



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**

**CUAUTITLAN**

**PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO  
SOPORTADAS SOBRE  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{SiO}_2$ ;  
CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS  
HACIA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS  
DE AGUA.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**ALBERTO SANDOVAL GARCÍA.**

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



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, Rosaura A. García Abarca, por estar siempre conmigo y guiarme de esa manera que sólo ella sabe hacer. Gracias Rous por todo tu tiempo que me has dedicado y por tu paciencia hacia conmigo y sobre todo por ser una madre maravillosa.*

*A mi papá, Alberto Sandoval Espinosa, por darme su apoyo incondicional, en todos los sentidos para poder concluir con mi carrera. Gracias Papá por enseñarme a ver hacia delante y sobrepasar mis errores, de todo corazón Mil Gracias.*

*Los dos quiero que sientan este logro como suyo, porque gracias a sus enseñanzas y a su confianza he logrado llegar hasta donde estoy ahora, reciban este trabajo con todo mi amor y cariño. Los Amo.*

*A mi hermano, José Domingo, por ser mi amigo, mi compañero y otras tantas cosas pero sobre todo mi hermano. Gracias José por compartir conmigo todo y por tus ideas “locas” que nos han llevado a tantas alegrías juntos. Domingo Te Quiero Mucho.*

*A Dios, por permitirme haber llegado hasta aquí y sobre todo por darme esta GRAN FAMILIA que tengo, muchas gracias.*

*A la Fam. Jiménez Sandoval: mis padrinos Irma y Guillermo, por todos los momentos gratos que hemos pasado todos juntos y los que nos faltan. Mariana, por siempre poder contar contigo para todo y por todas las risas sin parar que hemos pasado juntos. Gul, por todos los juegos desde chicos hasta los momentos que ahora compartimos, siempre llenos de risas. A todos de corazón, Gracias por su apoyo.*

*A la Fam. Sandoval García: mis padrinos, Carmen y Francisco; mis primos, Delia, Paco y Manuel; por la convivencia que hemos tenido desde siempre y por todo su apoyo y cariño en todos los momentos hacia conmigo y mi familia, Muchas Gracias.*

*A la Fam. Sandoval Chávez: mis tíos, Martha e Ignacio; mis primos, Augusto y César; por su compañía y su amistad. Gracias César por tu apoyo y ayuda en todos los sentidos durante la carrera. A todos Gracias.*

*A Alma, por su bella compañía y soportarme en todos momentos; porque contigo todo ha sido diferente, he crecido como persona gracias a ti y soy inmensamente Feliz. Gracias por darnos la oportunidad, aunque “andemos en rollos diferentes”, Te Mar mi Cielo.*

*A los que empezaron esta aventura conmigo: Arturo, David, Carlos, Celestino, Lourdes, Norma; y los que fueron llegando para quedarse: Leoncio, Uriel, Roy, Ernesto, Mayen, Selene, Paty, Maribel, Miguel, Jorge, Oscar. Gracias a todos por su compañía y por compartir un poco-mucho de su tiempo conmigo. Se les aprecia en demasia.*

*A mis Amigos del “Carl Rogers”: Victor, David, Manuel, Jesús, Mario, Abraham, Liz, Diana y Lia; por todos esos recuerdos maravillosos que tenemos desde que nos conocemos y sobre todo por seguir juntos, Muchas Gracias. Se les quiere en demasia.*

*AGRADECIMIENTOS.*

*A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por todo su tiempo dedicado a este trabajo. Gracias profesor por nunca tener un “no” por respuesta y por todas las facilidades para el desarrollo de la tesis. Muchas Gracias Profesor.*

*A todos en el Laboratorio de Materiales y Sensores del CCADET: Dr. Saniger, M. en C. José Ocotlan, Dra. América, Dr. Roberto, Dra. Rocío, Dra. Elena, Hugo, Edgar y Esteban; por su experiencia transmitida a este trabajo así como las facilidades para la realización del mismo y todos esos momentos de distracción, Muchas Gracias.*

*A todos en el Laboratorio de Catálisis del Instituto de Física; M. en C. Antonio Gómez y Dra. Gabriela Díaz, por su tiempo y conocimientos aportados para la realización de esta tesis. A Peter, Francisco, Yasser, Leny y Hugo por hacer el tiempo de experimentación más ameno y por todas las facilidades otorgadas, Muchas Gracias.*

*A los Sinodales, por el tiempo para poder revisar este trabajo y por sus aportaciones. Además de que con todos tomé alguna clase y siempre fue un placer, muchas gracias por compartir sus conocimientos.*

*A todos los profesores y demás compañeros con los que alguna vez compartí un salón de clases, un laboratorio o hasta un tochito; por que son también gratos recuerdos que me llevó.*

TABLA DE CONTENIDO.

1.	INTRODUCCIÓN.....	2
1.1.	Catalizadores.....	2
1.2.	El Oro y su Brillo en la Catálisis. ....	4
1.2.1.	Tamaño de las Partículas. ....	5
1.2.2.	Efecto del Soporte.....	7
1.3.	El Hidrógeno Como Fuente de Energía.....	11
2.	OBJETIVOS. ....	15
3.	PARTE EXPERIMENTAL. ....	16
3.1.	Preparación de Catalizadores.....	16
3.1.1.	Depósito-Precipitación con Urea (DPU). ....	16
3.1.2.	Adsorción Catiónica (AC). ....	18
3.1.3.	Tratamiento Térmico. ....	19
3.2.	Caracterización de Catalizadores.....	21
3.2.1.	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). ....	22
3.2.2.	Análisis Elemental. ....	23
3.2.3.	Espectroscopía UV-Visible.....	25
3.3.	Pruebas Catalíticas.....	26
4.	RESULTADOS.....	28
4.1.	Preparación de Catalizadores por Adsorción Catiónica (AC). ....	28
4.2.	Caracterización de las Muestras Preparadas por Adsorción Catiónica (AC). ....	28
4.2.1.	Análisis Elemental. ....	28
4.2.2.	Microscopía Electrónica. ....	35
4.2.3.	UV-Visible.....	48
4.3.	Catalizadores Preparados por DPU.....	51
4.4.	Pruebas Catalíticas.....	54
5.	CONCLUSIONES. ....	64
6.	BIBLIOGRAFÍA. ....	66
<b>ANEXO 1.</b> .....		<b>70</b>

## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. Catalizadores.

Un catalizador es un compuesto o una sustancia química que aumenta la velocidad de reacción y/o hace más selectiva la reacción hacia los productos deseados. El catalizador promueve un mecanismo alternativo en el cual la energía de activación disminuye en comparación a la que habría en ausencia del mismo. La catálisis es el estudio y uso de catalizadores y procesos catalíticos. Existen dos clases generales de catalizadores:

- Catalizador homogéneo, donde éste se encuentra en solución con por lo menos uno de los reactivos o con toda la mezcla de reacción, también conocida como catálisis homogénea.
- Catalizador heterogéneo, que se encuentra en una fase diferente a la mezcla de reacción, por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa.

La catálisis heterogénea es la más común y la de mayor aplicación industrial. Esto se debe principalmente a la facilidad de separación de los productos finales del catalizador sólido, la recuperación y reactivación del mismo. La mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos). Las propiedades principales de un catalizador son:

- Alta actividad catalítica, la cual se ve reflejada en el uso de reactores más pequeños y/o condiciones de operación (temperatura y presión) más económicas; obteniendo un buen desempeño de la reacción.
- Una alta selectividad hacia el producto deseado, acelerando la reacción o inhibiendo las reacciones competitivas y consecutivas.
- Que sea estable, lo cual hace que el catalizador cambie muy poco con el tiempo y que sea factible su regeneración.

- Una gran área superficial, ya que la reacción en la catálisis heterogénea se lleva a cabo en la interfase fluido-sólido.

La mayoría de los catalizadores están compuestos por:

- Fase activa, la cual es la responsable de la actividad catalítica y se encuentra en una menor cantidad en el catalizador.
- Soporte, que como su nombre lo indica es la fase que soporta al principio activo y además le proporciona un área para dispersarlo, estabilizarlo y darle buenas propiedades mecánicas. Existen soportes que gracias a sus estados de oxidación son capaces de adsorber reactivos y/o especies atómicas disociadas; y también aquellos que son completamente inertes.

Comúnmente la clasificación de los catalizadores heterogéneos se da de acuerdo con la naturaleza de la fase activa y esta es: *óxidos metálicos*, *sulfuros metálicos*, y *metales*.

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

En la tabla 1.1 se muestran algunos ejemplos de las fases activas y de los soportes típicamente usados en la industria, como podemos observar la mayoría de los materiales para la fase activa son metales de los grupos VII y IB de la tabla periódica. Los metales más utilizados son: Fe, Co, Ni y Cu (metales 3d); Rh, Pd y Ag (metales 4d) y el Pt (metal 5d). El Ru y el Ir tienen aplicaciones limitadas. Y sólo dos metales normalmente habían sido poco usados en catálisis: el osmio (Os) ya que sus óxidos son tóxicos y el oro (Au, metal 5d) que hasta hace poco tiempo se consideraba que tenía poca o hasta nula actividad catalítica.



Tabla 1.1 Ejemplos de materiales como catalizadores y su uso en la industria.

<b>Material</b>	<b>Uso</b>	<b>Proceso</b>
Ni	Fase activa	Hidrogenación
Pd	Fase activa	Hidrogenación, oxidación
Pt	Fase activa	Deshidrogenación, oxidación
Cu	Fase activa	Oxidación, combustión
Ag	Fase activa	Oxidación
Zn	Fase activa	Hidrogenación
HgCl <sub>2</sub>	Fase activa	Hidrogenación
Cr (óxidos)	Fase activa	Combustión
(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Catalizador	Oxidación selectiva
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador	Reacciones Fischer-Tropsch
TiO <sub>2</sub>	Soporte	Oxidación
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soporte	Desulfuración
SiO <sub>2</sub>	Soporte	Hidrogenación
CeO <sub>2</sub>	Soporte	Oxidación
AlPO <sub>4</sub>	Soporte	Polimerización

## 1.2. El Oro y su Brillo en la Catálisis.

Todos conocemos al oro por su alto valor comercial, ya que es un símbolo de riqueza y que desde tiempos inmemorables ha sido utilizado como ornamento. Esto es debido principalmente a que es el metal más maleable y dúctil. De hecho, 29 g de oro pueden moldearse en una sábana que cubra 28 m<sup>2</sup>. Como es un metal blando, las aleaciones con otros metales, como la plata y el cobre, con el fin de proporcionarle dureza son frecuentes. El oro es un buen conductor del calor y de la electricidad. Es un metal muy inactivo, no le afectan el aire, la humedad, ni la mayoría de los disolventes. Exhibe un color amarillo en bruto, pero que puede mostrarse negro, rubí o morado en divisiones finas. Sólo es soluble en agua regia o una mezcla de agua y cianuro de potasio. Se trata de un metal muy denso, con un alto punto de fusión (1064 °C) y un punto de ebullición de 2970 °C.

En lo referente a la catálisis se había creído que su inactividad era debida a su muy bajo poder de quimisorción, esto puede ser explicado por la regla de Tanaka-Tamaru para la adsorción del O<sub>2</sub>, la cual dice: las entalpías de quimisorción del oxígeno y otras moléculas están linealmente relacionadas con las entalpías de formación de sus óxidos más estables [1]. Y el óxido más estable

del oro con el O<sub>2</sub>, el Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tiene un  $\Delta H_f = +19.3$  kJ/mol [2], por lo cual esto determina su inhabilidad de quimisorber oxígeno; esto ha sido demostrado por otros investigadores [3] que han comprobado que no existe la adsorción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> disociado en una superficie lisa de oro a temperaturas menores de 473K, por lo cual el oro es inactivo para oxidaciones e hidrogenaciones. Estas propiedades son ciertas cuando el oro se encuentra en dimensiones macroscópicas.

En los ochentas hubo un cambio en la forma de ver la actividad catalítica del oro, cuando Haruta y colaboradores [4] mostraron que la oxidación del CO era probable a temperaturas bajas, aún por debajo de la temperatura ambiente, cuando se encontraban presentes nano-partículas de oro soportados en diferentes óxidos metálicos, principalmente TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir de éste descubrimiento la catálisis del oro tomó un nuevo camino, ya que se demostró que cuando estaba presente en nanopartículas de aproximadamente 5 nm, el oro se volvía catalíticamente activo.

Cabe mencionar que un nanómetro (nm) es la millonésima parte de un milímetro; y que las propiedades de la materia a esta escala cambian drásticamente tanto química como físicamente. Un ejemplo sería el punto de fusión del oro, el cual varía de 1064 °C (en forma másica) a 300 °C, cuando se encuentra en forma de pequeñas partículas (2-3 nm) [5].

Para que el oro resulte efectivo en catálisis se han considerado dos factores de suma importancia:

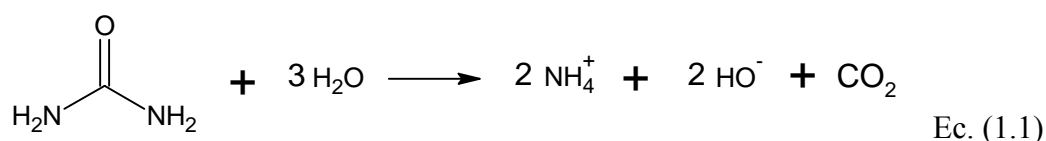
- a) El tamaño de las partículas [6-11], y
- b) El efecto del soporte [12].

#### 1.2.1. Tamaño de las Partículas.

El tamaño de las partículas, así como la cantidad de oro depositado sobre el soporte, están relacionados con el método de preparación del catalizador. En la actualidad existen varios métodos para lograr depositar nanopartículas de oro, pero este trabajo se enfocará a aquellos donde existe una interacción entre el precursor de oro y el soporte.

Es el método de Depósito-Precipitación con NaOH como agente precipitante (DPN), el primero reportado para la obtención de nanopartículas de oro soportadas, desarrollado por Haruta [7, 13, 14], y actualmente utilizado por el Consejo Mundial del Oro (World Gold Council) para la preparación de catalizadores de referencia a base de oro [15]. En forma general, el DPN consiste en poner en contacto una solución acuosa del precursor de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ) con el soporte, fijar el pH añadiendo gotas de NaOH y dejando madurar el sistema en agitación y a una temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , por un lapso de tiempo determinado. Este método da como resultado partículas con un diámetro promedio de 3 nm, pero la cantidad de oro depositada es siempre inferior a la contenida en la solución precursora, es decir no todo el oro se deposita sobre el soporte, en algunos casos el porcentaje de depósito es inferior al 35% [16, 17].

Otro método es el desarrollado por Zanella y colaboradores [11], el cual también consiste en un Depósito-Precipitación pero ocupando como agente precipitante la Urea (DPU). La urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) provoca un incremento gradual y homogéneo del pH, ya que es una base de retardo y se descompone en solución acuosa a temperaturas mayores de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual da como resultado la liberación de iones  $\text{OH}^-$  [18] como se muestra en la Ec. (1.1); a diferencia del DPN que se dan zonas de alta concentración de iones  $\text{OH}^-$  provocando un incremento inhomogéneo del pH.



En el DPU el precipitado es un compuesto que resulta de la reacción de las especies de oro en solución con la urea o sus productos de descomposición [19]. Con el método de DPU también se obtienen partículas con diámetros pequeños, de entre 2-3 nm y lo más importante, un depósito de casi el 100% del oro presente en la solución [10, 11]. Las síntesis del catalizador es muy similar a la de DPN con la modificación de que en lugar de adicionar las gotas de NaOH, se generan *in situ* los  $\text{OH}^-$  para basificar la solución.

El tamaño de las partículas es también muy importante para la actividad del oro. Se ha demostrado que las nanopartículas de alrededor de 3 nm son las que presentan una mayor actividad [6, 8, 10].

En este tamaño la fracción de átomos expuestos en la superficie excede el 50% [12], lo cual provoca un cambio en la estructura eléctrica de las nanopartículas de oro, como lo es la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie del oro. Estos sitios de baja coordinación, como lo son las esquinas, los bordes y las imperfecciones en la superficie, han sido propuestos como los responsables de la actividad del oro a nanoescala [9, 10].

### 1.2.2. Efecto del Soporte.

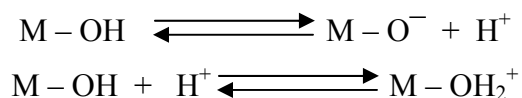
Un soporte es comúnmente usado para dar una mayor área de contacto entre los reactivos y la fase activa, así como para darle una mayor estabilidad tanto térmica como mecánica. También se utiliza para mantener separadas las especies activas catalíticamente y así, minimizar la sinterización, ya que se encuentran adheridos a éste por algún tipo de enlace químico y así evitar que estas migren a través de la superficie y aglomerarse o coalescer con otras partículas para formar grandes partículas.

Cuando las partículas del metal son lo suficientemente pequeñas como para poder ser alteradas por la transferencia de electrones del o hacia el soporte se producen interacciones metal-soporte que dan como resultado un mejor desempeño catalítico. Estas interacciones se dan cuando las partículas de metal se comportan como la fase activa en la reacción, con el soporte modificando la estructura electrónica del metal. Este tipo de interacciones se dan mejor cuando el soporte es un óxido metálico con propiedades semiconductoras.

Otro tipo de interacción es la que se presenta en el perímetro de la interfase metal-soporte, ya que éste funciona como un nuevo y diferente sitio de reacción. Sin embargo la superficie de las partículas metálicas aún es indispensable para la adsorción de por lo menos uno de los reactivos. Por ejemplo, un mecanismo propuesto para la oxidación del CO con O<sub>2</sub> en un catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> [12] indica la adsorción del CO en la superficie del Au mientras que la reacción con el O<sub>2</sub> se da en la interfase Au-TiO<sub>2</sub>; esto puede ser explicado debido a que la interfase esta compuesta por un óxido o hidróxido de oro, el cual se encuentra en constante cambio debido a la interacción con el TiO<sub>2</sub>.

Existen dos tipos de soportes: los **reducibles** o semiconductores, que son aquellos en los que sus metales presentan dos estados de oxidación y pueden ser reducidos; y los **inertes** o no reducibles, donde los metales sólo presentan un estado de oxidación.

Otra propiedad importante de los óxidos metálicos utilizados como soportes es la del punto isoeléctrico (PIE). Cuando la superficie de los óxidos entra en contacto con el agua generalmente es cubierta por grupos  $\text{OH}^-$ , lo cual puede ser representado como  $\text{M-OH}$ , donde M representa al metal (Ti, Ce, Al, Si, Fe, etc.). Algunos de estos grupos pueden comportarse como ácidos de Brønsted, mientras que otros como bases de Brønsted; lo anterior se puede representar en las siguientes ecuaciones:



La carga de la superficie es la resultante del exceso de algún tipo de sitio cargado sobre el otro, lo cual es función del pH de la solución. Existe un valor de pH donde la partícula no tiene ninguna carga en general o la cantidad de sitios con diferentes cargas es similar. Este punto es característico de cada óxido y se le conoce como punto isoeléctrico. Cuando las partículas del óxido se encuentran en suspensión en una solución acuosa donde el  $\text{pH} > \text{PIE}$ , la superficie de las partículas del óxido tienden a estar cargadas negativamente y a adsorber cationes; y contrariamente si el  $\text{pH} < \text{PIE}$ , la superficie de las partículas del óxido están cargadas positivamente y la adsorción aniónica es favorecida [20]. Los PIE de los óxidos más comúnmente usados como soportes en la catálisis ya han sido estudiados y se encuentran reportados [21]. En la Tabla 1.2 se muestran algunos óxidos y su PIE.

Tabla 1.2 Óxidos y su PIE.

Óxido	PIE
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5
CeO <sub>2</sub>	6.7
CuO	9.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7
MnO <sub>2</sub>	4.5
SiO <sub>2</sub>	2.2
TiO <sub>2</sub>	6.2
ZnO	9.3

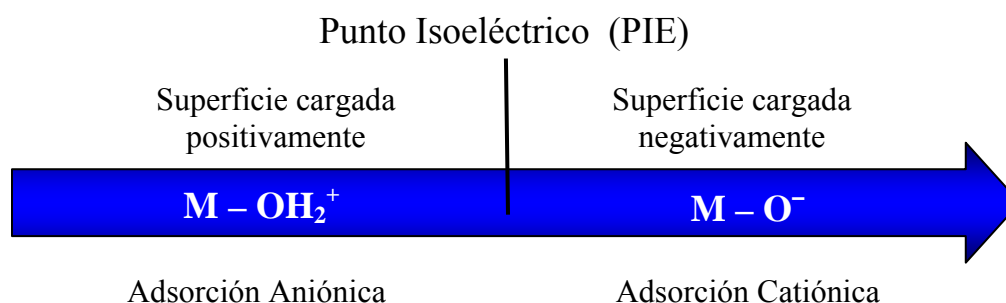


Figura. 1.1 Carga de la superficie del óxido de acuerdo al pH de la solución.

Como se mencionó párrafos arriba existe una discrepancia acerca de la naturaleza de los sitios activos de las nanopartículas de oro; es decir se ha propuesto que los sitios activos pueden ser los sitios de baja coordinación en la superficie o el perímetro interfacial del oro con el soporte. Además de estos dos puntos existe otro de igual importancia: el estado de oxidación del oro, es decir si se encuentra en su estado oxidado o metálico. Existen varios autores que aseguran que el oro catalíticamente activo para la oxidación del CO a bajas temperaturas es aquel que se encuentra en su estado oxidado [22-24] y que la especie activa del oro en los soportes tales como TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el oro oxidado [25]. Pero por otra parte también se ha propuesto que el oro metálico es la especie activa [8, 10, 12, 26, 27].

De lo anterior se puede concluir que es necesario experimentar aún más con el oro en una escala nanométrica para poder definir con mayor claridad la naturaleza de su actividad catalítica; para lo cual es necesario contar con métodos de preparación de nanopartículas de oro en los cuales el tamaño sea el adecuado para catálisis. Además de probar con diferentes soportes para observar el efecto de cada uno de ellos en el desempeño catalítico.

De los métodos de preparación de nanopartículas de oro descritos anteriormente se sabe que ambos funcionan para óxidos metálicos donde su PIE se encuentre en un rango de 5-9 [19], como los son el  $\text{TiO}_2$   $\text{PIE} \approx 6$ ,  $\text{CeO}_2$   $\text{PIE} \approx 6$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{PIE} \approx 7.5$  [21]. Para el caso del  $\text{SiO}_2$  en el que su  $\text{PIE} \approx 2$ , con los métodos de DPN y DPU también es probable el depósito de oro, pero la cantidad de oro depositada es muy pequeña, además de que el tamaño promedio de partícula es mayor de 20 nm [19], lo cual es inapropiado para efectos de catálisis.

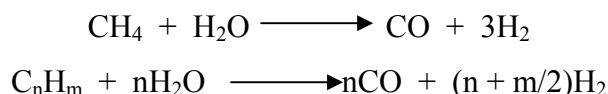
Para este trabajo se utilizarán los siguientes óxidos metálicos como soportes: el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{CeO}_2$ , que son soportes reducibles ( $\text{Ti}^{+4} + e^- \longrightarrow \text{Ti}^{+3}$  y  $\text{Ce}^{+4} + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{+3}$ ); y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ , que son considerados soportes inertes. Para los tres primeros se utilizará el método de deposición-precipitación con urea (DPU), por que como ya se ha explicado mientras que el tamaño de partículas es muy similar entre los dos métodos, éste tiene un mejor resultado en la cantidad de oro depositado (casi el 100%) y se pueden obtener pequeñas partículas de Au (< 5 nm) [10, 11].

Para lograr el depósito de nanopartículas de oro sobre el  $\text{SiO}_2$  se probará un nuevo método, denominado Adsorción Catiónica (AC), que ya ha sido probado para el depósito de oro sobre  $\text{TiO}_2$  [11]. Se propone que este método pueda ser utilizado para la preparación de nanopartículas de oro donde el soporte tenga un PIE bajo, parecido al del  $\text{SiO}_2$   $\text{PIE} \approx 2$  [21], que como ya ha sido explicado, cuando el pH de la solución es mayor a 2, la superficie del  $\text{SiO}_2$  se encuentra cargada negativamente, lo cual favorece una adsorción catiónica. Para lo cual se ocupará un complejo de oro con etilendiamina como catión ( $\text{Au}(\text{en})_2^{+3}$ ) [28].

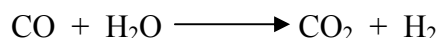
### 1.3. El Hidrógeno Como Fuente de Energía.

El uso del hidrógeno como combustible es un futuro para la industria en general, ya que tras su combustión solamente se produce calor y vapor de agua, además de tener una alta densidad de energía por unidad de masa o densidad energética (121 KJ/g), la cual es tres veces mayor a la de la gasolina [29]. El hidrógeno, como vector energético, se presenta como uno de los candidatos ideales con múltiples aplicaciones: empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad, utilización en pilas de combustible para propulsión eléctrica en el transporte, generación de electricidad, etc.

En los procesos para la producción de hidrógeno, como el reformado de hidrocarburos, se produce un gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno. En estos procesos se mezcla vapor de agua con gas natural (metano) y/o fracciones de petróleo ligeras compuestas por propano, butano y naftas ligeras principalmente; como se muestra en las siguientes reacciones:



La reacción de desplazamiento del gas de Agua o “Water Gas Shift” (WGS), es una reacción de considerable importancia industrial, ya que a partir de monóxido de carbono y vapor de agua se logra la producción de Hidrógeno y dióxido de carbono;



El gas de síntesis a la salida del reformador presenta una concentración de CO del 8% [30], y este se transforma en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en dos etapas:

- 1) La primera a alta temperatura, las cuales van de 350 – 450 °C donde se utiliza un catalizador de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se logra reducir la concentración de CO hasta en un 3-4%



- [31, 32]. Este tipo de catalizadores tienen la ventaja de ser económicos y durables pero no son activos a temperaturas menores de 350 °C [33];
- 2) La siguiente etapa es a bajas temperaturas entre los 200 – 300 °C con un catalizador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32, 34], el cual es pirofórico, es decir que puede entrar en ignición si se expone al aire a temperaturas bajas; además de desactivarse irreversiblemente si entra en contacto con agua [31].

Los catalizadores a base de nanopartículas de oro soportadas en diferentes óxidos metálicos han tenido un buen desempeño en esta reacción; estos han mostrado una alta actividad catalítica, selectividad y estabilidad hacia la oxidación del CO, a bajas temperaturas [30, 33, 35-38].

En las pilas de combustible existe un problema con el CO, ya que incluso con concentraciones muy bajas presentes en la alimentación puede envenenar al catalizador de platino de la pila de combustible. Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una pila de combustible no se acaba ni necesita ser recargada; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila. Una pila de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible —comúnmente hidrógeno— y un cátodo en el que se introduce un oxidante —normalmente aire u oxígeno. Los dos electrodos de una pila de combustible están separados por un electrolito iónico conductor. Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrólisis. El sistema opera con dos tipos de gases, combustible y oxidante, que pasan a través de las superficies del ánodo y cátodo opuestas al electrolito, respectivamente, y generan energía eléctrica por oxidación electroquímica del combustible (hidrógeno) y la reducción electroquímica del oxidante (oxígeno).

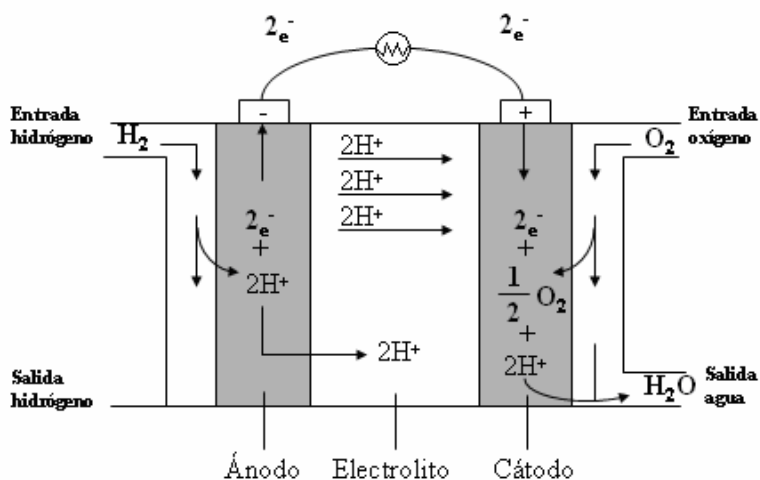


Figura. 1.2 Esquema del funcionamiento de una pila de combustible.

Las pilas de combustible se clasifican por el tipo de electrolito empleado. Dependiendo del electrolito, se producirán diferentes reacciones químicas en la propia pila, así como diferentes agentes catalíticos, rangos de temperatura, combustible requerido y algunos otros factores. Estas características, a su vez, determinan el tipo de aplicaciones para las que son más apropiadas estas pilas. Entre las pilas más destacadas se encuentran: Ácido fosfórico (PAFC), Conversión directa de metanol (DMFC), Alcalina (AFC), Carbonato fundido (MFCF), Óxido sólido (SOFC), Reversible (Regenerativa) y Membrana polimérica (PEM)

Las pilas de membrana polimérica (PEM), también llamadas pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, son las más utilizadas ya que proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño. Las pilas PEM usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Utilizan hidrógeno y oxígeno. Las pilas de membrana de electrolito polímero operan a relativamente bajas temperaturas, (80 °C). Esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento [29]. Sin embargo el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación por CO, permite una concentración máxima de alrededor de 30 ppm [29, 39, 40]. Este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un combustible de alcohol o de hidrocarburo.

Es aquí donde los catalizadores de nanopartículas de oro tendrían una aplicación, ya que los catalizadores convencionales para la WGS a temperaturas bajas (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no son lo suficientemente activos para eliminar el CO presente y por ser pirofóricos, no sirven en un sistema el cual sufra de ciclos de encendido-apagado continuos, además de que se desactiva al contacto con el agua.

## 2. OBJETIVOS.

- Preparar nanopartículas de oro soportadas en diferentes óxidos metálicos, tanto reductores ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ) como no reductores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ ).
- Caracterizar los materiales obtenidos por técnicas espectroscópicas y por microscopía electrónica
- Someter las muestras obtenidas a la reacción de desplazamiento del gas de agua (Water Gas Shift).
- Ver el efecto de los diferentes soportes en el rendimiento de la reacción.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describirán los métodos de preparación de los catalizadores tanto el DPU como el de Adsorción Catiónica (AC); con los cuales se busca obtener oro depositado en forma de nanopartículas. Las pruebas de caracterización son necesarias para confirmar la presencia de oro depositado y el tamaño de las partículas.

#### 3.1. Preparación de Catalizadores.

Esta primera parte de la tesis se realizó en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, en el Laboratorio de Materiales y Sensores.

##### 3.1.1. Depósito-Precipitación con Urea (DPU).

Este método de preparación fue utilizado para la preparación de nanopartículas de oro sobre TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), CeO<sub>2</sub> (Alfa Aesar) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aeroxide C Degussa). Para los 3 soportes se utilizó el mismo protocolo. El precursor de oro fue el HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (ácido cloroáurico trihidratado) de Sigma-Aldrich. Los soportes fueron previamente secados a 100 °C por un mínimo de 24 horas.

El primer paso del método consiste en preparar una solución del precursor de oro con una concentración de  $4.2 \times 10^{-3}$  M [10, 11]. La cantidad de oro fue determinada por el porcentaje en peso deseado en el catalizador, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{Au^{+3}}}{m_{Au^{+3}} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

$$m_{Au^{+3}} = \frac{x \cdot m_{sop}}{1 - x} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = m_{Au^{+3}} \left( \frac{PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{PM_{Au^{+3}}} \right) \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Donde:

$x$  = fracción en peso de Au

$m_{Au^{+3}}$  = masa del iones  $Au^{+3}$  [g]

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

$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$  = masa del ác. cloroáurico [g]

$PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$  = peso molecular del ác. cloroáurico [g/mol]

$PM_{Au^{+3}}$  = peso molecular del ion  $Au^{+3}$  [g/mol]

La Ec. (2.3) nos da la cantidad del precursor a disolver en un volumen de agua destilada necesario para obtener la concentración antes mencionada. En la misma solución se disolvió la cantidad requerida de urea para obtener una concentración de 0.42 M; para mantener una relación de 1:100  $Au^{+3}$ :urea [11].

La solución del precursor de oro y la urea se colocó en un reactor de doble pared tipo batch; en agitación y a una temperatura de 80 °C. El reactor se cubrió de la luz, ya que se sabe que el precursor de oro es fotosensible, es decir, se descompone y reduce el precursor de oro [41]. A esta solución se le agregó el soporte y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas, revisando que la agitación fuera constante.

La temperatura fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasaba por la pared externa del reactor, para mantener la temperatura deseada dentro del mismo ( 80 °C ).

Luego de 16 horas de agitación, el sólido fue separado de la solución por medio de centrifugación por 15 minutos a una velocidad de 5000 rpm. A continuación se realizaron 4 lavados químicos; para los cuales al sólido se le agregaron 100 ml de agua y se puso en agitación durante 10 minutos a una temperatura moderada, alrededor de 50 °C, después se volvió a centrifugar ( 15 min a 5000 rpm).

El sólido del último lavado se secó al vacío a una temperatura de 100 °C durante 2 horas. El material fue etiquetado y guardado en un desecador al vacío y cubierto para evitar el contacto con el aire y con la luz para evitar así la reducción del oro [41].

En el caso del TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> se prepararon materiales al 4 y al 8% en peso, mientras que para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solo al 8%. En el Anexo 1 se muestran los cálculos para la cantidad de precursor a disolver y el volumen de agua destilada.

### 3.1.2. Adsorción Catiónica (AC).

Este método se utilizó para la preparación de nanopartículas de oro para el soporte SiO<sub>2</sub>, que como ya se había descrito anteriormente tiene un PIE bajo ( $\approx 2$ ) aprovechando que su superficie se encuentra cargada negativamente cuando se trabaja a pHs superiores a 2. El SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200 Degussa) fue previamente secado por un mínimo de 24 horas a 100 °C antes de ser utilizado.

El precursor de oro fue el complejo Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, donde en = etilendiamina [NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>], él cual fue preparado de acuerdo al procedimiento reportado en [28], el cual se describe a continuación:

Se disolvió 1g de HAuCl<sub>4</sub> en 10 ml de éter, los cuales se añadieron a una solución de 1 ml de etilendiamina en 5 ml de éter (atención: la reacción es violenta). El precipitado resultante se disolvió en aproximadamente 3 ml de agua. A la solución anterior se le agregaron 15 ml de alcohol etílico para su recristalización, estos dos últimos pasos se repitieron cuatro veces. El precipitado se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente en flujo de aire. El filtrado y el secado se hicieron tratando de evitar el contacto con la luz. El precursor se etiquetó y guardó en el desecador al vacío.

Ya con el precursor de oro se realizó la adsorción del catión de oro (Au(en)<sub>2</sub><sup>3+</sup>) sobre el SiO<sub>2</sub>, para lo cual se prepararon 100 ml de una solución de Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> con una concentración de  $4 \times 10^{-3}$  M, los cuales se colocaron en un reactor de doble pared tipo batch, en agitación y a una temperatura de

45 °C. Se le agregó 1g de SiO<sub>2</sub> y se fijó el pH. El reactor fue cubierto para evitar el contacto con la luz para así evitar la descomposición y reducción del precursor de oro.

Se prepararon muestras variando el pH de la solución (4 a 10.5) o el tiempo de contacto entre el precursor de Au y el SiO<sub>2</sub> (2 – 16 h). El pH se fijó con una solución diluida de Etilendiamina ( 1:10 ) en agua. La temperatura se mantuvo a 45 °C, por que se sabe que el complejo de oro con etilendiamina se descompone a temperaturas cercanas a los 60 °C; la cual era controlada por un recirculador de agua que pasaba a través de la pared exterior del reactor.

Pasado el tiempo de reacción la solución fue centrifugada por 15 minutos a una velocidad de 5000 rpm, para separar el sólido, él cual después fue lavado con 100 ml de agua, agitando por 10 minutos a temperatura ambiente y después centrifugado ( 10 min a 5000 rpm ), esta operación se repitió 4 veces. El sólido del último lavado fue secado en vacío a temperatura ambiente por 24 horas. Después fue etiquetado y guardado en un desecador al vacío para evitar el contacto con la luz y la humedad ambiente [41].

### 3.1.3. Tratamiento Térmico.

En el DPU, así como en la mayoría de los métodos de preparación de nanopartículas de oro, éste se encuentra como Au<sup>+3</sup>, después del secado de la muestra [10], por eso es necesario un tratamiento térmico para poder reducir el Au<sup>+3</sup> a Au<sup>0</sup>. Se ha encontrado que los factores que determinan el tamaño de las partículas durante el tratamiento térmico son:

- El tipo de gas; siendo el hidrógeno y el argón los que producen nanopartículas de menor tamaño, comparadas con el aire.
- La relación (masa de la muestra)/(flujo del gas); que cuando esta disminuye el tamaño de la partícula también disminuye, lo cual podría estar asociado con una mejor eliminación del agua.
- La rampa de temperatura; en muestras de DPU y DPN se ha demostrado que el oro presente queda totalmente reducido entre las temperaturas de 150 °C y 200 °C [10], por lo que las



condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de buen tamaño y mientras más lenta sea la rampa de calentamiento más pequeñas serán las partículas.

Para este trabajo se han tomado las mejores condiciones de acuerdo a lo reportado por Zanella y Louis en [41].

Para la calcinación y/o reducción de los materiales, se colocaron en un reactor en forma de U con un plato poroso, como el que se muestra en la Fig. 2.1. Se le hizo circular un flujo de aire o hidrógeno, según fuera el caso; aire para la calcinación e hidrógeno para la reducción, con un flujo proporcional al peso del material, de 1 ml/min del gas por cada mg de sólido. Se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada, con una rampa de 2 °C/min y se mantuvo a esta temperatura por 4 horas. La muestra se etiquetó y se guardó en el desecador.

Aunque el aire es una mezcla oxidante la reducción del oro es posible debido a la descomposición del precursor de oro con el oxígeno y la formación de  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , el cual al ser inestable ( $\Delta H_f = +19.3$  kJ/mol) se descompone y forma  $\text{Au}^0$ .

Estas condiciones se ocuparon tanto para las muestras obtenidas por DPU como para AC; a menos de que se especifique lo contrario.

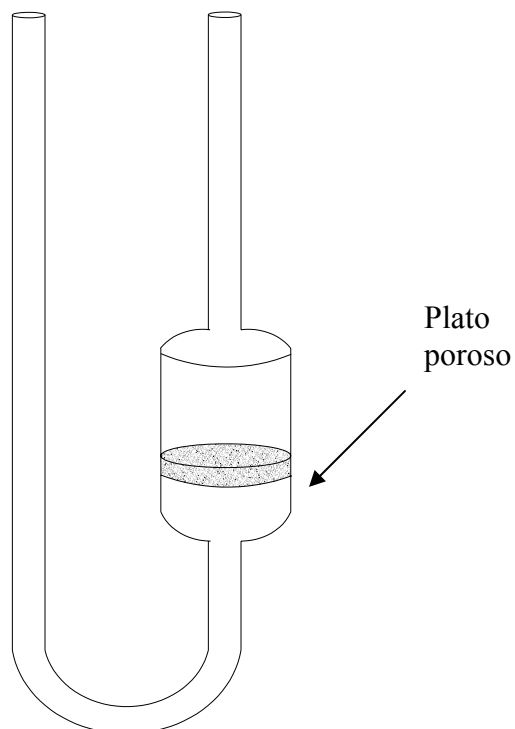


Fig. 2.1 Reactor en U utilizado en el tratamiento térmico.

### 3.2. Caracterización de Catalizadores.

Para poder conocer las características de los catalizadores es necesario llevar a cabo una serie de pruebas tanto cualitativas como cuantitativas. Las pruebas cuantitativas son básicamente para conocer el tamaño de las partículas y el porcentaje del oro depositado, estas son realizadas mediante: microscopía electrónica y análisis elemental. Las pruebas cualitativas son para verificar el estado de oxidación del oro depositado, antes y después del tratamiento térmico y son realizadas mediante la espectroscopía UV-Visible.

### 3.2.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Como ya se ha comentado el tamaño de las nanopartículas de oro depositadas es importante para tener un buen desempeño catalítico. Para obtener el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y con las imágenes se realizó un conteo de partículas.

En un microscopio, la resolución de la imagen esta limitada por la longitud de onda de la fuente de radiación. En un microscopio óptico el límite de difracción es aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  ( $10^{-6}\ \text{m}$ ), debido a que la fuente de radiación es la luz visible. En cambio para los microscopios electrónicos el límite es de aproximadamente  $1\ \text{Å}$  ( $10^{-10}\ \text{m}$ ).

En un microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) se utiliza como fuente de radiación un haz de electrones que es dirigido hacia el objeto que se desea aumentar, los cuales como interactúan con la materia, unos son rebotados o adsorbidos por el objeto mientras que otros son atenuados cuando pasan a través del sólido formando una imagen aumentada de la muestra, que se registra en una pantalla fluorescente o en una placa fotográfica. Los electrones son dirigidos hacia la muestra con campos magnéticos creados por lentes magnéticas y viajan a través de una cámara de vacío, ya que pueden ser desviados por las moléculas de aire.

Las muestras observadas al microscopio fueron tratadas térmicamente como se indica en el apartado anterior. Los microscopios utilizados fueron: un Jeol 1200EXII de la Unidad de Microscopia del Instituto de Fisiología Celular, UNAM y un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

### 3.2.2. Análisis Elemental.

Existe otro tipo de microscopio de electrones que a diferencia del TEM, el cual examina una parte de la muestra cada vez, explora la superficie de la muestra punto por punto; este es el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM). Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, los cuales pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor.

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

El proceso de detección involucra la captura de los rayos X a través del cristal detector, que generan pulsos eléctricos por medio del preamplificador; las señales se amplifican más y se adaptan mediante un amplificador lineal y finalmente se hacen pasar a un analizador de rayos X en una computadora, donde los datos se muestran como un histograma de intensidad o conteos contra voltaje. Lo que es importante para entender como trabaja un EDS es observar que cada pulso eléctrico es proporcional a la energía de los rayos X recibidos.

La Ec. (2.4) muestra la forma de relacionar la intensidad con la masa, también se denomina la ecuación de Castaing [42]:

$$k = \frac{C_{\text{elemento}}}{C_{\text{referencia}}} = \frac{I_{\text{elemento}}}{I_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec. (2.4)}$$

Donde:

$k$  = valor característico de cada elemento,

$C$  = concentración,

$I$  = intensidad.

No obstante, para la mayoría de los elementos esto no es correcto, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. Para obtener información confiable del porcentaje en masa de cada elemento, una relación más adecuada está dada por la Ec.(2.4), donde el término ZAF representa una corrección [42]:

$$k = \frac{C_{elemento}}{C_{referencia}} = [ZAF]_{elemento} \frac{I_{elemento}}{I_{referencia}} \quad \text{Ec. (2.4)}$$

$Z$  hace referencia el efecto del número atómico del elemento. Este es una combinación de la dispersión y pérdida de energía debida al elemento. Para elementos con alto valor de  $Z$  la dispersión es mayor, y la pérdida de energía decrece al aumentar  $Z$ .

$A$  denota la absorción. Los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa, por ejemplo la densidad y la longitud recorrida en la muestra. Este es usualmente el mayor factor de corrección.

$F$  indica la fluorescencia. La absorción de fotones da lugar a la ionización de los orbitales internos de los átomos y esas ionizaciones también pueden causar la emisión de rayos X característicos. Para que la fluorescencia ocurra la muestra debe contener algún elemento con una energía crítica de excitación menor que la energía de los rayos X que estén siendo absorbidos.

Las muestras fueron analizadas en un SEM Marca JEOL Modelo 5900-LV con sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía Electrónica, Depto. de Ing. Química, Facultad de Química de la UNAM.

### 3.2.3. Espectroscopía UV-Visible.

La espectroscopia de UV-Visible (UV = 200-400 nm, visible = 400-800 nm; longitudes de onda) consiste en irradiar la muestra con radiación electromagnética correspondiente al rango señalado; una parte de esta radiación será absorbida por la muestra produciendo la excitación de los electrones de valencia, los cuales serán promovidos a niveles de mayor energía.

Cuando pequeñas nanopartículas metálicas esféricas son irradiadas con esta radiación, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal. Cuando la nube de electrones se descentra con respecto al núcleo, una fuerza restauradora surge, como resultado de la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones, lo que da lugar a una oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo.

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón, y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula [43]. La radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopía UV-Vis; esto es, que cada metal presenta una banda de absorción característica, conocida como banda de plasmón. El máximo de la banda de plasmón para el oro metálico está entre 550 y 560 nm [44].

Las muestras analizadas en el espectroscopio de UV-Visible fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y con diferentes gases. Las muestras tratadas con aire fueron calcinadas a temperaturas de 150 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C; mientras que las muestras reducidas (tratadas en hidrógeno) fueron a las temperaturas de 100 °C, 150 °C y 200 °C.

### 3.3. Pruebas Catalíticas.

Esta parte de la tesis se realizó en el Laboratorio de Catálisis del Instituto de Física, UNAM.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un sistema de reacción acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases. El sistema de reacción esta conformado por:

- Un saturador de agua, por el cual se burbujan los gases para lograr la saturación;
- Un reactor vertical de lecho poroso, colocado en el centro sobre el cual se depositan las muestras;
- Una línea de ByPass;
- Un horno de forma cilíndrica, por el cual pasa el reactor, conectado a un controlador de temperatura.

Las líneas del saturador y del reactor cuentan con válvulas para controlar el flujo por estas, es decir que se podían cerrar las válvulas del saturador y del reactor y que los gases sólo pasaran por el ByPass; o sólo cerrar la válvula del saturador para que el gas sólo pasara por el reactor.

Los materiales fueron tratados térmicamente in-situ en el sistema de reacción.

En un reactor vertical de lecho fijo se colocaron 100 mg del material seco (sin calcinar), al cual se le hizo pasar un flujo de aire de 100 ml/min y se calentó desde temperatura ambiente hasta una temperatura seleccionada, con una rampa de 2 °C/min y dejándolo en esa temperatura por 4 horas. Las temperaturas de calcinación fueron de 200 °C, 300 °C y 400°C. El catalizador se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Antes de comenzar la reacción se hicieron los siguientes preparativos:

- Se purgó el equipo con una corriente de Helio, incluyendo el reactor, el saturador y la línea de ByPass.

- Se fijó el flujo de CO, el cual era una mezcla de CO al 5% en balance de Helio, a 10 ml/min. El gas era pasado por la línea de ByPass.
- Se calentó el agua del saturador a 90 °C.
- Se calentó la línea de salida del reactor hacia el cromatógrafo a 80 °C, para evitar la condensación del agua en la línea.

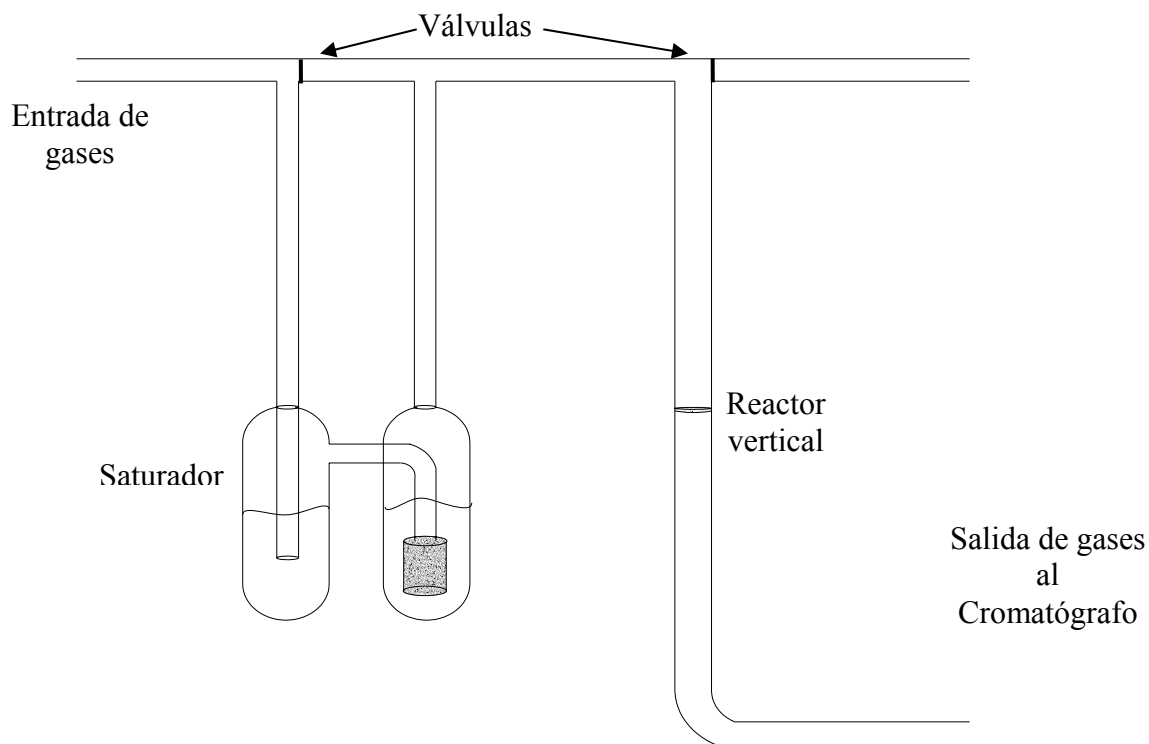


Fig. 2.2 Esquema del Sistema de reacción.

Ya con todo esto listo se paso el flujo del CO por el saturador y por el reactor a temperatura ambiente. La temperatura del reactor, con el flujo de mezcla reactiva, se fue incrementando gradualmente de temperatura ambiente a 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C. En cada una de las temperaturas, incluyendo la temperatura ambiente, se hicieron un promedio de 3 inyecciones en el cromatógrafo para poder seguir el desempeño de la reacción.



## 4. RESULTADOS.

### 4.1. Preparación de Catalizadores por Adsorción Catiónica (AC).

Se prepararon muestras en las cuales se varió el tiempo de contacto entre el soporte y el precursor y el pH de la solución; como se muestra en la Tabla 4.1 Las muestras fueron guardadas en el desecador y tratadas térmicamente justo antes de ser ocupadas, ya sea para su caracterización o expuestas a reacción, para evitar la sinterización de las nanopartículas de oro [41].

Tabla 4.1 Muestras de Au/SiO<sub>2</sub> preparadas por AC con Au(en)<sub>2</sub><sup>3+</sup> a 45 °C.

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de contacto (h)</b>	<b>pH</b>
AC1	2	3.8*
AC2	2	7
AC3	2	9
AC4	2	10.5
AC5	4	9
AC6	16	9

\* pH natural

Cabe mencionar que el pH natural es aquel que se obtenía sólo con disolver el precursor de oro en el agua destilada y el SiO<sub>2</sub> en suspensión. Por otra parte el pH de 10.5 fue el máximo alcanzado agregando a la solución una cantidad razonable de la solución de etilendiamina diluida, tratando de no alterar demasiado el volumen de 100 ml.

### 4.2. Caracterización de las Muestras Preparadas por Adsorción Catiónica (AC).

#### 4.2.1. Análisis Elemental.

Los resultados de las muestras en el EDS constan de un gráfico de conteos vs voltaje, donde cada pico representa un elemento contenido en la muestra; y de una tabla que muestra las áreas bajo la curva correspondientes a los picos de cada elemento expresados en porcentajes de los mismos.

La Figura 4.1 y la Tabla 4.2 muestran los resultados de AC1 (2h; pH 3.8), donde se observa que la proporción de oro fue solo del 0.2 %, muy baja si se compara con el porcentaje teórico, el cual fue del 8 %; y también se puede ver en la grafica donde el pico de oro es casi invisible. Esto nos indica que el depósito de oro sobre el  $\text{SiO}_2$  a este pH es muy bajo.

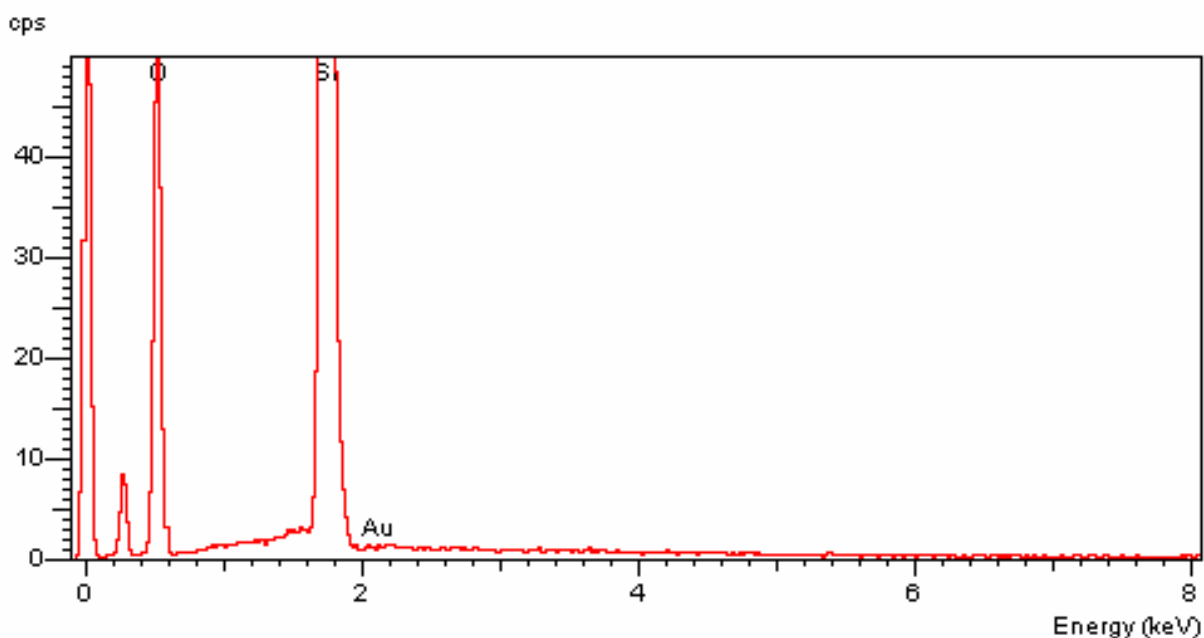


Figura 4.1 Grafica de conteos vs voltaje de la muestra AC1 por EDS.

Tabla 4.2 Análisis Elemental de AC1.

Elemento	% p/p
Oxígeno	44.5
Silicio	55.3
Oro	0.2

La muestra AC2 (2h; pH 7) contiene un porcentaje de oro del 2.1, como se observa en la Tabla 4.3, lo cual indica un depósito del 25 % del oro en solución en el momento de la preparación. La Figura 4.2 presenta el pico del Au que en la Figura 4.1 no era visible, y se puede decir que existe un mayor depósito de oro a este pH.

Tabla 4.3 Análisis Elemental de AC2.

Elemento	% p/p
Oxígeno	43.5
Silicio	54.4
Oro	2.1

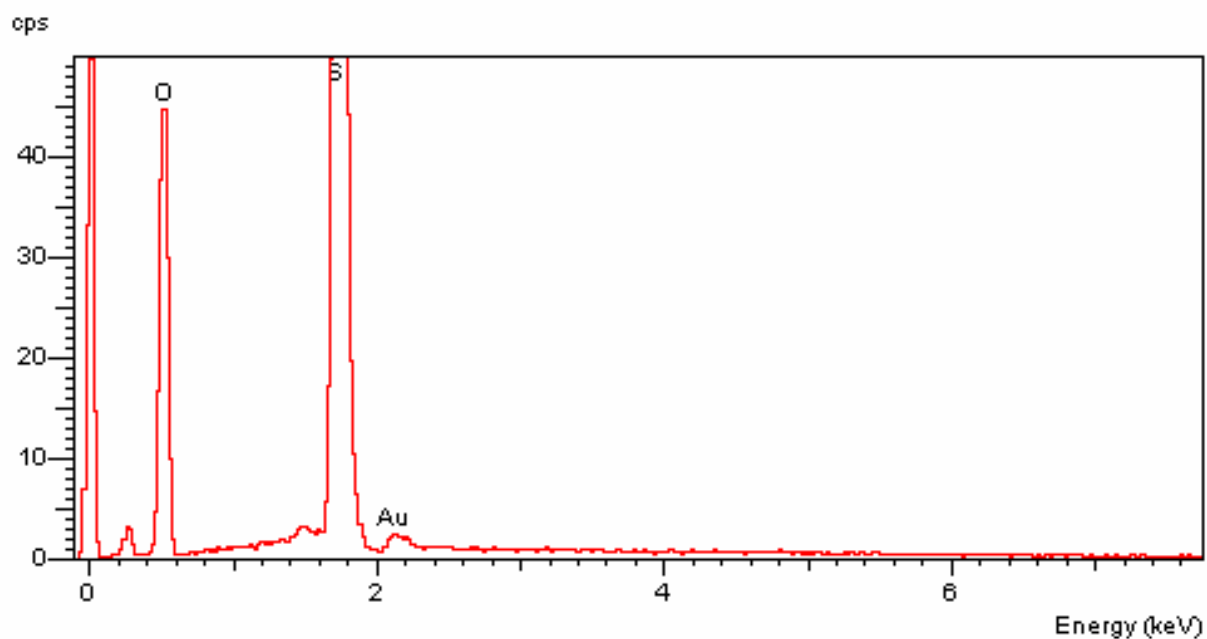


Figura 4.2 Grafica de conteos vs voltaje de la muestra AC2 por EDS.

La Figura 4.3 y la Tabla 4.4 muestran los resultados de AC3 (2h; pH 9). Donde se observa un incremento en el por ciento de oro, de 2.1 % de la muestra AC2 a un 3.3 % en esta muestra.

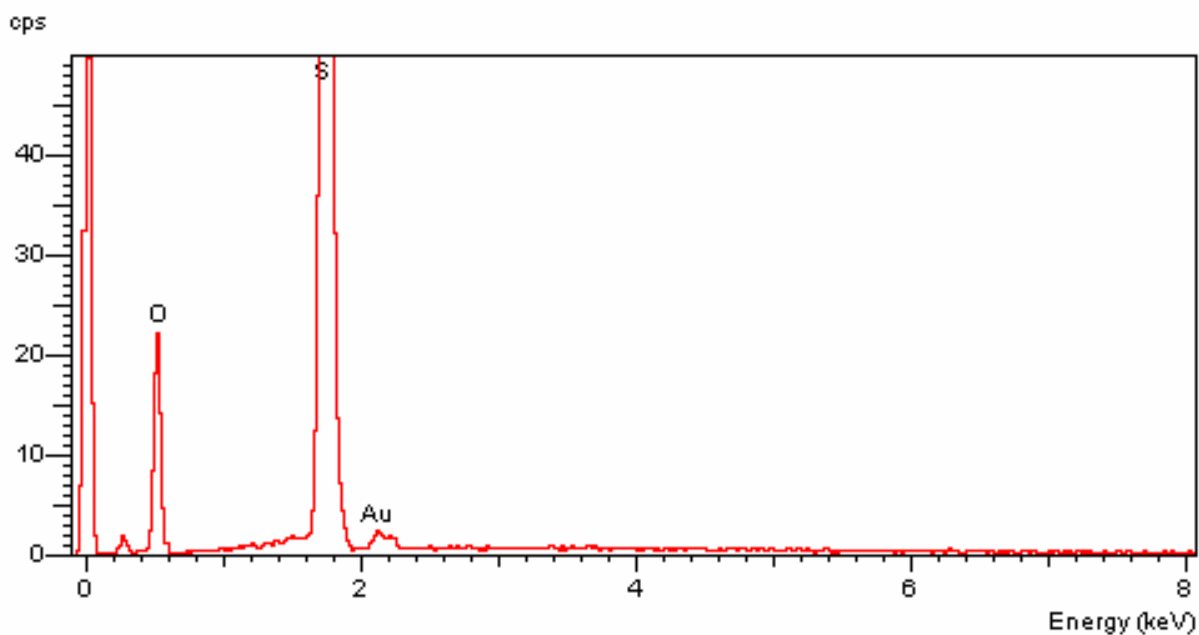


Figura 4.3 Grafica de conteos vs voltaje de la muestra AC3 por EDS.

Tabla 4.4 Análisis Elemental de AC3.

<b>Elemento</b>	<b>% p/p</b>
Oxígeno	38.9
Silicio	57.8
Oro	3.3

Los resultados de la muestra AC4 (2h; pH 10.5) se presentan en la Figura 4.4 y la Tabla 4.5. El 5.5 % en peso de oro presentado por esta muestra es el mayor comparado con las anteriores (CA1, CA2

y CA3), donde el tiempo de contacto entre el precursor de oro y el  $\text{SiO}_2$  es el mismo (2h). Este porcentaje representa un depósito del 69 % del oro en solución durante la preparación.

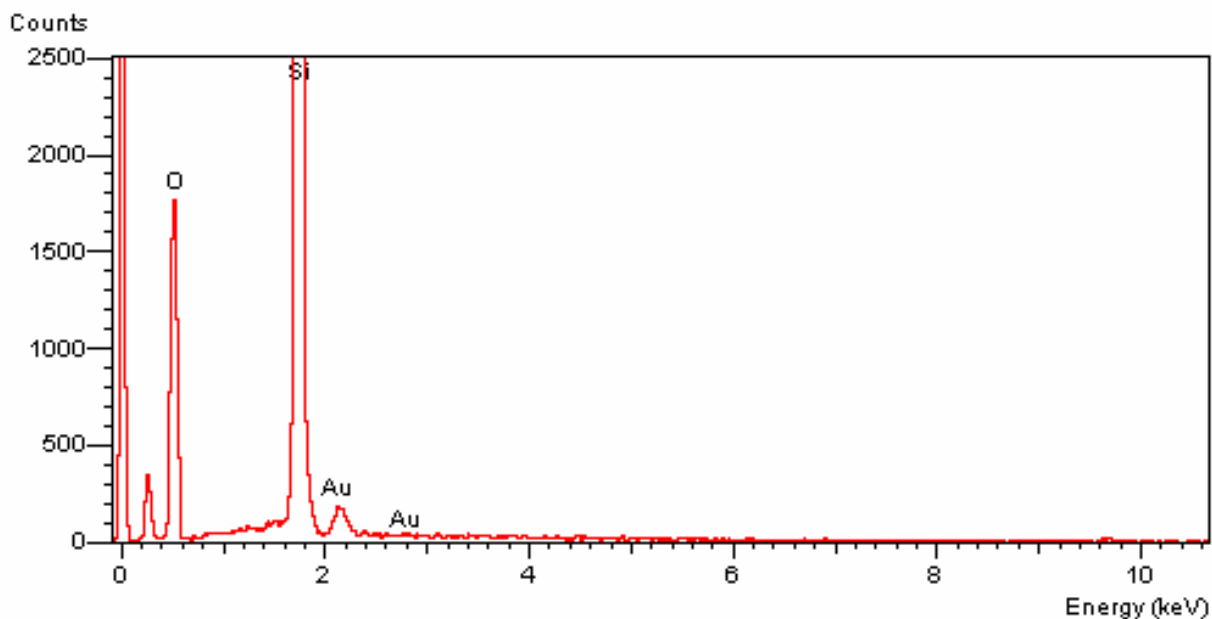


Figura 4.4 Grafica de conteos vs voltaje de la muestra AC4 por EDS.

Tabla 4.5 Análisis Elemental de AC4.

Elemento	% p/p
Oxígeno	43.7
Silicio	50.8
Oro	5.5

El depósito de oro sobre el soporte se incrementa cuando se va incrementado el pH de la solución; como se puede ver en las muestras AC2, AC3 y AC4, siendo esta última la de mayor pH y en la que se logró el mayor depósito de oro, el 5.5 % en peso. Esto puede ser debido a que en medida

que se va aumentando el pH también incrementa la cantidad de sitios con carga negativa en la superficie del  $\text{SiO}_2$  y por lo tanto más especies de  $\text{Au}(\text{en})_2^{+3}$  pueden ser adsorbidas.

La muestra AC5 (4h; pH 9), cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.6 y la Figura 4.5; presenta un 3.8 % de oro. Esta muestra presenta un pequeño incremento en el depósito de oro comparado con la muestra AC3 (3.32 %), la cual tiene el mismo pH con un tiempo de contacto menor entre soporte y precursor.

Tabla 4.6 Análisis Elemental de AC5.

Elemento	% p/p
Oxígeno	38.3
Silicio	57.9
Oro	3.8

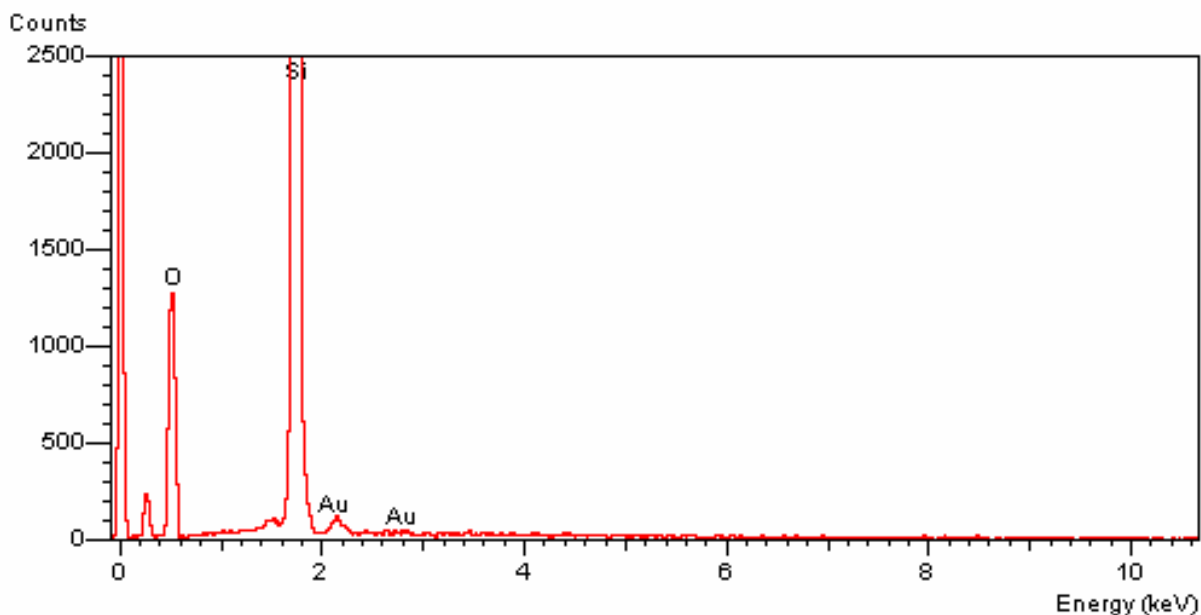


Figura 4.5 Grafica de conteos vs voltaje de la muestra AC5 por EDS.

La Figura 4.6 y la Tabla 4.7 presentan los resultados de la muestra AC6 (16h; pH 9). En esta muestra se logró un 4.0 % en peso de oro siendo el mayor porcentaje de las muestras preparadas a pH de 9 (AC3 y AC5).

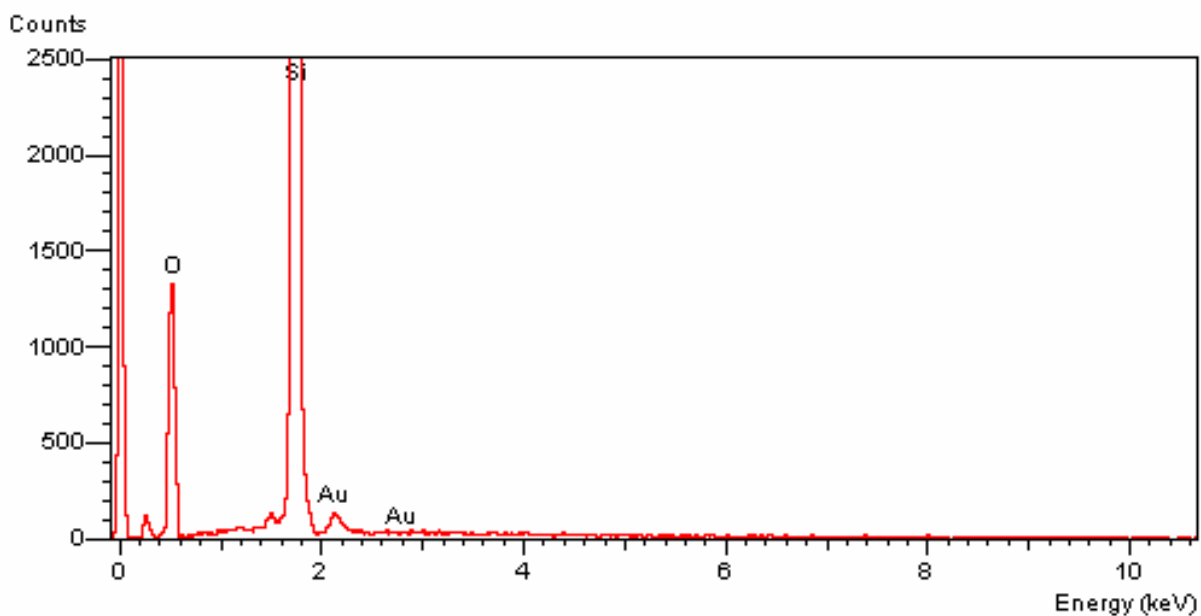


Figura 4.6 Grafica de conteos vs voltaje de la muestra AC6 por EDS.

Tabla 4.7 Análisis Elemental de AC6.

Elemento	% p/p
Oxígeno	40.6
Silicio	55.4
Oro	4.0

Así, cuando aumenta el tiempo de contacto entre el precursor de oro y el soporte (2 a 16 h), el depósito de oro se incrementa de 3.3 % a un 4.0 %, como lo muestran los resultados de AC3, AC5

y AC6; que fueron preparadas al mismo pH. Esta pequeña diferencia en el por ciento de oro nos indica que el mayor depósito se presenta en las primeras horas de contacto entre el precursor y el soporte.

#### 4.2.2. Microscopía Electrónica.

A las seis muestras de Adsorción Catiónica (AC) se les trato térmicamente con aire e hidrógeno para obtener imágenes en el microscopio y con ellas hacer un conteo de las partículas y poder determinar el tamaño promedio. La Ec. (4.1) se utilizó para obtener los diámetros promedio ( $\bar{d}$ ) de las muestras, mientras que la Ec. (4.2) para la desviación estandar ( $\sigma$ ).

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

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. (4.2)}$$

Donde:

$d_i$  = es el diámetro de cada partícula,

$n_i$  = es el numero de partículas con diámetro  $d_i$ .

Los resultados del conteo de las partículas también se muestran en histogramas, donde se representa la distribución del tamaño de las partículas.

Los resultados de las muestras calcinadas en aire se muestran en la Tabla 4.8. Se observa que los tamaños promedio mas pequeños los dan la muestra AC1 y AC3, ambas con 3.9 nm; pero recordemos que la muestra AC1 es la que cuenta con la menor cantidad de oro depositado. La muestra AC6 presenta un diámetro promedio de 6.3 nm que es el mayor de todos. Cuando el pH de la solución cambia de 3.8 a 9 (AC1, AC2 y AC3) el tamaño de las partículas varía ligeramente (entre 3.9 y 4.2 nm), y aumenta a 5.7 nm en la AC4 que es cuando el pH alcanza su valor máximo (10.5). De igual manera se presenta un crecimiento en el tamaño de las partículas, de 3.9 a 6.3 nm cuando se aumenta el tiempo de contacto de 2 a 16 h con un mismo pH (AC3, AC5 y AC6).



Tabla 4.8 Muestras de Au/SiO<sub>2</sub> preparadas por AC calcinadas en aire.

Muestra	Preparación		Resultados		
	Tiempo de contacto (h)	pH	Deposito Au (% masa)	Tamaño promedio (nm)	Desviación estandar (nm)
AC1	2	3.8	0.2	3.9	1.29
AC2	2	7	2.1	4.2	1.39
AC3	2	9	3.3	3.9	1.82
AC4	2	10.5	5.5	5.7	1.14
AC5	4	9	3.8	4.8	0.96
AC6	16	9	4.0	6.3	1.17

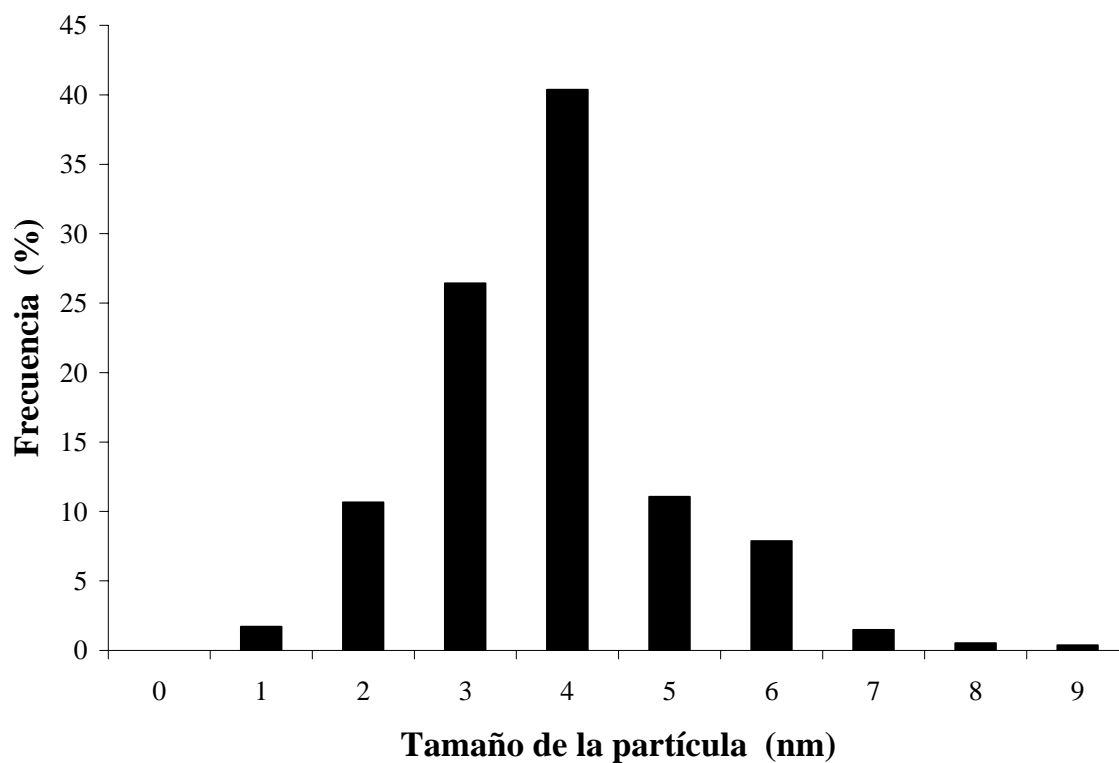


Figura 4.7 Histograma de la muestra AC2 calcinada en aire.

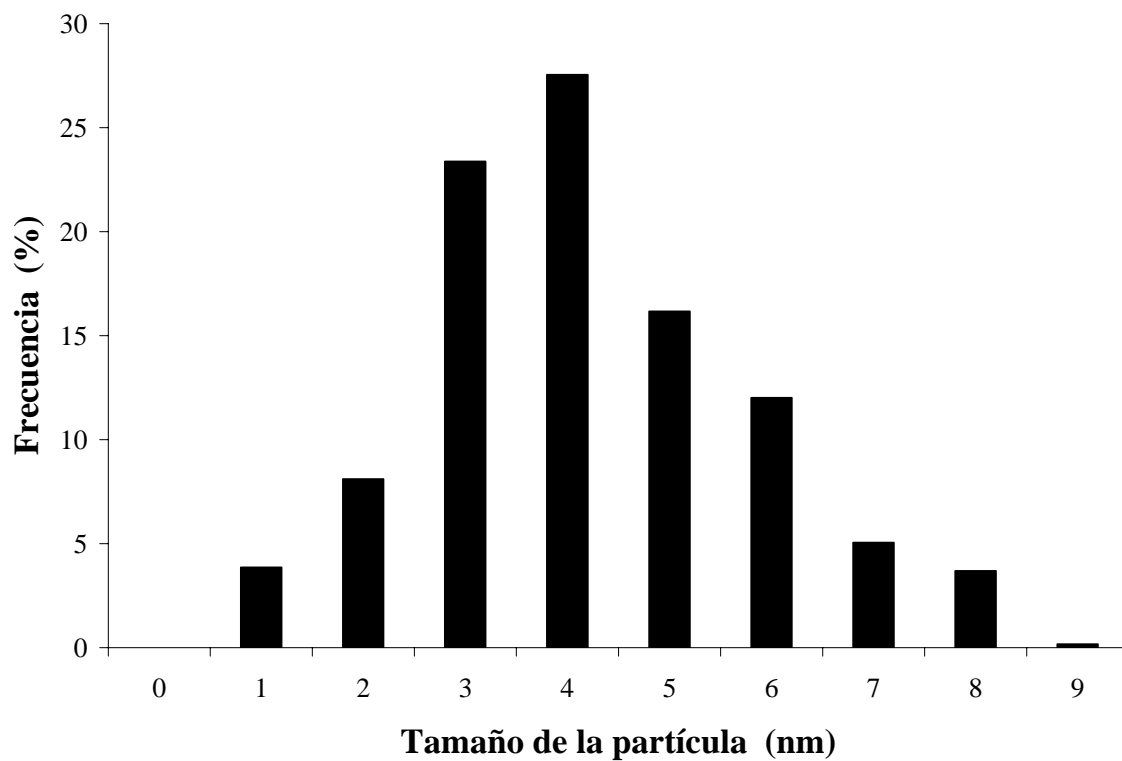


Figura 4.8 Histograma de la muestra AC3 calcinada en aire.

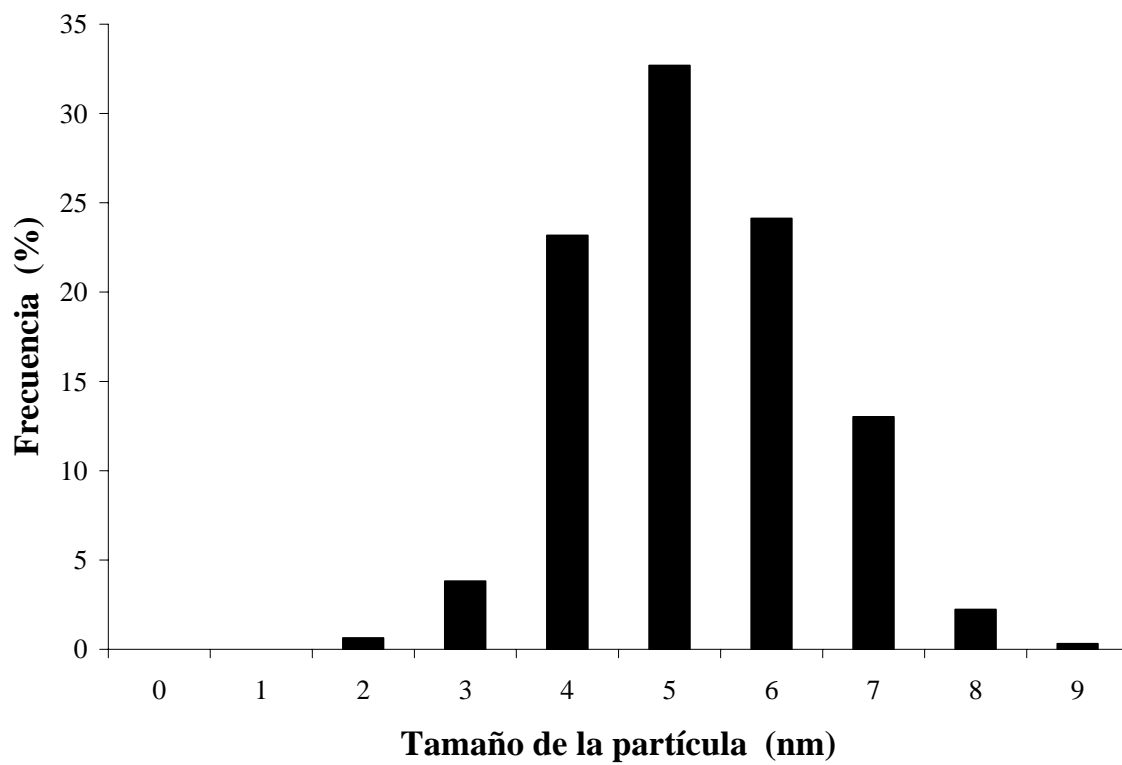


Figura 4.9 Histograma de la muestra AC4 calcinada en aire.

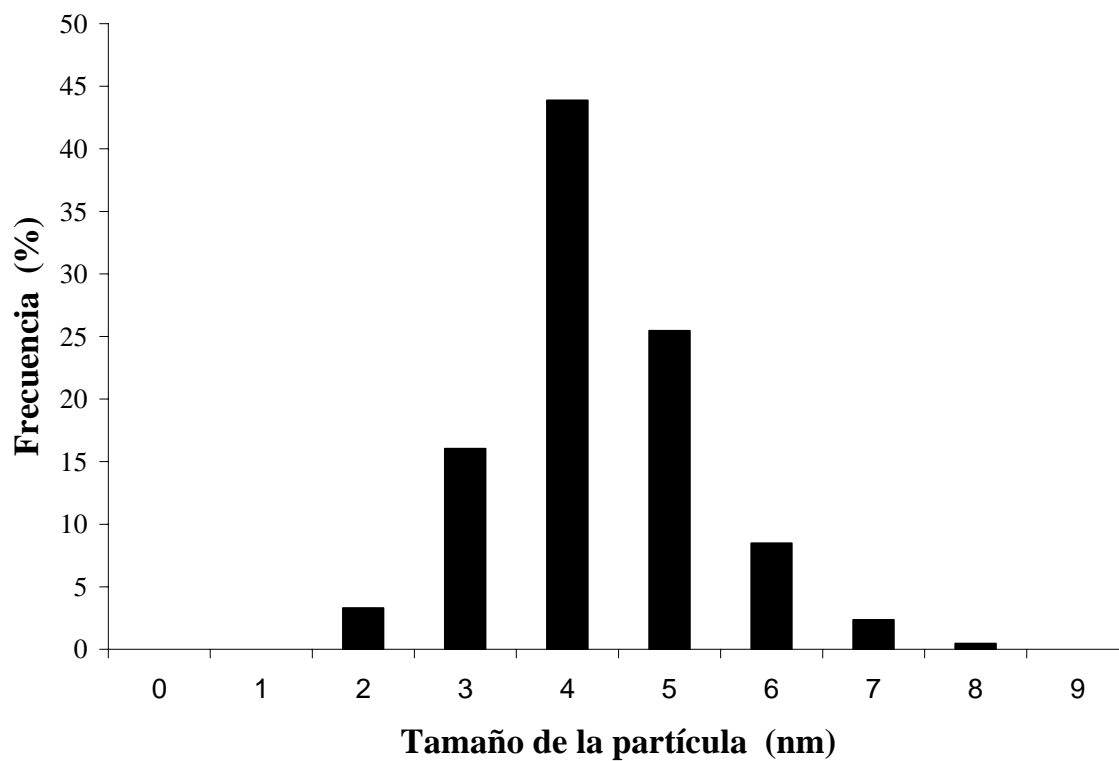


Figura 4.10 Histograma de la muestra AC5 calcinada en aire.

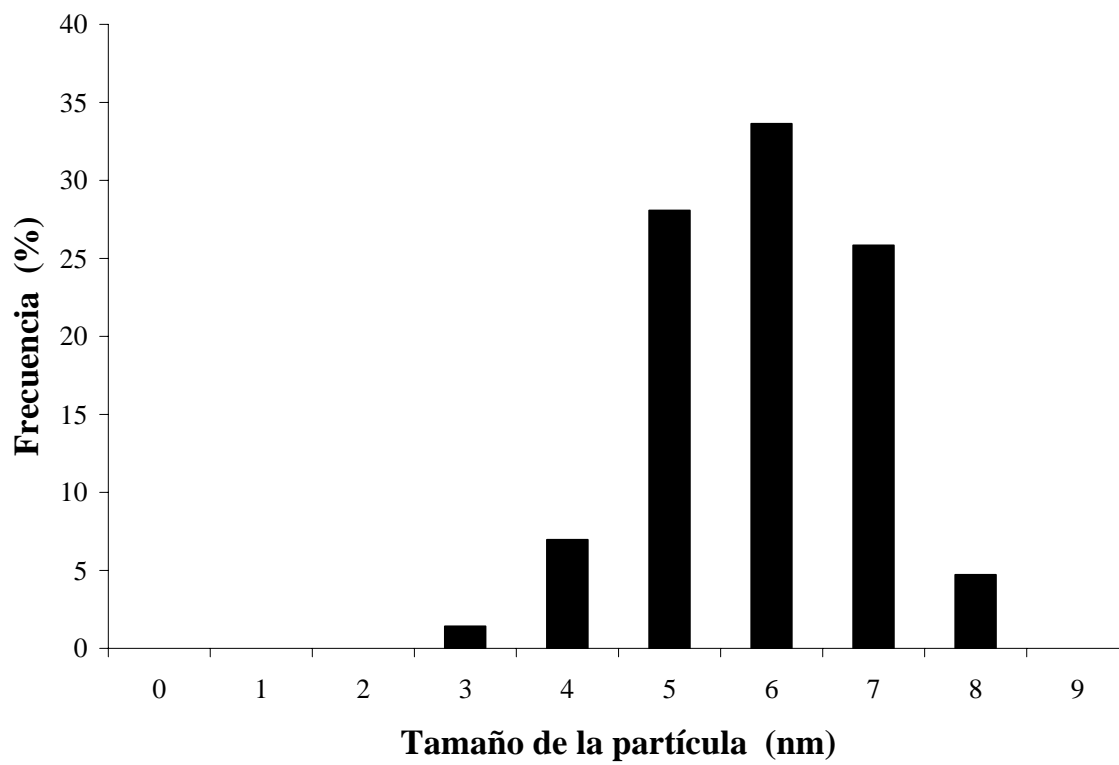


Figura 4.11 Histograma de la muestra AC6 calcinada en aire.

Los histogramas de las muestras calcinadas en aire se muestran en las Figuras 4.7 a la 4.11, donde se observa la distribución de tamaño de partícula de cada muestra de acuerdo con la Tabla 4.8.

En la Figura 4.12 se presenta una imagen de TEM de una muestra tratada térmicamente en aire, donde las nanopartículas de oro se observan como puntos de color oscuro sobre manchas de color más claro que corresponden al soporte. La Figura 4.13 es una imagen de TEM con contraste Z, donde las nanopartículas de oro se muestran como puntos de color claro.

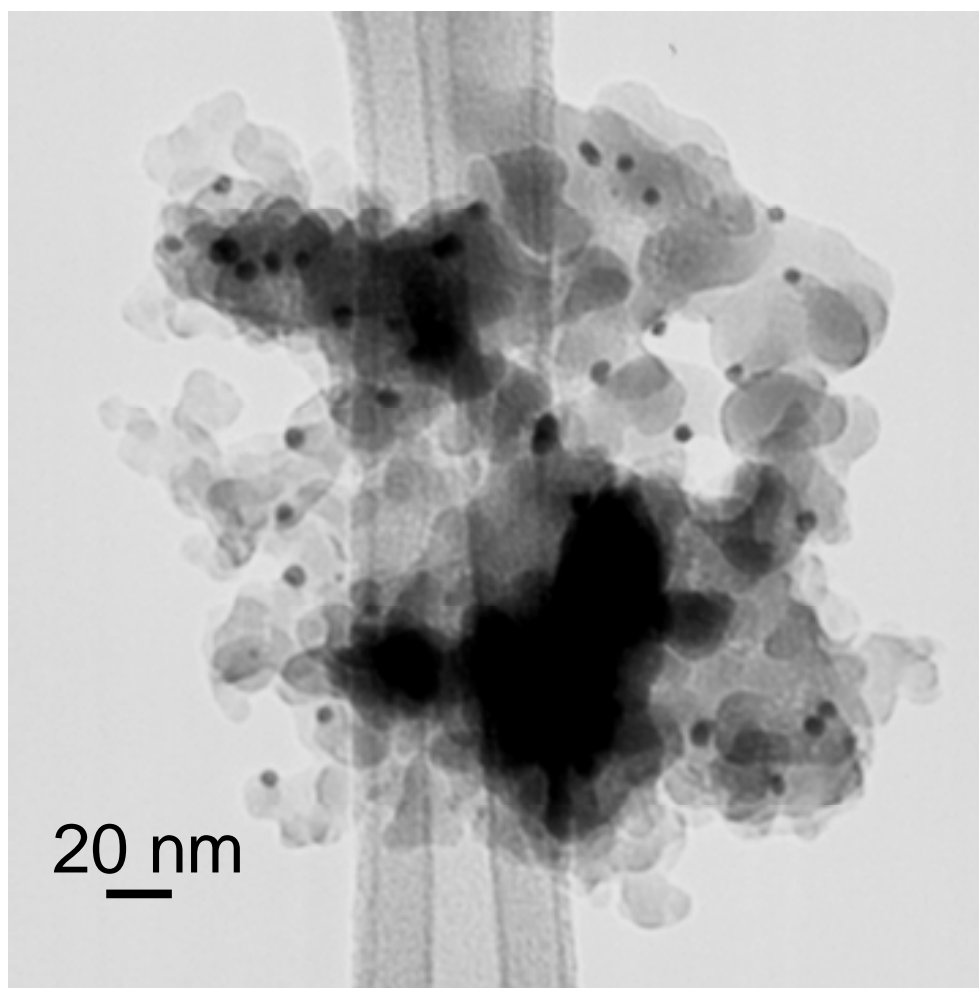


Figura 4.12 Imagen de TEM de la muestra AC4 calcinada.

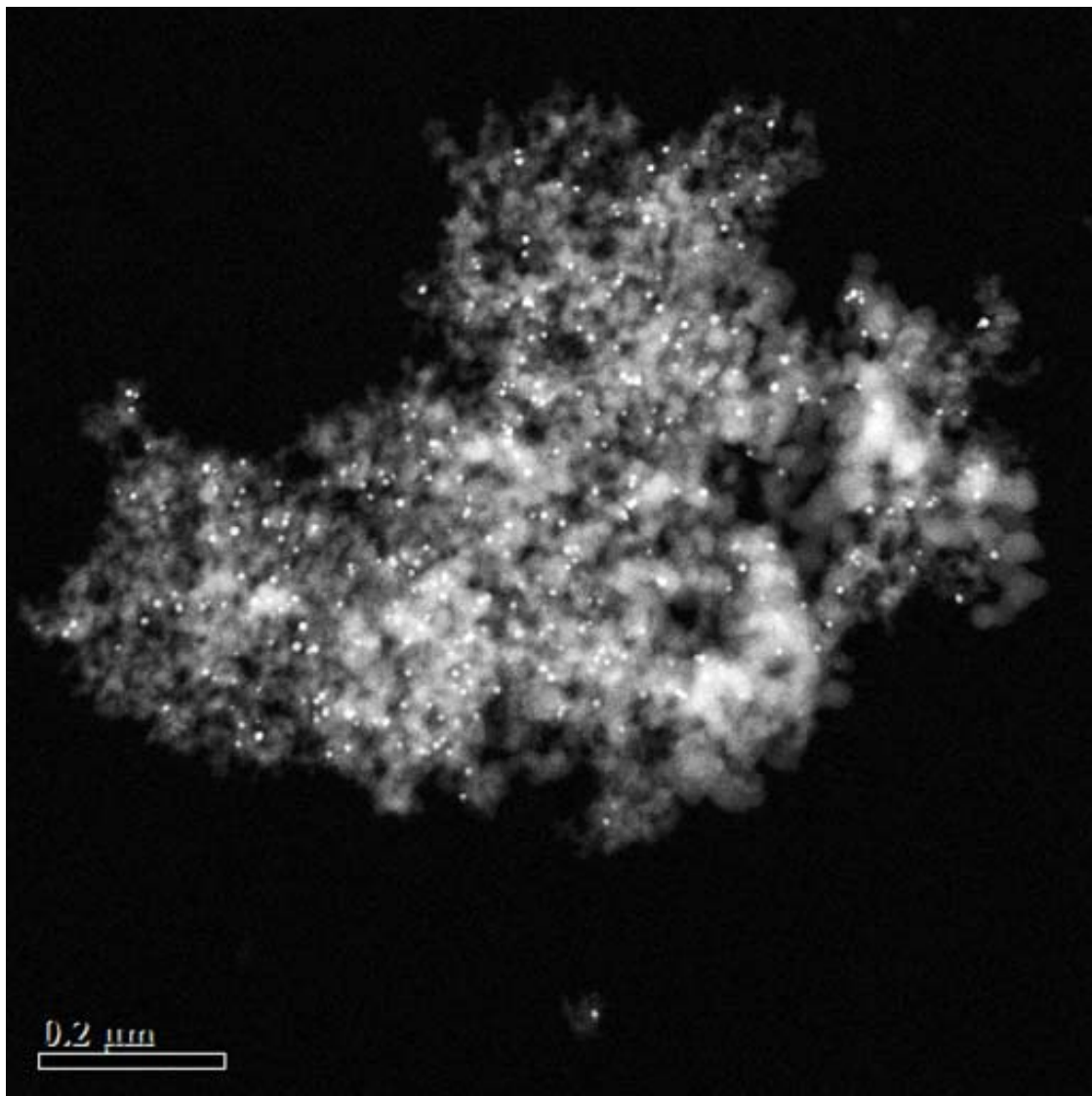


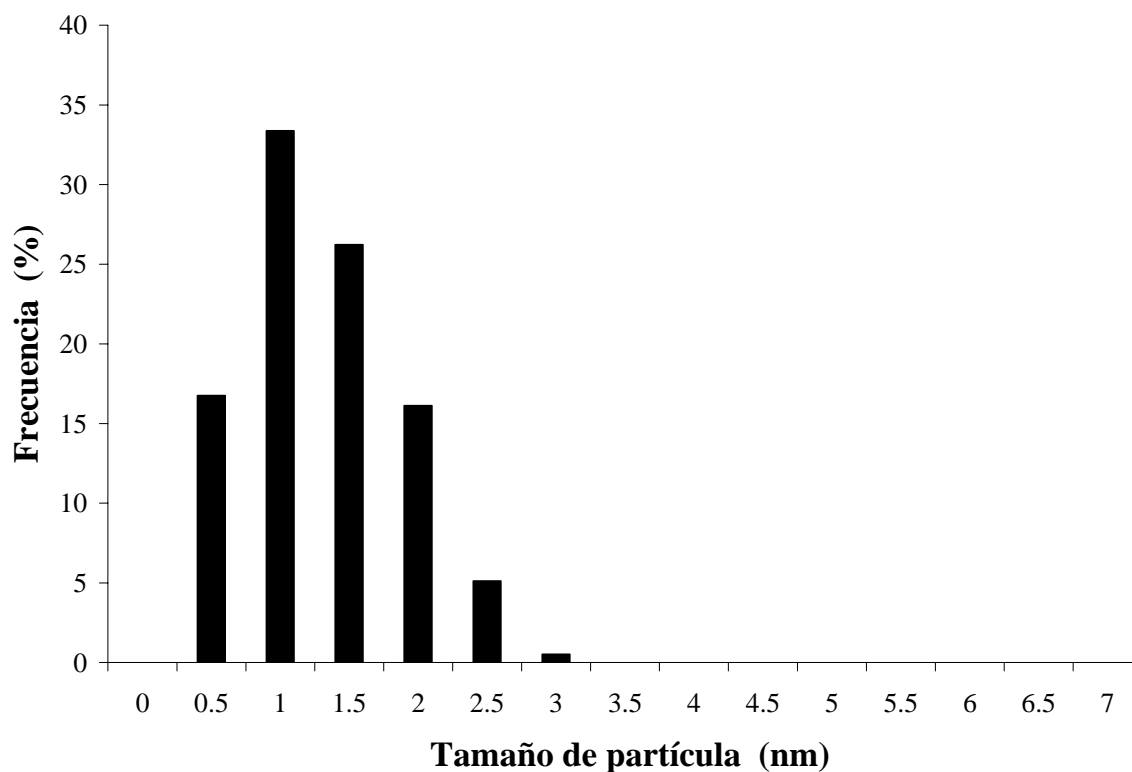
Figura 4.13 Imagen de TEM en contraste Z de la muestra AC3 calcinada.

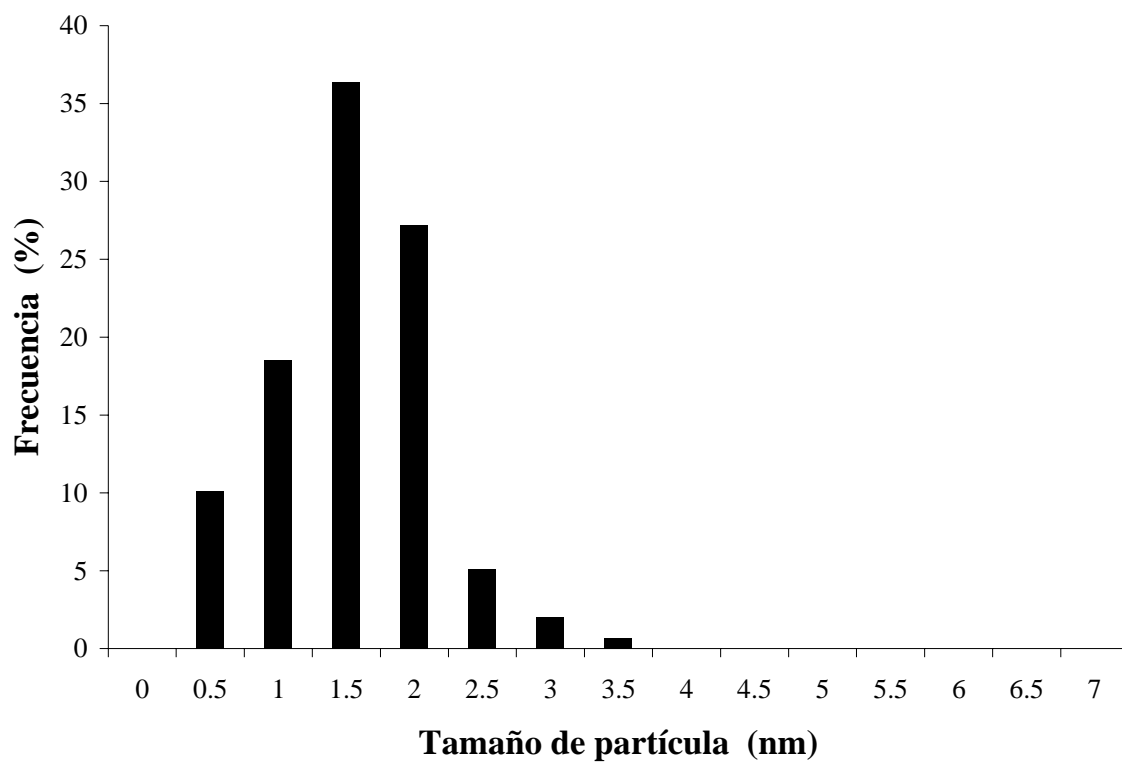
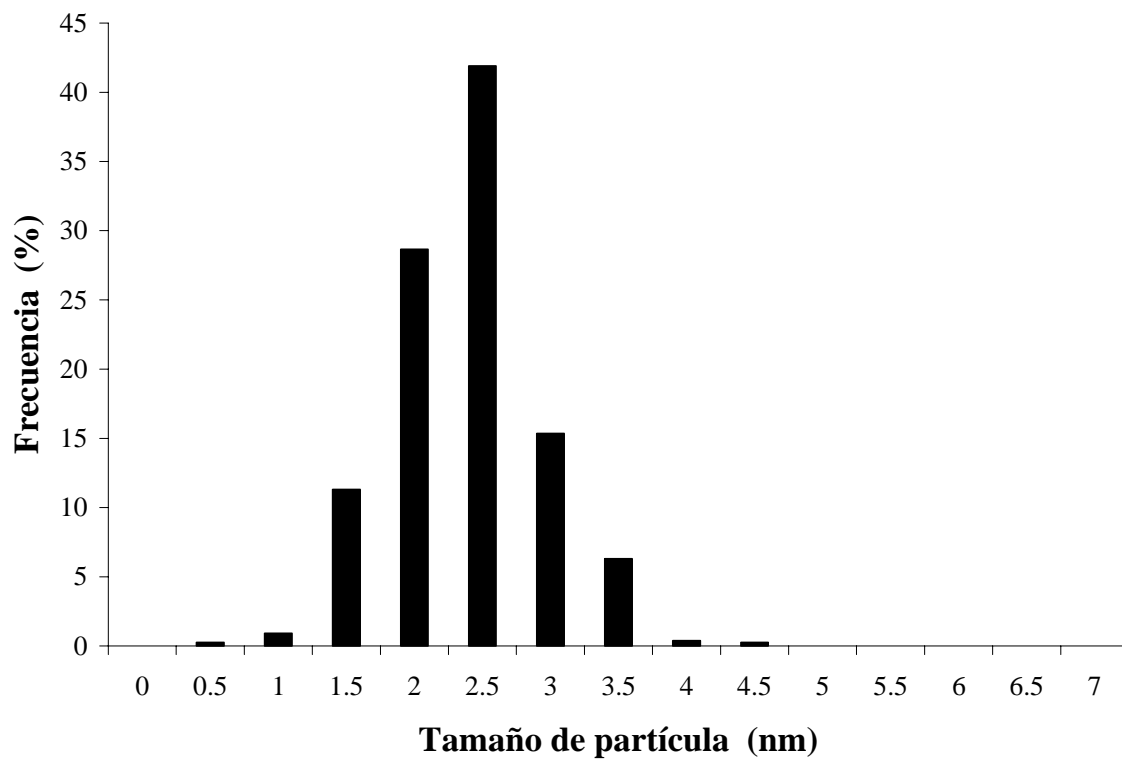
En la Tabla 4.9 se muestran los resultados de las muestras tratadas con hidrógeno (reducidas). En general todas son de tamaño pequeño, siendo las menores la AC1 y la AC2 con un tamaño promedio de 1.5 nm y la AC6 la mayor con un tamaño de 2.9 nm. El tamaño promedio de las partículas (1.5 nm) no varía cuando el pH cambia de 3.8 a 7; pero este sí incrementa a 1.8 y 2.4 nm cuando el pH se incrementa a 9 y 10.5 respectivamente. Al aumentarse el tiempo de contacto (muestras AC3, AC5 y AC 6) el tamaño promedio de partícula crece de 1.8, 2.5 y 2.9 nm respectivamente.

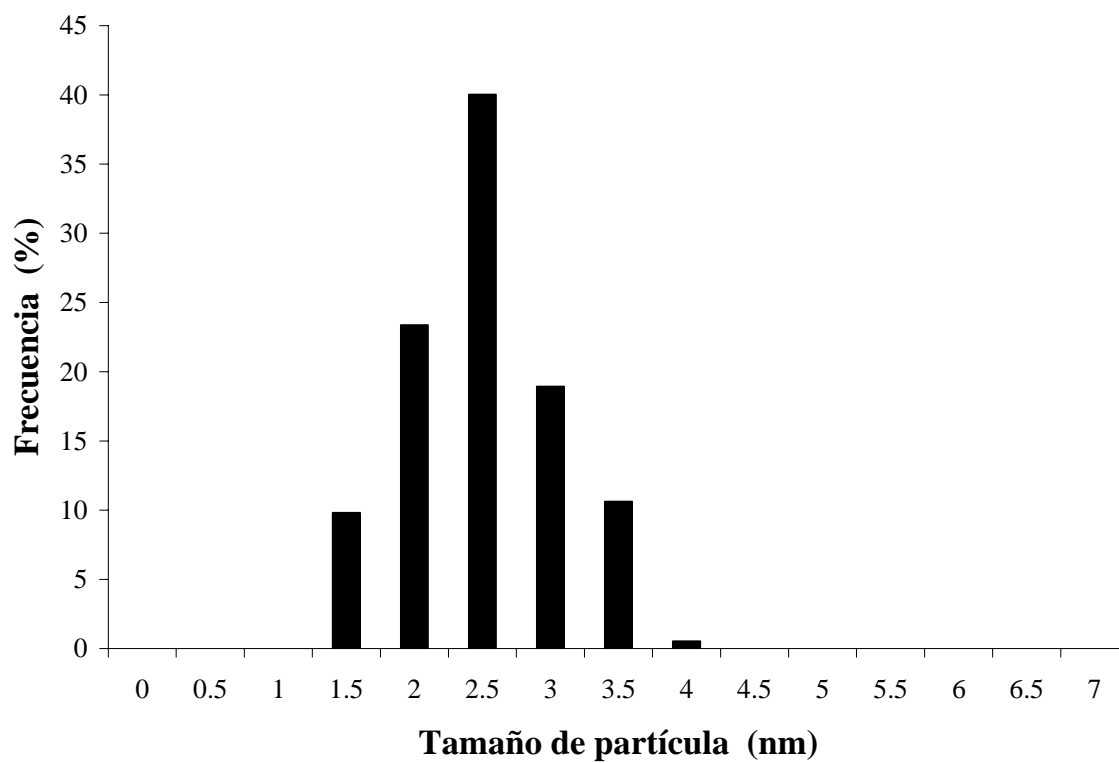
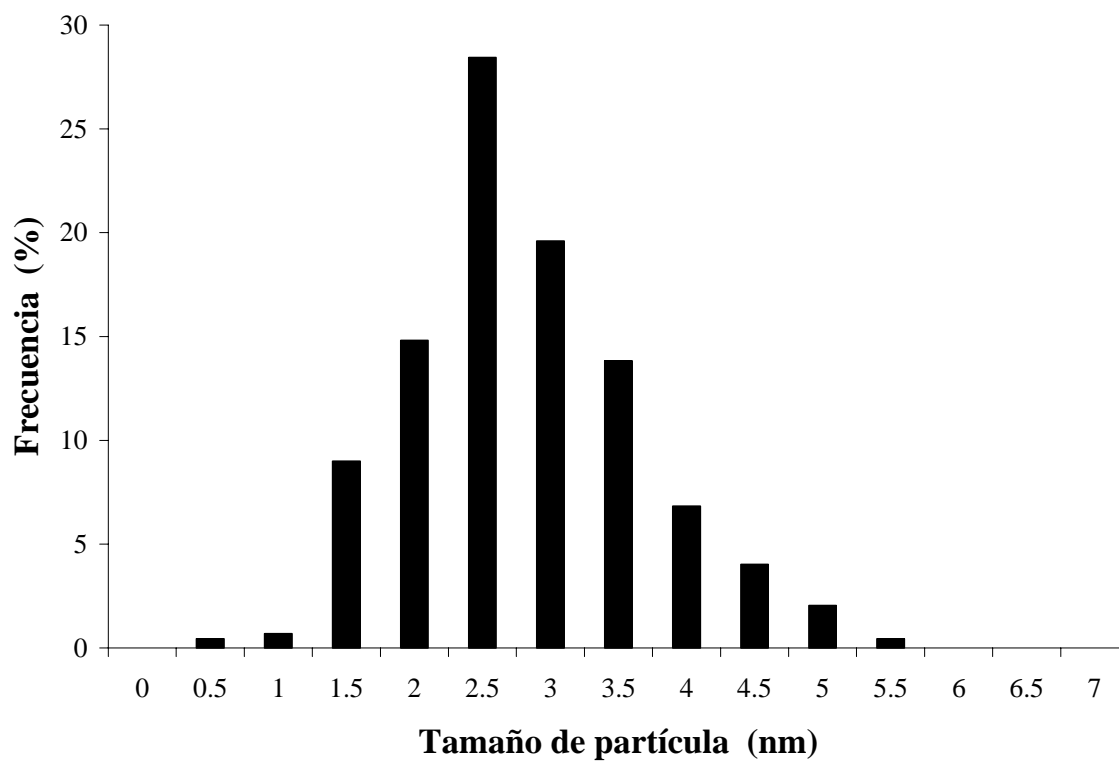
Tabla 4.9 Muestras de Au/SiO<sub>2</sub> preparadas por AC reducidas en H<sub>2</sub>.

Muestra	Preparación		Resultados		
	Tiempo de contacto (h)	pH	Deposito Au (% masa)	Tamaño promedio (nm)	Desviación estandar (nm)
AC1	2	3.8*	0.2	1.5	0.42
AC2	2	7	2.1	1.5	0.61
AC3	2	9	3.3	1.8	0.44
AC4	2	10.5	5.5	2.4	0.52
AC5	4	9	3.8	2.5	0.46
AC6	16	9	4.0	2.9	0.82

Los histogramas se muestran en las Figuras 4.14 a 4.18. Se puede ver que en los histogramas de la muestra de mayor pH (Fig. 4.16) y la de mayor tiempo de contacto (Fig. 4.18) se presenta una mayor dispersión de los tamaños de partículas, siendo más notable en la última.

Figura 4.14 Histograma de la muestra AC2 reducida en H<sub>2</sub>.

Figura 4.15 Histograma de la muestra AC3 reducida en H<sub>2</sub>.Figura 4.16 Histograma de la muestra AC4 reducida en H<sub>2</sub>.

Figura 4.17 Histograma de la muestra AC5 reducida en H<sub>2</sub>.Figura 4.18 Histograma de la muestra AC6 reducida en H<sub>2</sub>.



En las Figuras 4.19 y 4.20 se presentan imágenes de TEM de muestras reducidas donde se observan los pequeños puntos oscuros que son las nanopartículas de oro. La Figura 4.22 a es imagen de TEM y la 4.22 b es imagen de HRTEM de muestras reducidas donde se observa que el tamaño de las nanopartículas es menor de 5 nm.

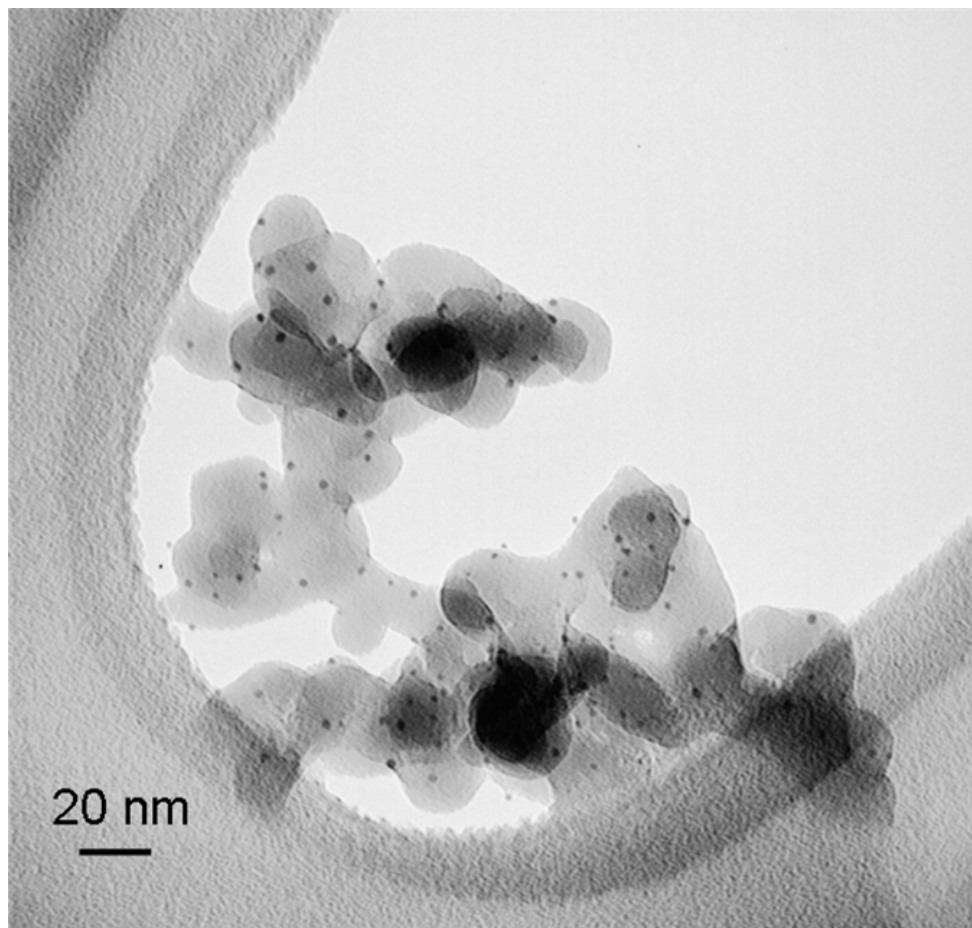


Figura 4.19 Imagen de TEM de la muestra AC3 reducida.

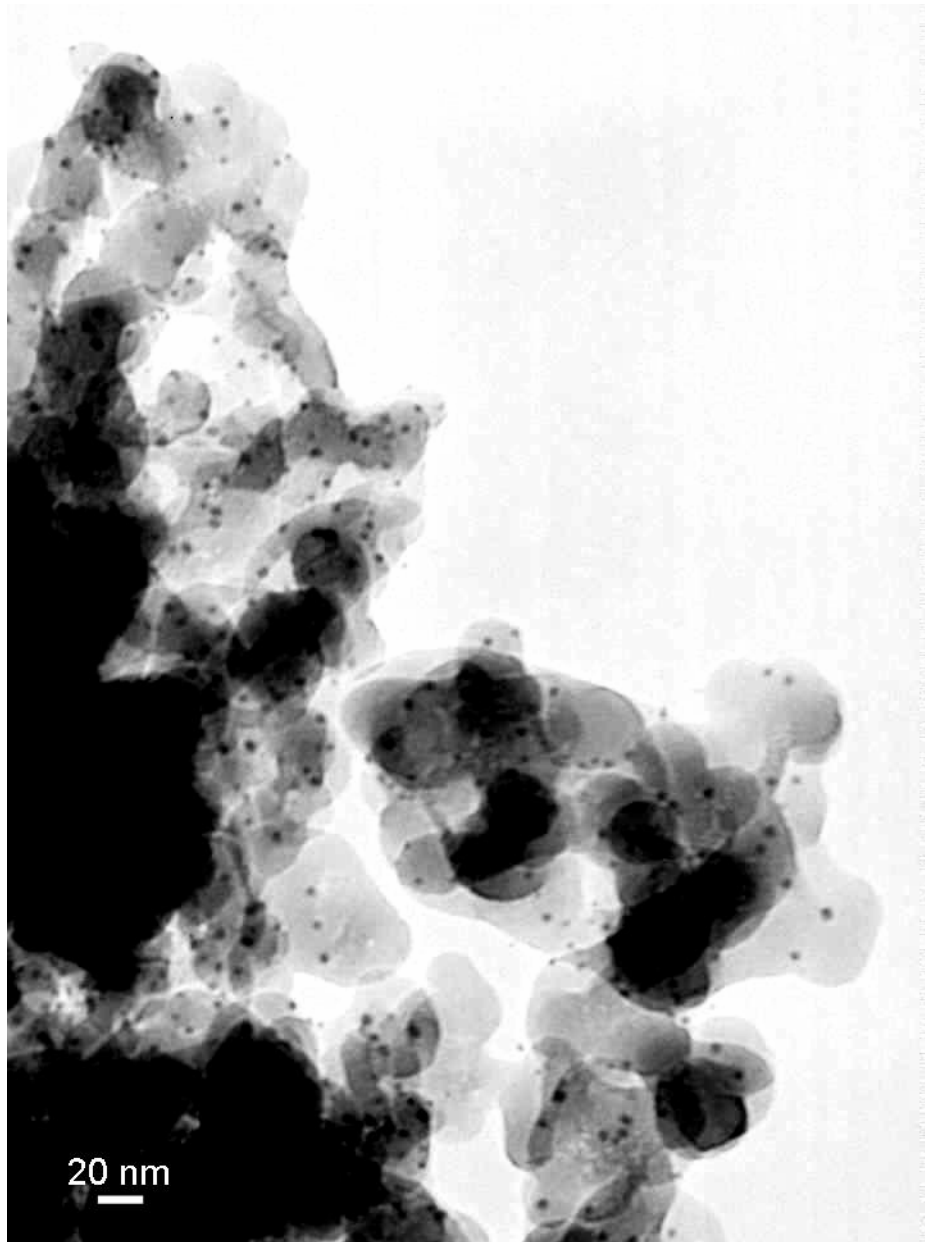


Figura 4.20 Imagen de TEM de la muestra AC4 reducida.

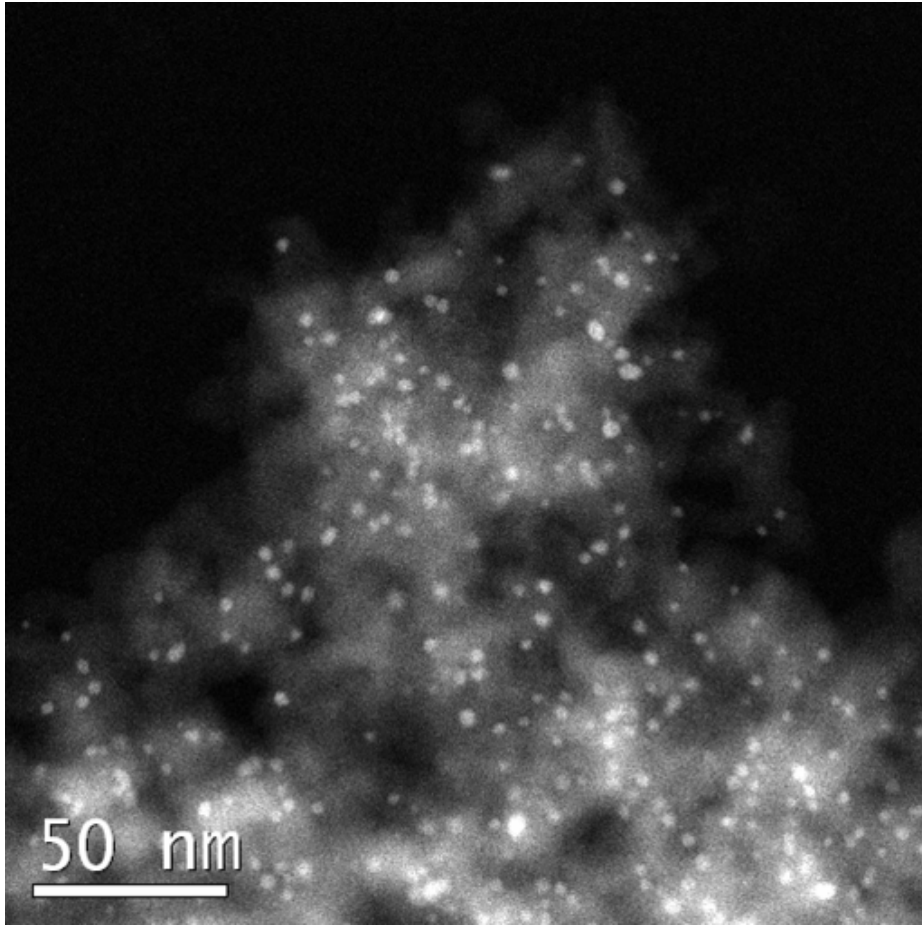
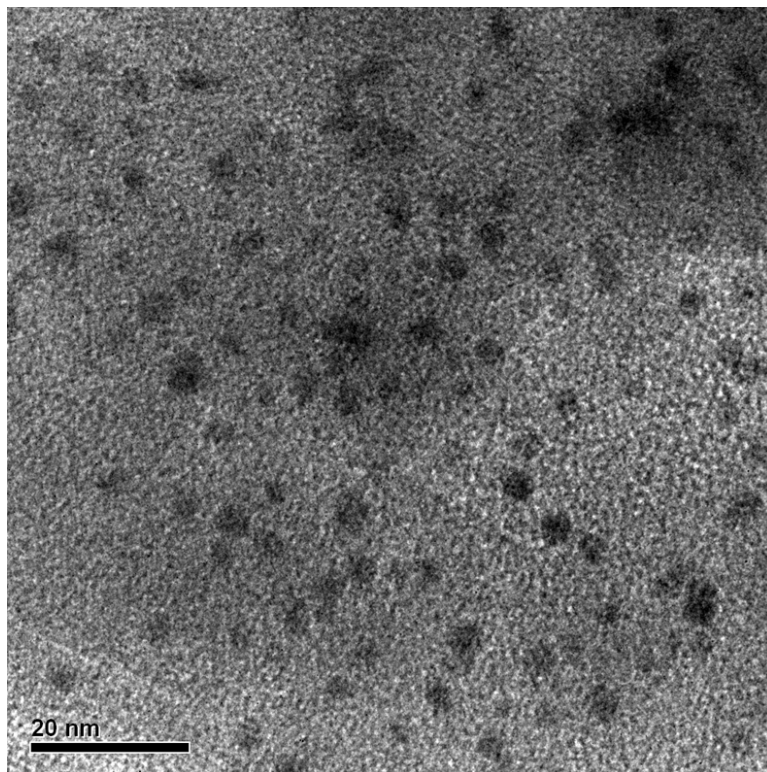


Figura 4.21 Imagen de TEM con contraste Z de la muestra AC2 reducida.

a)



b)

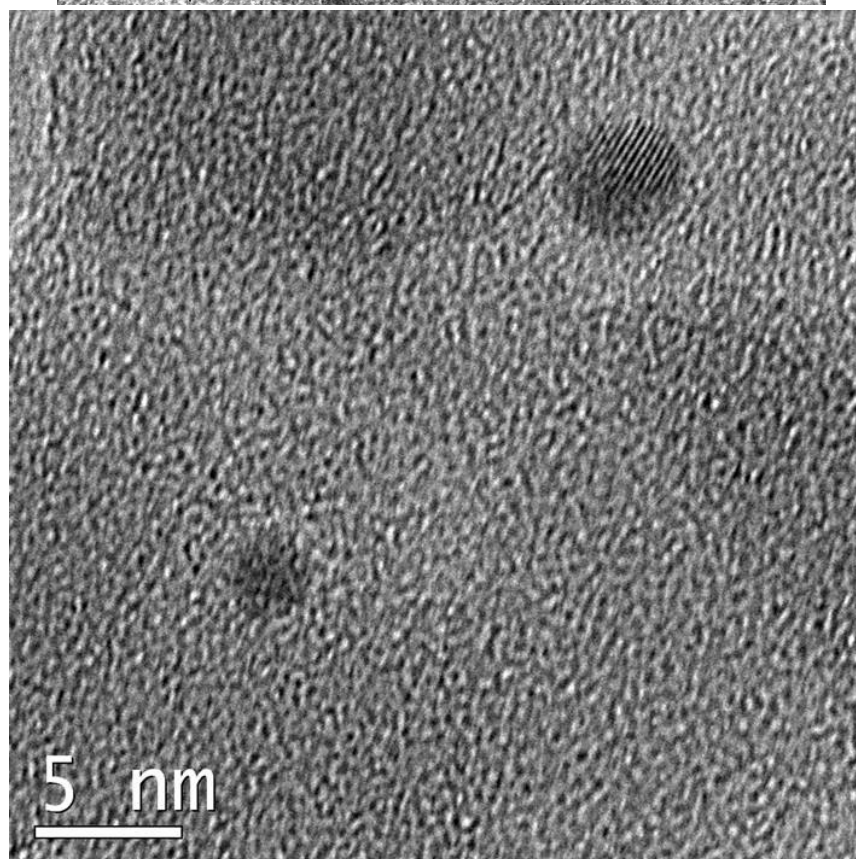


Figura 4.22 a y b Imágenes de muestra reducida.

El menor tamaño mostrado por las partículas de oro en las muestras tratadas térmicamente con hidrógeno comparado con las muestras calcinadas, esta en concordancia con lo mencionado por Zanella y Louis [41], quienes indican que el tamaño de las partículas es menor cuando se reducen en  $H_2$ .

Cuando se incrementa el pH o el tiempo de contacto el tamaño promedio de las partículas aumenta (Tablas 4.8 y 4.9). Recordemos que el depósito de oro también es mayor y el crecimiento de las partículas podría deberse a que las interacciones entre el soporte y el precursor no son tan fuertes y se presenta una migración de las partículas de oro en la superficie y las partículas coalescen entre ellas. La coalescencia también podría deberse a que las partículas se encuentran más cerca unas de otras. Esto podría ser justificado con las muestras AC3, AC5 y AC6 las cuales fueron preparadas al mismo pH pero con tiempo de contacto diferente; a mayor tiempo, una mayor migración de partículas, por lo tanto un mayor tamaño.

#### 4.2.3. UV-Visible.

La figura 4.23 muestra los espectros de UV-Visible de una muestra de AC, secada a temperatura ambiente y al vacío y calcinada en aire a diferentes temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C). Se puede observar claramente que a los 100 °C comienza a aparecer una banda con un máximo en una longitud de onda de 525 nm aproximadamente, la cual esta asociada con la resonancia de la banda de plasmón y es característica del  $Au^0$  [44]. A medida que la temperatura de calcinación va aumentando lo mismo le sucede a la intensidad del plasmón de superficie; esto nos indica que la cantidad de oro reducida, es decir, el oro depositado en forma metálica se incrementa a temperaturas altas. A 300 °C y 400 °C el plasmón se encuentra a la misma altura, lo cual hace pensar que a 300 °C todo el oro presente ya ha sido reducido.

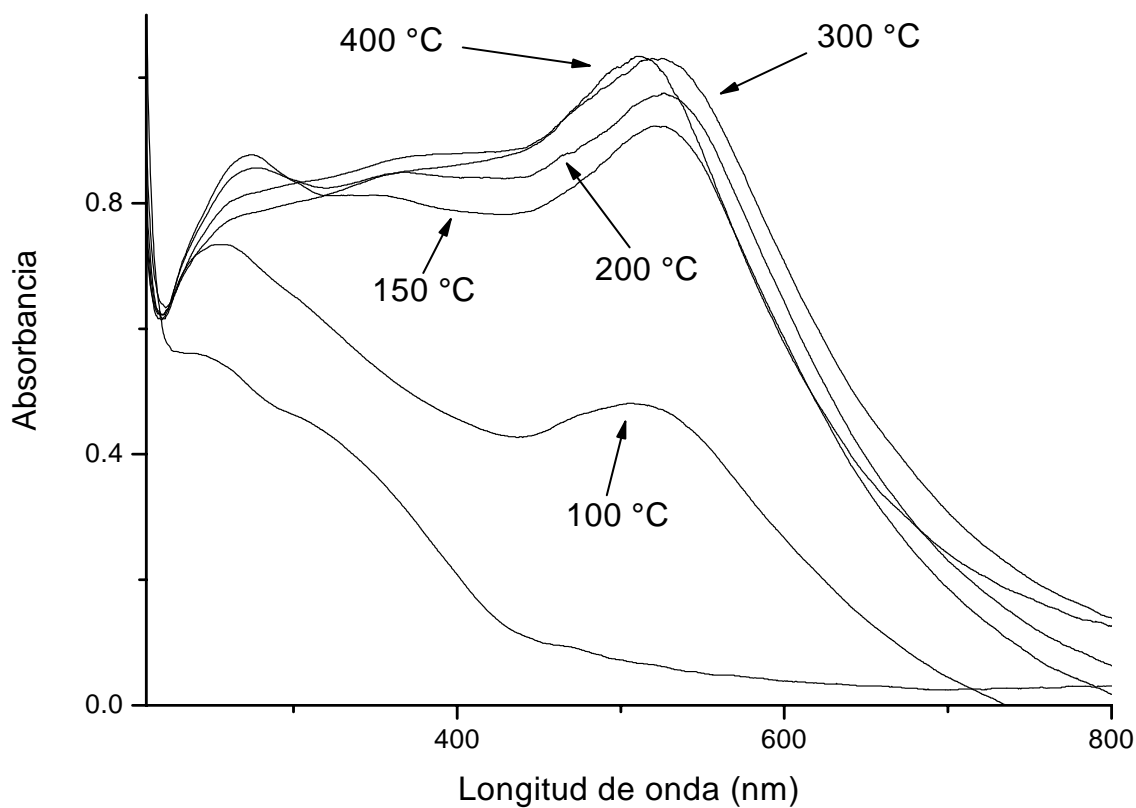


Figura 4.23 Espectro de UV-Visible de una muestra de AC calcinada en aire.

A 150 °C y 200 °C se observa una banda con un máximo en una longitud de onda de 270 nm y a temperaturas mayores desaparece (300 °C y 400 °C), la cual podría ser atribuida a especies sin reducir del oro [Au(I) o Au(III)] [45-47] y que se encuentran de manera conjunta con oro metálico ( $\text{Au}^0$ ) en la muestra.

La Figura 4.24 presenta los espectros de UV-Visible de una muestra de AC reducida en hidrógeno, en ella se observa el plasmón de superficie desde una temperatura de 100 °C ya bien definido y a temperaturas mayores prácticamente no incrementa su altura, confirmando la existencia del Au<sup>0</sup> en la superficie del catalizador, desde 100 °C.

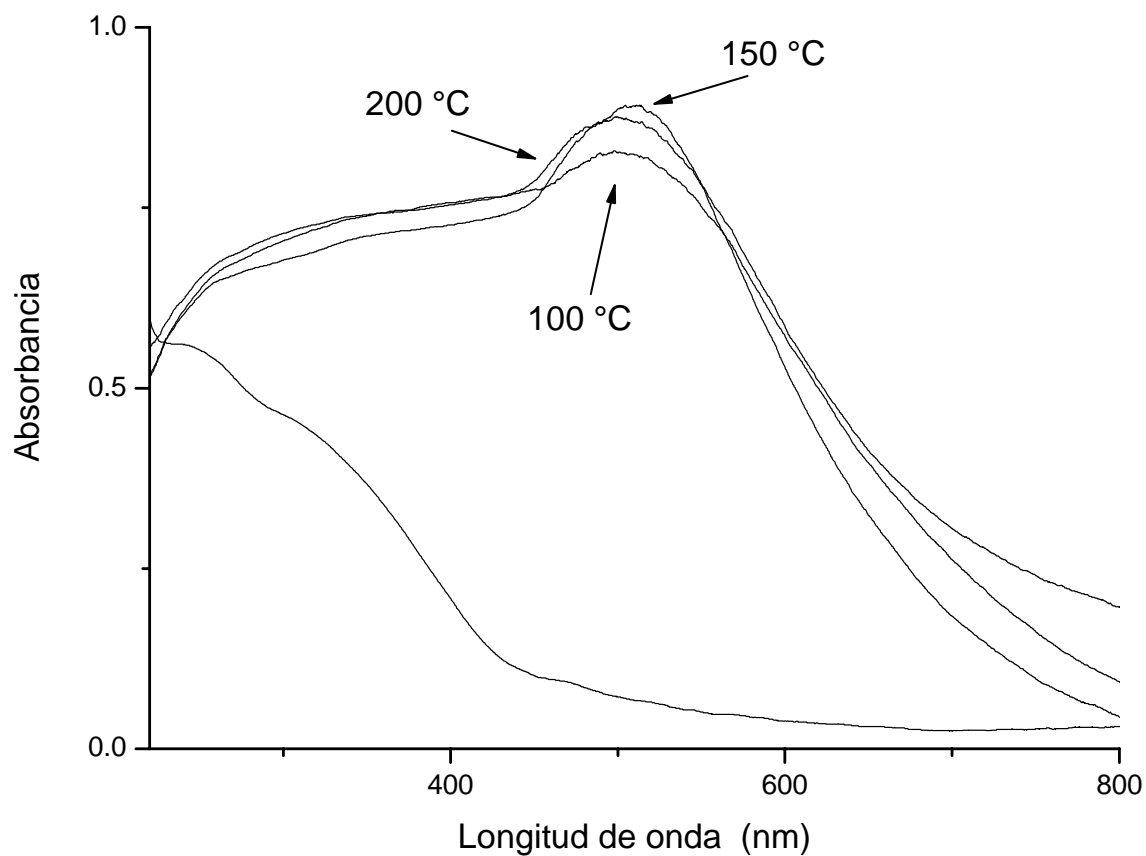


Figura 4.24 Espectro de UV-Visible de una muestra de AC reducida en hidrógeno.

### 4.3. Catalizadores Preparados por DPU.

Las muestras preparadas por el método de depósito-precipitación con urea únicamente se caracterizaron con microscopia electrónica. Las imágenes obtenidas sirvieron para verificar el depósito y el tamaño de las partículas de oro concordara con lo reportado, entre 2-4 nm [10, 11, 41]. En las Figuras 4.25 a la 4.27 se muestran las imágenes de TEM de los catalizadores preparador por DPU.

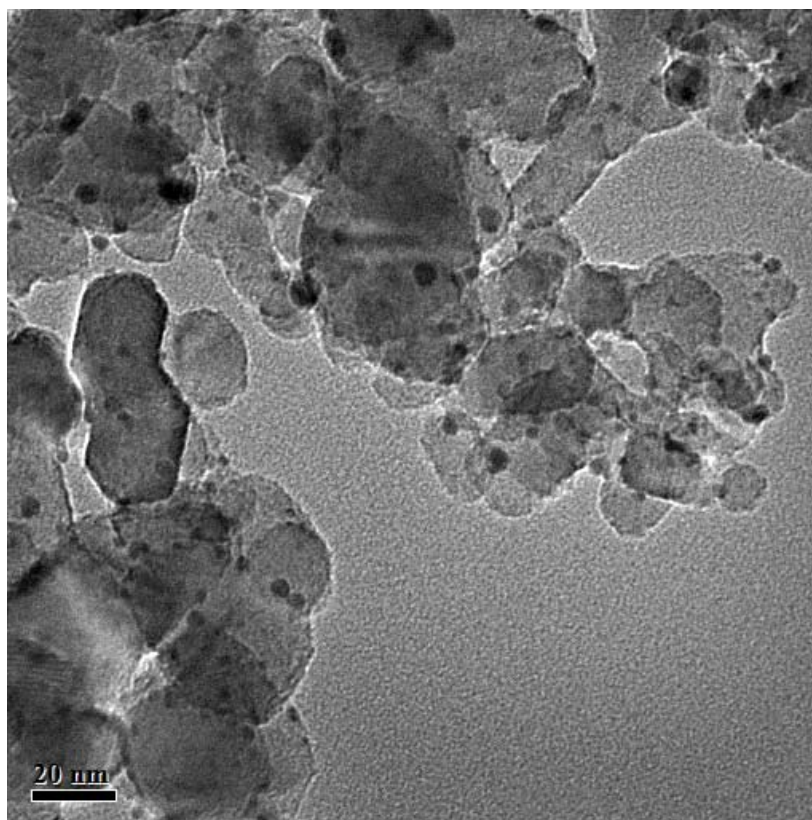


Figura 4.25 Au/TiO<sub>2</sub> 4% DPU 16h .



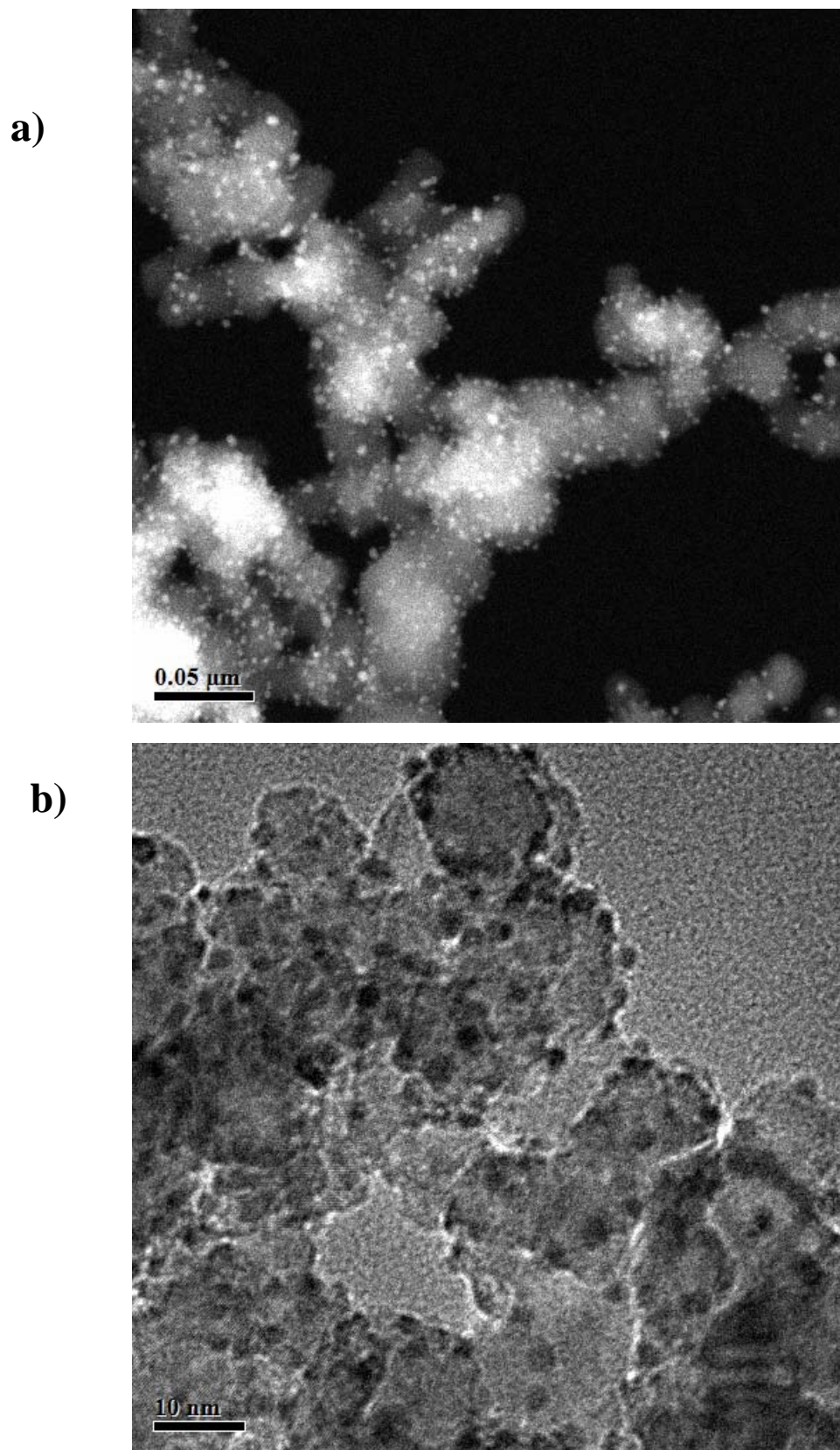
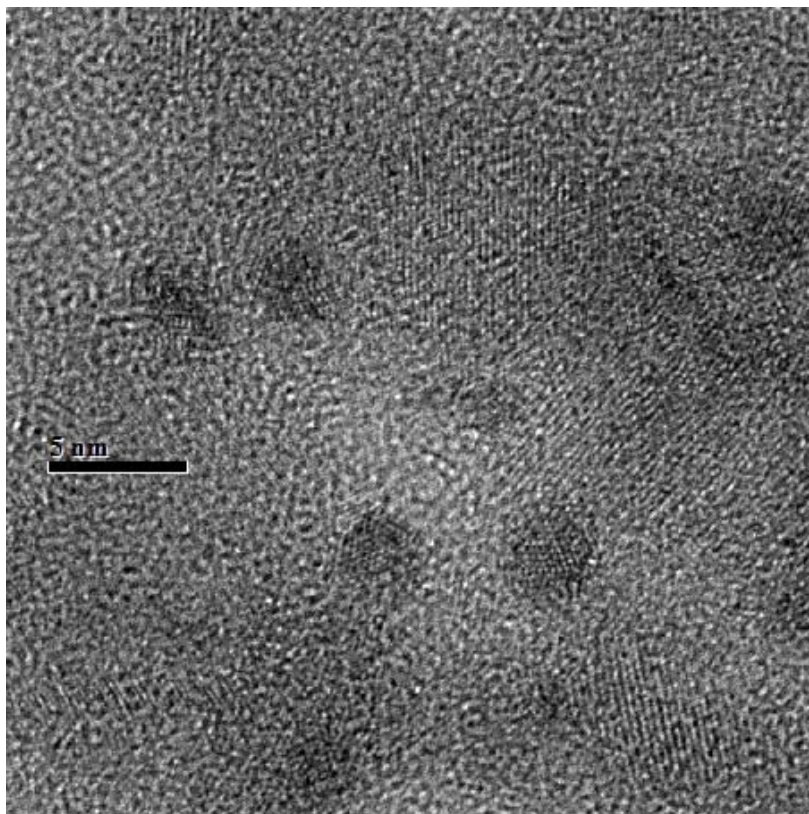


Figura 4.26 Au/TiO<sub>2</sub> 8% DPU 16h (a) TEM Contraste Z (b) TEM.

a)



b)

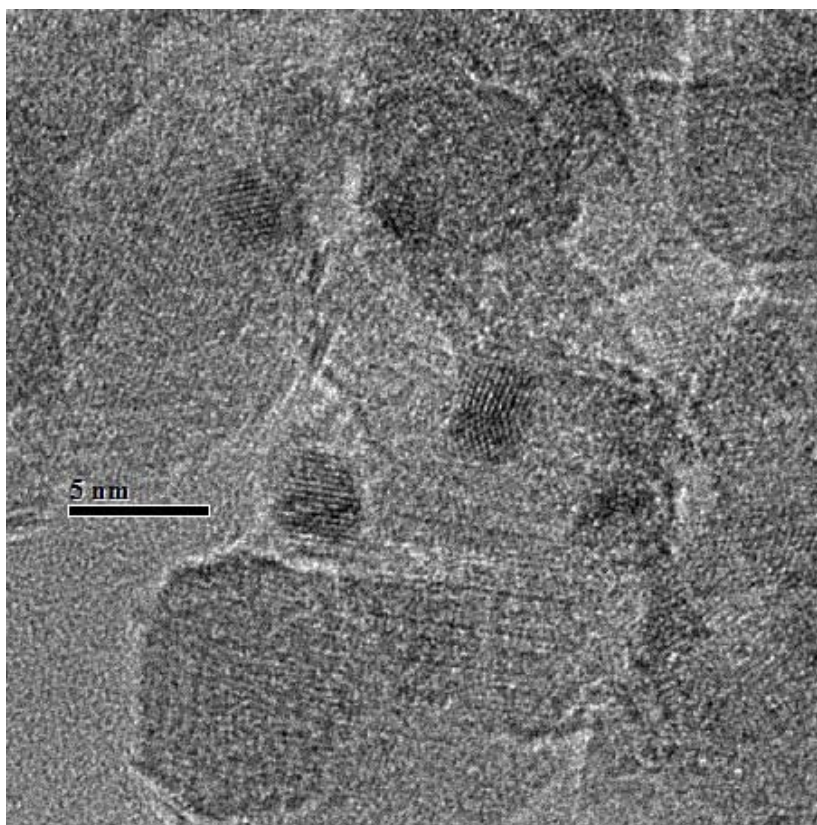


Figura 4.27 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8% DPU 16h HRTEM.

#### 4.4. Pruebas Catalíticas.

La primera variable a estudiar fue la temperatura de tratamiento térmico con el objeto de determinar la temperatura óptima de calcinación, es decir, aquella donde el rendimiento de la reacción sea el más alto. Para ello se ocuparon los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> y Au/CeO<sub>2</sub> ambos al 8%. Estos materiales fueron calcinados a 200 °C, 300 °C y 400 °C y se probaron catalíticamente de acuerdo al protocolo descrito en el apartado 2.3.

Los resultados para el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> 8% se muestran en la Figura 4.28; y los del catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> en la Figura 4.29. En estas graficas se muestra el por ciento de conversión del CO alimentado contra la temperatura de reacción. El porcentaje de conversión del CO se obtuvo de acuerdo a la Ecuación (4.3).

$$\% = \left( \frac{C_{iniciales} - C_{finales}}{C_{iniciales}} \right) * 100 \quad \text{Ec. (4.3)}$$

Donde:

$C_{iniciales}$  = conteos iniciales de CO tomados a temperatura ambiente para cada muestra

$C_{finales}$  = conteos de CO a la temperatura de reacción.

Los conteos fueron tomados de los reportes del integrador del cromatógrafo de gases y de los cuales se tomó un promedio para cada temperatura.

Para el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> 8% (Fig. 4.28) se observa que el mejor desempeño del catalizador se obtuvo cuando se calcinó a 300 °C mostrando una conversión de casi el 75 % a una temperatura de reacción de 200 °C; seguido por el catalizador tratado a 400 °C con una conversión del 63 % y por último el que se trató a 200 °C, para el cual su conversión máxima solo alcanza un 30 %, a esta misma temperatura de reacción.

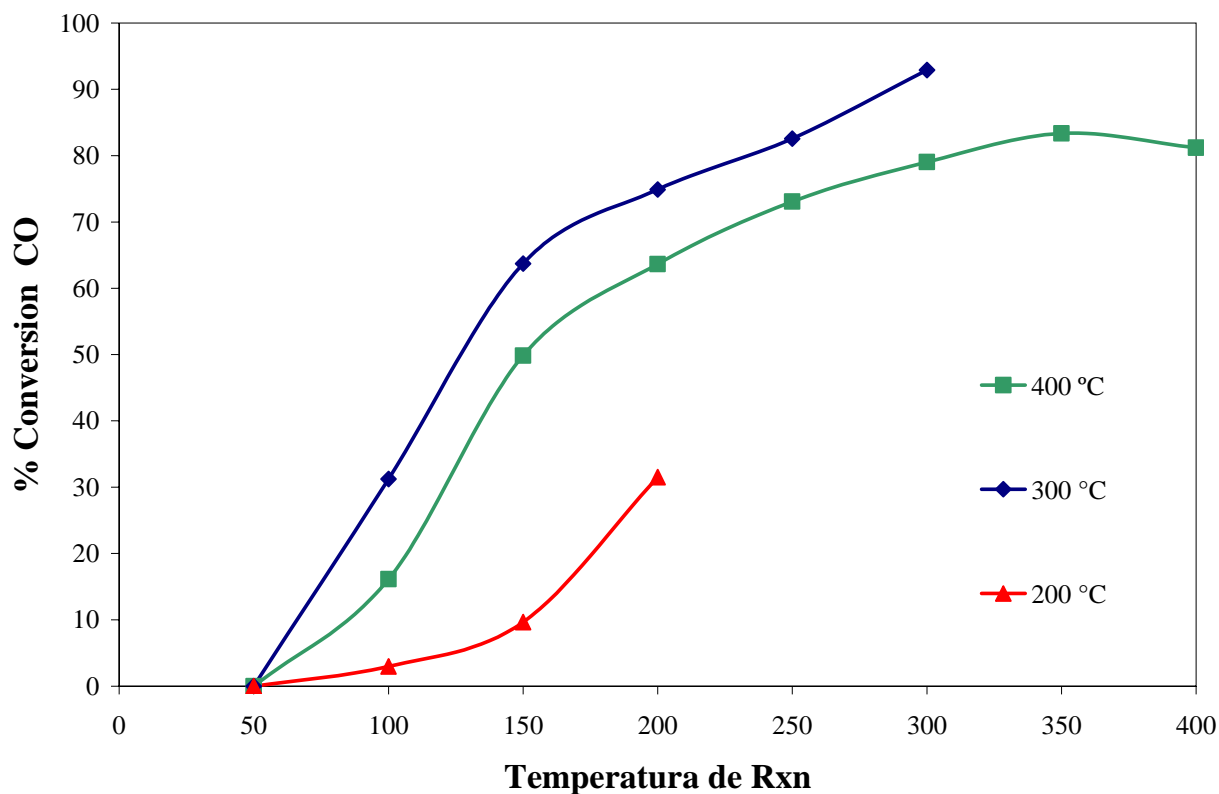


Figura 4.28 Au/TiO<sub>2</sub> 8% en la reacción WGS calcinado a diferentes temperaturas.

La Figura 4.29 presenta el por ciento de conversión de CO vs la temperatura de reacción, donde se presenta un mejor desempeño cuando la muestra es tratada térmicamente a 300 °C, seguida por la de 200 °C y por último la de 400 °C. Esto se observa a la temperatura de reacción de 150 °C, donde la muestra tratada a 300 °C presenta una conversión del 35 %, seguida por la muestra tratada a 200 °C con una conversión del 25 % y la tratada térmicamente a 400 °C presenta una conversión cercana al 20 %.

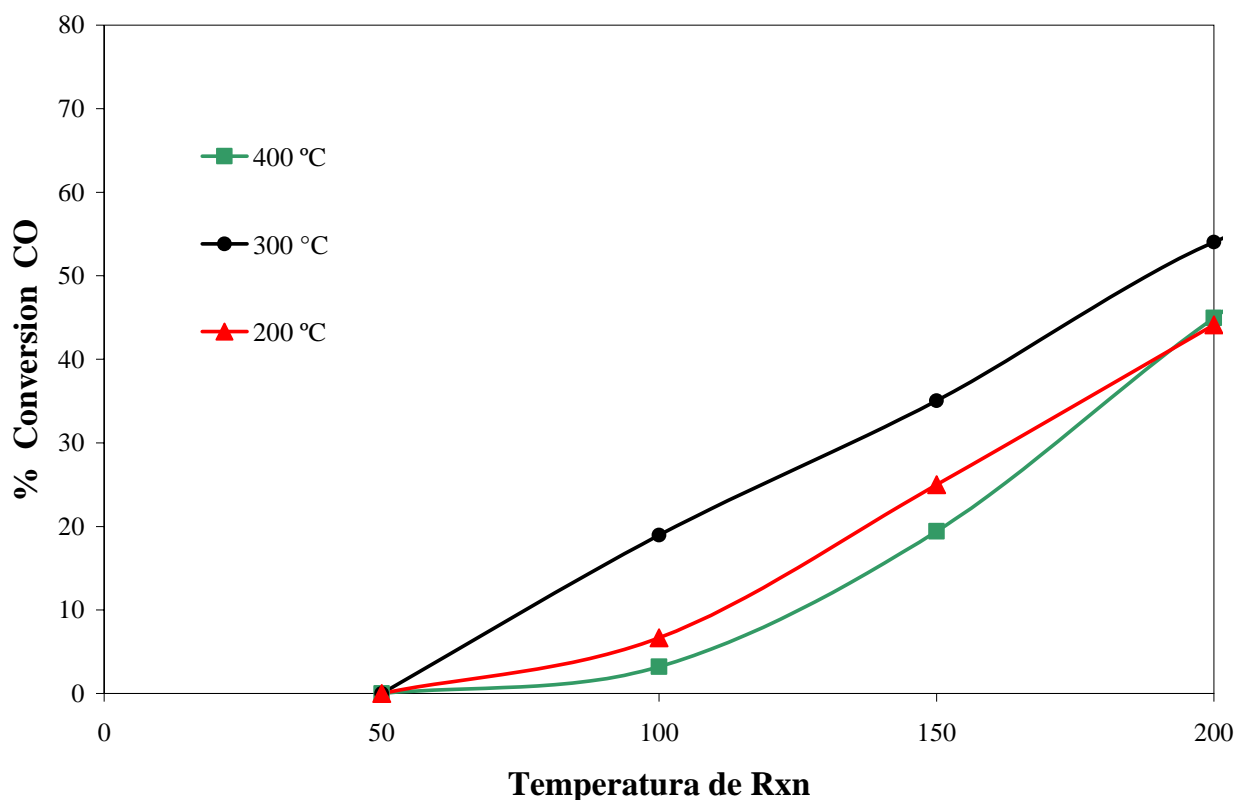


Figura 4.29 Au/CeO<sub>2</sub> 8% en la reacción WGS calcinado a diferentes temperaturas.

Para ambos casos la temperatura óptima de calcinación fue la de 300 °C, por lo que las demás muestras, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> al 4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 8% y SiO<sub>2</sub> al 8%, fueron tratadas térmicamente solamente a esta temperatura.

A la temperatura óptima de calcinación de 300 °C se ha confirmado por estudios de UV-visible en muestras preparadas por DPU [10], que todo el oro depositado ya se encuentra en estado metálico (Au<sup>0</sup>); mientras que para 200 °C aún no todo el oro está reducido. Y aunque para 400 °C también todo el oro ya se encuentra reducido se menciona, en esa misma referencia que a mayores temperaturas de calcinación existen cambios en la estructura y morfología de las nanopartículas de oro; presentando caras lisas lo cual disminuye la presencia de puntos de baja coordinación.

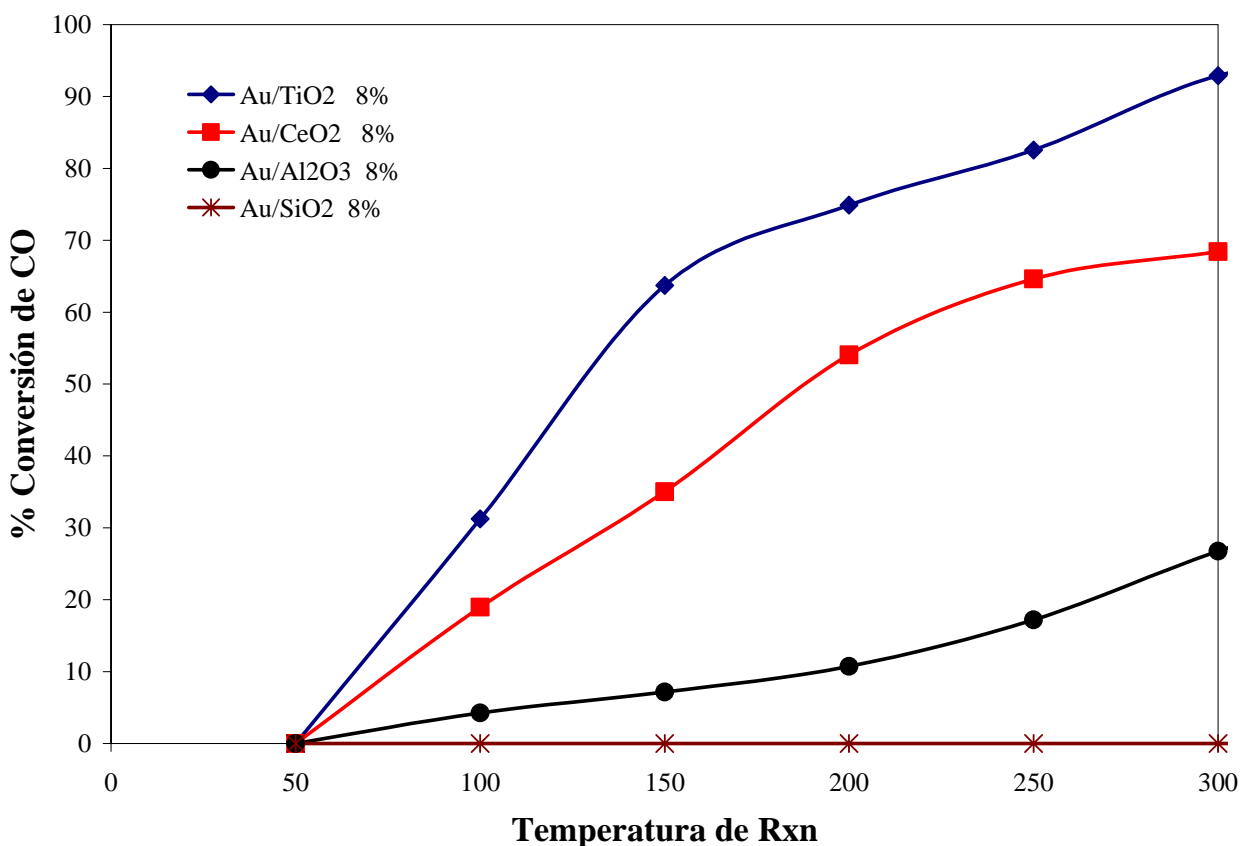


Figura 4.30 Catalizadores en la reacción WGS a diferentes temperaturas.

Cuando se comparan los resultados del % de conversión vs la temperatura de reacción de los catalizadores con una carga del 8 % en peso de Au (Figura 4.30), se observa que el mejor desempeño es el de la muestra soportada en  $\text{TiO}_2$  en todas las temperaturas, seguido por el de  $\text{CeO}_2$  y por último los de soportes inertes;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Siendo el  $\text{SiO}_2$  el único que no presentó actividad a ninguna temperatura durante la reacción y además también se trató térmicamente con  $\text{H}_2$  y se sometió a reacción obteniendo muy bajas conversiones a altas temperaturas.

Estudios posteriores se efectuaron para poder explicar la falta de actividad del catalizador preparado por AC. Se le realizó un análisis termogravimétrico al precursor de oro  $[\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3]$ . El cual consiste en calentar la muestra con una rampa de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y con un flujo de aire hasta una temperatura seleccionada, la muestra es comparada con un patrón para poder determinar la cantidad de masa perdida durante el tratamiento. Con este análisis se pudo observar

que la muestra pierde un 5 % de su masa entre los 60 °C y los 200 °C, debida quizá a residuos de la síntesis del complejo (etanol usado durante el lavado). A las temperaturas de entre 210 °C y 310 °C ocurre otra pérdida de masa del 30 % acompañada de un pico endotérmico que podría representar la evolución de los cloruros del complejo a  $\text{Cl}_2$  o a  $\text{HCl}$ , donde los hidrógenos podrían provenir de los grupos amino. Una última pérdida de masa del 22 % se presenta entre las temperaturas de 479 y 545 °C, a las cuales se presentan dos picos exotérmicos; que pudieran representar la combustión de las especies de la etilendiamina. La pérdida de masas es consistente con los por cientos en peso de las especies en el complejo de oro, Tabla 4.10. Al final del análisis una masa residual (> 40 %) corresponde a lo esperado para el oro metálico. La gráfica de estos resultados se presenta en el Figura 4.31.

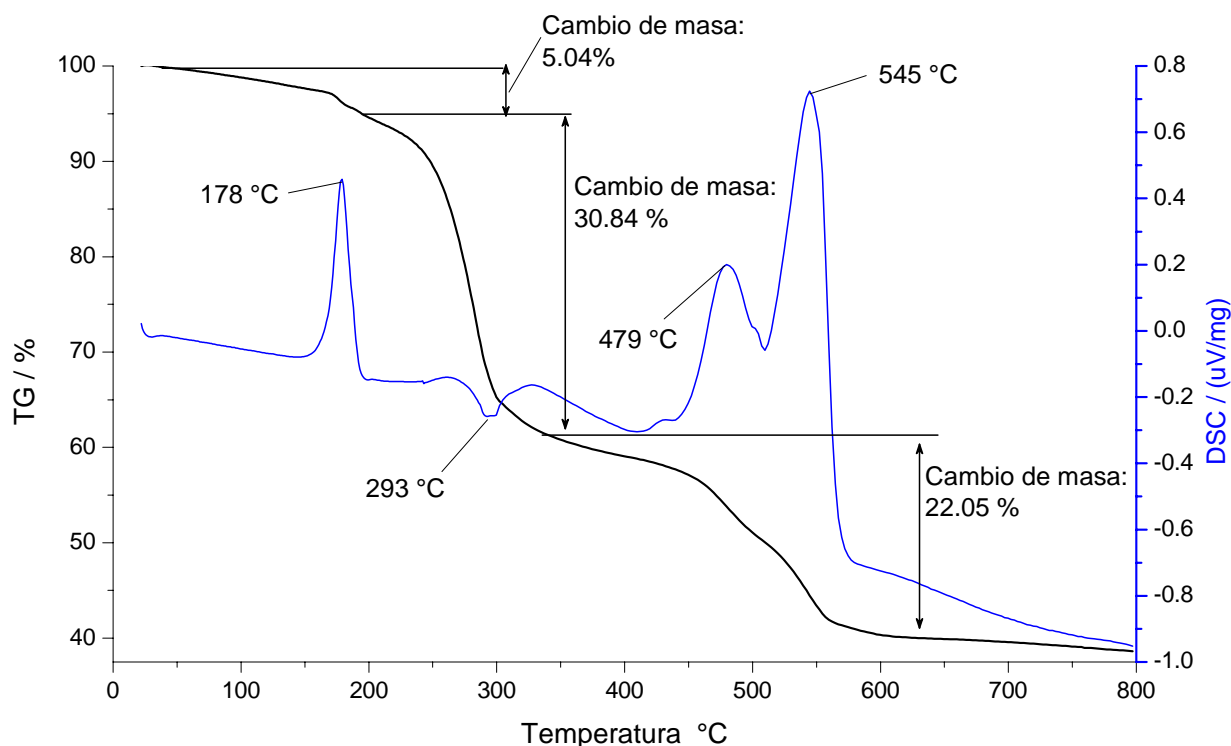


Figura 4.31 TG-DSC del complejo  $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ .

Tabla 4.10 % en peso de las especies del complejo Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

Especie	% p/p
Au	46.5
Etilendiamina	28.4
Cl	25.1

Por lo tanto se puede concluir que a la temperatura de calcinación de muestra de Au/SiO<sub>2</sub> (300 °C) no se logro eliminar por completo los residuos del precursor de oro y que los componentes de este pudieron haber funcionado como venenos de los sitios activos del catalizador.

La Figura 4.32 muestra los resultados del % de conversión de CO vs la temperatura de reacción para la reacción de WGS con los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> tratados térmicamente a 300 °C, donde se observa que el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> con 8% en peso es el que presenta una mejor conversión en todas las temperaturas reacción. Aunque la carga de oro entre los catalizadores aumente al doble, no ocurre lo mismo con la conversión; sino que solo existe una pequeña diferencia entre el % de conversión, por lo cual una carga mayor de oro no conlleva a un aumento proporcional en la actividad durante la reacción de WGS.



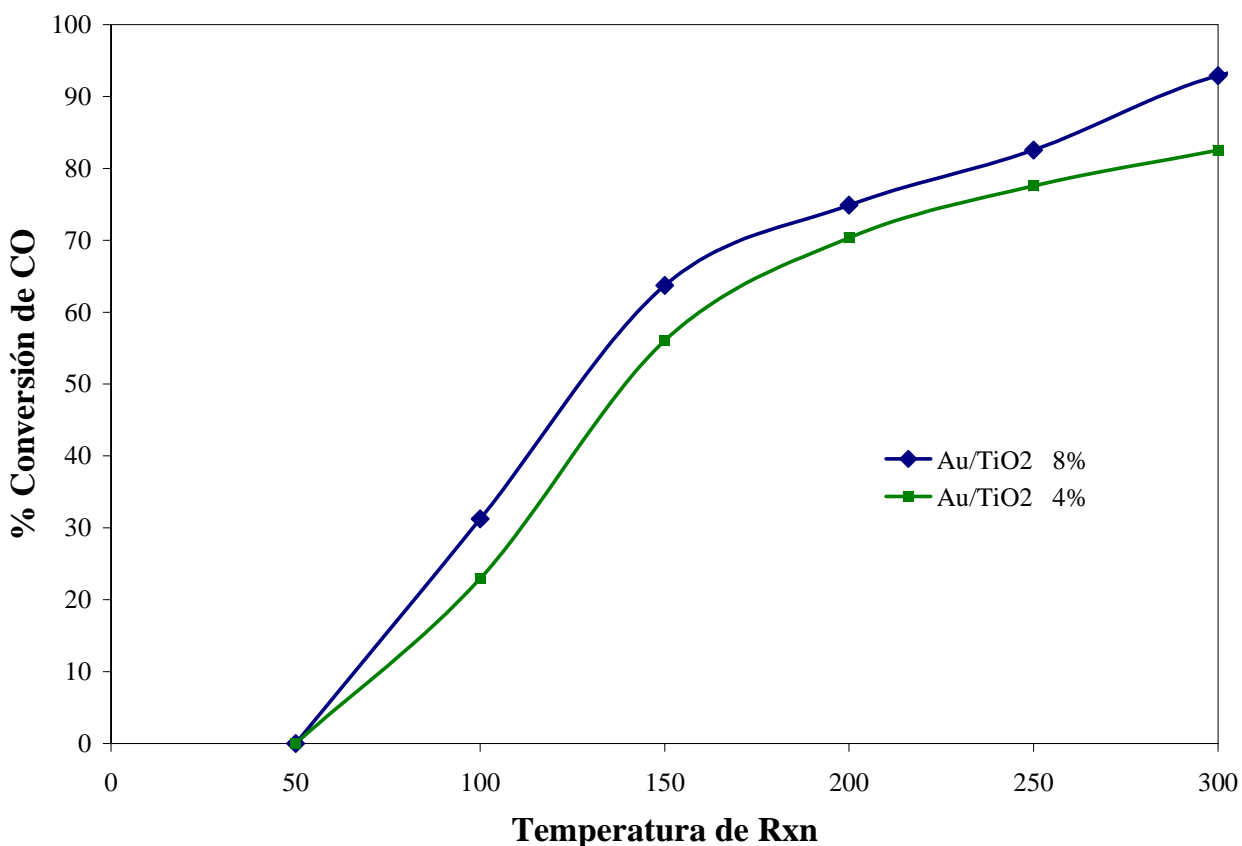


Figura 4.32 Au/TiO<sub>2</sub> al 4 % y 8 % en la reacción WGS a diferentes temperaturas

Lo anterior se observa mejor en la figura 4.33 donde se comparan las actividades de los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de reacción y con diferente carga de oro (8 y 4 %). Las actividades graficadas se encuentran reportadas por mol de Au<sup>0</sup> depositado, tomando en cuenta que con el DPU todo el oro en solución al momento de la preparación se deposita [10, 11, 19]. Donde se observa que el catalizador con una carga de oro del 4 % en peso presenta un mejor desempeño en todas las temperaturas de reacción, mostrando una diferencia notable desde los 150 °C de reacción, cabe recordar que ambos catalizadores fueron tratados térmicamente a las mismas condiciones (300 °C).

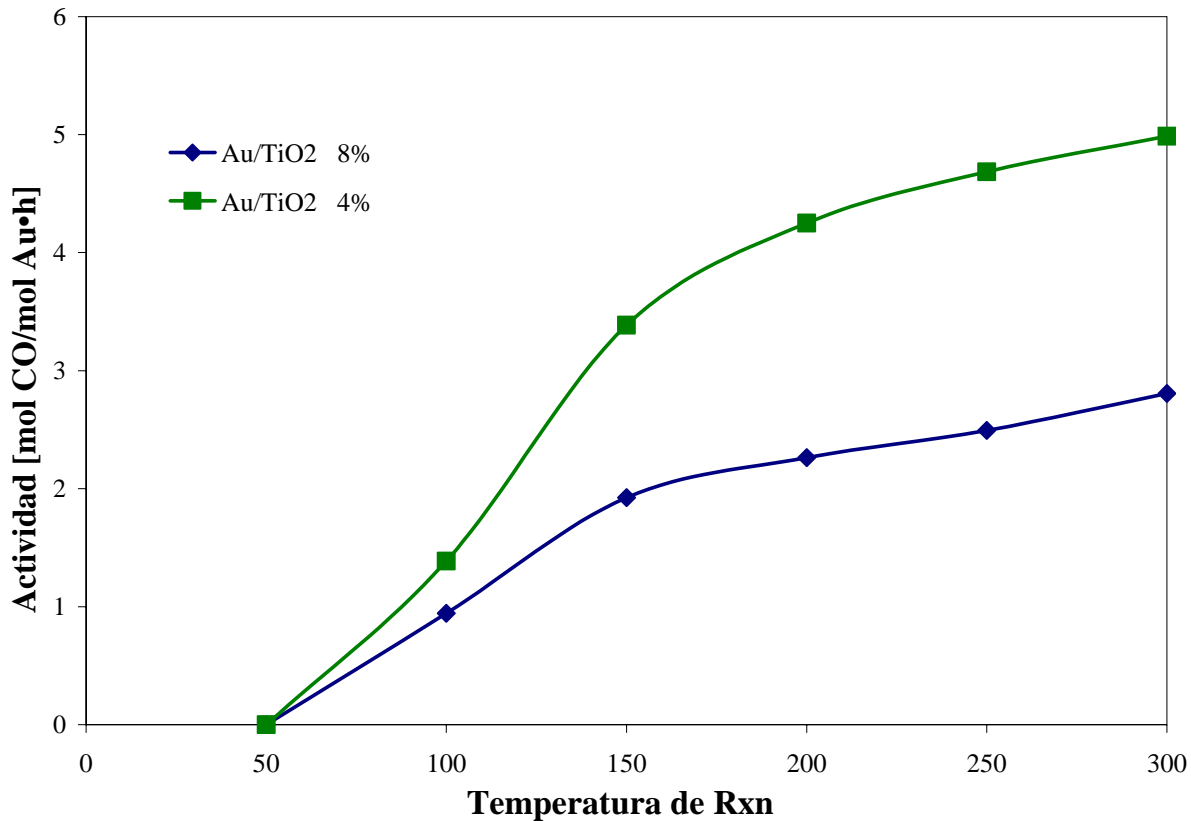


Figura 4.33 Actividades de catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> al 4 % y 8 % en la reacción WGS.

De la misma manera se presenta para los catalizadores soportados sobre CeO<sub>2</sub>, en la Figura 4.34 se grafica la actividad por mol Au<sup>0</sup> vs la temperatura de reacción. Donde se observa que hasta una temperatura de reacción de 100 °C los catalizadores presentan un desempeño muy parecido, pero a medida que aumenta la temperatura de reacción el desempeño del catalizador al 4% en peso de oro es superior al del catalizador al 8% en peso.

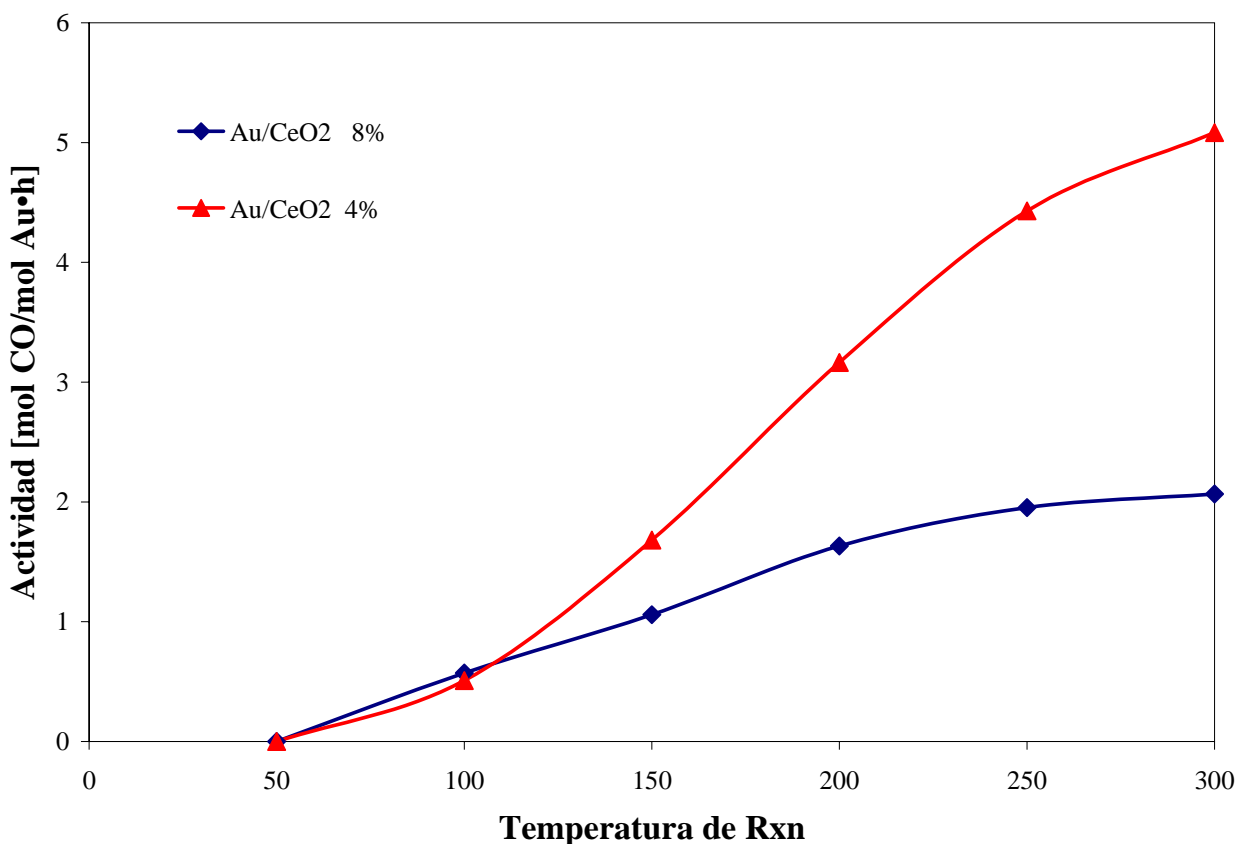


Figura 4.34 Actividades de catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> al 4 % y 8 % en la reacción WGS.

En la Figura 4.35 se presenta la grafica de desactivación de los catalizadores en la reacción de WGS. Se utilizaron 50 mg de muestra, los cuales fueron tratados térmicamente a 300 °C y la prueba de desactivación se realizó a una temperatura de reacción de 200 °C por un tiempo de 24 h; el flujo de la mezcla reactiva fue el mismo que para las pruebas catalíticas. Como se observa en los resultados los catalizadores no presentaron desactivación durante las 24 h de prueba. Es importante el incremento del por ciento de conversión de CO en los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> durante las primeras horas de prueba, esto podría deberse a la eliminación de residuos que obstruyeran algunos sitios activos. Cabe mencionar que durante estas pruebas se presentó el problema de la condensación del agua en las líneas de salida al reactor, lo que representó problemas en el cromatógrafo.

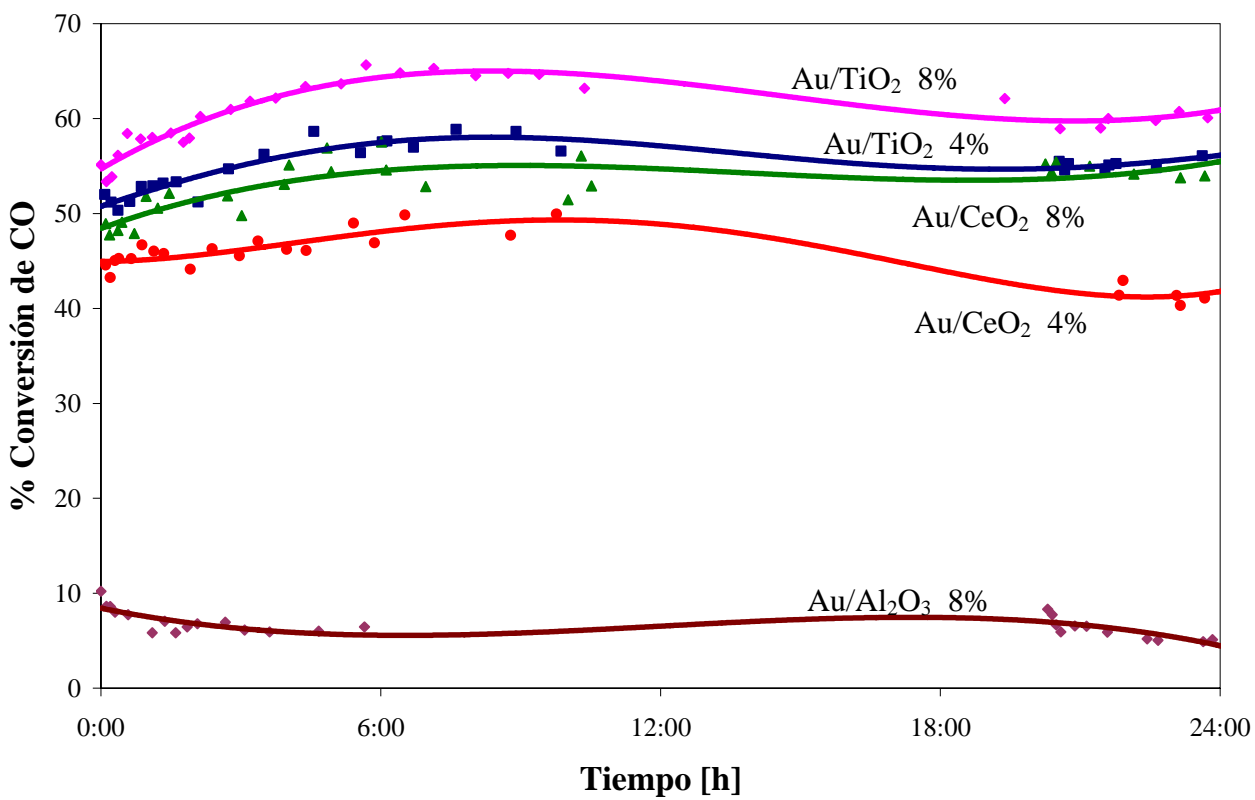


Figura 4.35 Desactivación de catalizadores en la reacción WGS a 200 °C.

## 5. CONCLUSIONES.

### 5.1. Método de Preparación.

#### 5.1.1. Adsorción Catiónica.

De acuerdo con los resultados presentados con el método de Adsorción Catiónica (AC) con  $\text{Au(en)}_2^{3+}$ , es posible el depósito de nanopartículas de oro sobre  $\text{SiO}_2$  cuando se trabaja a un pH mayor de 7 en la solución de la preparación. Siendo, el pH, un factor determinante para la cantidad de oro depositado sobre el soporte; mientras que con un tiempo de contacto mayor de 2 h no se aumenta notablemente la cantidad de oro depositado.

El tamaño de las partículas es aceptable para catálisis y sobre todo cuando se trata térmicamente en  $\text{H}_2$ , ya que el tamaño promedio de partícula se encuentra entre 1.5 y 2.9 nm.

#### 5.1.2. Depósito Precipitación con Urea.

El depósito precipitación con urea es un método adecuado para la preparación de nanopartículas de oro soportadas en óxidos con PIE superior a 4 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc) ya que permite el depósito de todo el oro presente en solución (hasta 8 %) en forma de pequeñas nanopartículas (< 5 nm).

### 5.2. Pruebas Catalíticas.

Para las pruebas catalíticas se mostró que la temperatura óptima de calcinación es 300 °C y que los catalizadores preparados en óxidos reducibles ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ) presentan una mayor actividad comparadas con la de óxidos inertes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ). Mostrando que el soporte es parte fundamental en la actividad de los catalizadores. El desempeño catalítico de las muestras en función del tipo de soporte queda expresado de la siguiente manera:



La carga en peso del oro también presentó un papel importante durante la reacción de WGS, ya que los catalizadores con un 4 % en peso obtuvieron un mejor desempeño que los preparados con un 8 % en peso. Lo cual nos indica que cargas altas de oro no garantizan un mejor desempeño del catalizador ya que las nanopartículas de oro pudieran aglomerarse en mayor medida o bien estar menos accesibles para los reactivos (problemas estéricos) cuando las cargas de oro son altas.

Estos catalizadores podrían ser utilizados en un aditamento a la entrada de los gases de reacción en una PEM, sobre todo los soportados en  $\text{TiO}_2$  ya que presentan actividad desde los 100 °C y una conversión del CO alimentado mayor del 50 % a los 150 °C. Y ningún catalizador presenta desactivación en el agua como le ocurre al catalizador comercial, además de que no presentan desactivación con el tiempo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA.

1. K.Tanaka and K.Tamaru, *A general rule in chemisorption of gases on metals*. J. Catal., 1963. **2**(5): p. 366-370.
2. Bond, G. C., *Gold: A relatively new catalyst*. Catal. Today, 2002. **72**: p. 5-9.
3. Saliba, N., Parker D. H., and Koel B. E., *Adsorption of oxygen on Au(111) by exposure to ozone*. Surf. Sci., 1998. **410**: p. 270-282.
4. Haruta, M., Yamada N., Kobayashi T., and Iijima S., *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide*. J. Catal., 1989. **115**(2): p. 301-309.
5. Buffat, P. and Borel J.-P., *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Phys. Rev. A., 1976. **13**: p. 2287-2298.
6. Haruta, M., *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catal. Today, 1997. **36**: p. 153-166.
7. Haruta, M., *When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles*. Chem. Record, 2003. **3**: p. 75-87.
8. Valden, M., Lai X., and Goodman D. W., *Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties*. Science, 1998. **281**: p. 1647-1650.
9. Mavrikakis, M., Stoltze P., and Noskov J. K., *Making gold less noble*. Catal. Lett., 2000. **64**: p. 101-106.
10. Zanella, R., Giorgio S., Shin C.-H., Henry C. R., and Louis C., *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*. J. Catal., 2004. **222**: p. 357-367.
11. Zanella, R., Giorgio S., Henry C. R., and Louis C., *Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106**: p. 7634-7642.
12. Haruta, M., *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. CATTECH, 2002. **6**(3): p. 102-115.
13. Haruta, M., *Novel catalysis of gold deposited on metal oxides*. Catal. Surveys Japan, 1997: p. 61-73.

14. Haruta, M., *The abilities and potential of gold as a catalyst*. Report of the Osaka National Research Institute, 1999. **393**: p. 1-93.
15. World Gold Council, [www.gold.org](http://www.gold.org)
16. Tsubota, S., Haruta M., Kobayashi T., Ueda A., and Nakahara Y., *Preparation of catalyst V*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991. **72**: p. 695-704.
17. Tsubota, S., Cunningham D. A. H., Bando Y., and Haruta M., *Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO<sub>2</sub> and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1995. **91**: p. 227-235.
18. Shaw, W. H. R. and Bordeaux J. J., *The decomposition of urea in aqueous media*. JACS, 1955. **77**: p. 4729.
19. Zanella, R., Delannoy L., and Louis C., *Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO<sub>2</sub> during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea*. Appl. Catal. A, 2005. **291**: p. 67-72.
20. Ertl, G., Knözinger H., and Weitkamp J., *Preparation of solid catalysts*, Ed. Wiley-VCH. 1999.
21. Parks, G. A., *The isoelectric points of solids oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems*. Chem. Rev., 1965. **65**: p. 177-198.
22. Epling, W. S., Hoflund G. B., Weaver J. F., Tsubota S., and Haruta M., *Surface Characterization Study of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Low-Temperature CO Oxidation Catalysts*. J. Phys. Chem., 1996. **1000**: p. 9929-9934.
23. Gardner, S. D., Hoflund G. B., Davidson M. R., Laitinen H. A., Schryer D. R., and Upchurch B. T., *Catalytic behavior of noble metal/reducible oxide materials for low-temperature carbon monoxide oxidation. Surface characterization of gold/manganese oxide*. Langmuir, 1991. **7**: p. 2140-2145.
24. A.M.Visco, A.Donato, C.Milone, and S.Galvagno, *Catalytic oxidation of carbon monoxide over Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparations*. Reac. Kinet. Catal. Lett., 1997. **61**: p. 219.
25. Park, E. D. and Lee J. S., *Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts*. J. Catal., 1999. **186**: p. 1-11.
26. Boccuzzi, F., Chiorino A., Manzoli M., Andreeva D., and Tabakova T., *FTIR Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts*. J. Catal., 1999. **188**: p. 176-185.



27. Valden, M., Pak S., Lai X., and Goodman W., *Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Catal. Lett., 1998. **56**: p. 7-10.
28. Block, B. P. and Bailar J. C., *The Reaction of Gold (III) with Some Bidentate Coordinating Groups*. JACS, 1951. **73**: p. 4722-4725.
29. Tecnociencia, Pilas de combustible de hidrógeno.  
[www.tecnociencia.es/especiales/hidrogeno/](http://www.tecnociencia.es/especiales/hidrogeno/)
30. Ruettinger, W., Ilinich O., and Farrauto R. J., *A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications*. J. Power Sources, 2003. **118**: p. 61-65.
31. Giroux, T., Hwang S., Liu Y., Ruettinger W., and Shore L., *Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation*. Appl. Catal. B. Environ., 2005. **56**: p. 95-110.
32. Grenoble, D. C. and Estadt M. M., *The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction*. J. Catal., 1981. **67**: p. 90-102.
33. D.L. Trimm, *Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application*. Appl. Catal. A, 2005. **296**: p. 1-11.
34. McKetta, J. J., *Inorganic Chemicals Handbook*, Ed. I. Marcel Dekker. Vol. 2. 1993, New York, USA.
35. Sakurai, H., Ueda A., Kobayashi T., and Haruta M., *Low-temperature water-gas shift reaction over gold deposited on TiO<sub>2</sub>*. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1997(3): p. 271-272.
36. Andreeva, D., Idakiev V., Tabakova T., and Andreev A., *Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Catal., 1996. **158**: p. 354-355.
37. Kahlich, M. J., Gasteiger H. A., and Behm R. J., *Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H<sub>2</sub>-Rich Gas over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Catal., 1999. **182**: p. 430-440.
38. Andreeva, D., Idakiev V., Tabakova T., Ilievaa L., Falaras P., Bourlinos A., and Travlos A., *Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO<sub>2</sub> catalysts*. Catal. Today, 2002. **72**: p. 51-57.
39. Farrauto, R. J., *Introduction to solid polymer membrane fuel cells and reforming natural gas for production of hydrogen*. Appl. Catal. B. Environ., 2005. **56**: p. 33-7.
40. Joensen, F. and Rostrup-Nielsen J. R., *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*. J. Power Sources, 2002. **105**: p. 195-201.

41. Zanella, R. and Louis C., *Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples*. Catal. Today, 2005. **107-108**: p. 768-777.
42. Goldstein, J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy C. D., Lyman h. E., Lifshin E., Sawyer L., and Michael J. R., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2a ed, Ed. P. Press. 1992.
43. Kelly, K. L., Coronado E., Zhao L. L., and Schatz G. C., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. J. Phys. Chem. B, 2002. **107**: p. 668-677.
44. Xu, H. and Käll M., *Modeling the optical response of nanoparticle based surface plasmon resonance sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002. **87**: p. 244-249.
45. Salama, T. M., Shido T., Ohnishi R., and Ichikawa M., *EXAFS/XANES, XRD, and UV-Vis Characterization of Intrazeolitic Gold(I) Prepared by Monolayer Dispersion of AuCl<sub>3</sub> inside Na-Y Zeolite*. J. Phys Chem., 1996. **100**: p. 3688-3694.
46. Pestryakov, A., Tuzovskaya I., Smolentseva E., Bogdanchikova N., Jentoft F. C., and Knop-Gericke A., *Formation of gold nanoparticles in zeolites*. International J. Modern Phys., 2005. **19**: p. 2321-2326.
47. Pestryakov, A. N., Lunin V. V., Kharlanov A. N., Kochubey D. I., Bogdanchikova N., and Stakheev A. Y., *Influence of modifying additives on electronic state of supported gold*. J. Mol. Struct, 2002. **264**: p. 129-136.

## ANEXO 1.

a) Datos para la preparación de catalizadores por DPU al 4 %.

$$m_{Au^{+3}} = \frac{0.04 \cdot 1.5}{1 - 0.04} = 0.0625 \text{ g}_{Au^{+3}}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = 0.0625 \text{ g}_{Au^{+3}} \left( \frac{393.83 \text{ g}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{196.96 \text{ g}_{Au^{+3}}} \right) = 0.1249 \text{ g}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \cdot 4.2 \times 10^{-3} M} = \frac{0.1249 \text{ g}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{393.83 \text{ g/mol}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \cdot 4.2 \times 10^{-3} M} = 0.0755 L_{H_2O}$$

$$m_{urea} = V_{H_2O} \cdot PM_{urea} \cdot 0.42M = 0.755L \cdot 60.06 \text{ g/mol}_{urea} \cdot 0.42M = 1.9 \text{ g}_{urea}$$

b) Datos para la preparación de catalizadores por DPU al 8 %.

$$m_{Au^{+3}} = \frac{0.08 \cdot 1}{1 - 0.08} = 0.0869 \text{ g}_{Au^{+3}}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = 0.0869 \text{ g}_{Au^{+3}} \left( \frac{393.83 \text{ g}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{196.96 \text{ g}_{Au^{+3}}} \right) = 0.1738 \text{ g}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \cdot 4.2 \times 10^{-3} M} = \frac{0.1738 \text{ g}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{393.83 \text{ g/mol}_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \cdot 4.2 \times 10^{-3} M} = 0.105 L_{H_2O}$$

$$m_{urea} = V_{H_2O} \cdot PM_{urea} \cdot 0.42M = 0.105L \cdot 60.06 \text{ g/mol}_{urea} \cdot 0.42M = 2.65 \text{ g}_{urea}$$

c) Datos para la preparación de catalizadores por AC al 8 %.

$$m_{Au^{+3}} = \frac{0.08 \cdot 1}{1 - 0.08} = 0.0869 \text{ g}_{Au^{+3}}$$

$$m_{Au(en)_2Cl_3} = 0.0869 \text{ g}_{Au^{+3}} \left( \frac{423.52 \text{ g}_{Au(en)_2Cl_3}}{196.96 \text{ g}_{Au^{+3}}} \right) = 0.186 \text{ g}_{Au(en)_2Cl_3}$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{Au(en)_2Cl_3}}{PM_{Au(en)_2Cl_3} \cdot 4.2 \times 10^{-3} M} = \frac{0.186 \text{ g}_{Au(en)_2Cl_3}}{423.52 \text{ g/mol}_{Au(en)_2Cl_3} \cdot 4 \times 10^{-3} M} = 0.110 L_{H_2O}$$