



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Au-Sn APLICADO EN
LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. VIRIDIANA MATURANO ROJAS

Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX., NOVIEMBRE DEL 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Alicia Negrón Mendoza
VOCAL: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro
VOCAL: Dr. José Manuel Saniger Blesa
VOCAL: Dra. Julia Aguilar Pliego
SECRETARIO: Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) – Universidad Nacional Autónoma de México en Ciudad Universitaria, Cd. México.

Asesor:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

Sustentante:

Viridiana Maturano Rojas

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo durante mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar la maestría.

Al proyecto PAPIIT 105416 y al proyecto CONACYT-atención a problemas nacionales no. 1216

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, gracias por todas las enseñanzas, el apoyo y la confianza que me ha brindado durante todo el tiempo que llevamos trabajando juntos.

A los miembros de mi jurado por tomarse el tiempo de revisar este trabajo.

A los técnicos:

- Roberto Hernández del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del IF-UNAM por las micrografías obtenidas.
- Adriana Tejeda por los estudios de Difracción de Rayos X del IIM-UNAM.
- Iván Puente por los análisis de EDS de la FQ-UANM

ÍNDICE GENERAL

Resumen / Abstract.....	1	
CAPÍTULO I. Introducción y antecedentes		
1.1 Catálisis y sus generalidades.....	4	
1.2 El papel del oro en la catálisis.....	7	
1.3 El papel del estaño en la catálisis.....	9	
1.4 Métodos de preparación	11	
1.5 Factores que modifican la actividad catalítica del catalizador.....	13	
1.5.1 Efecto del soporte.....	14	
1.5.2 Importancia del precursor utilizado.....	16	
1.5.3 Temperatura y flujo de activación.....	18	
1.6 Catalizadores bimetálicos.....	19	
CAPÍTULO II. Objetivos.....		27
CAPÍTULO III. Parte Experimental		
3.1 Preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos.....	29	
3.1.1 Depósito – precipitación con urea (DPU).....	29	
3.1.2 Co-depósito precipitación (co-DPU).....	30	
3.1.3 Tratamiento Térmico.....	31	
3.2 Pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.....	31	
3.3 Equipos y Técnicas de caracterización.....	32	
3.3.1 Análisis elemental.....	33	
3.3.2 Espectroscopia UV-visible.....	34	
3.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFT).....	35	
3.3.4 Difracción de Rayos X.....	36	
3.3.5 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	38	

CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión	
4.1 Catalizadores monometálicos y bimetálicos.....	40
4.2 Análisis elemental.....	46
4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	48
4.4 Pruebas catalíticas.....	54
4.4.1 Catalizadores Au-Sn preparados a partir del precursor $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$	55
4.4.1.1 Catalizadores preparados por DPU Secuencial.....	55
4.4.1.2 Catalizadores preparados por co-DPU.....	59
4.4.2 Catalizadores Au-Sn preparados a partir del precursor SnCl_2	62
4.4.2.1 Catalizadores preparados por DPU Secuencial.....	63
4.4.2.2 Catalizadores preparados por co-DPU.....	65
4.5 Espectroscopia UV-visible.....	66
4.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFT).....	75
4.7 Difracción de Rayos X.....	83
4.8 Resumen del capítulo.....	86
Conclusiones.....	90
Bibliografía.....	93
Anexos.....	101

RESUMEN

En la presente tesis se llevó a cabo el estudio y aplicación de los métodos depósito precipitación con urea secuencial (DPU secuencial) y co-depósito precipitación con urea (co-DPU) para la síntesis de catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO₂ a partir de dos diferentes precursores de estaño, uno sin cloruros (Na₂O₃Sn•3H₂O) y otro con cloruros (SnCl₂); también se llevan a cabo algunas pequeñas modificaciones en el método de preparación como lo son: el orden en que se depositan los metales, el tipo de gas que se utiliza durante el tratamiento térmico del catalizador: H₂ o aire después del depósito del estaño y previamente al depósito de oro, así como la variación de la relación molar entre ambos metales, con la finalidad de conocer su repercusión en el comportamiento catalítico de estos sistemas bimetálicos.

Los catalizadores preparados fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO para determinar cuál de los procedimientos de síntesis resulta más adecuado para obtener un catalizador bimetálico que en comparación con los respectivos monometálicos muestre un posible comportamiento sinérgico en la reacción. Por otra parte, los materiales son caracterizados por diferentes técnicas, con la finalidad de dilucidar su comportamiento catalítico. En primer lugar, se hace uso de la técnica EDS para conocer el contenido de metal que puede ser depositado; también se describen y analizan los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-visible, espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (DRIFT) y por difracción de rayos x, además los materiales fueron caracterizados por microscopía electrónica. En términos generales, mediante estas herramientas se obtienen resultados que denotan la presencia e influencia del estaño sobre las partículas de oro en los sistemas bimetálicos y micrografías que permiten conocer el tamaño promedio de dichas partículas y la distribución de ellas en los catalizadores obtenidos por ambos métodos de síntesis.

ABSTRACT

In this work, sequential deposition-precipitation (sequential DPU) and co-deposition precipitation methods were used to synthesize bimetallic Au-Sn/TiO₂ catalysts. Two different precursors of tin, one without chlorides (Na₂O₃Sn • 3H₂O) and one with chloride (SnCl₂) were studied; the following modifications to the deposition precipitation method were performed: the order in which the metals were deposited, the gas used during thermal treatment of catalyst: H₂ or air after tin deposition and previously the gold deposition, as well as the variation of the molar ratio of the metals, to study their impact on the catalytic behavior of these bimetallic systems.

The catalysts prepared were evaluated in the reaction of CO oxidation to determine the procedures more appropriate to synthesize bimetallic catalysts that compared to the monometallic ones show a possible synergetic effect in the reaction. Moreover, the materials were characterized by different techniques, to understand their catalytic behavior. EDS was used to elucidate the amount of metal deposited on the support; the samples were analyzed by diffuse reflectance UV-visible, DRIFT spectroscopy and by X-ray diffraction and the results obtained are described and analyzed. The materials were also characterized by electron microscopy. The results obtained indicate the presence of tin on gold particles in the bimetallic systems and in some cases its positive influence on the catalytic activity. TEM results allowed to know the average particle size and the size distribution obtained by the methods of synthesis and the variation in the synthesis parameters.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En el presente capítulo se establecen algunos conceptos básicos sobre la catálisis química y se expone a grandes rasgos la importancia que ha adquirido el oro a través del tiempo como catalizador de diversas reacciones. Se describen los principales métodos de preparación de catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos y algunos de los factores que determinan su comportamiento catalítico; también se ponen de manifiesto las limitantes que restringen su aplicación y el desarrollo de sistemas bimetálicos como parte de la solución y fuente de nuevos mecanismos de reacción.

1.1 Catálisis y sus generalidades

La catálisis química es el concepto que se refiere al proceso en el cual una reacción química puede ser acelerada haciendo uso de una sustancia denominada catalizador.

J. J. Berzelius fue el primero en introducir éste término en 1835; para él, un catalizador era cualquier sustancia que, con su mera presencia provocaba reacciones químicas que, de otro modo, no ocurrirían. Más tarde en 1902, el químico alemán Ostwald dio la primera definición adecuada para dicho término; él lo definió como: “una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en el producto final”. Por último, en 1981 la IUPAC estableció; “un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada” [1].

De acuerdo a la naturaleza del catalizador, suelen distinguirse 3 tipos de catálisis [2]:

- **Molecular.** Se refiere a los sistemas catalíticos en los cuales el catalizador está constituido por especies moleculares idénticas, un ejemplo es la catálisis por enzimas.
- **En superficie.** En estos sistemas, la catálisis se lleva a cabo en los átomos superficiales de un sólido (sitios activos).
- **Autocatálisis.** En este caso, un producto de la reacción actúa como catalizador y se observa experimentalmente que la velocidad de reacción pasa por un máximo a medida que el reactante se consume. Ejemplo de este tipo de catálisis son algunas reacciones bioquímicas.

Por otro lado, una clasificación más convencional es la que se hace considerando si el catalizador se encuentra en la misma fase o no que los reactivos, distinguiéndose 3 tipos:

- Catálisis homogénea. En este caso, tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en una misma fase, ya sea sólida, gaseosa o líquida (ésta última es la más común).
- Catálisis heterogénea. Catalizador y reactivos se encuentran en fases diferentes. Usualmente, las moléculas adsorbidas reaccionan en la superficie sólida activa catalíticamente. Los enlaces químicos se rompen y se forman en la superficie con lo que eventualmente los productos son liberados en la fase líquida o gaseosa [3].
- Catálisis enzimática. Se presenta en las reacciones bioquímicas, y tiene características de los 2 tipos de catálisis anteriores, sin embargo se asemeja más a la heterogénea.

Algunas semejanzas y diferencias entre catalizadores homogéneos y heterogéneos pueden ser observadas en la tabla 1.1.1

Tabla 1.1.1 Cuadro comparativo entre catálisis homogénea y heterogénea

CÁTALISIS HOMOGÉNEA	CÁTALISIS HETEROGÉNEA
La reacción tiene lugar en una sola fase (tres dimensiones)	La reacción tiene lugar en la interfase (dos dimensiones)
Bajo número de centros activos	Alto número de centros activos
Alta selectividad	Baja selectividad
Temperaturas medias (para conservar temperaturas de disolventes)	Temperaturas en función de las características del catalizador
Sistemas de preparación complejo	Generalmente fáciles de preparar
La separación del catalizador puede presentar dificultades	Facilidad de separación de productos

Algunos catalizadores se usan en estado puro masivo, sin embargo, la mayoría de ellos están formados principalmente por 3 componentes muy importantes:

- Agente activo, se refiere propiamente a la sustancia que va a acelerar la reacción, ya sea un conductor metálico, un aislante o un semiconductor.
- Soporte, usualmente poco activo en la reacción, se caracteriza por una gran superficie específica y porosidad cuya finalidad es extender el área del agente activo. Algunas otras virtudes de un soporte son poder dar estabilidad al catalizador evitando la sinterización del agente activo, facilitar la transferencia de calor en reacciones exotérmicas o simplemente la de mejorar las características mecánicas.
- Promotor, es la sustancia que se añade al catalizador con el propósito de mejorar sus propiedades catalíticas, ya sea incrementando su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación gracias a una intervención del tipo físico, que consiste en estabilizar las propiedades del sólido o del tipo químico o electrónico al favorecer una transferencia de electrones entre reactivos y catalizador, clasificándose debido a esto, en promotores físicos o químicos. También existen promotores químicos negativos, es decir los que inhiben la reacción.

En particular, la catálisis heterogénea abarca un amplio intervalo de aplicaciones, por ejemplo, en los procesos de refinación del petróleo, en la industria de productos inorgánicos como la síntesis de amoníaco y la producción de ácido nítrico, en el control de la contaminación, entre muchos otros, de tal manera que se ven involucradas diferentes áreas del conocimiento como lo son la ingeniería química, la química orgánica, la ciencia de los materiales, la ciencia de superficies, la química analítica y la química de coordinación [4].

1.2 El papel del oro en catálisis

El oro de configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ es uno de los primeros metales conocidos y utilizados desde la antigüedad por la humanidad (hace cerca de 7000 años) y siempre ha sido considerado como el más precioso de ellos debido a su brillantez, propiedad que le es conferida por encontrarse en la naturaleza en estado metálico al estar su óxido impedido termodinámicamente [5, 6].

Algunos autores mencionan que mientras la extracción de oro comenzó en el 5to milenio A.C. cerca de Varna en Bulgaria y cuya producción alcanzó 10 toneladas por año en Egipto alrededor del 1200 – 1300 A.C. cuando la estatua de Tutankamón era construida, es muy probable que el oro soluble apareciera aproximadamente en el siglo 5to o 4to A.C. en Egipto y en China, dándole al oro nuevas aplicaciones además de la ornamental [7].

Fue Michael Faraday quién realizó las primeras investigaciones científicas en materia de oro coloidal, a tal punto que con el tiempo fue utilizado para la elaboración de cristal color rubí, así como para colorear cerámicas, uno de los más famosos ejemplos es la copa de Lycurgus, de color rojo rubí cuando la luz es transmitida y verde cuando es reflejada, otro claro ejemplo muy popular en el siglo 17 fue un colorante en los vidrios “purpura de Casius”, un coloide resultado de la heterocoagulación de partículas de oro y dióxido de estaño. Además, también fue usado con fines medicinales, por ejemplo para el diagnóstico de sífilis.

Por otro lado, y a pesar de que el oro tiene una química de coordinación y organometálica de lo más interesante, por mucho tiempo fue considerado como una superficie inerte y por más de un siglo demasiado noble para ser utilizado en catálisis. No fue hasta 1989 después de que Haruta y colaboradores desarrollaran un método para la síntesis de nanopartículas hemisféricas soportadas en óxidos metálicos, las cuales poseían una alta actividad en reacciones tales como la oxidación de CO y epoxidación de propileno a baja temperatura, que se dio lugar a

la primera gran ola en la investigación del oro catalítico, posteriormente a partir del año 2000 un nuevo revuelo surgió impulsado por la oxidación selectiva y a últimas fechas, reacciones como la hidrogenación por cúmulos de oro parece ser una de las áreas de oportunidad más sobresalientes [5,6,8].

Los catalizadores de oro han sido objeto de una intensiva investigación en los últimos 30 años y aspectos fundamentales como el soporte, el estado de valencia del oro, el método de síntesis, tamaño de la nanopartícula, forma y susceptibilidad especialmente en el contexto de catálisis, ciencia de superficie, biología, nanociencia y nanotecnología son ahora objeto de muchas investigaciones y es que la combinación de estos factores y algunos otros hacen a los sistemas de oro soportados bastante complicados de estudiar y entender.

Actualmente estos materiales están siendo ampliamente aplicados en muchos procesos tales como son [9]:

- Purificación de hidrógeno y celdas de combustible
- Síntesis química (producción del monómero vinil acetato (VAM), transformación de glucosa a ácido glucónico, reacción WGS, etc.)
- Control de la contaminación ambiental (purificación de agua, oxidación de mercurio)
- Electrocatálisis, entre otras

En cuestión de reacciones catalizadas por oro, además de los muy interesantes resultados obtenidos en catálisis heterogénea, también es importante mencionar que en los últimos diez años se ha observado el potencial de este metal en la catálisis homogénea, aunque en comparación a otros metales como el paladio o el rodio, el oro resulta muy selectivo [10].

1.3 El papel del Estaño en catálisis

El estaño de configuración electrónica $[\text{Kr}]d^{10}s^2p^2$, es un semi-metal, es decir, semiconductor a bajas temperaturas y metálico a altas temperaturas. Como metal no fue conocido sino hasta principios de la era actual y es que a diferencia del oro, el estaño raramente se encuentra nativo en la naturaleza. Este semi-metal cuenta con 3 estados alotrópicos:

- Alfa. Estaño gris, éste se obtiene por debajo de los 13°C y cristaliza en el sistema cúbico.
- Beta. Estaño blanco, se cristaliza en el sistema tetragonal al someterlo a temperaturas que no sobrepasen los 161°C .
- Gamma. Estaño quebradizo, en este caso también es blanco pero cristalizado en el sistema rómbico entre 161°C y 231.8°C en que se funde.

Usualmente el estaño es utilizado como revestimiento protector contra la corrosión del cobre, hierro y diversos metales usados en la fabricación de latas de conserva, ya que presenta ciertas características como lo son:

- a) Su capacidad de formar en superficie películas insolubles de óxido muy compactas bajo condiciones atmosféricas.
- b) Poseer una mínima estabilidad frente a los halógenos hidrácidos y sus sales, así como frente al ácido nítrico.
- c) No ser venenoso.

Además, también ha sido usado para disminuir la fragilidad del vidrio y algunos de sus compuestos empleados como fungicidas, tintes, dentífricos y pigmentos.

El estaño también se ha abierto camino en el área de catálisis: su óxido se ha empleado como catalizador en reacciones tales como la epoxidación de ésteres grasos insaturados [11] y como soporte se ha utilizado para depositar

nanopartículas de oro y catalizar la reacción de oxidación de CO [12]. Por otra parte, también ha resultado un excelente promotor en algunas reacciones de interés industrial, siendo así, que catalizadores bimetálicos basados en platino son usados comúnmente en el reformado del petróleo o en procesos de hidrogenación y deshidrogenación. Dentro de este tipo de catalizadores, dos de los más importantes son los constituidos por la combinación Pt-Sn y Pd-Sn [13-16].

En cuanto al sistema Pt-Sn aplicado a la reacción de oxidación de CO a baja temperatura, algunas de las investigaciones realizadas hasta el momento han llevado a considerar que el estaño metálico, como parte de una aleación en el catalizador, puede no ser el único responsable de un efecto sinérgico en la reacción, sino que la presencia de sus óxidos podrían estar jugando un papel más importante. Margitfalvi y col. [17-19], sugieren que la presencia de sitios conjuntos "Snⁿ⁺"-Pt a partir de especies móviles de Sn⁴⁺ y Pt metálico son los responsables del incremento de la actividad en esta reacción y que éstos no son formados durante la síntesis o pre tratamiento, sino bajo condiciones de reacción. No obstante, el estado de oxidación del estaño activo aún es objeto de polémica. Michalak y col. [20] establecen que bajo condiciones reductivas, los átomos de Pt y Sn se difunden juntos para formar una fase mezclada pero durante la oxidación de CO, el O₂ se disocia en la superficie de los dominios del Sn para formar Sn²⁺.

De manera general, es importante señalar que el papel del estaño como promotor dependerá en primera instancia del método de síntesis y posteriormente de la temperatura y atmósfera durante el pre-tratamiento, reacción y post-tratamiento, ya que los catalizadores nanoparticulados pueden someterse a cambios de estructura y composición significativos que determinaran la ruta del mecanismo de reacción y su eficiencia.

1.4 Métodos de preparación

Como ya se ha mencionado, los métodos y condiciones de preparación tienen una gran influencia sobre el desempeño final de un catalizador en cualquier reacción y el oro no es la excepción. Se sabe que el oro es un metal que se caracteriza por exhibir una alta electronegatividad (2.3 eV) y un alto potencial de ionización (9.2 eV), haciéndolo un donador pobre de electrones y por lo tanto un material capaz de interactuar con muchos óxidos, además los defectos superficiales tales como las vacancias de oxígeno, los pre-tratamientos y las reacciones con el medio ambiente juegan un papel crítico en la adsorción, nucleación y crecimiento de las partículas de oro soportadas [5].

Hasta ahora, más de 10 métodos han sido desarrollados para depositar oro como nanopartículas y clusters sobre una gran variedad de materiales, tales como, óxidos, carburos y sulfuros de metales de transición, carbono y polímeros orgánicos. Algunos de los principales métodos son [6]:

a) Impregnación (IMP)

En este método, los materiales utilizados como soportes son inmersos en una solución acuosa de la sal del metal (usualmente nitratos y cloruros) para posteriormente remover por evaporación el agua. Después los precursores del metal catalítico dispersado en la superficie del soporte son calcinados en aire para producir óxidos metálicos catalíticos. Finalmente los precursores del óxido metálico son reducidos en flujo de hidrógeno obteniéndose de esta manera las nanopartículas metálicas. Este no es un método que suela usarse para sintetizar nanopartículas de oro si se utiliza HAuCl_4 como precursor ya que las nanopartículas crecerán rápidamente debido a la presencia de los cloruros y contrario a esto, el método puede ser efectivo si la fuente de oro es por ejemplo $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$.

b) Coprecipitación (CP)

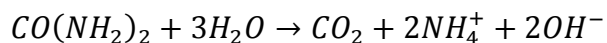
Este fue el primer método que permitió obtener nanopartículas de oro. Este método se caracteriza porque el precursor es una mezcla de hidróxidos o carbonatos metálicos (soporte) con $\text{Au}(\text{OH})_3$, el cual es preparado neutralizando las sales metálicas con un álcali. Enseguida, durante un proceso de calcinación en aire, los hidróxidos o carbonatos son convertidos a óxidos metálicos y el $\text{Au}(\text{OH})_3$ se reduce posteriormente a oro metálico con H_2 . El método CP puede ser aplicado a 3 óxidos, además el tamaño de las nanopartículas de oro puede ser controlado considerando la temperatura de calcinación, aunque en general, los precursores coprecipitados son calcinados en aire a 300°C o a más altas temperaturas para producir soportes de óxidos metálicos cristalinos.

c) Deposito – precipitación (DP)

Por lo general, es usado cuando se tienen como soportes óxidos metálicos. Cuando se sintetizan nanopartículas de oro, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ o $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ formados por el intercambio de ligando de iones $[\text{AuCl}_4]^-$ en un intervalo de pH alto (ajustado por la adición de NaOH) interactúan con la superficie del óxido cargada positivamente o los grupos hidroxilo en la superficie, de tal manera que las especies $\text{Au}(\text{OH})_3$ precipitan en la superficie del óxido utilizado como soporte.

Debido a que es complicado en muchas ocasiones la interacción de las especies de acuerdo al soporte o precursor del que se parte, se han llevado a cabo algunas variantes del método.

Una de las desventajas de depositar oro por DP NaOH es que el depósito no se lleva a cabo al 100%, es así que Zanella y col. [21-22], realizaron una nueva modificación al método al utilizar como agente basificante urea, logrando soportar cargas de hasta el 8%. En este caso, el pH de la solución cambia gradualmente de un medio ácido a un medio básico durante la descomposición de la urea por calentamiento:



Es de esta manera que un compuesto amorfo que contiene nitrógeno, oxígeno y carbono y el cual fue formado por la reacción entre el precursor de oro y los productos de descomposición de la urea es precipitado en el soporte. Otra ventaja de este método es que el tamaño de la nanopartícula puede ser modificado controlando variables como el tiempo de contacto y temperatura de reacción.

Algunos otros métodos que pueden aplicarse para depositar oro son:

- Deposito – reducción
- Inmovilización de un sol
- Injerto en fase gaseosa
- Molienda sólida
- Deposición física de vapor
- Deposición de plasma por arco catódico.

1.5 Factores que modifican la actividad catalítica del catalizador

A pesar de la gran cantidad de estudios realizados, el origen físico de la alta actividad de los catalizadores de oro soportados y los mecanismos de reacción implícitos aún son fuente de un constante debate y es que es necesario tener presente que su desempeño va a ser función de una serie de factores que pueden afectarlo de manera independiente o en conjunto, ya sea positiva o negativamente, dependiendo de la reacción y las condiciones bajo las cuales va a ser utilizado.

Dentro de los principales factores que pueden afectar la actividad del catalizador se encuentran: el efecto del soporte, la selección del precursor (agente activo y promotor) y las condiciones de activación.

1.5.1 Efecto del soporte

Aunque no hay duda de que el soporte juega un papel esencial en el rendimiento catalítico, también es necesario remarcar que la naturaleza exacta de dicho efecto aun no es del todo clara, ya que resulta casi imposible distinguir entre los efectos físicos o catalíticos que son dependientes del tamaño de partícula de aquellos que están condicionados por el contacto de ésta con el soporte.

De manera general los soportes se clasifican de acuerdo a su reducibilidad en 2 tipos, óxidos metálicos reducibles y óxido metálicos no reducibles [23].

Los óxidos reducibles son aquellos con estados de valencia variable y relativamente fáciles de reducir, por ejemplo, Fe_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 y Co_3O_4 . Una de sus principales propiedades radica en su capacidad de almacenar y liberar oxígeno en condiciones ricas de dicho elemento. Por otro lado, aunque se disminuye la dependencia con respecto al tamaño de la partícula, hay una cierta sensibilidad hacia la estructura microcristalina de la interface metal – soporte.

Los óxidos no reducibles, son aquellos que no pueden ser reducidos, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , etc. Se caracterizan por mostrar una fuerte dependencia del tamaño de las partículas metálicas y perder con rapidez su actividad conforme el tamaño de éstas incrementa. En cuanto a la reacción de oxidación de CO, se espera que la adsorción de las especies reactivas suceda directamente en la partícula.

El hecho de que algunos soportes puedan reducirse y otros no, tiene una gran influencia en los catalizadores heterogéneos constituidos por nanopartículas de oro soportadas y su empleo en determinadas reacciones. En el caso de la reacción de oxidación de CO, un óxido reducible juega un papel destacado ya que, además de suministrar oxígeno o ayudar a la activación del mismo, también

pueden remover el producto de CO_2 por reacción con sus grupos hidroxilo de superficie [24].

A partir de lo anterior, muchos son los mecanismos que se han propuesto, de lo más reciente es lo establecido por Liu y col. [25], quien considera que el oxígeno debe adsorberse en grandes cantidades en forma molecular, muy probablemente como un superóxido (O_2^-) sobre el soporte reducible, específicamente en las vacancias de oxígeno, las cuales deben ser abundantes en la vecindad de los cúmulos de oro resultado de la unión Schottky entre las nanopartículas y los óxidos metálicos (semiconductor tipo n) [26]. En este tipo de unión se crea una barrera de potencial debido a la diferente concentración de electrones libres entre ambos elementos, de tal manera que la interacción metal – soporte resulta fundamental, ya que la disociación del oxígeno adsorbido muy probablemente es seguida de un proceso spillover del oxígeno atómico sobre las partículas de oro, antes de reaccionar con el CO adsorbido en el oro y/o la interface. De acuerdo a Schubert y col. [27], la presencia del oxígeno atómico en las partículas de oro es confirmada por el corrimiento hacia el azul de la vibración C-O en experimentos DRIFT.

El soporte además de participar directamente en la reacción, podría estar afectando indirectamente al influir en la forma y tamaño de las nanopartículas de oro durante la síntesis y la activación a través de interacciones metal – soporte, debido a la tensión inducida [28], por la transferencia de carga hacia las nanopartículas o por la estabilización de especies iónicas de Au [29]. Algunos de los principales efectos observados son:

- a) Tamaño y forma de las nanopartículas. Cuando se tiene como soporte un óxido metálico reducible, generalmente las nanopartículas son hemiesféricas y se encuentran altamente dispersas debido a la interacción metal - soporte, y serán usualmente esféricas cuando se encuentren soportadas en un óxido no reducible debido a la débil interacción. Por otro

lado, se sabe que las propiedades del oro cambian mucho con la disminución de su tamaño, por ejemplo López – Acevedo y col. [30] señalaron que cúmulos de oro menores a 2 nm podría adsorber O_2 y disminuir la barrera de activación para la oxidación de CO, beneficiando la actividad.

- b) Propiedades electromagnéticas. La estabilización del catalizador puede verse beneficiada. Se ha publicado que el CeO_2 es capaz de estabilizar el oro catiónico en la superficie mediante la atracción de electrones del oro, mientras que el MoO_x estabiliza a las nanopartículas donándoles electrones, es decir que todo dependerá del tipo de soporte que se tenga [31–32].
- c) El origen intrínseco del efecto del plano cristalino de los óxidos reducibles podría radicar en la diferente concentración de oxígeno o defectos sobre la superficie, lo cual podría dar un profundo efecto sobre la actividad catalítica [33]. Los resultados de Widmann y col. [34], sugieren que la reactividad se controla en gran medida por la capacidad de almacenar oxígeno del catalizador.
- d) La disminución en el tamaño de los soportes permitiría crear más uniones o entrecruces entre el oro y el soporte promoviendo la actividad.

En cuanto a los óxidos no reducibles, éstos resultan menos eficientes en cuanto a la activación del oxígeno y por ende el mecanismo de reacción es completamente diferente, haciendo más sencillo el estudio de las especies de oro activas. Sin embargo, al igual que en los soportes reducibles, la morfología del soporte (defectos) puede llegar a favorecer la actividad catalítica.

1.5.2 Importancia del precursor utilizado

Seleccionar entre un precursor y otro resulta esencial cuando se sintetizan nanopartículas soportadas y es que junto con la elección del soporte y el método

de obtención pueden darse una gran variedad de factores que son determinantes en el desempeño catalítico final del catalizador. Los precursores utilizados en la preparación de catalizadores de oro soportados son sales o complejos donde el oro usualmente se encuentra con estado de oxidación +3; son muy pocos los que se encuentran en estado de oxidación +1 debido a que son más inestables. El precursor de oro más usado es el ácido cloroáurico y se encuentra comercialmente disponible como un sólido naranja; en solución acuosa se comporta como un ácido fuerte capaz de disolver alúmina y magnesia. Sin embargo, la especiación de los iones de oro va a depender fuertemente de la concentración, pH y temperatura de la disolución. Ocasionalmente también se usa el cloruro de oro (AuCl_3) como precursor [35]. Es esencial considerar la selección del precursor como una variable que puede ser afectada por el resto del conjunto, por ejemplo, si hablamos de nanopartículas de oro obtenidas por depósito – precipitación, seleccionar al HAuCl_4 como precursor resulta viable si el soporte es TiO_2 pero poco efectivo si es SiO_2 o WO_3 ya que las superficies de éstos óxidos por arriba de un amplio intervalo de pH en disolución acuosa se encuentran cargados negativamente y por lo tanto más que una atracción de especies se presenta una repulsión de ellas por lo cual utilizar un complejo de oro cargado positivamente resulta útil.

No obstante, de acuerdo a Haruta [36], un precursor que contiene cloruros va a promover la sinterización de las partículas de oro durante la activación del catalizador, debido a la débil interacción del precursor HAuCl_4 con el soporte durante la síntesis, así que los precursores y métodos de preparación donde no se involucren cloruros son mucho más deseables. La impregnación con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$ de un hidróxido fresco o el depósito de acetyl acetato de oro, en fase gas o líquido podrían ser algunas opciones, sin embargo tienen la desventaja de tener que llevarse a cabo en ausencia de aire, además de que el acetyl acetato es muy explosivo.

1.5.3 Temperatura y flujo de activación

En el caso de nanopartículas de oro soportadas, en la mayoría de los métodos de preparación lo que se obtiene después del secado es oro en un estado de oxidación III, el cual puede ser fácilmente reducido a Au metálico mediante un proceso de activación que consiste en el incremento de la temperatura y la presencia de algún gas de tratamiento (aire, H₂, Ar, N₂, etc.). La reducción en presencia de un gas de naturaleza oxidativa es factible porque el óxido de oro (Au₂O₃) es inestable ($\Delta H_f = 19.3$ KJ/mol) [37]. Particularmente para Au/TiO₂ sintetizado por DP, las especies hidroxiladas de oro ($[AuO_x(OH)_{4-2x}]^{n-}$) son las depositadas en el soporte [38-39].

Algunos estudios recientes establecen que catalizadores de Au/TiO₂ pueden ser activados en aire entre 200-400°C, mientras que otros consideran que los catalizadores más activos son obtenidos con otros gases y/o a temperaturas más bajas que las ya mencionadas [40-41]. Este proceso de activación tiene un efecto positivo sobre la actividad en la reacción de oxidación de CO, lo cual es atribuido a que se favorece una interacción más fuerte entre el soporte y el oro, dada por la estructura microcristalina en la interface y por la influencia directa que se tiene en el tamaño de la partícula [42].

Como ya se ha mencionado en el presente trabajo, el tamaño de las nanopartículas es un parámetro sumamente importante para obtener catalizadores activos y dicho parámetro se ve afectado en gran medida por las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo el tratamiento térmico. Se ha encontrado una relación directa entre el tamaño de las partículas con respecto a la relación muestra – flujo de gas utilizado durante la activación. Ahora se sabe que el tamaño de las partículas disminuye y su distribución se hace más estrecha cuando el flujo de gas incrementa, cuando la cantidad de muestra disminuye o cuando se utiliza H₂ o Ar en lugar de aire, de hecho físicamente, hay un cambio de color de acuerdo a los

grados de reducción del oro, lo cual podría estar relacionado con una más eficiente eliminación de agua [37].

Ahora bien, con respecto a la temperatura de tratamiento, el tamaño de las nanopartículas incrementa conforme incrementa la temperatura. Haruta y col. mostraron que las partículas de Au/TiO₂ preparadas por depósito – precipitación crecen conforme incrementa la temperatura de calcinación, aunque no drásticamente [38,43]. También se ha observado que la reducción del oro empieza a temperaturas mayores a 100°C de acuerdo a los resultados Mossbauer [44], UV-visible, XANES y EXAFS [45]. Después de que el oro se reduce completamente alrededor de los 150-200°C, el tamaño ya no incrementa tanto entre 200-500°C aun cuando las temperaturas de Tammann y de fusión de las partículas de oro están muy cercanas a estas [37, 35].

Otro factor controlable durante el tratamiento térmico es la velocidad con la que se lleva a cabo. Iwasawa y col. [46] evidenciaron que la velocidad de calentamiento altera significativamente la actividad de los catalizadores de oro soportado, estableciendo que velocidades altas de calentamiento producen partículas de oro más pequeñas.

1.6 Catalizadores bimetálicos

Aunque los catalizadores monometálicos han resultado eficientes en una gran cantidad de reacciones, muchos de ellos poseen defectos que restringen su aplicación, por ejemplo, la sinterización de las partículas o el envenenamiento de las mismas, es por ello que actualmente los catalizadores bimetálicos han llamado la atención sobre manera tanto en el ámbito académico así como en la industria ya que han venido a eliminar algunas de estas limitaciones.

Actualmente un gran número de catalizadores bimetálicos son estudiados debido a su aplicación en importantes reacciones químicas; los catalizadores Au-Pd son eficientes en varias reacciones de oxidación selectiva, el Pt-Ru es aplicado para la catálisis en celdas de combustible y el sistema Pd-Ag es utilizado ampliamente como catalizador de hidrogenación selectiva [47-49]. Algunas de las reacciones en las cuales los sistemas bimetálicos basados en oro son ampliamente investigados incluyen la oxidación de CO a baja temperatura, epoxidación de propeno, hidrogenación de oxígeno para producir peróxido de hidrógeno, oxidación selectiva de alcoholes a aldehídos o cetonas, entre muchas otras [50-53].

En términos generales, los catalizadores bimetálicos pueden resultar muy diferentes con respecto a sus contrapartes monometálicas debido principalmente a efectos tanto estructurales (ensamble) como electrónicos (ligando), de tal manera que estos podrían trabajar colectivamente para dar una mayor actividad, selectividad y/o estabilidad y es que varias de sus propiedades físicas y electrónicas van a cambiar significativamente en función del tipo de nanoestructura, composición de superficie, tamaño de partícula y forma, determinando su rendimiento catalítico.

De acuerdo al tipo de estructura que se forme, las nanopartículas bimetálicas pueden clasificarse en 3 tipos y su rendimiento será muy diferente una de otra de acuerdo al tipo de reacción [54]:

- Nanopartículas núcleo – coraza. En este caso se trata de una nanopartícula heterogénea, ya que está formada por un núcleo de oro rodeado de una coraza de otro metal o viceversa. Debido a la electronegatividad del oro, este podría tener una mayor tendencia a formar una estructura de este tipo con el núcleo rico en oro, mientras que el otro metal enriquecería la superficie.
- Aleación. Es una mezcla homogénea de los dos metales, cuyas proporciones dependerán de muchos otros factores.

- Fases segregadas. Se tienen nanopartículas de los dos metales por separado en el soporte

En el caso específico de catalizadores heterogéneos basados en oro y aplicados en la reacción de oxidación de CO, se han observado muchas otras limitantes a parte de la sinterización de las partículas, entre las cuales destacan: la formación de carbonatos adsorbidos en los sitios activos, el consumo de los grupos OH en superficie del catalizador durante la oxidación de CO, el cambio de estado de oxidación del oro, sensibilidad a la humedad (reproducibilidad pobre) y el hecho de que aunque el oro es conocido por adsorber las moléculas de CO en sus sitios de baja coordinación, resulta intrínsecamente inerte hacia el oxígeno, lo cual propicia una baja actividad si no se cuenta con un promotor como lo es un óxido utilizado como soporte o la presencia de un segundo metal capaz de disociar el oxígeno [55-58].

Considerando los sistemas basados en oro, los catalizadores bimetálicos también pueden clasificarse de acuerdo a las propiedades químicas del segundo metal en 2 tipos [59].

1. Catalizadores Au-MB, donde MB se refiere a metales base, tales como Cu, Ag, Co y Ni. En éstos, los MB se caracterizan por ser más propensos a la oxidación que el oro de tal forma que puede dar lugar a una superficie rica en MBOx o como corazas decorando un núcleo rico en oro, dependiendo de la relación entre metales. Su función principal va a ser como promotor para proveer de oxígeno reactivo en reacciones de oxidación.
2. Catalizadores Au-MGP, donde MGP se refiere a los metales del grupo del platino, Pt, Pd, Ph e Ir. Por sus propiedades, en este tipo de catalizadores resultaría más factible una estructura tipo núcleo – coraza, en la cual el metal más electronegativo se encontraría en el núcleo.

En ambos casos, ya sea en mayor o menor grado, el crecimiento de la partícula se verá limitado por la presencia del segundo metal. El comportamiento anti-sinterización de partículas bimetalicas basadas en oro (por ejemplo Au-Ag y Au-Cu) es interpretado como una segregación del segundo metal en forma de óxido en la superficie de las partículas de Au, quizá protegiendo a las partículas de la agregación, o proporcionando una adhesión más fuerte de las partículas metálicas activas al soporte.

Dentro del grupo de Zanella y col. varios son los catalizadores bimetalicos que se han estudiado y aplicado principalmente en la reacción de oxidación de CO, entre ellos, los resultados más interesantes se han obtenido para los sistemas Au-Ir, Au-Ag y Au-Cu soportados en TiO₂. Estos catalizadores bimetalicos han sido sintetizados por DPU secuencial.

En el caso de las nanopartículas bimetalicas Au-Ir/TiO₂ [60] sintetizadas por este grupo, el procedimiento de síntesis utilizado consistió en depositar el iridio sobre el TiO₂, posteriormente calcinar a 500°C este material y finalmente utilizarlo como soporte para depositar el oro. Los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión de barrido con aberración corregida (STEM), tomografía STEM y cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT), indican que después de activar el catalizador a 500°C bajo un flujo de H₂ no hay presencia de IrO₂, por lo cual el efecto de estabilización observado en este sistema no se debe a la presencia del segundo metal en fase oxidada, por el contrario se encontró que el iridio se encuentra formando una aleación al azar con el oro, obteniéndose partículas bimetalicas de aproximadamente 2.6 nm, las cuales son más pequeñas en comparación a las partículas de oro monometálico (5.32 nm) activado bajo las condiciones ya mencionadas, es decir que la sinterización de las partículas Au-Ir disminuye significativamente debido a la presencia del iridio, lo cual logró explicarse al considerar que las nanopartículas Au-Ir/TiO₂ tienen una energía libre intrínsecamente más baja y una menor fuerza impulsora termodinámica que el Au/TiO₂. Además, el comportamiento de segregación de las capas Au-Ir sobre el

TiO₂ mostró que la presencia de Ir cerca de la superficie aumenta la energía de adhesión de las capas bimetalicas al soporte y que las interacciones atractivas entre el Ir y TiO₂ es lo que permite una mayor estabilidad de las nanopartículas Au-Ir.

En cuanto a los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ [61-62], éstos fueron preparados por DPU secuencial, depositando primero la plata por depósito - precipitación con NaOH (DP NaOH) y después el oro por depósito – precipitación con urea (DPU). En estos materiales se observó que el oro se reduce más fácilmente cuando forma parte del sistema bimetalico y que presentan una mejor estabilidad temporal en la reacción de oxidación de CO cuando el material es activado en H₂ a 550°C que el monometalico de oro con partículas del mismo tamaño (4 nm). La caracterización por UV-visible, XPS y DRIFT acoplado a la adsorción in situ de CO, confirman que hay un efecto sinérgico entre el oro y la plata; también permitieron demostrar que las partículas bimetalicas se forman gradualmente conforme se incrementa la temperatura de reducción, obteniéndose como temperatura de activación óptima 550°C, debido a que se llega a un compromiso entre el tamaño de partícula y el incremento en el carácter bimetalico de ésta. Por otra parte, las actividades catalíticas en la reacción de oxidación de CO determinadas con Au-Ag/TiO₂ comparadas con aquellas obtenidas para Au-Ag sobre soportes no reducibles indican que el soporte no está involucrado en la reacción como en el caso de los catalizadores de oro monometalicos y que el oxígeno molecular pueden ser activado en los átomos de plata.

Un comportamiento diferente logró ser observado para los catalizadores bimetalicos Au-Cu/TiO₂ [63], los cuales fueron preparadas por DPU secuencial, depositando primero el cobre y después el oro. Se encontró que en el caso del cobre, éste puede ser depositado entre el 81 al 83% de la carga nominal tanto en el monometalico como en el bimetalico, es decir que no es lixiviado durante el depósito del oro, además, los resultados por TPR indican que en ambos casos se encuentra en estado oxidado después de la preparación y el secado. Con fines

comparativos, la activación del sistema Au-Cu/TiO₂ se realizó tanto en atmósfera oxidativa (aire) como en atmósfera reductiva (H₂) y se observó que el oro metálico está en interacción con el CuO soportado en la titania después de la activación con aire, mientras que partículas bimetálicas Au-Cu son formadas después de la reducción con H₂. Este último sistema es menos activo en la oxidación de CO que el monometálico de oro, probablemente debido a una inhibición dada por la presencia o incluso el enriquecimiento de átomos de cobre en la superficie de la partícula. En contraste, las muestras Au-Cu/TiO₂ calcinadas dan una actividad más alta que el monometálico de oro, probablemente porque las partículas de oro interactúan directamente con el CuO y éste óxido se comporta como un mejor soporte para activar el O₂ que el TiO₂, es decir, existe un efecto promotor entre el oro metálico y el CuO.

Por otra parte, son pocos los trabajos publicados sobre el sistema bimetálico Au-Sn enfocados al área de catálisis. Uno de los trabajos más sobresalientes sobre el estudio de este sistema, fue elaborado por Sodomí y col. [64], quienes estudiaron la influencia de nanopartículas de SnOx sobre la actividad catalítica de Au/Al₂O₃ en la reacción de oxidación de CO, en este caso, ellos modificaron con estaño la superficie del Al₂O₃ para posteriormente depositar el oro por DPU y aunque sus resultados demuestran que no hubo la formación de una aleación entre ambos metales, la presencia de nanopartículas de SnO₂ en el sistema tuvo un fuerte efecto positivo en la actividad del catalizador, ya que debido a la reducibilidad del óxido de estaño, éste puede cambiar la densidad de carga promedio de las partículas de oro, lo cual podría resultar crucial en la activación del O₂, además de que provee sitios de adsorción únicos para el O₂ en la interfase metal – soporte y la forma reducida de la capa de óxido de estaño tiene la habilidad de estabilizar clusters pequeños de oro. Por último, la síntesis de Au-Sn/Fe₂O₃ también ha sido aplicado en la reacción de water gas shift, aunque sin mucho éxito en comparación a otros sistemas bimetálicos como Ru-Au o Ni-Au soportados en Fe₂O₃ [65].

Una de las propiedades más importantes del sistema Au-Sn, es que estos dos metales son miscibles en todas las proporciones y su arreglo cristalográfico se encuentra condicionado por la temperatura y la relación entre ellos; para mantener la estructura fcc del oro, la solubilidad del estaño en el oro debe ser máximo un 6.8% atómico, aunque evidentemente este porcentaje cambia cuando se trabaja a escala manométrica [66].

CAPÍTULO II

Objetivos

En el presente capítulo se establecerán los objetivos que fueron planteados para el desarrollo del presente trabajo, teniendo como precedente las generalidades y antecedentes establecidos en el capítulo anterior y lo ya estudiado y publicado hasta el momento sobre otros sistemas bimetálicos soportados, basados en oro y aplicados en la reacción de oxidación de CO.

OBJETIVOS:

- Preparar catalizadores bimetalicos Au-Sn soportados en óxido de titanio por los métodos depósito – precipitación con urea secuencial (DPU secuencial) y co-depósito precipitación con urea (co-DPU).
- Estudiar el efecto del precursor de estaño utilizado para llevar a cabo la síntesis de los sistemas bimetalicos.
- Evaluar el desempeño catalítico de los materiales sintetizados en la reacción de oxidación de CO.
- Estudiar el efecto de la relación atómica Au/Sn sobre la actividad de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO.
- Caracterizar los catalizadores por microscopía electrónica, difracción de rayos X y por diferentes técnicas espectroscópicas como: espectroscopia de dispersión de rayos X, espectroscopia UV-visible, y espectroscopia IR por reflectancia difusa (DRIFT); todo con la finalidad de dilucidar sus características físicas y estructurales que puedan explicar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

CAPÍTULO III

Trabajo Experimental

En el presente capítulo se llevará a cabo una breve descripción del procedimiento experimental utilizado para llevar a cabo la síntesis mediante dos diferentes métodos (deposición – precipitación con urea y co-deposición precipitación con urea) de catalizadores monometálicos (Au/TiO₂, Sn/TiO₂) y bimetálicos (Au-Sn/TiO₂) partiendo de HAuCl₄•3H₂O como precursor de oro y de dos diferentes precursores de estaño (Na₂O₃Sn•3H₂O y SnCl₂), para posteriormente probar el rendimiento catalítico de dichos sistemas en la reacción de oxidación de CO y caracterizarlos por microscopía electrónica, difracción de rayos X y diferentes técnicas espectroscópicas con el fin de dilucidar su comportamiento.

2.1 Preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos

2.1.1 Depósito – precipitación con urea (DPU)

Para sintetizar los catalizadores de oro, estaño y oro-estaño sobre TiO_2 (Degussa P25), el soporte fue secado previamente por 24 horas a 100°C .

En el caso del catalizador monometálico de oro, el procedimiento consistió en preparar una disolución acuosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $4.2 \times 10^{-3}\text{M}$, la cual fue colocada en un reactor de doble pared previamente forrado con papel aluminio con la finalidad de mantener en oscuridad el sistema ya que se sabe que el precursor de oro es un material fotosensible. Posteriormente a la disolución anterior se le agregó consecutivamente una cierta cantidad de urea manteniendo una relación molar 1:100 Au^{3+} :urea y el TiO_2 necesario. Todos los cálculos realizados tuvieron como fin depositar un 3% del metal (ver anexo 1). Una vez que toda la mezcla estuvo contenida en el reactor, ésta se dejó en agitación por 16 h a una temperatura constante de 80°C . Concluido el tiempo de contacto, la solución fue centrifugada a 10500 rpm durante 5 minutos, de esta manera el sólido es separado de las aguas madres. Enseguida, para poder eliminar los residuos que pudieran quedar en solución, el sólido es redispersado en agua (100 mL x gramo de soporte preparado) y nuevamente agitado por 10 min a 50°C . Este proceso se lleva a cabo 4 veces para obtener $\text{Au}^{3+}/\text{TiO}_2$, el cual es secado por 2.5 horas en vacío a 80°C para finalmente ser guardado en un desecador al vacío y en oscuridad [21,45].

Para los catalizadores monometálicos de Sn soportados en TiO_2 se siguió el mismo procedimiento; la diferencia consistió en que en este caso, se partió de dos diferentes precursores, uno libre de cloruros ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$) y otro con cloruros (SnCl_2) y los cálculos realizados se hicieron para tener una carga nominal de estaño de

1.82%, ya que este valor es el contenido teórico presente en los catalizadores bimetálicos.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos, estos fueron sintetizados por depósito – precipitación secuencial (DPU secuencial), manteniendo una relación molar 1:1 entre ambos metales y fijando el oro en 3% en peso. No obstante, considerando la posible afectación que podría tener el orden de depósito de los metales o un tratamiento previo al depósito del segundo metal se optó por estudiar estas variantes, por lo cual el procedimiento a seguir consistió en sintetizar por DPU un lote grande de Sn/TiO₂ de acuerdo al procedimiento descrito previamente y dividirlo en 3 partes. A la primera parte se le depositó enseguida el oro; mientras que la segunda y tercera parte fueron tratadas térmicamente con H₂ y aire respectivamente a 300°C siguiendo una rampa de 2°C/min, una vez que los materiales fueron recuperados se llevó a cabo el depósito de oro siguiendo el procedimiento ya mencionado. Un cuarto catalizador bimetálico fue preparado invirtiendo el orden del depósito secuencial, es decir primero el oro y después el estaño. Esta metodología se siguió utilizando Na₂O₃Sn y SnCl₂ respectivamente, obteniéndose un total de 8 sistemas bimetálicos por este método.

Además, otra serie de catalizadores bimetálicos Au:Sn con diferente relación molar (1:2, 1:0.5 y 1:0.25) fueron preparados por DPU secuencial colocando primero el oro y después el estaño para estudiar el efecto de la relación molar.

2.1.2 Co-depósito precipitación con urea (co-DPU)

El procedimiento para preparar los catalizadores bimetálicos por este método consistió en agregar simultáneamente la solución del precursor de oro y la solución con el precursor de estaño en el reactor, seguidos de la urea y el TiO₂. Nuevamente la mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 16 horas a 80°C y en oscuridad. Una vez concluidas las 16 h se llevó a cabo la serie de lavados

correspondientes con el fin de eliminar las especies que no reaccionaron y poder obtener el material deseado. Es importante mencionar que todos los cálculos se realizaron teniendo en cuenta una concentración final de la solución de Au de $4.2 \times 10^{-3} \text{M}$ y un porcentaje fijo del 3% en peso.

Esta serie de catalizadores se prepararon considerando relaciones molares Au:Sn 1:2, 1:1, 1:0.5 y 1:0.25.

2.1.3 Tratamiento Térmico

Los materiales obtenidos a partir de los dos métodos de síntesis mencionados fueron sometidos a un tratamiento térmico cuya finalidad es la obtención de la fase activa del catalizador. Para dicho procedimiento se utilizó un reactor en forma de U con un plato poroso; en dicho plato fue colocada la cantidad de material que se deseaba tratar y se le hizo pasar un flujo de aire o hidrógeno en una relación constante de 1mL/min de gas por cada mg de material tratado. Este proceso se llevó a cabo siguiendo una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C} / \text{min}$ desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de tratamiento (200, 300, 400 o 500°C , según fuera el caso); una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta fue mantenida por 2 horas. Finalmente, se dejó enfriar gradualmente la muestra hasta aproximadamente 80°C antes de recolectarla y guardarla en vacío y oscuridad para así evitar la evolución del material.

2.2 Pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO

Para determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de oxidación de CO, se hizo uso de un sistema de reacción en fase gas, el cual consiste en 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 catalizadores, para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de la reacción. Además, el sistema de reacción está acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (agilent technologies 7820A), lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.

El procedimiento consistió en colocar 40 mg del catalizador sintetizado ya sea por DPU o por co-depósito precipitación y activar el material in-situ en el sistema de reacción con H₂ o aire según fuera el caso y a determinada temperatura.

La reacción consistió en hacer pasar a través del reactor una mezcla al 1% en balance con N₂ que consistía en: 60mL/min de un gas acarreador (N₂), 20mL/min de CO/N₂ y 20 mL/min de O₂/N₂. Esta reacción se llevó a cabo utilizando la misma rampa de temperatura que la empleada en la activación. El equipo fue programado para realizar una inyección de la mezcla al cromatógrafo cada 5 minutos, obteniendo de esta manera conteos de CO y un porcentaje del mismo. Las cuatro primeras corridas no se hicieron pasar por el reactor, sino por un by pass con el fin de determinar la concentración inicial de CO.

Cuando la reacción se llevó a cabo desde temperaturas subambiente se hizo uso de un recirculador con capacidad de enfriar desde -10°C.

2.3 Equipos y Técnicas de caracterización

Para intentar determinar la razón del comportamiento catalítico del sistema Au-Sn/TiO₂, los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas, por difracción de rayos X y por microscopía electrónica.

2.3.1 Análisis químico elemental

Un microanálisis químico por EDS permite el estudio de:

1. Composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido.
2. Análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea
3. Composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato.

Para llevar a cabo esta prueba es necesario tener un microscopio electrónico de barrido acoplado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS).

De manera general, esta técnica se basa en el barrido de la superficie de un espécimen mediante un haz de electrones cuyo diámetro oscila entre 4 y 200 nm, por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Una vez que el haz interacciona con la muestra pueden generarse varios tipos de señales (electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X, catodoluminiscencia, etc), las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas, de tal manera que la información será traducida formándose una imagen en un monitor, la cual puede ser almacenada en una placa fotográfica o digitalmente.

Para obtener un análisis por EDS, el procedimiento implica el uso de un detector de estado sólido que consiste en un semiconductor compuesto generalmente por un cristal de silicio – litio que permite detectar a los rayos X por su energía. Cuando la muestra es excitada por el haz de electrones, un fotón de rayos X es emitido y al entrar en contacto con el cristal de Si(Li) es absorbido al interactuar con uno de los electrones de los átomos de silicio y produce un fotoelectrón de alta energía, el cual al disipar su energía (3.8 a 3.9 eV) va a fomentar el movimiento de electrones de la banda de valencia en los átomos de silicio y dejar

huecos en esta capa, de tal forma que el proceso de detección consistirá en la medición del número de electrones y pares de huecos creados en el cristal durante la absorción de cada rayo X. El pulso de voltaje obtenido posteriormente será convertido en una señal digital que produce una cuenta adicionada a un canal específico en un multicanal analizador. Después de cierto tiempo, las cuentas se acumularán dependiendo de la energía de rayo X que las produjo formando un histograma o espectro de rayos X [67].

En este caso, las muestras fueron analizadas en un SEM Marca JEOL Modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía electrónica, USAII, Edificio Mario Molina de la UNAM. El análisis fue realizado por áreas, de una dimensión de $100 \mu\text{m}^2$ y fueron analizadas diferentes zonas de una misma muestra (25 zonas por muestra), para así obtener un promedio de la cantidad del metal depositado. Esta técnica presenta un error del $\pm 10\%$.

2.3.2 Espectroscopia UV-visible

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica no destructiva basada en el análisis cuantitativo y cualitativo de la radiación electromagnética comprendida en el intervalo del UV (200-400 nm) y visible (400-800 nm) que puede ser absorbida por una muestra, ya que al interactuar dicha energía con la materia se provocan transiciones, es decir, los electrones externos de la capa de valencia son promovidos a un estado de mayor energía [68]. Estas transiciones se presentan en forma de bandas cuya posición, intensidad y anchura será característica de cada muestra.

En el caso de las nanopartículas, el efecto del tamaño cuántico juega un papel muy importante ya que considera que los electrones de valencia de la longitud de onda de De Broglie son del mismo orden del tamaño de la partícula en sí misma.

Entonces, las partículas se comportan electrónicamente como puntos cuánticos cero dimensionales (o cajas cuánticas) que responden a reglas mecánico – cuánticas. En consecuencia, cuando las nanopartículas son irradiadas con radiación UV-Vis, los electrones que se mueven libremente son atrapados en tales cajas y muestran una frecuencia de oscilación colectiva característica, dando lugar a la llamada banda de resonancia plasmónica (BRP) observada cerca de 530 nm para partículas de oro en un intervalo de diámetro de 5 a 20 nm. En las nanopartículas, hay un gap entre la banda de valencia y la banda de conducción diferente a los metales en bulto [7].

En cuanto a los diferentes sistemas sintetizados, éstos fueron activados térmicamente de manera ex-situ para su posterior caracterización por UV-Vis por reflectancia difusa, haciendo uso de un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis de la marca Harrick. El espectro de referencia fue tomado con una muestra de politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón) de Aldrich.

2.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFT)

La región que se utiliza en el infrarrojo va desde 2500 a 16000 cm^{-1} . En este intervalo del espectro la molécula puede sufrir excitaciones vibracionales que se traducen en estiramientos y flexiones de los enlaces, mismos que se van a caracterizar por tener una frecuencia característica, así que cada una de estas transiciones va a dar una banda de absorción que quedara registrada en el espectro IR.

La espectrometría de reflectancia difusa en el infrarrojo de transformada de Fourier (DRIFT), es un técnica que permite la obtención de espectros infrarrojo directamente sobre muestras pulverizadas con un mínimo de preparación. En

términos generales, la reflexión difusa es un proceso que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En estas muestras se lleva a cabo una reflexión especular en cada superficie plana, no obstante como hay muchas superficies de este tipo y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se va a reflejar en todas las direcciones, dando como resultado la denominada reflectancia difusa, la cual es colectada por un espejo esférico que la enfoca hacia el detector [69].

Por otra parte, la adsorción de CO en catalizadores de oro seguida por FTIR es de vital importancia porque prácticamente es la única molécula de prueba mediante la cual se puede obtener información del estado de las especies de oro soportado.

El procedimiento para realizar esta caracterización consistió en colocar el material obtenido de la síntesis en el porta muestras de la celda DRIFT. Posteriormente se llevó a cabo la activación del catalizador de manera in situ a las condiciones de estudio deseadas, es decir, se calentó bajo un flujo de aire o H₂ hasta una temperatura determinada siguiendo una rampa de 2°C/min, permaneció a esa temperatura por una hora y posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Una vez concluido el tratamiento, el sistema fue purgado con N₂ por 10 min. Por último, se le hizo pasar un flujo (40ml/min) de CO 5% con balance N₂ durante un periodo de 2h. Al inicio y durante todo el proceso de adsorción, los espectros fueron tomados cada 2.723 min haciendo uso de un equipo Nicolet iS50R FT-IR.

2.3.4 Difracción de Rayos X

Esta técnica de caracterización tiene como principio enviar una haz de rayos X que interfiere (tanto constructiva como destructivamente) con los átomos del material, los cuales pueden o no estar ordenados regularmente. Cuando el haz de rayos X alcanza el material y choca contra la superficie de un cristal formando un

ángulo Θ , una parte del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie y la otra porción penetra a la segunda capa de átomos, donde nuevamente una parte es dispersada y la restante pasa a una tercera capa, de tal manera que al efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la llamada difracción del haz, la cual no puede obtenerse más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera aditiva.

Otros requisitos para que se lleve a cabo la difracción de rayos X son: que el espaciado entre las capas de átomos sea del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912, W. L Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, y determinó que la diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes es $2d\text{sen}\Theta$, donde Θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente y d es la distancia interplanar del cristal. Por otro lado, la interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ , por lo cual, la condición general para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo Θ con la superficie del cristal es la conocida ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Es decir, que los rayos son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición $\text{sen}\theta = n\lambda/2d$. Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Hoy en día, la difracción es una técnica de vital importancia en la elucidación de estructuras de productos naturales complejos tales como esteroides, vitaminas y antibióticos, además es un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos.

El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es el método más eficaz para proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida, ya que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único [69].

Para esta prueba, las muestras fueron tratadas térmicamente *ex-situ* a las condiciones requeridas para su caracterización. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K α del laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

2.3.5 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de alta resolución (TEM) consta de un cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. Este tipo de microscopio guarda muchas similitudes con el microscopio óptico en cuestión de formación de imágenes, sin embargo en este caso la forma en que una imagen es amplificada se da de la siguiente forma: primero, la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla fluorescente o en un placa fotográfica.

Como ya se había mencionado, cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son los electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X, característicos. Los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos tipos, transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de

su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un TEM. Éstos tienen información sobre las características estructurales de la muestra.

Por otra parte, la microscopía de alta resolución se obtiene cuando el microscopio cuenta con una lente objetiva de alta calidad y la inclusión de una pequeña lente auxiliar, la cual permite disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumenta su resolución [70].

El diámetro promedio de las partículas (d_s) de los catalizadores caracterizados por esta técnica fue calculado utilizando la fórmula: $d_s = \sum n_i d_i / \sum n_i$, donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i , mientras que la desviación estándar puede ser calculada mediante la fórmula: $\sigma = [\sum (d_i - d_s)^2 / \sum n_i]^{1/2}$

El microscopio empleado fue un Microscopio electrónico TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter), una unidad STEM y HAADF (High Angle Annular Dark Fiel) o contraste Z, del Instituto de Física de la UNAM. Este mismo microscopio también cuenta con un detector EDS.

CAPÍTULO IV

Resultados y Discusión

En el presente capítulo se identifican y establecen las condiciones de síntesis de cada uno de los catalizadores bimetalicos Au-Sn preparados mediante DPU secuencial y por co-DPU a partir de los dos diferentes precursores de estaño. Enseguida, se muestran los resultados obtenidos por EDS y TEM, para conocer de antemano el porcentaje de cada uno de los metales depositados durante la síntesis y el tamaño de partícula obtenido. Posteriormente, se presentan los resultados de actividad en la reacción de oxidación de CO de cada uno de los catalizadores y se relaciona su desempeño catalítico con los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, con la finalidad de explicar la naturaleza y comportamiento de los diferentes materiales.

4.1 Catalizadores monometálicos y bimetalicos

El rendimiento catalítico de los catalizadores está íntimamente relacionado con el método de síntesis y los precursores utilizados. Usualmente los sistemas bimetalicos con estaño son preparados por impregnación, sol – gel, dispersión de

átomos solvatados, por métodos de química orgánometálica y reacciones superficiales controladas. De hecho, a la fecha no hay publicaciones sobre la preparación de catalizadores Au-Sn/TiO₂ por DPU secuencial o co-depósito.

En la Tabla 4.1.1 se muestran las condiciones de preparación de los catalizadores monometálicos y en las Tablas 4.1.2 y 4.1.3, los bimetálicos preparados por DPU secuencial y por co-DPU respectivamente. En algunos casos al probar los catalizadores en la reacción de CO se observó que resultaron más activos que sus correspondientes monometálicos, así que también se prosiguió con la síntesis de dichos materiales modificando la relación molar entre ellos, manteniendo siempre constante el porcentaje de oro y así poder observar la repercusión en la actividad.

En el caso de los catalizadores monometálicos de estaño y bimetálicos Au-Sn/TiO₂, para poder diferenciar entre un catalizador preparado a partir del precursor Na₂O₃Sn•3H₂O y uno preparado a partir de SnCl₂, a éste último se le colocó como subíndice el símbolo del elemento cloro en su nomenclatura (Sn_{Cl}/TiO₂).

Tabla 4.1.1 Catalizadores Monometálicos preparados por DPU

Muestra	Precursor	Contenido de metal teórico
Au/TiO ₂	HAuCl ₄ •3H ₂ O	3%Au
Sn/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	1.82% Sn
Sn _{Cl} /TiO ₂	SnCl ₂	1.82%Sn

Es importante remarcar que en el caso de los materiales preparados por DPU secuencial, se realizaron algunas modificaciones como es el orden de depósito, de tal forma que con la finalidad de tener clara la nomenclatura para diferenciar entre un procedimiento y otro, los materiales en los cuales primero fue depositado el estaño y posteriormente el oro, quedaron definidos como Au/Sn/TiO₂, mientras que aquellos en los que se llevó a cabo el proceso inverso, es decir, primero se

depositó el oro y enseguida el estaño, la nomenclatura utilizada es Sn/Au/TiO₂. Por otra parte, cuando se depositó en primer lugar el estaño, un segundo paso consistió en tratar térmicamente el material en una atmósfera oxidativa o reductiva a 300°C respectivamente; dicho proceso consistió en incrementar la temperatura siguiendo una rampa de temperatura de 2°C/min, mantenerla constante durante 2 h y finalmente dejar enfriar de forma gradual el material, para posteriormente llevar a cabo el depósito del oro; bajo estas circunstancias, el catalizador bimetalico quedará identificado como Au/Sn/TiO₂-A en caso de haber sido tratado previamente a depositar el oro con aire o Au/Sn/TiO₂-H₂ si el tratamiento previo fue realizado con hidrógeno.

En cuanto a los catalizadores bimetalicos preparados por co-DPU, éstos se distinguirán de los preparados por DPU secuencial porque su nomenclatura incluirá un guion en lugar de una diagonal (Au-Sn/TiO₂); nuevamente la nomenclatura del catalizador bimetalico preparado utilizando como precursor SnCl₂ se distinguirá por el subíndice "Cl".

Tabla 4.1.2 Catalizadores bimetalicos por DPU Secuencial

Muestra	Precursor	Contenido de metal teórico	Relación molar Au-Sn
Au/Sn/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Au/Sn/TiO ₂ -A	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Au/Sn/TiO ₂ -H ₂ *	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Sn/Au/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Sn/Au/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 1.4%Sn	1:0.75
Sn/Au/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 2.7%Sn	1:1.5
Sn/Au/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 5.5%Sn	1:3
Au/Sn _{Cl} /TiO ₂ *	SnCl ₂	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Au/Sn _{Cl} /TiO ₂ -A)	SnCl ₂	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Au/Sn _{Cl} /TiO ₂ -H ₂ *	SnCl ₂	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Sn _{Cl} /Au/TiO ₂ *	SnCl ₂	3%Au: 1.8%Sn	1:1

*Color morado después del secado

Tabla 4.1.3 Catalizadores bimetalicos por Co-DPU

Muestra	Precursor	Contenido de metal teórico	Relación molar Au-Sn
Au-Sn/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 1.8%Sn	1:1
Au-Sn/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 3.6%Sn	1:2
Au-Sn/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 0.9%Sn	1:0.5
Au-Sn/TiO ₂	Na ₂ O ₃ Sn•3H ₂ O	3%Au: 0.45%Sn	1:0.25
Au-Sn _{Cl} /TiO ₂ *	SnCl ₂	3%Au: 1.8%Sn	1:1

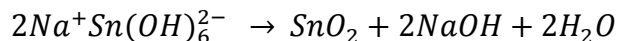
*Color morado después del secado

Cuando se tienen nanopartículas de Au soportadas, cualitativamente podemos saber que el oro se ha reducido después del tratamiento térmico debido a un cambio de color que va de una tonalidad crema a morada, por lo cual es importante mencionar que durante el proceso de síntesis en algunos de los sistemas bimetalicos se presentó este cambio de color previo a la activación, lo cual nos sugiere que se lleva a cabo una reacción redox durante la síntesis, circunstancia que resulta muy factible al considerar los potenciales de reducción para la especies del oro y el estaño (Tabla 4.1.4) [71].

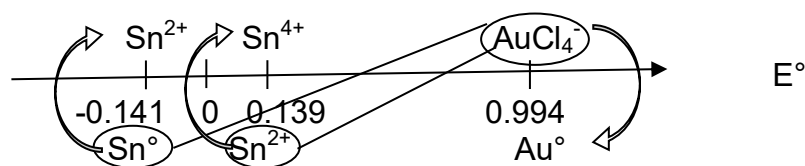
Tabla 4.1.4 Principales potenciales redox para especies de Au y Sn

REACCIÓN	E° (volts)
$AuCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	+1.002, +1.00, +0.994
$Sn(OH)_3^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 3H_2O$	0.142
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$	0.139
$SnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$	-0.094
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.141
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(OH)_3^- + 3OH^-$	-0.93
$SnO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SnO(s) + 2OH^-$	-0.961

De los sistemas preparados por DPU secuencial y co-DPU a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, este cambio de color se presentó únicamente en una de las muestras, cuyo procedimiento de síntesis consistió en depositar en primer lugar el estaño, material que se caracterizó por presentar un color crema tenue, posteriormente se le realizó un tratamiento térmico en H_2 a 300°C , adquiriendo un ligero color amarillo y finalmente al realizar el depósito de oro, se observó que en cuanto la disolución del precursor de oro entró en contacto con el soporte ($\text{Sn}/\text{TiO}_2\text{-H}_2$), el sistema adquirió una tonalidad azul-gris que rápidamente se tornó color morado. En este caso, el primero paso de la síntesis es la hidrólisis del precursor de estaño [72]:



Sin embargo, de acuerdo a las condiciones de síntesis durante el DPU descritas en el capítulo anterior, las especies de estaño podrían estar reaccionando con los compuestos de descomposición de la urea [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$] para dar algún otro complejo de estaño que al ser tratado térmicamente con H_2 , se reduzca en su totalidad o parcialmente a estaño en estado de oxidación 2+ o incluso a estaño metálico, de tal manera que de acuerdo a los potenciales redox de las especies de estaño y del oro publicadas, podría explicarse la formación automática de oro metálico durante este procedimiento de síntesis.

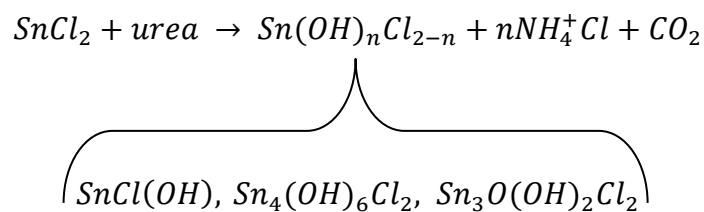


En el caso de los sistemas preparados por DPU secuencial y del catalizador preparado por co-DPU pero partiendo del precursor de SnCl_2 , todos los sistemas bimetalicos adquirieron una tonalidad morada durante la preparación de los mismos, excepto uno, el cual fue sintetizado por DPU secuencial; en este caso, el procedimiento consistió en preparar SnCl/TiO_2 , llevar a cabo un tratamiento térmico

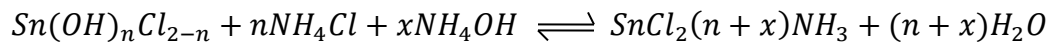
con aire a 300°C y por último depositar el oro. Dicho catalizador fue etiquetado como Au/Sn_{Cl}TiO₂-A.

Es posible que al mezclar H₂AuCl₄•3H₂O y SnCl₂ en solución, ambos reaccionen y den como resultado oro coloidal, ya que este proceso es la base de la síntesis del colorante púrpura de Cassius [73]. En el catalizador preparado por co-DPU esta reacción debe estar sucediendo y aunque no sabemos en qué proporción, si podemos decir que parte del oro se está depositando directamente como oro metálico en el soporte.

Por otra parte, en el caso de los catalizadores preparados por DPU secuencial, en los cuales primero se llevó a cabo el depósito del estaño, de acuerdo a la bibliografía, es posible que durante esta síntesis se estén depositando sales básicas [74]:



Aunque también se sabe que dichas sales se podrían estar disolviendo para formar complejos a través de la siguiente reacción:



Estas sales o complejos son los que quedarían depositados en el TiO₂, y podrían ser los responsables de la reducción del oro al sintetizarse el sistema bimetálico Au-Sn_{Cl}. Cuando el Sn_{Cl}/TiO₂ es tratado con H₂, el estaño se reduce y entonces se vuelve la especie encargada de reducir el oro durante el segundo DPU, pero si en vez de tratarse térmicamente con H₂ se utiliza aire, el estaño se oxida obteniéndose SnO₂ y evitándose que la reacción redox se lleve a cabo durante el depósito del oro.

4.2 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica adecuada que nos permite conocer el porcentaje en peso de los elementos contenidos en los materiales sintetizados, sin embargo es importante mencionar que la técnica de EDS ofrece un $\pm 10\%$ de error.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.2.1, se puede concluir que el DPU es un método de síntesis que nos permite depositar la totalidad del oro presente en solución, además también es un procedimiento eficaz para depositar estaño sobre óxido de titanio bajo las condiciones experimentales ya mencionadas, a partir ya sea de un precursor clorado (SnCl_2) o de uno no clorado ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Por otro lado, considerando los sistemas bimetálicos sintetizados exclusivamente por DPU secuencial y contemplando todas las variantes en el método, se aprecia que siempre, el 1.82% teórico de estaño fue depositado. En cuanto a la carga teórica de oro (3%), se observan dos muestras en las cuales los resultados obtenidos por EDS señalan un porcentaje menor: $\text{Sn}/\text{Au}/\text{TiO}_2$ y $\text{Au}/\text{Sn}_{\text{Cl}}/\text{TiO}_2\text{-H}_2$ con 2.7% y 2.5% respectivamente. Sin embargo, ya que la técnica tiene un error del $\pm 10\%$, podríamos decir que prácticamente todo el oro está siendo depositado.

En cuanto al catalizador bimetálico $\text{Au-Sn}/\text{TiO}_2$ con relación molar 1:1 preparado por co-DPU a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$, puede considerarse que se deposita todo el oro en solución y aproximadamente el 80% del estaño; si la relación molar $\text{Au}:\text{Sn}$ disminuye a 1:0.5, en este caso el oro se deposita completamente y el estaño pasa de un 80% en la relación 1:1 a un 75% en la relación 1:0.5, finalmente en la relación 1:0.25 todo el oro es depositado y técnicamente también todo el estaño, sin embargo este último dato podría ser cuestionable debido a la baja cantidad de estaño teórica depositada y el margen de error que tiene la técnica. Por otro lado, si la relación molar $\text{Au}:\text{Sn}$ se modifica a 1:2, el estaño se deposita completamente pero el porcentaje en peso de oro disminuye de un 3% a 2.8%, es decir, se

deposita aproximadamente un 93%, sin embargo, este dato debido al error de la técnica podría no ser significativo.

Tabla 4.2.1 Resultados del análisis elemental de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Sn/TiO₂ sintetizados por DPU secuencial y co-DPU a partir de dos precursores de estaño: Na₂O₃Sn•3H₂O y SnCl₂

Muestra	Teórico			Real			
	%peso Au	%peso Sn	Relación Au:Sn	%Peso Au	%peso Sn	Relación Au:Sn	
DPU							
Au/TiO ₂	3	---	---	3	---	---	
Sn/TiO ₂	---	1.8	---	---	1.8	---	
SnCl/TiO ₂	---	1.8	---	---	2.0	---	
DPU Secuencial							
Na ₂ O ₃ Sn	Au/Sn/TiO ₂	3	1.8	1:1	3.1	1.8	1:0.96
	Au/Sn/TiO ₂ -A	3	1.8	1:1	3.3	1.8	1:0.9
	Au/Sn/TiO ₂ -H ₂ *	3	1.8	1:1	3.2	1.9	1:0.98
	Sn/Au/TiO ₂	3	1.8	1:1	3	1.9	1:1.05
	Sn/Au/TiO ₂	3	5.5	1:3	2.7	5.9	1:3.64
SnCl ₂	Au/SnCl/TiO ₂ *	3	1.8	1:1	3.4	1.9	1:0.96
	Au/SnClTiO ₂ -A	3	1.8	1:1	3.2	2	1:0.94
	Au/SnCl/TiO ₂ -H ₂ *	3	1.8	1:1	2.5	1.8	1:1.2
	Sn/Au/TiO ₂ *	3	1.8	1:1	3.5	2.1	1:1
Co-DPU							
Na ₂ O ₃ Sn	Au-Sn/TiO ₂	3	1.8	1:1	3	1.4	1:0.8
	Au-Sn/TiO ₂	3	3.6	1:2	2.8	3.7	1:2
	Au-Sn/TiO ₂	3	0.9	1:0.5	3	0.7	1:0.37
	Au-Sn/TiO ₂	3	0.45	1:0.25	3.5	0.5	1:0.23
SnCl ₂	Au-SnCl/TiO ₂ *	3	1.8	1:1	3	1.4	1:0.77

*Color morado después del secado

El catalizador Au-Sn/TiO₂ preparado por este mismo método pero a partir de SnCl₂ con relación molar 1:1, tiene el mismo comportamiento que el sintetizado con

$\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$, es decir, todo el oro se deposita y nuevamente solo un 80% del estaño lo hace.

4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Con el objetivo de intentar dilucidar la razón del comportamiento de los sistemas bimetalicos Au-Sn/TiO₂ sintetizados por DPU secuencial y co-DPU en la reacción de oxidación de CO, algunos de ellos fueron seleccionados y caracterizados por microscopía electrónica. La figura 4.3.1 muestra imágenes representativas de contraste Z a partir de las cuales se llevó a cabo el conteo de las partículas de oro para de esta forma obtener un tamaño promedio y la distribución del mismo en cada uno de los catalizadores (Tabla 4.3.1).

Tabla 4.3.1 Tamaño de partícula promedio de las partículas de oro del catalizador monometálico Au/TiO₂ y de algunos catalizadores bimetalicos

Método de preparación	Muestra	Tamaño nanopartícula (nm)	Desviación estándar
DPU secuencial (Na ₂ O ₃ Sn)	a) Au/TiO ₂ TT300°C aire	3.2	0.84
	b) Au/Sn/TiO ₂ -H ₂ TT400°C aire*	3.5	1.3
	c) Sn/Au/TiO ₂ 1:1 TT400°C aire	3.7	1.1
	d) Sn/Au/TiO ₂ 1:1 TT400°C H ₂	3.1	1.0
co-DPU (Na ₂ O ₃ Sn)	e) Au-Sn/TiO ₂ 1:1 TT300°C aire	4.0	1.3
	f) Au-Sn/TiO ₂ 1:1 500°C aire	4.1	1.0
	g) Au-Sn/TiO ₂ 1:1 TT300°C H ₂	3.5	1.3
	h) Au-Sn/TiO ₂ 1:0.5 TT300°C aire	3.8	0.95
DPU (SnCl ₂)	i) Au/Sn _{Cl} /TiO ₂ -A 1:1 TT300°C aire	4.3	1.3
Co-DPU (SnCl ₂)	j) Au-Sn _{Cl} /TiO ₂ 1:1 TT300°C aire*	7.1	2.1

*Las muestras presentaron una tonalidad morada después del secado

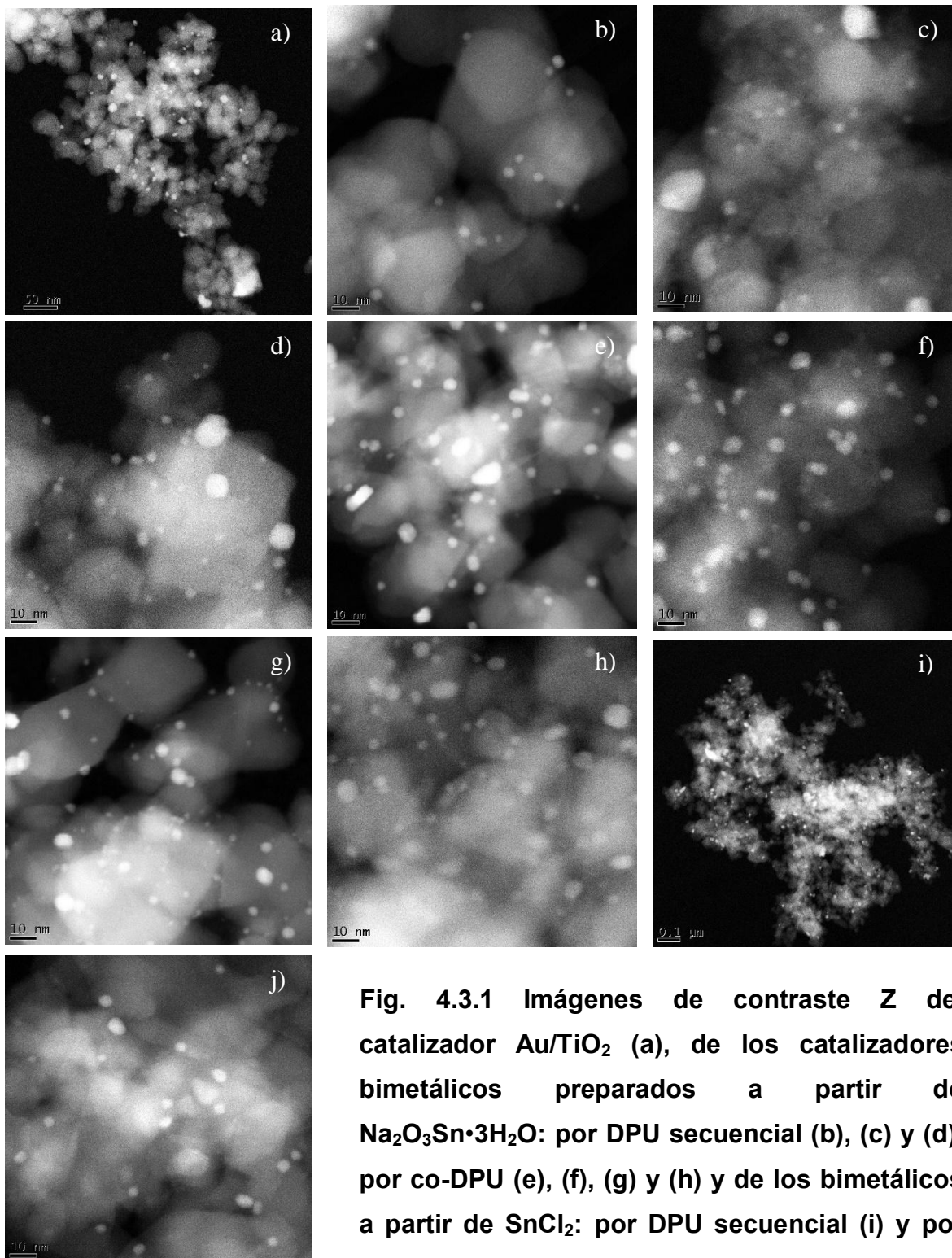


Fig. 4.3.1 Imágenes de contraste Z del catalizador Au/TiO₂ (a), de los catalizadores bimetalicos preparados a partir de Na₂O₃Sn·3H₂O: por DPU secuencial (b), (c) y (d), por co-DPU (e), (f), (g) y (h) y de los bimetalicos a partir de SnCl₂: por DPU secuencial (i) y por co-DPU (j).

Cuando se compara el tamaño de partícula promedio obtenido para los catalizadores bimetálicos sintetizados por DPU secuencial con aquellos sintetizados por co-DPU a partir tanto de un precursor de estaño libre de cloruros ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como de uno con cloruros (SnCl_2), se observa que tamaños de partícula más grandes son obtenidos por co-DPU, lo cual es razonable de acuerdo a lo establecido en la literatura.

Para la referencia de oro monometálico (Au/TiO_2 activado a 300°C en aire), el tamaño promedio de las nanopartículas obtenido fue de 3.2 nm. Al comparar este catalizador con los sistemas bimetálicos sintetizados por DPU secuencial a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se observan tamaños de partícula ligeramente más grandes, lo cual resulta justificable, ya que en este caso los materiales fueron activados a 400°C , no obstante, a diferencia del catalizador monometálico, la distribución de las partículas en los catalizadores bimetálicos es más homogénea (Fig. 4.3.2), lo que podría estar relacionado a la presencia del estaño. En términos generales, este factor aunado a una mayor homogeneidad de la distribución de tamaño podría justificar hasta cierto punto el hecho de que algunos catalizadores de este sistema presenten un mejor desempeño catalítico que otros.

En el caso de los catalizadores bimetálicos preparados por co-DPU a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, siempre se obtuvo un tamaño promedio de partícula ligeramente más grande en comparación a la referencia monometálica de oro (3.2 nm), incluso cuando el catalizador fue activado en H_2 , obteniéndose un tamaño de 3.5 nm, probablemente debido al método de síntesis utilizado, además de que su distribución no fue tan homogénea como en el caso de los catalizadores sintetizados por DPU secuencial (Fig. 4.3.3), es por tal motivo que cualquier mejora en el rendimiento catalítico podría ser atribuido a un efecto sinérgico dado por la interacción de los metales y el arreglo final de los átomos en la superficie de la partícula más que al tamaño de ésta o su interacción con el soporte.

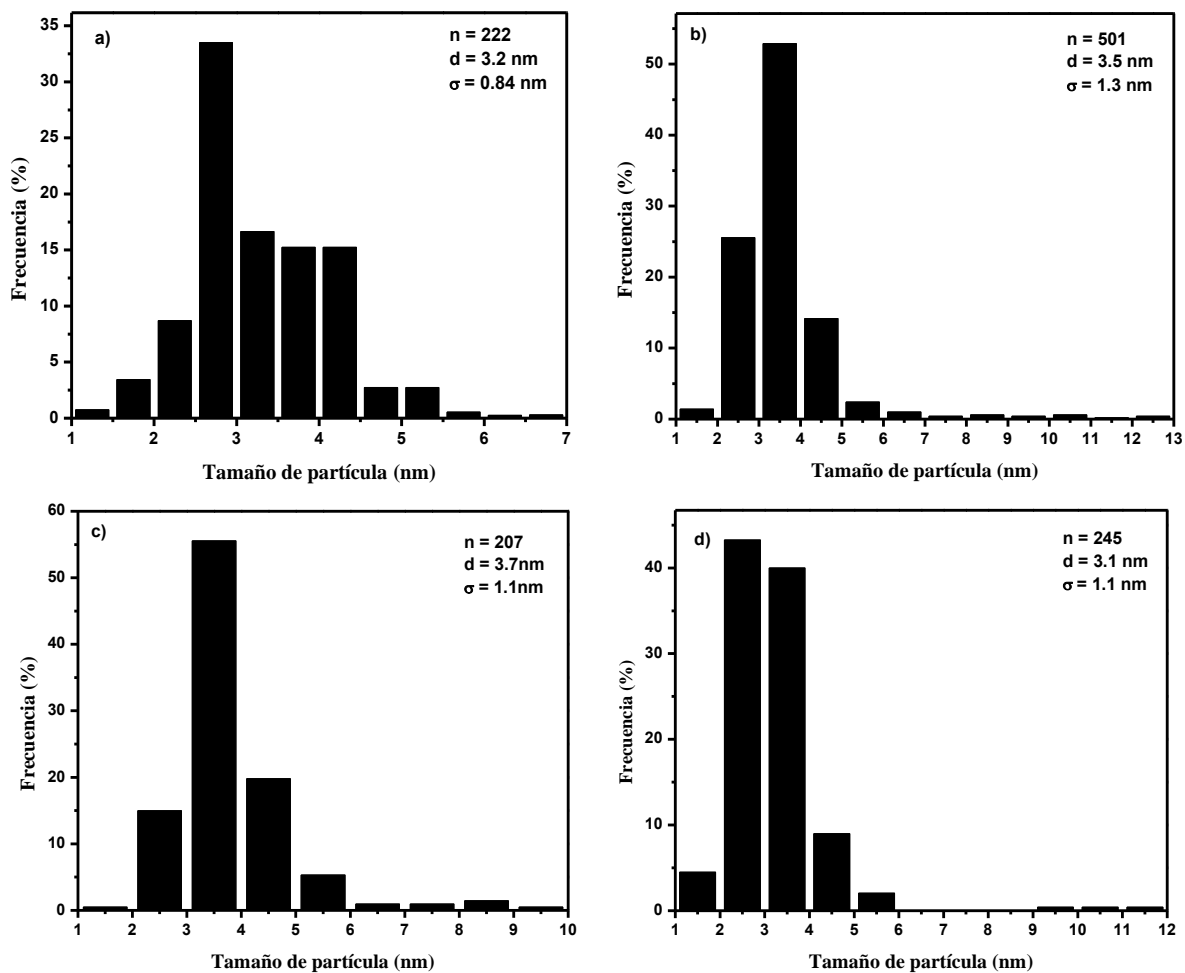


Fig. 4.3.2 Distribución del tamaño de partícula del monometálico Au/TiO₂ TT300°C con aire (a), de los catalizadores bimetálicos preparados por DPU secuencial a partir de Na₂O₃Sn·3H₂O y activados a 400°C con aire: Au/Sn/TiO₂-H₂ (b), Sn/Au/TiO₂ (c) y del bimetálico Sn/Au/TiO₂ activado a 400°C con H₂ (d)

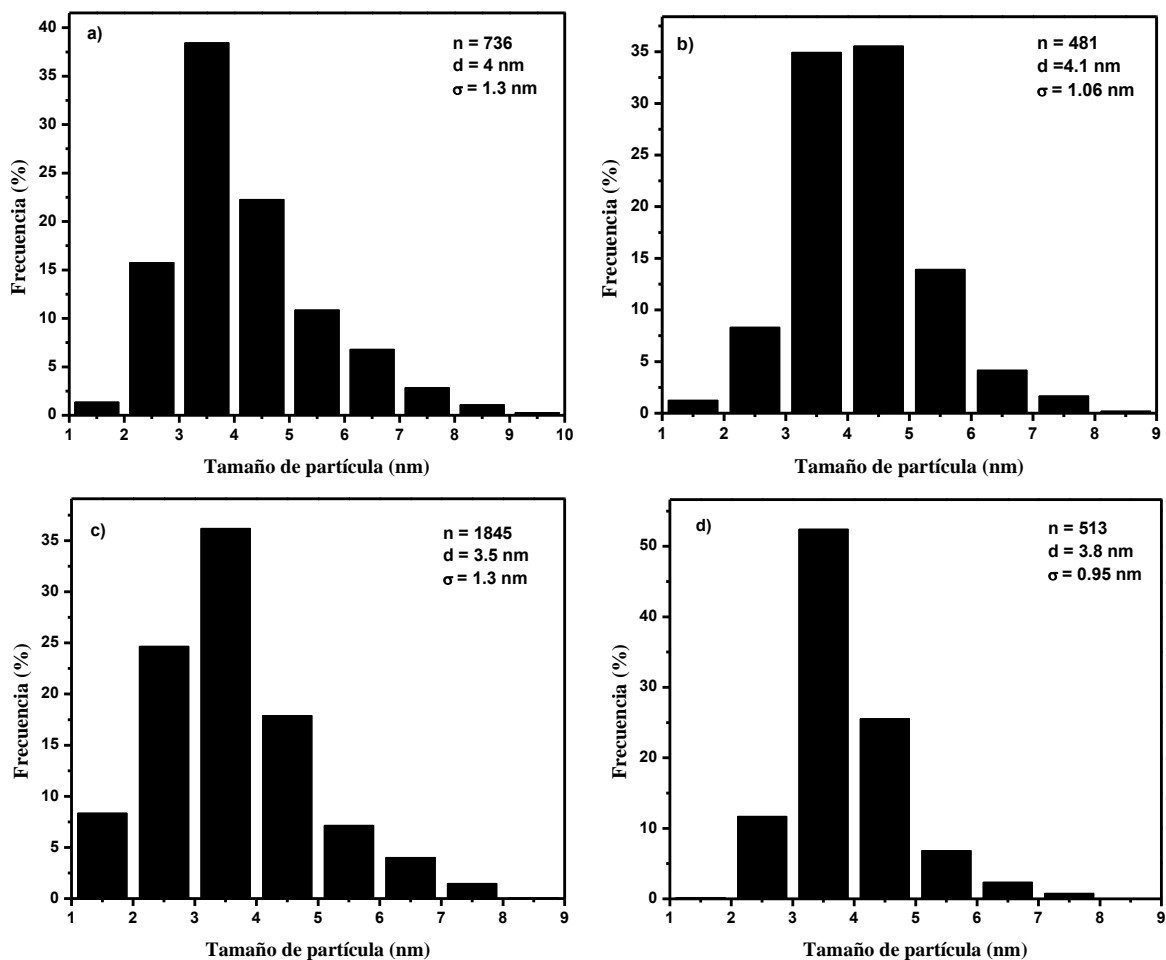


Fig. 4.3.3 Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ 1:1 preparados por co-DPU a partir de Na₂O₃Sn: TT300°C aire (a), TT500°C aire (b), TT300°C H₂ (c) y con relación 1:0.5 TT300°C aire (d).

Por otro lado, también se aprecia que el uso de SnCl_2 como precursor de estaño favorece el crecimiento de las partículas de oro, lo cual puede ser atribuido principalmente a dos factores: en primero lugar, de acuerdo a lo propuesto en el apartado 3.1, durante el proceso de síntesis por DPU secuencial, cuando se lleva a cabo el depósito del estaño, las especies que probablemente están siendo soportadas en la titania, son complejos que incluyen cloruros, es decir, que éstos no están siendo eliminados por lixiviación y se sabe que la presencia de iones cloruros promueve la movilidad y aglomeración de las especies de oro [29, 35] y en segundo lugar, es necesario tener presente que 5 de las 4 muestras sintetizadas a partir de éste precursor adquirieron una tonalidad morada después del secado, lo cual se atribuyó a la posible reducción del oro durante la preparación de los catalizadores, de tal manera que cuando éstos son activados, las partículas metálicas de oro ya presentes en el catalizador sirven como centros de nucleación durante este proceso dando lugar a partículas de mayor tamaño.

En el caso de la única muestra preparada por DPU secuencial a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en la cual también se observó un color morado durante el proceso de síntesis, el tamaño de partícula promedio fue de 3.5 nm, es decir, que no creció tanto en comparación a los 4.3 nm y 7.1 nm correspondientes a las muestras $\text{Au}/\text{SnCl}/\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{Au-SnCl}/\text{TiO}_2$ preparadas a partir de SnCl_2 , por lo que podría decirse que en estos catalizadores, se tiene la suma de ambos factores (centros de nucleación durante la activación del catalizador y una mayor cantidad de cloruros presentes) dando lugar a un mayor crecimiento de las partículas.

También es importante mencionar que cuando un mismo catalizador fue activado a la misma temperatura pero bajo un gas de tratamiento diferente (aire o H_2), las partículas más pequeñas siempre se obtuvieron con H_2 .

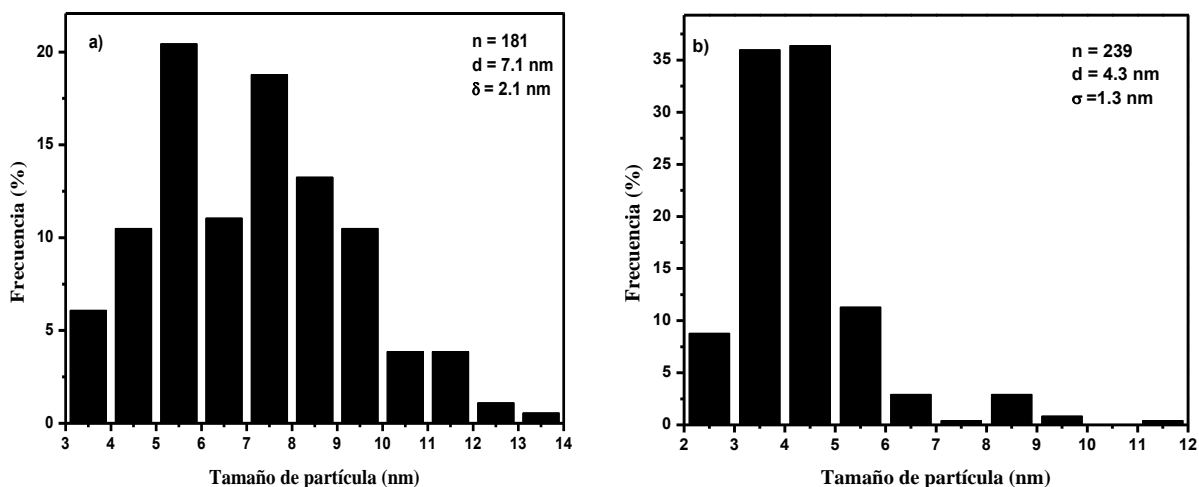


Fig. 4.3.4 Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ preparados a partir de SnCl₂ por co-DPU (a) y por DPU secuencial (b).

4.4 Pruebas catalíticas

El desempeño catalítico de los catalizadores fue evaluado en la reacción de oxidación de CO. La siguiente ecuación nos permite calcular el porcentaje de conversión de CO haciendo uso de los conteos de CO arrojados por el cromatógrafo.

$$\%CO = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \times 100$$

Donde:

$C_{inicial}$ = Conteo inicial de CO a temperatura ambiente

C_{final} = Conteo de CO a la temperatura de reacción

4.4.1 Catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO₂ preparados a partir del precursor Na₂O₃Sn•3H₂O

Dos series de catalizadores fueron preparadas a partir del precursor de Na₂O₃Sn•3H₂O, la primera haciendo uso del método de DPU secuencial y la segunda por co-DPU, observándose claras diferencias en su desempeño catalítico en la reacción de CO.

4.4.1.1 Catalizadores preparados por DPU secuencial

Como ya se ha mencionado en los antecedentes, varios son los factores que pueden determinar el papel de un catalizador en cualquier reacción, y la mayoría de éstos se definen durante el procedimiento de síntesis. Esto puede observarse claramente en la Fig. 4.4.1 en la cual se muestra el comportamiento de los diferentes catalizadores preparados por DPU secuencial. En principio, debe notarse que el Au/TiO₂ sintetizado por DPU presenta actividad desde bajas temperaturas, aproximadamente un 36% y 70% de conversión de CO a 0°C y 20°C respectivamente, mientras que el Sn/TiO₂ sintetizado por este mismo método no es activo sino hasta temperaturas por arriba de los 250°C.

Para la muestra bimetálica sintetizada depositando primero estaño y posteriormente oro (Au/Sn/TiO₂), se obtuvo un catalizador cuya actividad resulta muy similar al monometálico de Au, es decir que pareciera que aunque el estaño está presente en el sistema de acuerdo a los resultados de EDS, no tienen ningún efecto en la reacción. En el caso de los materiales en los cuales primero se depositó el estaño para posteriormente realizarles un tratamiento térmico a 300°C en aire o en H₂ respectivamente antes de depositar el oro, la actividad empeoró en ambos materiales, lo que indica que probablemente al oxidar o reducir el estaño durante el tratamiento térmico se pierden las condiciones requeridas para depositar el oro, viéndose desfavorecida la interacción de éste con el TiO₂ durante

la reacción, o bien, durante la activación del catalizador, el estaño pudo haber migrado a la superficie de las partículas de oro en una proporción considerable. De hecho, de éstos dos materiales, el catalizador que se caracterizó por presentar un color morado durante la síntesis ($\text{Au/Sn/TiO}_2\text{-H}_2$ TT400°C aire), dado su tamaño de partícula promedio (3.5 nm) y el porcentaje considerable de partículas menores a 3 nm, hubiésemos esperado que fuera más activo en la reacción de oxidación de CO, sin embargo, fue el que tuvo el peor rendimiento catalítico, alcanzando apenas un 10% de conversión a 21°C, en comparación al 75% que presentó la referencia, por lo cual podemos decir que la posible reducción del oro durante la síntesis es un factor no deseable ya que posiblemente podría haber una alta porción de estaño en las partículas. Finalmente un efecto sinérgico se observó en el catalizador que se preparó depositando primero el oro y después el estaño (Sn/Au/TiO_2), observándose un ligero incremento de actividad a temperatura ambiente (~86%).

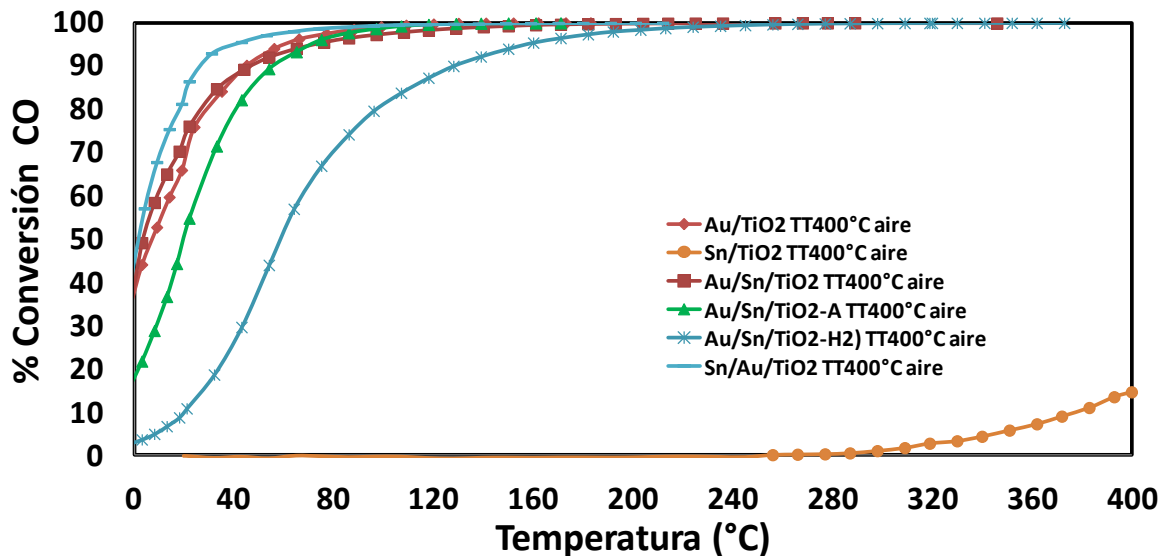


Fig. 4.4.1 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y de los bimetálicos Au-Sn preparados por DPU secuencial.

Con la finalidad de encontrar un catalizador óptimo, se preparó otra serie de catalizadores siguiendo el procedimiento de síntesis que dio mejores resultados en la reacción de oxidación de CO, solo que en ésta ocasión el parámetro modificando fue la relación molar entre metales. Se sintetizaron materiales con una relación molar Sn/Au 3:1, 1.5:1 y 0.75:1, no obstante, no hubo un cambio significativo o tendencia alguna en el comportamiento catalítico como puede apreciarse en la Fig. 4.4.2. En todos los casos la actividad a temperatura ambiente fue menor que en la relación 1:1 y solo cuando la relación molar es 1.5:1 se tiene una mayor conversión (49%) a 0°C en comparación con el monometálico de oro (36%).

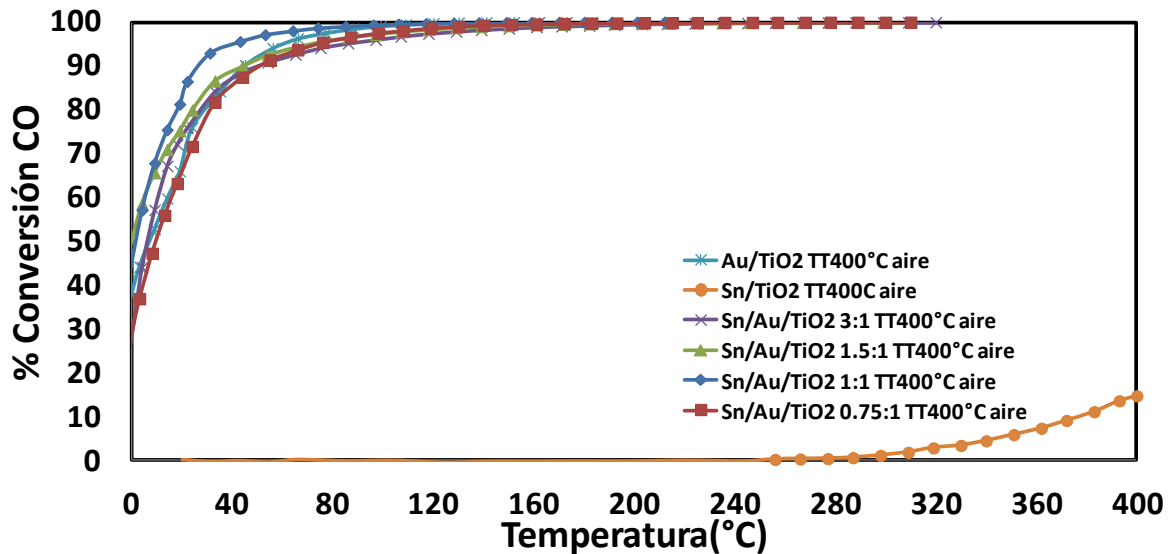


Fig. 4.4.2 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y del bimetálico Sn/Au/TiO₂ preparado por DPU secuencial variando la relación molar.

Ya que la relación entre metales no fue un factor determinante en la actividad, se llevó a cabo el perfil de conversión de CO con respecto a la temperatura de tratamiento del catalizador con mejor actividad catalítica (Sn/Au/TiO₂ 1:1) para optimizar el sistema (Fig. 4.4.3), sin embargo, el catalizador tratado a 400°C con aire continuo siendo el más activo.

Cuando comparamos este catalizador pero activado en presencia de dos diferentes atmósferas (aire o H_2), notamos claramente que aunque se tiene un menor tamaño de partícula cuando el tratamiento térmico se hace en H_2 (3.1 nm), al evaluarlo en la reacción de oxidación, éste catalizador apenas alcanzó un 4% de conversión de CO a 22°C, observándose un decremento significativo en comparación al 86% que se logró cuando el material fue activado en aire y se obtuvieron partículas con un tamaño promedio de 3.7 nm, por lo cual podríamos considerar que al utilizar H_2 , el estaño se está reduciendo y segregando aleatoriamente en el catalizador obstruyendo los sitios activos de oro o quizá se está llevando a cabo la formación de una aleación con una mayor proporción de átomos de estaño en la superficie de la partícula, no obstante, esta hipótesis no pudo ser corroborada por microscopía electrónica.

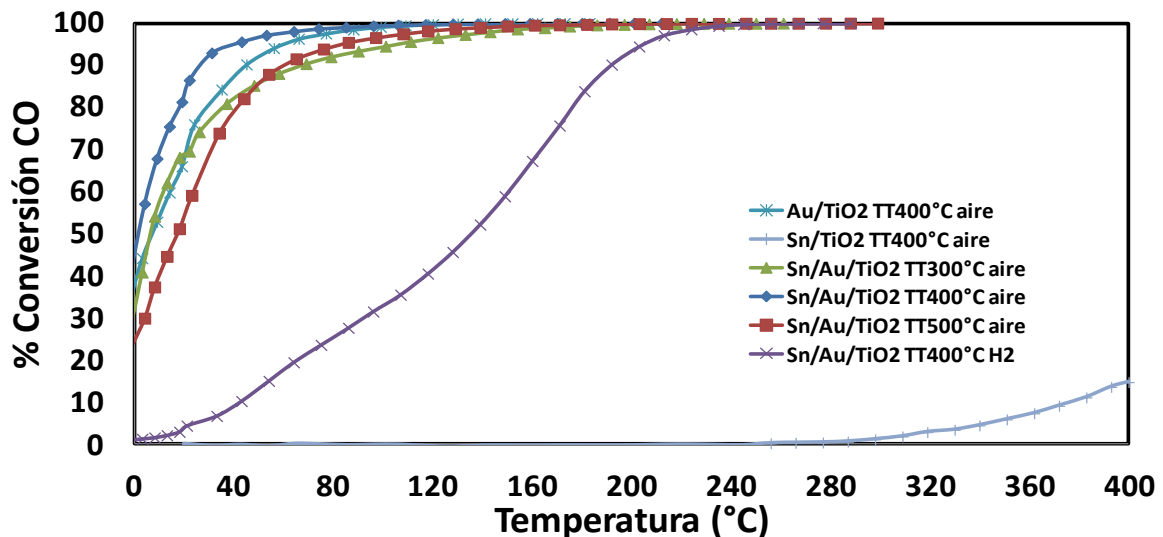


Fig. 4.4.3 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y del bimetálico Sn/Au/TiO₂ 1:1 preparado por DPU secuencial y activado a diferentes temperaturas.

De manera general, los resultados obtenidos del sistema sintetizado por DPU secuencial nos indica nuevamente que el tamaño de la nanopartícula no es el único factor que es determinante en la actividad, sino que el método de síntesis y las condiciones de activación son dos factores sumamente importantes en el desempeño catalítico del sistema bimetalico Au-Sn, ya que en el caso de los catalizadores bimetalicos el parámetro más importante para lograr una mayor actividad catalítica no es el tamaño de las partículas sino la distribución de átomos de cada uno de los metales en las mismas.

4.4.1.2 Catalizadores preparados por co-DPU

Al evaluar el desempeño del catalizador Au-Sn/TiO₂ preparado por co-DPU a partir del precursor Na₂O₃Sn•3H₂O con relación molar 1:1, se observó una tendencia con respecto a la temperatura de tratamiento (Fig. 4.4.4). En primer lugar se aprecia un mejor rendimiento catalítico cuando el catalizador fue tratado con aire o H₂ según fuera el caso a 300°C (aproximadamente 90% de conversión a temperatura ambiente en ambos casos), mientras que a 400°C la conversión resultó ser muy semejante a la obtenida por el catalizador monometálico de Au y significativamente inferior cuando el material fue tratado térmicamente a 200 o 500°C, lográndose conversiones del 53% y 37% a temperatura ambiente respectivamente. De acuerdo a éstos resultados, es importante tener presente la importancia del método de preparación, ya que en comparación con el catalizador bimetalico preparado por DPU secuencial y activado con H₂ que inhibió la reacción de oxidación de CO, en este caso cuando la activación se lleva a cabo en esta atmósfera sucede lo opuesto, es decir se obtiene un catalizador que muestra un efecto sinérgico con respecto al catalizador monometálico y equiparable al efecto sinérgico mostrado cuando la activación es con aire, lo cual podría deberse a que después de la síntesis las especies en el soporte están distribuidas de tal manera que durante activación se ve favorecida la distribución de los átomos de ambos metales en la superficie de la partícula.

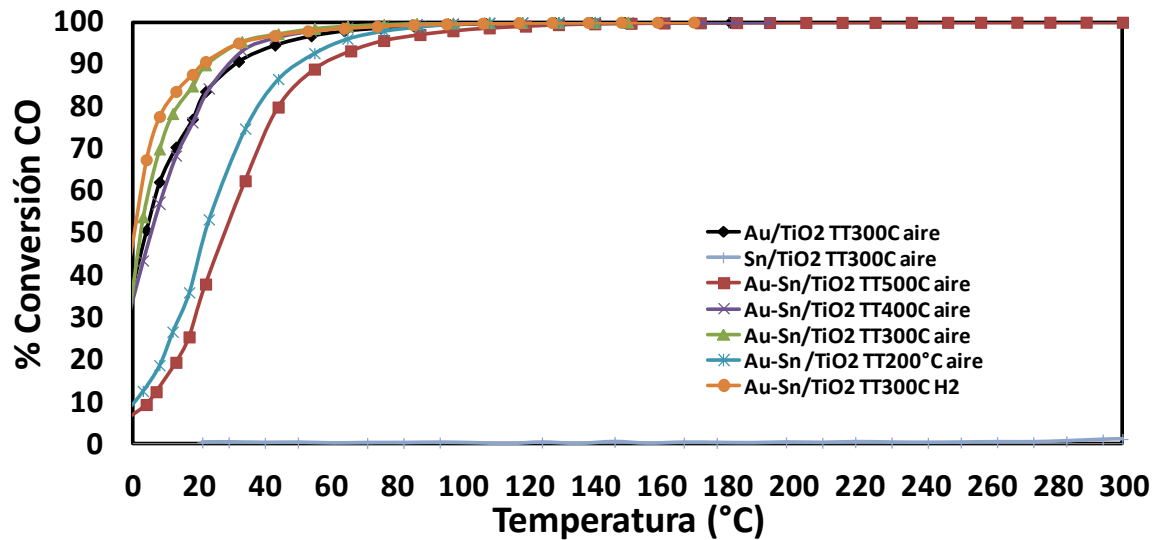


Fig. 4.4.4 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y del bimetálico Au-Sn/TiO₂ 1:1 preparado por co-DPU y activado a diferentes temperaturas.

Al evaluar el desempeño de los catalizadores bimetálicos con relaciones Au/Sn 1:2, 1:0.5 y 1:0.25 preparados por este método se encontró un óptimo de la cantidad de estaño que debe ser colocada en el sistema. Como se observa en la Fig. 4.4.5, catalizadores con una mayor cantidad de estaño afectan el rendimiento del catalizador en la reacción de oxidación de CO y esto puede deberse en cierto grado a la obstrucción de los sitios activos del oro, mientras que cantidades más pequeñas dan los mejores resultados observándose que la relación adecuada es la 1:0.5 seguida por la relación 1:1 y 1:0.25. Por otro lado, también puede apreciarse que aunque a temperatura ambiente apenas incrementa ligeramente a un 92% de conversión con respecto a la relación 1:1, el mayor efecto sinérgico se nota a 0°C con una conversión inicial del 56% respecto al 35% alcanzado por la referencia monometálica.

Si analizamos los resultados de los catalizadores sintetizados por co-DPU a partir de Na₂O₃Sn podemos tener una idea de que parte de su comportamiento catalítico

puede estar influenciado también por la distribución de tamaño. En primer lugar, si comparamos la distribución de la muestra Au-Sn/TiO₂ 1:1 activada a 300°C y 500°C con aire respectivamente notamos que en el primer caso aproximadamente un 56% de las partículas corresponde a tamaño menores a 4 nm y de este porcentaje el 39% corresponde a un tamaño promedio de 3.5 nm, mientras que en la muestra activada a 500°C, se tiene lo opuesto, es decir, hay una mayor cantidad de partículas con tamaños mayores a 4 nm, además de que la proporción de partículas mayores a 5 nm también es superior a la del resto de los materiales preparados por este método, lo cual podría ser en parte la razón por la cual su actividad catalítica es menor. Enseguida, si contrastamos las muestras de Au-Sn/TiO₂ 1:1 activadas a 400°C con aire e H₂ respectivamente, observamos que su distribución de tamaño es muy parecida (Fig. 4.3.3a y 4.3.3c), de tal forma que al relacionar este resultado con su actividad catalítica tiene sentido que su comportamiento fuera técnicamente el mismo. Finalmente si analizamos la muestra Au-Sn/TiO₂ 1:0.5 respecto a las demás observamos que tiene una distribución más angosta, que más del 50% de las partículas tienen un tamaño promedio de 3.5 nm y que la proporción de partículas realmente grandes es mínima, por lo cual considerando únicamente el tamaño de partícula, es justificable que ésta haya sido la muestra que mejores resultados dio en las pruebas de actividad.

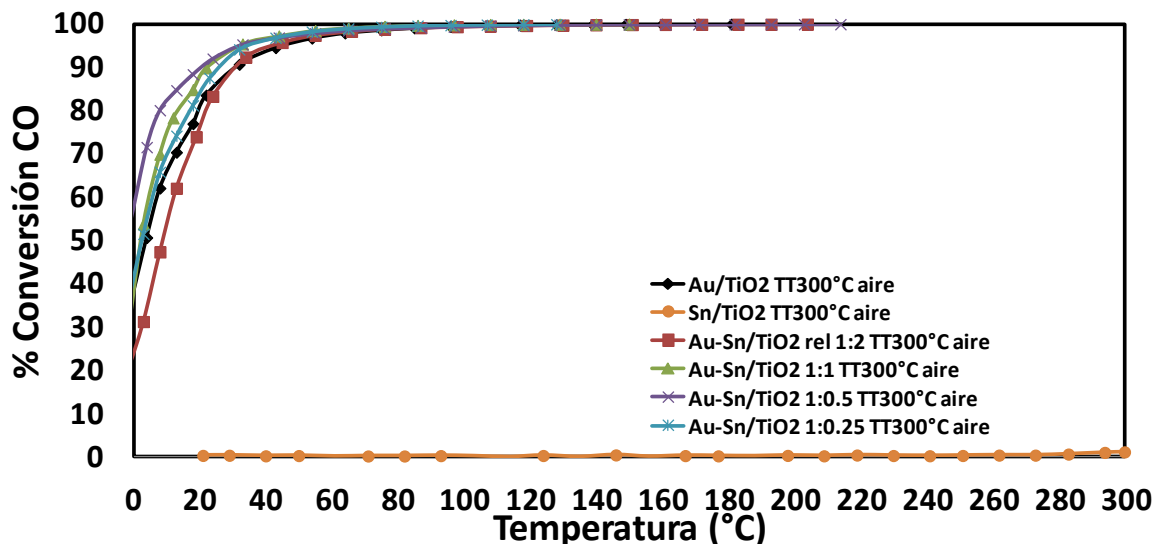


Fig. 4.4.5 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y del bimetálico Au-Sn preparado por co-DPU variando la relación molar y activados a 300°C con aire.

4.4.2 Catalizadores bimetálicos Au-Sn preparados a partir del precursor SnCl₂

Una nueva serie de catalizadores fue preparada a partir de SnCl₂ mediante DPU secuencial y un catalizador más por co-DPU, no obstante, ninguno de los dos métodos dio como resultado un material que fuera efectivo en la reacción de oxidación de CO, corroborándose la importancia de la elección del precursor y del método de preparación de los catalizadores bimetálicos, ya que éste es determinante para obtener efectos sinérgicos al combinar 2 metales, aunque se debe tener presente que la adición de un segundo metal no siempre tiene un efecto positivo.

4.4.2.1 Catalizadores preparados por DPU Secuencial

Ninguno de los catalizadores sintetizados por este método fue más activo que la referencia de oro monometálico y la razón de dicho comportamiento debe ser principalmente la elección del SnCl_2 como precursor del segundo metal, ya que las especies presentes y la forma en que interactúan entre ellas durante la síntesis no es favorable para la obtención de un catalizador bimetálico Au-Sn con potencial catalítico en la reacción de oxidación de CO. En principio, es necesario recordar que de los cuatro materiales sintetizados por este método, en tres de ellos se presentó un color morado durante la síntesis, lo cual de acuerdo a los potenciales de reducción de las especies de oro y estaño ya mencionados, es asociado a la reducción automática del oro, factor que evidentemente resulta negativo ya que son los materiales con mayor tamaño de partícula y menor actividad a temperatura ambiente. No obstante, no parece ser el único factor, ya que incluso el catalizador Au/SnCl/TiO₂-A, en el cual se evitó la reducción del oro gracias a la oxidación del estaño mediante el previo tratamiento térmico con aire, la conversión de CO fue del 55% a temperatura ambiente con respecto al 83% alcanzada del monometálico (Fig. 4.4.6). Sin embargo, la cantidad de cloruros presentes en el sistema podría ser también responsable de dicho comportamiento ya que tanto estudios experimentales como teóricos han mostrado que los cloruros pueden envenenar los catalizadores de oro utilizados en la reacción de oxidación de CO e inhibir su actividad por el envenenamiento directo del sitio activo o como lo muestran los resultados de Broqvist y col. [75] obtenidos por cálculos de funcionales de densidad, el cloruro puede actuar como un veneno debido a la débil adsorción de O₂ y la baja estabilidad del complejo intermedio CO•O.

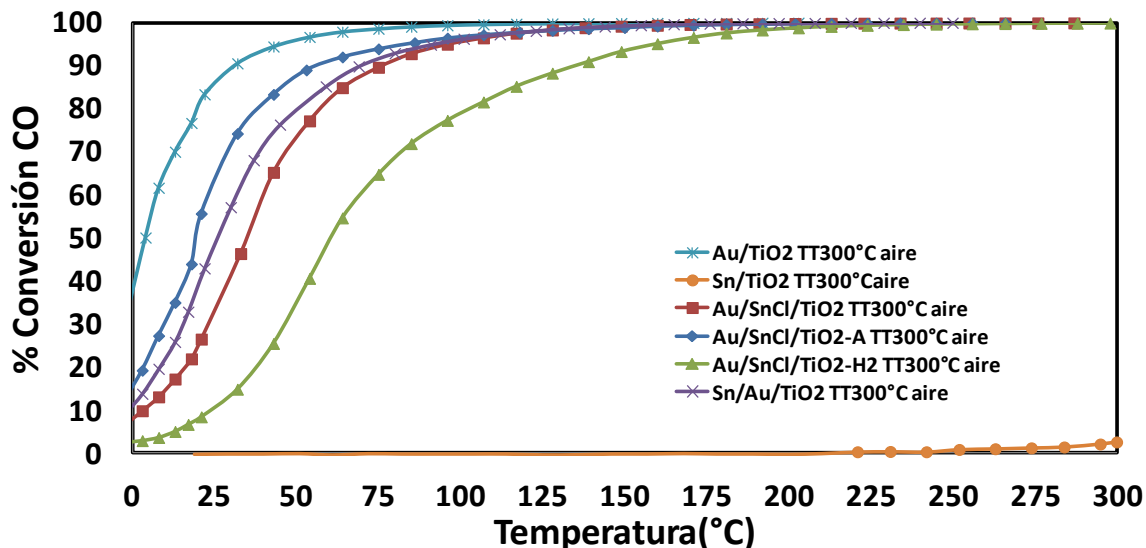


Fig. 4.4.6 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y de los catalizadores bimetalógicos Au-Sn preparados por DPU secuencial a partir del precursor SnCl_2 y activados a 300°C con aire.

En el caso de la muestra $\text{Au/SnCl/TiO}_2\text{-A}$, se asume que el crecimiento de la partícula durante la activación fue más controlado (4.3 nm) debido a que el oro no fue reducido durante la síntesis, de tal manera que su bajo rendimiento catalítico recae exclusivamente en la cantidad de cloruros presentes en el sistema. Al activar este catalizador bajo diferentes condiciones (temperatura y gas de tratamiento) y evaluar su rendimiento catalítico (Fig. 4.4.7), solo cuando el material fue activado a 300°C con H_2 , su actividad catalítica se incrementó ligeramente a temperatura ambiente, probablemente porque de acuerdo a la bibliografía, una pequeña cantidad de los cloruros podrían estar siendo eliminados como HCl [35].

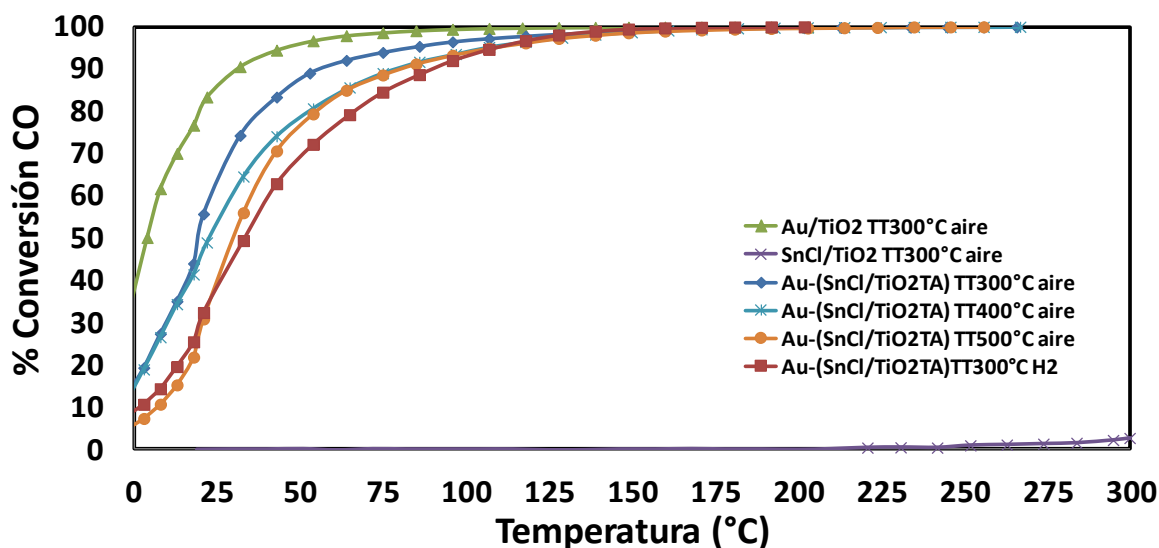


Fig. 4.4.7 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y del bimetalico Au-(SnCl_i/TiO₂-A) preparado por DPU secuencial a partir del precursor SnCl₂ y activados a diferentes temperaturas.

4.4.2.2 Catalizadores preparados por co-DPU

El catalizador Au-Sn/TiO₂ con relación 1:1 preparado por co-DPU fue activado a 300°C con aire e H₂ respectivamente y en ambos casos al ser evaluados en la reacción de oxidación de CO, su rendimiento catalítico fue mucho menor en comparación a la referencia Au/TiO₂ (Fig. 4.4.8). En este caso, la reducción del oro durante el proceso de síntesis y la presencia de un exceso de cloruros en el sistema bimetalico nuevamente tiene un efecto negativo, ya que las pequeñas partículas de oro formadas durante la síntesis sirven como centros de nucleación y al someterlo a un tratamiento térmico se obtiene un tamaño final de partícula de 7.1 nm y por otro lado, los cloruros que aun puedan estar presentes nuevamente actúan como veneno catalítico.

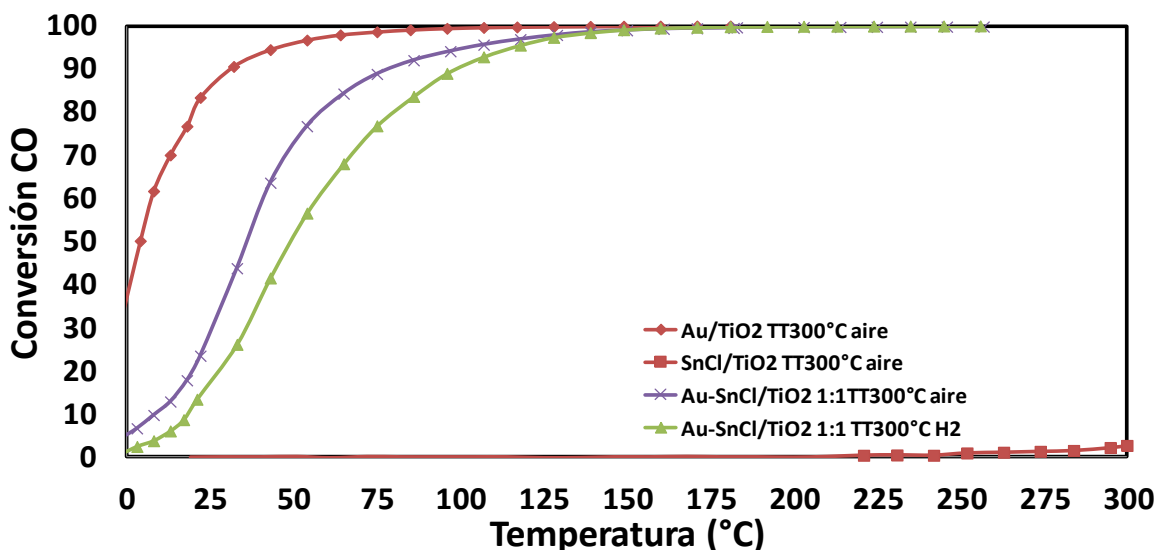


Fig. 4.4.8 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos Au y Sn y del bimetalico Au-Sn preparado por co-DPU a partir del precursor SnCl_2 con relación molar 1:1 y activados a 300°C con aire o H_2

4.5 Espectroscopia UV-visible

La caracterización por espectroscopia UV-visible nos permitió observar cualitativamente si hay o no una interacción entre el oro y el estaño. En principio puede observarse en la Fig. 4.5.2 que el estaño por sí solo no presenta un plasmón característico, mientras que el oro soportado en óxido de titanio y activado a 400°C en aire da un máximo de absorción en aproximadamente 549 nm, que es muy cercano al publicado de 550 nm [45].

De antemano sabemos que la banda de resonancia plasmónica de las nanopartículas de oro se presenta cuando el oro se encuentra en estado metálico, además de que es dependiente del tamaño, forma, composición, distancia entre las partículas y el medio [68], por lo tanto, cualquier corrimiento o cambio de forma de la banda característica del oro en las distintas muestras con respecto a la

referencia de Au/TiO_2 pudiera ser un indicativo de la presencia e influencia del estaño.

En el caso de los catalizadores en los que se sospechaba que el oro se redujo durante la síntesis, fue posible corroborar dicha hipótesis mediante esta técnica de caracterización. Como se observa en la Fig. 4.5.1, se obtuvieron los espectros del soporte (TiO_2) y de la muestra $\text{Sn}/\text{Au}/\text{TiO}_2$, la cual adquirió un color crema después de la síntesis y se observó que efectivamente en estos materiales no hay ninguna banda característica. Por otro lado, al medir por UV-visible 3 de las muestras que se caracterizaron por adquirir un color morado durante la preparación y después del secado, se observó la presencia de la banda de resonancia plasmónica en 549 nm, característica del oro metálico.

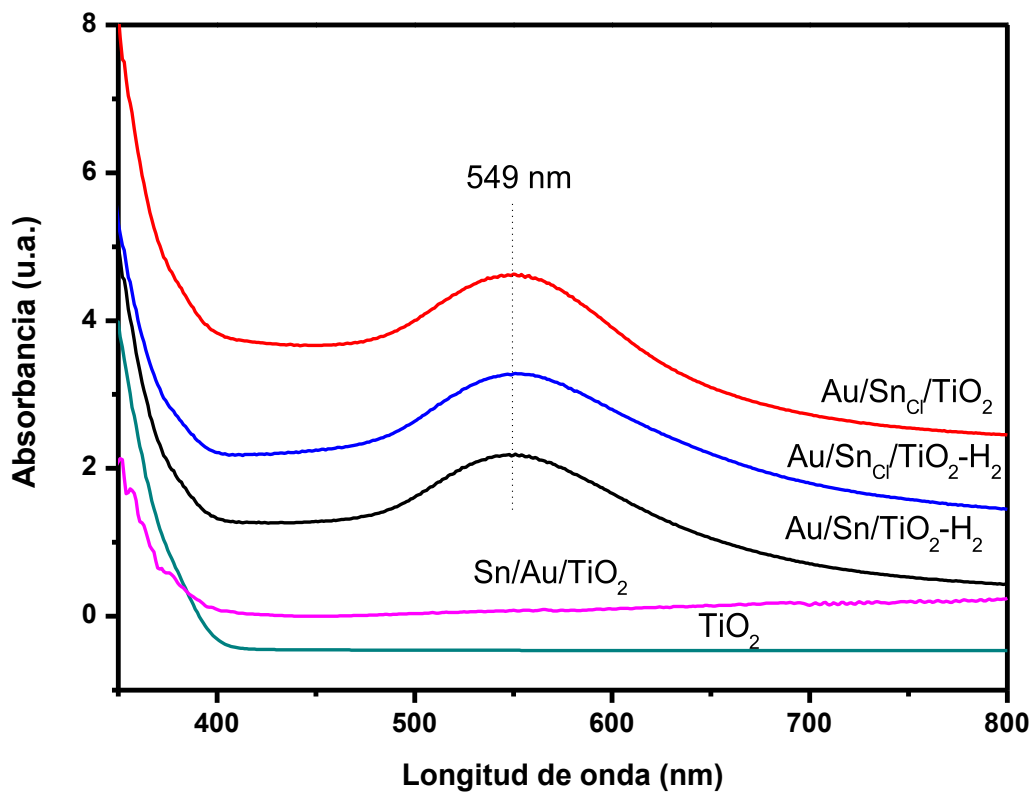


Fig. 4.5.1 Espectros UV-Visible obtenidos después del secado de algunos catalizadores bimetálicos Au-Sn preparados por DPU secuencial

- **Espectros UV-visible de los catalizadores preparados por DPU secuencial a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$**

Los primeros indicios de que el estaño se encuentra interaccionando de alguna manera con el oro, y de la manera en que el método de síntesis y las condiciones de activación están relacionados con este proceso se ve reflejado en la Fig.4.5.2, en la cual se compara el plasmón de cada uno de los catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO₂ sintetizados por DPU secuencial a partir del precursor Na₂O₃Sn•3H₂O y activados con aire a 400°C. En principio puede observarse que en el catalizador que se preparó depositando primero el estaño y posteriormente el oro (Au/Sn/TiO₂), se ve un ligero corrimiento a menores longitudes de onda (538 nm) con respecto a la referencia, lo cual podría estar indicando un menor tamaño de partícula, aunque no es algo que se haya visto reflejado en la actividad catalítica ya que en este caso fue muy similar a la obtenida por la referencia. Por otro lado, un comportamiento contrario se observa en el material que fue preparado depositando primero el estaño, seguido de un tratamiento térmico con H₂ y posteriormente el depósito del oro (Au/Sn/TiO₂-H₂). En este caso la banda se recorrió al rojo, a una longitud de 555 nm, de acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía electrónica, este corrimiento no es resultado de un mayor crecimiento de las partículas de oro, así que probablemente debe ser consecuencia de una mayor interacción entre los metales. Por último, las muestras Au/Sn/TiO₂-A y Sn/Au/TiO₂ no presentan ningún corrimiento con respecto a la referencia, de hecho, la única pequeña diferencia radica en que el plasmón del catalizador Sn/Au/TiO₂ que resultó ser ligeramente más activo se nota un poco más estrecho que el resto, hecho que podría ser relacionado a la homogeneidad del tamaño de partícula.

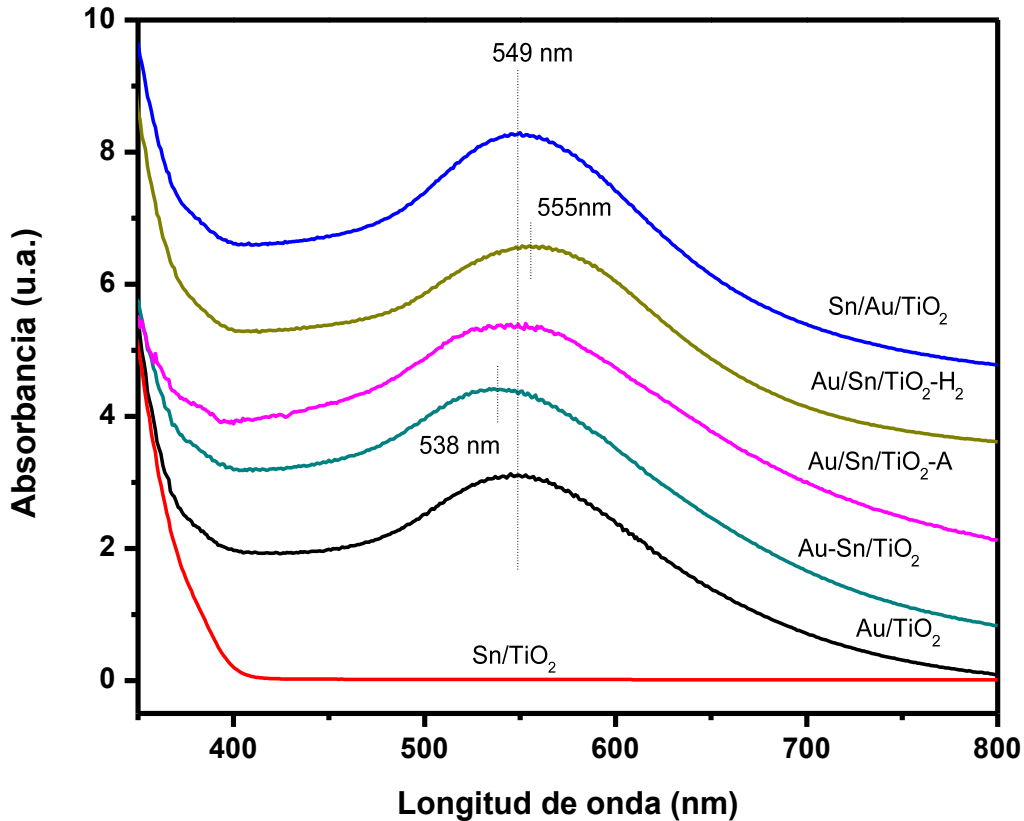


Fig. 4.5.2 Espectros UV-Visible de los catalizadores bimetálicos Au-Sn preparados por DPU secuencial a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$ activados 400°C con aire

Al determinar el plasmón del catalizador con mejor rendimiento catalítico pero activado bajo otras condiciones de tratamiento, se pueden observar algunas diferencias. Al disminuir la temperatura de activación de 400°C a 300°C , el plasmón se mantiene en posición pero se estrecha un poco más con respecto a la referencia, lo que podría interpretarse como una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula. No obstante cuando se modifica el gas de tratamiento y se utiliza H_2 en vez de aire, se aprecia un ensanchamiento de su plasmón y un corrimiento del mismo hacia el rojo de 548 nm a 563 nm (Fig. 4.5.3), lo cual podría estar indicando una mayor interacción entre los metales o muy probablemente una mayor cantidad de estaño en superficie que al segregarse de forma aleatoria simplemente está obstruyendo los sitios activos de las partículas de oro, ya que es importante tener presente que este es el plasmón que corresponde a un

catalizador poco efectivo en la reacción de oxidación de CO y con un menor tamaño de partícula (3.1 nm), el cual en vez de mejorar el rendimiento catalítico lo empeoró considerablemente.

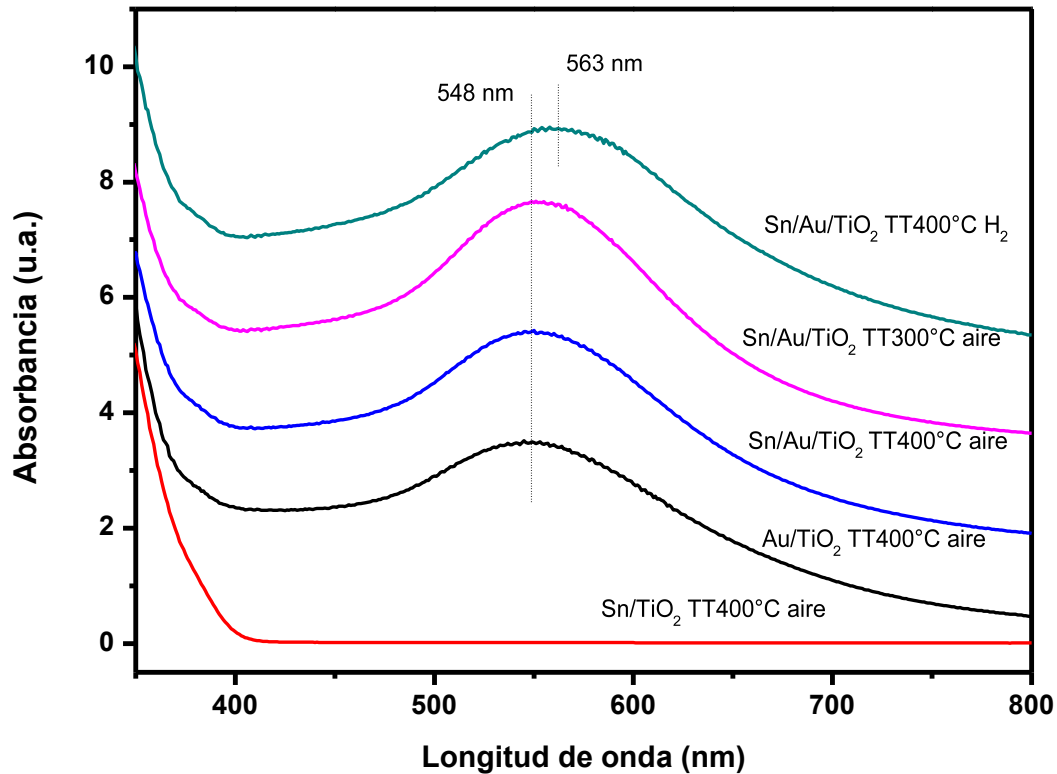


Fig. 4.5.3 Espectros UV-Visible de los catalizadores Au-Sn preparados por DPU secuencial activados bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico

- Espectros UV-visible de los catalizadores preparados por co-DPU a partir de Na_2O_3Sn

Si el catalizador bimetalico es sintetizado por co-DPU no se observa una diferencia en la forma del plasmón cuando el material es activado a diferentes temperaturas bajo un flujo de aire, ya que todos presentan un máximo de absorción a 551 nm emulando a la referencia de Au/TiO₂, sin embargo cuando el

catalizador es activado en presencia de H_2 se advierte un corrimiento hasta 535 nm (Fig. 4.5.4), que es el comportamiento contrario a lo observado en el sistema preparado por DPU secuencial cuando la activación se realizó con este gas, además en este caso, también resultó ser uno de los catalizadores que mejores resultados dio en la reacción de oxidación de CO. Se sabe que un tratamiento con H_2 en el sistema monometálico favorece la formación de partículas de oro más pequeñas, así que considerando el hecho de que a medida que las nanopartículas de oro aumentan su tamaño, la banda del plasmón se desplaza hacia el rojo; en este caso, el desplazamiento hacia el azul concuerda con lo obtenido por microscopía, es decir que bajo estas condiciones de activación se obtienen partículas más pequeñas (3.5 nm) en comparación con el resto de los catalizadores preparados por este método. No obstante, el tamaño de partícula no es el único factor responsable del rendimiento catalítico, sino que también podría estarse reduciendo completa o parcialmente el estaño presente, el cual en su estado metálico tiene un punto de fusión de $231^\circ C$, es decir, que a $400^\circ C$ probablemente hay estaño líquido que podría estar formado estructuras core-shell con un núcleo rico en oro debido a la electronegatividad de éste (2.54 eV) rodeado de una coraza de estaño (1.8 eV); o también podría estarse formando una aleación con la apropiada distribución de los átomos de ambos metales en la superficie de las partículas que favorece la reacción de oxidación de CO.

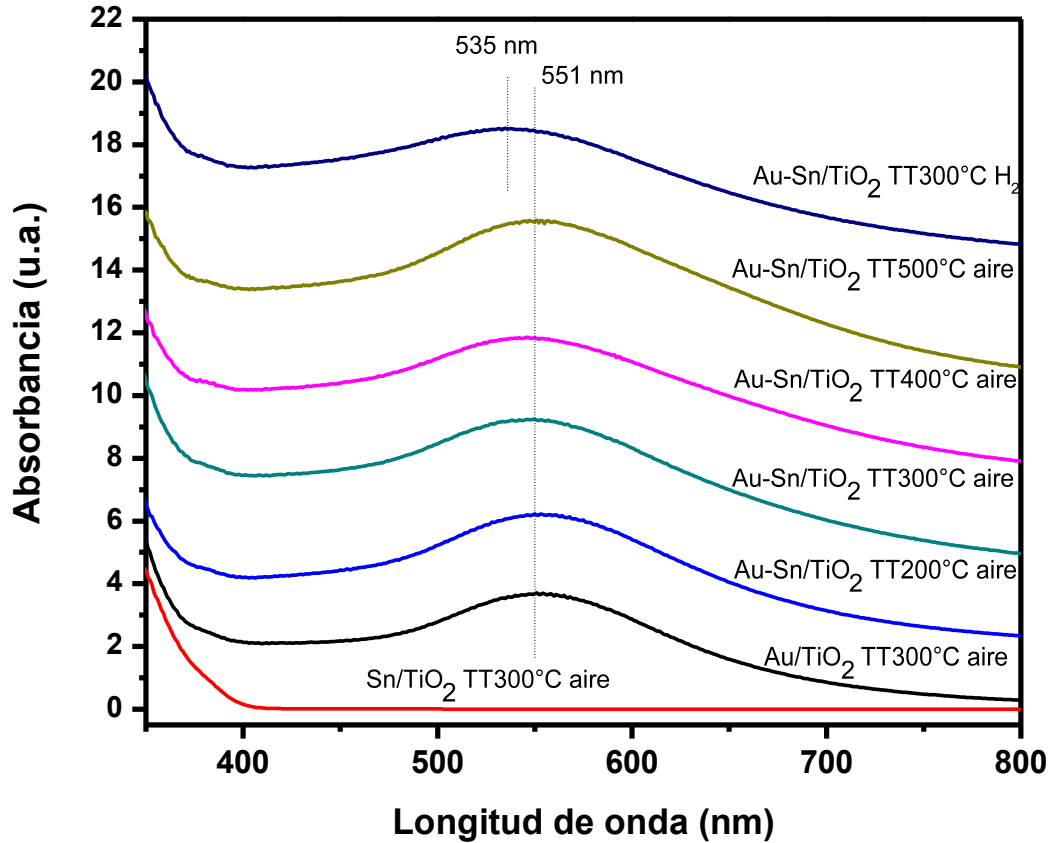


Fig. 4.5.4 Espectros UV-Visible de los catalizadores Au-Sn preparados por co-DPU y tratados térmicamente a diferentes temperaturas con aire y a 300°C con H₂

Como ya se mencionó antes, el estaño no presenta un plasmón y aun así es muy clara su intervención en el sistema bimetalico Au-Sn/TiO₂ sintetizado por co-DPU cuando la relación molar entre ambos metales es modificada, de acuerdo a lo observado en la Fig. 4.5.5. Se observa que el plasmón del catalizador Au-Sn/TiO₂ con una relación molar 1:2, es muy ancho comparado con el resto de las relaciones molares estudiadas, de tal forma que si consideramos que la espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa se caracteriza por ser una técnica de superficie, podríamos suponer que dicho efecto se debe a que el estaño se encuentra en superficie y al menos parcialmente cubre a las partículas de oro, lo cual no sucede en el resto de los catalizadores con relación molar 1:1, 1:0.5 y 1:0.25. Sin embargo, a pesar de que son plasmones muy similares y con

un máximo de absorción en 551 nm, la forma de la banda correspondiente al catalizador con relación 1:0.5 y cuyo rendimiento catalítico fue más alto se nota diferente, algo más ensanchada pero sin llegar al extremo de la relación 1:2, lo que probablemente está relacionado con una mezcla más homogénea de Au/Sn en superficie que quizá es lo que favorece ciertos procesos electrónicos dados bajo condiciones de reacción.

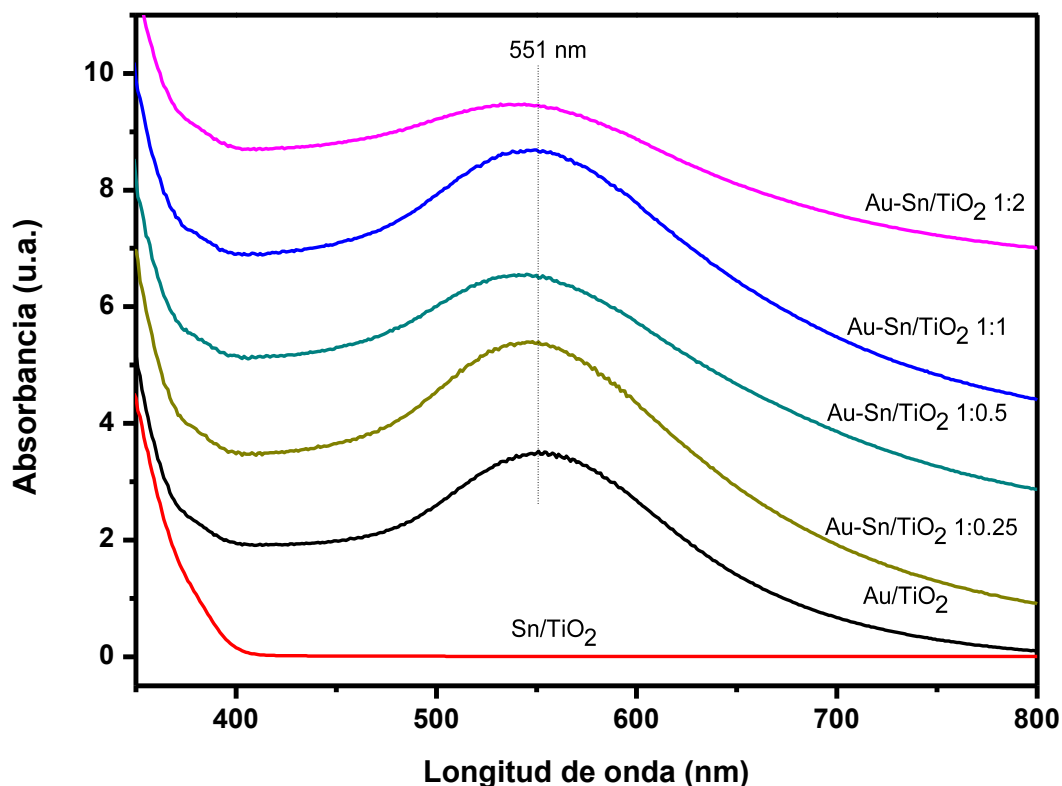


Fig. 4.5.5 UV-Visible de los catalizadores Au-Sn preparados por co-DPU modificando el porcentaje de estaño. Las muestras fueron tratadas a 300°C con aire.

- Espectros UV-visible de los catalizadores preparados por DPU secuencial y co-DPU a partir de SnCl_2

Cuando la síntesis ya sea por DPU secuencial o co-DPU se llevó a cabo utilizando como precursor SnCl_2 , los resultados fueron completamente diferentes a los obtenidos utilizando el precursor sin cloruros en la reacción de CO, ya que en este caso ninguno de los catalizadores obtenidos fue más activo en comparación al catalizador monometálico de Au, sino que por el contrario la actividad se vio bastante disminuida. Sin embargo, cualitativamente no se ven grandes diferencias en los plasmones de este sistema con respecto a la referencia (Fig. 4.5.6), que pudieran justificar el decrecimiento de la actividad, sólo cuando el sistema bimetalico es sintetizado por co-DPU se distingue un ligero corrimiento hacia el azul (544 nm), debido al ensanchamiento de la banda y evidencia de un mayor tamaño de las partículas de oro (7.1 nm). En general, las diferencias observadas deben ser debidas a la mayor cantidad de cloruros presentes en el catalizador.

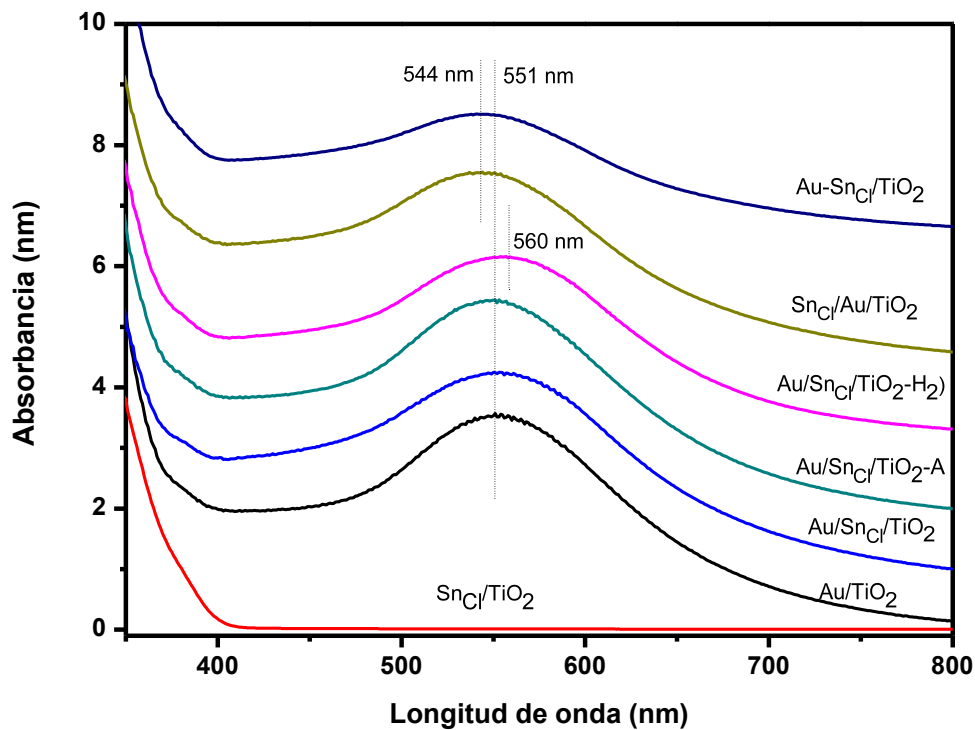


Fig. 4.5.6 Espectros UV-Visible de los catalizadores Au-Sn preparados por DPU secuencial y co-DPU a partir del precursor de SnCl_2

4.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFT)

Varios son los parámetros que controlan la velocidad de la reacción, entre ellos el tamaño de la nanopartícula, su morfología, su contacto con el soporte y el estado de oxidación de los sitios activos. De acuerdo a la literatura, la adsorción de CO en catalizadores de oro puede formar carbonilos con especies de oro metálico, aniónico o catiónico, aunque la asignación de algunas de las bandas sigue siendo polémica [76-77].

En la figura 4.6.1 se muestra la adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico de oro preparado por DPU y activado en aire a 400°C (a) y 300°C (b) respectivamente, observándose 3 bandas características. De acuerdo a Hadjiivanov y col. [76], la primera de ellas en 2105 cm^{-1} , debe ser asignada a especies de $\text{Au}^0\text{-CO}$. Mientras que, una segunda y tercera banda en 2070 y 2050 cm^{-1} respectivamente, corresponden a especies $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$, que se caracterizan por ser menos estables que la banda de oro metálico. Se piensa que estas bandas pueden ser asignadas a carbonilos adsorbidos en oro cargado negativamente. Debido al incremento de la retrodonación π , se espera que el coeficiente de extinción del CO sea más alto en comparación a las especies $\text{Au}^0\text{-CO}$, explicando porque la intensidad de la banda en 2075 cm^{-1} puede llegar a ser mayor. Por otro lado, algunos grupos como el de Bianchi y col. [77-78] relacionan la banda en 2070 cm^{-1} a una nueva especie lineal de CO en oro metálico que surge como producto de una reconstrucción de las partículas de oro dada por la adsorción.

Al activar la referencia monometálica de oro con aire a 300°C y 400°C, la principal diferencia apreciable que se espera radica en el tamaño de partícula, ya que ésta crece conforme incrementa la temperatura de activación. Este parámetro tiene repercusiones directamente en la forma como se lleva a cabo la adsorción de CO,

lo cual queda plasmado en la Fig. 4.6.1, ya que al comparar los resultados es posible identificar que la formación y adsorción de CO sobre los sitios de Au^{δ-} a 300°C se ve favorecida con respecto a la muestra activada a 400°C, la cual se caracteriza por presentar dos bandas a 2070 cm⁻¹ y 2050 cm⁻¹ pero menos intensas en comparación a la de 2100 cm⁻¹.

El crecimiento de la banda en 2100 cm⁻¹ hasta una intensidad máxima para posteriormente disminuir y dar paso al crecimiento de las bandas en 2070 cm⁻¹ y 2050 cm⁻¹ puede ser asociada a una transferencia de carga gradual de la molécula de CO a la partícula de oro, de tal manera que podríamos decir que cuando la muestra de oro monometálico es activada a 400°C con aire se obtiene un catalizador que durante la adsorción de CO se caracteriza por presentar una menor transferencia de carga en comparación al catalizador que es activado a 300°C bajo la misma atmósfera, de acuerdo a lo observado en la Fig. 4.6.1.

Por otra parte, al intentar adsorber CO en la muestra monometálica de Sn/TiO₂ no se observa ninguna banda característica de dicho proceso; únicamente se aprecia la presencia de las bandas representativas del CO gaseoso (Fig. 4.6.2), por lo cual la adsorción de CO en los catalizadores bimetálicos nuevamente solo nos puede dar un indicio de la interacción entre los metales al compararlos con la referencia de oro monometálica.

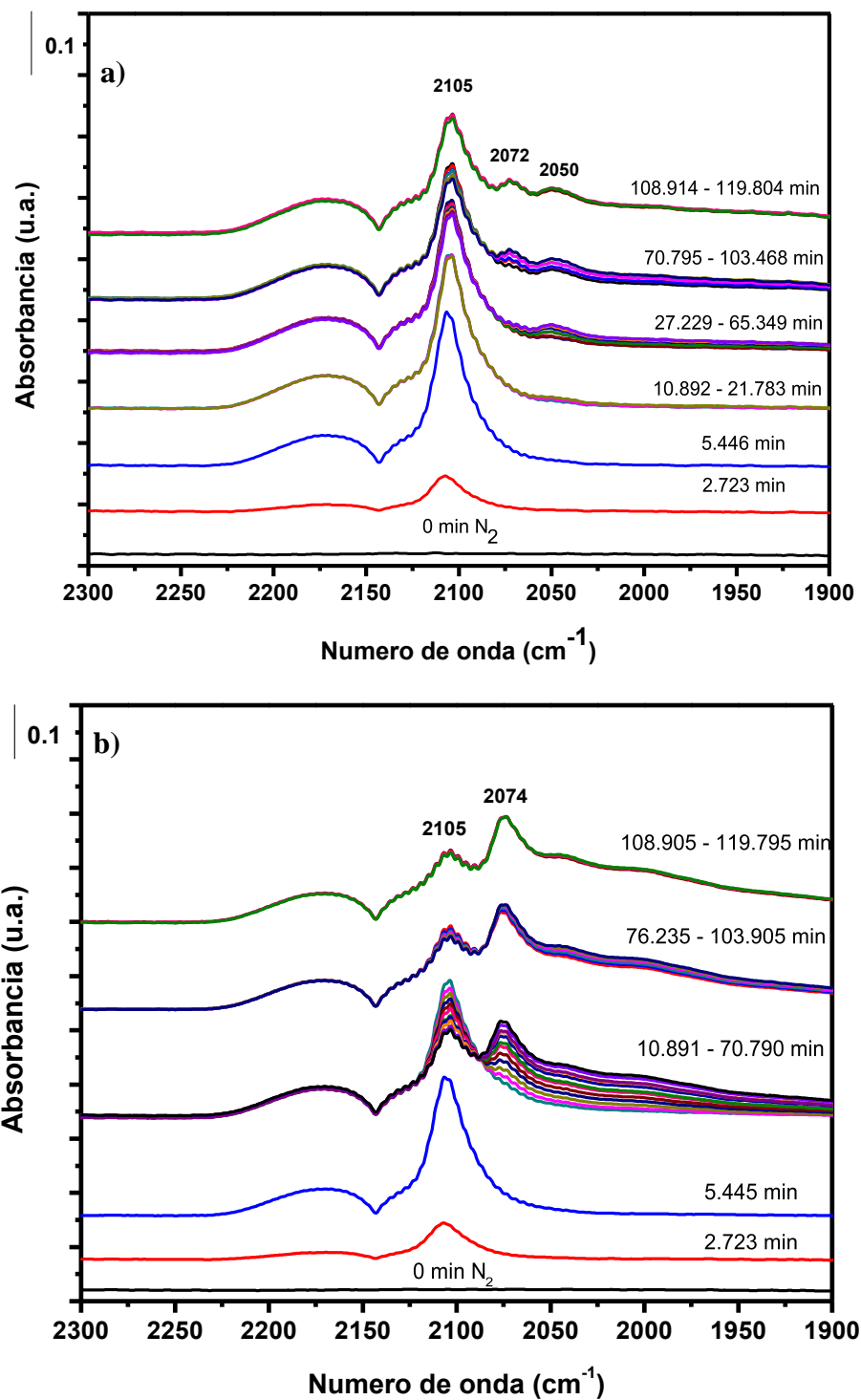


Figura 4.6.1 Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente en el catalizador monometálico Au/TiO₂ activado in situ con aire a: a) 400°C y b) 300°C

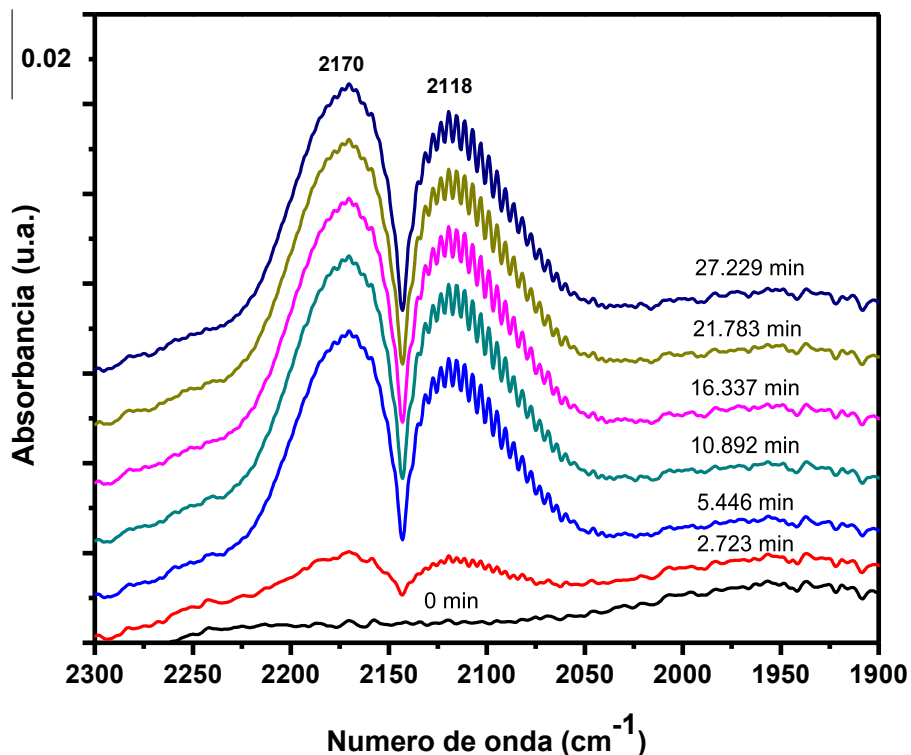


Figura 4.6.2 Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente del catalizador monometálico Sn/TiO₂ preparado por DPU a partir de Na₂O₃Sn y activado in situ a 400°C en aire.

En catalizadores bimetálicos Ir-Sn/SiO₂, la presencia del estaño causa un patrón de adsorción en IR diferente y una disminución de la intensidad observada [79], sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos por esta técnica para los catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO₂, resulta bastante complicado saber exactamente cual es el papel del estaño durante la adsorción de CO, ya que en todos los casos los espectros fueron diferentes en comparación a la referencia y no siguen ningún patrón en específico.

Tomando en consideración la muestra más activa preparada por DPU secuencial Sn/Au/TiO₂ a partir de Na₂O₃Sn•3H₂O, se observa que la banda relacionada a la formación de sitios Au^{δ-} presenta una mayor intensidad que la referencia correspondiente, es decir el catalizador de oro monometálico activado a 400°C, de

tal forma que podríamos suponer que estos sitios están relacionados a partículas más pequeñas y que éstas son las que se encuentran favoreciendo hasta cierto punto la reacción de oxidación de CO o incluso suponer que el estaño le está transfiriendo carga a la partícula de oro, es decir se está presentando un efecto electrónico (Fig. 4.6.3).

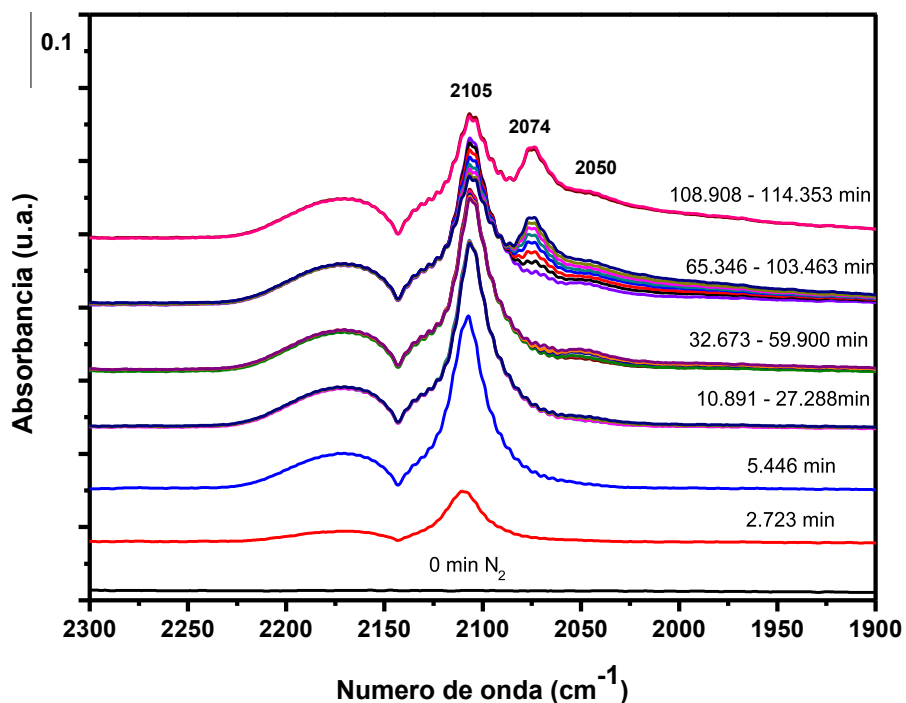


Figura 4.6.3 Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente del catalizador bimetalico Sn-Au/TiO₂ preparado por DPU a partir de Na₂O₃Sn y activado in situ a 400°C en aire.

Por otro lado, al comparar el catalizador bimetalico preparado por co-DPU con la referencia monometalica de oro, nos permite observar que la intensidad de la banda relacionada a los sitios Au^{δ-} es menor cuando el estaño está presente en el sistema en una relación 1:1 (Fig. 4.6.4a), mientras que la adsorción de CO en la muestra bimetalica con relación 1:0.5 (Fig. 4.6.4b) que fue la óptima es todo lo contrario, es decir, se observa incluso una mayor formación de sitios Au^{δ-} con respecto a la referencia y algo similar sucede con la relación Au/Sn 1:2 (ver anexo 2), por lo cual resulta demasiado complicado obtener una conclusión exacta que permita explicar la participación del estaño en este sistema bimetalico, sin

embargo si se puede concluir que su presencia modifica la manera en que el oro adsorbe al CO, lo que sin duda influye en la actividad catalítica de las muestras.

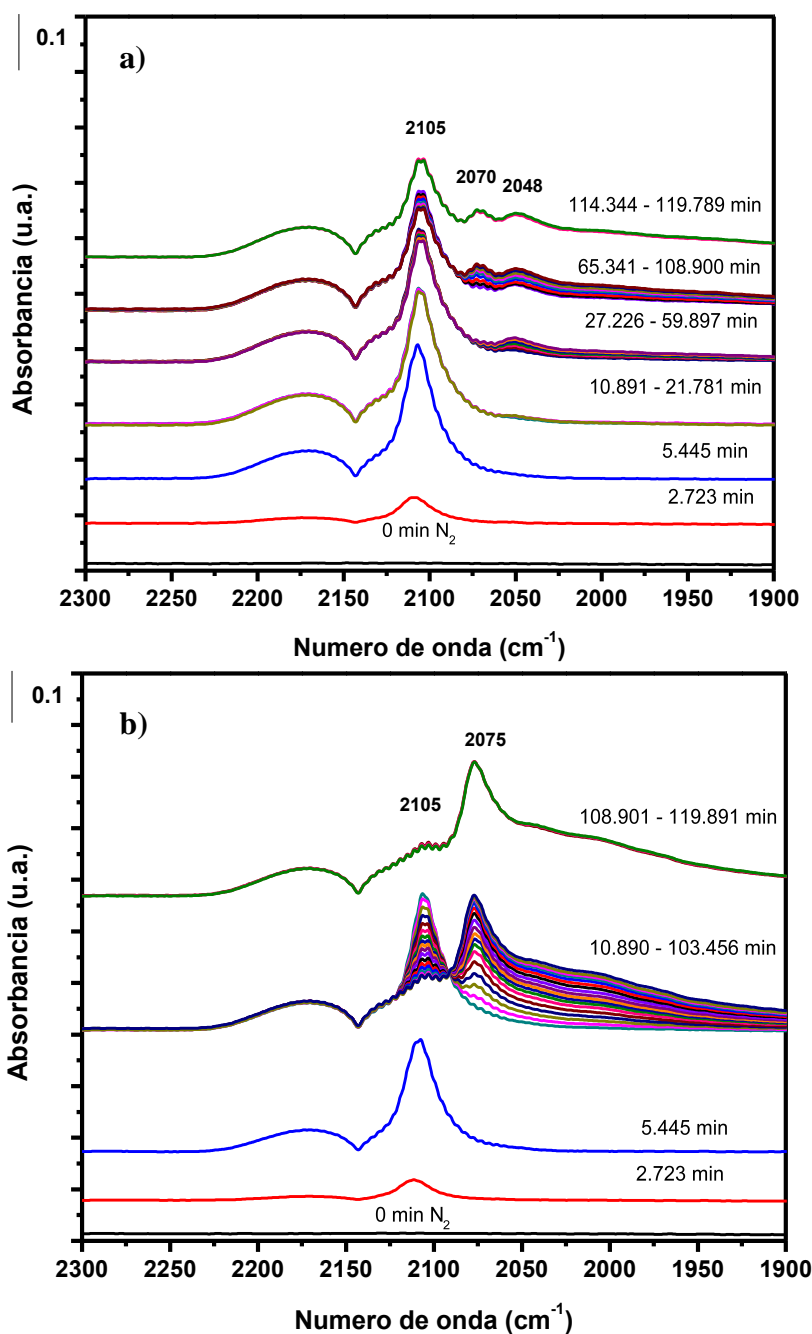


Figura 4.6.4 Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente del catalizador bimetalico Au-Sn/TiO₂ preparado por co-DPU a partir de Na₂O₃Sn y activado in situ a 300°C en aire con relación molar: a) 1:1 y b) 1:0.5.

Cuando el catalizador bimetálico Sn/Au/TiO₂ preparado por DPU secuencial fue activado en atmósfera de hidrógeno se observó una considerable disminución de la actividad catalítica y esto puede justificarse por medio de los análisis DRIFT. Como se observa en la Fig. 4.6.5a, la banda en 2100 cm⁻¹, tienen una intensidad tan pobre que no sobresale de las señales generadas para el CO gaseoso, después, aproximadamente a los 15 minutos comienza a formarse la banda en 2050 cm⁻¹, que en este caso se encuentra recorrida hasta 2040 cm⁻¹ y finalmente hacia los 50 min aparece la banda en 2070 cm⁻¹, observándose que en ambos casos la intensidad es muy baja en comparación con el resto de los espectros DRIFT obtenidos por esta técnica de caracterización. Este comportamiento nos sugiere que la activación en H₂ favorece la segregación del estaño hacia la superficie de las partículas cubriendo de esta forma al oro e inhibiendo la reacción de oxidación de CO.

En el caso del catalizador bimetálico preparado por co-DPU y activado en H₂, su actividad en la reacción de oxidación de CO fue muy similar a la obtenida por el catalizador cuando éste fue activado en aire. Al comparar los espectros DRIFT de ambas muestras (Fig.4.6.4a y Fig.4.6.5b), se observa que son muy similares, lo cual nos podría indicar que mediante este método de síntesis quizá haya una mezcla más homogénea de los metales, y por lo tanto cuando se realiza la activación con H₂, el estaño forma parte de las nanopartículas de oro en vez de cubrirlas.

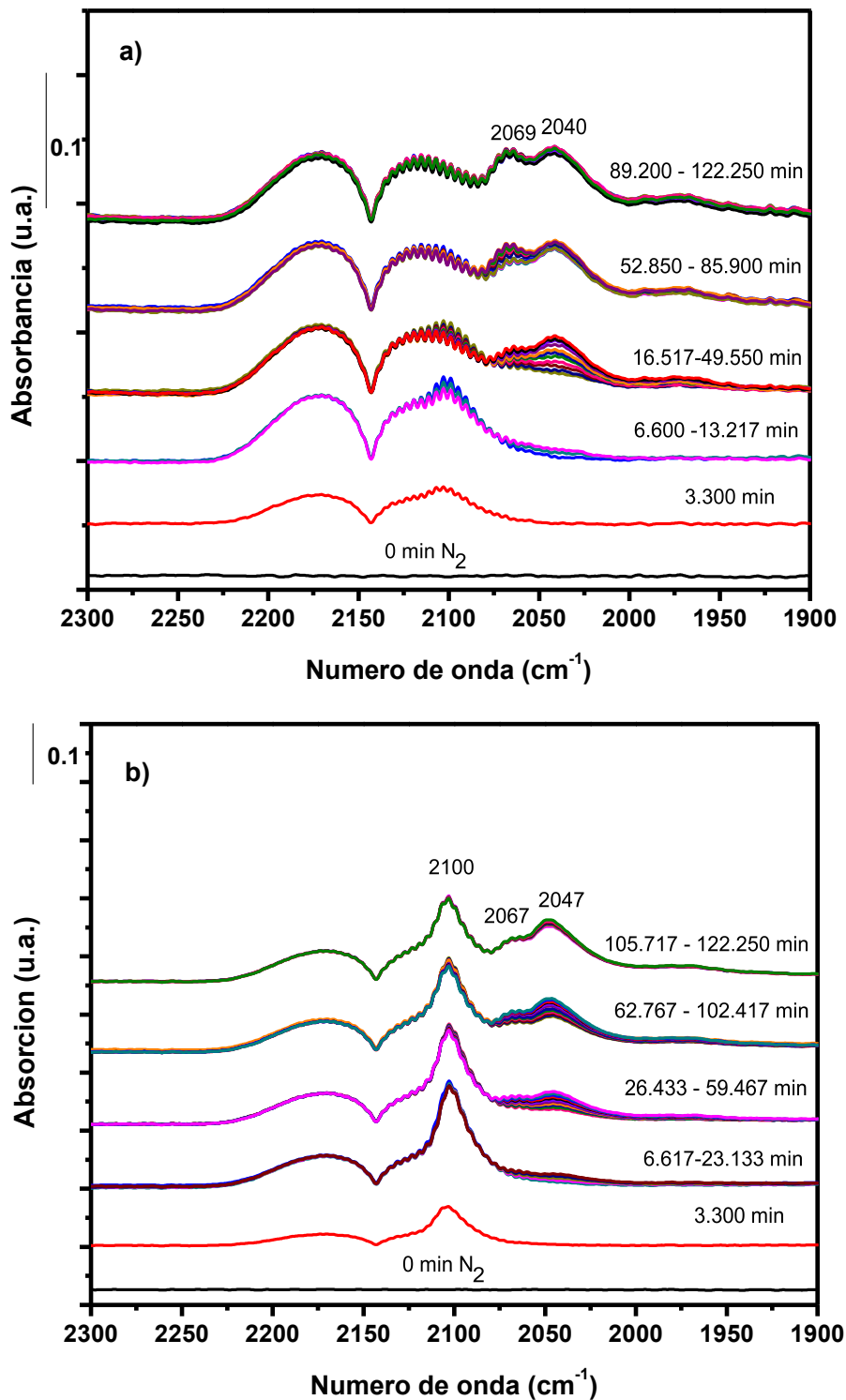


Figura 4.6.5 Espectros DRIFT de adsorción de CO de los catalizadores bimetalicos preparados a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$ por a) DPU secuencial y b) co-DPU activados en atmosfera de H_2 a 400°C y 300°C respectivamente

En el caso del catalizador bimetalico preparado a partir de SnCl_2 por DPU secuencial, a simple vista no parece observarse nada que pudiera justificar su bajo rendimiento en la reacción de oxidación de CO, ya que también se nota una banda intensa a 2100 cm^{-1} que luego va disminuyendo y dando paso a la formación y adsorción de CO en sitios de $\text{Au}^{\delta-}$ en 2050 cm^{-1} y 2070 cm^{-1} . La única diferencia es que el cambio de oro metálico a oro con carga negativa se vuelve un proceso más lento y después de dos horas sigue sin estabilizarse. En general, este comportamiento podría ser adjudicado a la presencia de cloruros (Fig. 4.6.6).

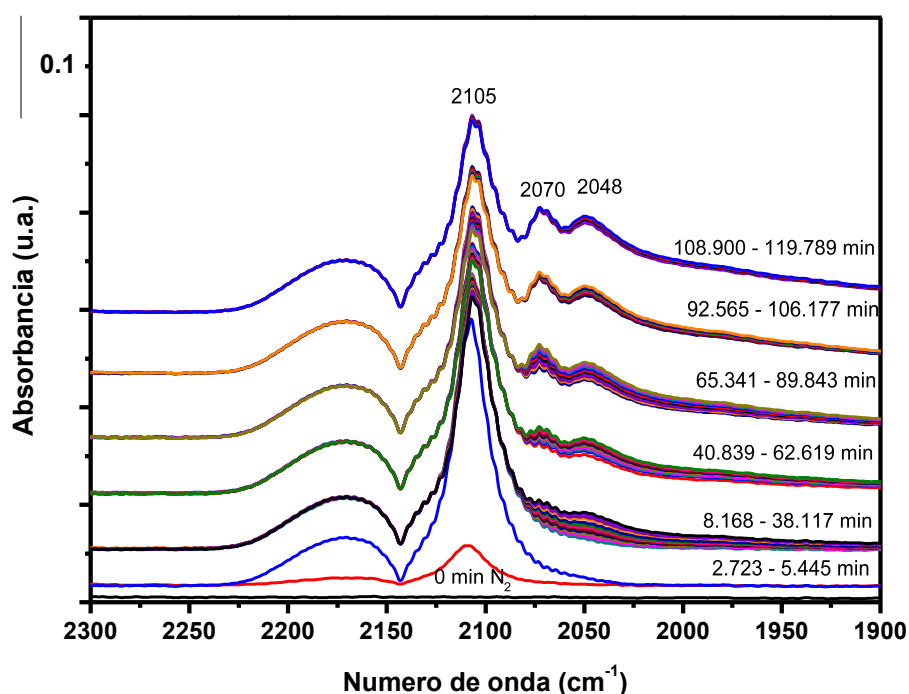


Figura 4.6.6 Espectros DRIFT de adsorción de CO del catalizador bimetalico preparado a partir de SnCl_2 por DPU secuencial activado a 300°C en aire.

4.3 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de algunas de las muestras sintetizadas a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$ tanto por DPU secuencial (Fig. 4.7.1), así como las preparadas por co-DPU (Fig. 4.7.2), únicamente muestran picos característicos de la fase rutilo y anatasa del óxido de titanio, las cuales se encuentran en un 25% y 75% respectivamente, por lo cual se corrobora en todos los casos que el oro se encuentra en un tamaño menor a 5 nm y que el óxido de estaño se encuentra presente en una baja proporción o está en forma de partículas muy pequeñas que incluso en la muestra con relación 1:2 no es posible detectarlo mediante esta técnica.

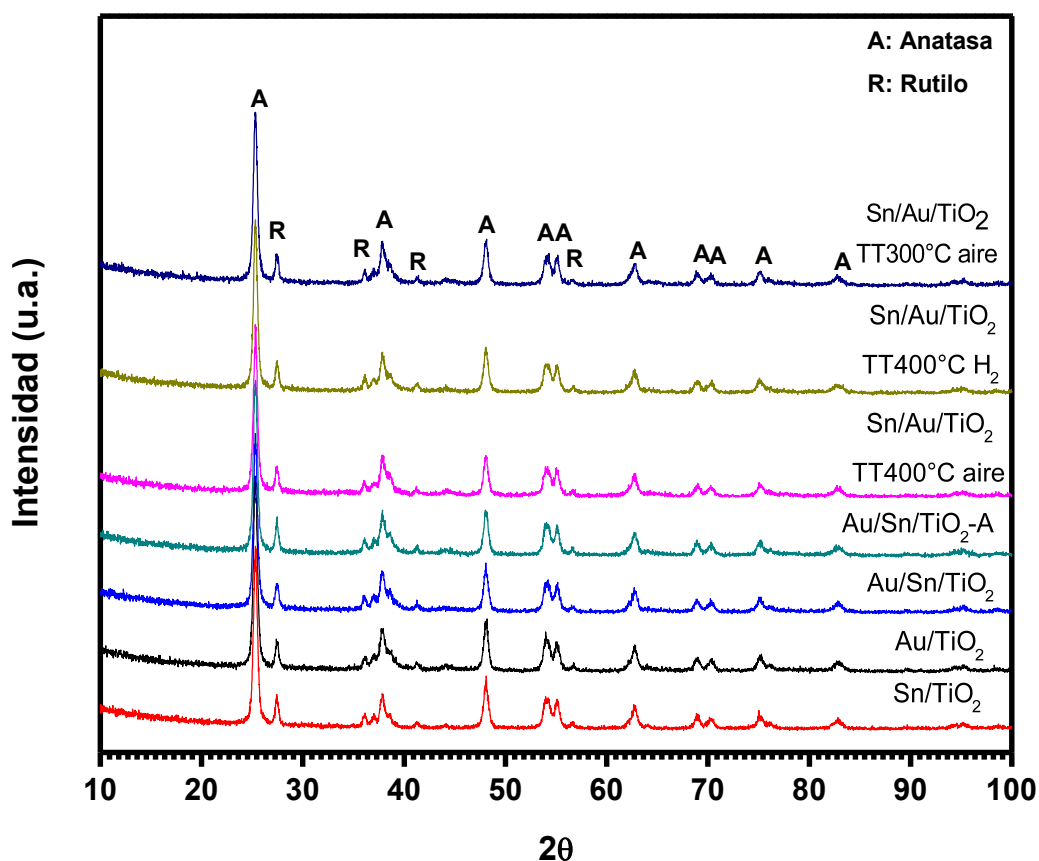


Fig. 4.7.1 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Sn preparados por DPU secuencial a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$

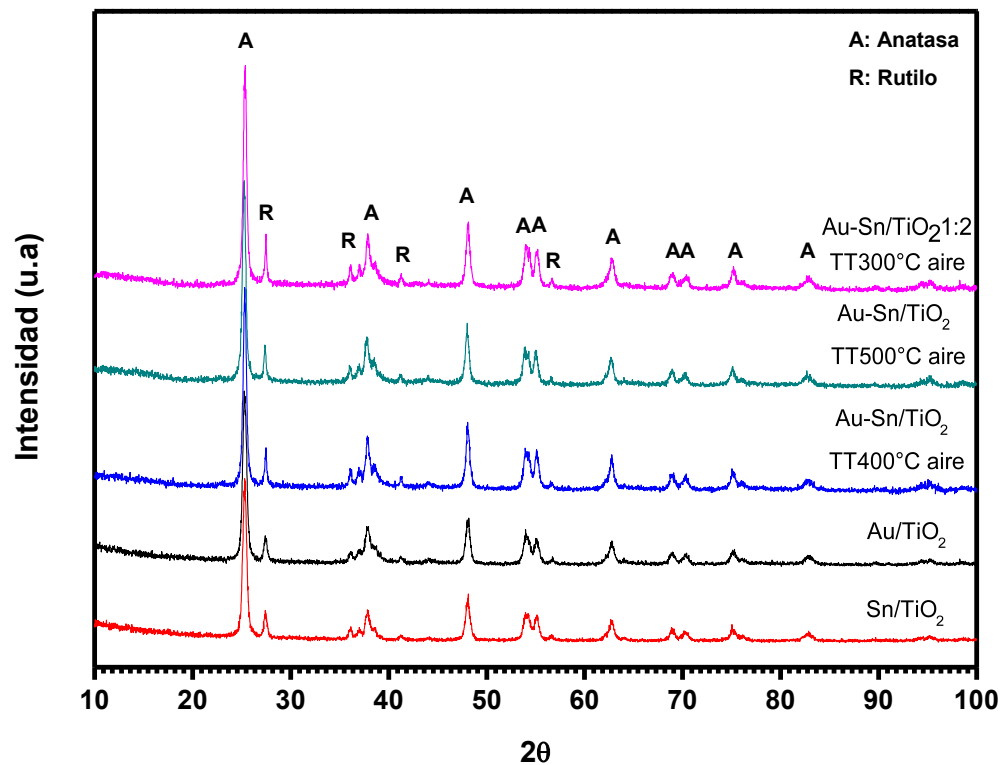


Fig. 4.7.2 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Sn preparados por co-DPU a partir de Na₂O₃Sn

Por otra parte, al obtener el patrón de difracción de dos de las muestras sintetizadas a partir de SnCl₂, una por DPU secuencial y otra por co-DPU, se observa que en la segunda, las nanopartículas de oro crecieron tanto que son detectables por esta técnica, lo cual es acorde con todos los resultados obtenidos con anterioridad, ya que como se mencionó anteriormente, este catalizador fue uno de los materiales que adquirió un color morado durante la síntesis, factor como se ha observado no es deseable, ya que al obtenerse cúmulos de oro reducido durante la síntesis, estas sirven como centros de nucleación durante el tratamiento de activación, dando lugar a un tamaño de partícula más grande (7.1 nm) y una distribución de partícula poco homogénea, de tal manera que esto nos permite explicar porque no son catalizadores eficaces en la reacción de oxidación de CO.

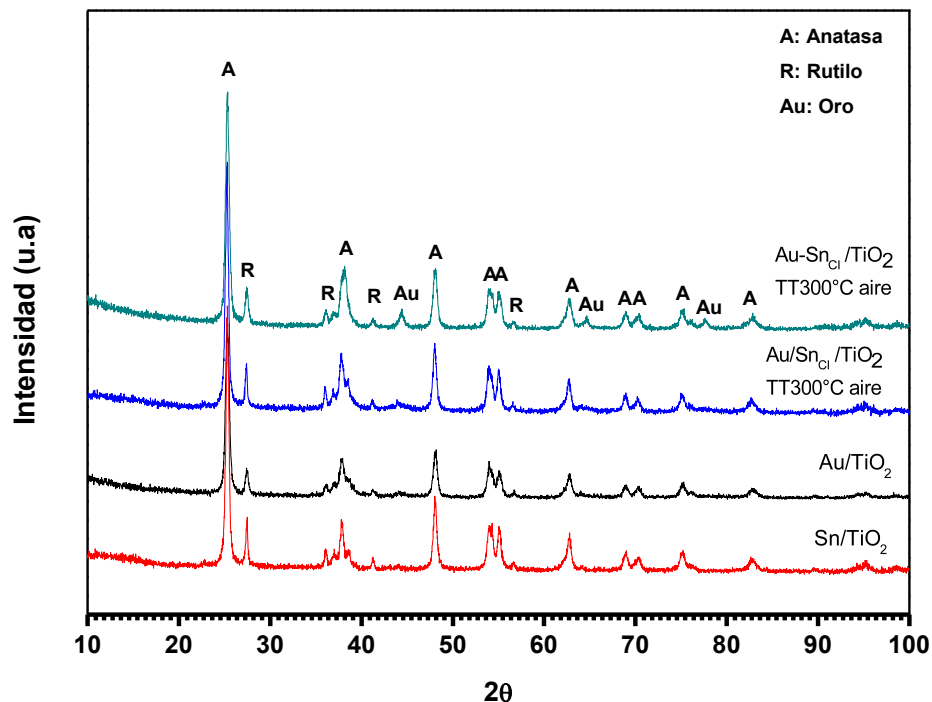


Fig. 4.7.3 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Sn preparados por DPU secuencial y co-DPU a partir de SnCl₂

4.3 Resumen del capítulo

Todos los catalizadores preparados a partir de SnCl₂ resultaron poco eficientes en la reacción de oxidación de CO, ya que bajo ninguna circunstancia se logró obtener un material con una conversión mayor al 55% en comparación a la obtenida por la referencia monometálica (~83%), lo cual como ya se ha mencionado puede deberse principalmente a dos factores: 1) la cantidad de cloruros presentes en el sistema y 2) la obtención de partículas de oro mayores a 5 nm.

En el caso de los catalizadores preparados a partir de Na₂O₃Sn se encontró que catalizadores con cierto grado de sinergia en la reacción de oxidación de CO pueden ser obtenidos tanto por DPU secuencial, así como por co-DPU, pero es

necesario tener bien controladas todas las condiciones de síntesis y de activación del catalizador.

Cuando la síntesis se llevó a cabo a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$ por DPU secuencial, a partir de las modificaciones realizadas al método, se encontró que el procedimiento óptimo consiste en depositar en primer lugar el oro y posteriormente el estaño, manteniendo una relación molar 1:1, y fijando la cantidad de oro al 3%. Finalmente, se estableció que este catalizador deber ser activado a 400°C en aire, ya que al realizar la activación en una atmósfera reductiva, se obtuvo una conversión de apenas el 4% a temperatura ambiente. De acuerdo a las técnicas de caracterización, se intuye que al activar este material con H_2 , probablemente el estaño tiende a estar en mayor proporción en las partículas de oro o quizá a segregarse sobre ellas, cubriendo los sitios activos del oro. Por UV-visible, se observó que éste catalizador, es el único que presenta un espectro con un corrimiento de 549 nm a 563 nm con respecto a la referencia, característica que no puede ser adjudicado a un incremento en el tamaño de la partícula, ya que por microscopía electrónica, se aprecia que probablemente por la atmosfera usada en la activación, el tamaño resulta ser menor en comparación al resto de los catalizadores sintetizados por éste método. Por otro lado, la caracterización por DRIFT también pone de manifiesto que debe haber una mayor cantidad de estaño en la superficie de las partículas, ya que la adsorción del CO mostrada por este catalizador fue casi inexistente en comparación a la referencia de oro o la muestra bimetalica más activa ($\text{Sn}/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 1:1 activada en aire).

En cuanto a los catalizadores preparados por el método co-DPU, se observó que la cantidad de estaño colocada en el sistema juega un papel muy importante, ya que el catalizador más activo se obtuvo cuando los metales fueron colocados en una relación molar Au-Sn 1:0.5, seguido de las relaciones molares 1:1, 1:0.25 y 1:2, es decir, que existe una cantidad óptima que debe ser colocada de ambos metales para que el catalizador presente un efecto sinérgico. Respecto a las condiciones de activación, se encontró que la temperatura óptima de activación

fue 300°C, mientras que la atmósfera de tratamiento puede ser tanto oxidativa, así como reductiva, ya que en ambos casos se obtuvieron catalizadores que al ser evaluados en la reacción de oxidación de CO, muestran conversiones muy similares (~90%) y ligeramente superiores a la mostrada por la referencia (~83%). No obstante, es importante tener presente que las especies y los mecanismos involucrados deben ser diferentes, ya que los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización así lo sugieren. Por ejemplo, mediante espectroscopia UV-visible, se observa un corrimiento hacia el azul de 16 nm de la banda plasmónica del catalizador activado con H₂ (535 nm) con respecto a las bandas del catalizador activado en aire y la referencia, las cuales se presentan en 551 nm, por lo tanto, este corrimiento puede ser atribuido a una mayor interacción entre los metales (posible aleación) y/o una distribución diferente de los átomos en la superficie de la partícula. Por otra parte, mediante espectroscopia DRIFT, se aprecia que la forma en que se lleva a cabo la adsorción de CO sobre los sitios activos de oro de estos dos materiales es ligeramente diferente, ya que en el catalizador activado con H₂, la disminución de la banda asignada a sitios Au⁰ para dar paso a la formación de las bandas asignadas a Au^{δ-} es más rápida que en el caso del catalizador activado con aire, es decir, que puede estar dándose una mayor transferencia de carga de la molécula de CO a las partículas de oro en el caso del catalizador activado en H₂. No obstante esta condición no es resultado únicamente de la atmósfera bajo la cual se lleva a cabo la activación del catalizador, ya que la muestra que presentó un mayor efecto sinérgico a temperatura ambiente, (Au-Sn 1:0.5 activada en aire) mostró una total y más rápida desaparición de la banda asignada a oro metálico y la formación de sitios de adsorción Au^{δ-}, comportamiento que resultó ser muy similar al mostrado por la referencia monometálica, de tal manera que tampoco se puede decir que esta posible transferencia de carga sea completamente responsable de la actividad catalítica lograda por el catalizador, más bien se asume que la eficiencia de los materiales es resultado de la suma de todos los factores ya mencionados en el capítulo. La tabla 4.8 muestra un resumen de lo observado en los catalizadores más representativos.

Tabla 4.8 Catalizadores más representativos preparados a partir de Na₂O₃Sn

Muestra	Método y condiciones de activación	Observaciones			
		Actividad Catalítica (22°C)	Tamaño de partícula (nm)	UV-visible (nm)	DRIFT
Referencia Au/TiO ₂	DPU TT400°C aire	76%		549	+
Sn/Au/TiO ₂ 1:1	DPU secuencial TT400°C aire	86%	3.7	549	++
Sn/Au/TiO ₂ 1:1	DPU secuencial TT400°C H ₂	4%	3.1	563	-
Referencia Au/TiO ₂	DPU TT300°C aire	83%	3.2	551	+++
Au-Sn/TiO ₂ 1:1	co-DPU TT300°C aire	90%	4	551	+
Au-Sn/TiO ₂ 1:1	co-DPU TT300°C H ₂	90%	3.5	535	++
Au-Sn/TiO ₂ 1:0.5	co-DPU TT300°C aire	92%	3.8	551	+++

- Nula transferencia de carga

+Poca transferencia de carga

++Media transferencia de carga

+++Alta transferencia de carga

Conclusiones

Con el presente trabajo fue posible determinar que el estaño puede ser depositado y formar un sistema bimetálico Au-Sn/TiO₂ tanto por el método DPU secuencial como por co-DPU, no obstante, también se demostró que la selección del precursor es sumamente importante para obtener un catalizador efectivo, ya que la utilización de SnCl₂ como precursor del segundo metal (promotor) favorece la reducción del oro durante la síntesis y en general resulta perjudicial en la reacción de oxidación de CO, probablemente debido a la presencia de cloruros residuales en la muestra.

La caracterización por EDS nos permitió mostrar que cuando el sistema bimetálico Au-Sn/TiO₂ 1:1 es sintetizado por DPU secuencial, el estaño se deposita en su totalidad y lo mismo sucede con el oro. En cuanto a la síntesis por co-DPU, los resultados indican que una relación molar 1:1 entre los metales permite depositar el 100% de oro y un 80% del estaño.

En cuanto a la actividad catalítica, los sistemas bimetálicos que presentaron un efecto sinérgico fueron los sintetizados a partir de Na₂O₃Sn•3H₂O. En el caso de los catalizadores bimetálicos preparados por DPU secuencial, se demostró que pequeñas variaciones en el método de síntesis, como es el orden del depósito o un tratamiento intermedio entre el depósito del primer y segundo metal, así como las condiciones de activación son determinantes en el rendimiento catalítico de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO. A partir de los resultados obtenidos, se mostró que el procedimiento utilizado para obtener un catalizador con cierto grado de sinergia en la reacción de oxidación de CO consistió en preparar Au/TiO₂, secarlo, posteriormente depositar el estaño y llevar a cabo la activación del mismo en aire a 400°C. Además, también se observó que la modificación de la relación molar no es un factor que sea determinante y que la mejora en el rendimiento solo se obtiene manteniendo una relación atómica 1:1.

En el caso de los catalizadores preparados por co-DPU se observó lo contrario, es decir, que la relación molar si es un factor determinante en la actividad, siendo la relación molar 1:0.5 Au/Sn, la proporción adecuada para obtener el catalizador que presentó un efecto sinérgico, debido posiblemente a que una mayor proporción de estaño en el catalizador genera un enriquecimiento de la superficie de las partículas con este metal, lo que provoca una disminución de la actividad catalítica.

De manera general, se puede concluir que el procedimiento de preparación, la selección del precursor, así como el adecuado control de las condiciones y variables durante la síntesis son determinantes si se desea obtener un catalizador eficiente y reproducible.

Por otra parte, por microscopía electrónica fue posible determinar el tamaño promedio de las partículas de oro en los catalizadores más representativos e identificar que los sintetizados a partir del precursor de SnCl_2 se caracterizan por presentar un mayor tamaño de partícula, especialmente los preparados por co-DPU.

En el caso de los catalizadores preparados a partir de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$ por ambos métodos, lo que se logró observar fue que el estaño le confiere una mayor homogeneidad a estos sistemas en comparación con la referencia, debido a que hay cierta interacción entre ambos metales, lo cual queda de manifiesto a través de los resultados obtenidos de la caracterización por espectroscopia UV-visible e IR (DRIFT's) y aunque éstos no resultan concluyentes sobre la naturaleza de dicha interacción, si nos permiten intuir lo que podría estar sucediendo en algunos casos. Por ejemplo por UV-visible, el corrimiento de la banda plasmónica característica del oro a mayores o menores longitudes de onda cuando el catalizador bimetalico es activado con H_2 podría estar indicando la formación de una aleación en el caso del catalizador preparado por co-DPU que favorece la reacción de oxidación de CO y una mayor cantidad de estaño que obstruye los

sitios activos de la partícula de oro en el caso del catalizador preparado por DPU secuencial, lo cual se ve reafirmado al analizar los espectros DRIFT y observar que la adsorción de CO en este catalizador es prácticamente nula.

Por otra parte, en el caso de los catalizadores activados en aire, debido a que la formación e intensidad de la banda en 2100 cm^{-1} asignada a oro metálico que posteriormente disminuye y da paso a las bandas en aproximadamente 2050 y 2070 cm^{-1} asignadas a especies de $\text{Au}^{\delta-}$ no siguen un patrón específico, es complicado determinar el papel del estaño en este proceso ya que quizá igual que la molécula de CO, podría estar transfiriendo carga a la partícula de oro. No obstante, es necesario considerar otras técnicas de caracterización más apropiadas que nos permitan conocer el arreglo de los átomos de estaño y oro en la superficie del catalizador (por ejemplo XPS) y el grado de participación de cada uno de ellos en la reacción de oxidación de CO, ya que de acuerdo a los resultados de actividad obtenidos, en muchos casos la actividad resulta menor que la obtenida por el catalizador monometálico.

Bibliografía

- [1] Bender Myron L., Brubacher Lewis J., (1997), "Catálisis y acción enzimática", Barcelona, España: Reverté
- [2] Izquierdo José F., Cunill Fidel, Tejero Javier, Iborra Montserrat, Fité Carles, 2004 "Cinética de las Reacciones Químicas", Barcelona: Uni. Barcelona.
- [3] Hvolbæk Britt, Janssens Ton V.W., Clausen Bjerne S., Falsig H., Christensen Claus H., Nørskov Jens K., "Catalytic activity of Au nanoparticles", *J: Nano Today*, 2/4:14-18 (2007)
- [4] Carballo Suárez Luis M., (2002), "Introducción a la catálisis Heterogénea", Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- [5] Gong J., "Structure and Surface Chemistry of Gold – Based Model Catalysts", *Chem. Rev.*, 112/5: 2987-3054 (2012).
- [6] Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J., Ishida T., Haruta M., "Heterogeneous Catalysis by Gold", *Adv. Catal.*, 55:1-106 (2012).
- [7] Daniel Marie-Christine, Astruc D., "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology", *Chem. Rev.* 104/1:293-346 (2004).
- [8] Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov Sh. K., Freund H.-J., "Surface Chemistry of Catalysis by Gold", *Gold Bulletin*, 37/1-2:72-124 (2004).
- [9] Corti C. W., Holliday R. J., Thompson D. T., "Progress towards the commercial application of gold catalysts", *Top. Catal.*, 44/1-2:331-343 (2007).
- [10] Carreras J., Echavarren A. M., "Catálisis homogénea con oro: desde los primeros pasos hasta la fiebre del oro", *An. Quím.*, 110/2:140-143 (2014).
- [11] Urresta J., González O., Rodríguez J., "Preparación y caracterización del óxido de estaño y su uso como catalizador en la reacción de epoxidación de esteres grasos insaturados", *Ingeniería y Competitividad*, 16/1:49-59 (2014).

- [12] Wang S., Huang J., Geng L., Zhu B., Wang X., Wu S., Zhang S., Huang W., "Tin dioxide supported nanometric gold: synthesis, characterization, and low temperature catalytic oxidation of CO", *Catal. Lett.*, 108/1-2:97-102 (2006).
- [13] Zhao J., Xu X., Li X., Wang J., "Promotion of Sn on the Pd/AC catalyst for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde", *Catal. Commun.*, 43:102-106 (2014).
- [14] Freakley S., He Q., Harry J., Lu L., Crole D., Morgan D., Ntainjua E., Edwards J., Carley A., Borisevich A., Kiely C., Hutchings G., "Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ with high selectivity" *Materials and Methods*, 351:965-968 (2016).
- [15] Srinivasan R., Davis Burtron H., "The structure of platinum-tin reforming catalysts", *Platinum Metals Rev.*, 36/3:151-163 (1992).
- [16] Taniya K., Jinno H., Kishida M., Ichihashi Y., Nishiyama S., "Preparation of Sn-modified silica-coated Pt catalysts: A new Pt-Sn bimetallic model catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde" *J. Catal.*, 288:84-91 (2012).
- [17] Margitfalvi J. L., Borbáth I., Hegedüs M., Tfirst E., Göbölös S., Lázár K., "Low-Temperature CO Oxidation over New Types of Sn-Pt/SiO₂ Catalysts", *J. Catal.* 196, 200-204 (2000).
- [18] Margitfalvi J. L., Borbáth I., Lázár K., Tfirst E., Szegedi A., Hegedüs M., Göbölös S., "In Situ Characterization of Sn-Pt/SiO₂ Catalysts Used in Low Temperature Oxidation of CO", *J. Catal.*, 203:94-103 (2001).
- [19] Margitfalvi J. L., Borbáth I., Lázár K., Hegedüs M., Szegedi A., Lázár K., Göbölös S., Kristyán S., "Low temperature oxidation of CO over tin-modified Pt/SiO₂ catalysts", *Catal. Today*, 73:343-353 (2002).
- [20] Michalak W. D., Krier J. M., Alayoglu S., Shin J-Y., K wangjin A., Kyriakos K., Liu Z., Somorjai G. A., "CO oxidation on PtSn nanoparticle catalysts occurs at the interface of Pt and Sn oxide domains formed under reaction conditions", *J. Catal.*, 312:17-25 (2014).
- [21] Zanella R., Giorgio S., Henry C.R., Louis C., "Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂", *C. J. Phys. Chem. B*, 106: 7634-7642 (2002).

- [22] Zanella R., Delannoy L., Louis C., "Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition – precipitation with NaOH and urea", *Appl. Catal. A Gen.*, 291:62-72 (2005).
- [23] Shubert M. M., Hackenberg S., Van Veen A. C., Muhler M., Plizak V., Behm R. J., "CO Oxidation over Supported Gold Catalysts – Inert and Active Support Materials and their roles for oxygen supply during reaction", *J. Catal.*, 197:113-122 (2001).
- [24] Xiao Y. L., Aiqin W., Tao Z., Chung-Yuan M., "Catalysis by gold: New insights into the support effect", *Nano Today*, 8:403-416 (2013).
- [25] Liu H., Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Shido, T., Asakura, K., and Iwasawa, Y., "Active Oxygen Species and Mechanism for Low-Temperature CO Oxidation Reaction on a TiO₂-Supported Au Catalyst Prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and As-Precipitated Titanium Hydroxide"; *J. Catal.* 185:252-264 (1999).
- [26] Frost, J. C., "Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts", *Nature*; 18:577-580 (1988).
- [27] Schubert, M. M., Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A., and Behm, R. J., "Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃", *J. Power Sources* 84:175-182 (1999).
- [28] Janssens T.V.W., Carlsson A., Puig-Molina A., Clausen B. S., "Relation between nanoscale Au particle structure and activity for CO oxidation on supported gold catalyst", *J. Catal.* 240:108-113 (2006).
- [29] Oh H.-S Oh, Yang J. H., Costello C. K., Wang Y. M., Bare S. R., Kung M. C., "Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts", *J. Catal.*, 210:375-386 (2002).
- [30] Lopez-Acevedo O., Kacprzak A. K., Akola J., Hakkinen H., "Quantum size effects in ambient CO oxidation catalysed by ligand-protected gold clusters" *Nat. Chem.* 2:329- (2010).
- [31] Concepción P., Carrettin S., Corma A., "Stabilization of cationic gold species on Au/CeO₂ catalysts under working conditions", *Appl. Catal. A: Gen.* 307:42-45 (2006).

- [32] Wang F., Ueda W., Xu J., "Detection and Measurement of Surface Electron Transfer on Reduced Molybdenum Oxides (MoOx) and Catalytic Activities of Au/MoOx, *Angew. Chem.*, 51:3883-3887 (2012).
- [33] Yi G., Yang H., Li B., Li B., Lin H., Tanaka K., Yuan Y., "Preferential CO oxidation in a H₂-rich gas by Au/CeO₂ catalysts: Nanoscales CeO₂ shape effect and mechanism aspect", *Catal. Today* 157:83-88 (2010).
- [34] Widmann D., Liu Y., Schuth F., Behm R.J., "Support effects in the Au-catalyzed CO oxidation – Correlation between activity, oxygen storage capacity, and support reducibility", *J. Catal.* 276:292-305 (2010).
- [35] Bond G. C., Louis C., Thompson D., "Catalysis by Gold", *Catalytic Science Series- Vol. 6*, (2006)
- [36] Haruta M., "Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides", *Cattech* 6/3:102-114 (2002).
- [37] Zanella R., Louis C., "Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples", *Catal. Today* 107-108: 768-777 (2005).
- [38] Tsubota, S., Cunningham D. A. H., Bando Y., Haruta M., "Preparation of highly dispersed gold on titanium and magnesium oxide", *Stud.Surf. Sci. Catal.* 91:227 (1995).
- [39] Yang J., Henao J., Raphulu M., Wang Y., Caputo T., Groszek A., Kung M., Scurrill M., Miller J., Kung H., "Activation of Au/TiO₂ Catalyst for CO Oxidation", *J. Phys. Chem. B*, 109:10319-10326 (2005).
- [40] Costello, C. K.; Guzman, J.; Yang, J. H.; Wang, Y. M.; Kung, M. C.; Gates, B. C.; Kung, H. H., "Activation of Au/ γ -Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation: Characterization by X-ray Absorption Near Edge Structure and Temperature Programmed Reduction", *J. Phys. Chem. B*, 108:12529-12536 (2004).
- [41] Schumacher B., Plzak V., Kinne M., Behm R. J. "Highly active Au/TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability" *Catal. Lett.*, 89/1-2:109-114 (2003).

- [42] Mahmood A., Ramay S. M., Al-Zeghayer Y., Haider S., Shar M., Khalid Y., "Thermal Treatment Effect on Catalytic Activity on Au/TiO₂ for CO Oxidation", *Appl. Mechanics and Mater.*, 548-549:254-258 (2014).
- [43] Daté M., Ichihashi Y., Yamashita T., Chiorino T., Boccuzzi F., Haruta M., *Catal. Today* 72:89-94 (2002).
- [44] Zwijnenburg A., Goossens A., Sloof W. G., Crajé W. J., van der Kraan A. M., Joss de Jongh L., Makkee M., Moulijn J. A., *J. Phys. Chem. B* 106: 9853-9862 (2002).
- [45] Zanella R., Giorgio S., Shin C. H., Henry C. R., Louis C., "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition – precipitation with NaOH and urea", *J. Catal.* 222:357-367 (2004).
- [46] Kozlov A. I., Kozlova A. P., Asakura K, Matsui Y., Kogure T, Shido T., Iwasawa Y., "Supported Gold Catalysts Prepared from a Gold Phosphine Precursor and As-Precipitated Metal-Hydroxide Precursor: Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance", *J. Catal.* 196:56-65 (2000).
- [47] Conte M., Carley A. F., Attard G., Herzing A. A., Kiely C. J., Hutchings G. J., "Hydrochlorination of acetylene using supported bimetallic Au-based catalysts", *J. Catal.*, 257:190-198 (2008).
- [48] Hsin Y. L., Hwang K. C., Yeh C., "Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Graphite Carbon Nanofibers as Promising Supports for PtRu Catalysts in Direct Methanol Fuel Cells", *J. Am. Chem. Soc.* 129:9999-10010 (2007).
- [49] Nikolaev S. A., Zhanavskiy L. N., Smirnov V. V., Averyanov V. A., Zhanavskiy K. L., "Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects", *Russ. Chem. Rev.* 78:231-247 (2009).
- [50] Sinha A. K., Seelan S., Tsubota S., Haruta M., "A three-dimensional mesoporous titanosilicate support for gold nanoparticles: Vapor-phase epoxidation of propene with high conversion" *Angew. Chem., Int. Ed.* 43:1546 (2004).

- [51] Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M., "Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts", *Science* 301:935-938 (2003).
- [52] Pina C., Falletta E., Rossi M., "Update on selective oxidation using gold", *Chem. Soc. Rev.* 41:350-369 (2012).
- [53] J. Xie, H.M. Li, J.C. Zhou, Y.X. Cheng, C.J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012)
- [54] Zhao P., Li N., Astruc D., "State of the Art in Gold Nanoparticle Synthesis", *Coordination Chemistry Reviews* 257:638-665 (2013).
- [55] Konova P., Naydenov A., Venkov C., Mehandjiev D., Andreeva D., Tabakova T., "Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation", *J. Mol. Catal. A* 213:235-240 (2004).
- [56] Hao Y., Milhaylov M., Ivanova E., Hadjivanov K., Knozinger H., Gates B. C., "CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation", *J. Catal.* 261:137-149 (2009).
- [57] Delannoy L., Chantry R. L., Casale S., Li Z. Y., Borensztein Y., Louis C., "HRTEM and STEM-HAADF characterization of Au/TiO₂ and Au/Al₂O₃ catalysts for a better understanding of the parameters influencing their properties in CO oxidation", *Phys Chem. Chem. Phys.* 15:3473-3479 (2013).
- [58] Haruta M., "Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles", *Faraday Discuss.* 152:11-32 (2011).
- [59] Aiqin W., Xiao Y. L., Chung-Yuan M., Tao Z., "Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts" *J. Catal.* 308:258-271 (2013)
- [60] Wan H. C., Majumdar P., Marinero E., Aguilar-Tapia A., Zanella R., Greeley J., Ortalan V., "Highly Stable Bimetallic AuIr/TiO₂ Catalyst: Physical Origins of the Intrinsic High Stability against Sintering", *Nano Letters*, 15:8141-8147 (2015).
- [61] Sandoval A., Delannoy L., Méthivier C., Louis C., Zanella R., "Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalysts for CO oxidación: New insights from in situ characterization", *Appl. Catalysis A: General* 504:287-294 (2015).

- [62] Sandoval A., Aguilar A., Louis C., Traverse A., Zanella R., "Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition – precipitation: High activity and stability in CO oxidation", *J. Catal.* 281:40-49 (2011).
- [63] Sandoval A., Louis C., Zanella R., "Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/TiO₂ catalysts prepared by depositon – precipitation with urea", *Appl. Catal. B: Environmental* 140-141:363-377 (2013).
- [64] Sodomí F., Borbáth I., Hegedus M., Lázár K., Sajó I., Geszti O., Rojas S., Garcia Fierro J. L., Margitfalvi J., "Promoting effect of tin oxides on alumina-supported gold catalysts used in CO oxidation", *Appl. Surf. Sci.* 256:726-736 (2009).
- [65] Venugopal A., Aluha J., Scurrrell M., "The water-gas shift reaction over Au-based, bimetallic catalysts. The Au-M (M = Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ru, Sn, Tl) on Iron (III) oxide system", *Catal. Lett.* 90:1-6 (2003).
- [66] Okamoto H., Massalski T.B., "The Au-Sn (Gold-Tin) System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5: 492-503 (1984).
- [67] González Mancera G., Noguez Amaya M. E., (2006), "Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X característicos" 1er ed, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
- [68] Kelly K. L, Coronado E., Zhao L. L., and Schatz G. C., "The optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Enviroment". *J. Phys. Chem B*, 107:667-669 (2003).
- [69] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., "Principios de Análisis Instrumental", 5ta ed., Ed. Mc Graw Hill, pag.450-451
- [70] Yacamán M. J., Reyes Gasga J., (1995), "Microscopía electrónica, una visión del microcosmos", Ed. Consejo Nacional de Ciencia y tecnología fondo de Cultura económica.
- [71] Harris D., (2007), "Quantitative Chemical Analysis", New York: W. H. Freeman and Company: AP20-AP27

- [72] Baes Charles F., Mesmer Robert E., (1976), "The hydrolysis of Cations", United States of America: Wiley-Interscience Publication.
- [73] Brackenbury K., Jones L., Nel I., Koch K., Wyley-Brich J., "Tin (II) chloride in the analytical chemistry of the platinum metals: From the purple of cassius to polyurethane forms", *Polyhedron*, 6:71-78 (1987).
- [74] Ortiz A., Mendoza M., Rodríguez Paez J. E., "Naturaleza y Formación de los Complejos Intermedios del Sistema", *Materials Research*, 4:265-272 (2001).
- [75] Broqvist P., Molina L.M., Gronbecka H., Hammer B., "Promoting and poisoning effects of Na and Cl coadsorption on CO oxidation over MgO-supported Au nanoparticles. *J. Catal.*, 227:217-226 (2004).
- [76] Chakarova K., Mihaylov M., Ivanova S., Centeno M.A., Hadjiivanov K., "Well-Defined Negatively Charged Gold Carbonyls on Au/SiO₂", *J. Phys. Chem. C*, 115:21273-21282 (2011).
- [77] Roze E., Quinet E., Caps V., Bianchi D., "Experimental Microkinetic Approach of the Surface Reconstruction of Gold Particles during the Adsorption of CO at 300 K on 1% Au/Al₂O₃", *J. Phys. Chem. C*, 113:8194-8200 (2009).
- [78] Roze E., Gravejat P., Quinet E., Rousset J.L., Bianchi D., "Impact of the Reconstruction of Gold Particles on the Heats of Adsorption of Linear CO Species Adsorbed on the Au Sites of a 1% Au/Al₂O₃ Catalyst", *J. Phys. Chem C*, 113:1037-1045 (2009).
- [79] Gallo A., Psaro R., Guidotti M., Dal Santo V., Della Pergola R., Masih D., Izumi Y., "Cluster-derived Ir-Sn/SiO₂ catalysts for the catalytic dehydrogenation of propane: a spectroscopic study", *Dalton Trans*, 42:12714-12724 (2013).

ANEXOS

ANEXO 1

1) Cálculos para la preparación del catalizador monometálico

a) 3g de Au/TiO₂ 3 p/p DPU

Datos:

$$\text{PM HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 393.76 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM Au} = 197.76 \text{ g/mol}$$

$$\text{Urea} = 60.06 \text{ g/mol}$$

$$[\text{HAuCl}_4] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$0.03 = \frac{\text{Au}}{\text{Au} + 3\text{g TiO}_2}$$

$$0.03\text{Au} + 0.09\text{TiO}_2 = \text{Au}$$

$$0.97\text{Au} = \frac{0.09}{0.97} = 0.092\text{g Au}$$

$$0.092\text{g Au} \left(\frac{1\text{mol Au}}{197.76\text{g}} \right) \left(\frac{1\text{mol HAuCl}_4}{1\text{mol Au}} \right) \left(\frac{393.83\text{g}}{1\text{mol HAuCl}_4} \right) = 0.1847\text{g HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{0.1847\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{393.76\text{g/mol}} = 4.69 \times 10^{-4}\text{mol HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{4.69 \times 10^{-4}}{V} = 4.2 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$V = 0.111\text{L} = 112\text{ mL}$$

$$\text{Urea} : \text{Au} \rightarrow 100:1$$

$$\text{g Urea} = 100(4.69 \times 10^{-4}\text{mol}) \left(\frac{60.06\text{g urea}}{1\text{mol urea}} \right) = 2.81\text{g urea}$$

2) Cálculos para la preparación del catalizador bimetálico

a) 3.5 g de Au-Sn/TiO₂ 1:1 por DPU secuencial, fijando Au 3% peso

Au 3% peso = 0.41% mol, por lo tanto para 3.5 g de Sn/TiO₂ al 0.41% molar:

$$0.0041 = \frac{\text{mol } M}{\text{mol } M + \text{mol } Ti + \text{mol } O}$$

Donde M = metal (Sn)

Si 79.866 g TiO₂ es 1 mol, entonces 3.5 g TiO₂ = 0.04382 mol

$$0.0041 = \frac{\text{mol } M}{\text{mol } M + 0.04382 + 2(0.04382)}$$

$$\text{mol } M = \frac{5.47 \times 10^{-4}}{0.995} = 5.494 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

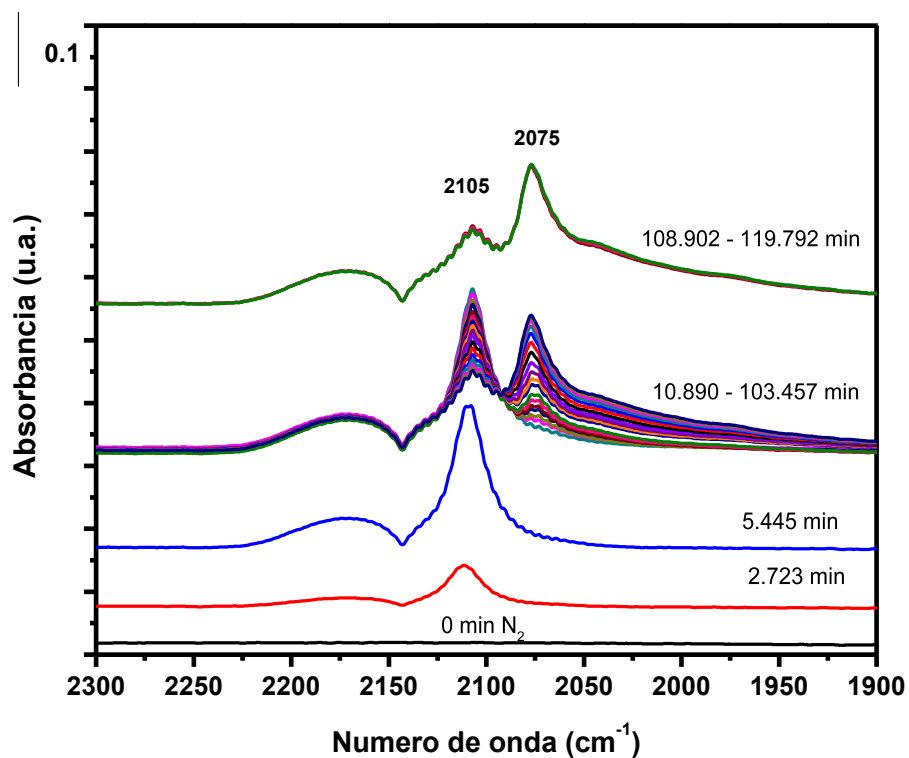
PM Na₂O₃Sn = 266.73g y PMSn = 118.71g ∴ 5.494 × 10⁻⁴ mol Sn = 0.0652g Sn

$$0.0652 \text{ g Sn} \left(\frac{1 \text{ mol Sn}}{118.71 \text{ g Sn}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_3\text{Sn}}{1 \text{ mol Sn}} \right) \left(\frac{266.73 \text{ g}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_3\text{Sn}} \right) = 0.1465 \text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$$

$$\% \text{ peso Sn} = \frac{0.0652}{0.0652 + 3.5} \times 100 = 1.82\%$$

ANEXO 2

Esta figura nos permite corroborar que no existe un patrón en la adsorción de CO respecto a la relación Au/Sn.



Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente del catalizador bimetalico Au-Sn/TiO₂ rel. 1:2 preparado por co-DPU a partir de Na₂O₃Sn y activado in situ a 300°C en aire