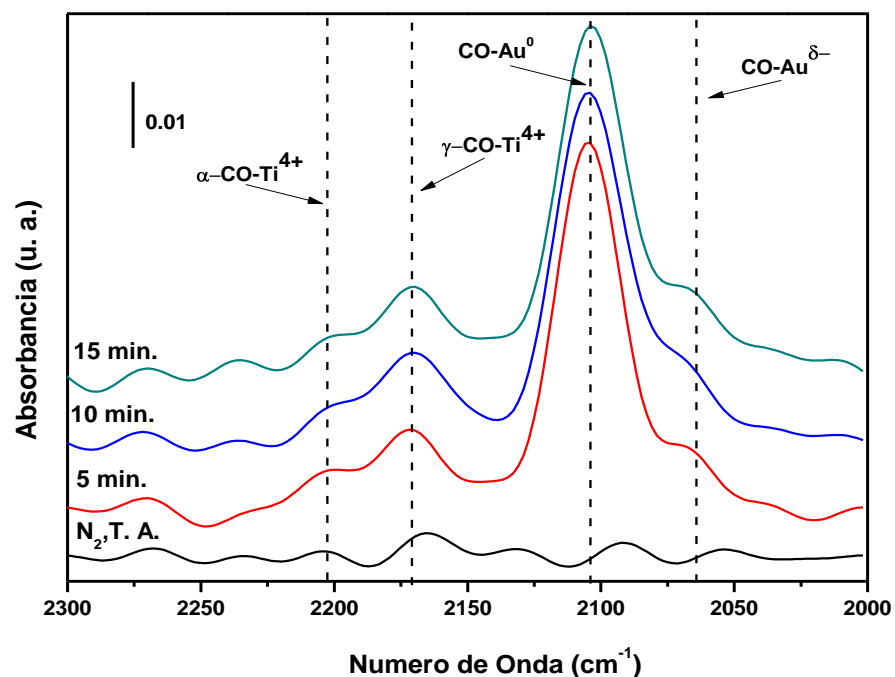
Varios tipos de especies carbonilo de oro han sido detectados en diversos experimentos: i) Au<sup>0</sup>-CO alrededor de 2107 cm<sup>-1</sup>, ii) Au<sup>+</sup>-CO en 2175 cm<sup>-1</sup>, (iii) Au<sup>δ+</sup>-CO en la región entre 2140-2137 cm<sup>-1</sup> y (iv) Au<sup>δ'+</sup>-CO (δ'+>δ+) en alrededor de 2155 cm<sup>-1</sup>. Por otro lado de acuerdo a lo reportado en la literatura especializada e investigaciones previas, las bandas en 2208, 2179 y 2166 cm<sup>-1</sup> son asignadas a tres diferentes especies de Ti<sup>4+</sup>-CO formadas por cationes de Ti<sup>4+</sup>(α, β y γ respectivamente), diferenciadas entre sí por el tipo de acidez (ácidos de Lewis) de cada una. <sup>[137]</sup>

Así mismo se han detectado otro tipo de especies catiónicas de oro las cuales son debidas a la adsorción de CO sobre sitios de baja coordinación de oro metálico ( $\text{Au}^{\delta-}$ ), estas especies de oro se presentan alrededor de  $2075 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[138]</sup>

Los catalizadores que fueron objeto de estudio por medio de esta técnica fue en primer lugar la muestra de referencia de Au/TiO<sub>2</sub> con contenido en oro de 3% en peso, además también se analizaron los catalizadores con itrio o cobalto con contenidos en peso de 10, 3, y 2% respectivamente.

Para llevar a cabo este estudio fue necesario tratar la muestra térmicamente in situ en la celda DRIFTS a 300 °C con un flujo de aire durante 2 horas. Previo a la adsorción del CO, se tomó un espectro de referencia del sólido aún bajo flujo de N<sub>2</sub>; después, se inició con la adsorción de CO, 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 flujo de CO; posteriormente se continuó aumentando la temperatura y se tomaron espectros cada 50°C hasta alcanzar 300°C.

En la Figura 4.8.1 se muestran los espectros DRIFT de absorción de CO obtenidos para el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>.



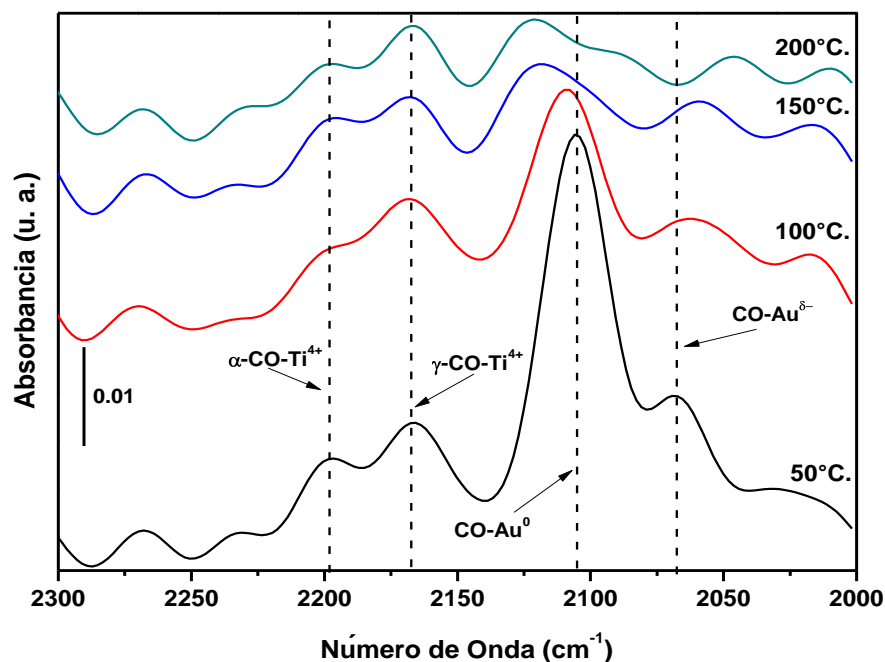
**Figura 4.8.1.** Espectros DRIFT después de la adsorción de CO del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>.

En la figura 4.8.1 se puede apreciar principalmente una banda que aparece a los 5 min de haber comenzado a fluir el CO a temperatura ambiente, esta banda se muestra en 2105 cm<sup>-1</sup>, y se puede vincular con la banda obtenida para sitios asociados a la adsorción de CO en especies Au<sup>0</sup> como ya se había mencionado anteriormente, se observa también que esta banda sufre un ligero incremento de intensidad después de 10 min, sin embargo al llegar a los 15 min permanece constante.

Por otro lado se muestran dos bandas en 2205 y 2169 cm<sup>-1</sup>, y éstas se puede relacionar con las bandas reportada para la adsorción de CO en sitios del tipo CO-Ti<sup>4+</sup> (α-TiO<sub>2</sub> y γ-TiO<sub>2</sub> respectivamente).

Así mismo se observa la aparición de un pequeño hombro a la derecha de la banda asociada a Au<sup>0</sup> que aumenta en intensidad a medida que la intensidad de la

banda asociada a los sitios de Au<sup>0</sup>-CO disminuye, esto es posiblemente debido a la reducción de especies de Au<sup>0</sup>; esta banda presenta un máximo de 2070 cm<sup>-1</sup> y está asociada a CO adsorbido en sitios de baja coordinación de oro metálico (Au<sup>δ</sup>), ya que como se había mencionado antes estas especies de oro se presentan alrededor de 2075 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.8.2.** Espectros de DRIFT con CO adsorbido a diferentes temperaturas de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> (3-97)

En la figura 4.8.2 se muestra el espectro IR (aumentando la temperatura en flujo de CO) para el catalizador de referencia de Au/TiO<sub>2</sub>, en la cual se observan claramente las bandas situadas en 2205, 2169, 2105 y 2070 cm<sup>-1</sup>, obtenidas también en los espectros IR con CO adsorbido a temperatura ambiente del mismo catalizador, se observa que hay una disminución paulatina en la intensidad de las bandas en 2105 y 2070 cm<sup>-1</sup> a medida que la temperatura es incrementada llegando casi a desaparecer por completo a los 200°C, esto es debido a la debilidad con la que está adsorbido el CO en los sitios de Au<sup>0</sup>; por otro lado la banda con un máximo en 2105 cm<sup>-1</sup> presenta un desplazamiento hacia el rojo,



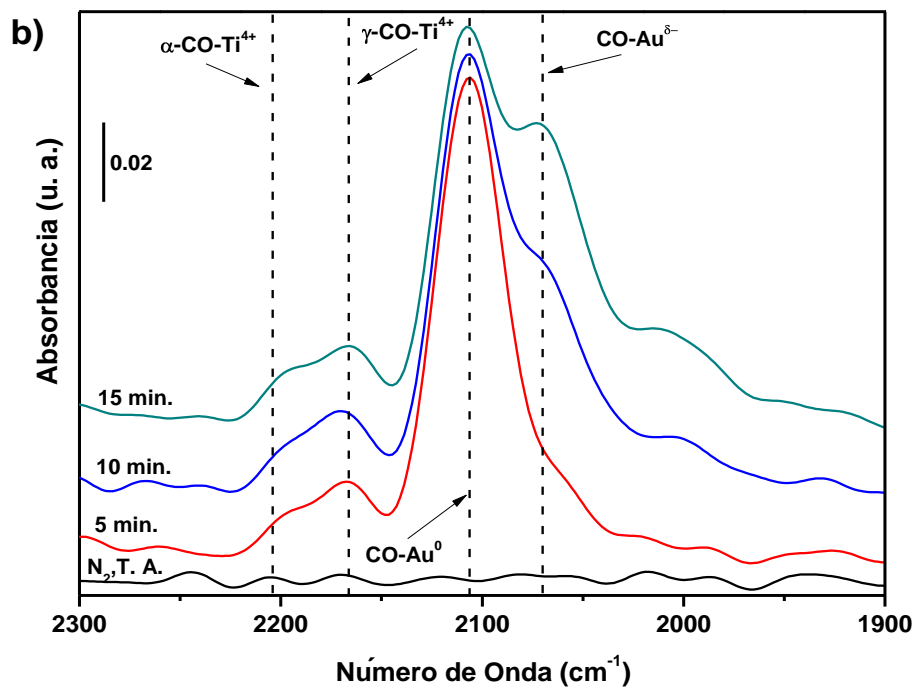
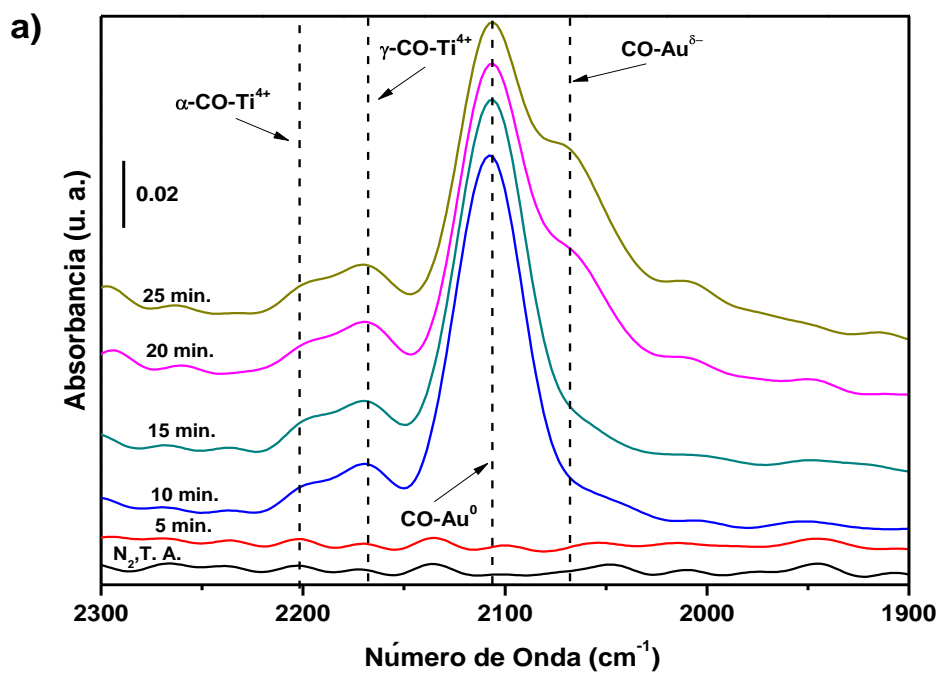
este fenómeno ya se ha observado en trabajos recientes realizados por Hadjiivanov y cols.<sup>[139]</sup>

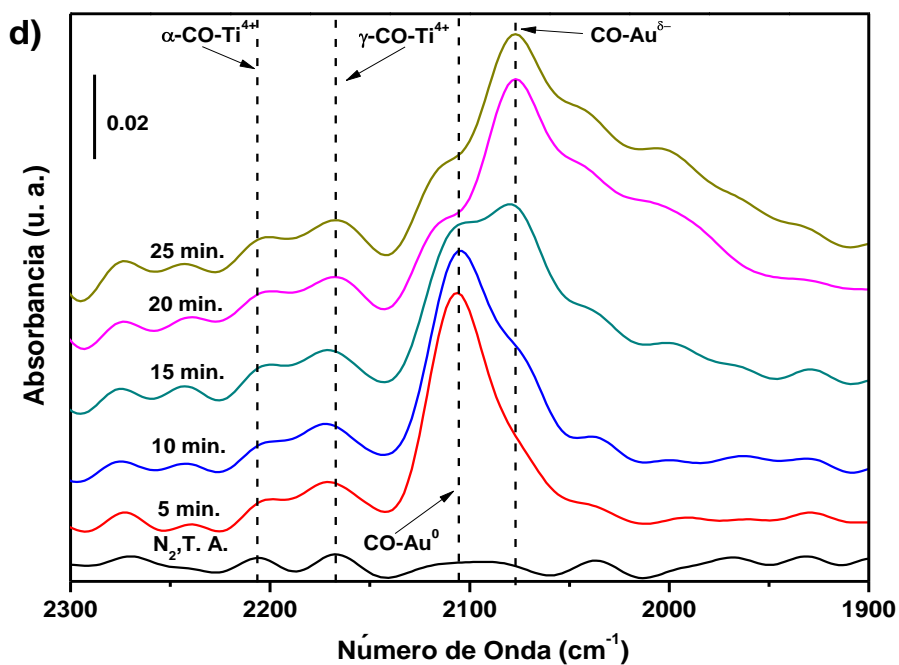
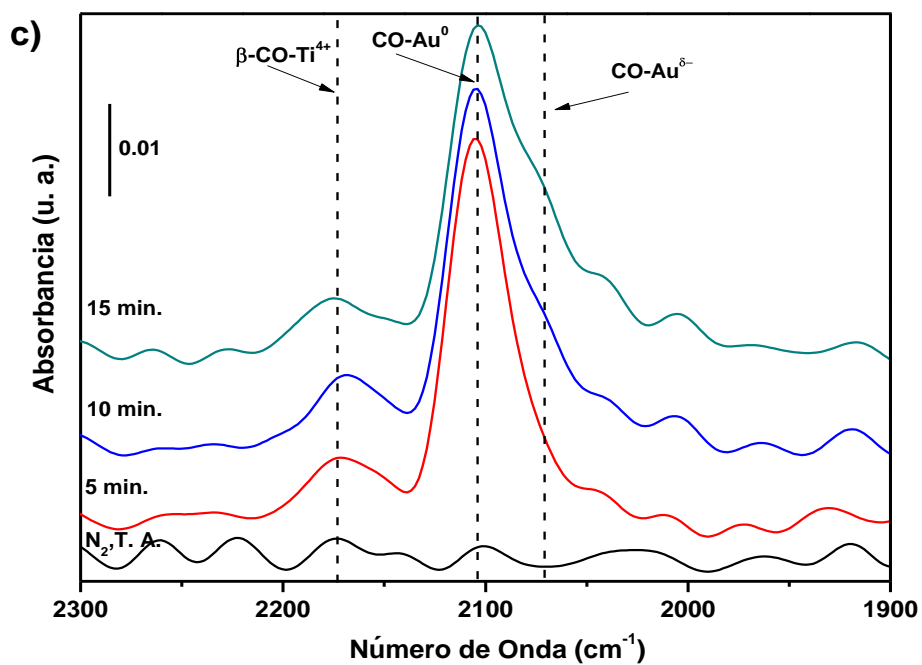
Por otro lado las bandas correspondientes a los sitios de adsorción de CO-Ti<sup>4+</sup> (2169 cm<sup>-1</sup>) existe también una ligera disminución de la intensidad de pico, sin embargo al llegar a los 200°C aún se sigue presentando la banda, lo que nos indica la fuerte interacción que existe entre en CO adsorbido y soporte.

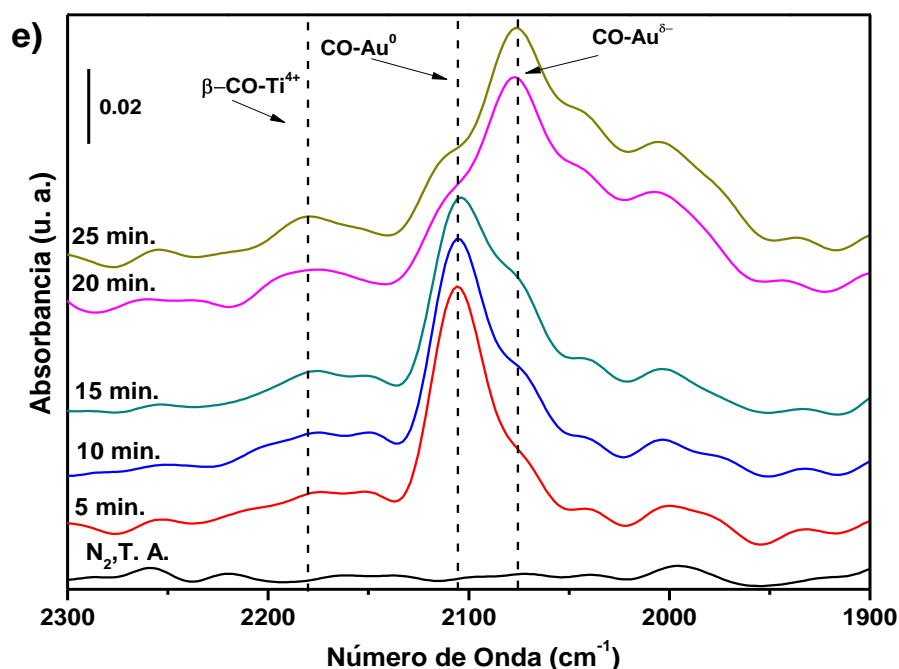
En la figura 4.8.3 se muestran los diferentes espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente para los catalizadores preparados con diferente proporción de itrio, en todos los casos se presentan bandas principales en 2070 y 2105 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a las especies Au<sup>δ-</sup>-CO, Au<sup>0</sup>-CO, y respectivamente.

Otro punto interesante es el hecho de que al aumentar el tiempo de adsorción de CO, la banda que corresponde a la especie Au<sup>0</sup>-CO va disminuyendo su intensidad en todos los casos dando lugar a la aparición y posterior aumento de intensidad de la banda correspondiente a la especie Au<sup>δ-</sup>-CO, esto sugiere que esta última banda es resultado de la reducción de especies de oro (Au<sup>0</sup>) debido a su interacción con el CO, ya que como se mencionó anteriormente su intensidad se incrementa al disminuir la intensidad de la banda 2105 cm<sup>-1</sup>, siendo esta situación más evidente para los catalizadores con menor contenido de itrio.

Por otro lado las bandas vinculadas con los sitios de adsorción Ti<sup>4+</sup> (2205, 2173 y 2169 cm<sup>-1</sup>), reflejan un ligero incremento de intensidad dentro de los primeros minutos llegando a su máximo en pocos minutos, para posteriormente permanecer sin cambio aparente.







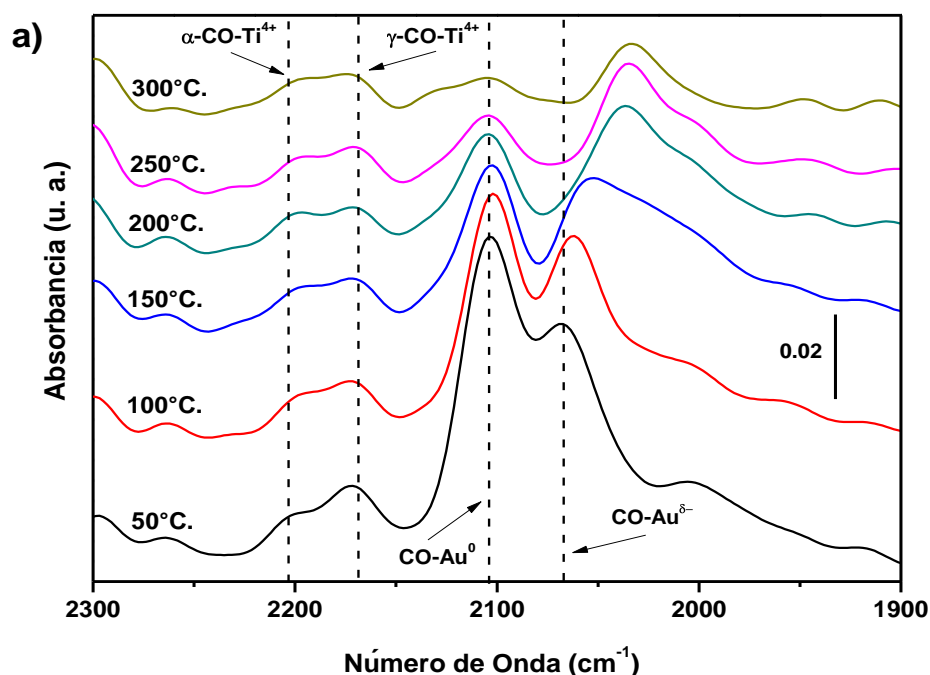
**Figura 4.8.3.** Espectros DRIFT después de la adsorción de CO de los catalizadores Au/Y-TiO<sub>2</sub>, con diferente contenido de itrio, a) 10%, b) 3%, c) 2%, d) 1% y e) 0.5%.

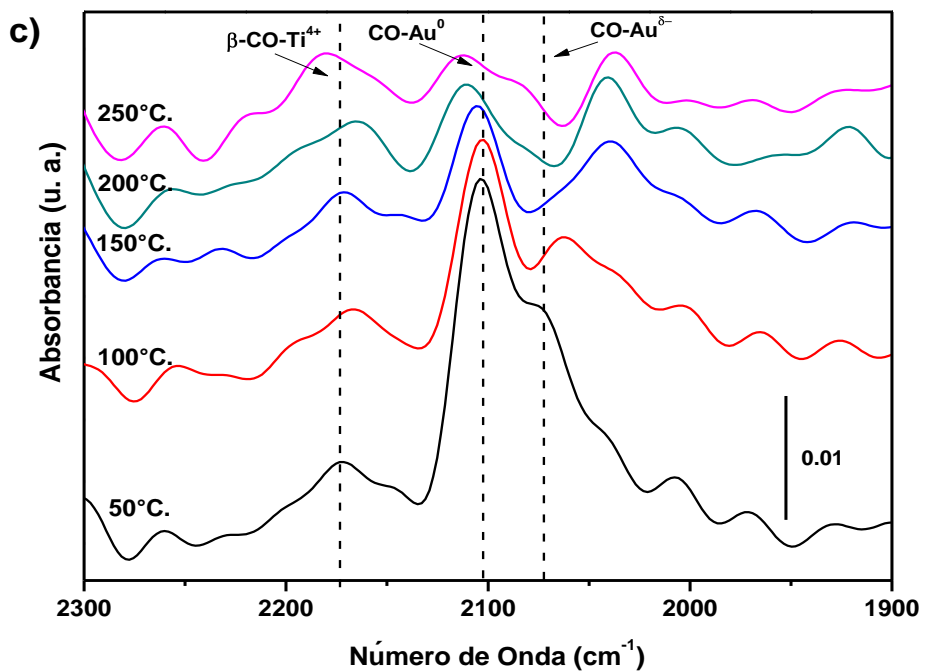
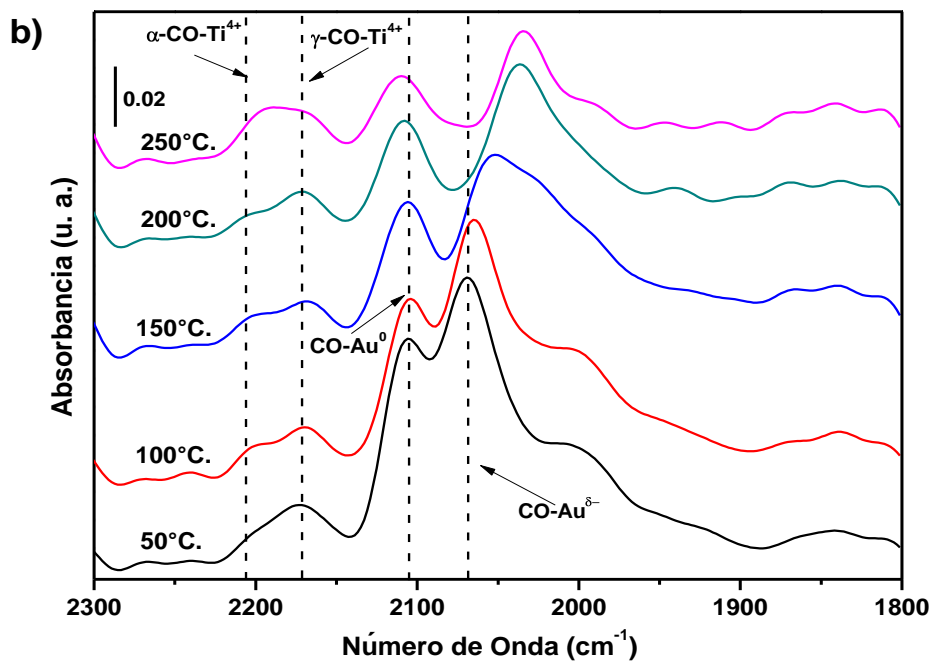
En la figura 4.8.4 se muestran los diferentes espectros IR (aumentando la temperatura en flujo de CO) para los catalizadores preparados con diferente proporción de itrio, en todos los casos se presentan nuevamente las bandas ubicadas en 2205, 2175 y 2167 cm<sup>-1</sup> que están vinculadas a las especies Ti<sup>4+</sup>-CO, la cuales no presentan cambios aparentes en ubicación o intensidad a medida que se incrementa la temperatura.

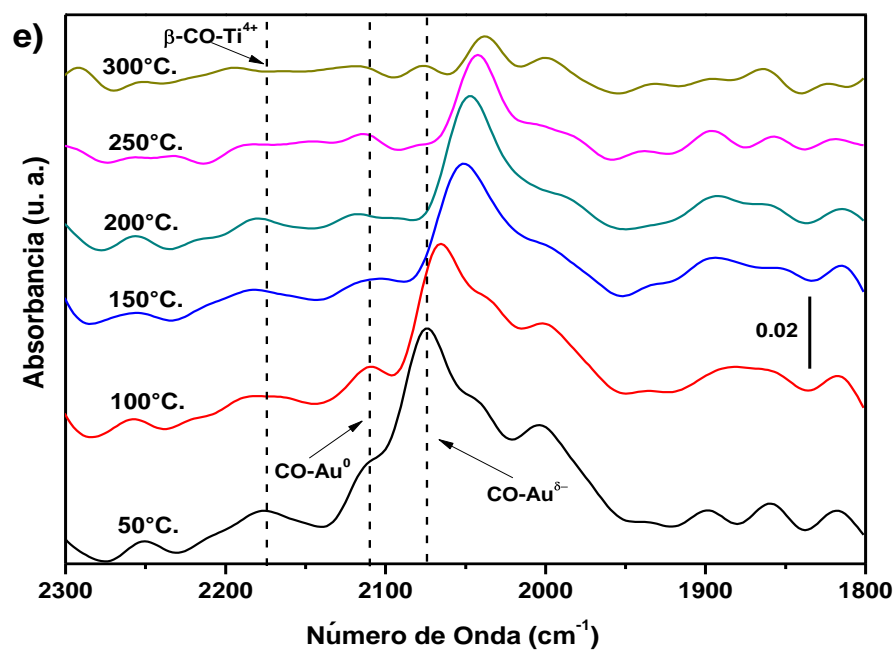
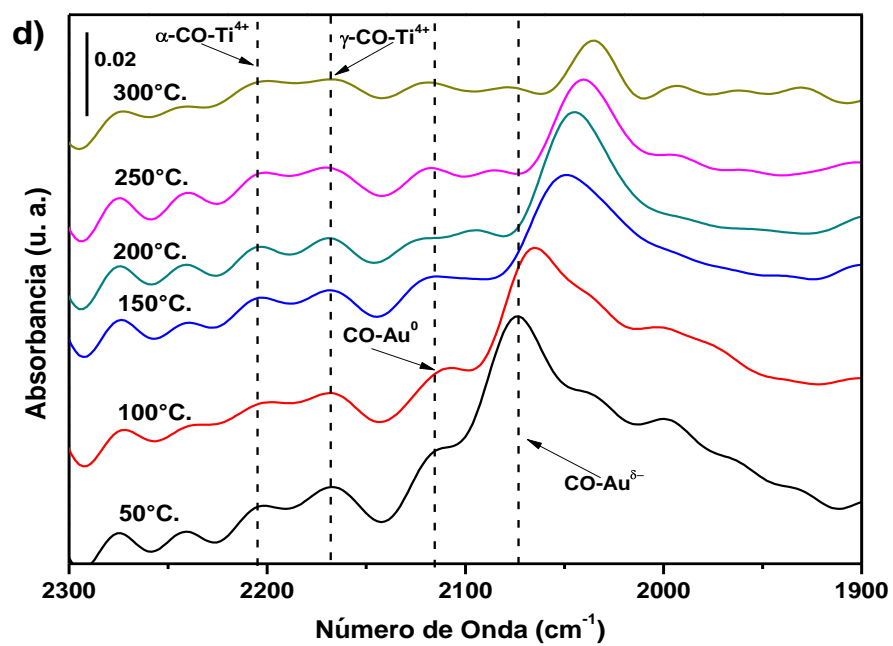
Por otro lado la banda ubicada en 2105 cm<sup>-1</sup> (Au<sup>0</sup>-CO) manifiesta una marcada disminución en su intensidad conforme se incrementa la temperatura hasta casi desaparecer por completo alrededor de los 250°C, además de mostrar un desplazamiento de su máximo hacia números de ondas mayores. En contraste la banda ubicada en 2070 cm<sup>-1</sup> (Au<sup>δ-</sup>-CO), de igual manera presenta una disminución en su intensidad a medida que se incrementa la temperatura, además se puede observar también un desplazamiento de su máximo hacia números de onda

menores, se ha propuesto en trabajos anteriores que esto es debido a la reestructuración de la morfología de las partículas de oro a causa de la exposición de éstas frente al CO al incrementar la temperatura.<sup>[140]</sup>

Es posible observar que la intensidad de la banda en  $2105\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el contenido de itrio en los catalizadores, ya que en la medida que el contenido de itrio disminuye en los catalizadores, disminuye también la intensidad de banda a los  $50^\circ\text{C}$ , dando por otro lado mayores intensidades en la banda que corresponde a los  $2070\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la antes mencionada, por lo que podemos sugerir que la adición de itrio a catalizadores basados en oro favorece en cierta medida la reducción de las especies  $\text{Au}^0$  debidas a la interacción con el CO, así mismo el aumento de intensidad de la banda implica que el CO se está adsorbiendo con mayor fuerza en la superficie de los catalizadores debido posiblemente a que el CO se esté adsorbiendo en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .







**Figura 4.8.4.** Espectros DRIFT con CO adsorbido a diferentes temperaturas de los catalizadores Au/Y-TiO<sub>2</sub>, con diferente contenido de itrio, a) 10%, b) 3%, c) 2%, d) 1% y e) 0.5%.

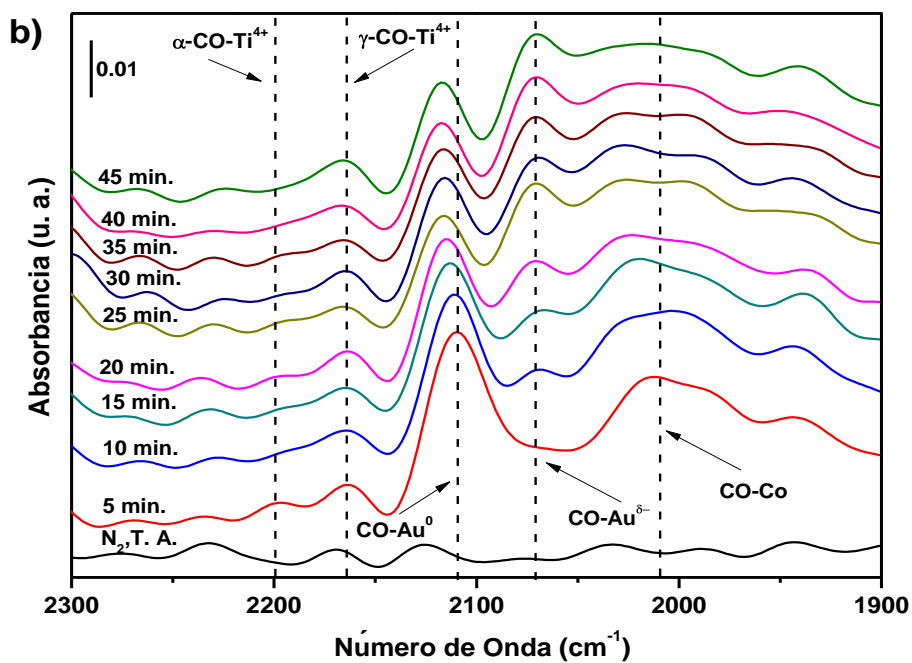
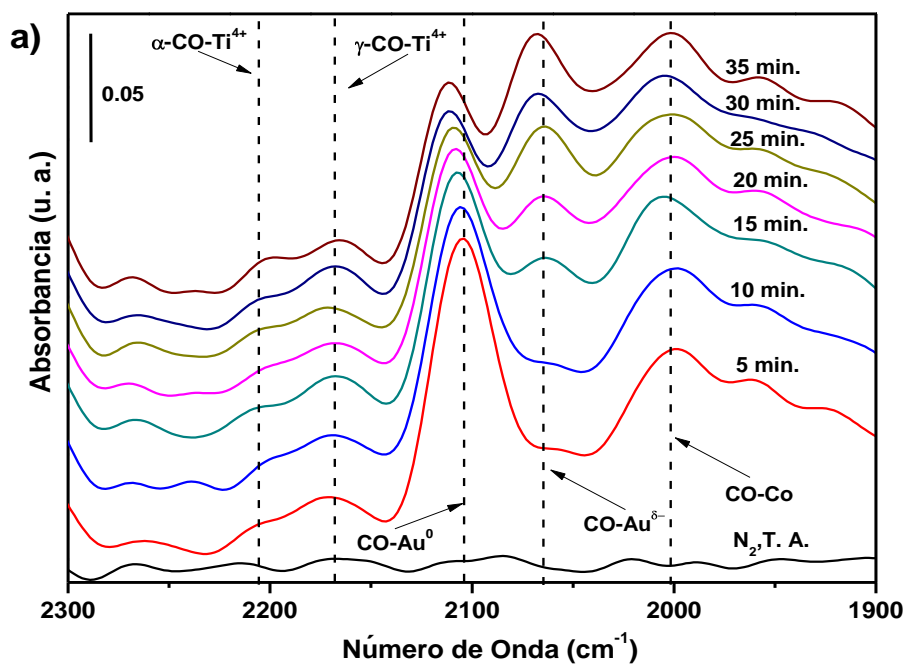
Para el caso de los catalizadores preparados con diferente proporción de cobalto mostrados en la figura 4.8.5, se observan los diferentes espectros IR a temperatura ambiente para los catalizadores preparados con diferente proporción de cobalto, en todos los casos se presentan nuevamente las bandas ubicadas en 2205, 2175 y 2167 $\text{cm}^{-1}$  que están vinculadas a las especies  $\text{Ti}^{4+}\text{-CO}$ , la cuales reflejan un ligero incremento de intensidad dentro de los primeros minutos llegando a su máximo en pocos minutos, para posteriormente permanecer sin cambio aparente.

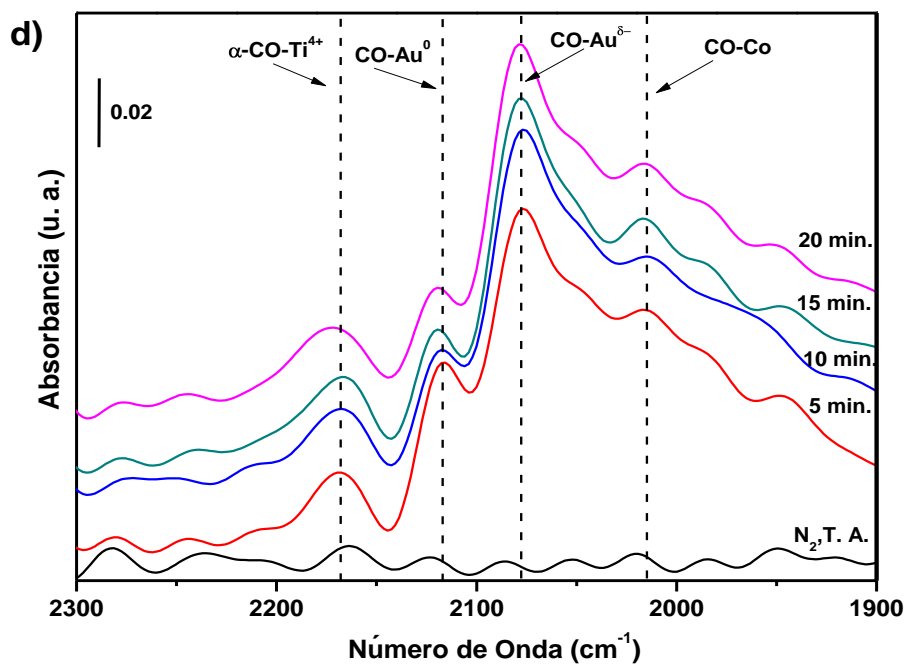
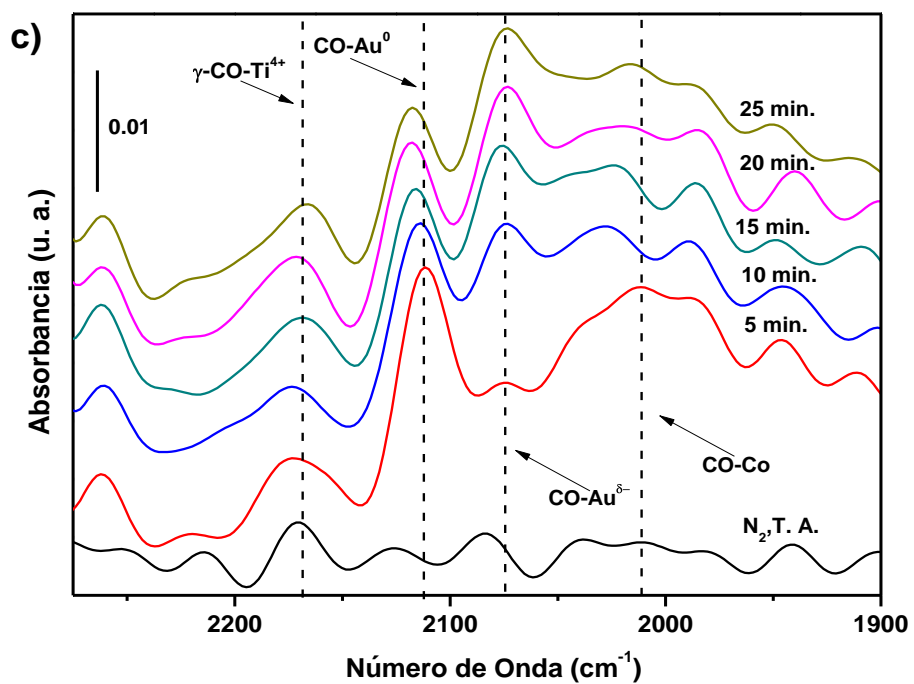
En adición a la bandas antes mencionadas se presenta para estos catalizadores una nueva banda muy amplia o serie de bandas con un máximo ubicado en 2001  $\text{cm}^{-1}$ , y está asociada a los sitios de adsorción de CO sobre átomos de cobalto con bajos estados de oxidación ( $\text{CO-Co}$ )<sup>[141]</sup>. Esta banda se presenta al comenzar el flujo de CO y no presenta cambios significativos al incrementarse el tiempo de adsorción de CO, lo que nos habla de la fuerte interacción que se presenta entre los átomos de cobalto y las moléculas de CO.

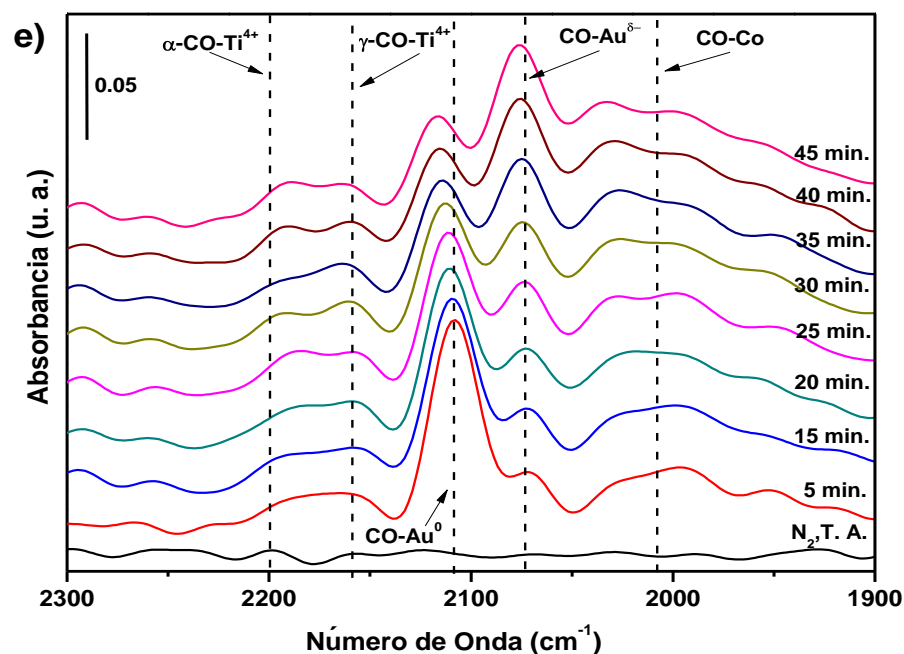
Además también se observan las bandas descritas anteriormente con máximos en 2070 y 2105  $\text{cm}^{-1}$  que están vinculadas como ya se ha dicho a las especies  $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$  y  $\text{Au}^0\text{-CO}$  respectivamente.

De la misma manera en que ocurrió con los catalizadores preparados con itrio, al aumentar el tiempo de adsorción de CO, la banda que corresponde a la especie  $\text{Au}^0\text{-CO}$  va disminuyendo su intensidad en todos los casos dando lugar a la aparición y posterior aumento de intensidad de la banda correspondiente a la especie  $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ , como se dijo anteriormente esto sugiere que esta última banda es resultado de la reducción de cationes de oro ( $\text{Au}^0$ ) debido a su interacción con el CO.









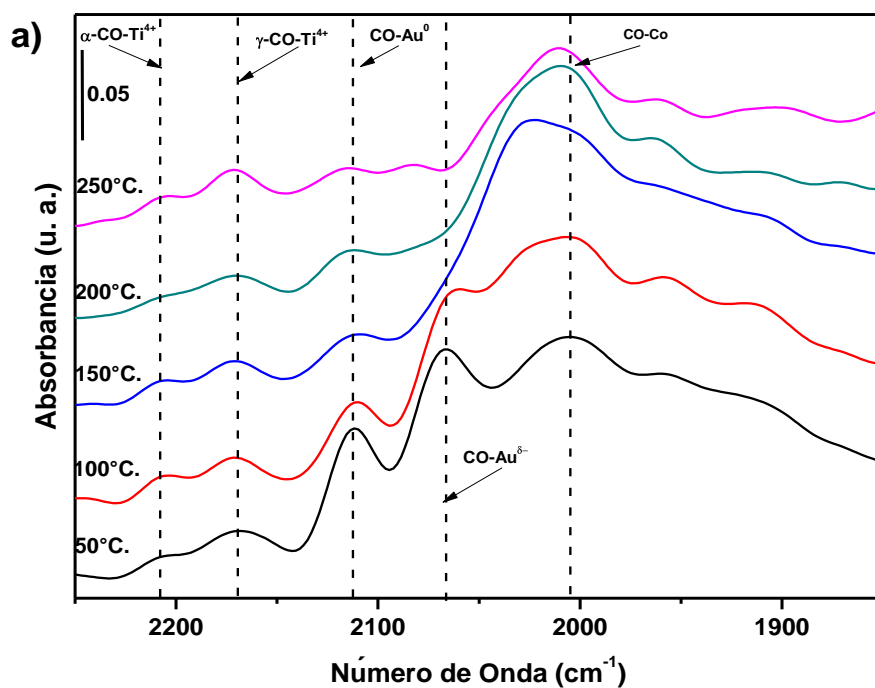
**Figura 4.8.5.** Espectros DRIFT después de la adsorción de CO de los catalizadores Au/Co-TiO<sub>2</sub>, con diferente contenido de cobalto, a) 10%, b) 3%, c) 2%, d) 1% y e) 0.5%.

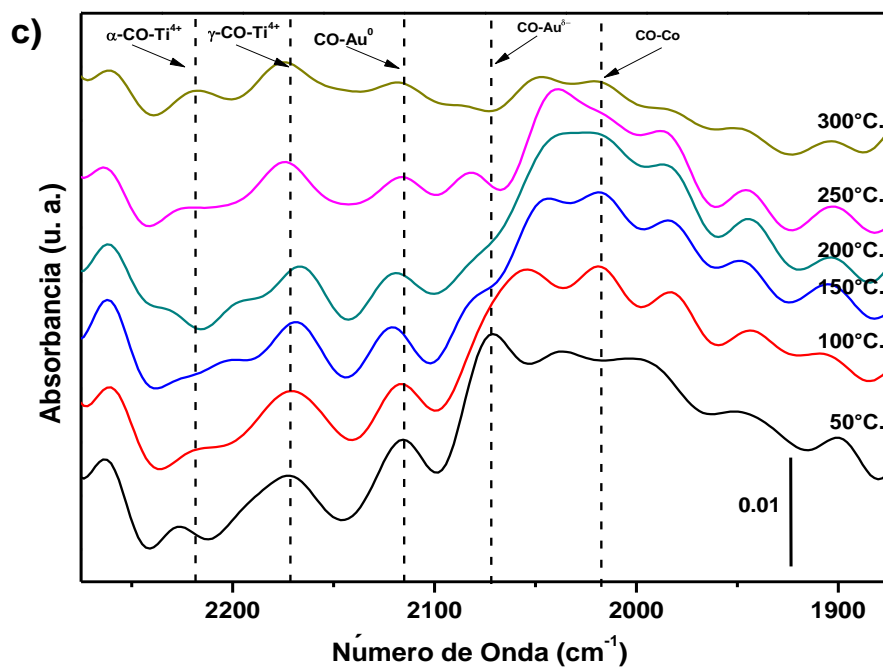
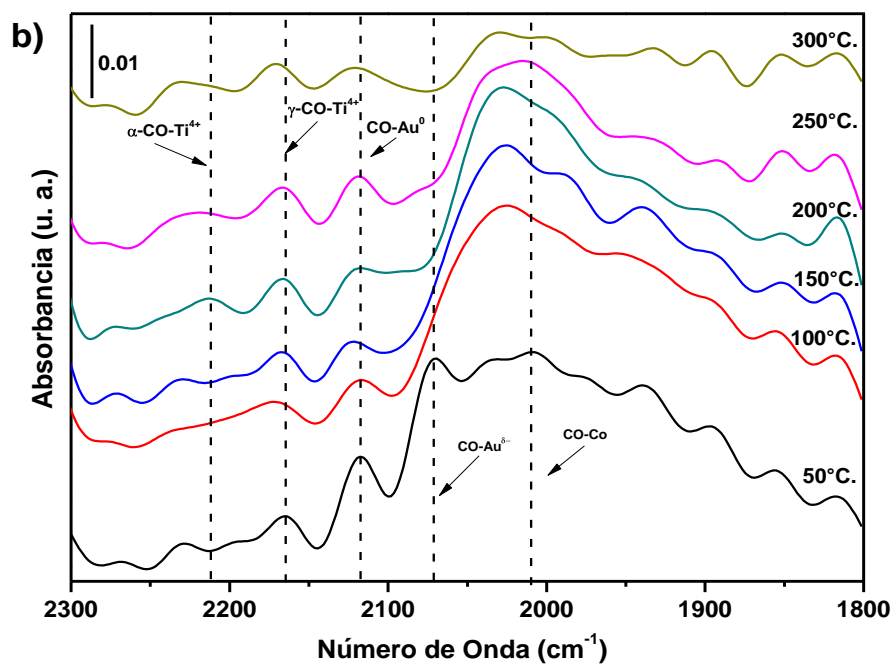
En la figura 4.8.6 se muestran los diferentes espectros IR (aumentando la temperatura en flujo de CO) para los catalizadores preparados con diferente proporción de cobalto, en todos los casos se presentan nuevamente las tres bandas correspondientes a 2205, 2175 y 2167 cm<sup>-1</sup> vinculadas a las especies Ti<sup>4+</sup>-CO; todas muestran una ligera disminución en su intensidad a medida que se incrementa la temperatura, pero se siguen presentando aun a temperaturas de 250°C

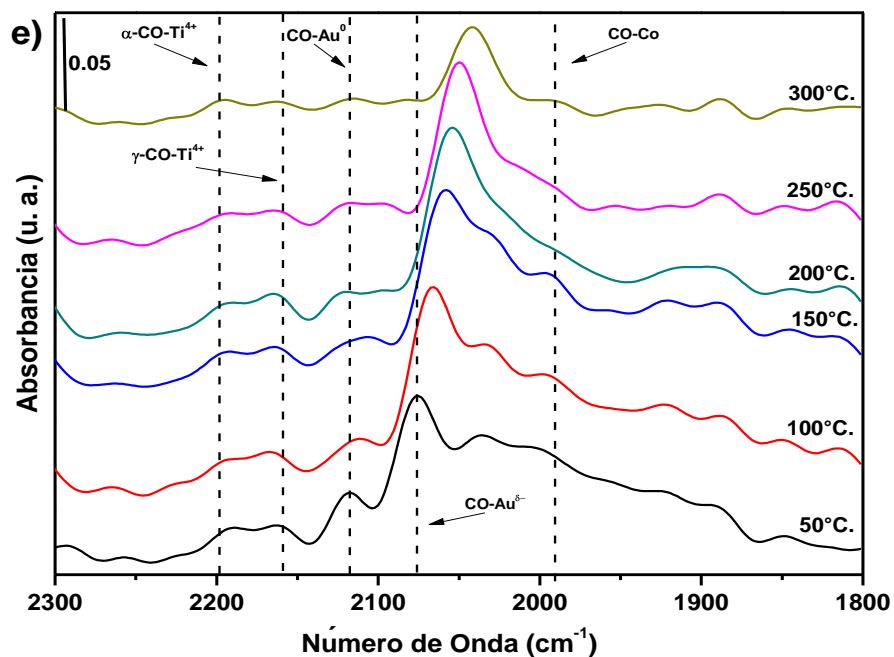
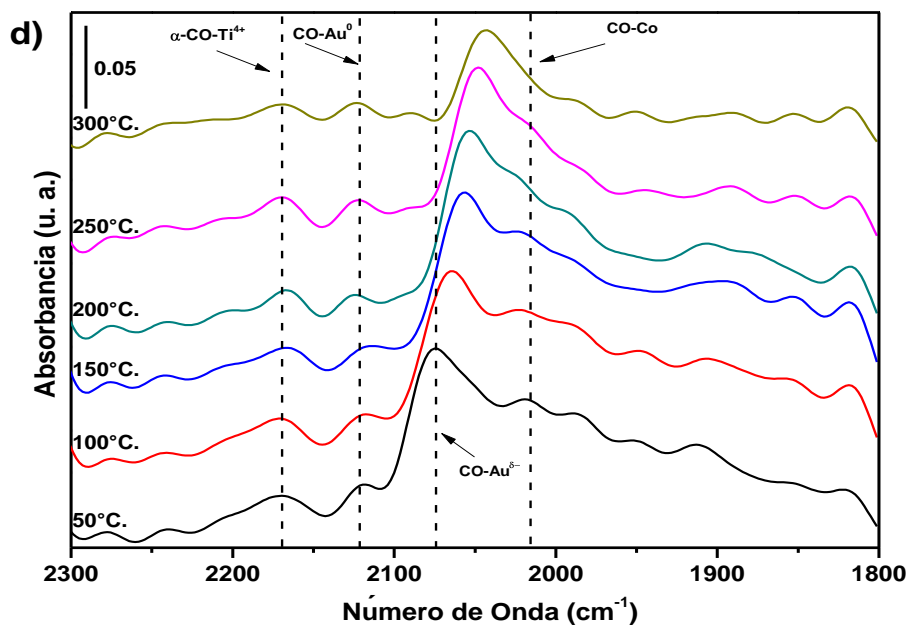
Igualmente se observa en primera instancia que la intensidad de la banda de 2105 cm<sup>-1</sup> (Au<sup>0</sup>-CO) disminuye también a medida que la temperatura se incrementa, dando por otro lado mayores intensidades en la banda que se presenta en los 2070 cm<sup>-1</sup> (Au<sup>5-</sup>-CO), por lo que podemos decir que la adición de cobalto a catalizadores basados en oro favorece en cierta medida la reducción de las especies Au<sup>0</sup> debidas a la interacción con el CO. Por otro lado la banda que

aparece a  $2070\text{ cm}^{-1}$ , sufre en todos los casos un desplazamiento hacia números de onda menores a medida que la temperatura se incrementa, quedando esta banda superpuesta en la banda de adsorción de CO-Co en los catalizadores con mayor contenido de cobalto.

Para el caso de la banda en  $2006\text{ cm}^{-1}$ , esta muestra disminución en su intensidad en la medida que la temperatura se incrementa, aunque no llega a desaparecer por completo, también se hace evidente que al disminuir el contenido de cobalto en el catalizador la intensidad de la banda disminuye notablemente, a partir de esto se puede suponer que la moléculas de CO están débilmente adsorbidas, y estas a su vez pueden reaccionar más fácilmente durante la reacción de oxidación de CO, esto es consistente con los resultados obtenidos en la pruebas de actividad de catalizadores con diferentes contenido en cobalto, en la cual el catalizador que presenta una mayor actividad es el que tiene 10% en contenido en cobalto.





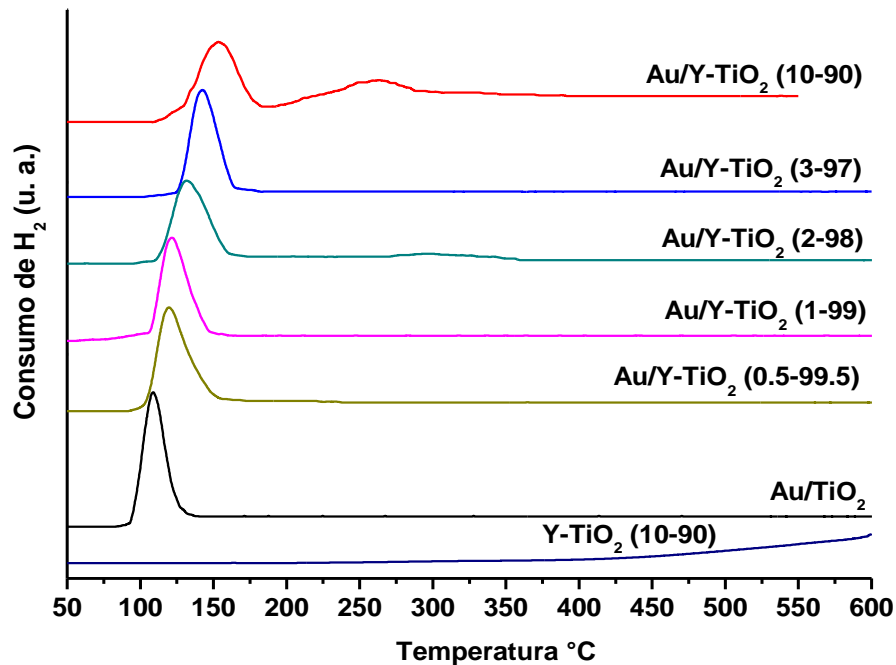


**Figura 4.8.6.** Espectros DRIFT con CO adsorbido a diferentes temperaturas de los catalizadores Au/Co-TiO<sub>2</sub>, con diferente contenido de cobalto, a) 10%, b) 3%, c) 2%, d) 1% y e) 0.5%.

### **4.9. Reducción a temperatura programada TPR.**

La técnica de TPR nos sirve para conocer el grado y las condiciones de reducibilidad de las especies presentes en los catalizadores. En la Figura 4.9.1 se muestran los perfiles TPR de los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> y Au/Y-TiO<sub>2</sub> con diferente contenido en peso de itrio (10, 3, 2, 1 y 0.5%), además del perfil para la muestra de TiO<sub>2</sub> modificado con Y (Y-TiO<sub>2</sub> (10-90)). En el caso de Au/TiO<sub>2</sub>, el perfil de reducción se caracteriza por mostrar un pico con un máximo a 108 °C. La reducción de la muestra comienza en 85.7 °C y termina a 155 °C (temperaturas aproximadas). Una baja temperatura de pico de reducción como ésta ya se ha observado para catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>, y éstos son asignados a la reducción de especies de Au<sup>3+</sup> u Au<sup>0</sup>.<sup>[142]</sup> Para el TiO<sub>2</sub> modificado con Y (Y-TiO<sub>2</sub>, (10-90)) es importante tener en cuenta que el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es un óxido reducible, por ende no hay picos asociados a la reducción de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto se observa claramente en la figura 4.9.1.

Para el caso de los catalizadores de Au/Y-TiO<sub>2</sub>, los perfiles de reducción se caracterizan por mostrar un pico con un máximo en 120°C, el cual se desplaza sistemáticamente a temperaturas altas conforme la carga de Y aumenta en el soporte. El desplazamiento del máximo del pico de reducción a temperaturas más altas conforme se aumenta la carga de Y podría estar relacionada con el aumento del número de defectos superficiales sobre el TiO<sub>2</sub>.<sup>[142]</sup> Este argumento puede emplearse para explicar la aparición de un segundo pico en el perfil TPR del catalizador con carga de Y de 10% (Au/Y-TiO<sub>2</sub> (10-90)).



**Figura 4.9.1. Resultados de TPR del soporte Y-TiO<sub>2</sub> y para los catalizadores con diferente proporción de Y (10, 3, 2, 1 y 0.5% en peso respectivamente).**

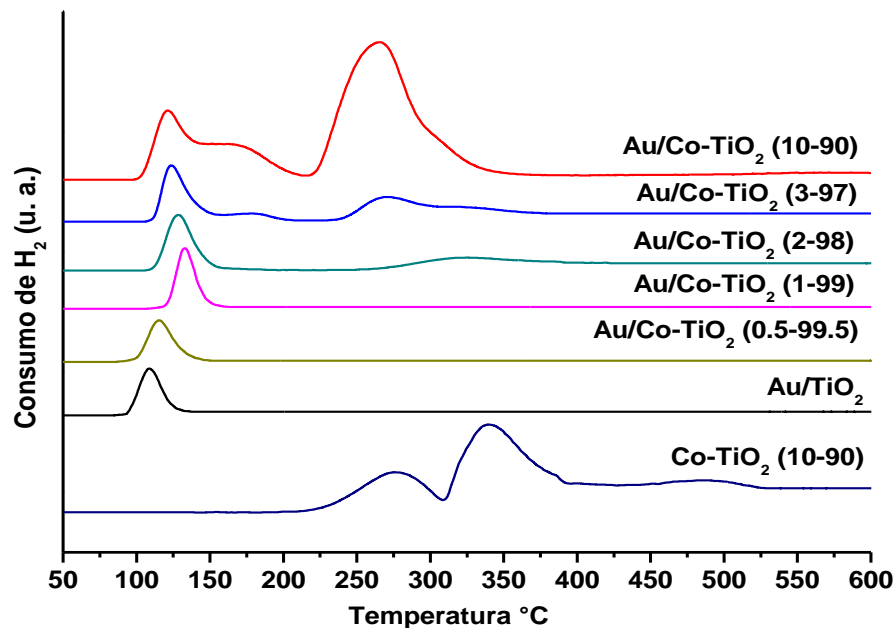
Investigaciones recientes muestran que la reducción del óxido de cobalto se lleva en 4 pasos<sup>[143]</sup>, los perfiles TPR para óxido de cobalto presentan 4 picos de reducción con máximos de 150, 225, 260 and 425 °C, estos valores son vinculados con especies de CoO<sub>2</sub>, CoO(OH), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoO respectivamente, el CoO<sub>2</sub> es inicialmente reducido a CoO(OH), a continuación se reduce a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, luego a CoO y finalmente a Co<sup>0</sup>.<sup>[143]</sup>

La Figura 4.9.2 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores Au/Co-TiO<sub>2</sub> con diferente contenido en peso de cobalto (10, 3, 2, 1 y 0.5%), además del perfil para la muestra de TiO<sub>2</sub> modificado con Co (Co-TiO<sub>2</sub> (10-90)). En primer lugar se observa para la muestra de TiO<sub>2</sub> modificado con Co (Co-TiO<sub>2</sub> (10-90)), se tienen tres picos cuyos máximos se ubican a 276, 339 y 485°C, que se pueden vincular con la reducción inicialmente de CoO(OH) a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (276°C), posteriormente con la



reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  ( $339^\circ\text{C}$ ) y finalmente la reducción de  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}^0$  ( $485^\circ\text{C}$ ).

Por otro lado para los catalizadores con diferente contenido en peso de cobalto se observa en primer lugar un corrimiento del máximo del pico hacia mayor temperatura del pico vinculado con la reducción del  $\text{Au}^{3+}$  (máximo a  $108^\circ\text{C}$ ), así como también se puede observar que se nota un pequeño hombro (máximo a los  $265^\circ\text{C}$ ) en el pico correspondiente al catalizador con carga de 10% de cobalto, este hombro puede relacionarse con especies de  $\text{CoO}(\text{OH})$ , también en este catalizador se evidencia un aumento en la intensidad en el pico vinculado a especies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (máximo a los  $262^\circ\text{C}$ ), al disminuir la carga de cobalto en los catalizadores se ve como las intensidades de estos picos van desapareciendo. Esto se puede deber al hecho de que a una mayor carga de cobalto en los catalizadores se cree un exceso de cobalto en el soporte permitiendo la formación de óxidos de cobalto en la superficie del catalizador.



**Figura 4.9.2. Resultados de TPR del soporte con  $\text{Co-TiO}_2$  (10-90) y para los catalizadores con diferente proporción de Co (10, 3, 2, 1 y 0.5% en peso respectivamente).**

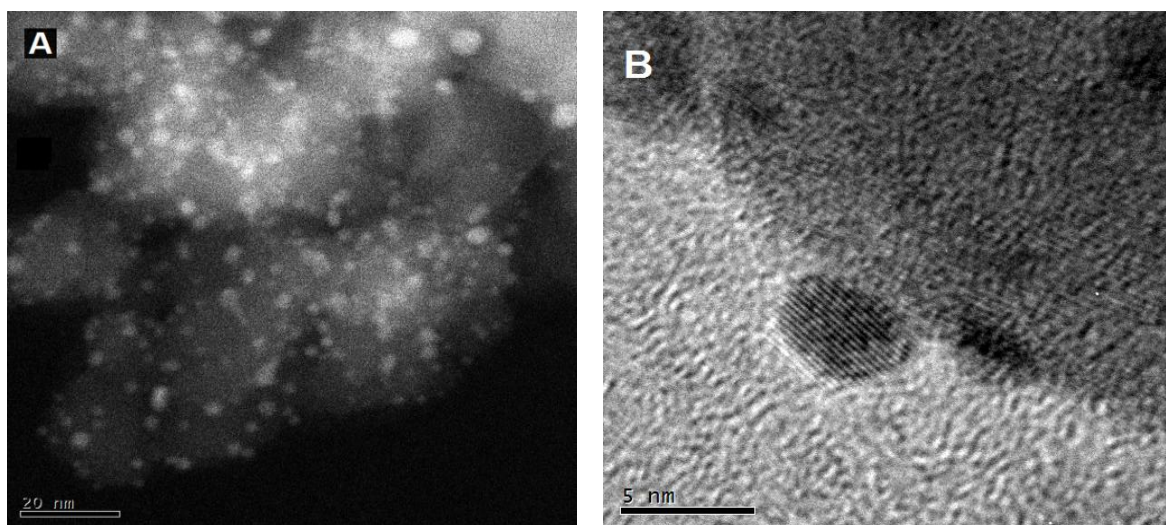
### 4.10. *Microscopía electrónica de transmisión (TEM).*

La microscopía electrónica de transmisión nos brinda información acerca del tamaño promedio de partícula y posible distribución de tamaños que pudieran presentar estas partículas en nuestro catalizador.

Es importante recordar que los catalizadores sometidos a esta prueba fueron previamente tratados térmicamente a 300°C en flujo de aire antes de ser sometidos a reacción de oxidación de CO, esto con el fin de determinar en qué estado (tamaño y distribución) se encuentran las partículas metálicas dentro de la muestra.

Las imágenes de TEM sirvieron para hacer una medición del tamaño de las nanopartículas metálicas y de esta manera poder obtener un diámetro promedio de las mismas, ésta se llevó a cabo con ayuda de los software “Digital Micrograph” y “Comptage de Particule”.

A continuación se muestran imágenes representativas de los diferentes catalizadores obtenidas por TEM en su modalidad de alta resolución (HRTEM).



**Figura 4.4. Imágenes de Au/Y-TiO<sub>2</sub> (10-90) activado en aire a 300°C, (A) Contraste Z (HAADF) y (B) HRTEM mostrando una partícula de morfología semiesférica.**

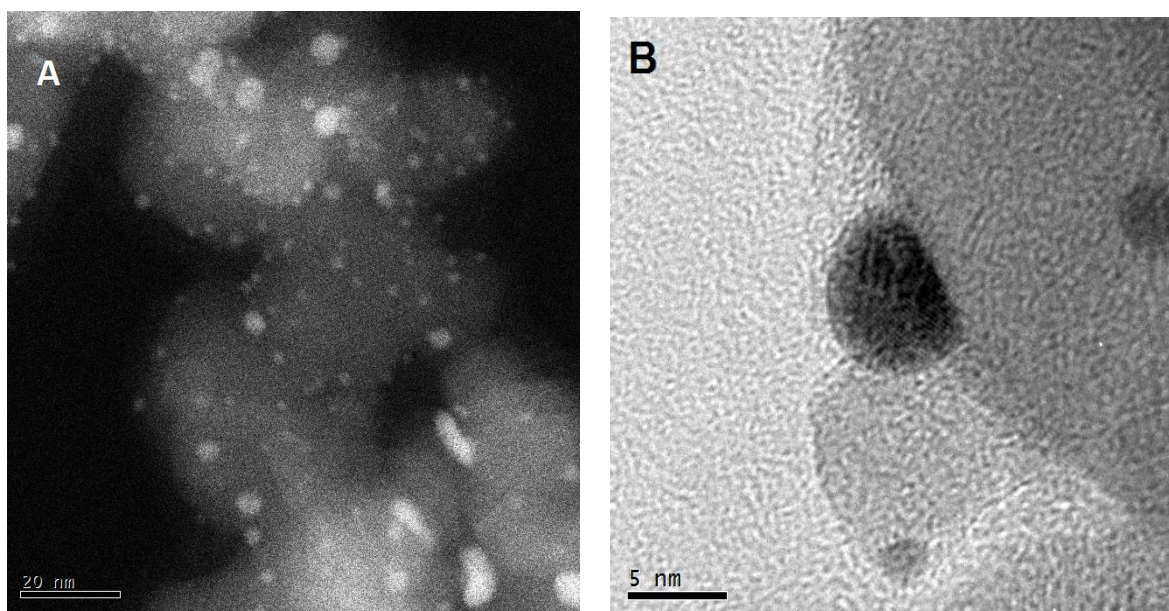


Figura 4.10.2. Imágenes de Au/Y-TiO<sub>2</sub> (3-97) activado en aire a 300°C, (A) Contraste Z (HAADF) y (B) HRTEM.

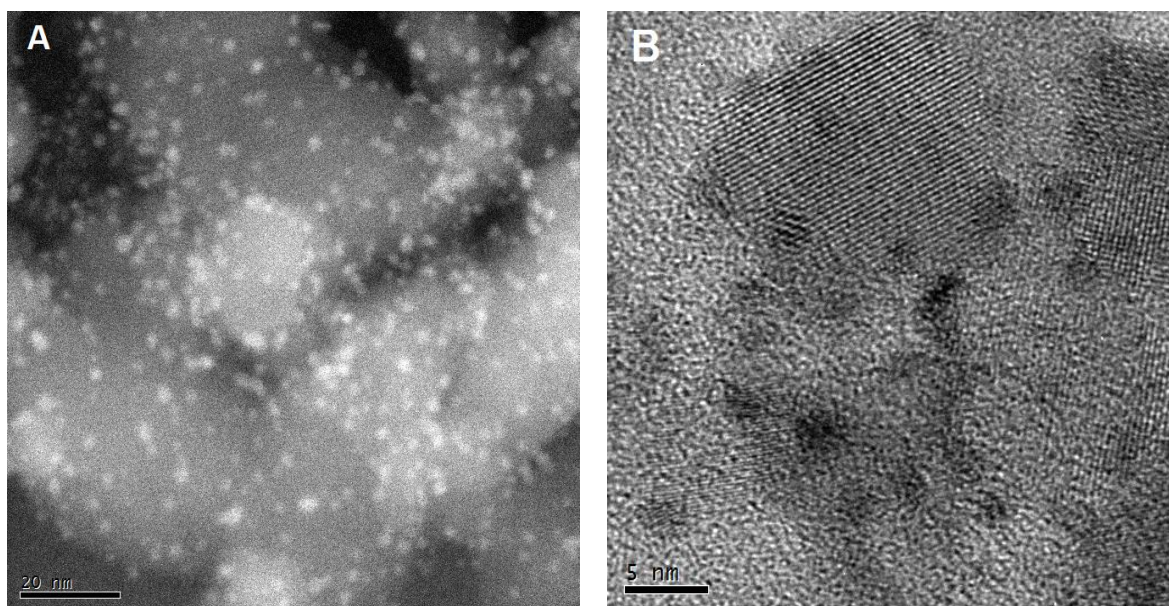
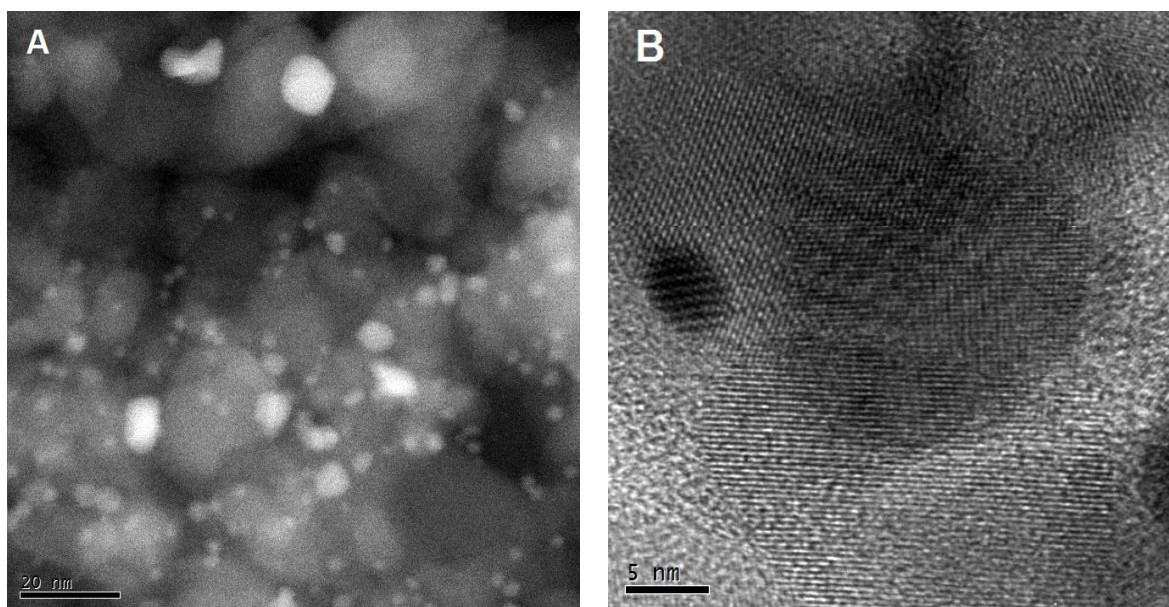
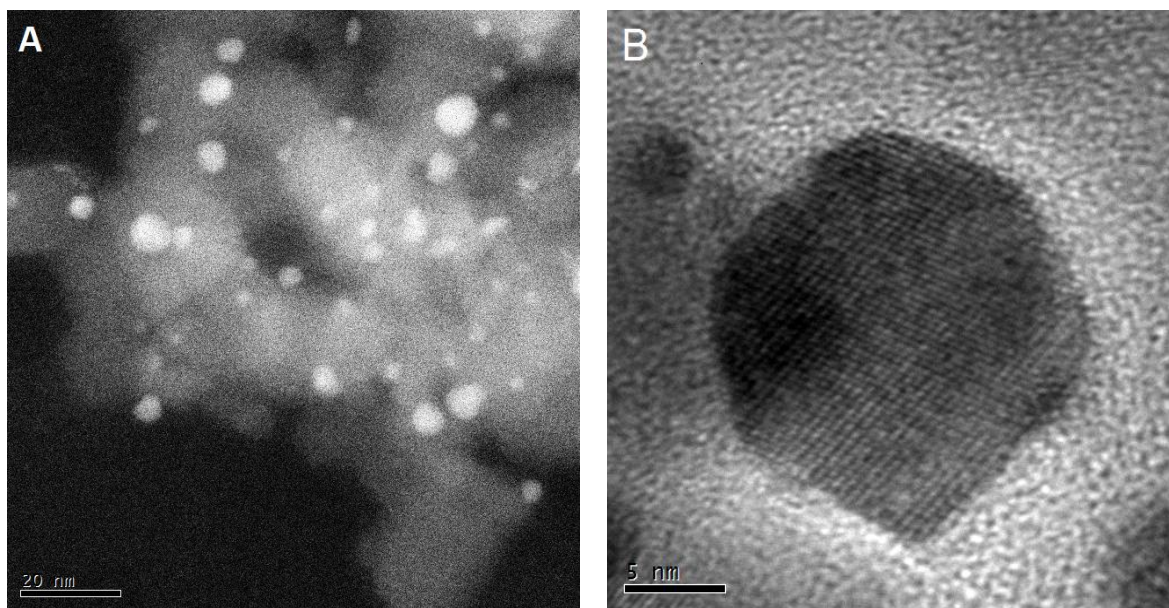


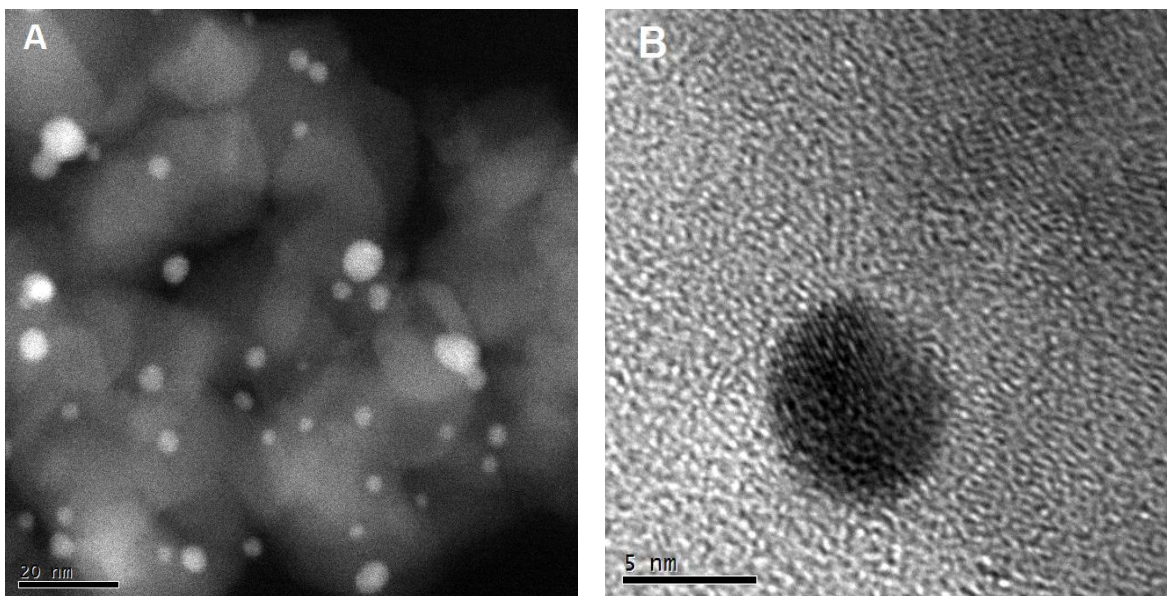
Figura 4.10.3. Imágenes de Au/Y-TiO<sub>2</sub> (2-98) activado en aire a 300°C, (A) Contraste Z (HAADF) y (B) HRTEM.



**Figura 4.10.4.** Imágenes de Au/Co-TiO<sub>2</sub> (10-90) activado en aire a 300°C, (A) Contraste Z (HAADF) y (B) HRTEM.



**Figura 4.10.5.** Imágenes de Au/Co-TiO<sub>2</sub> (3-97) activado en aire a 300°C, (A) Contraste Z (HAADF) y (B) HRTEM.



**Figura 4.10.6.** Imágenes de Au/Co-TiO<sub>2</sub> (2-97) activado en aire a 300°C, (A) Contraste Z (HAADF) y (B) HRTEM.

En la tabla 4.4 se muestran los diámetros promedio obtenidos a partir de las imágenes de Contraste Z (HAADF).

**Tabla 4.4.** Diámetros promedio de nanopartículas depositadas en TiO<sub>2</sub> modificado con itrio o cobalto, tratados térmicamente a 300°C en atmósfera de aire.

Muestra	Diámetro Promedio (nm)
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (10-90)	3.7
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (3-97)	4.0
Au/Y-TiO <sub>2</sub> (2-98)	4.2
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (10-90)	4.4
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (3-97)	4.5
Au/Co-TiO <sub>2</sub> (2-98)	4.2

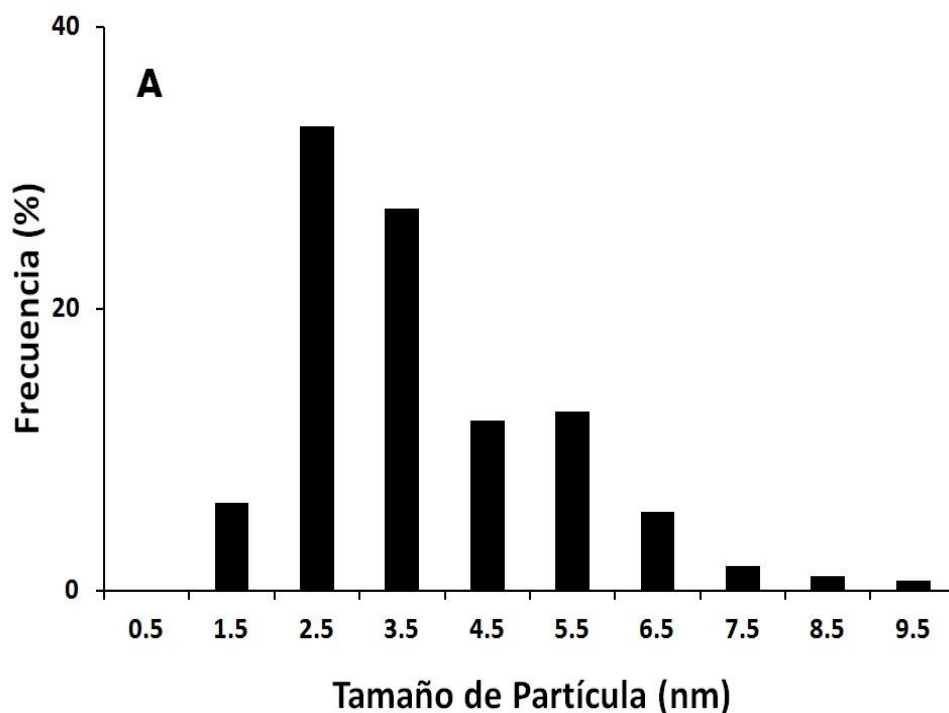
En principio es importante ver que la cantidad itrio o cobalto no influye directamente en el diámetro promedio de las partículas en la muestra ya que como

muestra la tabla 4.4 los diámetros promedio no muestran ninguna tendencia a aumentar o disminuir con respecto al contenido de metal en los catalizadores.

Es importante ver que los diámetros en la tabla anterior son muy parecidos entre sí (~4nm), lo que nos podría indicar que el agregar itrio o cobalto no tiene una influencia directa en el tamaño de las partículas depositadas en las muestras independientemente de la cantidad de estos últimos en los catalizadores finales.

Por otro lado los promedios de diámetro de partícula obtenidos son ligeramente mayores a los obtenidos cuando se deposita oro sobre  $\text{TiO}_2$  por el método de DPU (~2 nm), sin embargo los promedios de diámetro de partícula obtenidos siguen estando dentro de los valores esperados para dicho método de preparación.

En las figuras 4.10.7 y 4. 10. 8 se muestran los histogramas de los catalizadores preparados con diferentes proporciones (10, 3, 2% en peso) de itrio o cobalto respectivamente.



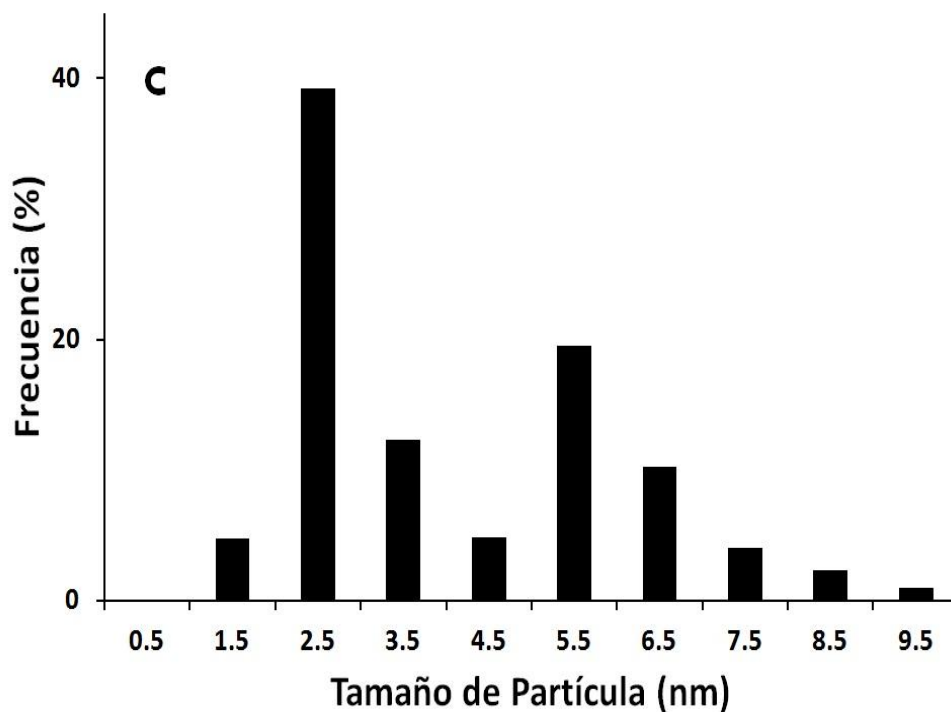
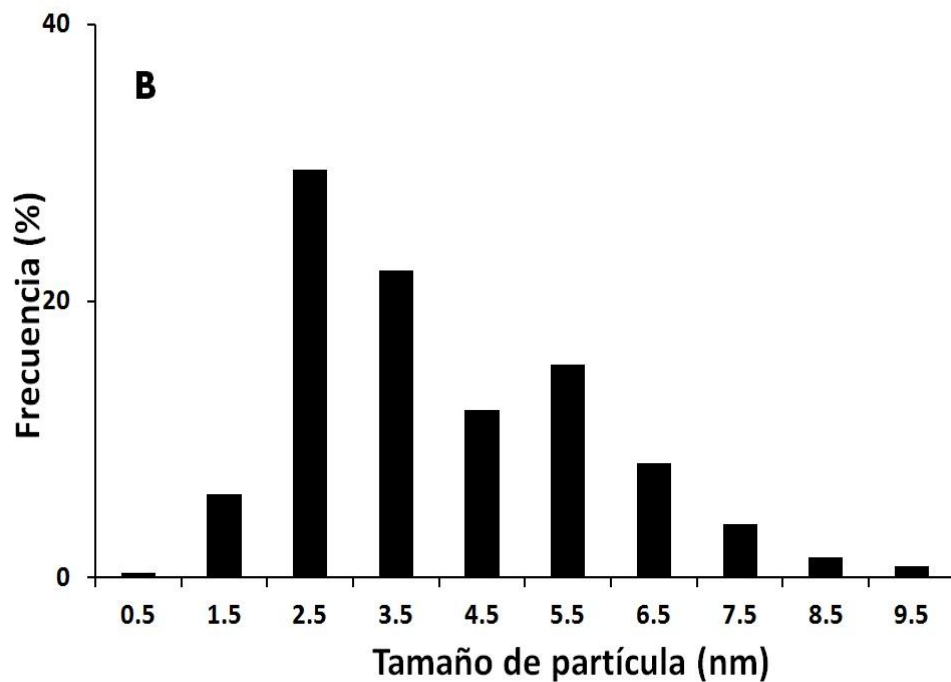
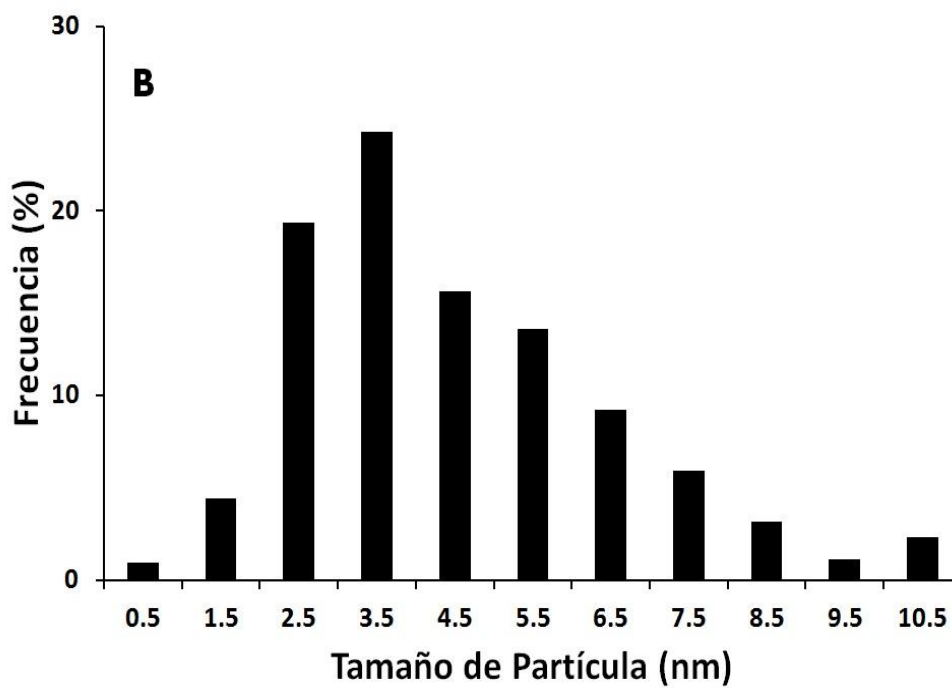
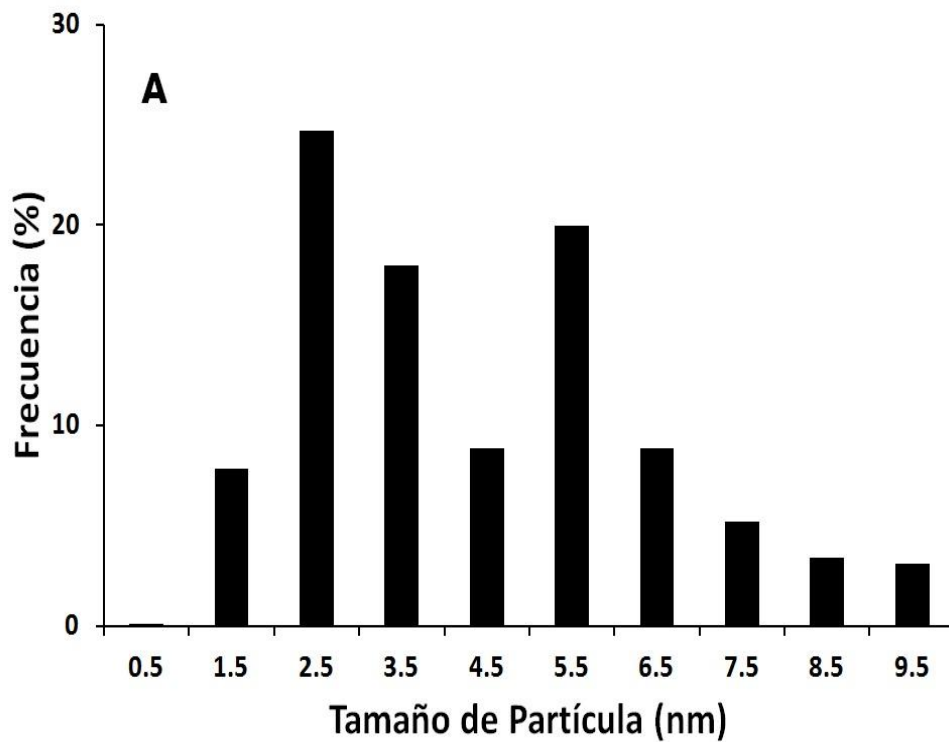
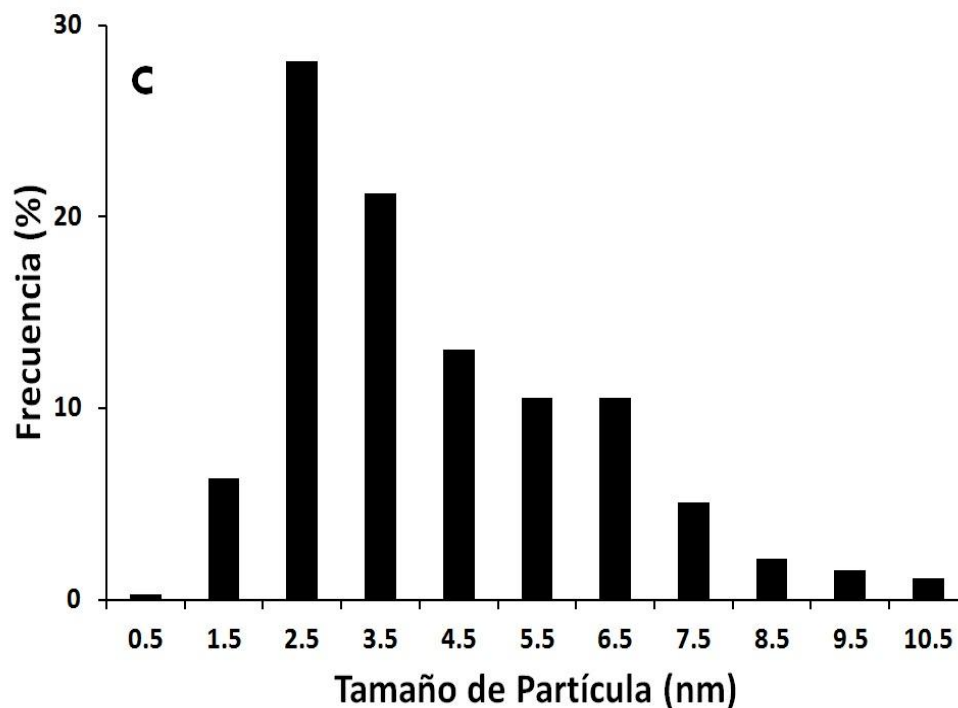


Figura 4.10.7. Distribución del tamaño de partícula para los catalizadores (A) Au/Y-TiO<sub>2</sub>(10-90), (B) Au/Y-TiO<sub>2</sub>(3-97) y (C) Au/Y-TiO<sub>2</sub>(2-98) tratados térmicamente en aire a 300°C







**Figura 4.10.8. Distribución del tamaño de partícula para los catalizadores (A) Au/Co-TiO<sub>2</sub>(10-90), (B) Au/Co-TiO<sub>2</sub>(3-97) y (C) Au/Co-TiO<sub>2</sub>(2-98) tratados térmicamente en aire a 300°C**

Se observa en las figuras 4.10.7 y 4. 10. 8 que las distribuciones de tamaño de partícula de las muestras con contenido tanto de itrio como de cobalto muestran una distribución de tamaños que va desde los 1.5 nm hasta alrededor de los 10 nm, sin embargo es notorio que la distribución está mayoritariamente centrada en tamaños de partículas de entre 2.5 y 5.5 nm para el caso de los catalizadores con contenido en itrio ya que en promedio el 80% de las partículas en cada catalizador se encuentra dentro de este rango de tamaños de partícula.

Por otro lado en promedio el 82% de las partículas en catalizadores con cobalto se encuentran en un rango de tamaño de partícula de entre 2.5 y 6.5 nm, lo que respalda la información obtenida para estas mismas muestras por medio del estudio de DRX.

### 5. DISCUSIÓN GENERAL.

Se determinó que la temperatura de tratamiento fue de 300°C, ya que la muestra tratada a esta temperatura, presentó una mejor actividad catalítica que los catalizadores tratados a temperaturas más altas o más bajas en todo el rango de temperatura. Así mismo la atmósfera de tratamiento térmico fue el aire, por las razones mencionadas anteriormente.

Se encontró que los catalizadores con contenido de cobalto presentan una mejor actividad catalítica que los que tienen contenido de itrio, sobresaliendo de entre estos, el catalizador Au/Co-TiO<sub>2</sub> (10-90) dentro de los catalizadores con contenido de cobalto y el catalizador Au/Y-TiO<sub>2</sub> (2-98) dentro de los catalizadores con contenido de itrio.

Otro punto interesante a destacar es que la adición de cobalto a catalizadores basados en oro influye positivamente sobre la actividad catalítica de dichos catalizadores; por otro lado la adición de itrio no favorece la actividad catalítica, por el contrario la reduce respecto al catalizador de referencia Au/TiO<sub>2</sub>.

Lo anterior se ratifica con los resultados obtenidos en DRIFTS, ya que se observa que las bandas que corresponden a interacciones Au<sup>0</sup>-CO y Au<sup>δ-</sup>-CO en los catalizadores con contenido en itrio presentan altas intensidades cuando se adsorbe CO a temperatura ambiente, y aún al incrementar la temperatura éstas bandas se siguen observando con intensidad significativa, en consecuencia disminuye la posibilidad de que el CO pueda interactuar con otras especies lo que deriva en una pobre actividad catalítica.

Para el caso de los catalizadores con contenido en cobalto, los resultados de DRIFTS muestran que los catalizadores al adsorber CO a temperatura ambiente presentan las mismas bandas antes descritas para los catalizadores con contenido en itrio, pero en el caso de los catalizadores con contenido en cobalto se observa

que dichas bandas disminuyen su intensidad al ir aumentando la temperatura hasta en algunos casos desaparecer casi por completo; esto resulta en una mayor actividad catalítica de los catalizadores con contenido de cobalto, que sus similares con contenido de itrio. Esto pudiera ser debido a que la fuerza de la adsorción de CO es menor en los catalizadores que contienen cobalto, lo que favorecería la fácil conversión de CO a CO<sub>2</sub>.

Por otro lado el tamaño de partícula no es una variable significativa en la actividad catalítica de los catalizadores, ya que como muestran los resultados de TEM, la distribución de tamaños de partícula es amplia para todos los catalizadores, teniendo 4 nm como promedio de tamaño de partícula, por lo que no podemos relacionarlo directamente con la actividad catalítica.

### 6. CONCLUSIONES.

- Por el método de DPU se prepararon soportes de  $\text{TiO}_2$  con diferentes contenidos de itrio y cobalto, se concluye que se lograron depositar itrio y cobalto en forma de óxidos sobre  $\text{TiO}_2$ , logrando por medio de esta técnica de preparación una carga de alrededor del 80% de los metales, por eso podemos decir que este método es apropiado para la elaboración de óxidos mixtos basados en itrio o cobalto sobre  $\text{TiO}_2$ .

Una vez obtenidos los óxidos mixtos se utilizaron para depositar nanopartículas de oro por el método de DPU, logrando catalizadores con nanopartículas de oro con un diámetro promedio de 4 nanómetros, y con una carga de oro de alrededor de 3% en peso, que es el peso que se propuso depositar teóricamente, por lo que podemos afirmar que el método es conveniente para depositar nanopartículas de oro sobre óxidos mixtos.

- Se determinó que para este tipo de catalizadores la temperatura de tratamiento óptima es de  $300^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire. Además que a diferencia de un catalizador conteniendo solamente oro, los catalizadores con contenido de cobalto mostraron una mejor estabilidad a lo largo del tiempo además de mejorar visiblemente la actividad catalítica, por lo que podemos concluir que la adición de cobalto al  $\text{TiO}_2$  es favorable para catalizadores basados en oro. No se puede decir lo mismo de los catalizadores con contenido de Y ya que en estos catalizadores la actividad catalítica no presentó una mejora considerable, al contrario los catalizadores fueron menos activos que el catalizador de referencia  $\text{Au/TiO}_2$ , por otro lado el incremento de estabilidad de estos catalizadores es limitada.

---

**7. BIBLIOGRAFIA.**

- [1] "Hidrocarburos y ciencia básica y aplicada" La catálisis en México, Consulta permanente del programa universitario de energía, 1ª edición 1985, México D. F.
- [2] Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?  
<http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>
- [3] G.J. Hutchings, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General*, 2 (2005) 291
- [4] G.C. Bond and D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng: Catalysis by gold*. 41 (1999) 319.
- [5] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 2 (1987) 405.
- [6] M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 102.
- [7] C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, K.H. Kung, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 159.
- [8] M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 201 (2001) 221.
- [9] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C.v. Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.* 197 (2001) 113.
- [10] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227.
- [11] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.
- [12] M Haruta, M Date. *Appl. Catal., A* 2001, 222, 427.
- [13] G. J. Hutchings, *Catal. Today* 2005, 100, 55.
- [14] R. Zanella, S.Giorgio, C. R.Henry, C. J. Louis, *Phys. Chem. B* 2002, 106, 7634.
- [15] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, *Appl. Catal., A* 1998, 169, 9.
- [16] G. C. Bond, *Catal. Today* 2002, 72, 5.
- [17] M Haruta, T. Kobayashi, H.Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 1987, 2, 405.
- [18] R.Zanella, S.Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. J. Louis, *Catal.* 2004, 222, 357.
- [19] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *Open Inorg. Chem. J.* 2009, 3, 69.
- [20] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, *Top. Catal.* 2002, 21, 25.
- [21] D. Andreeva, *Gold Bull.* 2002, 35, 82.
- [22] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. J.Tabakova, *Mol. Catal. A* 2004, 213, 235.
- [23] M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* 2004, 222, 32.
- [24] G. Y. Wang, H. L. Lian, W. X. Zhang, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Kinet. Catal.* 2002, 43, 433.
- [25] B. Pawelec, R. Mariscal, R. M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal., A* 2002, 225, 223.
- [26] A. Gómez, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 9710.
- [27] V. Ponec, *Appl. Catal., A* 2001, 222, 31.
- [28] B. Coq, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A* 2001, 173, 117.
- [29] H. B. Liu, U. Pal, R. Perez, J. A. Ascencio, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 5191.
- [30] H. B. Liu, U. Pal, J. A. Ascencio, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 19173.
- [31] Z. Liu, Z.L. Cui, K. Zhang (2005) *Mater Charact* 54:123
- [32] W.R. Panero, L. Stixrude, R.C. Ewing, (2004) *Phys Rev B* 70(5): 054110
- [33] J. Plata, A. Márquez, J. Fdez, R. Sánchez, F. Romero-Sarria, M. Domínguez, M. Centeno, J. Odriozola, *Top Catal* (2011) 54:219.
- [34] D.J. Duvenhage, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 63.
- [35] J. Li, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 201.
- [36] N.J. Coville, J. Li, *Catal. Today* 71 (2002) 403.
- [37] S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A* 202 (2000) 121.
- [38] Y. Zhang, D. Wei, S. Hammache, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 188 (1999) 281.
-

- 
- [39] B. Jongsomjit, C. Sakdamnusun, J.G. Goodwin Jr., P. Praserttham, *Catal. Lett.* 94 (2004) 209.
- [40] A. Kogelbauer, J.C. Weber, J.G. Goodwin Jr., *Catal. Lett.* 34 (1995) 269.
- [41] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [42] G. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1994) 11733.
- [43] V. Henrich, R.L. Kurtz, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 6280.
- [44] S. Mezhenny, P. Maksymovych, T.L. Thomson, O. Diwald, D. Stahl, S.D. Walck, J.T. Yates Jr., *Chem. Phys. Lett.* 369 (2003) 152.
- [45] J.M. Pan, B.L. Maschhoff, U. Diebold, T.E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 2470.
- [46] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A* 161 (2000) 205.
- [47] J. A. Anderson and M.F. Garcia, *Catalytic Science Series Vol. 5: Supported Metals in Catalysis*. ed Imperial College Press (2005). 1
- [48] G.C. Bond, C. Louis and D.T. Thompson, *Catalytic Science Series Vol. 6: Catalysis by gold*. ed Imperial College Press (2006).74
- [49] L.A. Hermans and J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 4 (1979) 113.
- [50] J.A. van Dillen, J.W. Geus, L.A. Hermans and J. van der Meijden *Proc. 6th Intern. Congr. Catal.*, London, 1976, G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (eds.), The Chemical Society, London (1977) 677.
- [51] M. Haruta, *Chem. Record* 3 (2003) 75.
- [52] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interf. Anal.* 31 (2001) 73.
- [53] M. Mavrikakis, P. Stoltze and J.K. Norskov, *Catal. Lett.* 64 (2000) 101.
- [54] M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.
- [55] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [56] M. Haruta, *Catalysis Today*, 36 (1997) 153
- [57] A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 196 (2000) 56
- [58] A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, H. Liu and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A* 182 (1999) 9.
- [59] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi and F. Delannay, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1988) 33
- [60] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, and B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 54 (1999) 381
- [61] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits and B.E. Nieuwenhuys, *Catal Lett.* 56 (1998) 195.
- [62] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62.
- [63] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634.
- [64] M. Khoudiakov, M.-C. Gupta and S. Deevi, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 151.
- [65] N.S. Patil, B.S. Uphade, P. Jana, S.K. Bharagava and V.R. Choudhary, *J. Catal.* 223 (2004) 236.
- [68] M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota and Y. Nakahara, *Chem. Express*, 3 (1998) 159
- [69] G.C. Bond and D.T. Thompson, *Gold Bull.* 33 (2000) 41
- [70] W.T. Wallace and R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 124(2002) 7499.
- [71] L.D. Socaciu, J. Hagen, T.M. Brenhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10437.
- [72] W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D.R. Mullins, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, S. Dai and S.H. Overbury, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10676.
- [73] J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Buns and J.A. van Bokhoven, *J. Catal.* 240 (2006) 222.
- [74] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta and K. Yamaguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 37.
-

- 
- [75] H.H. Kung, M.C. Kung and C.K. Costello, *J. Catal.* 216 (2003) 425.  
[76] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung and H.H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.* 243 (2003) 15.  
[77] S.T. Daniells, A.R. Overweg, M. Makke and J.A. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 52.  
[78] T. Fukushima, S. Galvagno and G. Parravano, *J. Catal.* 57 (1979) 177.  
[79] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Stuve, M.-M. Pohl, J. Radnik and A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 169.  
[80] Z.-P. Liu, P. Hu and A. Alavi, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14770.  
[81] L.M. Molina, and B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 206102.  
[82] L.M. Molina, and B. Hammer, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 155424.  
[83] Z.-P. Liu, X.-Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez and P. Hu, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 266102.  
[84] L.M. Molina, and B. Hammer, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 21.  
[85] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanches, U. Heiz and U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed* 42 (2003) 1297  
[86] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Häkkinen, R.N Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9573.  
[87] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet and B. Delmon, *J. Catal.*, 144 (1993) 175  
[88] M. Haruta and M. Daté, *Appl. Catal. A.* 222 (2001) 427  
[89] S. Aii, F. Mortin, A.J. Renouprez and J.L. Rousset, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1199.  
[90] L. Gucci, D. Horvath, Z. Paszti, L. Toth, Z.E. Hovarth, A. Karacs and G. Peto, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3183.  
[91] R.J.H. Grisel and B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 64 (2001) 69.  
[92] G.C. Bond, M.J. Fuller and L.R. Olloy, *Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Congr. Catal.*, G.C. Bond, P.B. Welles and F.C. Tompkins, (eds.) The Chemical Society, London (1976), 356.  
[93] H. Liu, A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 185 (1999) 252.  
[94] M. Okumura, J.M. Coronado, J. Soria, M. Haruta and J.C. Conesa, *J. Catal.* 206 (2001) 168.  
[95] J.-D. Grunwalt and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 1002.  
[96] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa and M. Haruta, *J. Catal.* 202 (2001) 256.  
[97] B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne and R.J. Behm, *J. Catal.* 224 (2004) 449.  
[98] M. Olea and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A: Gen.* 275 (2004) 35.  
[99] M. Olea, M. Kunitake, T. Shido and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 627.  
[100] A.K. Tripathi, V.S. Kamble and N.M. Gupta, *J. Catal.* 187 (1999) 332.  
[101] F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3625.  
[102] A. Knell, P. Barnickel, A. Bauker and A. Wokaun, *J. Catal.* 137 (1992) 306.  
[103] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva and T. Tabakova, *J. Catal.* 188 (1999) 176.  
[104] M. Haruta, M. Daté, Y. Iisuka and F. Boccuzzi, *Shokubai (Catalyst and catalysis)* 43 (2001) 125.  
[105] R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shakhutdinov and H.-J. Freud, *Gold Bull.* 37 (2004) 72  
[106] B. Yoon, H. Häkkinen, U. landman, A.S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz, *Science* 307 (2005) 40.  
[107] C. Sousa, F. Illas, *Phys. Rev. B* 1994, 50, 13974.
-

- 
- [108] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 2003, 48, 53–229.
- [109] J. Carrasco, N. Lopez, F. Illas, in PRL.
- [110] P. W. Tasker, J. Phys. C 1979, 12, 4977.
- [111] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, J.Catal. 115 (1989) 301
- [112] M. Haruta, S. Tsubota, A. Ueda, and H. Sakurai, Stud. Surf. Sci. Catal, 77 (1993) 45
- [113] Y. Yuan, A.P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, and Y. Iwasawa, J. Catal., 170 (1997) 191
- [114] J.D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, and A. Baiker, J. Catal., 181 (1999) 223
- [115] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, Catal. Lett. 51 (1998) 53.
- [116] K. Okazaki, S. Ichikawa, Y. Maeda, M. Haruta and M. Kohyama, Appl. Catal. A, (7B) 4595
- [117] M. Jacob, H. Levanon and P.K. Kamat, Nano Lett. 3 (2003) 353
- [118] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sánchez, U. Heiz and U. Landman, Angew. Chem. Int. Ed 42 (2003) 1297
- [119] G.C. Bond in Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, (eds.) VCH, Weinheim, 1997, Vol. 2, 752
- [120] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamiyo, T. Kobayashi and F. Delannay, Stud. Surf. Sci. Catal. 44 (1988) 33
- [121] B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, Surf. Sci. 600 (2006) L7-L11.
- [122] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, Appl. Catal. A 291 (2005) 32.
- [123] G. Pacchioni, Surf. Rev. Lett. 2000, 7, 277.
- [124] G. Pacchioni, in The Chemical Physics of Solid Surfaces — Oxide Surfaces, Ed. P. Woodruff, Vol. 9, Elsevier, Amsterdam, 2001, 94.
- [125] G. Pacchioni, Chem. Phys. Chem. 2003, 4, 1041.
- [126] S. Valeri, S. Altieri, A. Di Bona, C. Giovanardi, T. S. Moia, Thin. Sol. Films 2001, 400, 16.
- [127] S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, U. Heiz, A. M. Ferrari, L. Giordano, G. Pacchioni, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6172.
- [128] G. Pacchioni, J. M. Ricart, F. Illas, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 10152.
- [129] J. Goniakowski, Phys. Rev. B 1998, 58, 1189.
- [130] I. Yudanov, S. Vent, K. Neyman, G. Pacchioni, N. Rösch, Chem. Phys. Lett. 1997, 275, 245-252.
- [131] A. Bogicevic, D. R. Jennison, Surf. Sci. 2002, 515, L481–L486.
- [132] S. Abbet, U. Heiz, A. M. Ferrari, L. Giordano, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Thin Sol. Films 2001, 400, 37.
- [133] A. Bogicevic, D. R. Jennison, Surf. Sci. 1999, 437, L741–L747.
- [134] G.A. Somorjai, Chemistry in Two Dimensions: Surfaces, Cornell University Press, Ithaca, 1981.
- [135] J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, Stud. Surf. Sci. Catal Vol. 79: CATALYSIS An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. (1993).
- [136] Tz. Venkov, K. Fajerweg, L. Delannoy, Hr. Klimev, K. Hadjiivanov, C. Louis, Applied Catalysis A: General 301 (2006) 106.
- [137] H. Klimev, K. Fajerweg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, K. Hadjiivanov, J. Mater. Sci., 42 (2007) 3299.
- [138] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, Surf. Sci., 454 (2000) 942.
- [139] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, J. Phys. Chem, C 2011, 115, 21273
- [140] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J. Rousset, D. Bianchi, J. Phys. Chem, C 2009, 113, 1037
-



- [141] M. J. Pollard, B. A. Weinstock, T. E. Bitterwolf, P. R. Griffiths, A. P. Newbery, J. B. Paine III, *J. Catal.* 254 (2008) 218.
- [142] R. Zanella, V. Rodríguez-Gonzalez, Y. Arzola, A. Moreno-Rodriguez, *ACS Catal.* 2012, 2, 1
- [143] Hung-Kuan Lin, Hui-Chi Chiu, Hsin-Chi Tsai, Shu-Hua Chien, Chen-Bin Wang, *Catal. Lett* Vol. 88, Nos. 3–4, June (2003).