



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

“Síntesis y caracterización de catalizadores Au-Ru/TiO<sub>2</sub>  
para reacciones de oxidación”

T E S I S  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :  
M. en C. LINA ANGÉLICA CALZADA NAVARRO

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:  
DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE  
INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2017



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.

## Dedicatorias

---

A mi mamá y mi papá, Guille y Basilio, quienes siempre me han guiado por el camino del amor y la rectitud. Les agradezco todo el apoyo que me han dado durante este periodo de mi vida. Ustedes han sido mi mejor ejemplo, y por ello comparto con ustedes este gran logro. Los amo y admiro mucho.

A mis hermanas, Kary, Lili y Loren. Gracias por apoyarme siempre y por todas sus palabras de aliento, que sin ellas habría sido más difícil seguir por este camino. Gracias por estar a mi lado siempre, y saben que las amo mucho.

A mis sobrinos favoritos, Erick y Nana. Gracias por su compañía y por distraerme constantemente ;) Espero que este trabajo sea un ejemplo para ustedes, y que puedan ver lo hermoso que es el camino del conocimiento. Hay que trabajar para lograr las cosas que anhelamos. Les deseo mucho éxito en su vida. Los amo mucho a los dos!!

A Cesar, esa persona especial que me ha brindado su apoyo en todas mis decisiones. Gracias por tus palabras de esperanza y por los regaños merecidos, gracias por alcanzarme cualquiera que sea mi destino, pero sobre todo gracias por todo tu amor. Siempre te llevo en mi corazón. Te amo n.n

## Agradecimientos

---

Nuevamente concluyo una etapa mas en mi vida. Agradezco a Dios por permitirme terminar este proyecto que inicié hace algunos años con mucho anhelo. El camino no ha sido fácil, muchas emociones son las que viví, y hoy estoy cerrando este ciclo. Agradezco de manera muy especial a todas las personas que de alguna manera contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mi asesor, Dr. Rodolfo Zanella Specia. Le agradezco infinitamente todo el apoyo que me ha brindado a lo largo de este camino de formación en la ciencia.

A mi comité tutorial, Dr. Jesús Arenas Alatorre y Dr. José M. Saniger Blesa. Gracias por todo el apoyo y el conocimiento que me aportaron para poder desarrollar este trabajo.

A los científicos que formaron parte del desarrollo de este proyecto, Dr. Sebastián Collins, Dra. Catherine Louis y Dr. Laurent Delannoy. Muchas gracias por su apoyo, tiempo y dedicación.

A aquellas personas especiales que estuvieron conmigo en esta etapa. Fueron muchas las experiencias compartidas, tanto de trabajo como de recreación. Muchas gracias por su amistad incondicional, Alberto, Viri, Toño, Selene, Adriana y Celina.

A las personas con los que compartí las aulas, y que con el tiempo se convirtieron en grandes amigos. Gracias Malú, Soyuki y Carlos.

## Agradecimientos

---

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me otorgaron para realizar los estudios de doctorado (No. Becario 240289), y por la beca mixta otorgada.

A los proyectos:

- 1216 “Nanocatalizadores para el control de la contaminación en ambientes cerrados”, de la Convocatoria de Atención a Problemas Nacionales 2015.
- PAPIIT-DGAPA-UNAM, IN 105416, “Modificación superficial de semiconductores con nanopartículas metálicas para producción de hidrógeno y degradación de contaminantes orgánicos”.
- 207090, “Degradación de compuestos orgánicos volátiles usando catalizadores bimetálicos soportados en óxidos de cerio y de titanio”, de la Convocatoria de cooperación bilateral CONACYT-CONICET (Argentina).

A los técnicos:

- Roberto Hernández, del Laboratorio Central de Microscopia Electrónica del IF-UNAM.
- Iván Puente, de la Facultad de Química (USAI), por los análisis EDS.
- M. en C. Viridiana Maturano Rojas, del CCADET, por la capacitación y el apoyo otorgado en la utilización de los equipos del laboratorio.

## Resumen

---

Los catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos han presentado una alta actividad catalítica en diversas reacciones de oxidación. Entre ellas se encuentra la oxidación de CO, que es efectuada a temperatura menor a la ambiente si el oro se encuentra finamente dividido, con un tamaño de partícula menor a 5 nm. También existen otros factores que influyen de manera directa sobre el desempeño catalítico en estos materiales, tales como el método de preparación, las condiciones de pretratamiento y el soporte empleado. Uno de los principales problemas de los catalizadores de oro es que, en condiciones de reacción, el desempeño catalítico disminuye progresivamente, lo cual puede ser ocasionado por el bloqueo de los sitios activos y/o la sinterización de las nanopartículas. Una alternativa para evitar el proceso de desactivación es mediante la preparación de catalizadores bimetálicos, en los que las partículas bimetálicas pueden formar aleaciones o estructuras núcleo-coraza ("core-shell"), dependiendo la miscibilidad de los metales, modificando su tamaño y estructura con base en su composición, generando así nuevas propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas, evitando de este modo la aglomeración de éstas.

El presente trabajo tiene como objetivo iniciar el estudio de la adición de rutenio como segundo metal a los catalizadores de oro, para ser aplicados en diversas reacciones de oxidación (monóxido de carbono y metanol).

En el presente trabajo, el segundo metal adicionado a los catalizadores de oro fue el rutenio, el cual es inmiscible en forma másica, pero puede interactuar con el oro si se encuentran en sistemas altamente dispersos.

De este modo, en una primera etapa, los catalizadores Ru-Au/TiO<sub>2</sub> se prepararon por el método depósito-precipitación con urea, realizando variaciones en método: depósito-precipitación secuencial (DPU Sec) (depositando primero el oro y después el rutenio, y viceversa) y co-depósito-precipitación (co-DPU). Para ello, se mantuvo una concentración de oro fija al 3% p/p y una relación atómica Ru/Au = 1. Esta serie de catalizadores fue evaluada en la oxidación de CO en función de la temperatura de reacción, y se encontró que dependiendo del método y temperatura de activación (tratamiento térmico realizado *in situ* bajo flujo de H<sub>2</sub>), el catalizador en el que se depositaba primero el oro y después el rutenio presentaban un comportamiento similar al monometálico de Au, mientras que los métodos co-DPU y DPU-Sec depositando primero el rutenio y después el oro presentaron un comportamiento cercano al de Ru monometálico. En la caracterización por espectroscopia UV-Vis con tratamiento térmico *in situ* se observó que en la muestra preparada por el método DPU-Sec, depositando primero al rutenio y después al oro, inicialmente se encontraba la presencia del plasmón de oro, indicando que el Au ya se encontraba en estado metálico. Esto fue comprobado por las imágenes de TEM, en las que se observaron partículas muy grandes de oro y partículas pequeñas de Ru. Este resultado explica el comportamiento en la oxidación de CO, ya que se sabe que las partículas grandes de oro son inactivas. Por otro lado, depositar primero el Au y después el Ru conduce a la formación del plasmón de Au al incrementar la temperatura de tratamiento térmico. Sin embargo la forma de éste es muy diferente al catalizador monometálico de Au, indicando que existe interacción entre los dos metales. En el método co-DPU las pruebas de caracterización indicaron que no había formación de partículas bimetalicas, y que el oro se encontraba con un tamaño de partícula

grande y separado del Ru y el soporte, lo cual explica el comportamiento catalítico similar al monometálico de Ru.

En una segunda etapa, el catalizador bimetálico DPU-Sec en el que se depositó primero el oro y después el rutenio, fue evaluado en la oxidación de CO realizando la activación bajo flujo de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. Los resultados mostraron que incrementar la temperatura de tratamiento térmico mejoraba las propiedades catalíticas de este catalizador, a pesar de que se encontró un ligero aumento en el tamaño de las partículas (determinadas por TEM). La caracterización efectuada por DRIFTS y las imágenes de TEM empleando un microscopio con corrección de aberración, mostraron que durante la activación a 300 °C se formaban partículas bimetálicas tipo “Janus” (mitad Au-mitad Ru) y tipo “core-shell”, con el Au en el centro cubierto parcialmente por el Ru. Por otro lado, en la activación a 500 °C, se observó una segregación del Au en la superficie, mostrando partículas tipo “core-shell” con el Ru en el centro cubierto parcialmente por el Au, lo cual explica las diferencias observadas durante las pruebas de oxidación de CO.

Así, una vez seleccionado el método de preparación (DPU Sec, primero Au y después Ru) y las condiciones de activación idóneas en la oxidación de CO (500 °C en H<sub>2</sub>), se preparó una serie de catalizadores modificando el contenido de Ru, manteniendo diferentes relaciones atómicas Ru-Au (1-1, 0.75-1, 0.5-1 y 0.25-1). Los catalizadores fueron evaluados en la oxidación de CO después de ser activados a 500 °C. Las pruebas de actividad mostraron que la adición de rutenio resultaba benéfica para los catalizadores de oro, ya que se observó un desempeño catalítico superior, comparado con sus contrapartes monometálicas. La relación



atómica 0.75-1 fue la que presentó este mejor desempeño. También, la caracterización por TPR y DRIFTS dieron evidencia de la interacción que presentan ambos metales.

Como última etapa, la serie de catalizadores bimetálicos con distinta relación atómica fue probada en la oxidación completa de metanol, y nuevamente se encontró una mejora en el desempeño catalítico al tener al Au y Ru en interacción. Particularmente, la relación atómica 0.75-1 mostró una alta conversión a temperatura ambiente, comparando con los catalizadores monometálicos. La reacción de oxidación de metanol fue seguida por espectroscopía IR, la cual reveló que las especies formiatos, derivadas de la oxidación de las especies metoxi adsorbidas en la superficie del catalizador, eran los principales intermediarios de reacción, de modo que los formiatos reaccionaban de manera más rápida en los catalizadores bimetálicos (comparando con los monometálicos).

# Contenido

---

1. INTRODUCCIÓN .....	3
1.1 Contaminación atmosférica .....	3
1.1.1 Monóxido de carbono .....	3
1.1.2 Compuestos orgánicos volátiles (COV's) .....	4
1.1.3 Oxidación catalítica de metanol .....	5
1.2 Catalizadores de oro .....	7
1.2.1 Métodos de preparación de nanopartículas de oro .....	9
1.3 Catalizadores bimetálicos .....	13
1.3.1 Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos .....	16
1.4 Sistema bimetalico Au-Ru .....	18
1.5 Objetivos .....	29
1.5.1 Objetivo general .....	29
1.5.2 Objetivos específicos .....	29
1.6 Hipótesis .....	31
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	32
2.1 Preparación de catalizadores monometálicos .....	32
2.1.1 Catalizador de Au/TiO <sub>2</sub> .....	32
2.1.2 Catalizador de Ru/TiO <sub>2</sub> .....	34
2.1.3 Preparación de catalizadores bimetálicos Ru-Au/TiO <sub>2</sub> empleando diferentes métodos. 35	
2.1.4 Preparación de catalizadores bimetálicos Ru-Au/TiO <sub>2</sub> empleando diferentes relaciones atómicas Ru: Au .....	36
2.1.5 Tratamiento térmico .....	37
2.2 Técnicas de caracterización .....	38
2.2.1 Análisis elemental .....	38
2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	38
2.2.3 Reducción con temperatura programada (TPR) .....	40
2.2.4 Espectroscopia UV-visible .....	42
2.2.5 Técnicas por espectroscopia infrarroja .....	43
2.3 Pruebas de actividad catalítica .....	46
2.3.1 Oxidación de CO .....	46
2.3.2 Oxidación de metanol .....	48
2.3.3 Oxidación de metanol in situ por FTIR .....	49

3. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES Au-Ru/TiO <sub>2</sub> Y SU INFLUENCIA SOBRE EL ARREGLO ATÓMICO Y LA ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN DE CO .....	51
3.1 Catalizadores bimetalicos 1-1 Ru-Au con modificaciones en el método de preparación.....	51
3.1.1 Síntesis de los catalizadores bimetalicos .....	51
3.1.2 Evolución del pH durante la síntesis .....	52
3.2 Análisis elemental .....	54
3.3 Reducibilidad del Au y Ru en las muestras secas .....	56
3.3.1 Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> -TPR) .....	56
3.3.2 Espectroscopia UV-Visible .....	58
3.4 Tamaño de partícula .....	61
3.5 Evaluación de los catalizadores bimetalicos 1-1 Ru-Au en la oxidación de CO.....	68
3.6 Composición de las partículas en los catalizadores 1-1 Ru-Au/TiO <sub>2</sub> .....	73
3.7 Composición de la superficie de los catalizadores 1-1 Ru-Au por adsorción de CO, seguido por Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS) .....	82
3.8 Síntesis de catalizadores bimetalicos Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica .....	94
3.8.1 Análisis elemental y tamaño promedio de partícula .....	94
3.8.2 Evaluación de los catalizadores Ru-Au DPU Sc con distinta relación atómica en la oxidación de CO.....	98
3.8.3 Pruebas de reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	101
3.8.4 Espectroscopia UV-Visible .....	103
3.8.5 Composición de la superficie de los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica por adsorción de CO, seguido por DRIFTS.....	105
3.9 Discusión .....	111
3.9.1 Catalizadores Ru-Au/TiO <sub>2</sub> preparados por distintos métodos .....	111
3.9.2 Comportamiento catalítico y composición .....	116
4. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ru-Au DPU Sec CON DISTINTA RELACIÓN ATÓMICA EN LA OXIDACIÓN COMPLETA DE METANOL .....	123
4.1 Oxidación catalítica de metanol.....	123
4.2 Oxidación de metanol adsorbido a temperatura programada seguido por espectroscopia FTIR.....	126
4.2.1 Adsorción de metanol .....	126
4.2.2 Oxidación de metanol adsorbido a temperatura programada .....	128
4.3 Discusión .....	137
5. CONCLUSIONES .....	142
6. BIBLIOGRAFÍA .....	144

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Contaminación atmosférica

Existe un gran número de fenómenos naturales (volcanes, incendios, etc.) liberan diferentes contaminantes al ambiente, sin embargo, las actividades antropogénicas son la mayor causa de contaminación del aire. Los principales cambios en la composición atmosférica son debido a la combustión de combustibles fósiles, empleados para la generación de energía y los medios de transporte. Los diferentes contaminantes pueden ser clasificados en las siguientes categorías [1]:

1. Contaminantes gaseosos; como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ , ozono, compuestos orgánicos volátiles (COV's).
2. Contaminantes orgánicos persistentes, como dioxinas.
3. Metales pesados, como plomo y mercurio.
4. Partículas de materia suspendida (2.5 y 10  $\mu\text{m}$ ).

Estas fuentes de contaminación presentan diferentes rutas para llegar al aire, de manera que el contacto con los humanos procede por vía inhalación o por vía oral, causando daños serios al sistema respiratorio, cardiovascular y respiratorio, entre otros [1]. Por tal motivo, los gobiernos de diferentes países han emitido normas que establecen límites de concentración para dichas sustancias, las cuales deben ser acatadas por las industrias que emitan dichos contaminantes [2].

### 1.1.1 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) es tóxico y perjudicial, tanto para los humanos como otras formas de vida. Este gas, el cual puede llegar a ser indetectable debido a que es insípido, incoloro e inodoro, presenta una gran afinidad por la hemoglobina, a la

cual se enlaza formando el compuesto carboxihemoglobina, que inhibe la llegada de oxígeno a los tejidos provocando envenenamiento en las personas.

La principal fuente de contaminación de CO proviene de los automóviles [2], esto se debe a que actualmente se emplean catalizadores de tres vías (TWC's) en la salida de los escapes de los autos [3], mismos que operan típicamente a altas temperaturas (600 - 1000 °C), lo cual es un factor limitante ya que no son eficientes al momento de realizar el encendido en frío del motor cuando [4], ocasionando una combustión incompleta de los hidrocarburos, entre ellos el CO, emitiendo así una mayor concentración de contaminantes a la atmósfera.

Los catalizadores basados en oro presentan la habilidad de ser muy activos en la oxidación de CO a muy bajas temperaturas, y pueden ser potencialmente usados de manera individual o en conjunto con los TWC's para resolver el problema de encendido en frío en los automóviles.

### ***1.1.2 Compuestos orgánicos volátiles (COV's)***

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) se caracterizan por presentar un bajo punto de ebullición (50-260 °C) a temperatura ambiente y presión atmosférica. Estos compuestos son reconocidos como los mayores contribuyentes a la contaminación del aire, ya que son precursores para la formación de ozono y esmog fotoquímico, además de su naturaleza tóxica para la salud humana [5]. Las principales emisiones provienen de fuentes externas, tales como los procesos industriales y las emisiones del transporte. Por otro lado, los productos de limpieza, disolventes y materiales de oficina, también contribuyen como contaminantes del aire (fuentes interiores) [5]. La naturaleza de los COV's depende de la fuente de emisión y comprende una gran

variedad de compuestos, como alcanos, olefinas, alcoholes, cetonas, aldehídos, aromáticos e hidrocarburos halogenados, entre otros.

La forma tradicional para tratar concentraciones altas de COV's en corrientes es la incineración térmica, la cual requiere temperaturas que exceden los 800-1200 °C para lograr la destrucción completa de estas moléculas. Debido a los altos costos de operación de los incineradores, se han desarrollado diferentes tecnologías para la remoción de los COV's, siendo la oxidación catalítica (combustión catalítica) una de las alternativas más efectivas y económicas, debido a que puede operar con concentraciones bajas de emisiones orgánicas empleando temperaturas mucho más bajas que los incineradores térmicos convencionales [5, 6].

### ***1.1.3 Oxidación catalítica de metanol***

El oro soportado en óxidos reducibles es reconocido por ser catalíticamente activo en reacciones de oxidación cuando se encuentra bien disperso sobre óxidos metálicos reducibles. La reacción más remarcable es la oxidación de CO, en la que puede ser activo a temperaturas menores que la ambiente. Además, este catalizador también ha sido estudiado en la oxidación de los COV's, como el propeno, benceno, hexano, etanol, metanol, tolueno y acetona, entre otros [7-11].

El metanol es frecuentemente empleado como molécula modelo para reacciones de oxidación total de COV's y ha sido investigado en catalizadores de oro soportado sobre diferentes óxidos metálicos, como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12, 13], CeO<sub>2</sub> [14, 15], MCM-41 modificado por V y Nb [16], ZnO [17] y TiO<sub>2</sub> [18]. El Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha presentado una alta actividad catalítica y en ocasiones ha mostrado un mejor desempeño que los catalizadores de Pd y Pt en la oxidación de metanol [12, 13]. En catalizadores de

Au/CeO<sub>2</sub> se ha encontrado que el oro aumenta la actividad de la ceria, obteniendo catalizadores más activos cuando son preparados por el método de DP debido a la presencia de partículas de oro más pequeñas, comparando con el método co-precipitación [14]. Scirè y cols. propusieron que las partículas pequeñas de oro eran responsables del debilitamiento de los enlaces superficiales Ce-O y Fe-O que se encuentran junto a los átomos de oro, incrementando la movilidad del oxígeno de la red del CeO<sub>2</sub> y FeO<sub>2</sub>, explicando el aumento en la actividad [13, 14].

La oxidación de metanol en catalizadores de oro presenta una amplia distribución de productos, como CHOOCH<sub>3</sub> (metil formiato), CH<sub>4</sub> (metano), H<sub>2</sub>CO (formaldehído), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O. Se ha encontrado que la relación molar O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH y la temperatura son factores clave en la distribución de productos [17, 19, 20], sin embargo, la oxidación total de metanol se ha observado cuando se emplean un exceso de oxígeno en la región de baja temperatura [12, 17, 21, 22].

Por otro lado, se han realizado pocos estudios que expliquen el mecanismo de reacción en la oxidación de metanol [15, 17] y la descomposición de metanol en catalizadores de oro soportados [23, 24], indicando que las especies formiato y metoxi son los principales intermediarios de reacción. La reacción entre el metanol y la superficie hidroxilada del soporte producen especies metoxi adsorbidas sobre el soporte, produciendo moléculas de agua, posteriormente estas especies metoxi son oxidadas hacia formiatos. El último paso es la oxidación de formiatos a CO<sub>2</sub>, aunque también se ha publicado que éstos actúan como venenos del catalizador [17]. Se ha propuesto que la activación del oxígeno se efectúa en la periferia de la

partícula de Au con el soporte [23, 24], y en ocasiones el soporte puede proporcionar oxígeno de la red, como en el caso de CeO<sub>2</sub> y FeO<sub>2</sub> [13, 14, 21].

## **1.2 Catalizadores de oro**

El oro había sido considerado como uno de los metales más inertes en catálisis en su estado másico. Sin embargo, los estudios realizados por Haruta a finales de los 80's mostraron que el oro se vuelve catalíticamente activo en la oxidación de CO a temperatura sub-ambiente (~ 200 K) cuando es dispersado en forma de partículas con tamaño nanométrico (< 5 nm) sobre un óxido metálico [25]. Desde entonces, se han realizado numerosas investigaciones para entender las propiedades catalíticas de los catalizadores basados en oro, las cuales no están limitadas a la reacción antes mencionada. Algunas de las reacciones en las que los catalizadores de oro presentan buen desempeño catalítico son la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) [26], la combustión de compuestos orgánicos volátiles (COV's) [27], la oxidación preferencial de CO (PROX) [28, 29] y la oxidación de CO a bajas temperaturas [25, 30, 32].

Esta última es una reacción de considerable interés, debido a su relevancia en diversas aplicaciones industriales, tales como la purificación de aire en interiores, celdas de combustible, purificación en láser y sensores de gas CO, así como dispositivos de control para la reducción de emisiones contaminantes a la salida de los escapes de los automóviles [33, 34].

Se ha establecido que diversos factores afectan el desempeño catalítico en los catalizadores de oro, entre ellos se encuentra el tamaño de partícula del oro, el tipo de soporte empleado y el método de preparación [25, 31].



En los catalizadores de oro soportados, la actividad catalítica se ve favorecida cuando el tamaño de las partículas de oro se encuentran en el intervalo de 1 a 3 nm [31, 36-38], en este tamaño el porcentaje de átomos expuestos en la superficie de las nanopartículas es mayor al 50 % [31], lo cual ocasiona modificaciones en la estructura electrónica de ésta; además de causar cambios en la morfología de la partícula, dando lugar a la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación, como lo son esquinas, bordes e imperfecciones. Estos sitios han sido propuestos como los responsables de la actividad catalítica del oro a nanoescala [30, 32, 39]. Sin embargo, se ha comprobado que la sola presencia de pequeñas partículas no es suficiente para obtener altas actividades [40-43], por lo que el soporte también desempeña un papel importante.

En los catalizadores soportados, el papel del soporte es facilitar la dispersión del metal y brindarle estabilidad, además de proporcionar propiedades mecánicas. En los catalizadores de oro, la estructura y estabilidad de las nanopartículas de oro está en función de la naturaleza química y física del soporte, de manera que este puede influenciar drásticamente la reactividad del oro depositado [25]. Se ha observado que la fracción de átomos que se encuentra en contacto directo con el soporte es mayor cuando el tamaño del oro es más pequeño, lo cual produce interacciones electrónicas metal-soporte. Estas interacciones se pueden dar del soporte a la partícula cuando se emplean óxidos metálicos, que presentan la propiedad de ser reducibles, tales como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , entre otros, cambiando las propiedades electrónicas del metal, lo que da origen a un mejor desempeño catalítico [25]. La principal característica que presentan estos óxidos metálicos, es

que pueden ser reducidos durante la reacción y proveer oxígeno activo de la red del soporte, lo cual es benéfico para las reacciones de oxidación [39]. Además, la formación de vacancias de oxígeno, derivado de la reducción de los cationes del soporte, les da la capacidad de adsorber especies atómicas, favoreciendo la actividad catalítica.

Aunque los catalizadores de oro soportado ofrecen resultados prometedores en diferentes reacciones, como la oxidación de CO, la reducción de NO<sub>x</sub> y la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), se ha observado la disminución de la actividad catalítica en función del tiempo de reacción [55]. Se ha propuesto que la desactivación que presentan estos catalizadores se debe a diversos factores como la sinterización de las nanopartículas de oro debido a las condiciones de reacción empleadas [25, 44], el bloqueo de los sitios activos a causa de la formación de carbonatos, que al quedar adsorbidos fuertemente sobre el catalizador actúan como venenos catalíticos [36, 45], y al cambio del estado de oxidación del oro [46-47]. De este modo, a pesar de presentar una gran actividad inicial, los catalizadores de oro soportados presentan pocas aplicaciones comerciales.

### ***1.2.1 Métodos de preparación de nanopartículas de oro***

La actividad catalítica de los catalizadores de oro presenta una gran dependencia del método de preparación, ya que éste es primordial para obtener partículas de oro con tamaño pequeño. Los parámetros empleados durante la síntesis de los catalizadores de oro afectan el tamaño de partícula y la eficiencia de la carga metálica, por ejemplo el tipo de soporte o precursor, la concentración del precursor, el tiempo de depósito, la temperatura y el pH. Adicionalmente, tanto el tratamiento

realizado posterior a la síntesis, como son los lavados y la calcinación o reducción efectuados, tiene un impacto en las propiedades finales del catalizador [25, 48].

Los métodos de preparación se pueden dividir en dos clases: i) cuando el soporte y el precursor del metal son formados al mismo tiempo, llamado coprecipitación, y ii) cuando el precursor del oro es adicionado al soporte preformado. En esta última clase existen diferentes métodos de síntesis, entre ellos tenemos: impregnación, adsorción iónica y depósito- precipitación, entre otros [25].

El método de impregnación está basado en el principio de adsorción electrostática [49]. De manera general, los poros del soporte son llenados con la disolución precursora del metal, la cual es difundida sobre los poros y posteriormente adsorbida. Este método en ocasiones emplea un exceso de disolución, en el que el solvente es removido por evaporación, por lo que la dispersión del metal depende de manera crítica de las condiciones de secado [25]. Se ha publicado que al preparar catalizadores de oro depositados en  $\text{TiO}_2$  por el método tradicional de impregnación, usando  $\text{HAuCl}_4$  como precursor, se obtienen partículas de oro de un tamaño mayor a 30 nm, lo cual es ocasionado por una débil interacción entre el soporte y el precursor del oro, de modo que los cloruros remanentes sobre la superficie del soporte promueven la aglomeración de las partículas de oro [31], lo cual lo convierte en un método no apropiado para la obtención de catalizadores de oro activos.

En la adsorción iónica existe una correlación entre la naturaleza del precursor metálico, el pH de la disolución precursora y el punto isoeléctrico (PIE) del soporte, que es el valor de pH para el cual la carga eléctrica total en la superficie del soporte

es cero, de manera que los hidroxilos en la superficie del óxido pueden ser protonados o deprotonados dependiendo del pH de la disolución. Así, las especies catiónicas del oro son adsorbidos en los grupos  $O^-$  de la superficie del soporte a través de interacción electrostática cuando el pH de la disolución es mayor que el PIE, o los aniones del precursor del oro son adsorbidos en los grupos  $OH_2^+$  superficiales cuando el pH de la disolución es mayor que el PIE del soporte [25, 49].

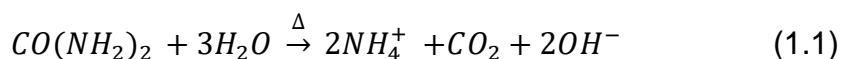
El método depósito-precipitación (DP) es una modificación de los métodos de precipitación en disolución. Éste consiste en la conversión de un precursor de metal altamente soluble sobre otra sustancia de menor solubilidad, la cual precipita específicamente sobre un soporte y no en disolución. Este proceso usualmente es logrado por incremento del pH de la disolución, aunque también puede ser realizado por disminución del pH o el cambio del estado de oxidación del precursor metálico a través de reacciones electroquímicas o mediante el uso de un agente reductor [49]. De este modo, el precipitado puede ser anclado a la superficie del soporte, y si se realiza cuidadosamente, toda la fase activa puede interaccionar con el soporte [25]. En este método, además del pH, existen otros parámetros que afectan el tamaño de las partículas y la carga del metal depositado, tales como la temperatura, el tiempo de reacción, el soporte, el agente precipitante, etc. [48].

En la preparación de catalizadores de oro soportados empleando el método DP, frecuentemente se emplea una disolución de NaOH como agente precipitante.

Una preparación de catalizadores de oro soportados sobre  $TiO_2$  empleando al NaOH como agente precipitante fue desarrollado por Haruta y cols. [12], la cual consiste en añadir el soporte a una disolución acuosa de ácido cloro áurico [ $HAuCl_4$ ],

en la cual el pH de la suspensión es elevado a un valor fijo de 7 u 8, mediante la adición de hidróxido de sodio, posteriormente la disolución es calentada a 70-80 °C manteniendo la agitación por una hora. Este procedimiento ofrece mejores resultados que el método de impregnación, en términos de actividad catalítica, dado que el tamaño de partícula se encuentra en un intervalo de 2 a 3 nm. Sin embargo, la máxima carga de oro depositada es mucho menor ( $\leq 3$  % p/p) que la cantidad presente en la disolución (13 % p/p) cuando el pH está en un intervalo de 7 a 10, mientras que cuando éste se encuentra cerca del punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{PIE}_{\text{TiO}_2} \sim 6$ ) el contenido de Au depositado es mayor ( $\sim 8$  % p/p) [34], de modo que para poder aumentar la carga de oro depositado se tendría que disminuir el pH de la disolución por debajo del PIE, lo cual ocasionaría un gran incremento en el tamaño de partícula [12, 50].

Una manera efectiva de depositar toda la carga de oro sobre el  $\text{TiO}_2$  fue desarrollada por Zanella y cols. [51], quienes emplearon la urea como agente precipitante (método DPU), realizando un estudio sistemático de las condiciones de síntesis empleadas, tales como el tiempo de agitación y el pH final de la reacción, entre otros. En este método, la urea actúa como base de retardo debido a que se descompone en disolución acuosa a temperaturas mayores a 60 °C, como se muestra en la Ec. 1.1, lo cual genera la liberación de iones  $\text{OH}^-$  en la disolución.



De este modo, en el método depósito-precipitación con urea (DPU), la disolución precursora del oro ( $\text{HAuCl}_4$ ) se pone en contacto con el  $\text{TiO}_2$  e inmediatamente

después se adiciona la urea, dejando el sistema en agitación por cierto tiempo a 80 °C. Así, la urea se descompone con el avance del tiempo, lo cual permite la basificación gradual y homogénea de la disolución provocando la precipitación de las especies de oro [51]. La ventaja de este método frente al DP con NaOH es que se deposita el 100 % de la carga de oro en la disolución, y al mismo tiempo se logra obtener un tamaño de partícula entre 2-3 nm.

### **1.3 Catalizadores bimetálicos**

El estudio de modelos de catalizadores bimetálicos y su efecto en la reactividad y selectividad catalítica se iniciaron después de la Segunda Guerra Mundial, los cuales se concentraron en explorar el efecto de los factores electrónicos en la actividad catalítica, como resultado de la formación de aleaciones del grupo de los metales VIII y IB [53]. Termodinámicamente, la composición en la superficie de una aleación difiere fuertemente del bulto. Este es un fenómeno inducido principalmente por la diferencia de energías entre los enlaces heterometálicos (A-B) y homometálicos (A-A). De este modo, las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetálicas difieren de los metales cuando se encuentran en estado puro [54], lo cual puede generar efectos promotores en la actividad catalítica.

En los sistemas de catalizadores bimetálicos se ha observado que las propiedades físicas y químicas de las partículas soportadas difieren de las partículas monometálicas, incluyendo cambios en las propiedades ópticas y electrónicas. Estas propiedades varían en función de la composición y el tamaño de partícula, de modo que el desempeño catalítico de los sistemas bimetálicos se puede ver

favorecido en comparación de los monometálicos, mostrando la existencia de sinergismo entre los metales aleados [54, 55].

Se propone que diversos factores pueden controlar la actividad catalítica en estos sistemas bimetalicos, resultado de la interacción entre los metales y el tipo de estructura que forman, dividiéndose así en fenómenos superficiales y estructurales. Los efectos superficiales se dividen a su vez en efectos electrónicos y geométricos. El efecto geométrico es resultado del enriquecimiento de uno de los metales en la superficie causando obstrucción en los sitios activos del segundo metal. Por otro lado, el efecto electrónico (o ligando) establece que existirán cambios en la estructura electrónica en las nanopartículas bimetalicas, tanto en el interior como en el exterior, debido a la diferencia de afinidad electrónica entre los metales. Estos dos efectos en conjunto pueden causar cambios importantes en la reactividad y selectividad de las partículas en los sistemas bimetalicos [56-58].

La preparación de catalizadores bimetalicos no está restringida a metales que sean capaces de formar soluciones sólidas en todo el intervalo de composición, también se pueden incluir metales que presenten una miscibilidad limitada o una completa inmiscibilidad, ya que las propiedades de los metales son diferentes cuando se encuentran altamente dispersos en el soporte, lo cual implica que puedan darse interacciones entre los átomos de ambos metales.

La composición de las partículas metálicas en los catalizadores bimetalicos pueden mostrar diferentes estructuras de acuerdo a las propiedades de los metales, métodos de preparación, interacciones metal-soporte, temperatura y atmósfera de activación (oxidante, reductora, presencia de agua, etc.). Así, la estructura de las nanopartículas bimetalicas puede cambiar de hetero-estructuras bimetalicas a estructuras “core-shell”, nano-aleaciones, fases segregadas, etc. (Fig. 1.1). De manera general, debido a la interacción que se presenta en los metales, en sistemas altamente miscibles se espera obtener partículas en forma de aleación, mientras que en sistemas inmiscibles se producen partículas del tipo “core-shell”, o bien en forma de fases segregadas [52, 56-58].

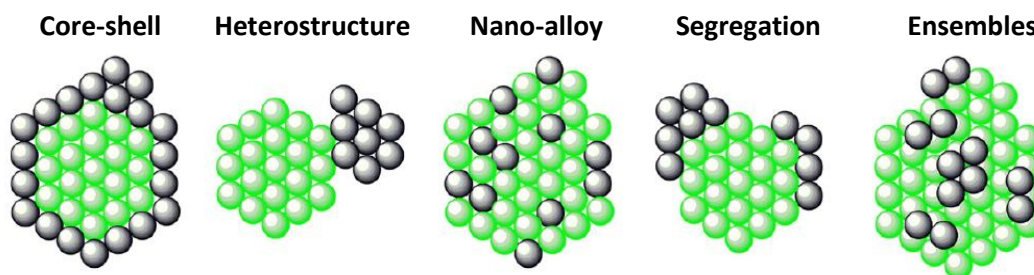


Fig. 1.1 Ejemplos de estructuras bimetalicas [58].

Los cambios en la estructura y morfología de las partículas bimetalicas pueden generar efectos positivos, a consecuencia de la adición de un segundo metal, como lo es la mejora en la estabilidad térmica en los metales activos (limitando la sinterización) por el incremento de la dispersión y/o interacción con el soporte, además de proporcionar resistencia al envenenamiento [58]. De este modo, el nuevo desafío es encontrar un catalizador con una composición óptima que proporcione una alta eficiencia en la reacción deseada.



### **1.3.1 Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos**

La preparación de catalizadores bimetálicos soportados con actividades catalíticas adecuadas y alta estabilidad es algo complejo. El principal desafío es asegurarse de que los dos componentes metálicos residirán en la misma partícula en el catalizador terminado, además de conocer la proporción en la que se encuentran. Actualmente, los métodos clásicos empleados para la preparación de catalizadores de oro soportado difícilmente proporcionan partículas que sean bimetálicas y pequeñas al mismo tiempo, debido a que los precursores en la disolución interactúan débilmente entre sí. De este modo, durante el subsecuente tratamiento térmico realizado para obtener partículas metálicas, los metales deben tener la suficiente movilidad para migrar sobre el soporte, para interactuar entre sí y formar partículas bimetálicas. Sin embargo, la separación de fases de los metales suele ser un problema común, especialmente cuando la relación de los metales cae en el intervalo de inmiscibilidad, o cuando la composición deseada resulta termodinámicamente inestable [25].

Los métodos de preparación de catalizadores bimetálicos que contienen oro se dividen principalmente en tres clases [25]:

- a) Cuando los precursores de los metales no presentan interacción entre sí al encontrarse en solución.
- b) Los que incluyen secuencias de reacciones en superficie para crear interacciones entre los metales (métodos redox).
- c) Los que emplean precursores bimetálicos.

A continuación se exponen los métodos que no presentan interacción entre los precursores de los metales en disolución, debido a que la síntesis de los materiales del presente trabajo se encuentra en este grupo:

- *Co-impregnación.* Se impregna el soporte con una disolución que contiene a los precursores de los dos metales. Si se emplean sales que contengan cloruros como precursores, existe el riesgo de una sinterización no controlada durante el subsecuente tratamiento térmico.
- *Co-adsorción iónica.* Las especies iónicas de los precursores metálicos son adsorbidos en la superficie del soporte mediante interacciones electrostáticas conforme a la variación del punto isoeléctrico del soporte (PIE). Si el precursor es catiónico, el PIE debe ser mayor al pH de la disolución; y por el contrario, si la especie es aniónica será por debajo del PIE.
- *Co-depósito-precipitación.* Los precursores de ambos metales se adicionan a una disolución que contiene al soporte donde posteriormente se incrementa el pH de esta disolución, con algún agente basificante (NaOH o urea por ejemplo), hasta un valor donde se asegure la formación del precipitado de ambas especies. También se le llama co-precipitación.
- *Depósito-precipitación secuencial.* Primero se deposita un metal sobre la superficie del óxido metálico y posteriormente se deposita el segundo metal, empleando los métodos de depósito-precipitación tradicionales, por ejemplo el DPU. Este método permite realizar diversas variaciones al procedimiento habitual, ya sea cambiando el orden de depósito de los metales, cambiando

la forma de secado del primer metal o depositar el segundo metal después de hacer un tratamiento térmico, etc.

Estas variaciones en los parámetros de síntesis y del tratamiento de activación de las partículas pueden tener efectos importantes sobre el arreglo atómico de los metales en las nanopartículas, lo que produce cambios significativos sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores.

#### **1.4 Sistema bimetalico Au-Ru**

Los catalizadores basados en rutenio se han investigado en diversas reacciones de oxidación, como la oxidación preferencial de CO en presencia de H<sub>2</sub> (PROX-CO) [59, 60], la oxidación parcial de metano [61] y la oxidación de CO [62-66], entre otras. Esta última se ha investigado sobre diferentes superficies de rutenio, encontrando inicios de actividad catalítica aproximadamente a 100 °C [62-66]. Sin embargo, existe controversia con respecto a la fase activa de la superficie del rutenio en la que se efectúa la reacción, ya que hay quienes afirman que la reacción ocurre sobre la superficie de Ru<sup>0</sup> pre-cubierta de oxígeno a través del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [62, 63], mientras que otros proponen al RuO<sub>2</sub> como la fase activa [64, 65, 67], aunque también se ha propuesto la formación de una capa delgada de óxido de rutenio en la superficie como la responsable de la oxidación de CO [65, 66]. La reactividad de estos catalizadores puede deberse a que el rutenio presenta una habilidad única para activar al oxígeno. Estudios teóricos y experimentales muestran que la adsorción y activación de distintas especies de oxígeno se realiza en los bordes de los escalones de Ru(0001) [62, 68] por ser sitios

de baja coordinación, y en la superficie de RuO<sub>2</sub>(110) se han encontrado diferentes especies activas de oxígeno [69].

A pesar de que el oro y el rutenio son inmiscibles en forma másica (Fig. 1.2) [70], se ha encontrado que estos metales pueden interaccionar cuando están altamente dispersos depositados en soportes [71]. En este sistema, el rutenio presenta una mayor habilidad para donar electrones, en comparación con el oro que es el metal más electronegativo, de modo que puede disociar y activar al oxígeno [68, 62] y al CO [72].

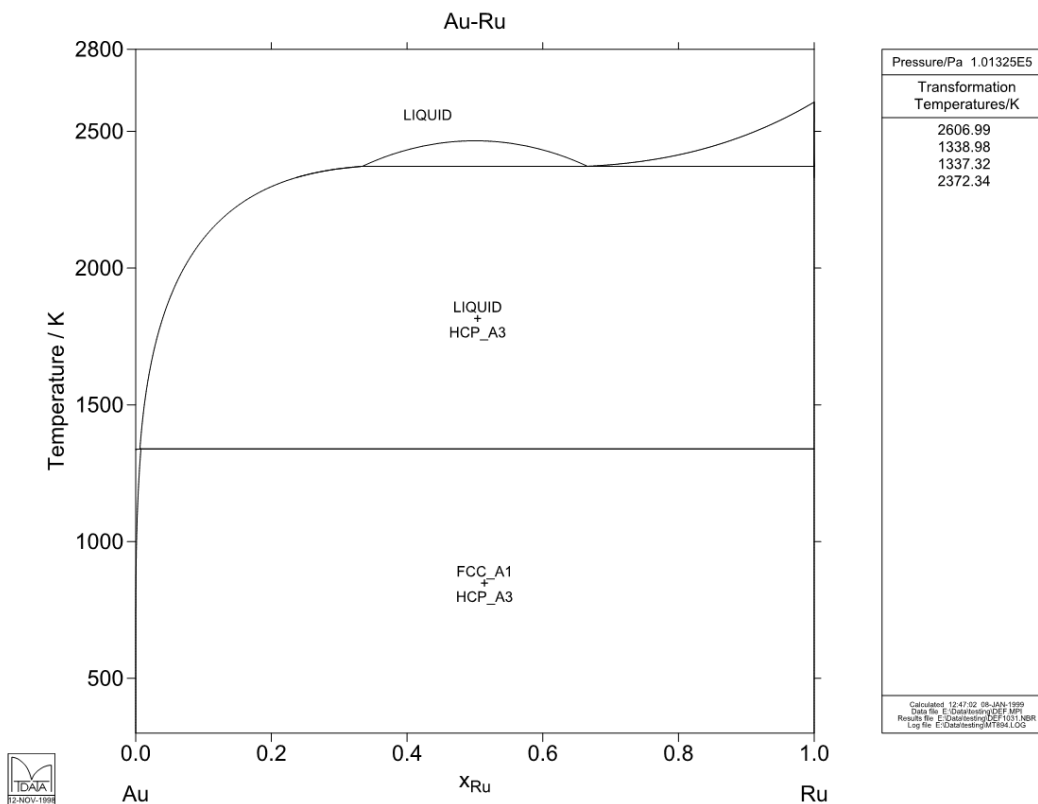


Fig. 1.2 Diagrama de fases calculado del sistema Au-Ru [70].

A pesar de que en la literatura no se encontraron aplicaciones directas de los catalizadores bimetalicos Au-Ru en la oxidación de CO, este sistema se ha evaluado en diversas reacciones de oxidación obteniendo un mejor desempeño catalítico en los sistemas bimetalicos en comparación con los monometalicos, como en la oxidación parcial de metanol para producción de H<sub>2</sub> [20], la reacción de WGS [73], la oxidación de metanol [21], la oxidación preferencial de CO en presencia de NH<sub>3</sub> [74], además de reacciones en fase acuosa como la oxidación de alcoholes [75].

Los sistemas bimetalicos Au-Ru se han sintetizado por diferentes métodos, como impregnación, reducción por sonicación, depósito-precipitación con NH<sub>4</sub>OH y métodos redox, depositando a los metales de manera simultánea o secuencial, además de emplear diferentes soportes (carbón activado, SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y distintas condiciones de activación. Se ha observado que todos estos factores influyen en el tamaño y composición final de las partículas bimetalicas obteniendo estructuras desde el tipo "core-shell" hasta partículas aleadas con composición aleatoria.

Schwank y col. [76] han publicado que en los catalizadores Au-Ru/SiO<sub>2</sub> y Au-Ru/MgO sintetizados por el método de impregnación, empleando RuCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O y HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O como precursores, la adición del oro presenta un efecto negativo en la síntesis de Fisher-Tropsch predominando el efecto geométrico en comparación con el electrónico. En este sistema, la interacción de los precursores metalicos con el soporte tiene una gran influencia en la estructura y morfología de los catalizadores. Los resultados de la espectroscopia de fotoelectrones (XPS) indicó que al emplear al SiO<sub>2</sub> como soporte, el Au y Ru no existían como partículas

separadas, pero formaban agregados bimetálicos con una composición similar a la del bulto, mientras que los catalizadores Au-Ru/MgO mostraron un enriquecimiento de rutenio en la superficie de las partículas bimetálicas Au-Ru. En el soporte de SiO<sub>2</sub> se observó una distribución de tamaño de partícula bimodal. De acuerdo al microanálisis de las partículas individuales efectuado por EDS, las partículas de menor tamaño (< 4nm) mostraron una mayor cantidad de Ru, con pequeñas cantidades de oro, mientras que las más grandes (> 15 nm) estaban formadas exclusivamente por oro, lo cual se atribuyó a una débil interacción con el soporte. En contraste, los catalizadores Au-Ru/MgO, además de presentar los mismos tamaños de partícula que en Au-Ru/SiO<sub>2</sub>, exhibieron partículas de tamaño intermedio con fases segregadas, conocidas como pseudo-bimetálicas [76]. Las diferencias en la morfología de las partículas en los dos catalizadores pueden ser relacionadas con la naturaleza del soporte y su interacción con los precursores durante la preparación. El SiO<sub>2</sub> presenta un área específica grande, lo cual permite un depósito gradual del Ru, dado que éste precipita en medio básico, favoreciendo una alta dispersión del Ru. El Au, por su parte, presenta una tendencia a la movilidad en este soporte debido a una débil interacción con el SiO<sub>2</sub>. Entonces, al co-impregnar este soporte con ambos precursores, la reducción de los metales parece ocurrir de manera simultánea, incrementando la probabilidad de contacto entre las dos especies de nucleación permitiendo la formación de clusters bimetálicos. En contraste con el SiO<sub>2</sub>, el MgO es básico en naturaleza y se caracteriza por tener un área específica pequeña, lo cual facilita la precipitación del Ru en el soporte, dificultando la obtención de Ru altamente disperso. El Au interacciona fuertemente con este soporte y tiene una baja movilidad comparada con el Au/SiO<sub>2</sub>. Durante la

co-impregnación parece que el oro se reduce al estado metálico antes que el Ru, y este último al ser adicionado después, se deposita individualmente en el soporte o en la superficie del Au, obteniendo partículas “pseudo-bimetálicas” [76].

La producción de hidrógeno a través de la oxidación parcial de metanol fue evaluada en catalizadores Au-Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por el método de depósito-precipitación empleando al hidróxido de amonio como agente precipitante por Chang y cols. [20]. Los catalizadores Au-Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron un aumento en la actividad y estabilidad para dicha reacción, lo cual fue explicado en términos de una fuerte interacción metal-metal y metal-soporte. En esta investigación la temperatura de calcinación juega un papel importante para el tamaño de partícula del Au y Ru, ya que de acuerdo con patrones DRX, la intensidad de los picos de Au y Ru en los catalizadores bimetálicos son más intensos que los picos en los catalizadores monometálicos, lo cual puede ser explicado por algún grado de interacción entre las especies de Au y Ru. También en estos patrones de difracción se observó que al aumentar la temperatura de calcinación se incrementaba el tamaño de partícula de oro y rutenio, además de la cristalinidad del soporte. De acuerdo con imágenes de TEM, la distribución en el tamaño de partícula del catalizador bimetálico es amplia y el tamaño de partícula sufrió un ligero incremento con la temperatura de calcinación, obteniendo tamaños de 2.5, 3 y 3.3 nm a 100, 400 y 500 °C, respectivamente. Aún después de la reacción, el tamaño de partícula permaneció sin cambios notables (de 3 a 3.4 nm) lo cual se explica por una fuerte interacción con el soporte. Por otro lado, se realizaron pruebas de TPR a los catalizadores calcinados a 400 °C, en el que se observó un pico más ancho en el catalizador

bimetálico Au-Ru debido al traslape de los picos de reducción de los metales individuales de Au y Ru, además de que se encontró un desplazamiento del mismo a una mayor temperatura, comparando con los catalizadores monometálicos [20]. Esto fue atribuido a una especie de interacción entre los metales Au y Ru en el sistema bimetálico, lo cual concuerda con Venugopal y cols. [73], quienes observaron que existe una interacción química entre los metales de Au y Ru en los catalizadores bimetálicos Au-Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además de una alta actividad catalítica y estabilidad en la reacción de WGS, comparada con los catalizadores monometálicos.

Por otro lado, Sreethawong y cols. [21] también han empleado al SiO<sub>2</sub> como soporte para sintetizar catalizadores bimetálicos Au-Ru por el método de impregnación, modificando la relación molar entre ambos metales. Después de depositar los metales realizaron una reducción con hidrógeno puro a 300 °C y a 400 °C. De acuerdo con imágenes SEM, el efecto de la carga de rutenio (> 1 % p/p) puede afectar en gran medida las propiedades texturales del SiO<sub>2</sub> en los catalizadores monometálicos de Ru, lo cual se refleja en el área específica, siendo mayor en el catalizador con 1 % p/p Ru y menor en 3.86 % p/p Ru. La adición de oro a este sistema también modificó el área específica tanto de manera negativa como positiva, de modo que disminuye al tener una fracción de oro de 0.52 y después de este valor, se incrementa. Los resultados DRX no mostraron presencia de Ru, indicando un tamaño de cristal muy pequeño, por otro lado, las reflexiones ocasionadas por el oro disminuyeron con el incremento de contenido de oro y disminución del contenido de rutenio, obteniendo un tamaño de partícula de oro en



un intervalo de 24 a 45 nm. Sin embargo, en el catalizador monometálico de Au/SiO<sub>2</sub> la intensidad del pico de oro fue mucho más bajo que en catalizadores bimetálicos. Con estos resultados se plantea que la interacción existente entre el rutenio y oro juegan un papel significativo en el control del tamaño del cristalito de oro. Además, las caracterizaciones por TPD-metanol y TPR también indicaron una interacción entre el Ru y el Au, ya que, en el TPD realizado, los picos de desorción del metanol y sus productos de descomposición mostraron una gran dependencia con el contenido de oro y rutenio, comparando con los catalizadores monometálicos de Au y Ru, que mostraron actividad de desorción nula y múltiples picos de desorción, respectivamente. Los resultados TPR por su parte, mostraron un desplazamiento del primer pico de reducción (RuO<sub>2</sub> → Ru<sup>0</sup>) a mayor temperatura, además de observar nuevos picos de reducción al aumentar el contenido de oro en el catalizador. El efecto de la interacción de ambos metales también fue observado en la oxidación completa de metanol, mostrando un mejor desempeño catalítico en los catalizadores bimetálicos que sus contrapartes monometálicas, obteniendo la energía de activación más baja en el catalizador con menor contenido de oro. Sin embargo, estudios DRX post-reacción revelaron la presencia de la fase RuO<sub>2</sub> en los catalizadores bimetálicos Au-Ru y Ru/SiO<sub>2</sub>, consecuencia de la oxidación del Ru presente durante la oxidación del metanol, además de presentar cambios mínimos en la estructura cristalina del soporte [21].

Se ha investigado el efecto del método de preparación en la actividad y selectividad de sistemas bimetálicos Au-Ru soportados sobre carbón activado (AC) en la oxidación en fase líquida de alcoholes alifáticos (n-octanol y glicerol) [75]. Para ello

se emplearon tres distintos métodos de preparación, depositando los metales de manera secuencial. El primero consistió en la fabricación de partículas bimetálicas Au-Ru “core-shell” (relación molar Au:Ru de 9:1) por el método de reducción sucesiva (crecimiento de semillas), utilizando semillas de Au como centros de nucleación para el depósito del rutenio. Estas semillas se obtuvieron de una disolución de  $\text{HAuCl}_4$  en reflujo a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  con citrato de sodio como estabilizante, formando un hidrosol de Au. Después, a una disolución de  $\text{RuCl}_3$  en reflujo, se adicionaron de manera simultánea el sol de Au y una disolución de citrato de sodio, manteniéndose en reflujo hasta la reducción del rutenio, de Ru(III) a Ru(0). Finalmente las nanopartículas preparadas fueron soportadas sobre carbón activado mostrando un tamaño de partícula de 4.6 nm. En un segundo método también se preformaron partículas de oro a partir de la reducción de una disolución de  $\text{HAuCl}_4$  con  $\text{NaBH}_4$ , en presencia de alcohol de polivinilo (PVA) como estabilizante, después este sol fue soportado en carbón activado. Posteriormente se adicionó el Ru(III) el cual fue reducido con  $\text{H}_2$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia del catalizador monometálico de oro mostrando un tamaño de partícula de 4.3 nm [75]. Este catalizador mostró una mejor dispersión de los metales en el soporte, pero con una distribución similar al catalizador Ru-Au/AC “core-shell”, es decir con una superficie enriquecida de Ru, de acuerdo a la caracterización por STEM-EDX. Finalmente, en el tercer método, las nanopartículas de oro estabilizadas con PVA del segundo método fueron depositadas en un catalizador comercial Ru/AC [75]. Este último catalizador mostró una distribución no homogénea en el soporte, con la presencia de pequeñas partículas compuestas principalmente por Ru y partículas más grandes de composición en forma de aleación presentando un tamaño de partícula promedio

de 4.2 nm. El desempeño de estos catalizadores bimetálicos en las reacciones de oxidación fue completamente opuesto a los catalizadores monometálicos. En la oxidación de glicerol, el catalizador monometálico de Au mostró una mayor actividad con respecto al catalizador de Ru monometálico mientras que los catalizadores bimetálicos Au-Ru con enriquecimiento de Ru en la superficie superaron el desempeño catalítico de sus contrapartes monometálicas, lo cual fue explicado con una posible modificación en las propiedades electrónicas por la presencia del Ru en la superficie [75]. Por otro lado, en la oxidación de n-octanol, el catalizador bimetálico de composición aleatoria con pequeñas partículas de Ru mostró la mayor actividad en esta reacción, sin embargo se esperaba que los catalizadores con enriquecimiento de Ru en la superficie mostraran un mejor desempeño catalítico debido a que el catalizador de Au monometálico fue completamente inactivo y el catalizador monometálico de Ru presentó una alta actividad catalítica. En este caso, la presencia del oro suprimió la actividad del Ru debido a un efecto geométrico de dilución [75].

También, se ha realizado la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Ru no soportadas a partir de co-reducción y reducción secuencial por medio de sonicación, usando polietilenglicol (PEG) como agente estabilizante. En esta investigación, realizada por Kumar y cols. [77], se caracterizó la morfología y tamaño de las partículas por TEM encontrando que el tamaño promedio de Au (~ 15 nm) se incrementaba al aumentar la relación molar de Ru. De acuerdo con la espectroscopia de absorción UV-Vis. En la co-reducción de ambos metales, inicialmente se observó un incremento en el plasmón de las nanopartículas de oro

el cual disminuyó al avanzar el tiempo de sonicación, esto indicó la formación de una capa de Ru en la superficie del Au. Por otro lado, al realizar la reducción secuencial (primero Au y después Ru), también se observó un amortiguamiento en la banda plasmónica de oro. Esto indicó que las partículas de Au fueron formadas de manera más fácil que las de Ru debido a la facilidad de reducción de los iones de oro, además de que la reducción del rutenio ocurrió de manera más rápida en presencia del oro. En esta investigación, las imágenes TEM junto con patrones SAED y EDX sugirieron la formación de partículas bimetálicas Au-Ru, con planos (111) y (101) para Au y Ru, respectivamente [77].

Por otro lado, Kirichenko y cols. [74] propusieron un método redox para la preparación de catalizadores Au-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mismos que fueron probados en la oxidación preferencial de CO en presencia de NH<sub>3</sub>. Este método consistió en la reducción de la especie [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> por medio de hidrógeno pre-adsorbido en un catalizador monometálico RuO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que sirvió como soporte, el cual fue sintetizado previamente por impregnación sobre la alúmina, con un tratamiento de calcinación a 100 °C, posteriormente se efectuó una reducción con H<sub>2</sub> a 300 °C por 2 h. La reducción de los iones de oro se realizó en la superficie del Ru<sup>0</sup> y en el hidrógeno adsorbido sobre el Ru<sup>0</sup>. El tamaño de partícula obtenido fue menor a 7 nm para el oro y 20 nm para el rutenio, de acuerdo con DRX. El depósito de oro en la superficie del rutenio fue confirmado por DRX, obteniendo un tamaño de partícula de oro de 7 nm para el oro y 20 nm para el rutenio. La presencia de ambos metales en el catalizador también fue corroborado por estudios TPR de los catalizadores calcinados previamente, confirmando una fuerte interacción entre las partículas de

Au y Ru. En éste se observan dos picos de reducción, ocasionados por la influencia del oro en el proceso de reducción de  $\text{RuO}_2$ , además de presentar un desplazamiento a menor temperatura comparado con el  $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [74]. También realizaron una comparación al depositar el oro por el método DPU, en cuyo caso obtuvieron tamaños de partícula más grandes ( $> 40 \text{ nm}$ ) que los esperados de manera habitual al emplear este método ( $\sim 3 \text{ nm}$ ), además observaron que al aumentar el contenido de rutenio, se incrementaba el tamaño de partícula de oro. Esto fue justificado por una muy baja concentración de los centros responsables de la adsorción de los aniones  $[\text{AuCl}_4]^-$  en la superficie del  $\text{RuO}_2$  y por el bloqueo de los mismos por aniones oxalato-rutanato y en la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  después de la introducción del precursor de rutenio  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . La disminución del número de centros de nucleación para la adsorción de la especie  $[\text{AuCl}_4]^-$  pudo haber ocasionado el crecimiento de las partículas de oro. El desempeño de los catalizadores bimetalicos Au-Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados por el método redox, en la oxidación de CO en presencia de  $\text{NH}_3$ , fue más bajo que el catalizador de referencia Au/ $\text{TiO}_2$ , pero más activo que Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrando inicios de actividad catalítica a  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, estos catalizadores resultaron ser más activos que los sintetizados por DPU. Por otro lado, los catalizadores bimetalicos Au-Ru con menor contenido de rutenio (1% p/p) presentaron una mejora en la actividad catalítica en esta reacción, comparado con los de mayor contenido de rutenio (5% p/p) [74].

Estas investigaciones son ejemplo de que los sistemas bimetalicos Au-Ru presentan propiedades modulables para cada tipo de reacción, mismas que se observan en

función del método de preparación, el soporte empleado y las condiciones de activación.

## **1.5 Objetivos**

### ***1.5.1 Objetivo general***

Sintetizar catalizadores bimetalicos Au-Ru soportados en  $\text{TiO}_2$  por el método de depósito-precipitación con urea (DPU) realizando modificaciones en los parámetros de síntesis, para estudiar la influencia de estas modificaciones sobre la composición de las nanopartículas, comprender las interacciones que se presentan entre los metales del catalizador y evaluar el efecto sobre la actividad catalítica en las reacciones de oxidación del CO y de metanol.

### ***1.5.2 Objetivos específicos***

- Realizar un estudio sistemático de los parámetros de la síntesis de catalizadores bimetalicos Au-Ru soportados en  $\text{TiO}_2$ , manteniendo constantes la cantidad de Au al 3 % p/p y la relación atómica de Ru:Au de 1:1, empleando los métodos co-precipitación y depósito-precipitación secuencial con urea. Preparar catalizadores monometalicos de Au y Ru por DPU para ser usados como referencia.
- Evaluar los catalizadores monometalicos ( $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Ru/TiO}_2$ ) y bimetalicos ( $\text{Ru-Au/TiO}_2$ ) preparados por diferentes métodos en la reacción de oxidación de CO, modificando la temperatura de activación, para poder determinar el método y la temperatura que presenten una mayor actividad catalítica en dicha reacción.

- Sintetizar catalizadores bimetálicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub> por el método que presente un mejor comportamiento catalítico en la oxidación de CO realizando modificaciones en la relación atómica de Ru:Au.
- Evaluar los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> y bimetálicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub> con diferente relación atómica Ru:Au (preparados por el método seleccionado) en las reacciones de oxidación de CO y de metanol, para estudiar el efecto de la adición del Ru en función de la relación atómica Ru:Au.
- Evaluar los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> y bimetálicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub> con diferente relación atómica Ru:Au (preparados por el método seleccionado) en la oxidación de metanol seguida por espectroscopia IR para obtener información acerca del mecanismo de reacción.
- Realizar la caracterización de los catalizadores sintetizados, empleando diferentes técnicas, con el propósito de determinar sus características y relacionar la información obtenida con su comportamiento catalítico y la interacción que presentan los metales Au y Ru en los catalizadores bimetálicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub>.

## **1.6 Hipótesis**

La preparación de catalizadores Au-Ru soportados sobre  $\text{TiO}_2$  por el método DPU permitirá la formación de un sistema altamente disperso, en el que probablemente se modificará la miscibilidad de las fases de Au y Ru, formando partículas bimetálicas Ru-Au soportadas. Además, las diferentes temperaturas de tratamiento térmico durante la activación, modificarán la combinación del Au con el Ru generando diferentes arreglos estructurales. La interacción entre el Au y el Ru modificará la transferencia electrónica en los metales, generando nuevos sitios activos, los cuales pueden ser más activos en las reacciones de oxidación propuestas.



## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de catalizadores monometálicos

#### 2.1.1 Catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>

Para depositar las nanopartículas de oro se empleó el método de depósito-precipitación con urea (DPU). El soporte empleado fue TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, 45 m<sup>2</sup>/g) el cual fue secado previamente a 100 °C por al menos 24 h. El precursor de oro empleado fue HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, USA).

Se preparó una disolución del precursor de oro, con una concentración de 4.2 X 10<sup>-3</sup> M [51, 78]. La cantidad de oro se determinó a partir del porcentaje en peso deseado en el catalizador, siendo éste de 3 % p/p. Para ello, se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{M^{n+}}}{m_{M^{n+}} + m_{TiO_2}} \quad (2.1)$$

Despejando  $m_{M^{n+}}$  de (2.1):

$$m_{M^{n+}} = \frac{x \cdot m_{TiO_2}}{1 - x} \quad (2.2)$$

$$m_{prec} = m_{M^{n+}} \left( \frac{PM_{prec}}{PM_{M^{n+}}} \right) \quad (2.3)$$

Donde:

$x$  = fracción en peso del metal

$m_{M^{n+}}$  = masa del ión metálico [g]

$m_{TiO_2}$  = masa del soporte  $TiO_2$  [g]

$m_{prec}$  = masa del precursor del metal [g]

$PM_{prec}$  = Peso molecular del precursor del metal [g/mol]

$PM_{M^{n+}}$  = Peso molecular del ión metálico [g/mol]

La ecuación (2.3) nos permite calcular la cantidad de precursor necesario para ser disuelto en agua destilada, manteniendo la concentración de la disolución anteriormente deseada. Posteriormente, en esta disolución se adicionó la cantidad de urea requerida para mantener una relación molar de 1:100  $Au^{3+}$ :urea [51, 78], lo que equivale a una concentración de 0.42 M. Esta disolución fue vertida en un reactor de doble pared tipo batch, bajo agitación constante, manteniendo una temperatura de 80 °C. El reactor fue cubierto previamente, ya que se sabe que el precursor de oro es fotosensible [78]. Posteriormente, el soporte fue adicionado de manera inmediata a esta disolución, obteniendo así una suspensión, la cual permaneció en agitación por 16 horas a una temperatura constante de 80 °C y bajo agitación. Se empleó un recirculador para controlar la temperatura de la suspensión, el cual hacía fluir el agua a través de la pared externa del reactor tipo batch, manteniendo así la temperatura interna deseada (80 °C).

Al término del tiempo de agitación, la suspensión fue separada mediante centrifugación por 5 minutos a una velocidad de 10500 rpm. El sólido obtenido fue sometido a un proceso de 4 lavados con agua para eliminar las especies de descomposición del precursor y de la urea, para lo cual el sólido fue re-suspendido en 100 mL de agua destilada por cada gramo de soporte, manteniéndose en

agitación durante 10 minutos a una temperatura aproximada de 50 °C. Posteriormente se realizó nuevamente el centrifugado para separar al sólido (5 min a 10 500 rpm).

El sólido del último lavado se secó a vacío a una temperatura de 80 °C durante 2 horas. El material fue almacenado en un desecador al vacío y en ausencia de luz, para evitar la reducción del metal [44].

### **2.1.2 Catalizador de Ru/TiO<sub>2</sub>**

Para el depósito de rutenio sobre el TiO<sub>2</sub> se utilizó el método de DPU, siguiendo el mismo procedimiento que en el catalizador monometálico de Au/TiO<sub>2</sub>. El precursor de rutenio empleado fue RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Pressure Chemical). La cantidad de rutenio depositado sobre el TiO<sub>2</sub> fue determinado a partir de la relación molar 1:1 de Au:Ru, lo que corresponde a 1.56 % p/p de Ru. Siguiendo la ec. (2.3) se obtuvo la cantidad necesaria del precursor, que a su vez, fue disuelta en un volumen de agua equivalente a tener una concentración de  $4.2 \times 10^{-3}$  M. A esta disolución se le adicionó la urea, manteniendo una relación atómica urea:Ru de 100:1, equivalente a una concentración de urea de 0.42 M, la cual fue vertida al reactor de doble pared, que se encontraba en agitación y a una temperatura de 80 °C. Posteriormente se adicionó 1 g de TiO<sub>2</sub>, obteniendo una suspensión, misma que se mantuvo en agitación vigorosa por 2 h a 80 °C. Este tiempo fue seleccionado ya que en pruebas preliminares se observó que todo el rutenio se depositaba sobre el TiO<sub>2</sub>. Después de este tiempo, el sólido fue separado mediante centrifugación (5 min, 10500 rpm). A continuación, se realizaron 4 lavados, como en el procedimiento descrito en la síntesis del catalizador monometálico de Au/TiO<sub>2</sub>. El sólido obtenido al realizar el

último lavado fue secado al vacío por dos horas a una temperatura de 80 °C. El material obtenido fue almacenado en un desecador a vacío y en ausencia de luz.

### ***2.1.3 Preparación de catalizadores bimetálicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub> empleando diferentes métodos***

Se emplearon diferentes metodologías para optimizar la síntesis de los catalizadores bimetálicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub> utilizando el método DPU. En esta sección se mantuvo una relación atómica de Ru:Au de 1:1, manteniendo la concentración de oro fija al 3 % p/p, lo que equivale a tener una concentración de 1.56 % p/p de rutenio.

Los precursores de oro y rutenio fueron los mismos que los empleados para sintetizar los catalizadores monometálicos de referencia, siendo el H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O para el oro y RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O para el rutenio. No hubo cambio en el soporte, siendo el TiO<sub>2</sub> P25 el soporte utilizado para todos los catalizadores bimetálicos.

#### *Co-depósito precipitación (co-DPU)*

En este método, las disoluciones de los precursores de ambos metales se adicionaron de manera simultánea al reactor de doble pared. El procedimiento se realizó del mismo modo que en la preparación del catalizador monometálico de Au, descrito anteriormente, manteniendo las respectivas concentraciones de metal. La muestra obtenida fue almacenada en un desecador al vacío y mantenida en ausencia de la luz.

### *Depósito-precipitación secuencial (DPU Sec)*

Las disoluciones de los precursores de los metales fueron depositados de manera secuencial en este método, es decir, primero se depositó un metal por DPU y después de los lavados y secado, el material resultante se empleó como soporte para depositar el segundo metal. Este procedimiento nos lleva a la obtención de dos diferentes materiales. En uno de ellos, primero se depositó el oro y después el rutenio (Ru-Au DPU Sec), y en el segundo se invirtió el orden de depósito de los metales, colocando primero el rutenio y después al oro (Au-Ru DPU Sec). El procedimiento empleado para depositar cada metal fue el mismo que el empleado en los catalizadores monometálicos de Au y de Ru, los cuales fueron descritos en las secciones 2.1.1 y 2.1.2, respectivamente. Las muestras obtenidas fueron almacenadas en un desecador al vacío y evitando el contacto con la luz.

#### ***2.1.4 Preparación de catalizadores bimetalicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub> empleando diferentes relaciones atómicas Ru: Au***

De acuerdo con los resultados de la oxidación de CO, como se verá más adelante, el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec presentó el mejor desempeño catalítico. De este modo, el método depósito-secuencial, depositando primero el Au y después el Ru (Ru-Au DPU Sec), fue seleccionado para preparar catalizadores bimetalicos Ru-Au con distinta relación atómica (1-1, 0.75-1, 0.5-1 y 0.25-1). Para ello, la cantidad de oro se mantuvo constante (3 % p/p).

### **2.1.5 Tratamiento térmico**

El método de síntesis empleado (DPU) permite el cambio de especiación en los precursores de los metales empleados debido al aumento gradual de pH, lo cual permite que los metales se mantengan en estado catiónico, como lo es en el caso del Au [30]. Por tal motivo, los catalizadores fueron tratados térmicamente con el objetivo de obtener partículas metálicas y poder ser evaluados en las reacciones de oxidación de CO y de metanol. De acuerdo con un estudio sistemático de las mejores condiciones de tratamiento térmico para la obtención de partículas metálicas pequeñas en catalizadores de Au preparados por este método [78], el tratamiento efectuado bajo flujo de hidrógeno y argón conduce a la obtención de tamaños de partícula de oro más pequeños, comparando con un flujo de aire; además de utilizar un flujo bajo (1 mL/min de gas por cada gramo de catalizador).

Los catalizadores fueron activados bajo flujo de H<sub>2</sub>, para ello, el catalizador a tratar fue colocado en un reactor en forma de U con un plato poroso. Posteriormente se mantuvo un flujo de 1 mL/g<sub>catalizador</sub> con gas hidrógeno, seguido del aumento de temperatura utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min para la oxidación de CO y 5 °C/min para la oxidación de metanol, hasta alcanzar la temperatura deseada, permaneciendo a esta temperatura constante por 2 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar en una atmósfera de hidrógeno hasta temperatura ambiente. Finalmente los catalizadores tratados térmicamente fueron almacenados en un desecador a vacío en ausencia de luz.

## **2.2 Técnicas de caracterización**

### ***2.2.1 Análisis elemental***

El análisis elemental de los catalizadores nos permite conocer la cantidad de metal que se depositó sobre el soporte empleado, lo cual nos indica de manera directa que tan confiable y efectivo es el método de síntesis empleado. El análisis químico del oro y rutenio en las muestras secas monometálicas de Au y Ru y bimetálicas Ru-Au fue realizado por fluorescencia de rayos X (XRF), utilizando un espectrómetro XEPOS HE (AMETEK). Las cargas de Au y Ru fueron expresadas en gramos de cada metal por gramo de muestra (% p/p).

### ***2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)***

El microscopio electrónico de transmisión consta esencialmente de una columna, que integra el sistema de iluminación: cañón de electrones, lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectora), una pantalla de proyección y una cámara fotográfica unida a ella. La muestra es colocada entre la lente condensadora y la lente de objetivo. Emplea electrones acelerados entre 20 y 400 kV y presenta una amplificación hasta de 3 000 000 y una resolución máxima de 0.07 nm.

Cuando los electrones emitidos por el cañón interactúan con los átomos de la muestra, se producen diferentes tipos de señales, las cuales nos permiten hacer una caracterización estructural y química de esta. Estas señales son electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Los electrones que atraviesan la muestra son clasificados en dos

tipos: transmitidos, que son aquellos que pasan a través de la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí presentan una desviación de su dirección de incidencia. Ambos tipos de electrones, que poseen información relacionada con la muestra, son los que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra.

### *Imágenes de contraste Z*

La dispersión elástica de los electrones involucra ángulos de dispersión mayores que la inelástica. Esta dispersión es proporcional al número atómico Z. Con la selección de las condiciones adecuadas es posible crear un nuevo contraste, llamado contraste Z.

El efecto causado por el contraste Z es más eficiente cuando se emplea en imágenes de campo oscuro. Esta técnica permite la proyección de imagen de átomos pesados depositados en sustratos ligeros como puntos brillantes sobre un fondo negro.

En los catalizadores de oro soportado, un tamaño de partícula pequeño es un factor primordial para obtener catalizadores activos. Para conocer el tamaño de las partículas, los catalizadores fueron examinados, después de ser tratados térmicamente en hidrógeno, por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) empleando un microscopio JEOL-2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Imagen Filter) y HAADF (High Angle Annular Dark Field) o contraste Z, en el Instituto de Física de la UNAM.



El análisis del tamaño promedio de las partículas y la distribución del tamaño de partícula fueron realizados a partir de la medición de 300-500 partículas en las imágenes HAADF obtenidas. El tamaño promedio de partícula ( $d_{prom}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) se calcularon utilizando las fórmulas:  $d_{prom} = \sum n_i d_i / \sum n_i$  y  $\sigma = [\sum (d_i - d_{prom})^2 / \sum n_i]^{1/2}$ , donde  $n_i$  es el número de partículas con diámetro  $d_i$ .

Para determinar la composición de las partículas bimetálicas Ru-Au DPU Sec se empleó un microscopio con corrección de aberración JEOL ARM200CF equipado con un detector Oxford X-Max100TLE. Las imágenes de alta resolución se tomaron en el modo contraste Z (STEM) y el análisis de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (STEM-EDS). El microscopio fue operado a 200 kV. La sonda de corriente y semi-ángulo convergente fueron 79 pA y 15 mrad, respectivamente. El ángulo de recolección del detector HAADF fue 68-280 mrad. El mapeo STEM-EDS, el perfil de línea, y la composición fueron tomados usando el software Oxford Aztec. La cuantificación de la composición de las nanopartículas bimetálicas se realizó por el método Cliff-Lorimer [122] empleando el software Aztec.

### **2.2.3 Reducción con temperatura programada (TPR)**

La caracterización de sólidos por métodos térmicos relaciona alguna propiedad característica de una muestra a una temperatura determinada durante el incremento de ésta a una velocidad programada. La temperatura característica dependerá de: a) la naturaleza del sistema bajo estudio (la composición de la muestra y del ambiente circundante); y b) cualquier factor que afecte la cinética de la transformación, como los parámetros del experimento (velocidad de flujo del gas

reactante, programa de temperatura, etc.) o la muestra en particular (tamaño de partícula, porosidad, dispersión sobre el material inerte, impurezas, etc.).

La reducción con temperatura programada utilizando hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) es la técnica más frecuentemente usada para estudiar la reducción de la fase metálica activa en un catalizador soportado. Por medio de este análisis se puede determinar la temperatura a la cual inicia y termina la reducción de los metales en la muestra, además de que se pueden distinguir las diferentes especies que componen a la fase activa, así como el grado y condiciones en que son reducidas.

En esta técnica, el catalizador es sometido a un programa lineal de calentamiento mientras fluye a través de él un gas reductor (usualmente H<sub>2</sub> diluido en un gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente a través del monitoreo de la conductividad térmica de la mezcla de gas reductor a la salida del reactor, empleando un detector de conductividad térmica (TCD).

Los experimentos TPR-H<sub>2</sub> fueron realizados en una unidad RIG-150 equipada con una celda TCD. Para cada catalizador se colocaron 50 mg de muestra fresca (sin tratar térmicamente) en un reactor de cuarzo, equipado con un plato poroso. El flujo de gas de una mezcla del 10 % de H<sub>2</sub> diluido en Ar fue de 50 mL/min. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C. El agua producida por el proceso de reducción fue atrapada antes de llegar al detector TCD.

#### **2.2.4 Espectroscopia UV-visible**

La interacción de la luz con las partículas de los catalizadores frecuentemente es usada como una herramienta en la caracterización de los catalizadores de oro. La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Particularmente, la espectroscopia UV-visible comprende longitudes de onda del espectro electromagnético ultravioleta y visible (190-800 nm). Esta técnica permite el estudio de las transiciones electrónicas entre orbitales o bandas en el caso de átomos, iones y moléculas en estado sólido, líquido o gaseoso.

Los espectros de absorción UV-Vis de las nanopartículas metálicas son caracterizados por una banda ancha e intensa que se encuentra ausente en los espectros del bulto. Esta banda, conocida como la resonancia del plasmón de superficie (RPS), que es adjudicada a la oscilación colectiva de los electrones de conducción en respuesta a la excitación óptica. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable del color en disoluciones coloidales y nanopartículas de metales nobles.

El fenómeno de la resonancia del plasmón de superficie se origina al hacer interaccionar una nanopartícula metálica esférica con luz, en la cual el campo eléctrico oscilatorio causa la oscilación colectiva de los electrones de conducción. Cuando la nube electrónica es desplazada relativamente hacia el núcleo, se origina una fuerza que restaura la fuerza de atracción existente entre los electrones y el núcleo, generando la oscilación de la nube de electrones. Esta frecuencia de

oscilación está determinada por los siguientes factores: densidad de los electrones, masa efectiva del electrón y forma y tamaño de la distribución de carga.

La posición exacta, forma e intensidad de la resonancia del plasmón de superficie de una nanopartícula está determinado por factores como la morfología de la partícula (tamaño y forma), ambiente dieléctrico (recubrimiento, medio que lo rodea, soporte), y estado de agregación en que se encuentra.

Los catalizadores fueron analizados mediante espectroscopia UV-Visible por reflectancia difusa, empleando un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-Vis-NIR) de la marca Agilent Technologies, USA; equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis y una cámara de reacción para alta temperatura (Harrick). Los espectros fueron adquiridos durante el tratamiento térmico de reducción. En cada experimento, aproximadamente 40 mg de la muestra seca fue colocada en el portamuestras de la cámara de reacción y tratado térmicamente *in situ* con un flujo de 40 mL/min de la mezcla de 5 % H<sub>2</sub> diluido en Ar, utilizando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, hasta llegar a la temperatura de tratamiento seleccionada, manteniéndose en esta última temperatura por 1 h. Los espectros fueron adquiridos durante el tratamiento térmico, empleando como referencia una muestra de Teflon (Aldrich, USA).

### **2.2.5 Técnicas por espectroscopia infrarroja**

La espectroscopia infrarroja (IR) es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética con la materia. Las absorciones que se producen en la región espectral IR involucran energías mucho más pequeñas, si las comparamos con las

energías de absorción relacionada con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible). La radiación IR se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, nombrados así por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano ( $\sim 400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio ( $\sim 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) se emplea para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar vibraciones armónicas.

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra una transición vibracional de la molécula. Es decir, si la frecuencia de radiación incidente sobre la molécula se acopla al momento dipolar de ésta, la molécula comenzará a vibrar de una determinada manera a causa de la energía suministrada mediante luz infrarroja. Por lo que una vibración infrarroja se activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal.

El espectro infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones de energía es correspondida con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula a un determinado número de onda. La frecuencia vibracional es constituida por la combinación de las masas atómicas y las energías de enlace, produciendo un espectro característico para cada molécula.

### *2.2.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS)*

La aplicación más común de espectroscopia infrarroja en catálisis es identificar las especies adsorbidas y estudiar la manera en la cual esas especies son quimisorbidas en la superficie del catalizador. Frecuentemente se adsorben moléculas de CO y NO para proporcionar información relacionada con los sitios de adsorción presentes en el catalizador. De manera general, para que se observe una banda en el espectro infrarrojo se necesita un cambio en el momento dipolar, ya sea en el sentido, dirección o intensidad. Las frecuencias infrarrojas son características para ciertos enlaces en las moléculas las cuales son empleadas para identificar las especies quimisorbidas en superficie.

La espectroscopia infrarroja es una técnica aplicable a catalizadores en el modo de reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés), ya que la radiación incidente en la superficie de la muestra puede ser reflejada o transmitida a través de las partículas. La energía reflejada por la superficie generalmente se pierde, mientras que la energía que pasa a través de la partícula puede ser reflejada por una siguiente partícula o transmitida. Este evento de transmitancia-reflectancia puede ocurrir muchas veces dentro de la muestra. Finalmente la luz difusa reflejada es recolectada por un espejo esférico que envía el haz hacia el detector.

Se empleó la adsorción de CO seguida por espectroscopia DRIFT para obtener información relacionada con el estado de oxidación de los metales en la superficie de la nanopartícula, empleando un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670FT-IR, equipado con una celda Praying Mantis para espectroscopia de reflectancia difusa;

y una cámara de reacción para alta y baja temperatura, (Harrick). Los espectros se obtuvieron con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 64 escaneos, barriendo la zona comprendida entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Para el análisis de los espectros IR, se restó la señal del CO en fase gaseosa. La muestra seca (40 mg) se colocó en el portamuestras de la celda de reacción. Posteriormente, se realizó el tratamiento térmico *in situ* utilizando un flujo de  $40\text{ mL/min}$  de la mezcla  $10\%$   $\text{H}_2$  diluido en Ar. Se empleó una velocidad de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C/min}$  hasta alcanzar la temperatura seleccionada, manteniéndose constante por una hora. Al término del tratamiento la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en una atmósfera  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Al llegar a esta temperatura, se realizó una purga con gas  $\text{N}_2$  por 20 minutos, tomando un espectro como referencia al término de este tiempo. Posteriormente se inició la adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador, pasando un flujo de CO al  $5\%$  diluido en  $\text{N}_2$ , tomando espectros cada 5 minutos hasta alcanzar una intensidad estable en las bandas de absorción, el cual ocurrió aproximadamente en 1 h. Después, bajo flujo de CO, se aumentó la temperatura realizando incrementos de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  desde temperatura ambiente hasta la temperatura de tratamiento térmico o hasta que la banda característica de CO desapareciera. En este punto se colectaron espectros en cada incremento de temperatura.

## **2.3 Pruebas de actividad catalítica**

### **2.3.1 Oxidación de CO**

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO se realizaron en un equipo RIG-150 (In-Situ Research RIG 150 Cat Characterization System), el cual cuenta con un reactor vertical de plato poroso. La salida de los

gases en el sistema de reacción está acoplado con un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N GC System, USA) equipado con una columna HP PLOT Q (30m x 0.32 mm x 20  $\mu$ m), un metanizador y un detector de ionización de flama (FID), el cual permite monitorear la concentración de los gases durante la reacción.

Debido a que la reacción de oxidación de CO se caracteriza por ser exotérmica, en estas pruebas se realizó una dilución al 50 % del catalizador en TiO<sub>2</sub>, con el propósito de disminuir el efecto térmico durante la reacción. Además, los catalizadores fueron tratados térmicamente *in situ* con el fin de evitar posibles cambios en los materiales al ser expuestos al ambiente. Para ello se colocaron 40 mg de la dilución del catalizador en el reactor al cual se le hizo pasar un flujo de 40 mL/min de hidrógeno. El catalizador fue calentado con una rampa de 2 °C/min, hasta alcanzar la temperatura de tratamiento seleccionada, permaneciendo en esta temperatura por 2 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar en una atmósfera de H<sub>2</sub> hasta temperatura ambiente.

En la reacción se empleó un flujo de 100 mL/min con una composición de 1 % CO y 1 % O<sub>2</sub> en balance de N<sub>2</sub>. Para obtener la concentración inicial de la mezcla reactante y realizar el cálculo de conversión de CO, el flujo se hizo pasar por *by pass*. La reacción se llevó a cabo desde -5 °C hasta la temperatura de tratamiento térmico, utilizando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min (prueba tipo light-off). Las inyecciones en el cromatógrafo se realizaron cada 5 min. La reacción fue monitoreada a través del consumo de CO mediante la siguiente ecuación:



$$\% \text{ Conversi3n de CO} = \left( \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \right) \times 100$$

Donde:

$C_{A_0}$  = concentraci3n inicial del CO (conteos por el by-pass)

$C_A$  = Concentraci3n de CO en funci3n de la temperatura (conteos por reactor).

### **2.3.2 Oxidaci3n de metanol**

El desempe1o de los catalizadores en la oxidaci3n de metanol fue evaluado utilizando un micro-reactor de flujo continuo (plug-flow) a la presi3n atmosf3rica. Para cada experimento, 50 mg de catalizador diluidos en 100 mg de cuarzo (malla 40/60) se colocaron en el microreactor. Previo a la reacci3n, el catalizador fue activado *in situ* bajo flujo de 50 mL/min de hidr3geno. El catalizador fue calentado con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 300 °C, permaneciendo en esta temperatura por 2 h. Despu3s, la muestra fue enfriada a temperatura ambiente bajo flujo de hidr3geno.

La mezcla reactante, la cual consisti3 en 2700 ppm de metanol y 20 % O<sub>2</sub> en balance de He, fue introducida al reactor con un flujo de 100 mL/min, posteriormente se increment3 la temperatura con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Para mantener la concentraci3n de metanol deseada, se emple3 un saturador con ba1o termost3tico a 5 °C conectado con una l3nea de flujo de He (3.5 mL/min). Todas las l3neas que se encontraban en contacto con el metanol fueron calentadas para prevenir la condensaci3n. La salida de los gases fue analizada continuamente con un espectr3metro de masas Balzers QMG 421, escaneando las siguientes especies:

CH<sub>3</sub>OH (*m/e* = 31), formaldehído (*m/e* = 30), CO (*m/e* = 28), CO<sub>2</sub> (*m/e* = 44), H<sub>2</sub>O (*m/e* = 18) e H<sub>2</sub> (*m/e* = 2).

### **2.3.3 Oxidación de metanol *in situ* por FTIR**

La adsorción de metanol y reacción a temperatura programada con oxígeno de las especies adsorbidas fueron monitoreadas *in situ* por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las pastillas del material seco (25 mg, d = 13 mm, P = 5 t/cm<sup>2</sup>) se colocaron en una celda Pyrex IR con ventanas de NaCl, el cual contaba con un sistema de enfriamiento externo con agua. La celda fue conectada a un sistema convencional de vacío, equipado con un sistema de válvulas (manifold) para operar el flujo de gas.

Antes de la adsorción de metanol, cada muestra fue tratada *in situ* bajo un flujo de 50 mL/min de hidrógeno y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a 300 °C, permaneciendo a esta temperatura por 2 h. Después, la muestra fue enfriada en flujo de hidrógeno y evacuada al llegar a temperatura ambiente. En este punto se tomó un espectro IR de referencia de la superficie limpia después de la reducción. Después, se inyectaron pulsos de metanol (Carlo Erba RPE, 99.9 %) a la celda hasta la saturación de la superficie, indicado por el estado estacionario de las bandas IR. Posteriormente, la celda fue llenada con O<sub>2</sub> diluido al 5 % en He con un flujo de 40 mL/min y calentada desde temperatura ambiente hasta el consumo de metanol (aproximadamente 120 °C). Se tomaron espectros a temperatura ambiente y durante el incremento de temperatura, cada 10 °C.

Los espectros FTIR fueron tomados en un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR equipado con un detector MCT, empleando una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 100 escaneos, barriendo la zona comprendida entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . La corrección del fondo (background) se realizó mediante la resta del espectro tomado en la pastilla limpia después del tratamiento térmico a temperatura ambiente.

### **3. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES Au-Ru/TiO<sub>2</sub> Y SU INFLUENCIA SOBRE EL ARREGLO ATÓMICO Y LA ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN DE CO**

#### **3.1 Catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au con modificaciones en el método de preparación.**

##### ***3.1.1 Síntesis de los catalizadores bimetálicos***

Se prepararon catalizadores bimetálicos Ru-Au/TiO<sub>2</sub> con relación atómica 1-1 modificando el método de síntesis. Para ello, se emplearon los métodos co-depósito precipitación (co-DPU) y depósito-precipitación secuencial (DPU Sec) con urea, modificando el orden de los metales depositados, ya sea depositando primero el oro y después el rutenio (Ru-Au/TiO<sub>2</sub>); o bien, primero el rutenio y después el oro (Au-Ru/TiO<sub>2</sub>). En la Tabla 3.1 se presentan los catalizadores sintetizados, además de los cambios de color observados durante las etapas de la síntesis, incluyendo los catalizadores monometálicos de Au y Ru como referencia.

El color inicial de las disoluciones precursoras del Au y Ru fueron amarillo y café oscuro respectivamente. Durante la síntesis de los catalizadores monometálicos, el color de las suspensiones cambió a amarillo claro y café claro, respectivamente, debido al “amortiguamiento” de color ocasionado por la presencia del TiO<sub>2</sub> (blanco), además del cambio de especiación debido a la descomposición de la urea. Al término del tiempo de contacto (después de los lavados), la muestra húmeda de Au permaneció con un color amarillo claro mientras que la de Ru presentó una tonalidad gris verdosa.

Los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au presentaron diferentes colores entre sí al término de la síntesis (después de los lavados). La muestra húmeda 1-1 Ru-Au DPU

Sec también presentó un color gris verdoso, como el catalizador monometálico de Ru, mientras que el 1-1 Ru-Au co-DPU mostró dos colores separados, gris y amarillo fuerte. La muestra húmeda 1-1 Au-Ru DPU Sec presentó color morado, indicando que probablemente el Au se encuentre en estado neutro, ya que este color es característico del Au metálico cuando se encuentra en forma de nanopartículas soportadas. La reducción del Au ocasionada por las especies catiónicas del Ru durante la síntesis es factible ya que algunos de los pares redox del Ru en estado catiónico ( $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{3+} = 0.858 \text{ V}$ ,  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+} = 0.25$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} = 0.23$ ) son menores que el del Au ( $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0 = 0.994 \text{ V}$ ) [79].

Tabla 3.1 Características físicas (color) después de la síntesis y del secado.

Catalizador	Color			
	1er metal depositado		2do metal depositado	
	Húmedo	Seco	Húmedo	Seco
<b>Au</b>	Amarillo	Amarillo	n/a	n/a
<b>Ru</b>	Gris verdoso	Gris medio	n/a	n/a
<b>1-1 Ru-Au co-DPU</b>	Gris y amarillo	Gris y amarillo	n/a	n/a
<b>1-1 Ru-Au DPU Sec</b>	Amarillo	Amarillo	Gris verdoso	Gris medio
<b>1-1 Au-Ru DPU Sec</b>	Gris verdoso	Gris medio	Morado	Morado

n/a = No aplica

### 3.1.2 Evolución del pH durante la síntesis

En el método DPU la descomposición gradual de la urea permite la liberación de iones  $\text{OH}^-$ , basificando gradual y homogéneamente la disolución. Por ello, se

realizaron pruebas para observar la evolución del pH en función del tiempo durante la síntesis de los catalizadores monometálicos de Au y Ru a 80 °C por este método, con y sin TiO<sub>2</sub> (Fig. 3.1). También se incluyó la urea en la disolución con y sin TiO<sub>2</sub> como referencia.

Fig. 3.1 Evolución del pH en función del tiempo durante la síntesis de las muestras monometálicas de Au y Ru a 80 °C. Se incluyen las disoluciones de los metales precursores sin soporte, además del TiO<sub>2</sub> y urea en la disolución.

Las curvas de evolución de pH en función del tiempo de las disoluciones de urea y de urea+TiO<sub>2</sub> mostraron diferencias en la evolución del pH. En la prueba de urea se observa que el salto de pH ocurre de manera más rápida que en urea+TiO<sub>2</sub>, lo cual es ocasionado por un efecto de “amortiguamiento” por el TiO<sub>2</sub> [80]. La disolución precursora del Au (urea+Au) presentó un salto de pH a un tiempo mayor que en las curvas de referencia de urea con y sin TiO<sub>2</sub>, lo cual es ocasionado por el consumo

de los iones  $\text{OH}^-$  que reaccionaron con el precursor del Au. En la disolución precursora del Ru (urea+Ru), el tiempo requerido para observar el salto de pH fue aún mayor que en la de Au, lo cual sugiere un mayor consumo de iones  $\text{OH}^-$  para lograr obtener un precipitado, el cual fue observado a  $\text{pH} \sim 5.7$ . Las disoluciones precursoras de urea+Au y urea+Ru presentaron el mismo comportamiento que las respectivas disoluciones monometálicas con el  $\text{TiO}_2$  añadido, indicando que la presencia de éste no modifica la hidrólisis (o el tiempo de hidrólisis) de los precursores durante la síntesis de los catalizadores. En la curva de las disoluciones precursoras de Au y Ru sin  $\text{TiO}_2$  añadido (Urea+Ru+Au) se observa que el pH evoluciona muy lentamente con el tiempo, observando el salto de pH a  $\sim 4$  h, con la presencia de un precipitado color negro ( $\text{pH} = 5.3$ ).

### **3.2 Análisis elemental**

El análisis químico de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados por los diferentes métodos de preparación, como el co-depósito precipitación (co-DPU) y depósito-precipitación secuencial (DPU Sec) con urea, se presentan en la Tabla 3.2. También en esta tabla se muestra la relación atómica real de los catalizadores bimetálicos con contenido de Au y Ru, además del contenido residual de iones  $\text{Cl}^-$ . La carga nominal de metal para los catalizadores monometálicos fue de 3 % p/p para el Au y 1.56 % p/p para el Ru, lo cual corresponde a 0.4 % at. en ambas muestras. El catalizador monometálico de Au presentó un valor experimental muy cercano a la carga nominal de metal, como se ha demostrado en trabajos previos que emplearon el método DPU [30, 55]. Del mismo modo, el catalizador monometálico de Ru mostró una carga experimental muy cercana al valor nominal,

que representa el 96 % del metal depositado sobre el TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au también presentaron cargas experimentales cercanas a los valores nominales tanto para el oro como el rutenio, de manera que la relación atómica Au-Ru se mantuvo cercana a la nominal (1-1). La cantidad de metal en disolución depositado fue mayor al 96 % para el Au y de ~90 % para el Ru. Por otro lado, la cantidad de cloruros en el catalizador de Au fue muy baja (400 ppm), como se ha reportado en otros trabajos [30, 55], mientras que los catalizadores con Ru presentaron valores muy altos (~6000 ppm), a pesar de no haber detectado Cl<sup>-</sup> en el último lavado (prueba visual realizada con AgNO<sub>3</sub>). Esto indica que el método DPU es un método adecuado para depositar de manera efectiva la carga de rutenio deseada sobre el TiO<sub>2</sub>, con las condiciones de síntesis empleadas, aunque queda abierto el tema de la eliminación de los cloruros.

Tabla 3.2 Análisis químico de los catalizadores estudiados.

Catalizador	% p/p Au		% p/p Ru		Relación atómica Ru-Au		Cl (ppm)
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental	
Au	3	3.2	-	-	-	-	400
Ru	-	-	1.56	1.5	-	-	6100
1-1 Ru-Au co-DPU	3	2.9	1.56	1.4	1 – 1	0.94 – 1	5200
1-1 Ru-Au DPU Sec	3	3.1	1.56	1.4	1 – 1	0.88 – 1	6000
1-1 Au-Ru DPU Sec	3	2.9	1.56	1.4	1 – 1	0.93 – 1	5900



### 3.3 Reducibilidad del Au y Ru en las muestras secas

#### 3.3.1 Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR)

La reducibilidad del metal en las muestras secas fue estudiada por reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>). Los termogramas de los catalizadores de referencia de Au y Ru, así como los catalizadores bimetálicos Ru-Au se encuentran en la Fig. 3.2. El catalizador monometálico de Au mostró un pico de reducción, el cual inicia a ~120 °C y termina a ~175 °C, con un máximo a 140 °C, el cual ya ha sido observado en catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>, atribuyéndolo a la reducción de las especies de Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> [81, 82].

Fig. 3.2 Termogramas de los catalizadores monometálicos de Au y Ru y bimetálicos 1-1 Ru-Au preparados por diferentes métodos.

En el catalizador monometálico de Ru se observa un pico de reducción con una temperatura máxima a 103 °C el cual podría ser asignado a la reducción de las especies de Ru derivadas de la hidrólisis ( $\text{RuO}_x$ ,  $\text{RuO}_2$  amorfo o  $\text{Ru}(\text{OH})_x$ ) [83-85]. También se observa en este catalizador un segundo pico amplio y de baja intensidad entre 200 y 300 °C con un máximo a ~250 °C, el cual podría ser asignado a la reducción de  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  [83], o a la reducción de especies de  $\text{RuO}_2$  cristalino [86], o a la reducción parcial del  $\text{TiO}_2$  ocasionado por la presencia del Ru [87].

Las muestras bimetalicas 1-1 Ru-Au DPU Sec y 1-1 Ru-Au co-DPU presentaron un pico de reducción entre 75 y 140 °C con un máximo a ~108 °C, el cual está relacionado con la reducción de las especies de Ru y  $\text{Au}^{3+}$ . La temperatura máxima en estos catalizadores se encuentra entre los máximos de los dos catalizadores monometálicos, y es más cercana al catalizador monometálico de Ru. Esto podría indicar que la presencia del Ru, el cual se reduce antes que el Au, promueve la reducción de las especies de Au, ocasionado por la disociación del  $\text{H}_2$  en el  $\text{Ru}^0$ , lo cual también podría indicar que ambos metales están interaccionando. Además, estos catalizadores bimetalicos también presentaron un segundo pico ancho y de baja intensidad, como el catalizador monometálico de Ru, mostrando un máximo a 260 y 280 °C respectivamente, el cual podría ser asignado a la reducción de especies de  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ,  $\text{RuO}_2$  o a la reducción parcial del  $\text{TiO}_2$ , como se comentó líneas arriba. Por otro lado, el catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec también presentó un pico máximo a 108 °C, el cual debe corresponder a la reducción de las especies de Ru, posiblemente  $\text{Ru}^{4+}$ , debido a la reducción de las especies de  $\text{Au}^{3+}$  durante la síntesis. Aunque resulta incierto saber si la reducción del oro fue completa después

de la preparación, podría existir alguna contribución en el consumo de H<sub>2</sub> del Au en el pico a 108 °C. Este catalizador también mostró un segundo pico de reducción centrado a 280 °C, aunque la intensidad fue mucho menor que en los otros catalizadores bimetalicos; también se observó un tercer pico de reducción ancho e intenso con un máximo a 423 °C en este catalizador y podría ser debido a la reducción parcial del TiO<sub>2</sub> ocasionado por la presencia del Au, ya que como se verá más adelante, la muestra fresca de este catalizador mostró partículas muy pequeñas de Au.

### **3.3.2 Espectroscopia UV-Visible**

Los catalizadores monometálicos de Ru y Au, y los bimetalicos 1-1 Ru-Au preparados por distintos métodos fueron analizados por espectroscopia UV-Visible. Los espectros fueron tomados durante el tratamiento térmico *in situ* bajo flujo de H<sub>2</sub>/Ar, desde temperatura ambiente hasta 500 °C (Fig. 3.3). El catalizador monometálico de Au (Fig. 3.3a) desarrolló una banda amplia entre 400 y 800 nm con el incremento de la temperatura, causado por la resonancia plasmónica superficial (RPS) de las nanopartículas metálicas de oro [88]. Este plasmón empieza a crecer a 150 °C, mostrando una forma bien definida con un máximo a ~530 nm al llegar a ~160 °C, que posteriormente es desplazado hacia el rojo hasta 540 nm con el incremento de la temperatura (500 °C), lo cual es ocasionado por el crecimiento de las nanopartículas de Au. El espectro UV-Vis del catalizador monometálico de Ru se muestra en la Fig. 3.3b, en la que se puede observar una débil banda de absorción situada a ~435 nm a temperatura ambiente, la cual podría ser asignada a transiciones d-d de las especies de Ru [89]. Durante el calentamiento, la

Fig. 3.3 Espectros UV-Vis tomados durante la reducción *in situ* en H<sub>2</sub>-Ar en: a) Au, b) Ru, c) 1-1 Ru-Au DPU Sec, d) 1-1 Au-Ru DPU Sec y e) 1-1 Ru-Au co-DPU.

intensidad de esta banda empieza a disminuir a partir de 80 °C, desapareciendo completamente al llegar a 120 °C mostrando sólo una línea de absorción continua, la cual podría ser atribuida a la formación de Ru<sup>0</sup> [77, 90, 91].

Los catalizadores 1-1 Ru-Au DPU Sec y 1-1 Ru-Au co-DPU, Figs. 4.3c y e, respectivamente, también mostraron la banda de absorción a 435 nm a temperatura ambiente, la cual disminuyó su intensidad de manera gradual con el incremento de la temperatura desde 80 hasta 110 °C, mostrando una línea de absorción continua indicando la formación de Ru<sup>0</sup>, como en el catalizador monometálico de Ru. Posteriormente, al continuar aumentando la temperatura, el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec desarrolló una banda a 120 °C (Fig. 3.3c), relacionada con la formación del plasmón de Au, misma que aumentó en intensidad con el incremento de temperatura. Posteriormente, la intensidad en la región entre 400 y 600 nm empezó a disminuir al llegar a 230 °C, definiendo mejor la forma de la RPS de las partículas de oro al llegar a 500 °C (~555 nm). Se sabe que la forma y posición de la banda plasmónica depende del tamaño y forma de las partículas, así como del ambiente que las rodea, por lo cual la atenuación del RPS observada en este catalizador podría atribuirse a la presencia del Ru. Por otro lado, el catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU no presentó la RPS de las partículas de Au, lo cual podría indicar que el Ru se encuentra sobre la superficie del Au o que el Au se encontrara en un tamaño muy pequeño o muy grande.

En el espectro UV-Visible del catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec (Fig. 3.3d), a temperatura ambiente se observó una intensa banda centrada en 545 nm, relacionada con la RPS de las partículas de Au, la cual permaneció sin cambios

durante el calentamiento. La presencia de esta banda a temperatura ambiente confirma que las especies de Au fueron reducidas (al menos parcialmente) durante la síntesis del catalizador. También a temperatura ambiente se observó la banda de absorción relacionada con las especies de Ru (~440 nm), la cual disminuyó en intensidad a partir de ~80 °C hasta desaparecer completamente a 110 °C, como en el caso de los otros catalizadores que contienen rutenio.

### **3.4 Tamaño de partícula**

Se realizó la caracterización por microscopía electrónica de transmisión en el modo contraste Z para conocer el tamaño promedio de las partículas metálicas en los catalizadores preparados después de ser activados en H<sub>2</sub> a 400 °C. Las Figs. 3.4 y 3.5 muestran las imágenes HAADF y la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos de Au y Ru y los bimetálicos 1-1 Ru-Au, respectivamente, mientras que el tamaño promedio de partícula se presenta en la Tabla 3.3. El catalizador monometálico de Au presentó un tamaño promedio de 2.9 nm mientras que el catalizador de Ru mostró un tamaño de 1.9 nm. Los catalizadores bimetálicos presentaron tamaños de partícula prácticamente iguales, entre 3.1 y 3.4 nm, que son valores un poco mayores que el catalizador monometálico de Au. Por otro lado, el catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec mostró grandes partículas metálicas de Au del orden de 50 y 100 nm (Fig. 3.4f), los cuales ya se encontraban en la muestra fresca (antes de realizar el tratamiento térmico) (Fig. 3.4h), además de partículas muy pequeñas (Fig. 3.4g), por lo que el tratamiento térmico realizado a 400 °C provocó la sinterización de éstas, aumentando su tamaño.

Tabla 3.3 Tamaño promedio de partícula de los catalizadores monometálicos de Au y Ru y bimetálicos 1-1 Ru-Au preparados por distintos métodos, activados en H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, obtenidos por TEM.

<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura de activación (°C)</b>	<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (nm)</b>
<b>Au</b>	300	2.6	0.18
	400	2.9	0.34
	500	3.9	0.22
<b>Ru</b>	300	2	0.08
	400	1.9	0.14
	500	2.5	0.17
<b>1-1 Ru-Au co-DPU</b>	400	3.1	0.19
<b>1-1 Ru-Au DPU Sec</b>	300	3.5	0.29
	400	3.4	0.20
	500	3.8	0.56
	600	5.3	0.62
<b>1-1 Au-Ru DPU Sec</b>	400	3.3*	0.27

\* También se observaron partículas grandes de Au de 50-100 nm.

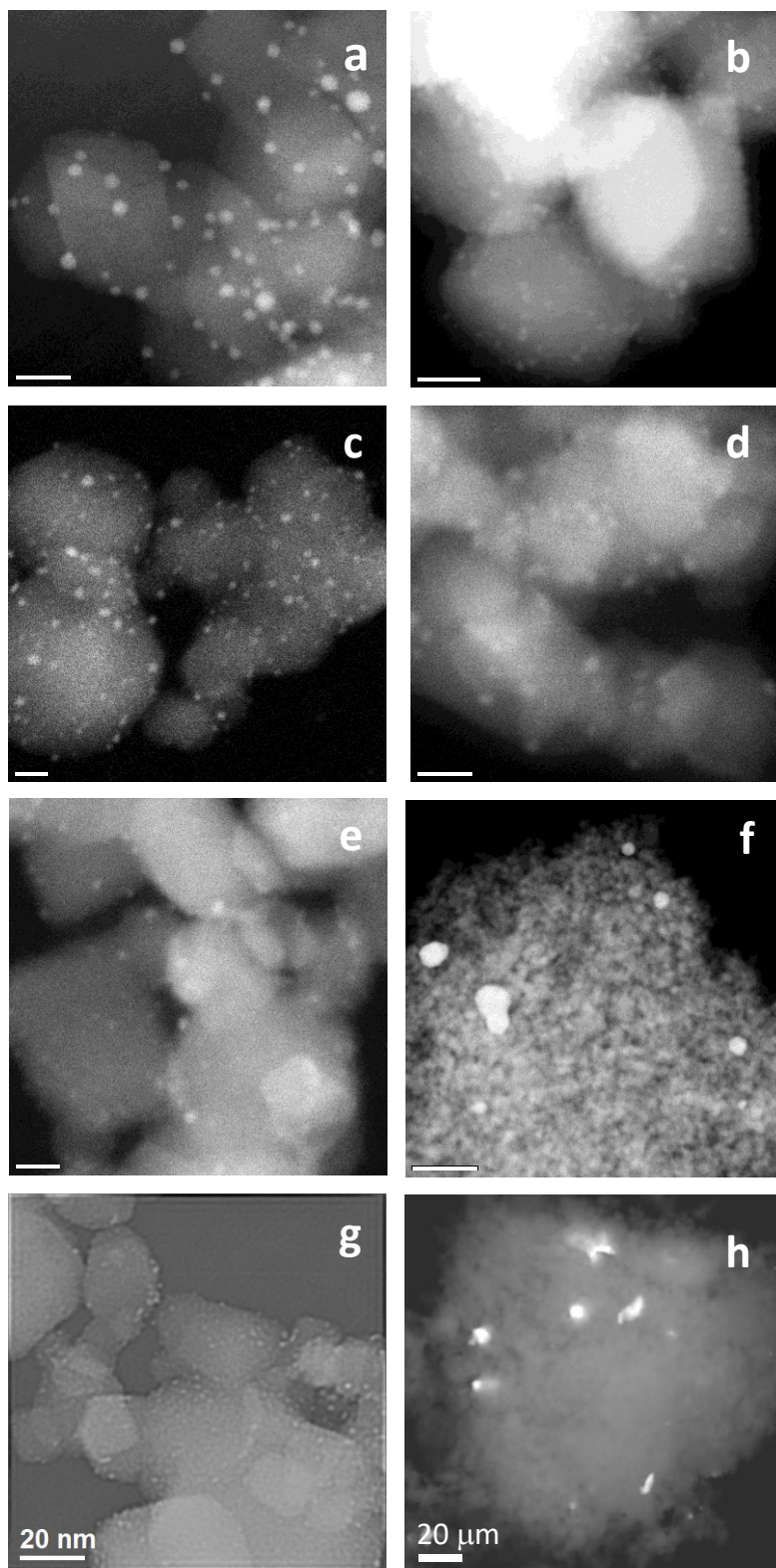


Fig. 3.4 Imágenes HAADF representativas de los catalizadores activados a 400 °C en H<sub>2</sub>: a) Au, b) Ru, c) 1-1 Ru-Au DPU Sec, d) 1-1 Ru-Au co-DPU, e y f) 1-1 Au-Ru DPU Sec, g y h) 1-1 Au-Ru DPU Sec después del secado.



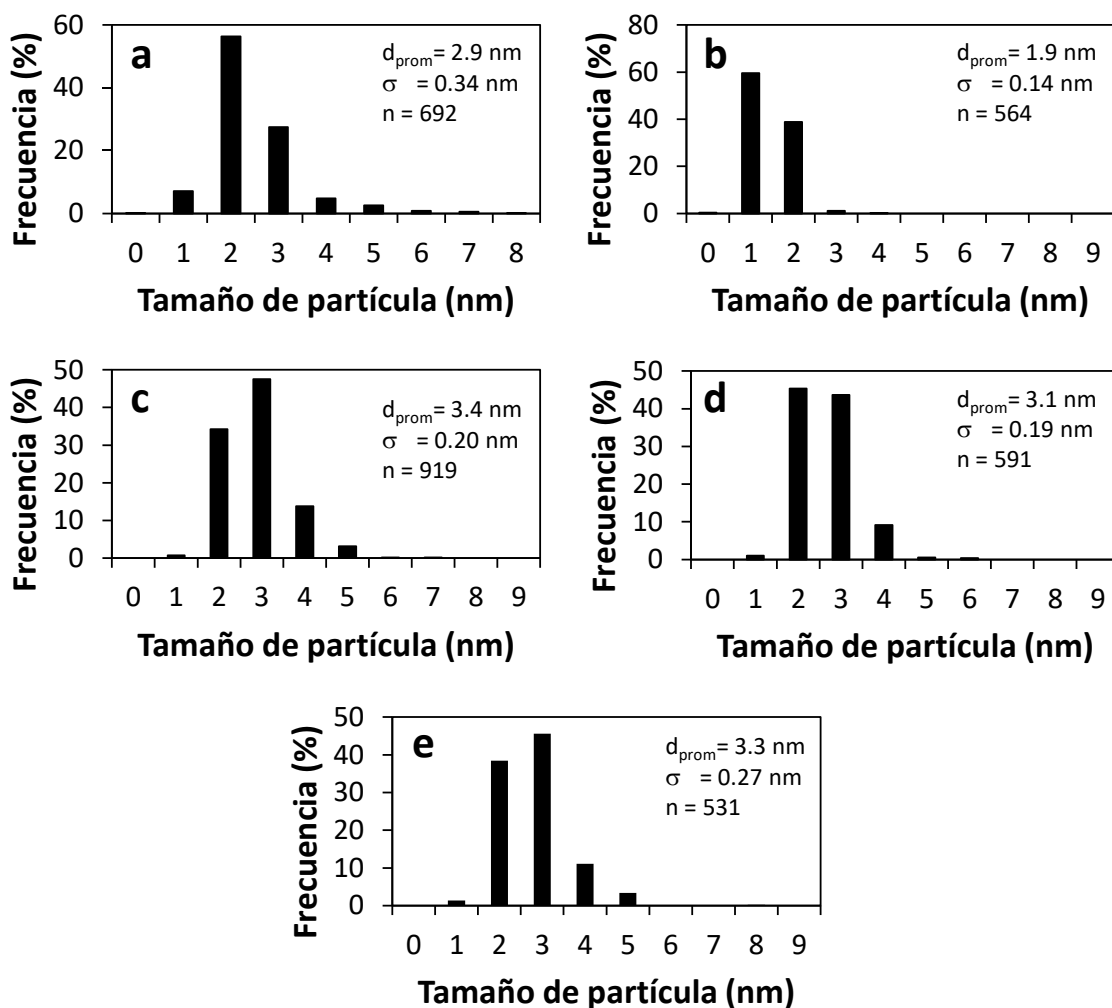


Fig. 3.5 Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores activados a 400 °C en H<sub>2</sub>: a) Au, b) Ru, c) 1-1 Ru-Au DPU Sec, d) 1-1 Ru-Au co-DPU, e) 1-1 Au-Ru DPU Sec.

El catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec también fue analizado por esta técnica después de realizar el tratamiento térmico a diferentes temperaturas en flujo de H<sub>2</sub>. Así mismo, los catalizadores monometálicos de Ru y Au también se analizaron después de efectuar la activación a 300 y 500 °C para efectos de comparación. El tamaño promedio de partícula se presenta en la Tabla 3.3 y las imágenes HAADF así como la distribución del tamaño de partícula se presentan en las Figs. 3.6 y 3.7. De

manera general, se observa un incremento en el tamaño de partícula con el aumento de la temperatura de activación en los catalizadores monometálicos de Au y Ru. Sin embargo, al realizar la activación a 500 °C el tamaño de partícula alcanzado por el catalizador de Au es mucho mayor que el de Ru. El catalizador bimetalico 1-1 Ru-Au DPU Sec también presentó la misma tendencia de crecimiento en el tamaño promedio de partícula con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico, mostrando inclusive partículas con tamaño mayor a 10 nm. Sin embargo, entre 300 y 500 °C este crecimiento no fue tan considerable (3.4 y 3.8 nm) comparando con la activación a 600 °C (5.3 nm).

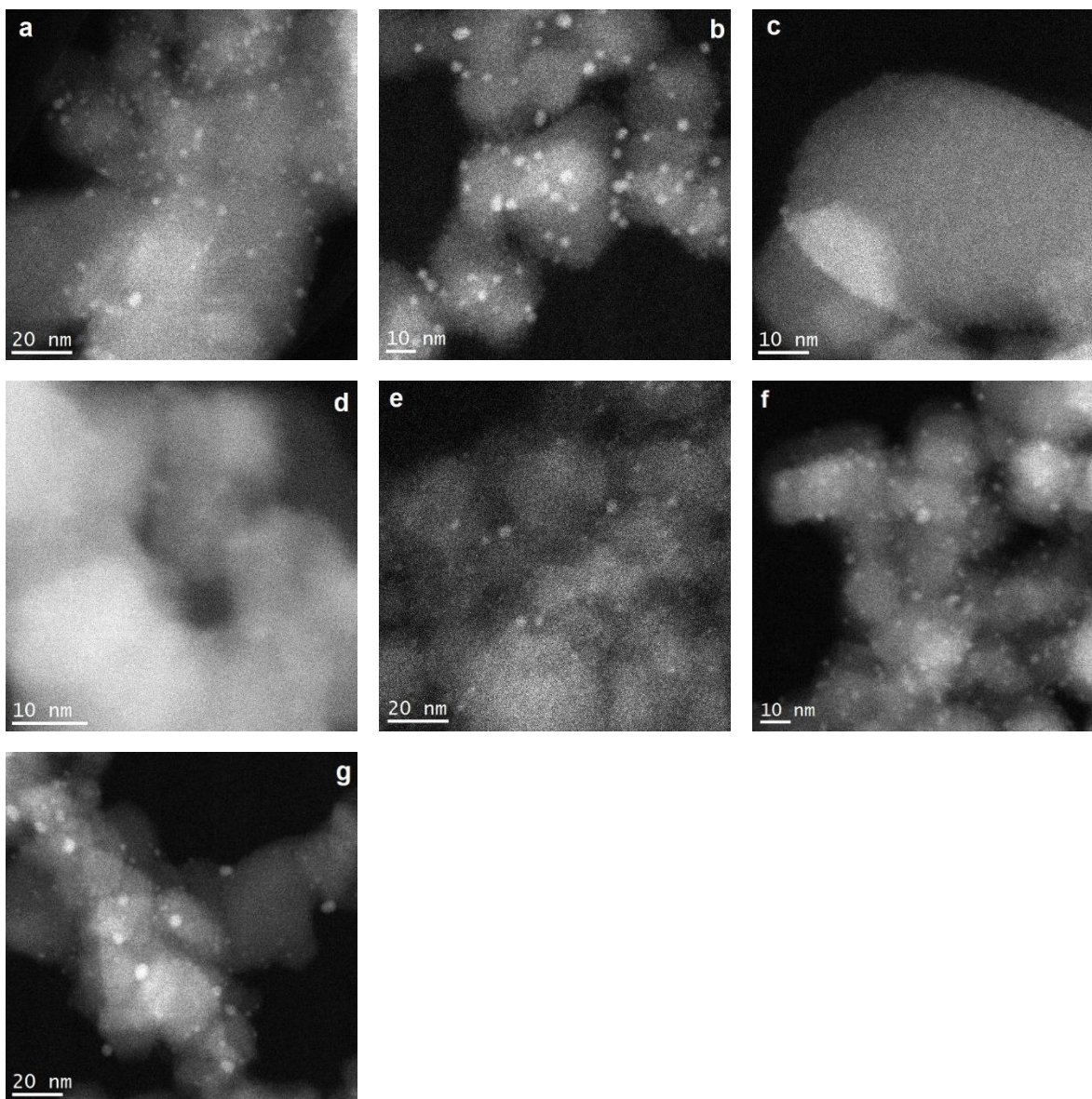


Fig. 3.6 Imágenes HAADF representativas de los catalizadores monometálicos de Au (a y b) y Ru (c y d) activados a 300 y 500 °C en H<sub>2</sub>, respectivamente, y del bimetalico 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a: e) 300 °C, f) 500 °C y g) 600 °C.

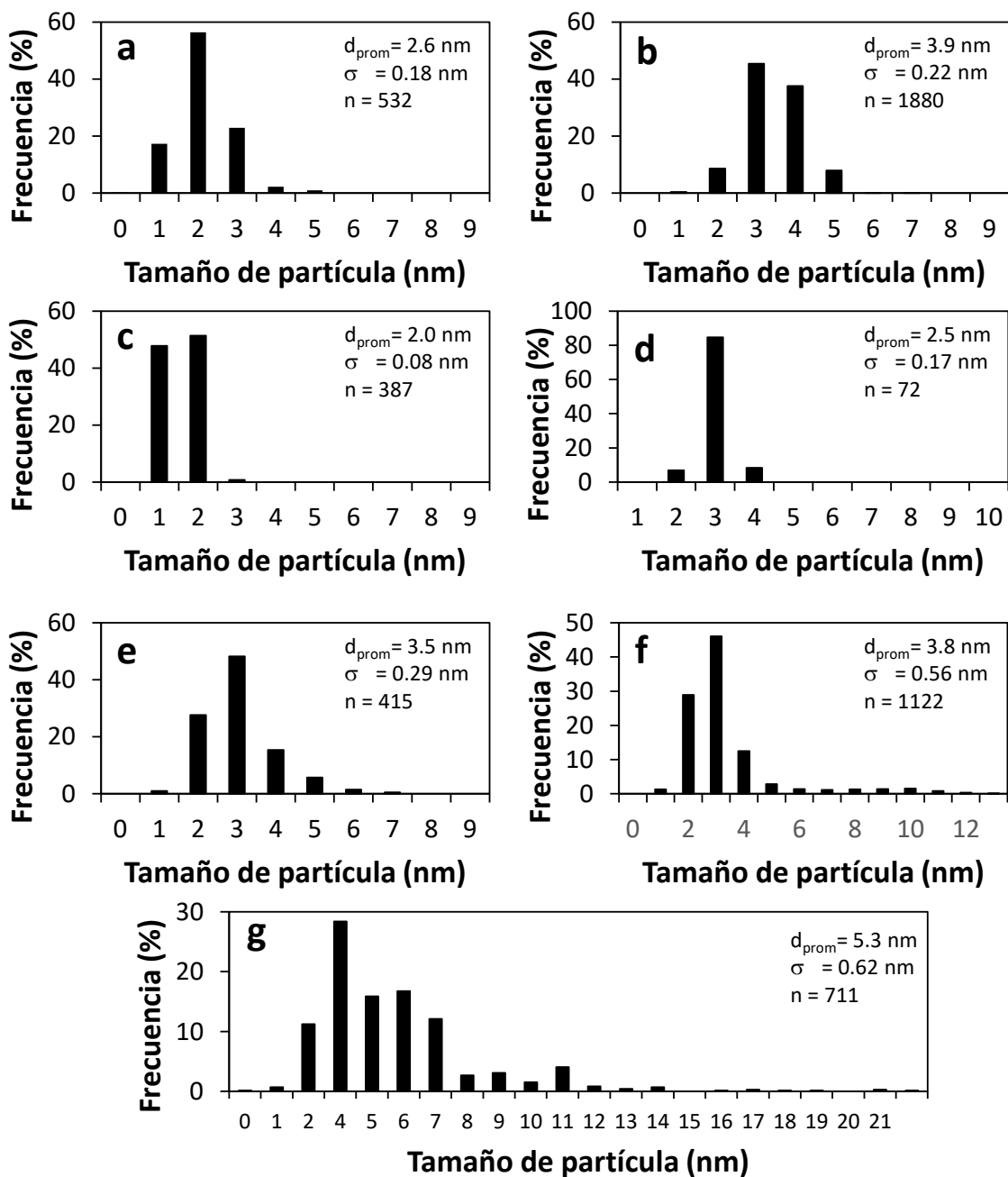


Fig. 3.7 Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos de Au (a y b) y Ru (c y d) activados a 300 y 500 °C en H<sub>2</sub>, respectivamente, y del bimetalico 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a: e) 300 °C, f) 500 °C y g) 600 °C.

### **3.5 Evaluación de los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au en la oxidación de CO**

Los catalizadores monometálicos de Au y Ru, además de los bimetálicos 1-1 Ru-Au co-DPU, 1-1 Ru-Au DPU Sec y 1-1 Au-Ru DPU Sec fueron probados en la reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción para evaluar su comportamiento catalítico con respecto al método de preparación empleado. Esta reacción da como productos CO<sub>2</sub> y agua. Debido a que la reacción de oxidación de CO es muy exotérmica, se realizaron diluciones al 50 % de los catalizadores con TiO<sub>2</sub>, para disminuir el efecto térmico de la reacción en los catalizadores. La Fig. 3.8 presenta las curvas light-off de los catalizadores mencionados anteriormente, activados bajo flujo de hidrógeno a 400 °C. El catalizador monometálico de Au presentó una conversión inicial de CO de ~10 % a 0 °C, la cual aumentó rápidamente con el incremento de la temperatura, alcanzando el 100 % de conversión a ~200 °C. El catalizador monometálico de Ru también presentó una baja conversión de CO a 0 °C (~3 %), la cual evolucionó de manera más lenta, comparando con el catalizador de Au, hasta llegar al 100 % de conversión a ~200 °C. Por otro lado, el desempeño de los catalizadores bimetálicos en la oxidación de CO no fue superior al de los catalizadores monometálicos de Au y Ru. Sin embargo, en los catalizadores bimetálicos este desempeño puede ser clasificado en dos grupos: i) el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec presentó un comportamiento similar al observado en el monometálico de Au, y ii) los catalizadores 1-1 Ru-Au co-DPU y 1-1 Au-Ru DPU Sec mostraron una gran similitud con el catalizador monometálico de Ru.

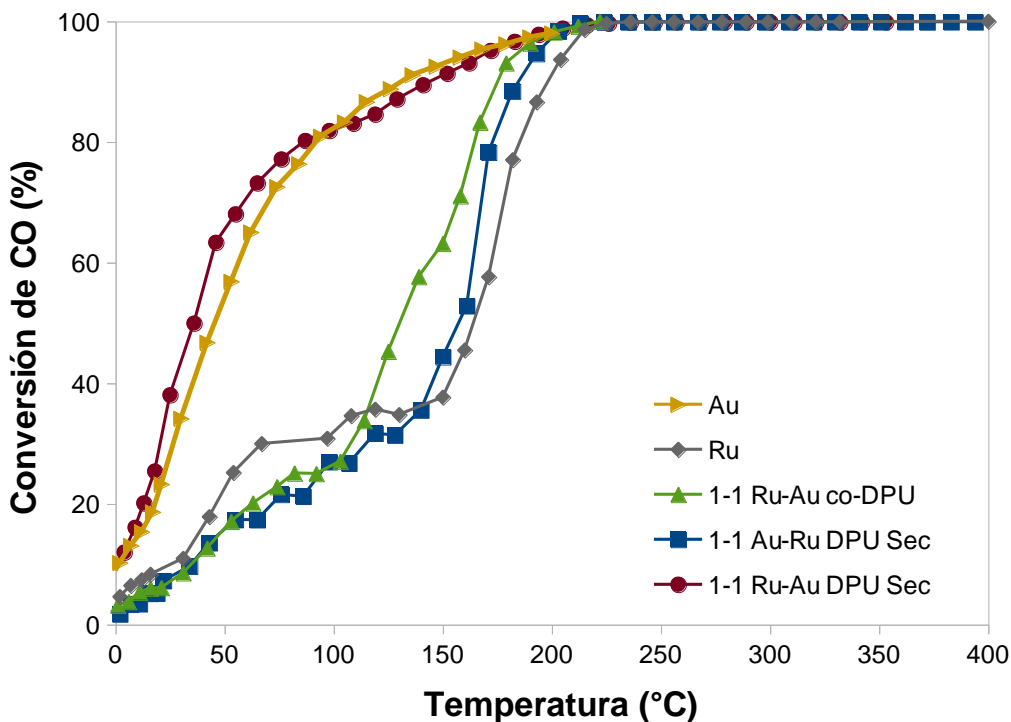


Fig. 3.8 Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas light-off) de los catalizadores monometálicos de Au y Ru y catalizadores bimetalicos 1-1 Ru-Au preparados por diferentes métodos, con tratamiento térmico *in situ* en hidrógeno a 400 °C.

Se sabe que el tamaño de partícula en los catalizadores soportados de Au es un factor importante en la reacción de oxidación de CO, ya que se ha observado una mayor actividad cuando el tamaño de partícula es pequeño (< 5 nm) [30, 31]. En los catalizadores bimetalicos 1-1 Ru-Au el tamaño de partícula después de la activación a 400 °C en H<sub>2</sub> resultó ser prácticamente el mismo, además de ser un poco mayores que los catalizadores monometálicos de Au y Ru (Tabla 3.3), por lo que las diferencias observadas en el desempeño catalítico de los catalizadores bimetalicos no están relacionadas con el tamaño de partícula, si no con el método de síntesis empleado.

Por otro lado, debido a que el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec mostró un mejor comportamiento catalítico en la oxidación de CO en comparación con los otros catalizadores bimetálicos, se realizó la exploración del efecto de la temperatura de tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300, 400, 500 y 600 °C) bajo flujo de H<sub>2</sub> en la oxidación de CO. En la Fig. 3.9 se presentan las curvas light-off de este catalizador, además de incluir los catalizadores de Au y Ru activados a 500 °C como referencia. De manera general, en el catalizador bimetálico se observa un aumento en la conversión de CO a medida que incrementa la temperatura de tratamiento térmico. La activación a 300 °C muestra un comportamiento similar al catalizador monometálico de Ru, con una conversión inicial de CO del 3 % a 0 °C, el cual aumenta gradualmente con el incremento de la temperatura, alcanzando el 100 % de conversión a 200 °C. El tratamiento térmico realizado a 400 °C también presenta una muy baja conversión inicial a 0 °C (10 %), misma que aumenta de manera más rápida con el incremento de temperatura de reacción, comparando con la muestra activada a 300 °C. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 500 °C en las muestras, se observó un incremento importante en la actividad catalítica, mostrando una conversión de CO de 65 % a 0 °C y de 90 % a ~50 °C, la cual es comparable con la observada en el catalizador de Au activado bajo las mismas condiciones (500 °C). Por otro lado, la activación a 600 °C mostró una menor actividad catalítica, con una conversión de CO de 40 % a 0 °C, que aumentó lentamente hasta llegar al 100 % de conversión a una temperatura mayor a 200 °C.

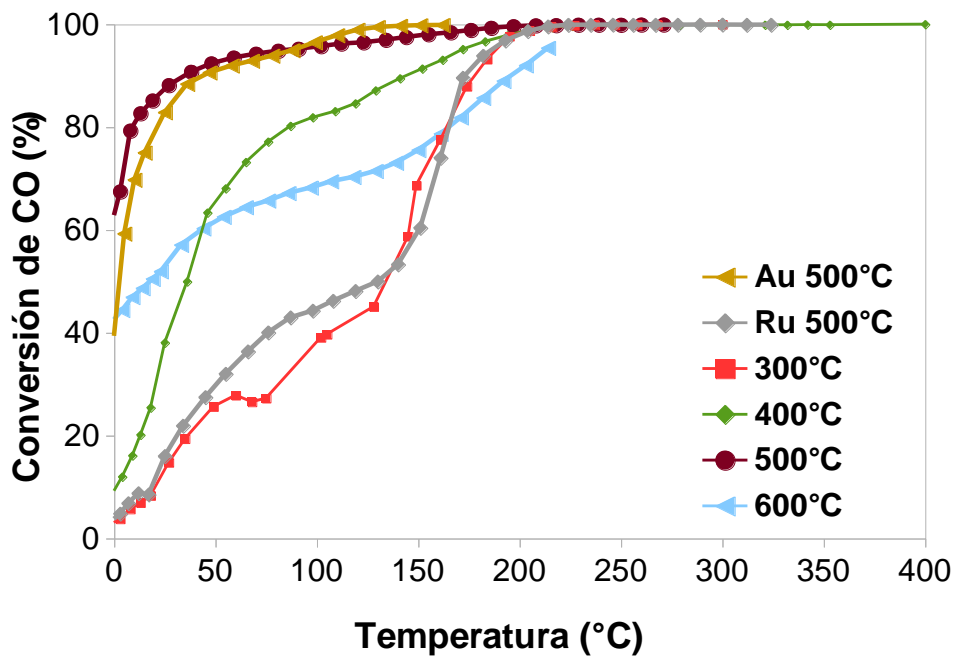


Fig. 3.9 Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas light-off) del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a diferentes temperaturas en H<sub>2</sub>. Se incluyen los catalizadores monometálicos de Au y Ru activados a 500 °C como referencia.

El tamaño de partícula observado en el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado entre 300 y 500 °C es muy similar (Tabla 3.3), por lo que las diferencias observadas durante la oxidación de CO podrían estar relacionadas con el efecto de la temperatura de tratamiento térmico. Por otro lado, la disminución de la actividad catalítica durante la activación a 600 °C podría ser explicado por el aumento en el tamaño de las partículas (Tabla 3.3).

Debido a que en el perfil de temperatura realizado al catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec se observó un mejor desempeño catalítico después de efectuar la activación a 500 °C, los catalizadores bimetalicos 1-1 Ru-Au co-DPU y 1-1 Au-Ru DPU Sec



también fueron evaluados en la oxidación de CO a esta temperatura de activación. La Fig. 3.10 presenta las curvas light-off de los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au, además de incluir a los catalizadores de referencia de Au y Ru activados en las mismas condiciones. El catalizador de Au mostró una conversión de CO de 40 % a 0 °C, misma que aumentó rápidamente presentando una conversión del 90 % a temperatura ambiente. El catalizador monometálico de Ru presentó una baja conversión inicial de 10 % a temperatura ambiente la cual aumentó lentamente hasta 150 °C y posteriormente su incremento fue muy rápido. Los catalizadores

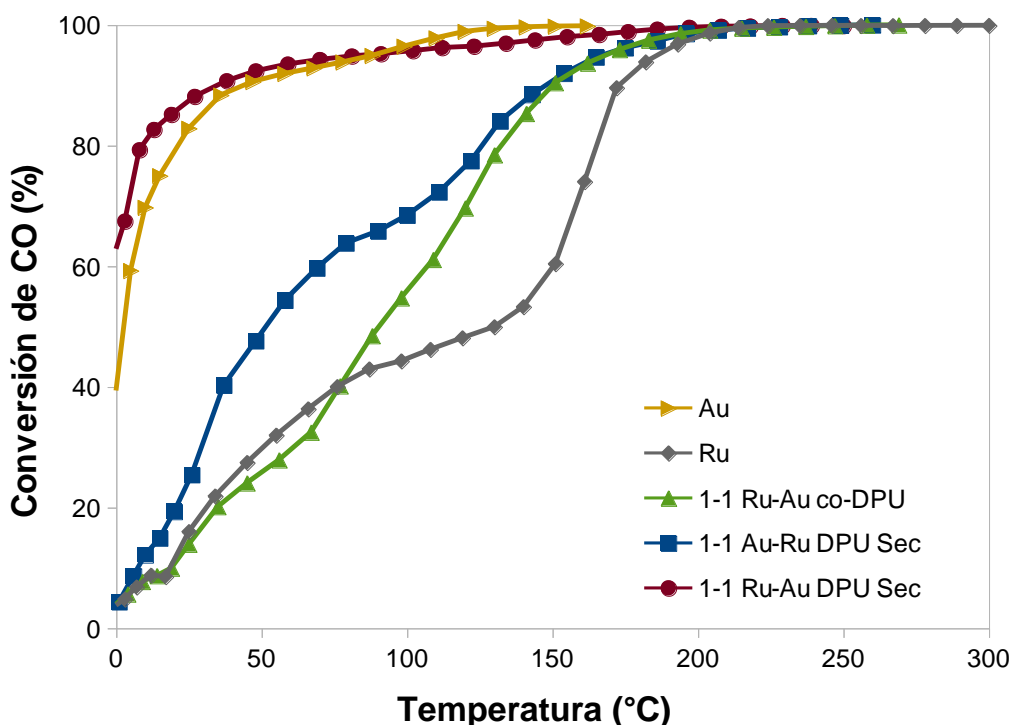


Fig. 3.10 Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas light-off) de los catalizadores monometálicos de Au y Ru y catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au preparados por diferentes métodos, con tratamiento térmico *in situ* en hidrógeno a 500 °C.

bimetálicos nuevamente presentaron la misma tendencia de comportamiento catalítico, comparando con la activación a 400 °C: i) el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec presentó un desempeño catalítico como el catalizador de Au, y ii) los catalizadores 1-1 Au-Ru DPU Sec y 1-1 Ru-Au co-DPU mostraron un desempeño más cercano al catalizador de Ru, aunque el primero mostró un ligero aumento en la conversión de CO entre 30 y 100 °C, lo cual podría ser ocasionado por la presencia del Au.

El comportamiento del catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec después de ser activado a 400 y 500 °C puede ser fácilmente explicado por la presencia de las partículas grandes de oro, como se mencionó anteriormente, ya que se sabe que éstas son poco activas en la oxidación de CO. En contraste, el comportamiento catalítico observado en los catalizadores 1-1 Ru-Au DPU Sec y 1-1 Ru-Au co-DPU no puede ser explicado en términos del tamaño de partícula, debido a que son muy similares entre sí, 3.4 y 3.1 nm, respectivamente (Tabla 3.3).

### **3.6 Composición de las partículas en los catalizadores 1-1 Ru-Au/TiO<sub>2</sub>**

Con el fin de tratar de explicar por qué los tres catalizadores 1-1 Au-Ru/TiO<sub>2</sub> se comportan de manera diferente en la reacción de oxidación de CO, se necesitaron estudios de caracterización más profundos en los catalizadores, por lo que se realizó una caracterización más avanzada por microscopía electrónica usando un microscopio con corrección de aberraciones por HAADF-STEM y STEM-EDS.

El catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec fue tratado térmicamente a 300 y 500 °C bajo flujo de H<sub>2</sub>, previo al análisis. Debido a la naturaleza del modo contraste Z en las imágenes HAADF-STEM, en el que la intensidad de la imagen es aproximadamente

proporcional al cuadrado del número atómico ( $Z^2$ ), las diferencias observadas en intensidad entre el Au ( $Z=79$ ) y el Ru ( $Z=44$ ) pueden ser distinguidas fácilmente. Por consiguiente, las partículas de Au aparecen más brillantes que las de Ru. En la Fig. 3.11a y c se observa que el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 300 °C está compuesto por dos tipos de partículas, unas más brillantes con tamaño entre 2-3 nm y otras con contraste mucho menor. El modo HAADF nos permite concluir que las partículas más brillantes están compuestas principalmente por Au y las menos brillantes por Ru. El mapeo realizado por EDS a una de las partículas metálicas y sus alrededores confirma este resultado (Fig. 3.11b). Además, este mapeo muestra claramente que la partícula más brillante es bimetálica con una estructura tipo “Janus” (mitad Au-mitad Ru), lo cual es confirmado por el perfil de línea por EDS en la Fig. 3.11d.

En esta muestra también se observó un segundo tipo de partículas bimetálicas Fig. 3.12a, la cual presenta una estructura del tipo “core-shell”. El perfil de línea por EDS confirma esta estructura, mostrando que el Au se encuentra contenido principalmente en el centro de la partícula mientras que el Ru se encuentra en el inicio y el final de la línea de análisis (Fig. 3.12b), aunque en este tipo de partícula el Au no se encuentra cubierto totalmente por el Ru, sólo de manera parcial. En la Tabla 3.4 se muestra el análisis realizado a ocho partículas bimetálicas (imágenes HAADF y perfil EDS de la partícula o mapeo por EDS de la imagen), el cual revela que sólo se encontraron estos dos tipos de estructuras (tipo “Janus” y “core-shell”), y nunca partículas del tipo aleadas. Además, se observó que la composición

principal en las partículas bimetálicas es de Au, lo cual es consistente con el hecho de haber observado partículas monometálicas de Ru en los alrededores.

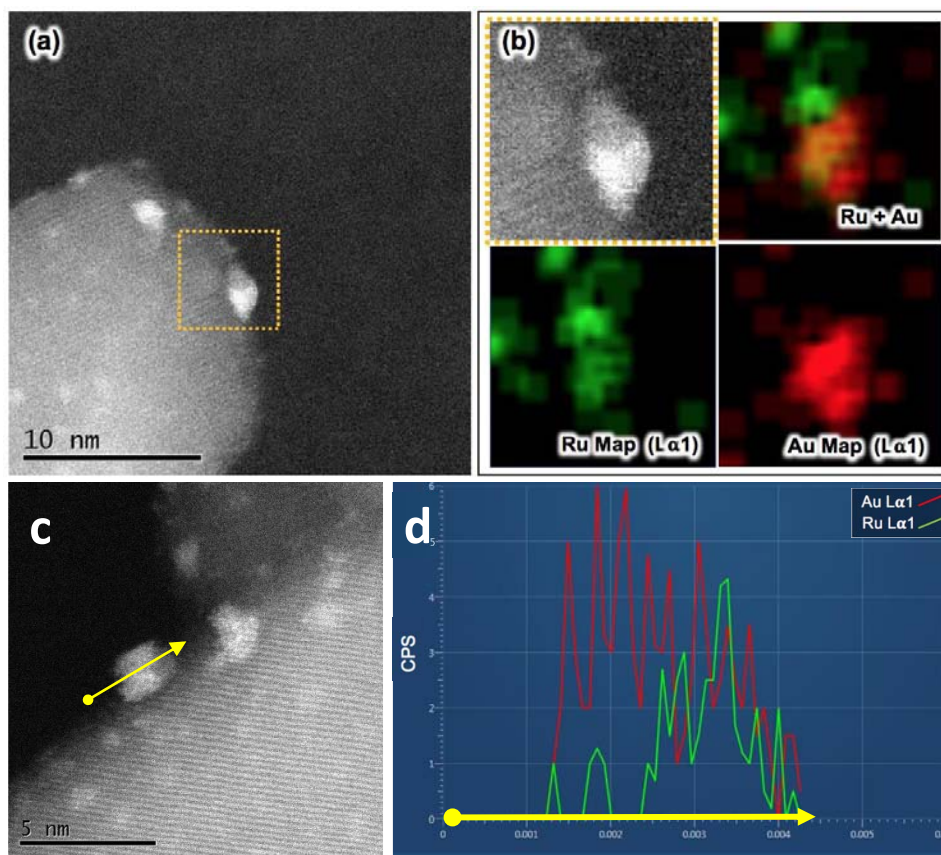


Fig. 3.11 a) Imágen HAADF-STEM del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 300°C en H<sub>2</sub>, mostrando estructura tipo Janus; b) mapeo por EDS; c y d) perfil de línea por EDS.

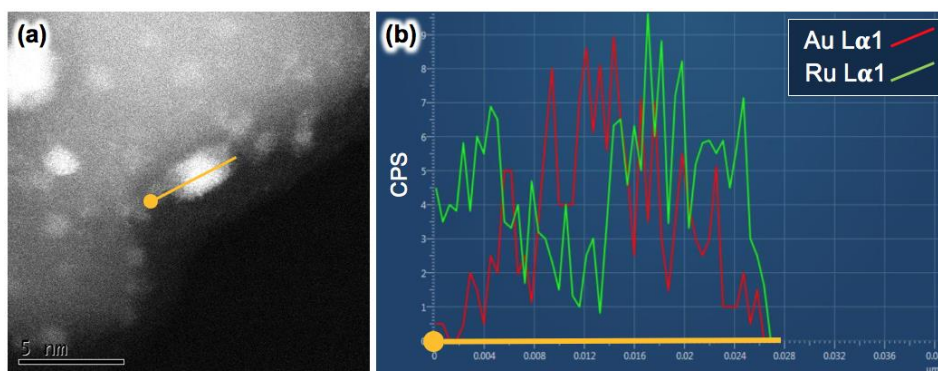


Fig. 3.12 a) Imágenes HAADF-STEM del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 300°C en H<sub>2</sub>, mostrando estructura Ru-Au tipo “core-shell”; b) perfil de línea por EDS.

Tabla 3.4 Análisis EDS realizado a partículas bimetálicas del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 300 °C en H<sub>2</sub>.

Análisis	Au % at.	Ru % at.	Tamaño (nm)	Tipo de análisis	Estructura	
					Janus	Core-Shell
1	84.7	15.3	6	Línea		X
2	57.1	42.9	3	Línea		X
3	72.2	27.8	3	Línea	X	
4	53.0	47.0	4.5	Línea		X
5	83.4	16.6	5	Línea		X
6	63.2	36.8	7 (2 partículas)	Línea	X	
7	71.3	28.7	5x5	Mapeo	--	--
8	50.6	49.4	17x17	Mapeo	--	--

Las imágenes HAADF del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 500 °C (Fig. 3.13 y 3.14a y c) mostraron partículas con tamaños entre 2 y 4 nm en la que se presentan dos diferentes intensidades de brillo, las secciones más brillantes corresponden al Au y las menos brillantes al Ru. El análisis EDS efectuado a seis partículas brillantes muestra que éstas se encuentran compuestas por ambos metales, Au y Ru (Fig. 3.14b y d y Tabla 3.5) con un mayor enriquecimiento de Au, como en la activación a 300 °C. El perfil de línea por EDS también mostró estructuras tipo “Janus” (mitad Au-mitad Ru) y tipo “core-shell” (Fig. 3.14b y d). Sin embargo, a diferencia de la activación a 300 °C, en la estructura tipo “core-shell” el Ru se encontraba en el centro de la partícula y el Au en la superficie del Ru.

Tabla 3.5 Análisis EDS realizado a partículas bimetálicas del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 500 °C en H<sub>2</sub>.

Análisis	Au % at.	Ru % at.	Tamaño (nm)	Tipo de análisis	Estructura	
					Janus	Core-Shell
1	91.5	8.5	6	Línea	X	
2	68.9	31.1	4	Línea		X
3	69.7	30.3	3	Línea		X
4	62.0	38.0	3	Línea		X
5	56.2	43.8	3.5	Línea		X
6	82.4	17.6	3	Línea		X

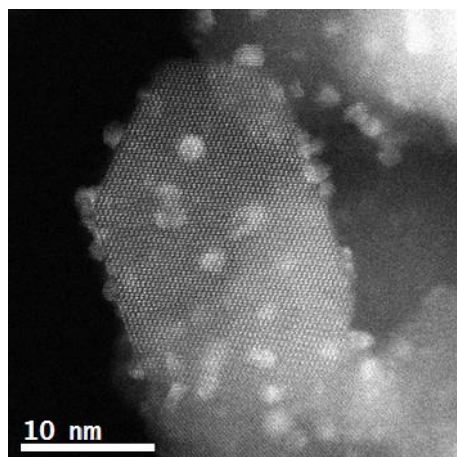


Fig. 3.13 Imagen HAADF-STEM del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 500 °C en H<sub>2</sub>, mostrando partículas de Ru y heteroestructuras Ru-Au.

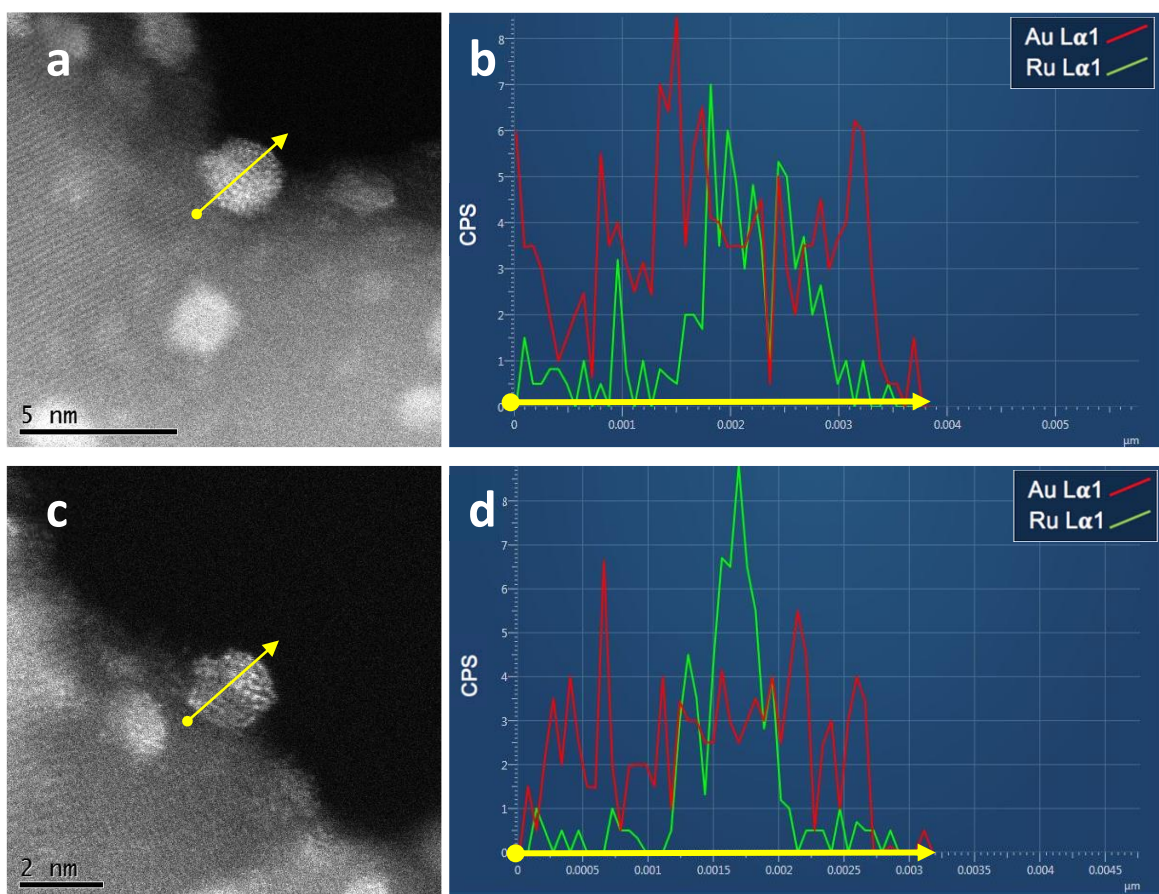


Fig. 3.14 Composición de las partículas en el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 500°C en H<sub>2</sub>: (a y c) Imágenes representativa HAADF-STEM mostrando estructura Ru-Au tipo “core-shell”; (b y d) Perfil de línea por EDS.

Estos resultados revelan que la temperatura de tratamiento térmico es un factor importante para la composición final de las partículas bimetálicas Ru-Au DPU Sec, ya que se puede modular la cantidad de Au o Ru en la superficie de éstas, lo cual puede otorgar diferentes propiedades catalíticas.

Por otro lado, las dos regiones (amarilla y gris) de la muestra fresca (sin tratamiento térmico) del catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU fueron separadas y analizadas por SEM-EDS (Fig. 3.15). La región amarilla mostró partículas grandes de forma esférica, con tamaño entre 0.5 y 2  $\mu\text{m}$ , compuestas de Au (Fig. 3.15a y b). La formación de estas partículas esféricas podría indicar que el Au se encuentra ya reducido; sin embargo, son necesarias más pruebas de caracterización para poder sostener esta hipótesis, tales como difracción de rayos x (DRX), medición de planos cristalográficos en imágenes HRTEM o espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

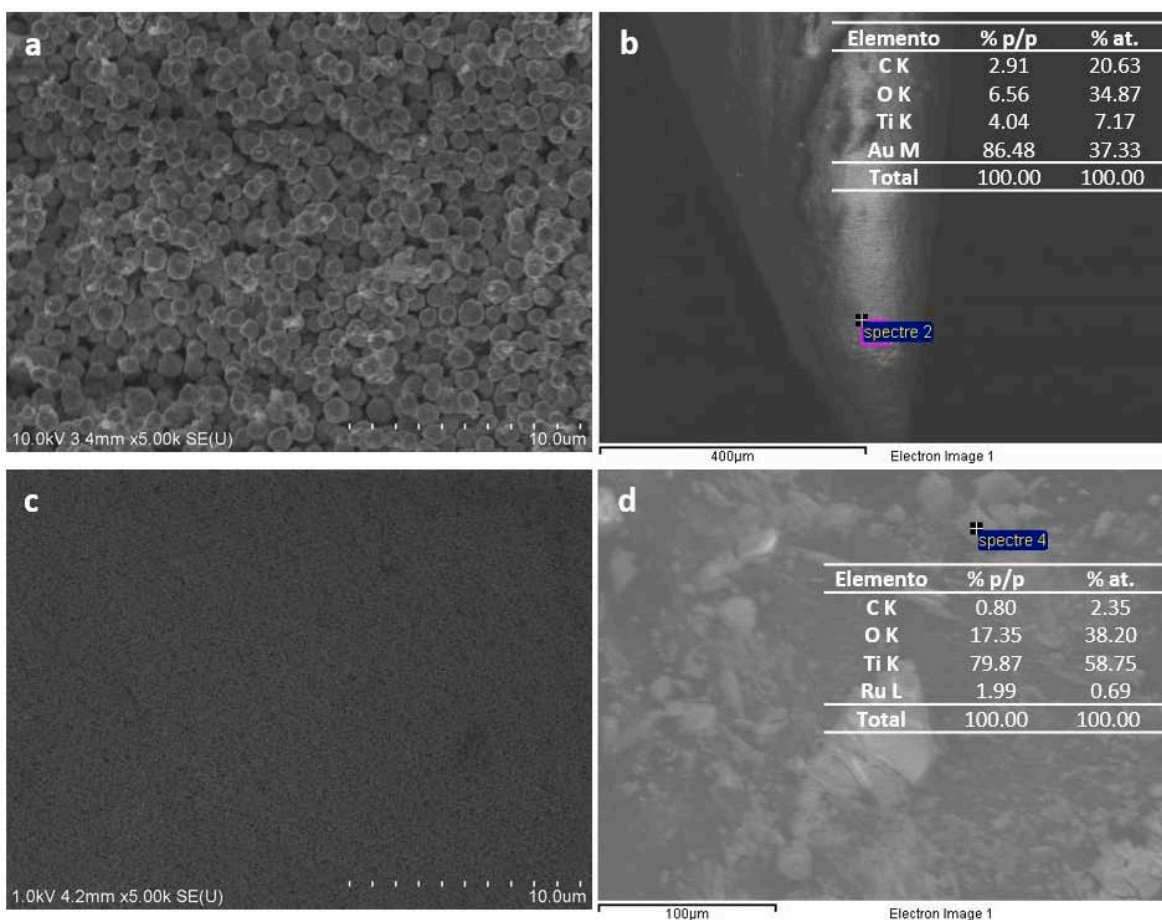


Fig. 3.15 Imágenes SEM y análisis EDS realizado a la muestra fresca del catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU: (a y b) región amarilla, (c y d) región gris.



La región gris mostró una morfología diferente, con una composición principal de Ti y una baja concentración de Ru (Fig. 3.15c y d).

También se realizó el análisis por STEM-EDS de este catalizador (1-1 Ru-Au co-DPU) después de ser activado a 400 °C en H<sub>2</sub>. El mapeo realizado mediante esta técnica (Fig. 3.16) muestra que las partículas pequeñas (2-3 nm) están constituidas principalmente por Ru, además de contener Au en una baja concentración, el cual se encuentra disperso atómicamente sobre todo el soporte.

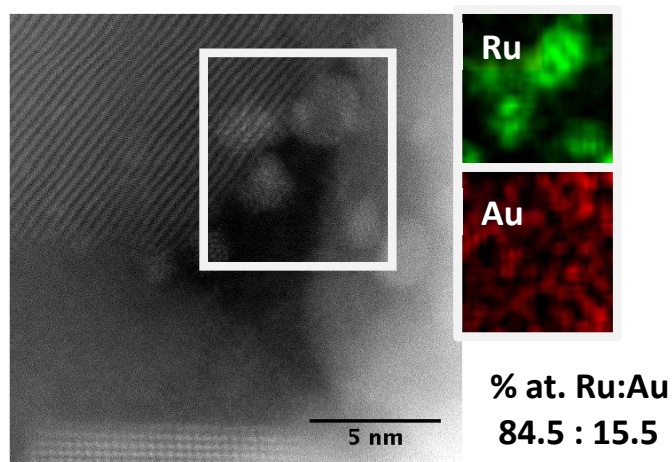


Fig. 3.16 Mapeo por EDS del catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU activado a 400 °C en H<sub>2</sub>.

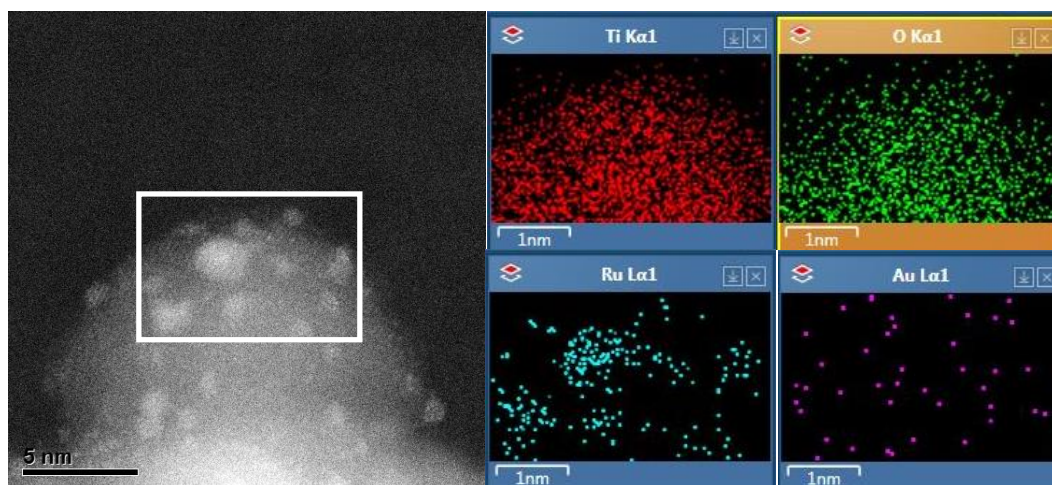


Fig. 3.17 Mapeo por EDS del catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec activado a 500 °C en H<sub>2</sub>.

El mapeo realizado por STEM-EDS en el catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec, después de ser activado a 500 °C en H<sub>2</sub> (Fig. 3.17) muestra que la composición principal en las pequeñas partículas (1-3 nm) es de Ru, y que el Au se encuentra atómicamente disperso sobre todo el soporte. La baja concentración de Au observada es consecuencia de la reducción de este metal en el proceso de síntesis, durante el cual se formaron partículas grandes de Au (Fig. 3.4f)

### **3.7 Composición de la superficie de los catalizadores 1-1 Ru-Au por adsorción de CO, seguido por Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS)**

Para conocer la composición de la superficie en las partículas metálicas, los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au preparados por distintos métodos fueron analizados mediante la adsorción de CO seguido por DRIFTS después de efectuar el tratamiento térmico *in situ* a 500 y/o 300 °C bajo flujo de H<sub>2</sub>. También se analizaron los catalizadores monometálicos de Au y Ru activados en las mismas condiciones como referencia.

La Fig. 3.18a muestra los espectros del catalizador de Au reducido *in situ* a 300 °C, durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, en el que se puede observar la formación de una banda situada a 2099 cm<sup>-1</sup>, relacionada con la adsorción de CO sobre sitios de baja coordinación en la superficie de la partícula de Au<sup>0</sup> [92, 93]. Posteriormente, bajo la continua exposición de CO esta banda desaparece lentamente y al mismo tiempo una nueva banda situada a 2037 cm<sup>-1</sup> empieza a evolucionar, la cual ha sido asignada a CO adsorbido en sitios de Au con carga parcialmente negativa (Au<sup>δ-</sup>) [93-97]. Estos sitios ya habían sido observados anteriormente a 2055 cm<sup>-1</sup> [97] y a 2075 cm<sup>-1</sup> [92] en catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> reducidos, e inicialmente se habían atribuido a la transferencia de carga del soporte TiO<sub>2</sub> reducido a las nanopartículas de Au [92, 97]. Sin embargo, este mismo comportamiento fue observado en catalizadores de Au soportados en SiO<sub>2</sub> [93] y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [98], en los cuales no era posible que se efectuara este tipo de transferencia de carga. Bianchi y cols. [98] formularon una nueva propuesta para el catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, basada en las diferencias del calor de adsorción observados,

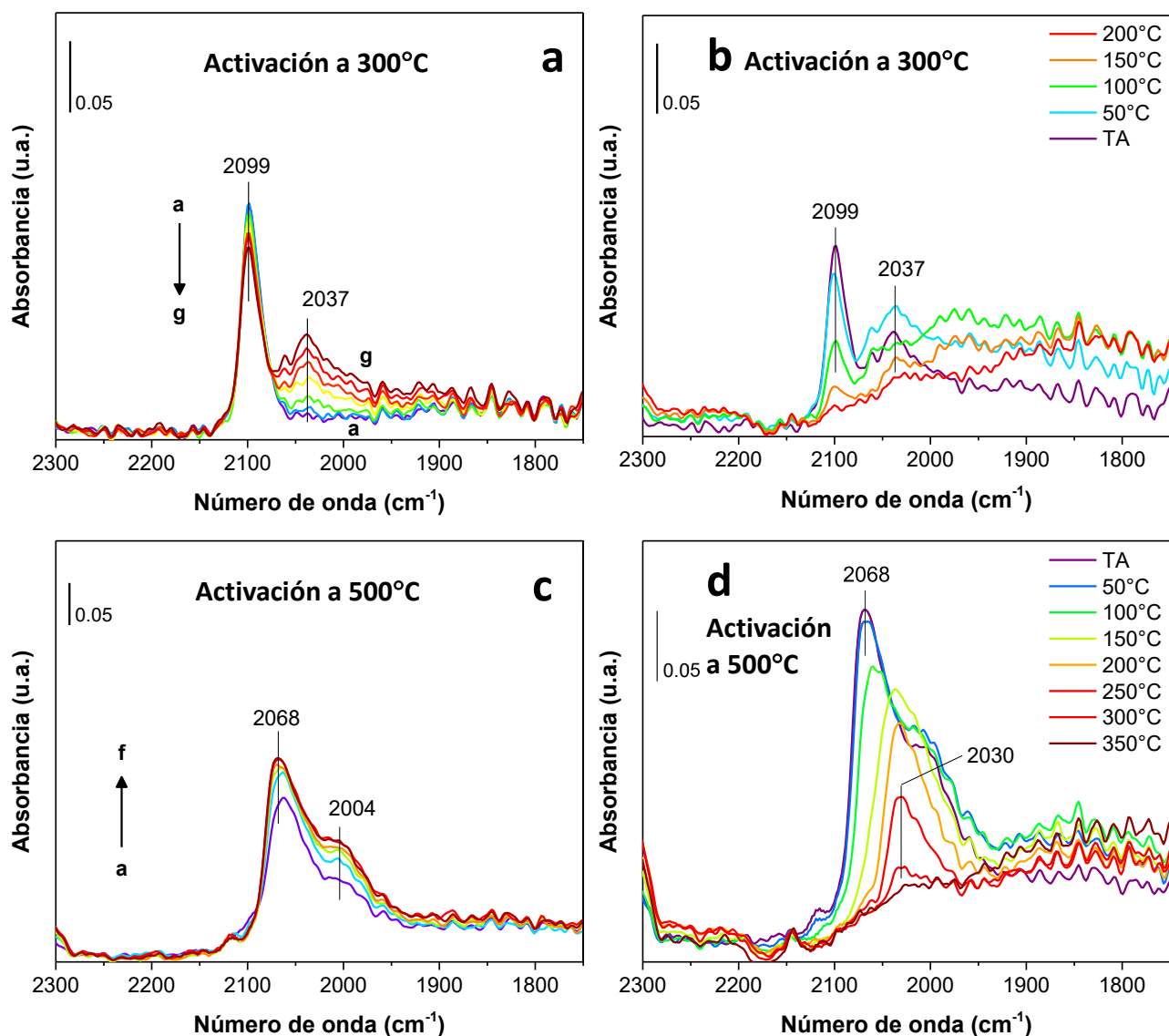


Fig. 3.18 Espectros DRIFT del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> activado *in situ* a diferentes temperaturas en H<sub>2</sub>: A 300°C, evolución de la adsorción de CO: a) a TA en el tiempo (a → g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.; b) a diferentes temperaturas. A 500°C, evolución de la adsorción de CO: c) a TA en el tiempo (a → f) = 5, 10, 20, 30, 40 y 50 min.; d) a diferentes temperaturas.

estableciendo de este modo la creación de nuevos sitios de adsorción debido a la reconstrucción de la nanopartícula de oro al encontrarse expuesta a la corriente de CO. Posteriormente, el catalizador de Au fue calentado bajo el flujo de CO (Fig. 3.18b), en la que se observa una disminución en la intensidad de la banda Au<sup>0</sup>-CO

y un aumento en la banda  $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$  a 50 °C. Después, la intensidad de ambas bandas continuó disminuyendo hasta desaparecer al llegar a 200 °C.

La adsorción de CO en el catalizador de Au activado a 500 °C (Fig. 3.18c) presenta a temperatura ambiente una banda ancha que consta de una señal principal a 2068  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con la adsorción de CO en sitios  $\text{Au}^{\delta-}$  la cual se incrementa en intensidad bajo la exposición de CO, hasta ser constante después de 30 min. También se observa un hombro a 2004  $\text{cm}^{-1}$  que podría atribuirse a CO adsorbido sobre Au con coordinación puenteada [98]. Al aumentar la temperatura (Fig. 3.18d), se observa la disminución de la intensidad de la banda a 2068  $\text{cm}^{-1}$  y un desplazamiento hacia menor número de onda, hasta 2030  $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamiento se atribuye a la disminución de las interacciones dipolo-dipolo ocasionado por la disminución de la cubierta del CO en los sitios de adsorción del Au. Es interesante notar la ausencia de la banda de  $\text{Au}^0\text{-CO}$  en el catalizador activado a 500 °C, lo cual podría ser causado por un exceso de reducción en los sitios de adsorción de Au, ocasionado por la alta temperatura del tratamiento térmico.

La Fig. 3.19a presenta los espectros DRIFT durante la adsorción de CO en el catalizador monometálico de Ru, tratado térmicamente *in situ* a 300 °C en  $\text{H}_2$ , en el cual se observa un espectro complejo caracterizado por una banda simple localizada a 2131  $\text{cm}^{-1}$  además de mostrar una banda amplia e intensa en la región de 2100-1900  $\text{cm}^{-1}$ , detectando señales de absorción a 2060 y 1994  $\text{cm}^{-1}$ , y un hombro a 2030  $\text{cm}^{-1}$ . La continua exposición de flujo de CO a temperatura ambiente en este catalizador provoca el aumento en la intensidad de todas las bandas,

alcanzando la estabilidad después de 40 min de adsorción de CO. Las señales localizadas en la región de alta frecuencia a 2131 y 2060  $\text{cm}^{-1}$  han sido asignadas a la adsorción de especies multicarbonilo en sitios de Ru parcialmente oxidados ( $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$ ) [99-102]. Aunque no existe un acuerdo en relación con el estado de oxidación del Ru y el número de grupos carbonilo adsorbidos, se ha propuesto que la formación de iones  $\text{Ru}^{n+}$  es el resultado de un proceso de disrupción oxidativa inducida por el CO de los clusters de Ru con la participación de los grupos hidroxilo del soporte [99, 101]. La banda a 2060  $\text{cm}^{-1}$  también puede tener contribución de especies dicarbonilo adsorbidas en  $\text{Ru}^0$  ( $\text{Ru}^0-(\text{CO})_2$ ), los cuales han sido observados entre 2062 y 2049  $\text{cm}^{-1}$  [99]. El hombro a 2030  $\text{cm}^{-1}$  ha sido atribuido a especies lineales de CO sobre sitios de Ru metálico ( $\text{Ru}^0-\text{CO}$ ) y la posición de esta banda depende fuertemente de la cubierta de CO [100].

La banda a 1994  $\text{cm}^{-1}$  es frecuentemente asignada a  $\text{Ru}^0-\text{CO}$  en sitios aislados de Ru metálico rodeados parcialmente por sitios de Ru parcialmente oxidado [99, 102], además de dicarbonilos adsorbidos en  $\text{Ru}^0$  ( $\text{Ru}^0-(\text{CO})_2$ ) [99]. También esta banda podría contener contribución de la especie  $\text{Ru}^{n+}-(\text{CO})_x$  [102]. La región de menor número de onda ( $<1960 \text{ cm}^{-1}$ ) es asignada a la adsorción de CO sobre sitios de  $\text{Ru}^0$  con una coordinación puenteada ( $\text{Ru}_2^0-\text{CO}$ ) [99, 103]. También se han realizado propuestas de asignación para la banda a 1994  $\text{cm}^{-1}$  como la adsorción de CO en sitios metálicos que interactúan fuertemente con el soporte de óxido metálico, así como especies de CO adsorbidos en la interfase del metal con el soporte [102].

Tabla 3.6 Asignación de bandas de IR de CO sobre sitios de Au y Ru en los catalizadores monometálicos de Au y Ru y bimetalicos Ru-Au preparados por diferentes métodos, activados a diferentes temperaturas.

Au <sup>a</sup>	Au <sup>b</sup>	Ru <sup>a</sup>	Ru <sup>b</sup>	1-1 Ru-Au co-DPU <sup>b</sup>	1-1 Au-Ru DPU Sec <sup>b</sup>	1-1 Ru-Au DPU Sec <sup>a</sup>	1-1 Ru-Au DPU Sec <sup>b</sup>	Asignación
		2136	2143	2144	2144	2136	2142	Tricarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>3</sub> n = 1-3] Sitios aislados, enlazados al soporte
		2131	2133	2133 →2135	2133 →2135	2128 →2132	2133	Tricarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>3</sub> n = 1-3] Sitios Ru <sup>n+</sup> enlazados en partículas RuO
2099						2107 (h)	2109 (h)	CO en Au <sup>0</sup> [Au <sup>0</sup> -CO]
		2075	2079	2079	2080	2072 (h)	2079	CO lineal en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -CO(L)] Tricarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>3</sub> n = 1-3] Dicarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>2</sub> ]
		2060	2065	2060	2068	2062	2063	Dicarbonilos en Ru <sup>0</sup> [Ru <sup>0</sup> -(CO) <sub>2</sub> ]
2037	2068 →2030							CO en Au <sup>δ-</sup> [Au <sup>δ-</sup> -CO]
		2035 →2018	2035 →2008	2037 →1994	2037 →2000	2035 →2024	2033 →1992	CO lineal en Ru <sup>0</sup> [Ru <sup>0</sup> (L)-CO]
	2004	1995	1993	1993	1998	1994	1992	Dicarbonilos en Ru <sup>0</sup> [Ru <sup>0</sup> -(CO) <sub>2</sub> ] Dicarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>2</sub> ] CO adsorbido en Ru <sup>0</sup> rodeado parcialmente por Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>0</sup> -CO]
		>1960	>1960	>1960	>1960	>1960	>1960	CO puenteado en Ru <sup>0</sup> [Ru <sub>2</sub> -CO]

<sup>a</sup> Tratamiento térmico a 300°C en hidrógeno.

<sup>b</sup> Tratamiento térmico a 500°C en hidrógeno.

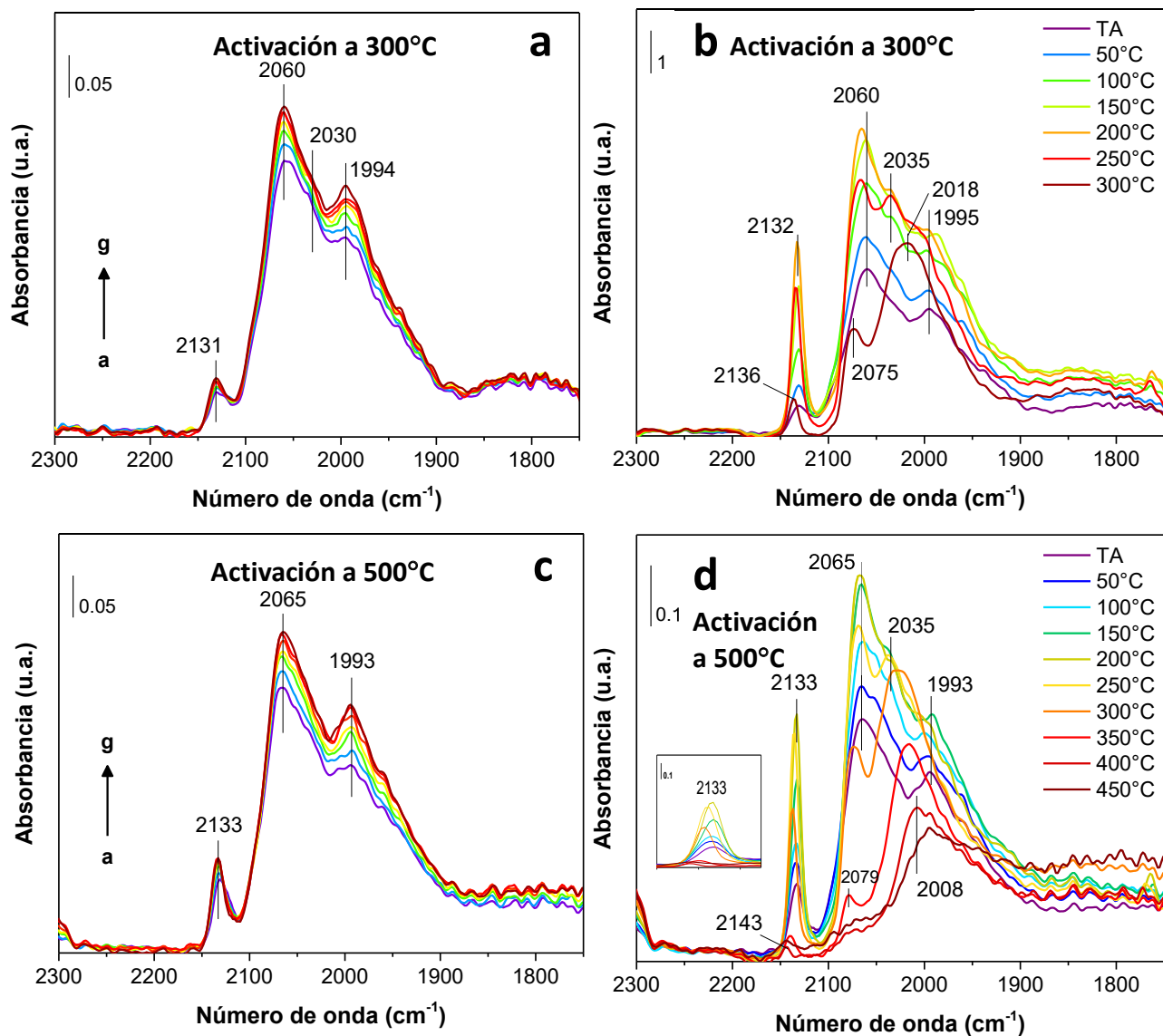


Fig. 3.19 Espectros DRIFT del catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> activado *in situ* a diferentes temperaturas en H<sub>2</sub>: A 300°C, evolución de la adsorción de CO: a) a TA en el tiempo (a → g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.; b) a diferentes temperaturas. A 500°C, evolución de la adsorción de CO: c) a TA en el tiempo (a → g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min; d) a diferentes temperaturas.



Durante el calentamiento a 300 °C en atmósfera de CO (Fig. 3.19b), las bandas de alta frecuencia (2130 y 2060  $\text{cm}^{-1}$ ) aumentan su intensidad hasta 200 °C, después empiezan a disminuir permaneciendo aún visibles a 300 °C, presentando un desplazamiento hacia el azul hasta 2136 y 2075  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. El aumento en la intensidad en estas bandas ya había sido observado con anterioridad, y es atribuido a la formación de especies  $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$  [99-102]. El cambio en la posición e intensidad en las bandas a 2130 y 2060  $\text{cm}^{-1}$  podría estar relacionado con la desorción de algunos carbonilos adsorbidos en  $\text{Ru}^{n+}$ , ya que las especies  $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$  han sido observadas entre números de onda de 2084 y 2072  $\text{cm}^{-1}$  [99], además de que se ha propuesto que la posición a 2080  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a tricarbonilos en  $\text{Ru}^{n+}$  [99]. Por otro lado, la banda situada a 2030  $\text{cm}^{-1}$  también incrementa su intensidad al aumentar la temperatura hasta 200 °C, definiéndose en una posición de 2035  $\text{cm}^{-1}$ , al seguir calentando, esta banda empieza a disminuir mostrando un desplazamiento hacia el rojo hasta 2018  $\text{cm}^{-1}$  a 300 °C. El incremento en la intensidad de la banda de  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  (2035  $\text{cm}^{-1}$ ) en presencia del CO ya había sido observada [99], y es atribuida a la reconstrucción de la superficie del Ru o a la disociación/desproporción, mientras que el desplazamiento hacia el rojo es consistente con la disminución del acoplamiento dipolo-dipolo debido a la disminución de la cubierta de CO [100]. La banda de absorción a 1994  $\text{cm}^{-1}$  también incrementa su intensidad al aumentar la temperatura hasta llegar a 200 °C, lo cual es causado posiblemente por la formación de sitios  $\text{Ru}^{n+}$  [99]. A mayor temperatura, esta banda evoluciona en una más estrecha, indicando la desorción de diferentes especies como  $\text{Ru}^{n+}\text{-CO}$ ,  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  rodeado parcialmente por  $\text{Ru}^{n+}$  y  $\text{Ru}^0\text{-(CO)}_2$ .

En la adsorción de CO a TA en el catalizador monometálico de Ru, activado a 500 °C (Fig. 3.19c), se observa el mismo comportamiento que cuando es tratado térmicamente a 300 °C, en el cual la máxima adsorción de CO es alcanzada después de 50 min de exposición frente al CO. En éste, se pueden observar bandas bien definidas situadas a 2133, 2065 y 1993  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el hombro relacionado con las especies de  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  no es visible a TA ( $\sim 2035 \text{ cm}^{-1}$ ), causado posiblemente por el traslape con las bandas contiguas. La asignación de estas señales fue descrita líneas arriba, y también se encuentran reportadas en la Tabla 3.6. Al aumentar la temperatura (Fig. 3.19d), se observa un incremento en la intensidad de las bandas a 2133, 2065 y 1993  $\text{cm}^{-1}$  al llegar a 200 °C, como en el catalizador de Ru activado a 300 °C. A partir de 250 °C estas bandas empiezan a disminuir su intensidad, dejando visible la banda a 2035  $\text{cm}^{-1}$ , la cual también disminuye su intensidad acompañada de un desplazamiento a menores números de onda, posicionándose en 2008  $\text{cm}^{-1}$  a 400 °C. Por otro lado, las bandas a 2133 y 2065  $\text{cm}^{-1}$  presentan un desplazamiento hacia el azul hasta 2143 y 2079  $\text{cm}^{-1}$  al llegar a 450 °C, lo cual es ocasionado por la desorción de CO sobre algunas especies de Ru,  $\text{Ru}^{n+}\text{-(CO)}_x$  para la primer banda, y  $\text{Ru}^{n+}\text{-(CO)}_x$  y  $\text{Ru}^0\text{-(CO)}_2$  para la segunda.

La evolución de los espectros de la adsorción de CO a TA en los catalizadores 1-1 Ru-Au co-DPU y 1-1 Au-Ru DPU Sec, tratados térmicamente *in situ* a 500 °C bajo flujo de  $\text{H}_2$ , se encuentran en las Figs. 3.20a y 3.21a, respectivamente, mientras que la asignación de las bandas se reporta en la Tabla 3.6. Se observan espectros con

bandas características muy similares al catalizador monometálico de Ru, activado a 500 °C (Fig. 3.19c). El catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU presenta bandas a 2133,

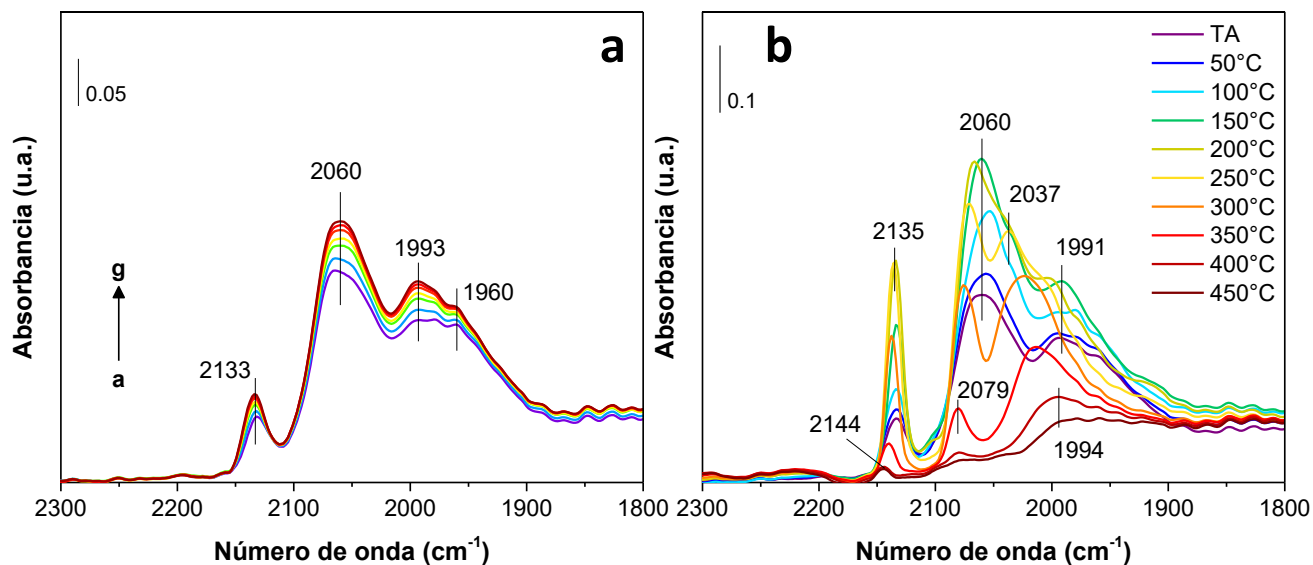


Fig. 3.20 Espectros DRIFT del catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU activado *in situ* a 500 °C en H<sub>2</sub>: a) evolución de la adsorción de CO en el tiempo a TA (a → g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.; b) a diferentes temperaturas.

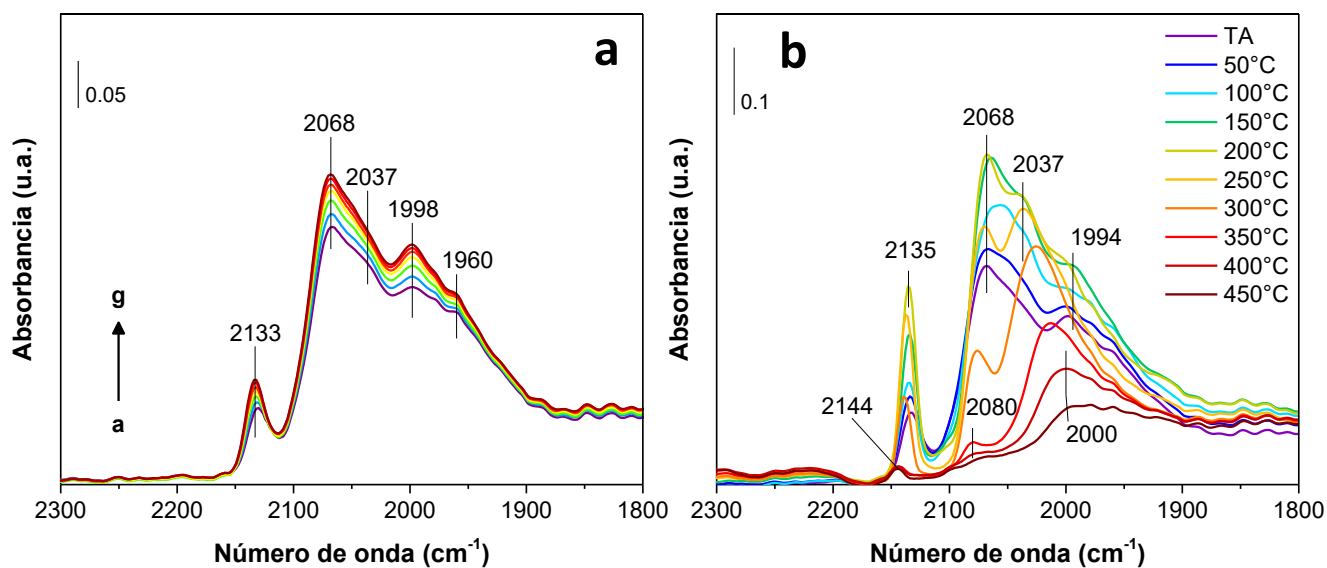


Fig. 3.21 Espectros DRIFT del catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec activado *in situ* a 500 °C en H<sub>2</sub>: a) evolución de la adsorción de CO en el tiempo a TA (a → g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.; b) a diferentes temperaturas.

2060 y 1993  $\text{cm}^{-1}$ . También se observa la presencia de un hombro a 1960  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado con la adsorción de carbonilos puenteados sobre Ru metálico ( $\text{Ru}^0\text{-CO}$ ). Por otro lado, el catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec mostró bandas a 2133, 2068 y 1998  $\text{cm}^{-1}$ , además del hombro a 2037 y 1960  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad máxima de las bandas en ambos catalizadores, alcanzada después de 40 min de exposición bajo atmósfera de CO, fue mucho menor que en el monometálico de Ru, lo cual podría ser causado por la presencia del Au. Posteriormente, al iniciar el calentamiento en 1-1 Ru-Au co-DPU y 1-1 Au-Ru DPU Sec (Figs. 3.20b y 3.21b), se observó el incremento en la intensidad de las bandas a aproximadamente 2133, 2060, 1993  $\text{cm}^{-1}$ , alcanzando una absorción máxima a 200 °C. Después de esta temperatura, las señales situadas en la región de alta frecuencia (2133 y 2060  $\text{cm}^{-1}$ ) disminuyeron su intensidad y se desplazaron hacia el azul hasta 2144 y 2070  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda de  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  (2037  $\text{cm}^{-1}$ ) fue visible después de los 200 °C, y posterior a esta temperatura empezó a disminuir su intensidad, acompañado de un desplazamiento hacia el rojo, hasta 2000  $\text{cm}^{-1}$  al llegar a 400 °C.

El catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec también fue analizado mediante esta técnica, realizando el tratamiento térmico *in situ* a 300 y 500 °C. La adsorción de CO a TA de este catalizador activado a 300 °C (Fig. 3.22a) muestra bandas a 2128, 2062 y 1994  $\text{cm}^{-1}$  y hombros a 2107 y 2029  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la activación a 500 °C (Fig. 3.22c) presenta bandas a 2133, 2063, y 1992  $\text{cm}^{-1}$  además de mostrar hombros a 2109 y 2033  $\text{cm}^{-1}$ . Las asignaciones correspondientes se encuentran reportadas en

la Tabla 4.4. La evolución de la adsorción de CO en el tiempo permite el incremento de las bandas 2062 y 1994  $\text{cm}^{-1}$ , además del hombro a 2029  $\text{cm}^{-1}$ , alcanzando un

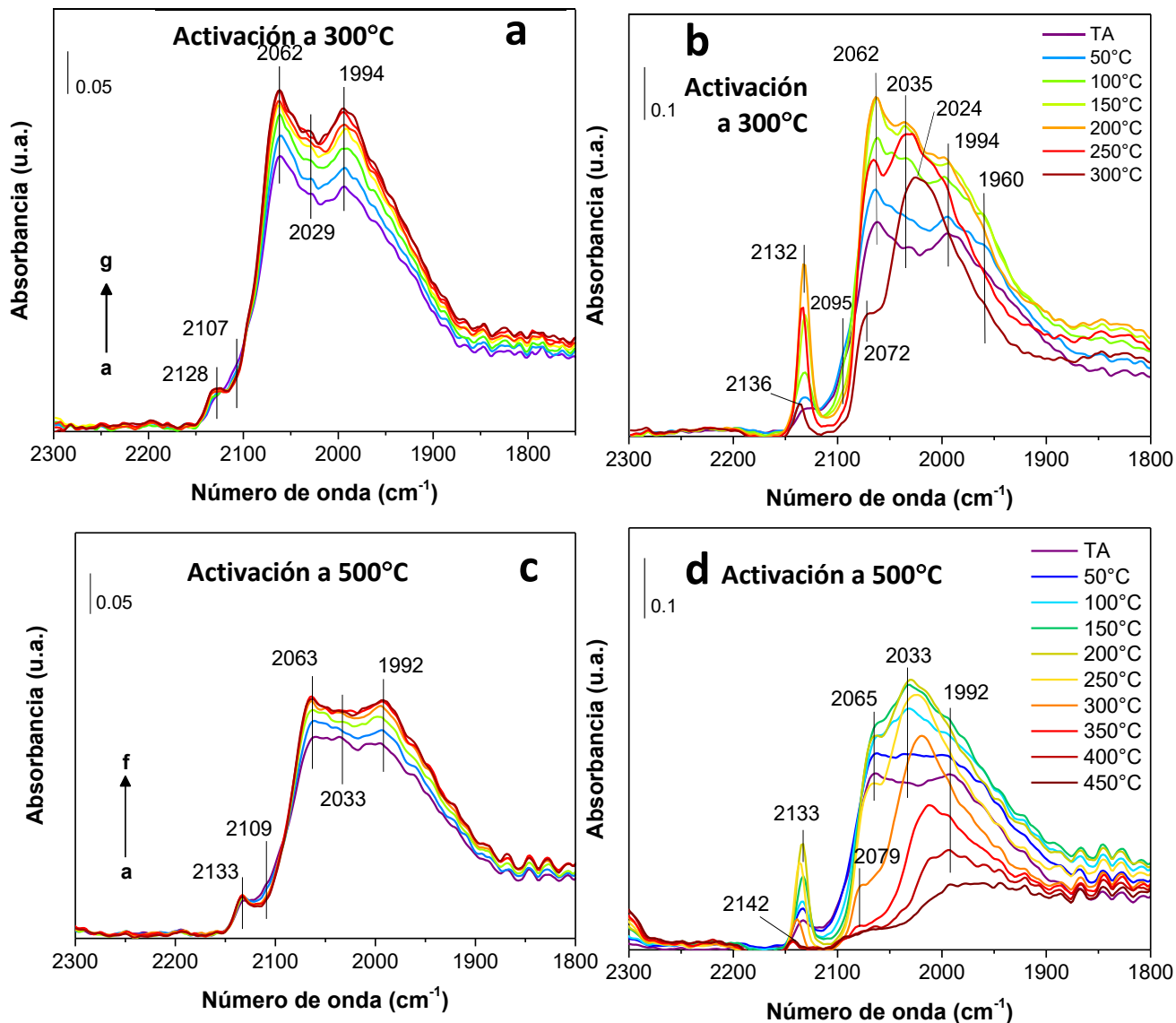


Fig. 3.22 Espectros DRIFT del catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado *in situ* a diferentes temperaturas en  $\text{H}_2$ : A 300°C, evolución de la adsorción de CO: a) a TA en el tiempo (a  $\rightarrow$  g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.; b) a diferentes temperaturas. A 500°C, evolución de la adsorción de CO: c) a TA en el tiempo (a  $\rightarrow$  f) = 5, 10, 20, 30, 40 y 50 min; d) a diferentes temperaturas.

valor máximo a los 40 min. Las bandas a 2128 y 2133  $\text{cm}^{-1}$  permanecen prácticamente sin cambios, además de no estar bien definidas a causa del traslape

con el hombro a  $\sim 2107\text{cm}^{-1}$ , el cual disminuye su intensidad con el tiempo, por lo que este hombro está relacionado con la adsorción de CO en sitios de  $\text{Au}^0$ . La intensidad de las bandas en el catalizador activado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  es comparable con la del catalizador monometálico de Ru, activado a esta misma temperatura, mientras que las bandas a  $2133$  y  $2063\text{ cm}^{-1}$  presentan una menor intensidad en el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , comparando con el catalizador de Ru activado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Durante el calentamiento bajo la atmósfera de CO, los catalizadores 1-1 Ru-Au DPU Sec activados a  $300$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Figs. 3.22b y d, respectivamente) mostraron la misma evolución que el catalizador monometálico de Ru, en la que las bandas de alta frecuencia a  $\sim 2133$  y  $\sim 2062\text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $\sim 1992\text{ cm}^{-1}$  aumentaron su intensidad al llegar a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, la banda relacionada con CO adsorbido linealmente en  $\text{Ru}^0$  también incrementó su intensidad, definiendo su posición en  $2033\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, el hombro a  $\sim 2107\text{ cm}^{-1}$  continuó disminuyendo su intensidad al aumentar la temperatura, debido a la desorción de los carbonilos adsorbidos en sitios de  $\text{Au}^0$ , permitiendo definir bien la banda a  $2133\text{ cm}^{-1}$ . Al continuar calentando, las señales a  $2132$  y  $2062\text{ cm}^{-1}$ , en el catalizador activado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , disminuyeron su intensidad y se desplazaron a menor número de onda hasta  $2136$  y  $2072\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que en el catalizador activado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  las bandas a  $2065$  y  $2133\text{ cm}^{-1}$  también presentaron disminución en la intensidad y desplazamiento hasta  $2142$  y  $2079\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  localizada a  $2035$  y  $2033\text{ cm}^{-1}$  para los catalizadores activados a  $300$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, también presentan disminución en la intensidad después de los

200 °C, posicionándose a 2024 cm<sup>-1</sup> al llegar a 300 °C y 1992 cm<sup>-1</sup> a 400 °C, respectivamente.

### **3.8 Síntesis de catalizadores bimetálicos Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica**

Líneas arriba se mostró que emplear el método de preparación DPU secuencial, depositando primero el Au y después el Ru (1-1 Ru-Au DPU Sec), permitía obtener catalizadores con un mejor comportamiento catalítico en la oxidación de CO. También se encontró que la temperatura de activación es un factor importante para obtener las mejores propiedades catalíticas en esta reacción, siendo 500 °C la temperatura óptima al efectuar el tratamiento térmico en H<sub>2</sub>. Por ello, se decidió estudiar el efecto de la cantidad de Ru depositado en los catalizadores bimetálicos, evaluando la actividad catalítica en la oxidación de CO, empleando las mismas condiciones de síntesis y de activación que en el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec. La carga nominal de Au se mantuvo en 3 % p/p y las relaciones atómicas Ru:Au sintetizadas fueron 1:1, 0.75:1, 0.5:1 y 0.25:1.

#### **3.8.1 Análisis elemental y tamaño promedio de partícula**

La Tabla 3.7 presenta el análisis elemental realizado a los catalizadores Ru-Au DPU Sec sintetizados con distintas relaciones atómicas, en la que también se incluyen los catalizadores monometálicos de referencia de Au y Ru con cargas teóricas de metal del 3 % y 1.56 % p/p, respectivamente, lo cual corresponde a 0.4 % at. de cada metal en cada muestra. Se observa que todo el Au es depositado en las muestras bimetálicas, mientras que la carga depositada de Ru es mayor al 88 % del metal en la disolución, manteniendo la relación atómica experimental Ru-Au

cercana al valor nominal. Este resultado confirma que el método DPU es apropiado para sintetizar catalizadores de Ru soportados en TiO<sub>2</sub>.

Tabla 3.7 Análisis elemental y tamaño de partícula de los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica, activados en H<sub>2</sub> a 500 °C. Se incluyen catalizadores monometálicos de Au y Ru.

Catalizador	% p/p Au		% p/p Ru		Relación atómica Ru-Au		Tamaño de partícula* (nm)
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental	
	Au	3	3.2	-	-	-	
Ru	-	-	1.56	1.5	-	-	2.5
1-1 Ru-Au	3	3.1	1.56	1.4	1-1	0.88-1	3.8
0.75-1 Ru-Au	3	3.1	1.19	1.1	0.75-1	0.69-1	4.2
0.5-1 Ru-Au	3	3.2	0.79	0.7	0.5-1	0.43-1	3.9
0.25-1 Ru-Au	3	3.2	0.40	0.4	0.25-1	0.24-1	3.9

\* Obtenidos por TEM.

La Tabla 3.8 muestra los resultados del análisis químico de cloruros realizado al catalizador monometálico de Ru y a los bimetálicos, la cual revela la presencia de una gran concentración de este ión, aún después de haber realizado los lavados después de la síntesis. Al realizar la relación entre átomos de Cl y Ru se observa que ésta es aproximadamente 1. Estos resultados sugieren que durante la síntesis, no todo el Cl es sustituido por iones OH<sup>-</sup> o H<sub>2</sub>O, de modo que un átomo de Cl queda enlazado en la primera esfera de coordinación del Ru. La hidrólisis del RuCl<sub>3</sub> no ha sido completamente estudiada, sin embargo, Troitskii y cols. [104] han encontrado que en la hidrólisis alcalina de K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O], no se observa una mayor liberación



de iones Cl al llegar a un pH de 7.5, incluso si éste es incrementado, manteniendo una relación de Cl/Ru = 2, formando un compuesto polinuclear Ru(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

Tabla 3.8 Análisis elemental de los iones Cl en el catalizador monometálico de Ru y los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica.

Catalizador	% p/p experimental		Relación atómica Cl/Ru
	Ru	Cl	
<b>Ru</b>	1.5	0.61	1.16
<b>1-1 Ru-Au</b>	1.4	0.60	1.18
	1.4	0.55 <sup>a</sup>	1.12
	1.4	0.56 <sup>b</sup>	1.14
	1.4	0.57 <sup>c</sup>	1.16
<b>0.75-1 Ru-Au</b>	1.1	0.40	1.03
<b>0.5-1 Ru-Au</b>	0.7	0.25	1.01
<b>0.25-1 Ru-Au</b>	0.4	0.13	0.94

<sup>a</sup> Después de efectuar tratamiento térmico a <sup>a</sup>300, <sup>b</sup>400 y <sup>c</sup>500 °C por 2 h, bajo flujo de H<sub>2</sub>.

El catalizador 1-1 Ru-Au fue tratado térmicamente bajo flujo de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas con el objetivo de analizar la cantidad de Cl<sup>-</sup>, ya que se ha observado que es posible realizar la eliminación gradual de éstos al aumentar la temperatura de tratamiento térmico [105]. El análisis XRF únicamente mostró una pequeña disminución de cloruros, permaneciendo constante en todas las temperaturas de tratamiento térmico empleadas (Tabla 3.8). Bond y cols. [106] efectuaron pruebas de TPR-H<sub>2</sub> para estudiar la evolución de los iones Cl en catalizadores de Ru soportado en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Para ello, siguieron la producción de HCl y encontraron que efectivamente se liberaba HCl con el aumento de temperatura al mismo tiempo que atacaba la superficie hidroxilada del soporte, enlazando

fuertemente al Cl, de modo que no era posible la eliminación completa de cloruros. Por lo tanto, en los catalizadores bimetálicos Ru-Au es posible que el Cl haya sido liberado del enlace con el Ru, y a su vez haya quedado quimisorbido en la superficie del TiO<sub>2</sub>.

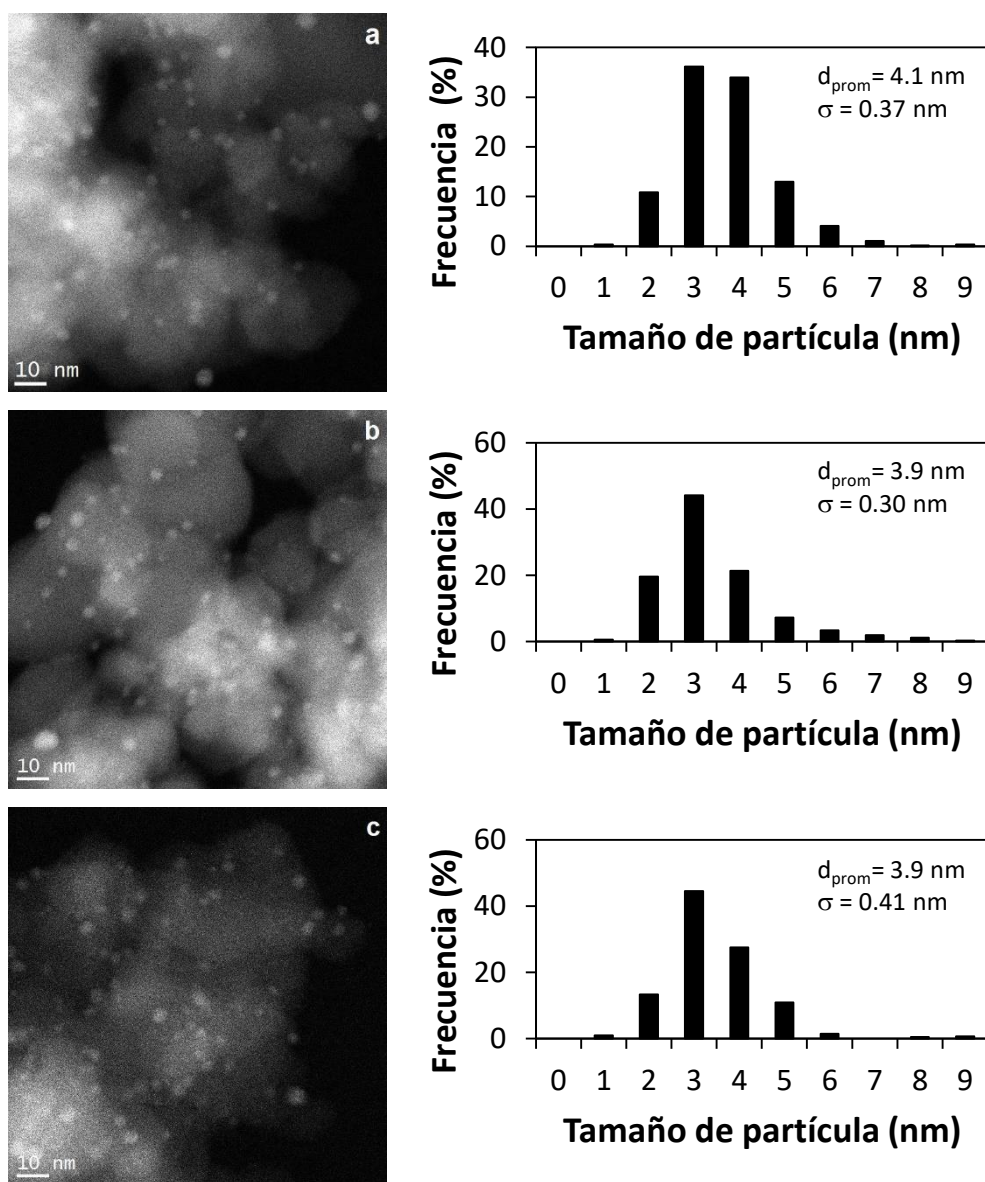


Fig. 3.23 Imágenes HAADF y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica, activados a 500 °C en H<sub>2</sub>: a) 0.75-1 Ru-Au, b) 0.5-1 Ru-Au, y c) 0.25-1 Ru-Au.

Los catalizadores bimetálicos Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica fueron analizados por TEM, después de haberles realizado tratamiento térmico a 500 °C bajo atmósfera de hidrógeno. El tamaño promedio de partícula también se encuentra reportado en la Tabla 3.7, mientras que las imágenes HAADF y la distribución del tamaño de partícula se encuentran en la Fig. 3.23. En ellas se puede observar que el tamaño de partícula de los catalizadores bimetálicos Ru-Au, el cual se encuentra entre 3.8 y 4.2 nm, es el mismo que se observa en el catalizador monometálico de Au (3.9 nm), y ligeramente mayor que el catalizador monometálico de Ru (2.5 nm).

### ***3.8.2 Evaluación de los catalizadores Ru-Au DPU Sc con distinta relación atómica en la oxidación de CO***

En la Fig. 3.24 se presentan las curvas light-off de la oxidación de CO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores bimetálicos Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica, los productos derivados de esta reacción fueron CO<sub>2</sub> y agua. También en esta figura se presentan los catalizadores monometálicos de Au y Ru como referencia. El tratamiento térmico se realizó a 500 °C en flujo de H<sub>2</sub>.

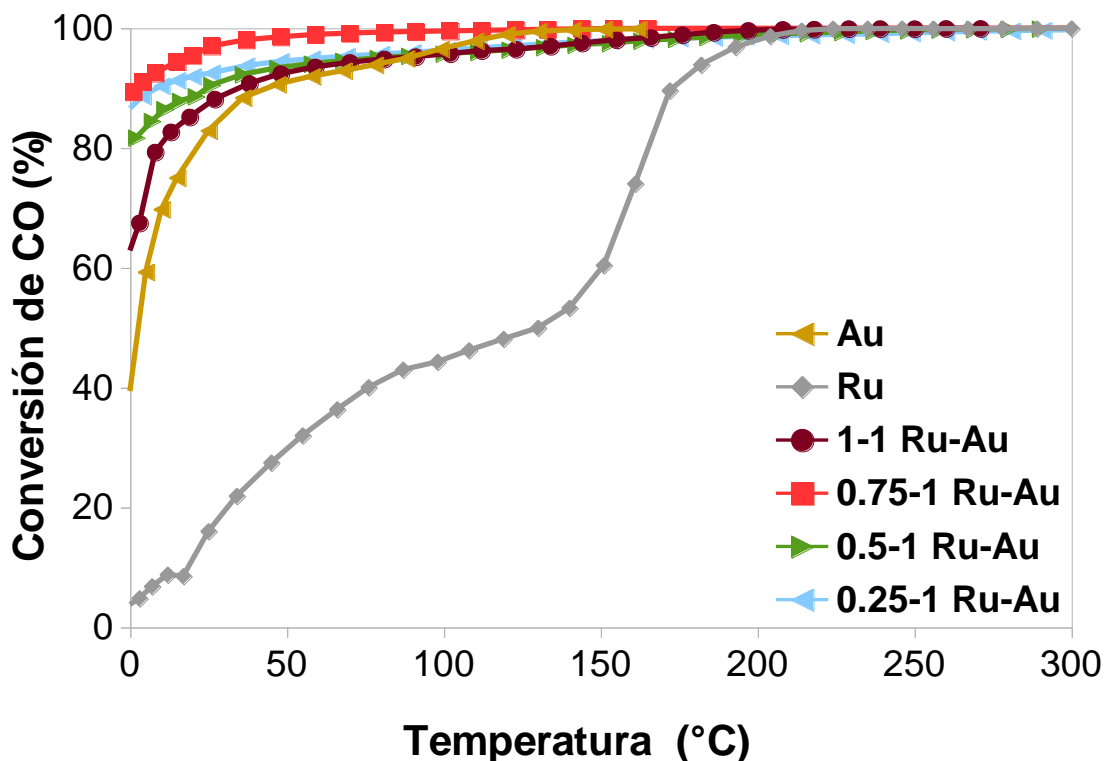


Fig. 3.24 Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas light-off) del catalizador Ru-Au DPU Sec con distinta relación molar, activado a 500 °C en H<sub>2</sub>. Se incluyen los catalizadores monometálicos de Au y Ru como referencia.

Se observa que los catalizadores bimetalicos Ru-Au presentaron una conversión de CO superior a los monometálicos de Au y Ru. El catalizador bimetalico con relación atómica 0.75-1 fue el que mostró el mejor desempeño catalítico, con una conversión inicial de CO del 90 % a 0 °C, mientras que las relaciones atómicas de 0.5-1 y 0.25-1 presentaron una menor conversión de CO que el catalizador 0.75-1 Au-Ru, exhibiendo una conversión de 80 y 85 % a 0 °C, además de mantener un comportamiento similar entre sí. El catalizador bimetalico Ru-Au con relación atómica 1-1 fue el que presentó la menor conversión de CO, 65 % a 0 °C, mostrando un comportamiento similar al del catalizador monometálico de Au.

Para observar mejor el efecto de la adición de Ru en el catalizador Ru-Au DPU Sec con distintas relaciones atómicas de Ru:Au en la oxidación de CO, se realizaron diluciones al 10 % de este catalizador (10 % catalizador + 90 % TiO<sub>2</sub>). Las curvas light-off de la oxidación de CO se encuentran en la Fig. 3.25, en la cual se observa que el catalizador monometálico de Ru presentó nula actividad de 0 a 10 °C, la cual aumentó de manera muy lenta, manteniendo una conversión de CO por debajo del 15 % con el aumento de la temperatura, mientras que el catalizador monometálico de Au mostró una conversión de CO del 5 % a 0 °C, la cual se incrementó de manera gradual hasta 20 °C mostrando un 20 % de conversión de CO. Posteriormente su actividad aumentó de manera más rápida, siendo comparable la conversión de CO con los catalizadores bimetálicos Ru-Au. Los catalizadores bimetálicos Ru-Au con distinta relación atómica presentaron un mejor desempeño catalítico en la región de bajas temperaturas (0 a 40 °C), en comparación con sus contrapartes monometálicas de Au y Ru. En los catalizadores bimetálicos Ru-Au, la conversión inicial de CO fue del 20 % a 0 °C, la cual se incrementó con el aumento de temperatura. El catalizador con relación atómica 0.75-1 nuevamente presentó el mejor comportamiento catalítico, como en la prueba realizada con la dilución al 50 % (Fig. 3.24), mostrando una conversión de CO del 45 % a 20 °C, mientras que los catalizadores Ru-Au con relación atómica 1-1, 0.5-1 y 0.25-1 tuvieron conversiones del 37 % para los dos primeros y del 30 % para el último a esta temperatura.

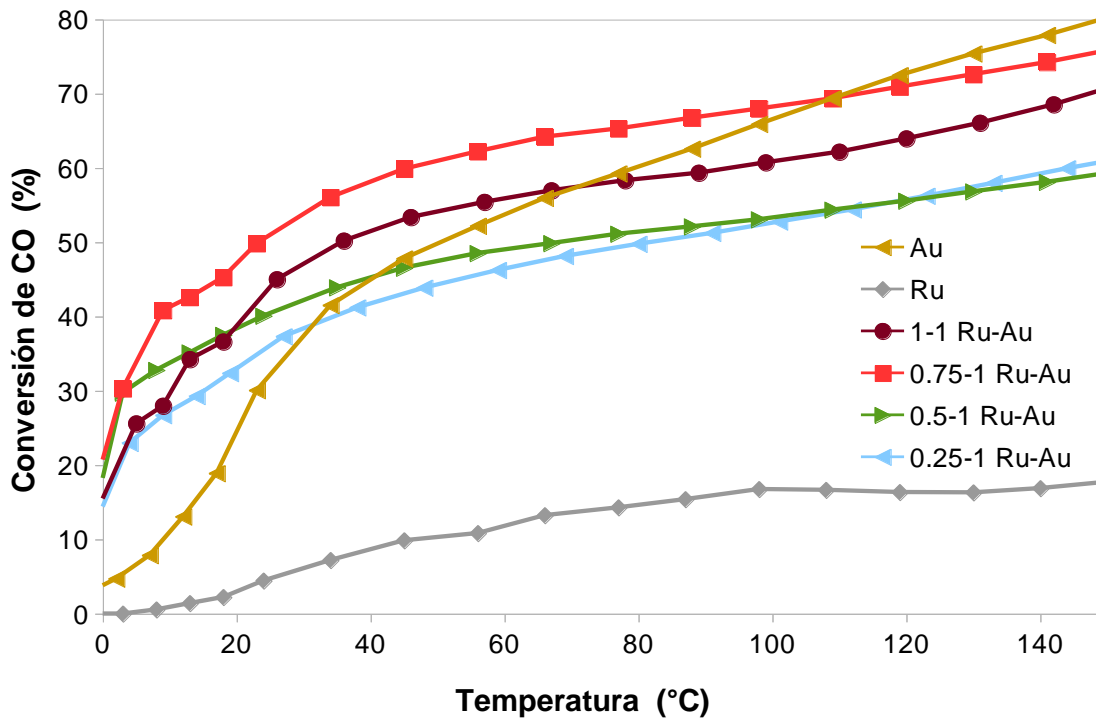


Fig. 3.25 Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas light-off) del catalizador Ru-Au DPU Sec con distinta relación molar, activado a 500 °C en H<sub>2</sub> y con dilución al 10 %. Se incluyen los catalizadores monometálicos de Au y Ru como referencia.

Estos resultados de actividad catalítica confirman que la relación atómica entre el Au y Ru influye de manera directa en la oxidación de CO, siendo 0.75-1 la relación atómica óptima entre ambos metales para dicha reacción, además de que la adición de Ru provoca un efecto sinérgico a temperaturas menores que la ambiente (20 °C).

### 3.8.3 Pruebas de reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica fueron analizados por TPR-H<sub>2</sub>, para estudiar la reducibilidad de los metales en las muestras secas. La Fig. 3.26 muestra los termogramas de las muestras bimetalicas Ru-Au DPU Sec

con distinta relación atómica, además de presentar nuevamente las muestras monometálicas de Au y Ru para efectos de comparación. Se observó que las muestras bimetalicas presentaron un pico principal de reducción situado a 106, 114, 112 y 119 °C para las relaciones atómicas Ru-Au de 1-1, 0.75-1, 0.5-1 y 0.25-1, respectivamente, asociados a la reducción del  $\text{Au}^{3+}$  y las especies de Ru derivadas de la hidrólisis. Es interesante hacer notar que el pico máximo en las muestras bimetalicas se encuentra localizado entre la temperatura máxima de los picos de reducción del Au y Ru, situados a 141 y 103 °C, respectivamente, además de que la posición del pico máximo en estos catalizadores fue desplazado a mayor temperatura con la disminución del contenido de Ru. Por otro lado, el catalizador 0.25-1 Ru-Au presentó un hombro a 130 °C, el cual podría estar relacionado con la reducción de especies de Au. Además, en estos catalizadores bimetalicos se observó un segundo pico ancho y de baja intensidad, situado entre 200 y 300 °C, el cual, como se comentó anteriormente, ha sido asignado a la reducción de especies  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ,  $\text{RuO}_2$  o a la reducción parcial del  $\text{TiO}_2$ . La intensidad del segundo pico de reducción disminuyó cuando el contenido de Ru fue disminuido, siendo prácticamente imperceptible en el catalizador 0.25-1 Ru-Au como en el catalizador de Au.

La presencia de un pico principal de reducción sugiere la interacción de ambos metales (Ru y Au), además de que el Ru se encuentre promoviendo la reducción del Au. Sin embargo, en la muestra con relación atómica 0.25-1, la cantidad de Ru podría ser no suficiente para provocar dicho efecto, debido a que se observa la presencia del hombro a mayor temperatura.

Fig. 3.26 Termogramas de los catalizadores monometálicos de Au y Ru y bimetálicos Ru-Au DPU Sec con diferente relación atómica.

#### **3.8.4 Espectroscopia UV-Visible**

El catalizador bimetálico 0.75-1 Ru-Au fue analizado por espectroscopia UV-Visible durante el tratamiento térmico *in situ* hasta 300 °C bajo flujo de H<sub>2</sub>. La Fig. 3.27 presenta una banda de absorción a 435 nm a temperatura ambiente, la cual podría estar relacionada con una banda de transición d-d de las especies de Ru, como se mencionó anteriormente. Con el aumento de la temperatura, la intensidad de esta banda disminuye (115 °C) indicando la reducción de las especies de Ru [77, 90, 91] y a la misma temperatura una nueva banda localizada entre 500 y 600 nm empieza a evolucionar, la cual está relacionada con la RPS de las partículas metálicas de Au [88]. Como en el caso del catalizador bimetálico 1-1 Ru-Au DPU Sec (Fig. 3.3c), la



evolución del plasmón de Au empieza a menor temperatura que en el catalizador monometálico de Au (Fig. 3.3a), lo cual sugiere nuevamente que la presencia del Ru promueve la reducibilidad del Au. A diferencia del catalizador bimetalico con relación atómica 1-1, el catalizador 0.75-1 Ru-Au muestra que a 300 °C el plasmón de Au se encuentra totalmente formado y presenta un máximo a 515 nm, aunque la forma de la RPS presenta una menor definición que el catalizador monometálico de Au (Fig. 3.3a), lo cual puede ser ocasionado por la presencia del Ru en la superficie de las partículas de Au.

Fig. 3.27 Espectros UV-Vis tomados durante la reducción *in situ* en H<sub>2</sub>-Ar del catalizador 0.75-1 Ru-Au.

### **3.8.5 Composición de la superficie de los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica por adsorción de CO, seguido por DRIFTS**

La composición en la superficie de las partículas metálicas de los catalizadores 0.75-1 Ru-Au y 0.25-1 Ru-Au fue analizada mediante la adsorción de CO seguida por DRIFTS. La activación se realizó *in situ* a 500 °C en ambos catalizadores y a 300 °C para la relación atómica 0.75-1, bajo flujo de H<sub>2</sub>. La Tabla 3.9 presenta el compendio de las señales IR de los catalizadores analizados en esta sección.

La evolución de los espectros durante la adsorción de CO a TA y con el incremento de temperatura en el catalizador 0.75-1 Ru-Au es muy similar al observado previamente en el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec activado a 500 °C. La Fig. 3.28a muestra los espectros a TA del catalizador 0.75.1 Ru-Au activado a 300 °C, en la que se observa una banda ancha con señales principales a 2065 y 1993 cm<sup>-1</sup>, además de presentar hombros a 2132, 2094 y 2033 cm<sup>-1</sup>, mientras que este mismo catalizador activado a 500 °C (Fig. 3.28c) se presentan bandas a 2096, 2061 y 1994 cm<sup>-1</sup>, con hombros en 2141, 2131 y 2030 cm<sup>-1</sup>. La evolución de la adsorción de CO en el tiempo permite el incremento en las señales localizadas aproximadamente a 2065, 2030 y 1993 cm<sup>-1</sup> en ambos catalizadores, alcanzando una intensidad máxima a los 40 min. Las señales a ~2065 y ~1993 cm<sup>-1</sup> en ambos catalizadores presentaron una intensidad menor que en el catalizador monometálico de Ru activado a 300 y 500 °C (Figs. 3.19a y c), lo cual podría ser causado por el efecto de la adición de Au.

Tabla 3.9 Asignación de bandas de IR de CO sobre sitios de Au y Ru en los catalizadores Ru-Au DPU Sec, activados a diferentes temperaturas. Se incluyen catalizadores monometálicos de Au y Ru como referencia.

Au <sup>a</sup>	Au <sup>b</sup>	Ru <sup>a</sup>	Ru <sup>b</sup>	0.75-1 Ru-Au <sup>a</sup>	0.75-1 Ru-Au <sup>b</sup>	0.25-1 Ru-Au <sup>b</sup>	Asignación
		2136	2143	2136	2143	2143	Tricarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>3</sub> n = 1-3] Sitios aislados, enlazados al soporte
		2131	2133	2132	2133		Tricarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>3</sub> n = 1-3] Sitios Ru <sup>n+</sup> enlazados en partículas RuO
2099				2094	2096	2100	CO en Au <sup>0</sup> [Au <sup>0</sup> -CO]
		2075	2079	2074	2073	2074	CO lineal en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -CO(L)] Tricarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>3</sub> n = 1-3] Dicarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>2</sub> ]
		2060	2065	2065	2061	2065	Dicarbonilos en Ru <sup>0</sup> [Ru <sup>0</sup> -(CO) <sub>2</sub> ]
2037	2068 →2030						CO en Au <sup>δ-</sup> [Au <sup>δ-</sup> -CO]
		2035 →2018	2035 →2008	2033 →2022	2030 →2010	2024 →2016	CO lineal en Ru <sup>0</sup> [Ru <sup>0</sup> (L)-CO]
	2004	1995	1993	1993	1994	1991	Dicarbonilos en Ru <sup>0</sup> [Ru <sup>0</sup> -(CO) <sub>2</sub> ] Dicarbonilos en Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>n+</sup> -(CO) <sub>2</sub> ] CO adsorbido en Ru <sup>0</sup> rodeado parcialmente por Ru <sup>n+</sup> [Ru <sup>0</sup> -CO]
		>1960	>1960	>1960	>1960	>1960	CO puenteado en Ru <sup>0</sup> [Ru <sub>2</sub> -CO]

<sup>a</sup> Tratamiento térmico a 300 °C en hidrógeno.

<sup>b</sup> Tratamiento térmico a 500 °C en hidrógeno.

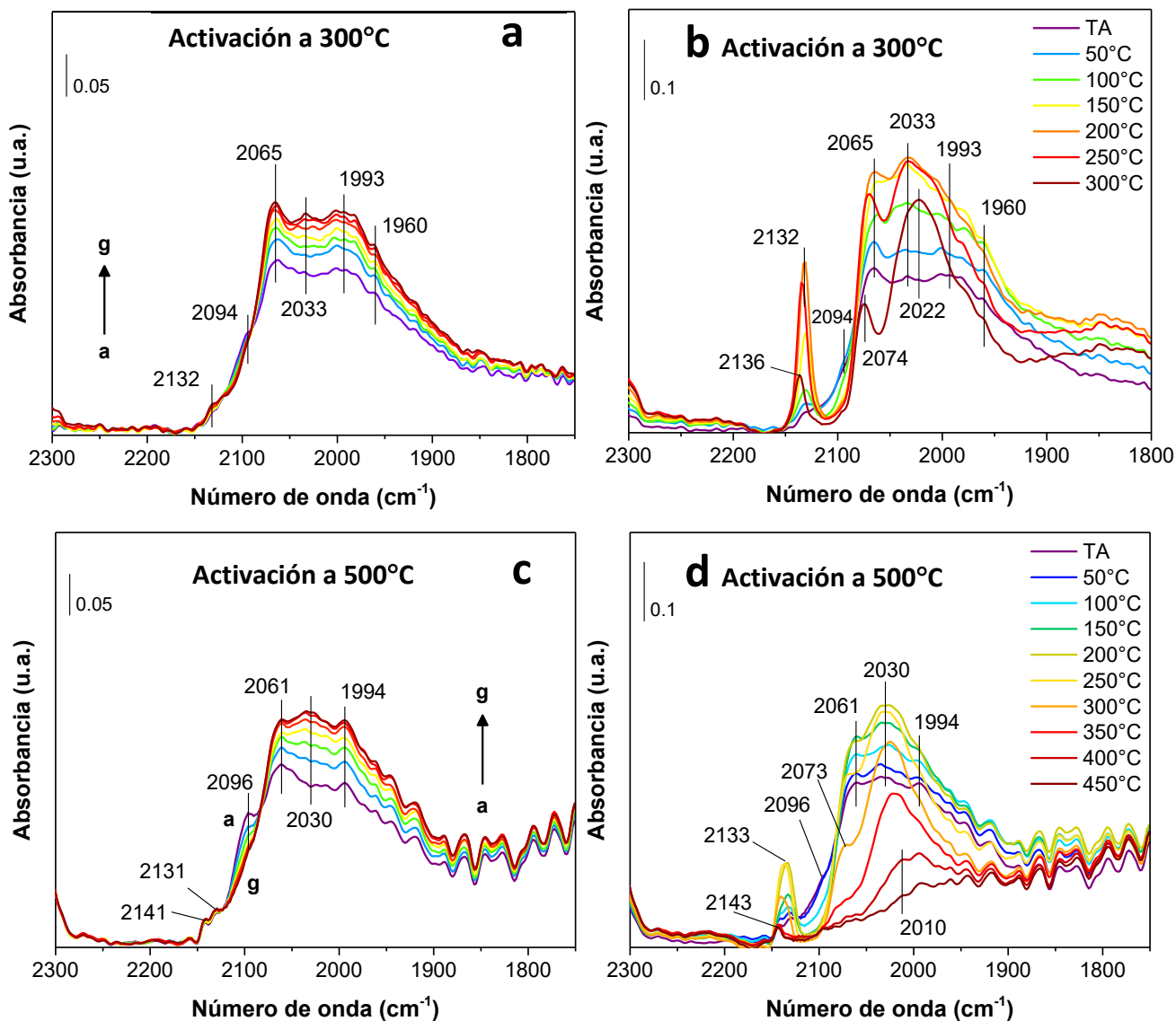


Fig. 3.28 Espectros DRIFT del catalizador 0.75-1 Ru-Au DPU Sec activado *in situ* a diferentes temperaturas en H<sub>2</sub>: A 300°C, evolución de la adsorción de CO: a) a TA en el tiempo (a → g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.; b) a diferentes temperaturas. A 500°C, evolución de la adsorción de CO: c) a TA en el tiempo (a → g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min; d) a diferentes temperaturas.

Por otro lado, en el catalizador 0.75-1 Ru-Au activado a 500 °C (Fig. 3.28c), se observa que la intensidad de la banda a 2096 cm<sup>-1</sup> (Au<sup>0</sup>-CO) disminuye con el tiempo, como en el catalizador monometálico de Au activado a 300 °C (Fig. 3.18a),

mientras que en el catalizador 0.75-1 Ru-Au activado a 300 °C (Fig. 3.28a) sólo se observa una pequeña disminución de la intensidad del hombro a 2094  $\text{cm}^{-1}$ . Los hombros a  $\sim 2132 \text{ cm}^{-1}$  en ambos catalizadores, permanecen sin cambios al estar expuestos a la corriente de CO, además de no presentar una señal bien definida debido al traslape con la banda de adsorción de CO sobre sitios de oro metálico ( $\sim 2096 \text{ cm}^{-1}$ ).

Durante el calentamiento bajo la atmósfera de CO, el catalizador 0.75-1 Ru-Au activado a 300 y 500 °C (Figs. 3.28b y c) presentaron un aumento en la intensidad de la región 2065-1990  $\text{cm}^{-1}$ , alcanzando un valor máximo al llegar a 200 °C. A esta temperatura se observó que las bandas de alta frecuencia a  $\sim 2133$  y  $\sim 2065 \text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $\sim 1993 \text{ cm}^{-1}$  aumentaron su intensidad, como en el catalizador monometálico de Ru. Además, la banda relacionada con CO adsorbido linealmente en  $\text{Ru}^0$  también incrementó su intensidad al llegar a 200 °C, definiendo su posición en  $\sim 2033 \text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, el hombro a  $\sim 2096 \text{ cm}^{-1}$  continuó disminuyendo su intensidad al aumentar la temperatura, debido a la desorción de los carbonilos adsorbidos en sitios de  $\text{Au}^0$ , lo cual permitió definir bien la posición del hombro a  $2132 \text{ cm}^{-1}$ . Al continuar calentando, las señales a  $2132$  y  $2065 \text{ cm}^{-1}$ , en el catalizador activado a 300 °C, disminuyeron su intensidad y se desplazaron a menor número de onda, posicionándose hasta  $2136$  y  $2074 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que en el catalizador activado a 500 °C las bandas a  $2133$  y  $2061 \text{ cm}^{-1}$  también presentaron disminución en la intensidad y desplazamiento hacia el azul, hasta  $2143$  y  $2073 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  localizada a  $2033$  y  $2030 \text{ cm}^{-1}$  para los catalizadores activados a 300 y 500 °C, respectivamente, también presentaron

disminución en la intensidad después de los 200 °C, posicionándose en 2022  $\text{cm}^{-1}$  y 2010  $\text{cm}^{-1}$  al llegar a 300 y 400 °C, respectivamente.

La superficie del catalizador 0.25-1 Ru-Au también fue analizado mediante adsorción de CO seguido por DRIFTS. El tratamiento térmico se realizó a 500 °C bajo atmósfera de  $\text{H}_2$ . Los espectros de la adsorción de CO a TA en el tiempo se presentan en la Fig. 3.29a y la asignación de las bandas se encuentra reportado en la Tabla 3.9. Inicialmente a TA se observa una banda a 2100  $\text{cm}^{-1}$ , característica de la adsorción de CO sobre sitios de  $\text{Au}^0$  [92, 93], la cual disminuye su intensidad al encontrarse expuesta al flujo de CO. También se observa una banda ancha de menor intensidad en la región de 2070-1950  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada con la adsorción de CO sobre sitios de Ru en diferentes estados de oxidación, la cual evoluciona aumentando su intensidad, definiendo señales a 2065, 2034 y 1992  $\text{cm}^{-1}$ . Es interesante notar que a TA no hay presencia de la banda a 2131  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la adsorción de especies  $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$ , lo cual podría ser causado por el poco contenido de Ru en este catalizador. Posteriormente, al incrementar la temperatura y bajo el flujo de CO (Fig. 3.29b) se observa que la intensidad de la banda a 2100  $\text{cm}^{-1}$  continúa disminuyendo, hasta desaparecer al llegar a 150 °C. La región entre 2150 y 2130  $\text{cm}^{-1}$  empieza a aumentar su intensidad, definiendo dos bandas a 2143 y 2133  $\text{cm}^{-1}$ , que al continuar creciendo se traslapan formando una sola a 2138  $\text{cm}^{-1}$  al llegar a 250 °C, posteriormente esta banda disminuye su intensidad y se desplaza hacia el azul hasta 2143  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 2065  $\text{cm}^{-1}$  disminuye su intensidad y se desplaza hasta 2074  $\text{cm}^{-1}$  con el aumento de temperatura, desapareciendo al llegar a 350 °C. El hecho de que al aumentar la temperatura la

banda a  $2065\text{ cm}^{-1}$  no haya incrementado su intensidad y la banda a  $2138\text{ cm}^{-1}$  haya evolucionado alcanzando una intensidad muy pequeña, en comparación con los catalizadores con mayor contenido de Ru, sugiere que la reoxidación de los sitios de Ru superficiales fue mínima, lo cual posiblemente fue ocasionado por la poca cantidad de Ru en el catalizador o por la presencia del Au. Por otro lado, la señal a  $2034\text{ cm}^{-1}$  aumenta su intensidad con el aumento de temperatura, definiendo su posición en  $2024\text{ cm}^{-1}$  al llegar a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , posteriormente disminuye su intensidad y se desplaza hacia menores número de onda, siendo aún visible a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $2016\text{ cm}^{-1}$ ). La banda a  $1991\text{ cm}^{-1}$  aumenta un poco su intensidad al llegar a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , después permanece estable y empieza a disminuir a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hasta desaparecer a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

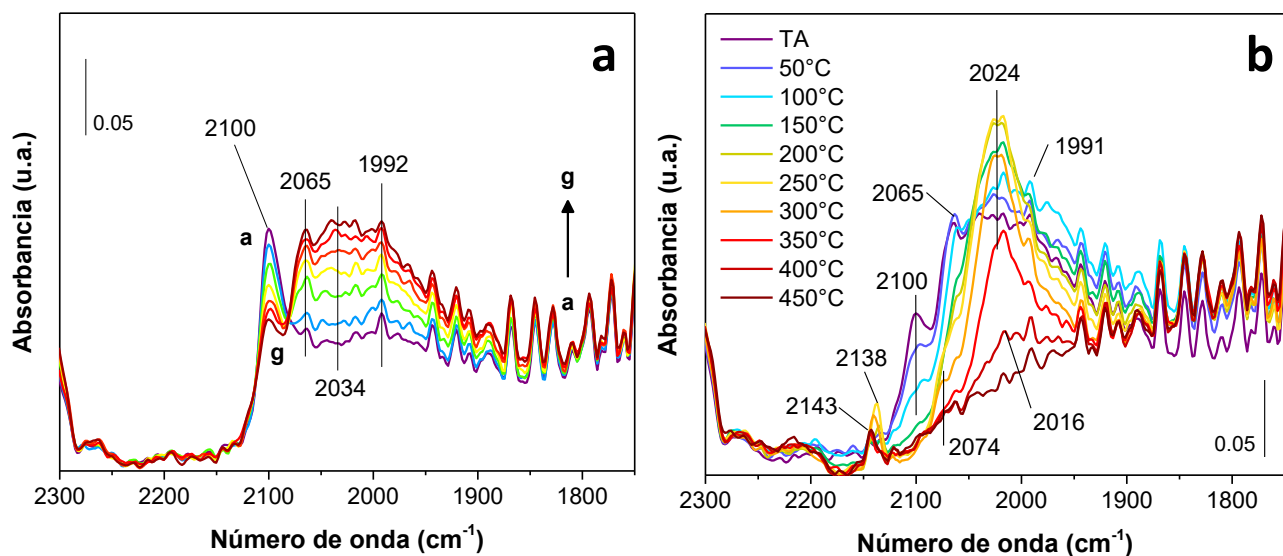


Fig. 3.29 Espectros DRIFT del catalizador 0.25-1 Ru-Au activado *in situ* a  $500^{\circ}\text{C}$  en  $\text{H}_2$ . a) Evolución de la adsorción de CO en el tiempo a TA (a  $\rightarrow$  g) = 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.; b) a diferentes temperaturas.

## 3.9 Discusión

### 3.9.1 Catalizadores Ru-Au/TiO<sub>2</sub> preparados por distintos métodos

Los resultados de la caracterización por TPR-H<sub>2</sub> en los catalizadores monometálicos de Au y Ru (Fig. 3.2) mostraron picos de consumo de H<sub>2</sub>, indicando la reducción de las especies de Au y Ru a temperaturas menores de 200 y 300 °C, respectivamente, indicando que los metales se encontraban en un estado catiónico en las muestras después de realizar el secado. Además, en el catalizador de Au, la ausencia de la banda de RPS en el espectro UV-Vis tomado a TA, la cual se define bien al llegar a 200 °C (Fig. 3.3a), confirma que el oro se encuentra en estado catiónico antes de efectuar la reducción. En catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> preparados por el método DPU se ha encontrado que el oro se deposita formando un complejo con los productos de descomposición de la urea, en el cual el estado de oxidación del Au es +3.

En el catalizador monometálico de Ru, el estado de oxidación después del secado del material es incierto, ya que actualmente no hay información en la literatura relacionada con las especies derivadas de la hidrólisis del RuCl<sub>3</sub> en función del incremento del pH a causa de la descomposición de la urea, con la que se puedan correlacionar las especies de Ru precipitadas, aunque se sabe que el RuCl<sub>3</sub> en solución acuosa puede formar especies monoméricas del tipo  $\text{Ru}(\text{X})_m(\text{H}_2\text{O})_n^{(m-n-5)-}$ , donde: X = Cl<sup>-</sup> u OH<sup>-</sup>, m = 1 – 6, n = 0 – 5 y m+n = 6 [89]. Se han realizado preparaciones de catalizadores de Ru soportados en nanofibras de carbono empleando el método depósito-precipitación homogénea con urea, empleando RuCl<sub>3</sub> y RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como precursores del rutenio, en el cual se ha propuesto que el mecanismo de depósito ocurre mediante adsorción iónica [107]. También se han



preparado catalizadores de  $\text{Ru(OH)}_x$  soportados en  $\text{TiO}_2$  [108] y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [109, 110] empleando hidróxido de sodio para obtener la especie  $\text{Ru(OH)}_3$  (color verde oscuro). El estado de oxidación del Ru en estos catalizadores fue publicado como +3 [108, 110], a pesar de que se sabe que la disolución de  $\text{RuCl}_3$  contiene una mezcla de hidroxó- y cloro- complejos de Ru(III) y Ru(IV) [111]. Además, es conocido que los óxidos de Ru hidratados son comúnmente sintetizados por hidrólisis forzada de  $\text{RuCl}_3$  [119, 112-114], lo cual resulta en la formación de un óxido hidratado ( $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) con una cantidad variada de agua de coordinación, dependiendo del procedimiento empleado, observando estados de oxidación del Ru de +3 y +4 [112]. De este modo, durante el depósito del Ru podrían formarse especies aniónicas de Ru en disolución ( $\text{pH} = 2$ ), las cuales entrarían en contacto con la superficie del  $\text{TiO}_2$  cargada positivamente a este pH ( $\text{PIE TiO}_2 = 6.2$ ). Posteriormente, el aumento gradual del pH causa la precipitación del rutenio ( $\text{pH} \sim 5.7$ ), formando posibles especies del tipo  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Ru(OH)}_3$ . Sin embargo, no podemos asegurar que éstas sean las especies precipitadas finales. Tomando en consideración el análisis químico efectuado (Tabla 3.2), en el que se observó una gran cantidad de cloruros residuales en el catalizador de Ru, y de acuerdo con la relación Cl/Ru obtenido en los catalizadores Ru-Au DPU Sec con diferente relación atómica (Tabla 3.8), podemos afirmar que un átomo de Cl queda enlazado al complejo precipitado de Ru.

En el catalizador bimetálico 1-1 Au-Ru DPU Sec, el cual presentó un color morado después de la síntesis, la presencia del plasmón de Au localizado a 545 nm en el espectro UV-Vis tomado a TA confirma que el Au se encuentra en estado metálico

después de realizar el secado. Esto es consistente con las imágenes TEM tomadas en la muestra fresca, en la que se observaron partículas pequeñas (Fig. 3.4g), además de partículas grandes de 50-100 nm (Fig. 3.4h) los cuales deben corresponder al Au metálico, esto lo afirmamos debido a que la caracterización por espectroscopia UV-Vis indica que el Ru se encuentra oxidado, ya que se observa la banda a 440 nm. Por otro lado, el pico máximo a 108 °C en el TPR de este catalizador (Fig. 3.2) indica la reducción de las especies de Ru; sin embargo, es posible que éste pico contenga alguna contribución del Au, ya que no se puede asegurar que éste se haya reducido en su totalidad durante la síntesis. También, en este termograma se observa que el pico a 280 °C, asignado a la reducción de la especie de  $\text{Ru(OH)}_3$ , presenta una menor intensidad que el catalizador monometálico de Ru y los bimetálicos 1-1 Ru-Au co-DPU y 1-1 Ru-Au DPU Sec, indicando que después del secado la concentración de esta especie fue mucho menor. Esta observación está acorde con la propuesta realizada de la reducción de las especies de Au ( $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ ) en la que el Ru, al participar como reductor, se estaría oxidando ( $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{4+}$ ), ocasionando la disminución de las especies  $\text{Ru(OH)}_3$ .

Los metales depositados en los catalizadores 1-1 Ru-Au co-DPU y 1-1 Ru-Au DPU Sec también se encontraron en un estado oxidado al término de la preparación, debido a la presencia de los picos de reducción a ~108 y ~260 °C en los termogramas (Fig. 3.2), lo cual es confirmado por la presencia de la banda de absorción a 435 nm, relacionada con las especies de Ru, y la ausencia del plasmón de Au, en los espectros UV-Vis tomados a TA (Figs. 3.3e y c). Sin embargo, al

comparar la evolución de la formación del plasmón de Au mientras se lleva a cabo el tratamiento térmico de reducción *in situ* en ambos catalizadores, la ausencia de la RPS en el catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU, en contraste con el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec que sí mostró el desarrollo del plasmón, podría indicar que el Au ya se encontraba en estado metálico y con un tamaño de partícula grande después de la síntesis, lo cual es consistente con el análisis de las imágenes de SEM-EDS realizado a este catalizador (Fig. 3.15), en el que se observaron partículas grandes y esféricas de Au (0.5-2  $\mu\text{m}$ ), posiblemente en estado metálico, de modo que el pico de consumo de  $\text{H}_2$  situado a baja temperatura en el catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU, podría contener únicamente la contribución de la reducción de las especies de Ru.

Por otro lado, las pruebas de evolución de pH en función del tiempo (Fig. 3.1) mostraron que se requería de un menor tiempo para observar el salto de pH en el catalizador monometálico de Au, comparando con el monometálico de Ru, lo cual sugiere que en el catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU primero podría estarse depositando el Au y posteriormente el Ru, de modo que el Ru se encontrara cubriendo a las especies de Au. Sin embargo, al realizar la prueba de evolución del pH en este catalizador bimetalico se observó que se requiere un tiempo mayor que la suma de los tiempos en los catalizadores monometálicos de Au y Ru para poder observar el salto de pH lo cual sugiere que durante la síntesis del catalizador bimetalico existe una competencia entre el intercambio de los ligantes del Au y Ru con los iones  $\text{OH}^-$  liberados de la urea. De acuerdo con el mecanismo de depósito del Au propuesto en los catalizadores de Au/ $\text{TiO}_2$  preparados por el método DPU [51, 115], las especies aniónicas del Au presentes en la disolución (pH inicial de  $\sim 2$ ) se adsorben

en la superficie protonada del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{PIE} = 6.2$ ), la cual actúa como sitios de nucleación para la precipitación del complejo de Au ( $\text{pH} = 3$ ), por lo cual podría esperarse que durante la síntesis del catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU, primero ocurriera la interacción electrostática entre el Au y el  $\text{TiO}_2$ , seguido de la precipitación del complejo de Au. Sin embargo, el análisis SEM-EDS del catalizador fresco (después del secado) mostró que el Au (Figs. 3.15a y b) se encuentra separado sin tener interacción con el Ru y/o  $\text{TiO}_2$  (Figs. 3.15c y d), de modo que no podemos asegurar si ocurre la interacción entre el Au y el  $\text{TiO}_2$  en algún momento de la síntesis (considerando que el tiempo de reacción fue de 16 h). Una posible explicación de la separación de las partículas de Au podría ser que éste fuera reducido al estado metálico durante la síntesis, como en el caso del catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec.

En el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec, el proceso de depósito del Au y de Ru, el cual consistió de dos pasos, se realizó del mismo modo que en los catalizadores monometálicos. Es decir, al momento de depositar el Au, únicamente se encontraban las especies de este metal en la disolución, permitiendo la precipitación del complejo de Au sobre el  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente, el Ru fue depositado en un segundo paso, el cual pudo haber interaccionado de manera electrostática sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  cargada positivamente. Esto es consistente con el análisis STEM-EDS realizado sobre este catalizador después de la reducción a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que se observó la formación de estructuras tipo “Janus” (mitad Ru-mitad Au) (Fig. 3.11) y tipo “core-shell” con Au en el centro y el Ru rodeando la periferia del Au (Fig. 3.12), además de partículas monometálicas de Ru sobre en soporte.

### **3.9.2 Comportamiento catalítico y composición**

#### **Catalizadores 1-1 Ru-Au preparados por diferentes métodos**

Los catalizadores bimetalicos Ru-Au sintetizados por distintos métodos mostraron diferente comportamiento en las pruebas de oxidación de CO al realizar el tratamiento térmico a 400 y 500 °C, como se observa en las Figs. 3.8 y 3.10, respectivamente, indicando que el Ru y el Au se encuentran interaccionando de una manera diferente en la superficie de las nanopartículas.

El catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec presentó un comportamiento similar al catalizador monometálico de Ru en la oxidación de CO (Figs. 3.8 y 3.10), indicando que únicamente se observa la contribución del Ru en dicha reacción, lo cual es justificable debido a que las imágenes de TEM mostraron partículas grandes de oro con tamaño de 50 a 100 nm (Fig. 3.4f), que son inactivas frente a la oxidación de CO. Además, el mapeo EDS realizado (Fig. 3.17) mostró que las partículas pequeñas (~3 nm) estaban constituidas principalmente por Ru, con una pequeña cantidad de Au disperso atómicamente, el cual no es suficiente para contribuir de manera significativa en la reacción. Esta afirmación es consistente con los resultados de DRIFTS (Fig. 3.21), en los que únicamente se observó la presencia de bandas a 2133, 2068, 2037 y 1998  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas con la adsorción de CO sobre sitios de  $\text{Ru}^{n+}$  y  $\text{Ru}^0$ . Debido a la alta temperatura de tratamiento térmico en el experimento DRIFTS (500 °C), podría esperarse que los sitios de Au superficiales estuvieran con carga parcialmente negativa, mostrando una banda entre 2068 y 2050  $\text{cm}^{-1}$ , como en el catalizador monometálico de Au activado a 500 °C (Fig. 3.18), sin embargo, la banda a 2133  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}^{n+}-(\text{CO})_x$ ) se encuentra muy bien definida, sin

presencia del hombro a  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  como en el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec (Fig. 3.22c), indicando que las partículas de tamaño pequeño están constituidas en su mayoría por rutenio.

El comportamiento del catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU en la oxidación de CO después de la activación a 400 y 500°C también fue muy similar al observado en el catalizador monometálico de Ru (Figs. 3.8 y 3.10), indicando nuevamente que sólo el Ru tiene participación en la reacción, lo cual es confirmado por el análisis STEM-EDS, donde se observó que las partículas metálicas pequeñas ( $\sim 3\text{ nm}$ ) estaban formadas principalmente por rutenio conteniendo pequeñas trazas de Au (Fig. 3.16), mientras que el mayor contenido de Au se encontraba separado del Ru y  $\text{TiO}_2$  con un tamaño de partícula muy grande, entre 0.5 y 2  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.15a). Estos resultados son corroborados por el análisis DRIFTS (Fig. 3.20a), el cual sólo reveló la presencia de bandas relacionadas con la adsorción de CO sobre sitios de Ru en estado catiónico y neutro (2133, 2060, 2037 y 1993  $\text{cm}^{-1}$ ), además de que la banda a 2133  $\text{cm}^{-1}$  se encontró bien definida, debido a la ausencia del hombro a 2100  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que la adsorción de CO sobre sitios de oro fue mínima o inexistente.

El catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec presentó el mejor desempeño catalítico en la oxidación de CO al ser activado a 400 y 500 °C (Figs. 3.8 y 3.10), comparando con los catalizadores 1-1 Ru-Au co-DPU y 1-1 Au-Ru DPU Sec, indicando que la interacción entre el Au y Ru en las partículas es diferente. Además, las pruebas de caracterización realizadas mostraron que esta interacción depende de la temperatura de tratamiento térmico, lo cual también es reflejado en las pruebas de oxidación de CO realizadas en este catalizador activado a diferentes temperaturas

(Fig. 3.9), en la que se encontró que la conversión de CO aumentaba conforme se incrementaba la temperatura de tratamiento térmico, a pesar de presentar un crecimiento en el tamaño de partícula (Tabla 3.3). Este comportamiento se debe a que existe un reacomodo de los átomos de Au y Ru al momento de realizar la activación, modificando la estructura de las nanopartículas así como la composición en la superficie.

De acuerdo con el análisis STEM-EDS realizado, cuando el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec es tratado térmicamente a 300 °C en H<sub>2</sub>, (Figs. 3.11 y 3.12) el Ru se encuentra cubriendo parcialmente al Au, mientras que en la activación a 500 °C el Ru tiende a irse al centro de la partícula y el Au migra a la superficie de ésta (Fig. 3.14). Este comportamiento de migración del Au hacia el exterior también puede observarse (de manera indirecta) en el espectro UV-Vis (Fig. 3.3c), en el cual a 300 °C la banda RPS no está bien definida, indicando que el Ru se encuentra cubriendo al Au, y al llegar a 500 °C, la forma de la RPS presenta una mejor definición, ocasionado por la presencia del Au en la superficie.

El análisis por DRIFTS en el catalizador 1-1 Ru-Au DPU Sec, activado a 300 y 500 °C (Fig. 3.22), mostró espectros con las mismas bandas de absorción, las cuales se encuentran relacionadas con la adsorción de CO sobre sitios de Ru. La intensidad de estas señales fue menor que en el catalizador activado a 500 °C, confirmando las observaciones previamente realizadas de que el oro migra a la superficie disminuyendo los sitios de adsorción del Ru. La presencia del Au en este catalizador también puede observarse en la banda a  $\sim 2133\text{ cm}^{-1}$ , debido a que no se encuentra

bien definida a causa del traslape con la banda del Au<sup>0</sup>-CO, la cual se manifiesta como un hombro a ~2098 cm<sup>-1</sup>.

### ***Efecto de la relación atómica en el catalizador Ru-Au DPU Sec***

En la oxidación de CO, los catalizadores Ru-Au DPU Sec preparados con distinta relación atómica, los cuales fueron activados a 500 °C en H<sub>2</sub>, mostraron una conversión de CO mayor que los catalizadores monometálicos de Au y Ru, con excepción de la relación atómica Ru-Au de 1-1 (Figs. 3.24 y 3.25). Considerando que estos catalizadores presentaron un tamaño de partícula prácticamente igual entre sí mismos y que el catalizador de Au (Tabla 3.7), la mejora en el desempeño catalítico puede ser explicado por la interacción existente entre el Au y el Ru. Esta interacción también es soportada por el análisis de TPR (Fig. 3.26) donde se observa que el pico de reducción principal en los catalizadores bimetálicos se desplaza a mayor temperatura al disminuir la carga de Ru, lo que significa que la adición de Ru promueve la reducibilidad del Au, comparando con el catalizador monometálico de Au. Estos resultados son consistentes con los espectros UV-Vis de los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au (Figs. 3.3c y 3.27) los cuales muestran que la aparición y evolución de la banda de RPS del oro empieza a menor temperatura que en el catalizador monometálico de Au, indicando la formación de nanopartículas de oro a temperatura más baja.

La interacción entre el Au y Ru en los catalizadores bimetálicos con distinta relación atómica también puede ser confirmada por el análisis DRIFTS, en el que se observa que el aumento de la carga de rutenio provoca una disminución en la intensidad y un desplazamiento hacia menor número de onda en la banda de Au<sup>0</sup>-CO, por



ejemplo, en los catalizadores 0.25-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au esta banda se posiciona en 2100 y 2096  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (Figs. 3.29 y 3.28), mientras que en el catalizador 1-1 Ru-Au sólo es visible un hombro a 2109  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3.22).

Hay que resaltar que en estos espectros DRIFT, la presencia del Ru en los catalizadores bimetálicos Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica inhibe el exceso de reducción del Au al efectuar el tratamiento térmico a 500 °C, ya que a TA se puede observar que la intensidad de la banda  $\text{Au}^0\text{-CO}$  disminuye con el tiempo, como fue observado en el catalizador de Au activado a 300 °C (Fig. 3.18a), mientras que en la activación en el catalizador de Au a 500 °C únicamente se encuentra presente la banda a 2168  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a la adsorción de CO sobre sitios  $\text{Au}^{\delta-}$  (Fig. 3.18c). Así mismo, en las pruebas DRIFTS del catalizador Ru-Au DPU Sec con relación atómica 0.75-1 y 1-1, activados a 500 °C, la presencia del Au en la superficie de las partículas bimetálicas reduce la capacidad de oxidación del Ru al estar bajo atmósfera de CO con el continuo calentamiento (Figs. 3.28d y 3.22d), en las cuales se observa que la intensidad máxima de las bandas a 2133 y 2060  $\text{cm}^{-1}$  fue menor en los catalizadores bimetálicos que en el monometálico de Ru activado en las mismas condiciones (Fig. 3.19d).

De acuerdo con los resultados de las caracterizaciones en los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica, los cuales confirman la formación de partículas bimetálicas donde el Au y Ru se encuentran interaccionando, es posible modular la composición de la superficie en las partículas modificando la temperatura de tratamiento térmico y/o la relación atómica empleada, generando así catalizadores con distintas propiedades catalíticas. En la oxidación de CO, la

relación atómica óptima en los catalizadores bimetálicos Ru-Au fue 0.75-1, en la que se observó un efecto sinérgico en la región de bajas temperaturas ( $< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Figs. 3.24 y 3.25). El origen de esta mejora en la actividad se debe a dos factores: i) al disminuir la cantidad de rutenio en el catalizador y al emplear una elevada temperatura de activación, la composición en la superficie de las partículas presenta un ordenamiento de los átomos de Au y Ru de tal modo que favorece la activación del CO y del  $\text{O}_2$ ; y ii) la disminución de la intensidad y el desplazamiento en la banda de  $\text{Au}^0\text{-CO}$  podría ser indicativo de la modificación en la energía de superficie. Kuhn y cols. [116] mostraron que en superficies de Ru(001) con sub-monocapas de Au, las interacciones de enlace entre el Au y el Ru involucran una redistribución de carga alrededor de los centros metálicos y la formación de un nuevo estado interfase Au-Ru(001).

### **Sumario:**

Las variaciones en el método de preparación de catalizadores bimetálicos Au-Ru/ $\text{TiO}_2$  permite formular diferentes configuraciones de partículas, ya sea mono- o bimetálicas, lo cual se ve reflejado de manera directa en las pruebas de oxidación de CO.

En el catalizador 1-1 Au-Ru DPU Sec se obtuvieron grandes partículas de oro (50-100 nm) debido a la reducción de este metal durante el proceso de síntesis, mientras que en el catalizador 1-1 Ru-Au co-DPU el oro se encontró en forma de partículas esféricas grandes (0.5-2  $\mu\text{m}$ ), separadas del Ru y  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, el Ru mostró un tamaño de partícula pequeño ( $\sim 1\text{-}3\text{ nm}$ ) en ambos catalizadores, los cuales

mantuvieron un comportamiento catalítico similar al catalizador monometálico de Ru en las pruebas de oxidación de CO.

El método DPU secuencial, depositando primero el Au y después al Ru, generó partículas bimetálicas Au-Ru, cuya estructura final depende de la temperatura de tratamiento térmico. En la oxidación de CO, la temperatura óptima de activación fue de 500 °C, generando estructuras del tipo “core-shell” con el Ru en el centro y el Au segregado en la superficie. También se encontró que la relación atómica 0.75-1 Ru:Au presentaba el mejor comportamiento catalítico en la oxidación de CO.

## **4. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ru-Au DPU Sec CON DISTINTA RELACIÓN ATÓMICA EN LA OXIDACIÓN COMPLETA DE METANOL**

En la sección anterior (capítulo 3), relacionado con la síntesis de catalizadores bimetálicos Ru-Au, se observó que el método de preparación secuencial con urea, depositando primero el oro y después el rutenio, generó catalizadores bimetálicos en el que el Au y Ru se encontraban en interacción, y que la composición de los metales en la superficie de éstos era modulable con la temperatura de tratamiento térmico y la cantidad de metal depositado. De este modo, los catalizadores Ru-Au DPU Sec con distinta relación atómica fueron evaluados en la oxidación de metanol. Debido a que es la primera vez que se evalúa este sistema en dicha reacción, se decidió emplear una temperatura de tratamiento térmico en la que los metales se encontraran ya en estado reducido, por tal motivo la activación se efectuó a 300 °C bajo flujo de H<sub>2</sub>. La caracterización de las partículas bimetálicas ya fue presentada en el capítulo anterior, por lo que el presente capítulo se centrará en los resultados de la reacción.

### **4.1 Oxidación catalítica de metanol**

La oxidación de metanol fue seguida por espectrometría de masas, los resultados para los catalizadores monometálicos de Au y Ru y los bimetálicos Ru-Au con distinta relación atómica (1-1, 0.75-1, 0.5-1 y 0.25-1) revelaron la presencia de CO<sub>2</sub> ( $m/e = 44$ ) y H<sub>2</sub>O ( $m/e = 18$ ) como principales productos de reacción, en el intervalo de temperatura estudiada (TA-150 °C). Las señales para H<sub>2</sub> ( $m/e = 2$ ), CO ( $m/e =$

28) y  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $m/e = 30$ ) no fueron detectadas, lo cual significa que el metanol fue completamente oxidado a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Fig. 4.1 Curvas light-off de la oxidación de metanol en los catalizadores monometálicos de Au y Ru, y los bimetálicos Ru-Au con diferente relación atómica, activados en  $\text{H}_2$  a 300 °C.

La Fig. 4.1 muestra las curvas light-off de la combustión de metanol en los catalizadores investigados. La Tabla 4.1 resume las temperaturas requeridas para alcanzar el 50 % ( $T_{50}$ ) y el 100 % de conversión ( $T_{100}$ ) para cada catalizador. El catalizador monometálico de Ru comenzó a ser activo a 35 °C, alcanzando el 50 % de conversión a 97 °C y la conversión completa a 142 °C. El catalizador de Au fue más activo que el de Ru, mostrando una  $T_{50}$  a 75 °C y  $T_{100}$  a 118 °C. En el caso de los catalizadores bimetálicos, el incremento en la relación atómica Ru:Au llevó progresivamente a catalizadores más activos: la  $T_{50}$  disminuyó a 58, 50, 44 y 45 °C

para los catalizadores 0.25-1, 0.5-1, 0.75-1 y 1-1 Ru-Au, respectivamente. Además, las muestras 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au exhibieron 30 y 20 % de conversión de metanol a 25 °C, respectivamente. Este comportamiento también fue observado para la T<sub>100</sub>, excepto para el catalizador 1-1 Ru-Au, el cual presentó la actividad más baja, comparado con los otros catalizadores bimetálicos Ru-Au.

Tabla 4.1 Temperaturas de 50 y 100 % de conversión de metanol en los catalizadores investigados, y tamaño de partícula después de la activación a 300 °C en H<sub>2</sub>, obtenidos por TEM.

<b>Catalizador</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>100</sub> (°C)</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>
<b>Au</b>	75	118	2.6
<b>Ru</b>	97	142	2.0
<b>1-1 Ru-Au</b>	45	104	2.3
<b>0.75-1 Ru-Au</b>	43	68	2.9
<b>0.5-1 Ru-Au</b>	50	91	-
<b>0.25-1 Ru-Au</b>	58	91	-

Es importante resaltar que la combinación de Ru y Au produce catalizadores más activos en la oxidación completa de metanol, siendo el catalizador 0.75-1 Ru-Au el más activo en el intervalo completo de temperatura de reacción. También, es importante notar que los catalizadores Ru-Au mostraron un efecto sinérgico, porque la conversión resultante de la combinación entre el Au y Ru fue mayor que la suma de las contribuciones de las muestras monometálicas.

## **4.2 Oxidación de metanol adsorbido a temperatura programada seguido por espectroscopia FTIR**

### ***4.2.1 Adsorción de metanol***

Para obtener más información acerca del mecanismo de reacción en los catalizadores bimetálicos 1-1 y 0.75-1 Ru-Au, se realizó el estudio de la oxidación de metanol pre-adsorbido en estos catalizadores, la cual fue seguida por espectroscopia FTIR. Los catalizadores monometálicos de Au y Ru también fueron analizados como referencia.

Fig. 4.2 Espectro IR después de la adsorción de metanol a TA sobre los catalizadores Au, Ru, 1-1 Ru-Au, 0.75-1 Ru-Au y TiO<sub>2</sub>, activados en H<sub>2</sub> a 300 °C.

La Fig. 4.2 muestra los espectros después de la adsorción de metanol a TA seguido de la evacuación de los catalizadores monometálicos de Au y Ru así como los bimetálicos 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au. Los espectros IR tomados antes de la

adsorción de metanol fueron restados de los espectros con el metanol adsorbido con el objetivo de aislar las señales derivadas de la quimisorción del metanol. Para efectos de comparación, el espectro del metanol adsorbido en el TiO<sub>2</sub> puro también fue incluido. Después de la exposición al metanol, se formaron especies de metanol molecularmente adsorbido (CH<sub>3</sub>OHs) y metoxi (CH<sub>3</sub>Os) en la superficie del TiO<sub>2</sub>. Esta última especie fue producida por la reacción entre el metanol y los grupos OH en la superficie del óxido metálico (TiO<sub>2</sub>) con la eliminación de moléculas de agua [15, 116-119]. Este proceso es claramente observado en la región de 3760-3500 cm<sup>-1</sup> que presenta una amplia banda negativa, relacionada con la disminución de las especies hidroxilo superficiales en el TiO<sub>2</sub>, así como un pico negativo a 1620 cm<sup>-1</sup>, el cual es característico del modo vibracional  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ . El modo de estiramiento  $\nu(\text{CH})$  (3100-1700 cm<sup>-1</sup>) mostró picos relacionados con la formación de especies metoxi y metanol molecularmente adsorbido en el soporte; sin embargo, a causa del alto grado de traslape de los modos de vibración de ambas especies, esta región no es útil para la identificación de las especies adsorbidas, mientras que la región de 1200- 1000 cm<sup>-1</sup>, que abarca el modo de vibración  $\nu(\text{CO})$ , es más apropiado para este propósito.

Las bandas a 1457, 1439 y 1153 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a especies metoxi (CH<sub>3</sub>Os) con los modos vibracionales  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  and  $\rho(\text{CH}_3)$ , respectivamente, mientras que la banda a 1363 cm<sup>-1</sup> podría ser asignada a carbonatos. En la región  $\nu(\text{CO})$  se observan señales a 1112 y 1062 cm<sup>-1</sup> relacionadas con especies metoxi con coordinación mono- y bidentada, mientras que la banda a 1026 cm<sup>-1</sup> es debido a metanol en fase gaseosa [116, 120, 121].



Adicionalmente, los catalizadores conteniendo Ru también presentaron un pico simple a  $\sim 2029\text{ cm}^{-1}$ , el cual es atribuido a CO adsorbido en sitios de Ru metálico ( $\text{Ru}^0\text{-CO}$ ). Diferentes estudios han mostrado que el metanol es completamente deshidrogenado en superficies Ru(0001) a temperaturas más bajas que la ambiente, produciendo especies adsorbidas de hidrógeno y monóxido de carbono. La intensidad del pico  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  fue mucho mayor para el catalizador monometálico de Ru, mientras que la intensidad fue menos pronunciada en los catalizadores bimetalicos 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au, probablemente a causa de la interacción entre el Au y Ru, lo cual disminuye los sitios de adsorción del Ru.

#### ***4.2.2 Oxidación de metanol adsorbido a temperatura programada***

Después de la adsorción y subsecuente evacuación de metanol, se admitió en la celda un flujo dinámico de 5 %  $\text{O}_2/\text{He}$  y se tomaron espectros FTIR a diferentes temperaturas con el propósito de detectar la evolución de las especies involucradas durante la oxidación de metanol. Los catalizadores analizados fueron los monometálicos de Au y Ru, y los bimetalicos 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au. La evolución de la intensidad de algunas de las bandas en función de la temperatura es presentada en la Fig. 4.7.

La admisión de oxígeno en la celda y el incremento en la temperatura en el catalizador de Au (Figs. 4.3 y 4.7a) permite la continua disminución de especies metoxi con coordinación mono- y bidentada a  $1113$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, también fue observada la evolución de las bandas a  $1587$ ,  $1359$ ,  $1558$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son atribuidas a los modos vibracionales  $\nu(\text{OCO})$  asimétricos y simétricos (los primeros dos para la coordinación bidentada y los dos últimos para

la puenteada, respectivamente [121]). La mayor intensidad de formiatos fue alcanzada al llegar a 40 °C permaneciendo casi constante a 50 °C, y posteriormente bajo calentamiento continuo estas especies fueron consumidas (Fig. 4.7a). La disminución de la intensidad fue un poco más rápida para las especies formiato bidentadas que para las puenteadas, indicando que las primeras fueron más activas. Por otro lado, la intensidad de los metoxi monodentados disminuyó más rápido que las especies metoxi bidentadas (Fig. 4.7a). Este consumo podría estar relacionado con la producción de formiatos (hasta 40 °C) y la completa oxidación de especies metoxi. La banda relacionada con la producción de CO<sub>2</sub> (2349 cm<sup>-1</sup>) empezó a evolucionar a 40 °C y aumentó con el incremento de la temperatura, lo cual está de acuerdo con los resultados de espectrometría de masas. A esta temperatura, los formiatos podrían participar en la oxidación completa para producir CO<sub>2</sub>, lo cual es consistente con la disminución de la intensidad de las bandas atribuidas a los formiatos a 50 °C, el incremento de la producción de CO<sub>2</sub> (60 °C) y el incremento de la banda de agua (1620 cm<sup>-1</sup>). También debe notarse que se incrementó la intensidad del grupo OH en la región 3750-3500 cm<sup>-1</sup> a ~50 °C, lo cual indica la restauración de las especies hidroxilo adsorbidas en la titania, como un intermediario de la oxidación de los formiatos. Estas temperaturas están en acuerdo con los resultados de oxidación de metanol mostrados en la Fig. 4.1.

Fig. 4.3 Espectros IR con flujo dinámico de 5 % O<sub>2</sub>/He a diferentes temperaturas en el catalizador monometálico de Au.

Fig. 4.4 Espectros IR con flujo dinámico de 5 % O<sub>2</sub>/He a diferentes temperaturas en el catalizador monometálico de Ru.

La Fig. 4.4 muestra los espectros FTIR del catalizador monometálico de Ru después de la introducción de oxígeno. El aumento en la temperatura permite el consumo lento y continuo de las especies metoxi con coordinación mono y bidentada (picos a 1113 y 1059  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). Después, fue posible observar a las especies bidentadas y puenteadas de los formiatos, las cuales aparecieron de manera inmediata en un pico traslapado a 1576  $\text{cm}^{-1}$ , conteniendo los modos vibracionales asimétricos  $\nu(\text{OCO})$  a  $\sim 1587$  y  $\sim 1556$   $\text{cm}^{-1}$  y los simétricos a 1357 y 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas aumentaron en intensidad alcanzando un máximo a 80 °C, y después fueron consumidas (Fig. 4.7b). Adicionalmente, cuando se introdujo oxígeno a la celda, el pico localizado a 2029  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a CO adsorbido sobre sitios de Ru metálico fue consumido y dividido en dos nuevas bandas a 2057 y 1996  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}^0\text{-(CO)}_2$ ) (Fig. 4.4). El consumo de las especies  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  podría estar relacionado con la producción de  $\text{CO}_2$  a TA (banda a 2349  $\text{cm}^{-1}$ ). La presencia de una pequeña banda situada a 2118  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}^{n+}\text{-(CO)}_x$ ) indica la oxidación parcial del Ru causado por la presencia de oxígeno. Con el calentamiento, la intensidad de la banda dividida disminuye de forma paralela con la formación de una cantidad muy pequeña de  $\text{CO}_2$ . Finalmente, el incremento en la producción de  $\text{CO}_2$  fue logrado a 80 °C, el cual coincide con la rápida disminución de formiatos, así como de las especies dicarbonilo (Fig. 4.7b). Es importante resaltar que el consumo de formiatos y la producción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas mayores a 80 °C (resultados de espectrometría de masas) están en acuerdo con la baja actividad catalítica del catalizador de Ru, comparado con el catalizador monometálico de Au.

Fig. 4.5 Espectros IR con flujo dinámico de 5 % O<sub>2</sub>/He a diferentes temperaturas en el catalizador bimetálico 1-1 Ru-Au.

Fig. 4.6 Espectros IR con flujo dinámico de 5 % O<sub>2</sub>/He a diferentes temperaturas en el catalizador bimetálico 0.75-1 Ru-Au.

Los espectros FTIR de los catalizadores 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au se encuentran reportados en las Figs. 4.5 y 4.6, respectivamente. Ambas muestras mostraron un comportamiento similar cuando se admitió el oxígeno en la celda y se aumentó la temperatura. Primero, las especies metoxi con coordinación monodentada ( $\sim 1107\text{ cm}^{-1}$ ) y bidentada ( $\sim 1056\text{ cm}^{-1}$ ) perdieron intensidad desde TA. También se observó que en las especies metoxi, la coordinación monodentada fue más activa que la bidentada, porque a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  la segunda especie estaba aún presente mientras que la monodentada había desaparecido por completo (Figs. 4.7c y d). La formación de  $\text{CO}_2$  fue instantánea a TA y su producción fue continua al incrementar la temperatura, lo cual es consistente con la prueba catalítica de oxidación de metanol y los resultados de espectrometría de masas. Además, las especies formiato también fueron producidas después de la introducción del oxígeno. El modo vibracional  $\nu(\text{OCO})$  reveló un pico traslapado en la región de  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  con un máximo a  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ , el cual contiene la contribución de las especies formiatos bidentados ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) y puenteados ( $1557\text{ cm}^{-1}$ ). El modo vibracional  $\nu(\text{OCO})$  simétrico se observó a  $\sim 1380$  y  $\sim 1358\text{ cm}^{-1}$  para la coordinación bidentada y puenteada. La máxima producción de formiatos fue alcanzada a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figs. 4.7c y d) y su intensidad fue mucho más baja que la del catalizador monometálico de Ru; este hecho podría ser resultado de la interacción entre el Ru y el Au en las muestras bimetalicas. Después, la intensidad de las especies bidentadas y puenteadas de los formiatos empezaron a disminuir de manera paralela (Figs. 4.7c y d). En el catalizador monometálico de Au, la configuración bidentada de formiatos se mostró más activa y desapareció de manera más rápida que las especies puenteadas (Fig.

4.7a); sin embargo, este comportamiento no fue observado en los catalizadores bimetálicos, probablemente porque los formiatos bidentados se encontraban entre la banda  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  y las especies de formiato puenteadas, las cuales contribuyeron en la intensidad de esa banda. La restauración de los iones  $\text{OH}^-$  en la superficie del soporte, causado por la oxidación de formiatos, también se observó en ambas muestras.

Como en el catalizador monometálico de Ru, en los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au también se efectuó la deshidrogenación completa de metanol, produciendo CO adsorbido en los sitios de Ru metálico (banda localizada a  $\sim 2014 \text{ cm}^{-1}$ ); sin embargo, aunque la intensidad fue menor que en el catalizador monometálico de Ru (Fig. 4.8a), después de la admisión de oxígeno la división y disminución en esta banda fue evidente (Fig. 4.8b) lo cual podría estar relacionado con la producción inicial de  $\text{CO}_2$  ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ ) a TA, como se propuso previamente en el catalizador monometálico de Ru. Las nuevas bandas formadas a causa de la división de la banda  $\text{Ru}^0\text{-CO}$  (Fig. 4.8b), localizada a  $\sim 2057$  y  $1996 \text{ cm}^{-1}$ , son características de las especies  $\text{Ru}^0\text{-(CO)}_2$ . La ausencia de la banda a  $\sim 2118 \text{ cm}^{-1}$  indica que no hubo oxidación de los sitios  $\text{Ru}^0$  a causa de la exposición al oxígeno (Fig. 4.8b).

Fig. 4.7 Evolución de la intensidad de las bandas IR de las especies adsorbidas en la superficie en los catalizadores a) Au, b) Ru, c) 1-1 Ru-Au y d) 0.75-1 Ru-Au, con flujo dinámico de 5 % O<sub>2</sub>/He: b-HCOO [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1587 \text{ cm}^{-1}$ ], br-HCOO [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1558 \text{ cm}^{-1}$ ], m-CH<sub>3</sub>O [ $\nu(\text{CO}) = 1112 \text{ cm}^{-1}$ ], b-CH<sub>3</sub>O [ $\nu(\text{CO}) = 1060 \text{ cm}^{-1}$ ], CO<sub>(a)</sub> [ $\nu(\text{CO}) = 2057 \text{ cm}^{-1}$ ], CO<sub>(b)</sub> [ $\nu(\text{CO}) = 1996 \text{ cm}^{-1}$ ], CO<sub>2</sub> [ $\nu(\text{CO}) = 2349 \text{ cm}^{-1}$ ].



Fig. 4.8 Espectro FTIR en la región  $2300-1700\text{ cm}^{-1}$  después de la adsorción de metanol en el catalizador monometálico de Ru y los bimetálicos 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au: a) antes de la admisión de oxígeno en la celda, y b) después de la admisión de oxígeno en la celda, a TA. El espectro DRIFT de la adsorción de CO en el catalizador monometálico de Ru se incluye para fines de comparación.

Además, la comparación entre el espectro DRIFT del catalizador monometálico de Ru y los espectros FTIR de los catalizadores mono y bimetálicos adquiridos antes y después de la adsorción de metanol a TA (Fig. 4.8a) muestran la presencia de picos más estrechos, asignados a la adsorción de CO en sitios de Ru metálico en los catalizadores bimetálicos, indicando la ausencia de los sitios  $\text{Ru}^{n+}$ . Después de la exposición al oxígeno (Fig. 4.8b), únicamente se observa la aparición de la banda a  $2118\text{ cm}^{-1}$  en el catalizador monometálico de Ru, mientras que en los catalizadores bimetálicos estuvo ausente, incluso durante el calentamiento, lo cual significa que la combinación de Ru y Au previene la reoxidación del Ru causada por la exposición al oxígeno.

### 4.3 Discusión

Como se comentó en el capítulo anterior, el método DPU permite producir partículas bimetalicas con estructuras diferentes. El análisis STEM-EDS (Figs. 3.11 y 3.12) mostró que cuando se realiza la activación a 300 °C es posible producir dos tipos de estructuras que permiten el contacto del Au y Ru: i) tipo “Janus” (mitad Au-mitad Ru), y ii) tipo “core-shell” con el Au contenido en el centro, rodeado parcialmente de Ru. La interacción entre ambos metales también es soportada por otras técnicas de caracterización, como el análisis TPR que únicamente presenta un pico de reducción localizado entre los dos máximos de los catalizadores monometálicos de Au y Ru (Fig. 3.26), y los espectros UV-Vis de los catalizadores bimetalicos 1-1 Ru-Au (Fig. 3.3c) y 0.75-1 Ru-Au (Fig. 3.27), en los cuales se observan cambios en la posición y la forma de la RPS. Además, ambas caracterizaciones confirman que el oro y el rutenio son reducidos completamente a 300 °C. Los espectros DRIFT de las muestras reducidas a 300 °C también confirmaron la interacción entre ambos metales, debido a la disminución de la intensidad y desplazamiento hacia el rojo de la banda de Au<sup>0</sup>-CO (~2100 cm<sup>-1</sup>) con el aumento de carga de Ru en los catalizadores bimetalicos, y la disminución de la intensidad de las bandas relacionadas con la adsorción de CO sobre sitios de Ru.

Es conocido que la relación molar O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH y la temperatura de reacción tienen un importante efecto en la distribución de productos en la oxidación de metanol [17, 19, 20]. En las condiciones de reacción empleadas en este trabajo, se utilizó un exceso de oxígeno para simular la concentración de éste en el aire, de este modo los resultados de espectrometría de masas revelaron sólo la presencia de CO<sub>2</sub> y

H<sub>2</sub>O como productos de reacción en todos los catalizadores estudiados. De acuerdo con los resultados de actividad catalítica en la oxidación de metanol, la adición de Ru a las muestras de Au genera catalizadores más activos (Fig. 4.1). Como se muestra en la Tabla 4.1, las temperaturas de 50 y 100 % de conversión de metanol son más bajas para los catalizadores bimetalicos que para los monometalicos de Au y Ru. Particularmente, el catalizador 0.75-1 Ru-Au exhibió un efecto sinérgico en la región de bajas temperaturas (TA a 50 °C). De acuerdo con diferentes estudios, la interacción entre Ru y Au soportado en óxidos metálicos presenta un efecto sinérgico en diferentes reacciones de oxidación, como la producción de H<sub>2</sub> mediante la oxidación parcial de metanol [20] y la oxidación total de metanol [21]. Sreethawong y cols. [21] evaluaron catalizadores bimetalicos Ru-Au soportados en SiO<sub>2</sub>, con tamaño de partícula entre 24 y 45 nm, en la oxidación de metanol empleando condiciones similares de reacción a las empleadas en este trabajo, y encontraron mejores propiedades catalíticas en las muestras bimetalicas que en las monometalicas; sin embargo, las temperaturas para el 50 % de conversión de metanol en los catalizadores bimetalicos fueron mucho mayores (> 160 °C) que las presentadas en este trabajo (< 60 °C). La disminución en la T<sub>50</sub> en el presente trabajo puede estar relacionado con el tamaño de partícula mas pequeño obtenido en los catalizadores bimetalicos (~3 nm) (Tabla 4.1), lo cual sugiere que el tamaño de partícula también es un parámetro importante que contribuye al comportamiento catalítico superior.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante la investigación FTIR *in situ* de la oxidación de metanol pre-adsorbido, la producción de formiatos y su oxidación a

CO<sub>2</sub> fue promovida en las muestras bimetálicas. Se ha sugerido que la activación del oxígeno en la interfase de las partículas de Au con el soporte es un factor clave, tanto en la oxidación de CO como en la oxidación de metanol [15, 17, 19]. En catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO<sub>2</sub> evaluados en la oxidación de CO, se publicó un comportamiento similar, donde se propuso que el oxígeno presenta una mayor afinidad por la plata que por el oro [55]. Además, un estudio teórico realizado en una superficie de Ru(0001) con una submonocapa de Au mostró que la interacción entre el Au y el Ru produce una redistribución de carga alrededor de los metales [116]. Por consiguiente, en los catalizadores bimetálicos Ru-Au el oxígeno podría ser activado más fácilmente en los sitios de Ru, debido a su mayor afinidad por el oxígeno, y crear nuevos y más sitios de adsorción de Au, como fue observado en la adsorción de CO seguido por DRIFTS.

Por otro lado, referente a los espectros FTIR de la adsorción de metanol y la reacción de CH<sub>3</sub>OH + O<sub>2</sub> (Figs. 4.2 – 4.6), se pueden proponer los siguientes pasos generales para la oxidación de metanol:

- i) Quimisorción de metanol sobre los sitios OH de la superficie del TiO<sub>2</sub> para producir especies metoxi (CH<sub>3</sub>O, coordinación mono- y bidentada) mediante la eliminación de moléculas de agua. Parte de estos grupos metoxi son oxidados hacia formiatos (HCOO), quedando adsorbidos en la titania, posiblemente en la interfase metal/soporte como se reporta en Au/CeO<sub>2</sub> [15]. Además, en los catalizadores que contienen Ru, la deshidrogenación total de metanol produce CO adsorbido linealmente sobre los sitios de Ru metálico, pero no en el oro metálico.

- ii) Después de la exposición al oxígeno a temperatura ambiente, las especies  $\text{CH}_3\text{O}$  son oxidadas hacia especies  $\text{HCOO}$  (coordinación bidentada y puenteada), siendo más activa la coordinación metoxi monodentada. Además, es importante notar que los catalizadores bimetalicos Ru-Au pueden oxidar el CO adsorbido en Ru hacia  $\text{CO}_2$ . Esta observación apunta a la formación de sitios nuevos, más activos, capaces de activar al  $\text{O}_2$  a bajas temperaturas.
- iii) Las especies formiato son oxidadas para producir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (los formiatos puenteados son más estables). La oxidación del grupo  $\text{HCOO}$  es un proceso dependiente de la temperatura, siendo activos desde 40, 80 °C y TA para los catalizadores de Au, Ru y los bimetalicos, respectivamente.

De acuerdo con esto, un posible mecanismo podría ser el siguiente:

- 1)  $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{Ti-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_{(ads)}\text{-Ti} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- 2)  $\text{CH}_3\text{O}_{(ads)}\text{-Ti} + \text{O}_{(ads)} \rightarrow \text{HCOO}_{(ads)}\text{-Ti} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{V}_\text{O}$
- 3)  $\text{HCOO}_{(ads)}\text{-Ti} + \text{Au/Ru} \rightarrow \text{Au/Ru-CO}_{(ads)} + \text{Ti-OH}$
- 4)  $\text{Au-CO}_{(ads)} + \text{O}_2/(\text{Au/Ru})\text{-O} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} \text{ (o } \text{CO}_3^-)$
- 5)  $\text{O}_2/(\text{Au/Ru})\text{-O} + \text{V}_\text{O} \rightarrow \text{Au/Ru} + \text{O}_{(ads)}$

Donde:

Ti: sitio de titanio en superficie del soporte

Au/Ru: sitio de la nanopartícula bimetalica

$\text{V}_\text{O}$ : vacancia de oxígeno en la superficie.

Este mecanismo está en acuerdo con el propuesto por Rousseau y cols. [15] en la oxidación de metanol sobre Au/CeO<sub>2</sub>, donde se observó que la descomposición de formiatos en especies CO y OH tomaba lugar en la periferia de las partículas de Au y el soporte, mientras que el Au adsorbía y oxidaba al CO para producir CO<sub>2</sub>. De acuerdo con los espectros FTIR en el presente trabajo, la ausencia de la banda Au<sup>0</sup>-CO sugiere que los formiatos son completamente oxidados a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, no descartamos la posibilidad de que éstos sean descompuestos a CO en la partícula de Au, como la propuesta realizada por Rousseau y cols. [15].

Finalmente, comparando los resultados de actividad catalítica en los catalizadores 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au (Fig. 4.1), se puede observar que el primer catalizador presenta una mayor conversión de metanol a TA la cual disminuye con el incremento de la temperatura de reacción. Las imágenes de TEM mostraron que los catalizadores bimetálicos tenían dos diferentes estructuras: i) partículas tipo Janus (mitad Au-mitad Ru), y ii) partículas de Au rodeadas parcialmente por partículas de Ru. Basado en estos hechos, en el catalizador 1-1 Ru-Au se espera obtener una mayor cantidad de partículas bimetálicas del segundo tipo, debido a su mayor contenido de Ru, causando una disminución en la cantidad de sitios activos para la activación del oxígeno en la interfase del Au y TiO<sub>2</sub>.

## 5. CONCLUSIONES

El método depósito-precipitación secuencial con urea, es un método eficiente para preparar catalizadores bimetálicos Ru-Au soportados en TiO<sub>2</sub>, debido a que todo el metal es depositado sobre el soporte. Sin embargo, las variaciones empleadas en este método dieron origen a la obtención de diferentes arreglos estructurales en las partículas metálicas de los catalizadores, lo cual modificó las propiedades catalíticas, como se observó en las pruebas de oxidación de CO.

Los métodos co-DPU y DPU Sec depositando primero el Ru y después el oro, presentaron catalizadores con un bajo desempeño catalítico en la oxidación de CO en la región de bajas temperaturas en comparación con el catalizador de Au, presentando conversiones similares al catalizador de Ru, al ser activados a 400 °C en H<sub>2</sub>. En el primero se observó que el Au formaba partículas esféricas muy grandes (0.5-2 μm) separadas del sistema Ru-TiO<sub>2</sub>, mientras que el Ru se encontraba en forma de nanopartículas con tamaño de ~3 nm. En el segundo método, se observó que el oro fue reducido durante la síntesis por el rutenio depositado, lo cual fue confirmado por la obtención de grandes partículas metálicas (50-100 nm), las cuales no son activos en la reacción de oxidación de CO.

El método DPU Sec, depositando primero el oro y después el rutenio, llevó a la obtención de partículas bimetálicas no aleadas, cuya composición estructural depende de la temperatura de tratamiento térmico en hidrógeno. Los resultados de STEM-EDS mostraron que la activación a 300 °C permite obtener partículas monometálicas de Ru además de bimetálicas tipo “Janus” (mitad Au-mitad Ru) y del

tipo “core-shell” donde el oro se encuentra en el centro, rodeado parcialmente por rutenio, mientras que a 500 °C también se observó la presencia de partículas monometálicas de Ru y partículas bimetálicas tipo “Janus” (mitad Au-mitad Ru), además de las partículas tipo “core-shell” con el rutenio en el centro y el oro en la superficie. El efecto de la composición en la superficie de este catalizador también fue observado en las pruebas de oxidación de CO, debido a que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, mejoraba el desempeño catalítico, confirmando que existe un reacomodo en los átomos de las nanopartículas, donde el Au tiende a moverse hacia la superficie con el aumento de la temperatura.

El efecto de la adición de rutenio, en los catalizadores bimetálicos Ru-Au DPU Sec generó un efecto sinérgico en las reacciones de oxidación de CO y de metanol, comparando con sus contrapartes monometálicas. De acuerdo con estas pruebas, la relación atómica óptima fue de 0.75-1 en ambas reacciones. La mejora en la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos es explicada en términos de la interacción del Au y Ru, como lo confirman las diferentes técnicas de caracterización presentadas.

En la oxidación de metanol, los espectros FTIR mostraron que los formiatos, son los principales intermediarios en la reacción; además de que son producidos a temperaturas más bajas y son oxidados más fácilmente en los catalizadores bimetálicos, comparando con los monometálicos. También, en los espectros FTIR se observó que en los catalizadores bimetálicos 1-1 Ru-Au y 0.75-1 Ru-Au, la interacción entre el Ru y el Au inhibe la re-oxidación de los sitios de Ru metálico ocasionado por la presencia del oxígeno.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Kampa, E. Castanas, *Env. Poll.* 151 (2008) 362-367.
- [2] [www.epa.gov](http://www.epa.gov)
- [3] D.E. Webster, *Top. Catal.*, 16/17 (2001) 33.
- [4] G. Patrick, E. van der Lingen, C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, *Top. Catal.*, 30/31 (2004) 273.
- [5] L.F. Liotta, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 403–412.
- [6] S. Scirè, L.F. Liotta, *Appl. Catal. B* 125 (2012) 222– 246.
- [7] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Methivier, C. Louis, *Appl. Catal. B* 94 (2010) 117–124.
- [8] D. Andreeva, R. Nedyalkova, L. Ilieva, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A* 246 (2003) 29–38.
- [9] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A* 234 (2002) 65–78.
- [10] V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. B* 99 (2010) 198–205.
- [11] S. Scirè, P.M. Riccobene, C. Crisafulli, *Appl. Catal. B* 101 (2010) 109–117.
- [12] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R.M. Torres Sanchez, *Catal. Today* 29 (1996) 443.
- [13] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 245-251.
- [14] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 43-49.
- [15] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harlé, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10832-10841.
- [16] I. Sobczak, N. Kieronczyk, M. Trejda, M. Ziolk, *Catal. Today* 139 (2008) 188-195.

- [17] K. Kähler, M.C. Holz, M. Rohe, A.C. Van Veen, M. Muhler, *J. Catal.* 299 (2013) 162-170.
- [18] A. Nuhu, J. Soares, M. Gonzalez-Herrera, A. Watts, G. Hussein, M. Bowker, *Top. Catal.* 44 (2007) 293-297.
- [19] Busca G., Elmi A.S., Forzatti P., *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5263-5269.
- [20] Chang F.W., Roselin L.S., Ou T.C., *Appl. Catal. A* 334 (2008) 147–155.
- [21] T. Sreethawong, D. Sukjit, P. Ouraipryvan, J.W. Schwank, S. Chavadej, *Catal. Lett.* 138 (2010) 160.
- [22] R. Bonelli, C. Lucarelli, T. Pasini, L.F. Liotta, S. Zacchini, S. Albonetti, *Appl. Catal. A* 400 (2011) 54–60.
- [23] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *J. Power Sources* 118 (2003) 304–310.
- [24] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Bocuzzi, *Appl. Catal. B* 57 (2004) 201-209.
- [25] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson (Eds.) *Catalysis by Gold*, Vol. 6, Londres, Imperial College Press, 2006.
- [26] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* 188 (1999) 176.
- [27] T. Tabakova, D. Dimitrov, M. Manzoli, F. Vindigni, P. Petrova, L. Ilieva, R. Zanella, K. Ivanov, *Catal. Commun.* 35 (2013) 51.
- [28] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A. Maximova, R. Zanella, Z. Kaszkur, A.M. Venezia, D. Andreeva, *Catal. Today* 158 (2010) 44.
- [29] J. Fonseca, S. Royer, N. Bion, L. Pirault-Roy, M.C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, *Appl. Catal. B* 128 (2012) 10.
- [30] R. Zanella, S.G., C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.*, 222 (2004) 357.
- [31] M. Haruta, *CATTECH*, 6 (2002) 102-115.

- [32] B. Hvolbaek, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Norskov, *Nanotoday* 2 (2007) 14.
- [33] W.G. Menezes, V. Zielasek, K. Thiel, A. Hartwig, M. Baumer, *J. Catal.* 299 (2013) 222.
- [34] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301.
- [35] S.A.C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, *RSC Adv.*, 2 (2012) 2957.
- [36] R. Zanella, C. Louis, L. Delannoy. *Appl. Catal. A*, 291 (2005) 62.
- [37] M. Haruta, T.K. H. Sano N.Yamada, *Chem. Lett.*, 2 (1987) 405.
- [38] C. K. Costello, M.C.K., H.S. Oh, K.H. Kung, *Appl. Catal. A*, 232 (2002) 159.
- [39] Schubert M., Hackenberg S., Van Veen A. C., Muhler M., Plzak V., Behm J., *J. Catal.* 197, (2001), 113.
- [40] Venezia A.M., Pantaleo G., Longo A., Di Carlo G., Casaletto M., Liotta F.L., Deganello G. J., *Phys. Chem. B* 109 (2005) 2821.
- [41] Wu K-C, Tung Y-L, Chen Y-L, Chen Y-W, *Appl. Catal. B*, 53 (2004) 111.
- [42] Overbury S.H., Ortiz-Soto L., Zhu H., Lee B., Amiridis M.D., Dai S. *Catal. Lett.*, 95 (2004) 99.
- [43] Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Xu Y., Mavrikakis M., Bligaard T., Nørskov J.K., *J. Catal.* 223 (2004) 232.
- [44] F. Yang, Chen M.S., D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 254.
- [45] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12463-12467
- [46] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J. N. Lin, L. D. Marks, M. D. Kung, H. H. Kung, *Appl. Catal. A*, 243 (2003) 15-24.

- [47] Z. Zheng, J. Teo, X. Chen, H. Liu, Y. Yuan, R.R. Waclawik, Z. Zhong, H. Zhu, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 1202-1211.
- [48] P. Maki-Arvela, D.Y. Murzin. *Appl. Catal. A* 451 (2013) 251– 281.
- [49] J. Regalbuto, *Catalyst Preparation, Science and Engineering*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, E.E.U.U.
- [50] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227.
- [51] Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634.
- [52] A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, E. Grabowska, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 229 (2016) 80.
- [53] W.M.H. Sachtler, P. van der Plank, *Surface Sci.* 18 (1969) 62.
- [54] J.A. Anderson, M. Fernández, *Supported Metals in Catalysis*, Singapur, Imperial College Press, 2005.
- [55] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *J. of Catal.*, 281 (2011) 40.
- [56] L. Piccolo. *Surface Studies of Catalysis by Metals: Nanosize and Alloying Effects*. Londres, Springer-Verlag, 2012.
- [57] A.K. Santra, F. Yang, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, 548 (2004) 324.
- [58] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, R. Psaro, *Catal. Today* 197 (2012) 190.
- [59] Xirong C., Hanbo Z., Shengzhou C., Xinfu D., Weiming L. *J. Nat. Gas Chem.*, 16 (2007) 409.
- [60] X. Chen, J.J. Delgado, J.M. Gatica, S. Zerrad, J.M. Cies, S. Bernal *J. Catal.*, 299 (2013) 272.

- [61] T. P. Maniecki, K. Bawolak, P. Mierczynski, P. Kaczorowski, W.K. Jozwiak, *Kinect. Catal.*, 52 (2011) 711.
- [62] Y. K. Kim, G.A. Morgan, Jr., J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 3366.
- [63] A. Bottcher, M. Rogozia, H. Niehus, H. Over, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6267.
- [64] L. Zang, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3921.
- [65] Y. Martynova, B. Yang, X. Yu, J. A. Boscoboinik, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* 142 (2012) 657.
- [66] R. Blume, M. Havecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *J. Catal.*, 239 (2006) 354.
- [67] Y.D. Kim, H.Over, G. Krabbes, G. Ertl, *Top. Catal.*, 14 (2001) 95.
- [68] B. Hammer, *Surf. Sci.* 459 (2000) 323.
- [69] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3752.
- [70] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/png/auru.png>
- [71] J. Schwank, *Gold Bull* 18 (1985) 2.
- [72] S.B. Vendelbo, M. Johansson, D.J. Mowbray, M.P. Andersson, F. Abild-Pedersen, J. H. Nielsen, J.K. Norskov, I. Chorkendorff, *Top. Catal.*, 53 (2010) 357.
- [73] A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano, M.S. Scurrrell, *Appl. Catal. A*, 245 (2003) 149.
- [74] O.A. Kirichenko, E.A. Redina, N.A. Davshan, I.V. Mishin, G.I. Kapustin, T.R. Brueva, L.M. Kustov, Wei L., Chang Hwan K., *Appl. Catal. B*, 134–135 (2013) 123.
- [75] L. Prati, F. Porta, D. Wang, A. Villa, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 1624.
- [76] A.K. Datye, J. Shwank, *J. Catal.*, 93 (1985) 256.

- [77] P. Selvam, S. Kumar, A. Manivel, S. Anadan, M. Zhou, F. Grieser, M. Ashokkumar, *Colloids Surf. A*, 356 (2010) 140.
- [78] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107–108 (2005) 768.
- [79] <http://home.kpn.nl/vanadovv/RedPot.html>
- [80] Z. Wang, D. Brouri, S. Casale, L. Delannoy, C. Louis, *J. Catal.* 340 (2016) 95-106.
- [81] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot and B. L. Su, *Appl. Catal. A*, 2003, 243, 25–39.
- [82] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, *Appl. Catal. B* 140-141 (2013) 363-377.
- [83] H.G. Manyar, D. Weber, H. Daly, J.M. Thompson, D.W. Rooney, L.F. Gladden, E.H. Stitt, J.J. Delgado, S. Bernal, C. Hardacre, *J. Catal.* 265 (2009) 80-88.
- [84] S. Chen, J. Li, Y. Zhang, Y. Zhao, K. Liew, J. Hong, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1005-1011.
- [85] P. Reyes, M.E. König, G. Pecchi, I. Concha, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, *Catal. Lett.* 46 (1997) 71-75.
- [86] P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum, *J. Catal.* 69 (1981) 172-179.
- [87] A. Pintar, J. Batista, T. Tisler, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 30-41.
- [88] O. G. Morales-Saavedra, R. Zanella, *Mater. Chem. Physics* 124 (2010) 816–830.
- [89] S.K. Tyrlik, K. Kurzak, S.L. Randzio, *Transition Met. Chem.* 20 (1995) 330-337.
- [90] W. Chen, D. Ghosh, J. Sun, M. C. Tong, F. Deng, S. Chen, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1150–1156.
- [91] S. Caliskan, M. Zahmakiran, F. Durap, S. Özkar, *Dalton Trans.* 41 (2012) 4976-4984.
- [92] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, *B.C. Gates, Ind. Eng. Chem.* 79 (2007) 795.

- [93] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 21273-21282.
- [94] E. Del Río, S.E. Collins, A. Aguirre, X. Chen, J.J. Delgado, J. J. Calvino, S. Bernal, *J. Catal.* 316 (2014) 210-218.
- [95] S.E. Collins, J.M. Cies, E. Del Río, J.M. Pintado, S. Trasobares, J.J. Calvino, S. Bernal, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14371-14379.
- [96] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* 188 (1999) 76-185.
- [97] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Surf. Sci.* 454/456 (2000) 942-946.
- [98] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J.L. Rousset, D. Bianchi, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1037-1045.
- [99] S.Y. Chin, C.T. Williams, M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 871-882.
- [100] K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just, M. Che, *J. Catal.* 176 (1998) 415-425.
- [101] G.H. Yokomizo, C. Louis, T. Bell, *J. Catal.* 120 (1989) 1-14.
- [102] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1220-1230.
- [103] M. Nawdali, D. Bianchi, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 45-54.
- [104] S.Y. Troitskii, M.A. Fedotov, D.I. Kochubei, B.N. Novgorodov, A.L. Chuvilin, V.A. Likholobov, *J. Structural Chem.* 48 (2007) 144-149.
- [105] A. Sandoval, L. Delannoy, C. Méthivier, C. Louis, R. Zanella, *Appl. Catal. A* 504 (2015) 287-294.

- [106] C. Bond, R.R. Rajaram, R. Burch, *Appl. Catal.* 27 (1986) 379-391.
- [107] M.L. Toebes, M.K. van der Lee, L.M. Tang, M.H. Huis in 't Veld, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Phys. Chem. B* 108(2004) 11611-11619.
- [108] K. Yamaguchi, T. Koike, J.W. Kim, Y. Ogasawara, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 11480 – 11487.
- [109] J.W. Kim, T. Koike, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 4104 – 4109.
- [110] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4353-4361
- [111] E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The chemistry of ruthenium*, The Netherlands, Elsevier, 1984.
- [112] D.V. Babykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *J. Catal.* 235 (2005) 10–17.
- [113] A. Mills, S. Giddings, I. Patel, C. Lawrence, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1987, 83, 2331-2345.
- [114] J.C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A.S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, G. Osorio-Monreal<sup>1</sup>, S. M. Durón-Torres<sup>4</sup>, L.G. Arriaga, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6607 – 6619.
- [115] A. Hugon, N.E. Kolli, C. Louis, *J. Catal.* 274 (2010) 239–250.
- [116] M. Kuhn, J.A. Rodriguez, J. Hrbek, A. Bzowski, T.K. Sham, *Surf. Sci.* 341 (1995) L1011-L1018.
- [117] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Appl. Catal. A* 295 (2005) 126–133.



- [118] M.V. Bosco, M.A. Bañares, M.V. Martínez-Huerta, A.L. Bonivardi, S.E. Collins, *J. Mol. Catal. A* 408 (2015) 75–84.
- [119] W.-C. Wu, C.-C. Chuang, J.-L. Lin, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8719-8724.
- [120] D.A. Panayotov, P.A. DeSario, J.J. Pietron, T.H. Brintlinger, L.C. Szymczak, D.R. Rolison, J.R. Morris, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 15035–15049.
- [121] S.E. Collins, L.E. Briand, L.A. Gambaro, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14988–15000.
- [122] G. Cliff, G.W. Lorimer, *Journal of Microscopy* 103 (1974) 203-207.