

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE ORO Y PLATA  
PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL MONÓXIDO DE CARBONO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:  
LUCÍA REBECA GALICIA SEGURA**

**ASESOR: 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.

## DEDICATORIA

Dedicada a mi mamá: María del Carmen  
Segura Guerrero + porque estaría muy contenta  
y porque te quiero mucho.

## AGRADECIMIENTOS

A DIOS por haberme permitido llegar hasta aquí.

A mi universidad UNAM (F.E.S-Cuautitlán) porque me siento muy orgullosa de haber logrado mis estudios en esta institución.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) y a todas las personas que laboran en este lugar donde se llevó a cabo este trabajo.

A mi asesor el Dr. Rodolfo Zanella Specia por su disposición y paciencia.

A las personas: Físico Iván Puente Lee y al Ing. Luis Rendón por haber colaborado en el análisis EDS y microscopía electrónica de transmisión respectivamente.

A mi papá Esteban Galicia Lara por apoyarme en mis estudios.

A mi hermano Esteban P. Galicia Segura.

A mi tía Raquel Segura Guerrero por todo su apoyo.

A mis abuelitas Honoría Guerrero O. y Constantina Lara Z. por todo su amor y sus consejos.

A toda mi familia Segura Guerrero y tíos Francisca Galicia L. y Jesús Segura G.

Y por último a todos mis amigos por su amistad incondicional.

Gracias los quiero a todos!!!

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA.....	1
1.2. PLATA EN CATÁLISIS.....	6
1.3. USOS DE LA PLATA.....	7
1.4. ORO EN CATÁLISIS.....	10
1.5. EFECTO DEL TAMAÑO.....	13
1.6. CATALIZADOR Ag-Au/TiO <sub>2</sub> .....	14
1.7. OBJETIVOS.....	15
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Au/TiO <sub>2</sub> .....	16
2.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Ag/TiO <sub>2</sub> .....	21
2.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	22
2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN...	23
2.5. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	24
2.6. PRUEBAS CATALÍTICAS.....	24
3. RESULTADOS.....	26
3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL	
DE LAS MUESTRAS POR EDS.....	26
3.2. TAMAÑO PROMEDIO DE LAS PARTÍCULAS.....	31
3.3.. RESULTADOS DE ACTIVIDAD.....	39
4. CONCLUSIÓN.....	48
5. BIBLIOGRAFÍA.....	50

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. Nanociencia y Nanotecnología**

En las últimas dos décadas se viene produciendo un desarrollo científico y tecnológico que ha permitido la construcción y manipulación de materiales en la escala del nanómetro, ya que al manipular la materia a escala tan minúscula de átomos y moléculas muestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas, es decir, las propiedades físicas y químicas de la materia cambian, lo cual se denomina efecto cuántico. La conductividad eléctrica, el color, la resistencia, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a escala mayor.

La NANOCIENCIA es definida como el conjunto de conocimientos y metodologías dirigidas a fabricar, estudiar y caracterizar estructuras funcionales dentro del rango de los nanómetros. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, quien es considerado el padre de la nanociencia y que en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas.

La aplicación práctica del estudio de la nanociencia es llevada a cabo por la NANOTECNOLOGIA que define las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, medidas extremadamente pequeñas “nanos” que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos, “nano” significa una mil millonésima parte de un metro ( $10^{-9}$  metros) ó la millonésima parte de un milímetro.

Una de las aplicaciones más inmediatas de la nanotecnología son las nanopartículas: unidades más grandes que los átomos y las moléculas, no obedecen a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica, poseyendo

características propias, y que están avanzando con descubrimientos casi diarios en muchos frentes. Estas nanopartículas son creadas artificialmente en laboratorios de ingeniería de partículas [1].

Existe una gran variedad de campos de aplicación de las nanopartículas. De forma general, se pueden dividir en aplicaciones de tipo fundamental e industrial entre las que se pueden destacar:

- Aplicaciones de tipo fundamental
  1. Estudio de propiedades ópticas
  2. Estudio de propiedades magnéticas
  3. Estudio de propiedades catalíticas y electrocatalíticas
  
- Aplicaciones de tipo industrial
  1. Catalizadores (dispersados y soportados) para baterías, pilas de combustible, electrodos, difusión de gas, etc.
  2. Sensores
  3. Materiales cerámicos
  4. Propiedades ópticas/ pigmentos
  5. Aplicaciones médicas y biológicas [1].

La utilización de nanopartículas metálicas tiene cada vez más impacto en áreas como la biología y la nanotecnología. Podemos mencionar su uso como nanobiosensores, como sondas de microscopia óptica de alta resolución e intensificadores de señal en moléculas únicas. Las vastas aplicaciones de las nanopartículas metálicas se deben básicamente a dos efectos: la resonancia de plasmones superficiales localizados en la región del visible y el fuerte confinamiento e intensificación del campo electromagnético en la proximidad de la nanopartícula. Estructuras de este tipo han existido en la Tierra desde que

existe la vida. La concha del molusco avalón, muy común en el Caribe, que presenta una dureza excepcional, está compuesta por bloques nanoestructurados de carbonato cálcico "pegados" por una mezcla de carbohidratos y proteínas y es una demostración viva de que los materiales nanoestructurados son mecánicamente más resistentes. Los humanos hemos aprovechado los materiales nanoestructurados desde hace mucho tiempo. Los vidrieros romanos fabricaban vidrios con nanopartículas metálicas ya en el siglo IV antes de Cristo. La copa de Licurgo es un bello objeto de vidrio que se encuentra en el Museo Británico en Londres y contiene partículas de Au y Ag de unos 50-70 nanómetros ( $10^{-9}$  metros) de diámetro distribuidas en el interior del vidrio. Estas nanopartículas hacen que la copa se vea verde cuando se ilumina con luz reflejada y roja con luz transmitida (por ejemplo, al situar una fuente de luz en su interior). Un uso similar de nanopartículas para modificar el color del vidrio fue ampliamente empleado posteriormente en los vitrales de catedrales. Asimismo el uso común de la fotografía ha dependido de la producción de nanopartículas de Ag sensibles a la luz. De modo que, a pesar de la excitación actual que provoca la nanotecnología, el uso y estudio de materiales nanoestructurados no es realmente tan reciente [2].

Las nanopartículas bimetálicas son de gran interés no sólo por su tamaño, sino también por la modificación de sus propiedades debido a la combinación de varios metales. El estudio de las nanopartículas metálicas es importante porque mediante éstas se puede reducir la contaminación mejorando la combustión de las gasolinas, diesel y de los gases que se queman en los calentadores de agua domésticos o en calderas industriales mediante la creación de nanocatalizadores eficaces, más activos y estables y con una mayor especificidad que los existentes. Tienen una gran importancia industrial porque la energía requerida para realizar el proceso es menor y esto representa ventajas ambientales y un ahorro económico; además de que podrían aportar aplicaciones para reducir la contaminación de las aguas. Otro campo de gran auge, la biotecnología vegetal para crear plantas transgénicas o en el sector de la industria farmacéutica como un nuevo método de vacunación, etc. [3].

La preparación, caracterización y aplicación de nanopartículas representa uno de los campos más interesantes en catálisis. Catálisis es el proceso a través del cual se acelera una reacción química. Generalmente, involucra a una especie, conocida como catalizador definido como 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. Existen dos familias o grupos de catalizadores:

- Catalizadores homogéneos, en este caso tanto los reactivos como el producto y el catalizador se encuentran en la misma fase formando una disolución.
- Catalizadores heterogéneos, se refieren a aquellos donde el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en fase gaseosa.

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 por ejemplo el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{CeO}_2$ ; y también aquellos que son completamente inertes como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ .

En lo que se refiere a la fase activa la mayoría de los metales utilizados son de los grupos VIII 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 solo 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 [4].

La siguiente tabla muestra algunos ejemplos de fases activas y soportes usados típicamente en la industria [5].

MATERIAL	USO
Ni	Fase activa
Pd	Fase activa
Pt	Fase activa
Cu	Fase activa
Ag	Fase activa
Zn	Fase activa
HgCl <sub>2</sub>	Fase activa
Cr(óxidos)	Fase activa
(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Catalizador
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador
TiO <sub>2</sub>	Soporte
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soporte
SiO <sub>2</sub>	Soporte
CeO <sub>2</sub>	Soporte
AlPO <sub>4</sub>	Soporte

## 1.2. Plata en Catálisis

La plata es un elemento metálico blanco y brillante que conduce el calor y la electricidad mejor que ningún otro metal. Se conoce y se ha valorado desde la antigüedad como metal ornamental y de acuñación. Exceptuando el oro, la plata es el metal más maleable y dúctil. Es más dura que el oro, pero más blanda que el cobre. Es insoluble en ácidos y álcalis diluidos, pero se disuelve en ácido nítrico o sulfúrico concentrado, y no reacciona con oxígeno o agua a temperaturas ordinarias. El azufre y los sulfuros atacan la plata, y el deslustre o pérdida de brillo se produce por la formación de sulfuro de plata negro sobre la superficie del metal. La plata ocupa el lugar 66 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, los sedimentos más notables de plata pura están en México, Perú y Noruega [6].

Como ya se describió anteriormente las propiedades excepcionales de la plata, entre las que cabe destacar su resistencia, maleabilidad y ductilidad, su conductividad eléctrica y térmica, su sensibilidad a alta reflectancia de luz y, a pesar de estar clasificada como metal precioso su reactividad, que es la base de su estudio en catálisis y fotografía. Esta versatilidad significa que hay pocos metales que puedan sustituir a la plata en la mayoría de las aplicaciones, en especial en usos de alta tecnología, en que la confiabilidad, precisión y seguridad son factores esenciales.

### **1.3. Usos de la Plata**

Industria: La plata puede encontrarse en muchas aplicaciones eléctricas, en especial en conductores, interruptores y contactos. Los contactos, que representan la mayor parte de la demanda eléctrica, proporcionan empalmes entre dos conductores que pueden separarse y mediante los cuales puede fluir la corriente. Los principales usos de la plata en la electrónica incluyen pastas para circuitos serigrafiados, capacitores cerámicos de capas múltiples, película plateada en parabrisas de automóviles con calefacción eléctrica y en adhesivos conductores.

La facilidad de electrodeposición de la plata, principalmente de las sales de cianuro de plata y cianuro de plata de potasio, explica su extendido uso en el enchapado.

La unión de materiales mediante las aleaciones para soldado de plata se ve facilitada por la fluidez y solidez del metal. Estas aleaciones se usan ampliamente en aplicaciones como equipos de refrigeración, automóviles y en el campo aeroespacial.

Entre los variados usos industriales de la plata se cuentan espejos, baterías, como catalizador en numerosas reacciones químicas y como bactericida y alguicida.

**Joyas y cubiertos:** La plata posee cualidades de elaboración similares al oro, presenta una mayor reflectividad y puede alcanzar el pulido más brillante de cualquier metal. La plata pura no se deslustra fácilmente, pero, a fin de hacerla duradera para las joyas, a menudo se alea con cantidades pequeñas de cobre. También se usa ampliamente con metales básicos en aleaciones de oro. La plata fina ha sido durante mucho tiempo la norma para los cubiertos. Los cubiertos enchapados por lo general tienen una capa de 20-30 micrones, mientras que el enchapado de las joyas es de sólo 3-5 micrones.

**Fotografía:** El proceso fotográfico se basa en la presencia de cristales de haluro de plata sensibles a la luz, que se preparan mezclando una solución de plata soluble, por lo general nitrato de plata, con un haluro metálico alcalino soluble, como el cloruro de sodio. En este sector, el mercado de la radiografía es ahora el mayor usuario final. Algo más pequeña es la demanda de los consumidores con las imágenes impresas que necesitan un poco más de plata que la que se usa en las películas mismas. Las artes gráficas explican gran parte de la demanda restante. Los fabricantes de película fotográfica exigen plata de muy alta calidad.

**Monedas:** Históricamente, la plata se usaba más extensamente en la acuñación de monedas que el oro, dada su mayor oferta y menor valor, por lo que resultaba práctica para realizar pagos rutinarios. La mayor parte de las naciones usaron la norma de la plata hasta fines del siglo XIX y las monedas

de plata representaban la moneda circulante principal. Sin embargo, después de las fiebres del oro, la norma de plata fue dando paso cada vez más al oro. La plata se fue gradualmente excluida de la acuñación habitual, aunque aún se usa en algunas monedas circulantes y en emisiones de monedas especiales para inversionistas [7].

La plata no se oxida cuando se calienta, puede ser oxidada química o electrolíticamente para formar óxido o peróxido de plata, un agente oxidante poderoso. Por esta actividad se utiliza mucho como catalizador oxidante por ejemplo para la reacción de oxidación del monóxido de carbono [8].

La plata como catalizador es utilizada para la epoxidación de etileno, oxidación de metanol, reducción de tioles [9,10]. Recientemente se descubrió que la plata soportada sobre alúmina es extremadamente activa para el abatimiento de los  $\text{NO}_x$  de los efluentes del motor a gasolina, oxidación de amoníaco [11] y puede ser usada en el control bacteriano del agua [12]. La plata al igual que el oro puede catalizar una gran variedad de reacciones, con la ventaja del bajo costo frente a los ya conocidos y probados catalizadores de Pt, Pd y Co etc. La plata al igual que el oro es un metal noble, por lo que se espera que tenga propiedades catalíticas parecidas al oro, cuando se deposite en pequeñas partículas (<5 nm) sobre diferentes soportes.

Los catalizadores de plata basados en óxidos tienen una gran capacidad catalítica para reacciones de oxidación, la importancia de alejar la plata con otros metales como el oro para la reacción de oxidación del monóxido de carbono como se verá más adelante; alejarla con el cobre radica en su capacidad catalítica para la oxidación parcial de alcoholes para producir aldehídos, ya que además presentan una estabilidad térmica superior a la de los óxidos simples de plata y cobre. Estos catalizadores se utilizan como catalizadores de oxidación, las propiedades catalíticas de estos compuestos presentan un doble interés. Por un lado, pueden catalizar reacciones a baja

temperatura entre alcoholes y oxígeno (temperatura de hasta 170 °C) dándose la oxidación parcial de los alcoholes a aldehídos. Por otro lado, a temperaturas más elevadas pueden catalizar la oxidación total de los mismos sustratos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O lo cual puede resultar de interés para el desarrollo de celdas de combustible de metanol a baja temperatura [13].

Otra de las aplicaciones de la plata a nivel de nanopartículas junto con el TiO<sub>2</sub> es utilizarlos como un biocida, es decir mata gérmenes y bacterias que causan infecciones. Ahora las nanopartículas de plata y titania han sido desarrolladas para uso en una variedad de aplicaciones donde la higiene es importante. El desarrollo de recubrimientos higiénicos es manejado por aplicaciones en campos como arquitectura y construcción, textiles, calefactores, circuitos de aire acondicionado, higiene en la salud (hospitales, escuelas) y procesos de comida. Puesto que la evolución microbiana en una gran variedad de áreas puede producir un fenómeno como corrosión, suciedad, olores y serios problemas de higiene y salud [14].

Los catalizadores de plata soportados con partículas de tamaño micrométrico son empleados comercialmente a grandes escalas en el importante proceso de oxidación del etileno involucrando oxígeno molecular.

#### **1.4. Oro en Catálisis**

El oro es el metal más dúctil y maleable que existe. Resistente y buen conductor de la electricidad, resulta fácilmente identificable por su color amarillo metálico único. Es poco reactivo, y no le afectan ni el agua, ni el calor, ni el aire, ni la mayoría de los disolventes conocidos. Sólo se deja atacar por el mercurio y por el agua regia, una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico. Su extraordinaria resistencia a la oxidación y a la corrosión le ha valido el calificativo de “metal noble”, que comparte con la plata, el mercurio, entre otros. Esta lista de propiedades han hecho de él un elemento muy especial a lo largo de la historia, conocido y apreciado desde los orígenes de la humanidad.

Prueba de ello son los excelentes trabajos de orfebrería encontrados en tumbas egipcias, minoicas, colombinas, etc. Debido a su relativa rareza comenzó a usarse como moneda de cambio y, más tarde como referencia en las transacciones monetarias internacionales, dando lugar a la creación del “patrón oro”.

Hoy, la ciencia ha logrado ver más allá de las propiedades básicas del metal dorado. Los estudios químicos de las últimas décadas han revelado que las claves de su verdadero valor se encuentran a nivel molecular. Así, los científicos han comprobado que es posible cortar el oro sólido en láminas extremadamente finas, del grosor de un cabello, sin que pierda un ápice de su fuerza y conductividad. Los átomos de oro han demostrado su afinidad para formar enlaces muy estables con el carbono presente en las moléculas orgánicas de los seres vivos. A esto se suma la obtención de nanopartículas de oro y los recientes hallazgos de sus propiedades luminiscentes y catalíticas, que han abierto paso a un amplio número de aplicaciones [15].

Como ya mencionamos anteriormente, las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica. De igual manera pasa con este metal, que empieza a ser catalíticamente activo en muchas reacciones químicas cuando es finamente dividido y soportado sobre un óxido metálico; como es el caso de  $\text{TiO}_2$ .

Haruta en 1987 descubrió que oro soportado en dióxido de titanio presentaba propiedades catalíticas extraordinarias y desde entonces lo más estudiado es oro soportado sobre  $\text{TiO}_2$ , se sabe también que el oro y el  $\text{TiO}_2$  separados son inactivos catalíticamente.

El sistema del catalizador de oro ha sido probado efectivamente en muchos experimentos de oxidación del monóxido de carbono a bajas temperaturas. Cuatro factores importantes influyen la actividad catalítica para la oxidación del monóxido de carbono: El tamaño de las nanopartículas de oro [16,17], los métodos de preparación [18,19,20,21], condiciones de pretratamiento [22,223] y el tipo de soporte [18,19,24,25].

Es importante recalcar que el tamaño de las partículas es un factor importante, no olvidando que estamos hablando de una escala tan pequeña (nanómetros), por lo tanto el tamaño óptimo de las partículas de oro para aplicaciones catalíticas es más pequeño que 5 nm y para la reacción de oxidación del monóxido de carbono es de 2-3 nm. El tamaño de las partículas es un parámetro que puede ser logrado con un control cuidadoso de las condiciones de preparación [16].

Con respecto a la contribución de soportes, la mayoría del trabajo de investigación se ha centrado en la comparación entre soportes “activos” (frecuentemente reducible) y soportes “inertes” [26,27]. Sin embargo hasta ahora no hay una conclusión inequívoca sobre si los soportes participan directamente en los procesos catalíticos. De hecho muchos experimentos demuestran que la modificación de la estructura superficial del soporte o de la morfología puede resultar una elevación de la actividad catalítica para la oxidación del monóxido de carbono [28,29].

Los soportes ácidos serían más estables que los soportes básicos debido a su interacción menor con el producto dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ . Okumura [30] observó que las nanopartículas soportadas sobre soportes ácidos como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y carbón activado por un método de injerto en fase gaseosa tenían baja actividad para la oxidación de monóxido de carbono  $\text{CO}$ . El aluminosilicato es considerado un buen soporte para catalizador, ya que tiene tamaño de poro bien definido y una gran área superficial, sin embargo se encontró una actividad catalítica pobre [31,32,33].

Se ha utilizado en diferentes experimentos dióxido de titanio como soporte, debido al carácter anfotérico de  $\text{TiO}_2$  que permite modular la carga de la superficie del óxido por ajuste del pH de la solución por debajo o por arriba de su punto isoeléctrico (PZC). Entonces es posible utilizar los procedimientos de adsorción aniónica (AA) con el complejo  $(\text{AuCl}_4)^-$  y con la adsorción catiónica (CA) con el complejo  $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$  [34], además con el método de depósito-precipitación con urea se observa que es posible alcanzar partículas pequeñas (<5 nm) después de la calcinación en aire a 300 °C [34]. Sin embargo, las

concentraciones de oro sobre el soporte resultantes de esas varias preparaciones fueron absolutamente diferentes. De hecho con una concentración de oro en solución correspondiente a un depósito teórico de Au de 8 % p/p en el caso de un depósito completo de oro sobre el soporte  $\text{TiO}_2$ , el porcentaje en peso obtenido está en el rango de 1 % p/p, para el método de adsorción aniónica y alrededor de 8 % p/p, para el depósito-precipitación con urea, dependiendo del tiempo de contacto y de la temperatura de la solución, el máximo depósito para la preparación por el método DP- NaOH fue alrededor de 3 % p/p a un pH=8. El resultado más interesante fue entonces el depósito precipitación con urea que permite obtener pequeñas partículas de Au (2-3 nm) y un depósito de metal muy alto (8 % p/p, todo el oro en solución fue depositado sobre el soporte) [34,35].

### **1.5. Efecto del Tamaño**

El tamaño de las partículas, así como la cantidad de oro depositado sobre el soporte están relacionados con el método de preparación del catalizador [43]. En la actualidad existen varios métodos para lograr depositar nanopartículas de oro.

Uno de los métodos es el depósito-precipitación con urea (DPU) en el que 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. 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 100% del oro presente en la solución [35].

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. En este tamaño la fracción de átomos

expuestos en la superficie excede el 50% [36], 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 [37,38].

La actividad catalítica de Au/TiO<sub>2</sub> para la oxidación de CO depende del método de preparación, los parámetros usados en la preparación son también importantes, la actividad catalítica también depende del tamaño de las nanopartículas de oro y de la naturaleza del soporte.

### **1.6. Catalizador Au-Ag/TiO<sub>2</sub>**

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-plata soportadas sobre dióxido de titanio TiO<sub>2</sub>, el cual es un soporte no poroso, que puede ser muy útil para la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

La reacción de oxidación del monóxido de carbono ocurre en la periferia entre el soporte y las nanopartículas de oro [39], el problema central de la oxidación del monóxido de carbono es la activación de las moléculas de oxígeno; pues las moléculas de oro adsorben las moléculas de monóxido de carbono, pero no adsorben y no activan fuertemente las moléculas de oxígeno.

Una alternativa para obtener un catalizador activo para la oxidación de monóxido de carbono es buscar un segundo metal, es decir una aleación con otro metal con mayor tendencia a la reducción, en este caso la transferencia de electrones para oxígeno podría ser más fuerte, o sea que este segundo metal

posea una afinidad con oxígeno más grande que la del oro, mientras que el oro pudiera tener una buena adsorción de monóxido de carbono. Cuando dos átomos de metales diferentes están íntimamente ligados como en una aleación, el oxígeno activado puede fácilmente reaccionar con el CO activado cercano al átomo de oro para dar el producto CO<sub>2</sub> [39].

Como ya es sabido la transferencia electrónica del metal hacia el oxígeno es un factor clave para la quimisorción del oxígeno sobre la superficie de un metal, una buena propuesta sería la plata, que tiene una gran habilidad para donar electrones. Así que combinando oro con plata pudiera ser una alternativa de alcanzar un catalizador con alta actividad para la oxidación de CO [39,40,41].

## **1.7. OBJETIVOS**

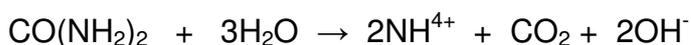
- Sintetizar catalizadores monometálicos y bimetálicos de oro y plata soportados en óxido de titanio por métodos en fase líquida.
- Caracterizar por técnicas espectroscópicas y microscópicas los materiales sintetizados.
- Estudiar los parámetros de la preparación (variantes del método: la secuencia del depósito) que puedan influir en el material final.
- Estudiar la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO de las nanopartículas sintetizadas.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Preparación del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>**

El método que se utilizó para la síntesis de este catalizador fue depósito-precipitación con Urea (DPU), desarrollado por Zanella y colaboradores [35]. Por este método el metal precursor es adherido a una suspensión acuosa del soporte y subsecuentemente precipitado como un hidróxido por elevación del pH. Al usar urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) como base de la precipitación permite la adición gradual y homogénea de iones hidróxido a través de toda la solución evitando incrementos locales de pH y permitiendo la precipitación del precursor metálico a temperaturas mayores de 60 °C.

La reacción de la hidrólisis de la urea a pH ácido es:



Las condiciones de este método son: que la concentración del precursor sea  $4.2 \times 10^{-3}$  M porque experimentalmente se ha comprobado que a esa concentración el complejo de oro que se forma puede precipitar y que la relación de moles de urea sobre moles de precursor sea igual a 100 para lograr un pH cercano a 8 [42].

Se utilizó como soporte dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) Degussa P25, área superficial= 45 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, no poroso, 70 % anatasa y 30 % rutilo, pureza >99.5 %. Y como precursor del oro se utilizó H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O (aldrich).

Antes de realizarse la preparación, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) fue previamente secado en aire a 100 °C por 24 h. La preparación fue en ausencia de luz, ya que el precursor del oro es fotosensible y puede descomponerse.

Para saber la cantidad de ácido tetracloroaurico trihidratado  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  que se requiere pesar de acuerdo al porcentaje en peso de oro que se desea tener en el catalizador se utilizó la siguiente ecuación:

$$X = \frac{m_{\text{Au}^{3+}}}{m_{\text{Au}^{3+}} + m_{\text{TiO}_2}} \dots\dots\dots \text{ecuación (1)}$$

$$m_{\text{Au}^{3+}} = \text{masa de Au}^{3+} [\text{g}]$$

$$m_{\text{TiO}_2} = \text{masa de TiO}_2 [\text{g}]$$

x= porcentaje en masa de oro requerida en el catalizador

Los catalizadores que se prepararon contienen un 4 p/p % de oro con 1.5 g de  $\text{TiO}_2$ .

Por lo tanto despejando de la ecuación, queda:

$$m_{\text{Au}^{3+}} = \frac{(m_{\text{TiO}_2})(x)}{(1-x)}$$

$$m_{\text{Au}^{3+}} = \frac{(1.5 \text{g TiO}_2)(0.04)}{(1-0.04)}$$

$$m_{\text{Au}^{3+}} = 0.0625 [\text{g}]$$

Pero como son gramos de oro (Au) y no de ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Tenemos los siguientes datos:

P.M.  $Au = 196.967 \text{ g/mol}$

P.M.  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O = 393.778 \text{ g/mol}$

$$0.0625 \text{ gAu} * \frac{1 \text{ mol}}{196.967 \text{ gAu}} * \frac{393.778 \text{ gHAuCl}_4 \cdot 3H_2O}{1 \text{ mol}} = 0.12495 \text{ gHAuCl}_4 \cdot 3H_2O.$$

Por lo tanto ésta es la cantidad de ácido tetracloroaurico que se pesó y que corresponde al 4 p/p % de oro.

Para saber en que volumen se tiene que disolver se hizo lo siguiente:

Sabiendo que la concentración del precursor ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) es  $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  [35].

$$\frac{1L}{4.2 \times 10^{-3} \text{ molHAuCl}_4 \cdot 3H_2O} * \frac{1 \text{ mol}}{393.778 \text{ gHAuCl}_4 \cdot 3H_2O} * \frac{0.1249 \text{ gHAuCl}_4 \cdot 3H_2O}{1 \text{ mol}} = 0.075519L$$

$$= 75.51 \text{ mL}$$

Teniendo como datos de acuerdo a [40] que el precursor y la urea guardan la siguiente relación:

$$\frac{\text{moles de urea}}{\text{moles de HAuCl}_4} = 100$$

Se pueden calcular los moles de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$

$$\frac{4.2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1L} * \frac{0.075519L}{1 \text{ mol}} = 3.171798 \times 10^{-4} \text{ moles HAuCl}_4 \cdot 3H_2O$$

De acuerdo a la relación anterior las moles de urea serían 0.03171798 moles.

En base al peso molecular de la urea (60 g/mol) se obtiene el peso de la urea:

$$\frac{60g}{1mol} * \frac{0.03171798mol}{1} = 1.9030gUrea$$

Teniendo las cantidades necesarias se llevo a cabo la síntesis del catalizador:

Al pesar el precursor se hizo de manera rápida, porque como ya mencionamos el precursor es fotosensible y se llevó al volumen adecuado de igual manera en un matraz aforado color ámbar para protegerlo de la luz, también se pesó la cantidad de urea y se llevó al mismo volumen donde ya se encontraba el precursor, posteriormente se colocó en un reactor donde se puso en agitación constante, por último se le agregó el soporte (TiO<sub>2</sub>) y se cubrió cuidadosamente todo el reactor con papel aluminio para que no dejara pasar la luz.

Se dejó en agitación alrededor de 16 h, para que el oro se depositara de manera adecuada sobre el soporte. A una temperatura de ~80 °C.

Después de que reaccionó el precursor y el soporte durante 16 h se realizó la separación de la solución precursora por centrifugación (5000 rpm por 15 min). Es decir la solución que se encontraba en el reactor, que era incolora se colocó en unos recipientes cilíndricos y se colocaron en una centrífuga durante 15 min a 5000 rpm, de esta manera queda el sólido en la parte inferior de estos cilindros y a la solución suspendida se le toma el pH y posteriormente se desecha.

El sólido que queda en la parte inferior se resuspende nuevamente en agua destilada ~150 mL, ya que se ha reportado [35] que es necesario utilizar una relación de 100 mL de agua por cada gramo de catalizador. Y se pone nuevamente en agitación, esta vez por 10 min a 60 °C. A este procedimiento se le llama *lavado*; los sólidos son suspendidos en el agua (150 mL/g), agitados por 10 min en el reactor y centrifugados nuevamente. Este procedimiento se realizó 4 veces para remover los iones residuales Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> o las especies de oro que no interactuaron con el soporte.

Al tomar el pH a las aguas de lavado cada vez que se realizó la centrifugación se observó como éste iba disminuyendo, debido a que cada vez existían menos impurezas y por lo tanto el pH tiende al del agua.

Al terminar el procedimiento de lavado, es decir una vez que se repitió por cuarta ocasión, se tomaron los cilindros que contenían el sólido aún húmedo y se cubrieron con una tela sujetándolos fuertemente con ayuda de unas ligas y se introdujeron en la estufa. De esta manera se realizó el secado bajo vacío y con una temperatura de 95 °C por 2.5 h. Una vez pasado este tiempo se sacaron y se extrajo el sólido de los cilindros colocándolo en un frasco pequeño color ámbar que se guardó en un desecador cubriéndolo de la luz con un cartón y bajo vacío.

Al sólido se le aplicó un tratamiento térmico ó tratamiento de calcinación, por cada 100 mg de muestra se necesita un flujo de aire de ~90 mL/min para llevarlo a una temperatura de 300 °C con un flujo de 2 °C/min y manteniéndolo a ésta temperatura por cuatro horas. Este tratamiento térmico permite la descomposición de los complejos Au<sup>3+</sup> para formar las partículas metálicas de oro [18].

El procedimiento que se ha descrito hasta aquí es únicamente para preparar el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>, pero sin plata. A continuación se describe el procedimiento para el depósito de plata.

## **2.2. Catalizador Ag/TiO<sub>2</sub>**

Para preparar las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> se realizó el mismo procedimiento, pero sin urea como base de la precipitación, para el caso de la plata se utilizó hidróxido de sodio NaOH como precipitante. Y como precursor de la plata se utiliza AgNO<sub>3</sub>.

Para saber la cantidad que se tiene que pesar de nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$  que corresponde al porcentaje en peso que queramos de plata Ag hacemos uso de la ecuación (1) que se utilizó para el oro.

Se pesa la cantidad necesaria de nitrato de plata que corresponde al 4 p/p %, se disuelve en el volumen correspondiente y se coloca en el reactor, agregándole el  $\text{TiO}_2$ , el pH se fija en 9 con el NaOH para obtener la especie de plata Ag que se requiere: AgOH.

El reactor se cubre perfectamente con papel aluminio y se deja reaccionar por 2 horas, después de esto los pasos son los mismos que para la preparación de oro: separación, lavado, secado y tratamiento térmico.

Para depositar el oro y la plata juntos se llevaron a cabo dos estrategias:

- Coprecipitación de los dos metales
- Depositando primero un metal y luego el otro, para lo cual se llevaron a cabo tres opciones:
  1. Se depositó el primer metal y posteriormente se le depositó el segundo metal en el material húmedo. Es decir se depositó el primer metal y se llegó hasta la fase de lavado y sobre el material lavado (no secado) se depositó el segundo metal.
  2. Se depositó el primer metal, se lavó el material, se secó y se le depositó el segundo metal.
  3. Se depositó el primer metal, el material se lavó, se secó y se trató térmicamente posteriormente se le depositó el segundo metal.

Se sintetizaron 9 catalizadores de la siguiente manera:

- Primero se sintetizaron los catalizadores monometálicos:
  1. Se depositó el oro sobre el  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Au/TiO}_2$ ).

2. Se depositó la plata sobre el  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ).

- Posteriormente se sintetizaron los catalizadores bimetálicos:

3. Se depositaron ambos metales por coprecipitación ( $\text{Au-Ag}_{\text{cop}}/\text{TiO}_2$ ).

4. Se depositó primero el oro y se le depositó la plata en el material del

oro húmedo ( $\text{Ag-Au}_{\text{húm}}/\text{TiO}_2$ ).

5. Se depositó el oro, se lavó el material, se secó y se le depositó la plata en el material del oro seco ( $\text{Ag-Au}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2$ ).

6. Se depositó el oro, se lavó el material, se secó y se trató térmicamente y se le depositó la plata ( $\text{Ag-Au}_{\text{t.térm}}/\text{TiO}_2$ ).

7. Se depositó primero la plata y luego el oro en el material húmedo de

la plata ( $\text{Au-Ag}_{\text{húm}}/\text{TiO}_2$ ).

8. Se depositó la plata, se lavó el material, se secó y se le depositó el

oro en el material seco de la plata ( $\text{Au-Ag}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2$ ).

9. Se depositó la plata, se lavó el material, se secó, se trató térmicamente y se le depositó el oro ( $\text{Au-Ag}_{\text{t.térm}}/\text{TiO}_2$ ).

### **2.3. Caracterización de Catalizadores**

Una vez sintetizados estos catalizadores se llevaron a cabo pruebas para conocer algunas de sus características: como el tamaño de partícula, análisis químico para indicar que elementos están presentes y actividad catalítica.

### **2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión**

Para obtener el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM), el microscopio utilizado fue un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM y una vez obtenidas las imágenes se realizó un conteo de partículas.

En un microscopio electrónico de transmisión 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 absorbidos por el objeto mientras 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. Estas técnicas de imagen como la microscopía de barrido por transmisión de contraste Z (High Angle Angular DF. HAADF) son usadas para la caracterización estructural de materiales, ya que proporcionan imágenes tipo tomografías. La señal HAADF varía como  $\rho T Z^{3/2}$ , donde T es el espesor de la muestra,  $\rho$  es la densidad y Z es el número atómico. Se puede producir una imagen la cual muestre contraste espesor-masa (la señal es proporcional al número de átomos) o imágenes en contraste Z (la señal es proporcional al número atómico de los átomos).

## **2.5. Análisis Elemental**

Empleando un detector de rayos X en un microscopio electrónico es posible hacer un análisis químico de la muestra en escala puntual, indicando qué elementos están presentes en determinada área de la muestra. Los detectores de rayos X más utilizados en microscopio son el "Energy Dispersive Spectroscopy" (EDS) y el "Wavelength Dispersive Spectroscopy" (WDS) éste permite un análisis rápido y simultáneamente puede detectar varios elementos, gracias a que segrega o dispersa las diferentes señales de acuerdo a su energía empleando un detector de cristal semiconductor. Cuando los fotones de rayos X golpean el cristal semiconductor, este absorbe una cantidad de energía determinada, que es convertida en una señal eléctrica, la cual es emitida, amplificada y digitalizada para alimentar un analizador multicanal, que identifica los elementos que originaron esa señal y la despliega gráficamente [43].

## 2.6. Pruebas Catalíticas

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un equipo de micro reacción acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N con Detector de Ionización de Flama FID. El sistema de reacción en fase gas, es un sistema de micro-reacción (in-situ research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo en el que se realizan in-situ el tratamiento térmico de los materiales, para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de la reacción. En este sistema se pueden realizar estudios cinéticos, ya que permite temperaturas de reacción desde -25 hasta 600 °C.

En el reactor se colocaron 40 mg de catalizador al cual se le hace pasar un flujo de 80 mL/min a 2 °C/min hasta 200°C durante 4 h, posteriormente se enfría a temperatura ambiente, esto es para asegurarse que el metal se encuentre en su estado reducido.

Una vez tratado térmicamente se inició la reacción de oxidación del monóxido de carbono CO, para este análisis se hace pasar 60 mL/min de N<sub>2</sub>, 20 mL/min diluido en N<sub>2</sub> de CO y 20 mL/min de O<sub>2</sub> al 5 % en N<sub>2</sub>, que es la cantidad que resultó después de hacer los cálculos y que corresponden al 1 % en volumen de CO y el 1 % de O<sub>2</sub> en volumen, tomando como base 100 mL/min, comenzando con una temperatura de -8 °C a 300 °C, esto es para observar la dependencia de la actividad catalítica o conversión del catalizador con respecto a la temperatura; es decir, como aumenta la actividad del catalizador al incrementar la temperatura. De esta manera se observó en el monitor los picos que representaban al monóxido de carbono mediante tiempos de retención en el minuto 2.04 y el pico del dióxido de carbono en el minuto 4.02. Estos picos nos ayudan a determinar las concentraciones calculando el área bajo la curva del pico y así poder calcular la conversión que va teniendo respecto a la temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$X = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}$$

Donde:

$C_{A0}$  = Concentración inicial, es decir la tomada a la menor temperatura al inicio de la reacción.

$C_A$  = Concentración tomada a la temperatura de reacción.

$X$  = Porcentaje de conversión

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Análisis Elemental de las Muestras por EDS

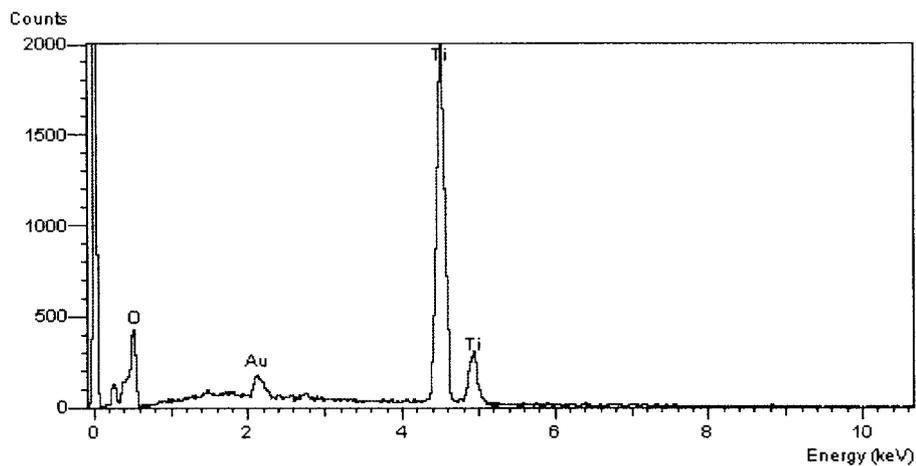
Para comprobar que efectivamente se haya depositado el 4 % p/p de oro y de plata sobre el soporte  $\text{TiO}_2$  que se propuso, se realizaron pruebas EDS, técnica analítica que proporciona el análisis químico elemental de la estructura observada para estructuras de tamaño hasta de 0.5 nm y se observó la cantidad que contenían.

Por ejemplo para la muestra que sólo contiene oro ( $\text{Au/TiO}_2$ ) se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Análisis Elemental**

Elemento	% p/p
Oxígeno	52.4
Titanio	42.8
Oro	4.1

Mediante este análisis entonces se comprobó que esta muestra contiene 4.1% de oro, lo cual es un resultado muy aproximado al teórico (4 % p/p). La Figura 1 es un espectro donde se representan mediante picos los elementos que se encuentran presentes en la muestra, como era de esperarse se observan los picos del oxígeno en el valor de energía 0.46 KeV, el pico del oro en 2.2 KeV y también se pueden observar dos picos del titanio: el más grande en 4.45 KeV y uno más pequeño en 4.9 KeV.

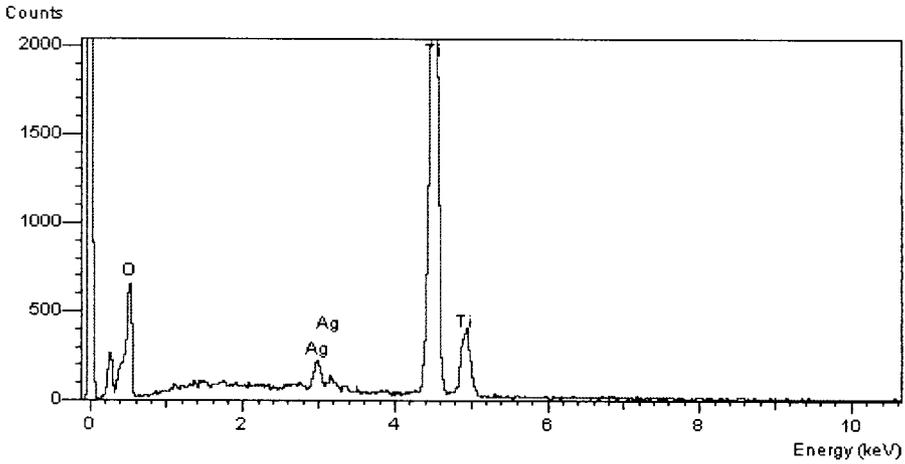


**Figura 1. Espectro EDS de la muestra Au/TiO<sub>2</sub>.**

Para la muestra que contiene sólo plata (Ag/TiO<sub>2</sub>) se hizo el mismo análisis. Como se puede observar en la Tabla 2 el contenido de plata fue de 4.4 % p/p.

**Tabla 2. Análisis Elemental**

Elemento	% p/p
Oxígeno	42.9
Titanio	52.8
Plata	4.4



**Figura 2. Espectro EDS de la muestra  $\text{Ag/TiO}_2$ .**

En el espectro de la Figura 2 se pueden observar dos pequeños picos de la plata en los valores de energía de 3.0 y 3.2 KeV, y de igual manera se encuentran presentes los picos de los elementos oxígeno en 0.45 KeV y del titanio en 4.45 KeV y 4.9 KeV.

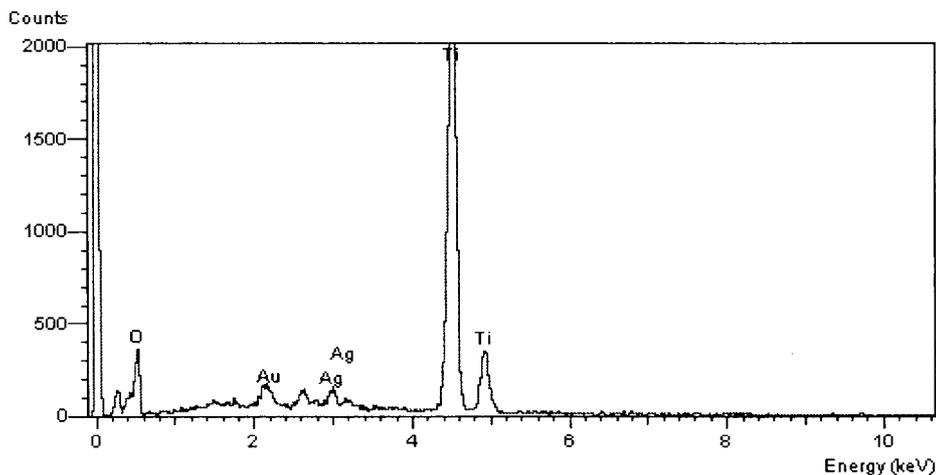
Para una muestra que contenía a los dos metales ( $\text{Au-Ag}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2$ ).

En la Tabla 3 observamos que el porcentaje del oro es de 4.5 % p/p y de la plata 4.3 % p/p, ambos valores rebasan ligeramente el valor teórico de 4 % p/p.

**Tabla 3. Análisis Elemental**

Elemento	% p/p
Oxígeno	22.1
Titanio	66.9
Plata	4.3
Oro	4.5

En la Figura 3 se observan los picos de ambos elementos plata y oro además de los elementos oxígeno y titanio, los picos de la plata se pueden observar en los valores 3 y 3.2 KeV y el pico del oro en 2.2 KeV, el pico del oxígeno en 0.45 KeV y los del titanio en 4.45 y 4.9 KeV.



**Figura 3. Espectro EDS de la muestra Au-Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub>.**

**Tabla 4. Resultados de EDS.**

Muestra	% Au teórico	%Ag teórico	%Au exp.	%Ag exp.
Au/TiO <sub>2</sub>	4%		4.1%	
Ag/TiO <sub>2</sub>		4%		4.4%
Au-Ag <sub>cop</sub> /TiO <sub>2</sub>	4%	4%	0.9%	5.2%
Ag-Au <sub>húm</sub> /TiO <sub>2</sub>	4%	4%	4.1%	3.8%
Ag-Au <sub>sec</sub> /TiO <sub>2</sub>	4%	4%	3.9%	3.3%
Ag-Au <sub>t.tér</sub> /TiO <sub>2</sub>	4%	4%	3.9%	4.6%
Au-Ag <sub>húm</sub> /TiO <sub>2</sub>	4%	4%	4.5%	4.2%
Au-Ag <sub>sec</sub> /TiO <sub>2</sub>	4%	4%	4.5%	4.3%
Au-Ag <sub>t.tér</sub> /TiO <sub>2</sub>	4%	4%	4.2%	3.0%

La Tabla 4 presenta los resultados obtenidos para las nueve muestras estudiadas. Se observa que casi todas las muestras contienen un porcentaje muy aproximado al 4 % p/p teórico, exceptuando las muestras: Au-Ag<sub>t.tér</sub>/TiO<sub>2</sub> en donde el contenido de plata es ligeramente menor al 4 % teórico y la muestra Au-Ag<sub>cop</sub>/TiO<sub>2</sub> donde el contenido de oro es mucho menor al contenido teórico de oro y el contenido de plata es ligeramente mayor al 4 % p/p teórico. En el caso de la muestra coprecipitada pudo haber competencia entre el oro y la plata por las especies de superficie del TiO<sub>2</sub>, en el caso de la plata pudo haberse dado una interacción electrostática entre las especies de superficie del TiO<sub>2</sub> (TiO<sup>-</sup>) y el Ag<sup>+</sup> dejando pocas especies de superficie disponibles para el depósito de los iones de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. En el caso de la muestra Au-Ag<sub>t.tér</sub> una parte de la plata metálica pudo haberse lixiviado en la solución de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> debido al bajo pH inicial de esta solución (al inicio de la preparación pH ~ 2). Las otras muestras (Au-Ag<sub>húm</sub>, Au-Ag<sub>sec</sub>) en las que se depositó inicialmente la plata y posteriormente el oro, la plata no se lixivió debido a que ésta aún no estaba en forma metálica sino en forma de un complejo de Ag<sup>+</sup> (AgOH).

### 3.2. Tamaño Promedio de las Partículas

Como se ha mencionado anteriormente el tamaño promedio de las partículas es un factor muy importante para la actividad catalítica, así mismo se sabe que el tamaño óptimo para la reacción de oxidación del monóxido de carbono es de 2-3 nm. Con el objeto de determinar el tamaño promedio de partícula se realizaron observaciones de microscopía electrónica de transmisión. Con la ayuda de estas imágenes se pudo hacer un conteo de partículas y así obtener el tamaño promedio de las partículas y la distribución de tamaños de partícula para algunas de las muestras.

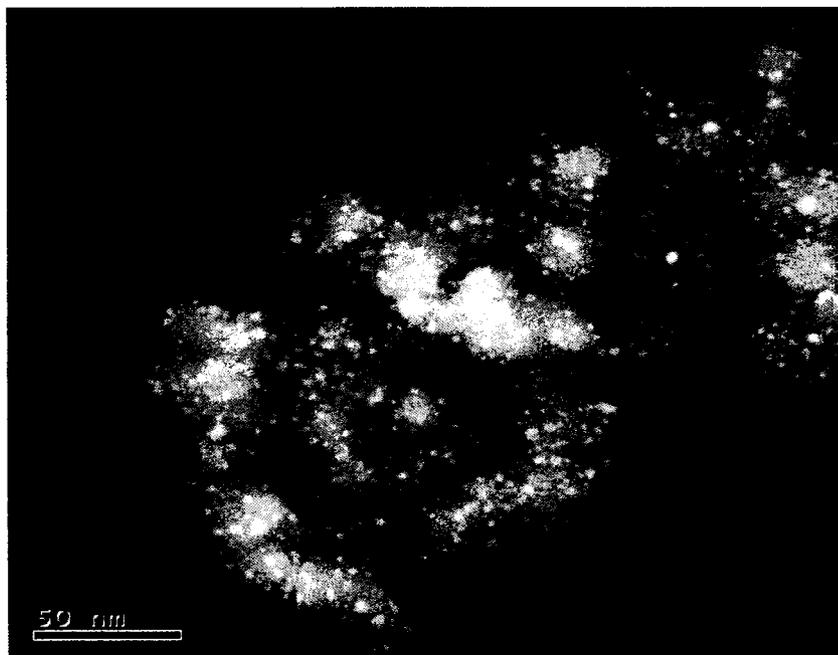
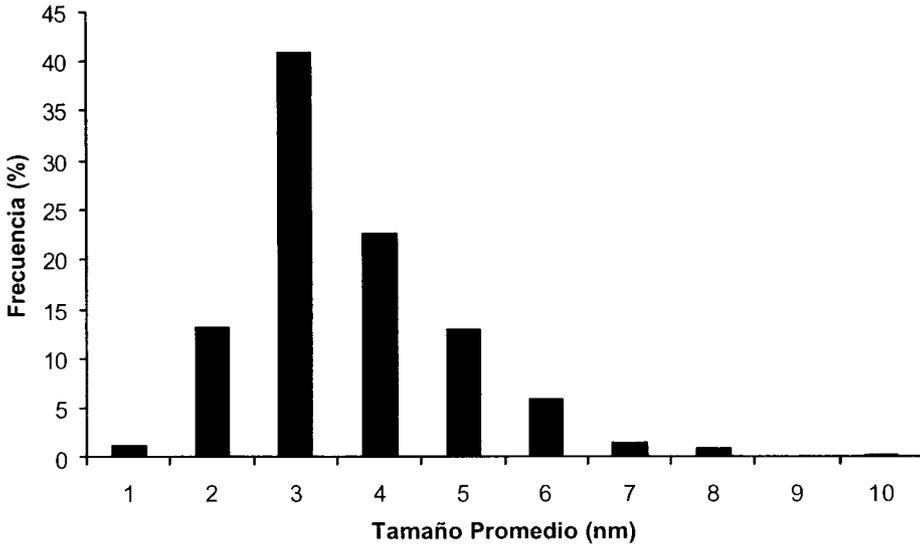


Figura 4. Imagen de TEM (contraste Z) de muestra Ag-Au<sub>húm</sub>/TiO<sub>2</sub>.

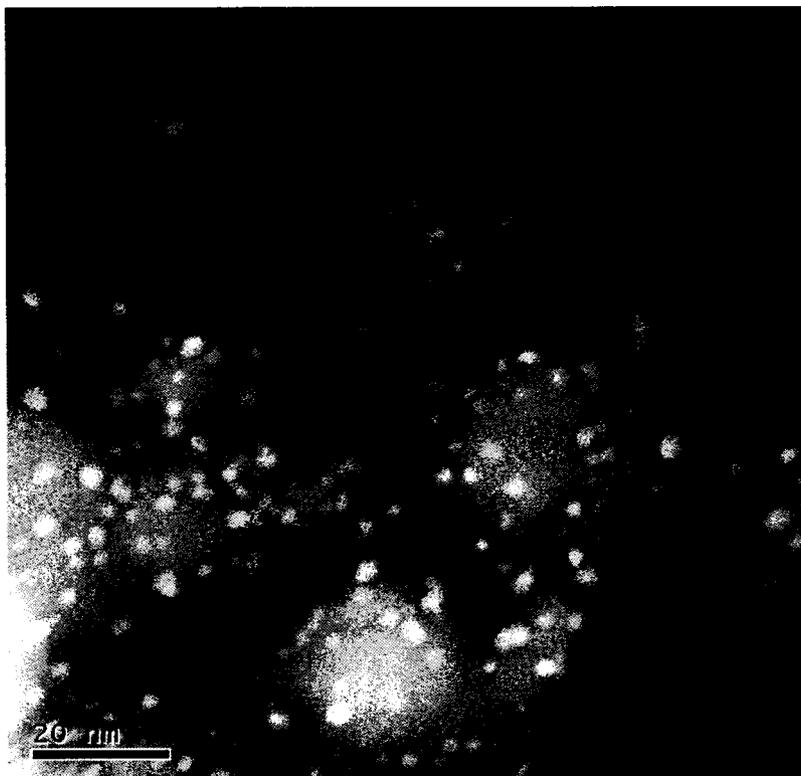
La Figura 4 es una imagen de contraste Z, es decir donde la señal es proporcional al número atómico de los elementos presentes en la muestra  $\text{Ag-Au}_{\text{húm}}$ . En ella se observa que tanto las partículas de oro como las de plata están bien distribuidas en la superficie del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Se observa que algunas de las partículas son ligeramente más brillantes que otras, podría suponerse que las partículas de mayor brillo son las de oro y las que se muestran más opacas podrían ser las de plata.



**Figura 5. Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra  $\text{Ag-Au}_{\text{húm}}/\text{TiO}_2$  reducida en flujo de aire (90 mL/min) a 300 °C con una rampa de 2 °C/min durante 4 h.**

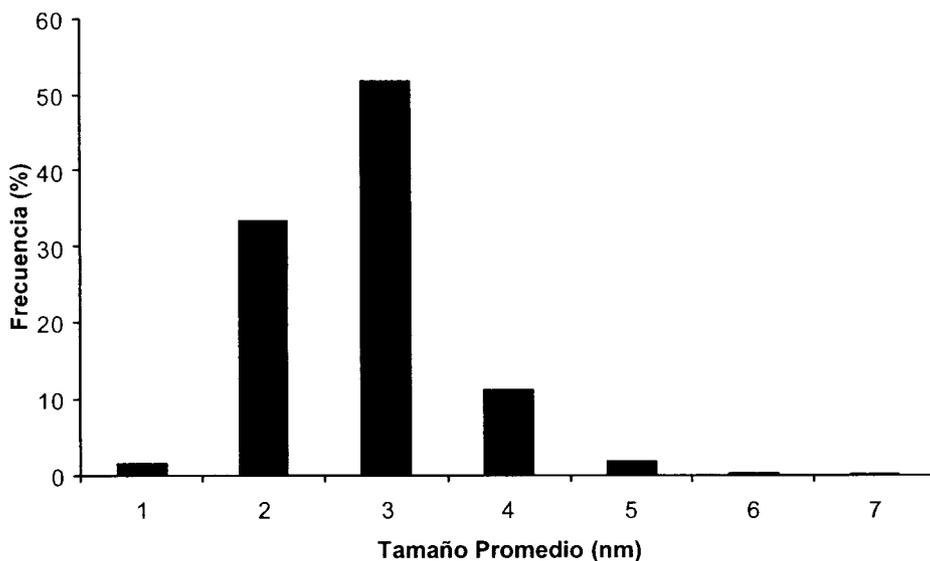
En la Figura 5 donde se muestra el histograma de distribución de tamaño de partículas de la muestra ( $\text{Ag-Au}_{\text{húm}}/\text{TiO}_2$ ) se observa que el tamaño promedio de

partícula está centrado en 3 nm, pero hay una distribución de 1 hasta 10 nm. 3 nm es un resultado adecuado, ya que este es el tamaño que se requiere tengan las partículas para ser efectivas en la reacción de oxidación del monóxido de carbono.



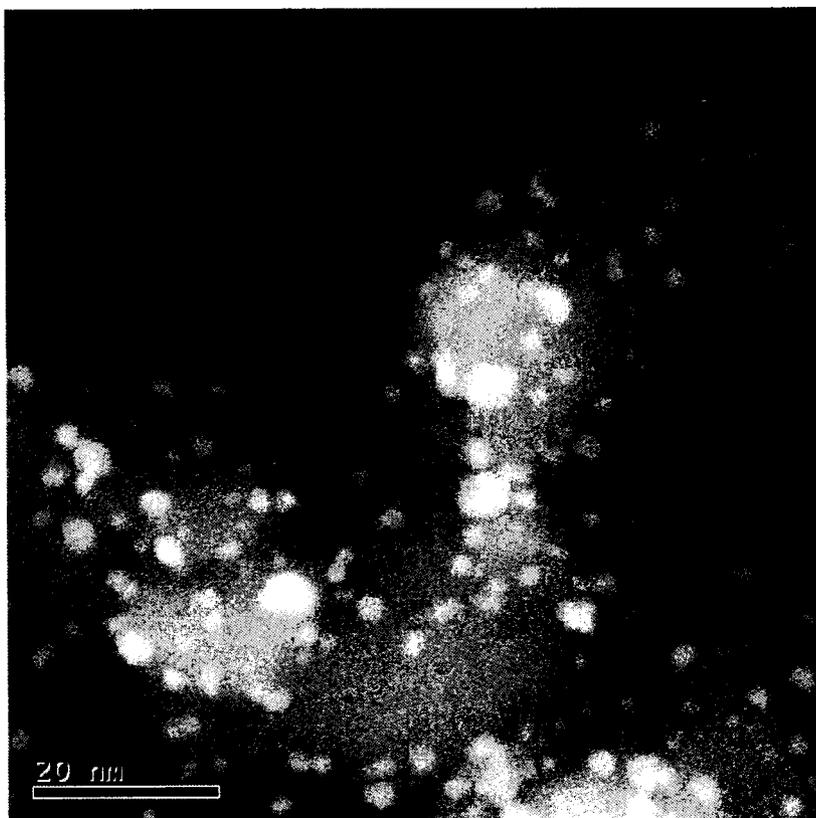
**Figura 6. Imagen de TEM (contraste Z) de muestra Au-Ag<sub>húm</sub>/TiO<sub>2</sub>.**

En la imagen de la Figura 6 se puede observar también que las partículas de oro y plata se encuentran bien distribuidas sobre la superficie del dióxido de titanio. También aquí se observa que algunas partículas tienen más brillo que otras, ya que algunas partículas son de oro y otras de plata.



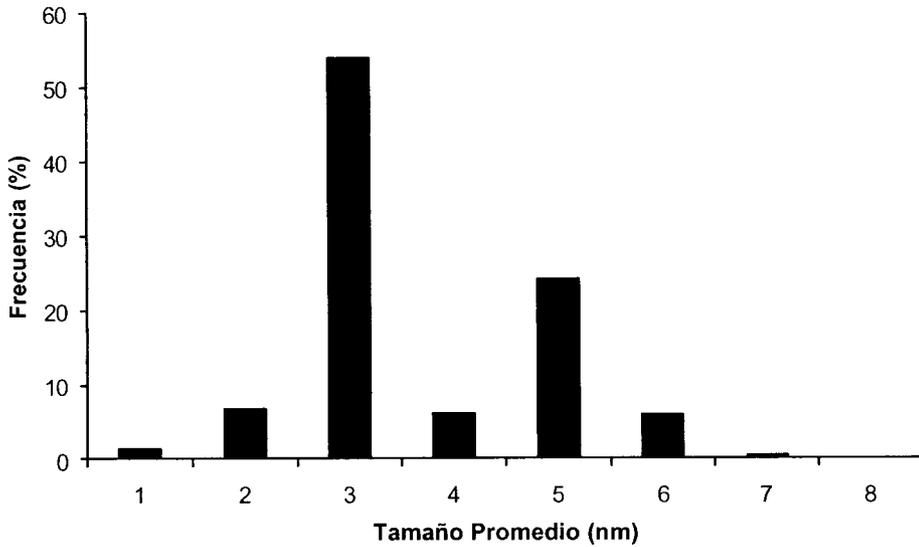
**Figura 7. Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Ag<sub>húm</sub>/TiO<sub>2</sub> reducida en flujo de hidrógeno (90 mL/min) a 300 °C con una rampa de temperatura de 2 °C/min durante 4 h.**

En la Figura 7 se muestra el histograma de distribución de tamaño de partículas de la muestra (Au-Ag<sub>húm</sub>/TiO<sub>2</sub>) donde el tamaño promedio de estas partículas está centrado en 2.2 nm con una distribución de 1 hasta 6 nm, lo cual es un resultado adecuado para tener propiedades catalíticas interesantes.



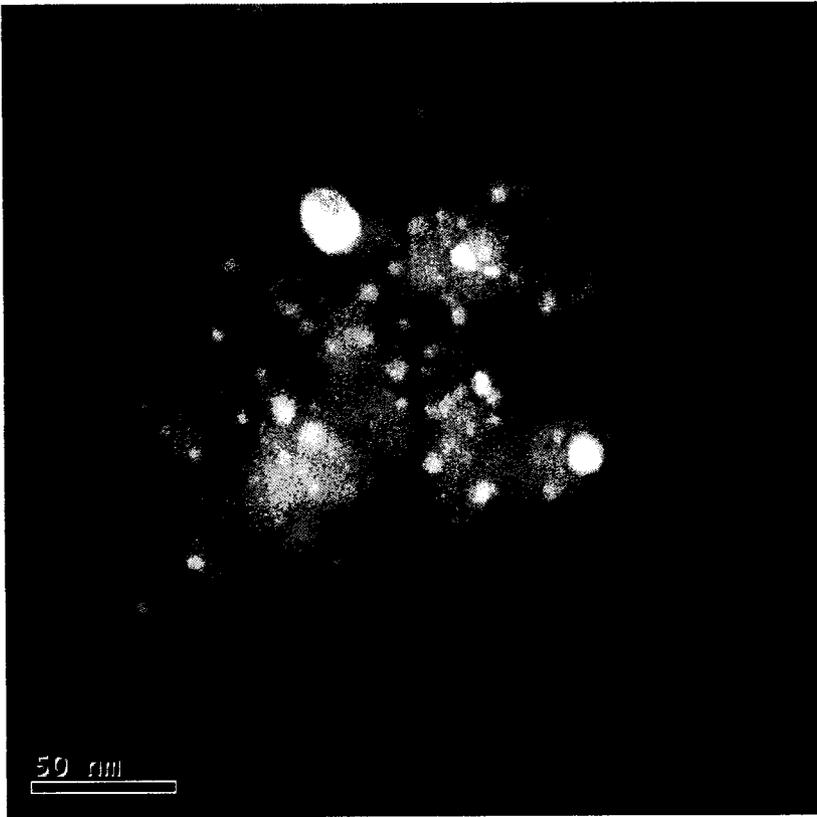
**Figura 8. Imagen de TEM (contraste Z) de la muestra Au-Ag<sub>cop</sub>/TiO<sub>2</sub>.**

En la Figura 8 se observan algunas partículas más grandes que otras, pero se encuentran relativamente bien distribuidas sobre la superficie del dióxido de titanio.



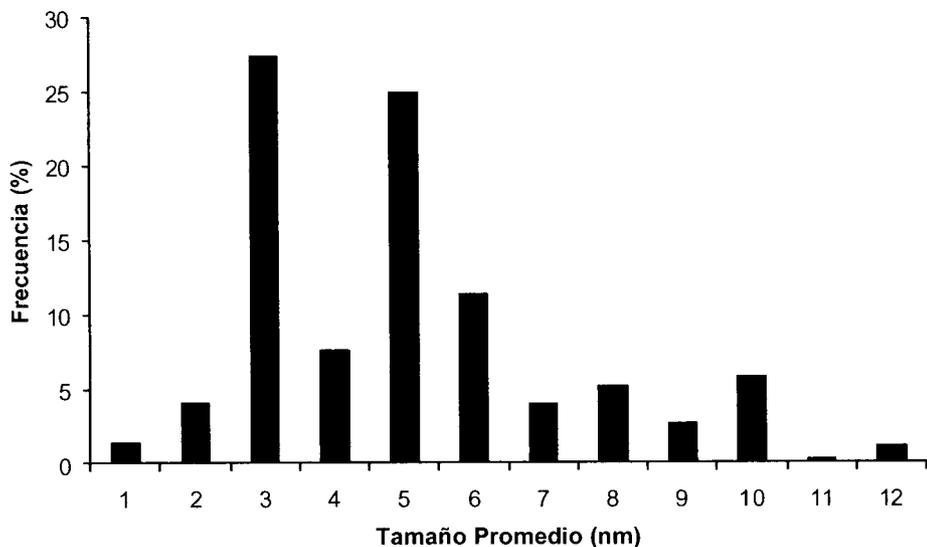
**Figura 9. Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Ag<sub>cop</sub>/TiO<sub>2</sub> reducida en flujo de hidrógeno (90 mL/min) a 300 °C con una rampa de temperatura de 2 °C/min durante 4 h.**

Como se puede observar en la Figura 9 el tamaño promedio de estas partículas está centrado en 3.2 nm, pero es una distribución bimodal centrada en 3 y 5 nm.



**Figura 10. Imagen de TEM (contraste Z) de Au-Ag<sub>50</sub>/TiO<sub>2</sub>.**

En la Figura 10 se pueden observar las partículas de oro y de plata, se observan partículas pequeñas, pero también algunas muy grandes del orden de 10-12 nm o mayores.

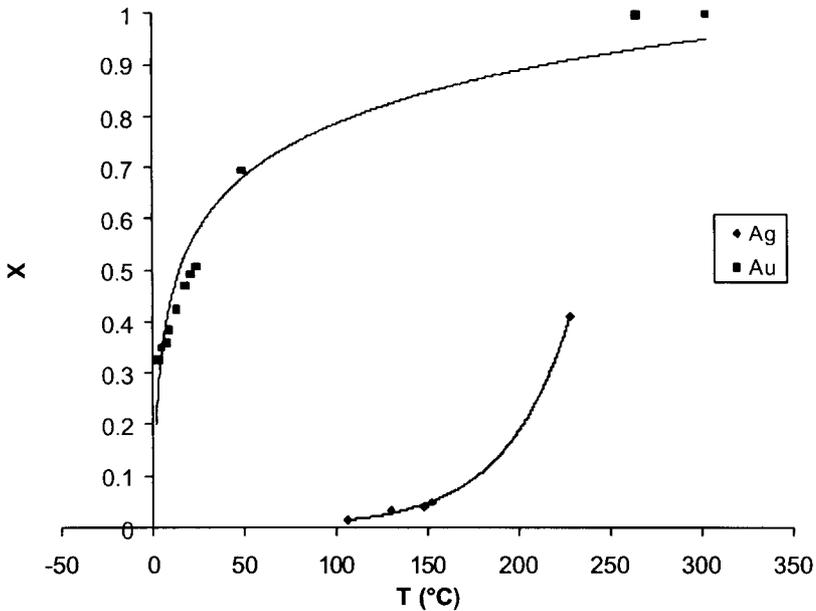


**Figura 11. Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> reducida en flujo de hidrógeno (90 mL/min) a 300 °C con una rampa de temperatura de 2 °C/min durante 4 h.**

En la Figura 11 se muestra el histograma de distribución del tamaño de partículas de la muestra (Au-Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub>). El tamaño promedio de estas partículas fue de 5.04 nm. Esta muestra presenta una distribución de tamaño de partícula mucho mayor que las anteriores, lo cual se puede observar tanto en la Figura 10 como en la Figura 11 que efectivamente hay muchas partículas de más de 5 nm.

### 3.3. Resultados de Actividad Catalítica en la Reacción de Oxidación del Monóxido de Carbono.

Para observar la eficiencia de los 9 catalizadores en la reacción de oxidación del monóxido de carbono se realizaron pruebas de actividad de conversión de estos catalizadores con respecto a la temperatura, es decir se estudio la actividad que presentan los catalizadores al ir incrementando la temperatura de reacción.



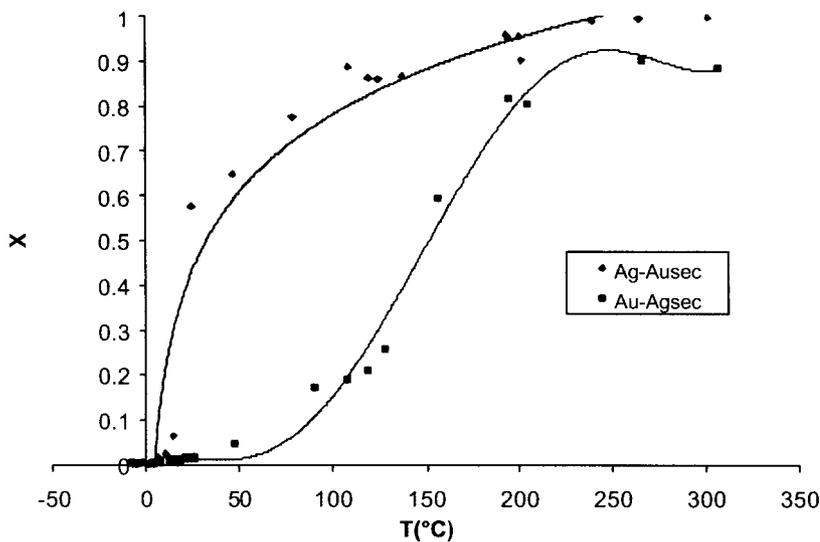
**Figura 12. Actividad catalítica de los catalizadores monometálicos de oro y plata.**

En la figura 12 se presentan los catalizadores monometálicos de oro y plata, en ella se puede observar que el comportamiento catalítico es diferente, ya que el oro a temperaturas bajas es mucho más activo que el catalizador de plata, al

aumentar la temperatura la plata comienza a ser activa, aunque en ningún punto alcanza la conversión del oro.

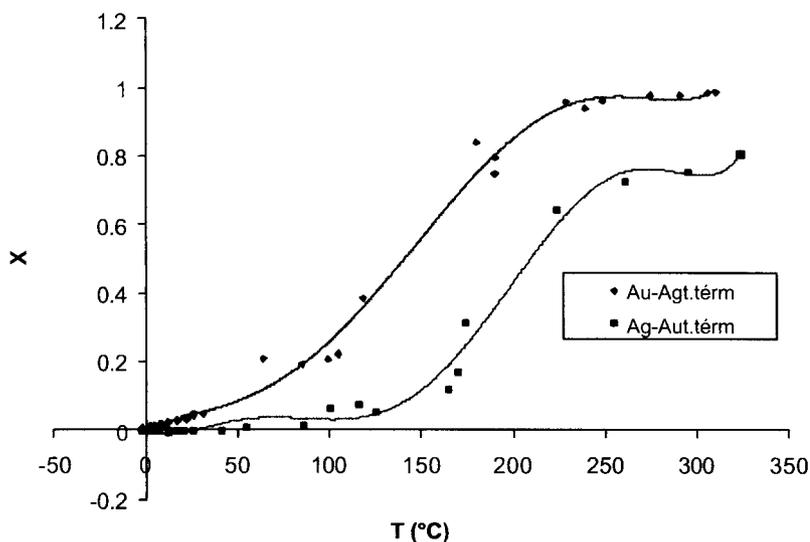
**Figura 13. Actividad catalítica de las muestras donde únicamente se llegó a la fase de lavado, es decir en el material húmedo se les depositó el segundo metal.**

En lo que respecta a los catalizadores bimetálicos oro-plata, como se muestra en la Figura 13 la muestra en la que se depositó primero la plata y sobre el material húmedo se depositó el oro ( $\text{Au-Ag}_{\text{húm}}$ ) es más activa que la muestra en la que se depositó primero el oro y sobre el material húmedo la plata ( $\text{Ag-Au}_{\text{húm}}$ ), esto se puede explicar con los resultados de tamaños de partículas presentados anteriormente, ya que el tamaño promedio de las partículas donde se depositó primero la plata y después el oro ( $\text{Au-Ag}_{\text{húm}}$ ) fue de 2.2 nm y donde se depositó primero el oro y después la plata ( $\text{Ag-Au}_{\text{húm}}$ ) fue de 3.1 nm, por lo tanto presenta mayor actividad la muestra de menor tamaño promedio de partícula que en este caso es  $\text{Au-Ag}_{\text{húm}}$ . Esto podría también explicarse basandonos en el hecho de que el oro nanométrico soportado es más activo que la plata nanométrica soportada entonces al estar depositada primero la plata y después el oro queda más accesible el oro, en la superficie, lo que le da mayor actividad al catalizador.



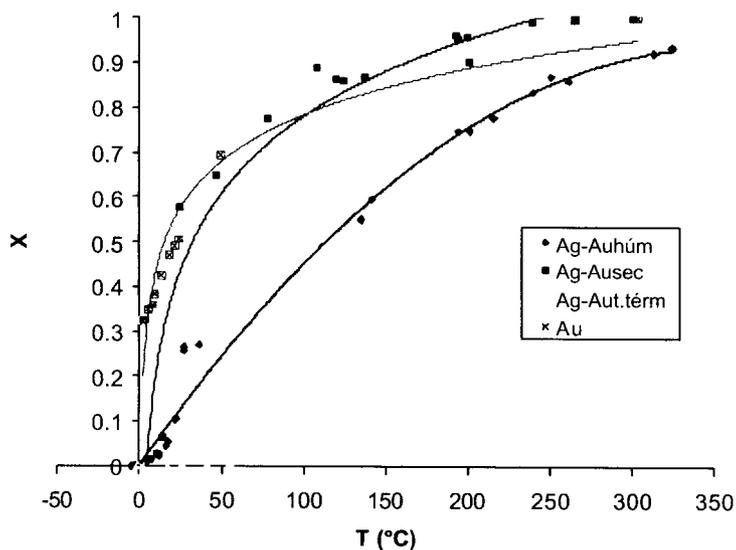
**Figura 14. Actividad catalítica de las muestras donde se depositó el primer metal, se lavó, se secó y se le depositó el segundo metal.**

En la Figura 14 se observa la mayor actividad en el catalizador donde se depositó primero el oro, se lavó, se secó y posteriormente se le depositó la plata (Ag-Au<sub>sec</sub>). Esto también podría explicarse con los resultados de tamaño de partículas que aunque no se realizaron para todas las muestras, se obtuvo para la muestra donde se depositó primero la plata, se lavó el material, se secó y por último se le depositó el oro (Au-Ag<sub>sec</sub>) el tamaño promedio de partícula fue de 5.04 nm lo cual es un resultado que afecta la actividad catalítica, en base a esto el tamaño de las partículas del catalizador que presenta mayor actividad (Ag-Au<sub>sec</sub>) podrían ser de menor tamaño.



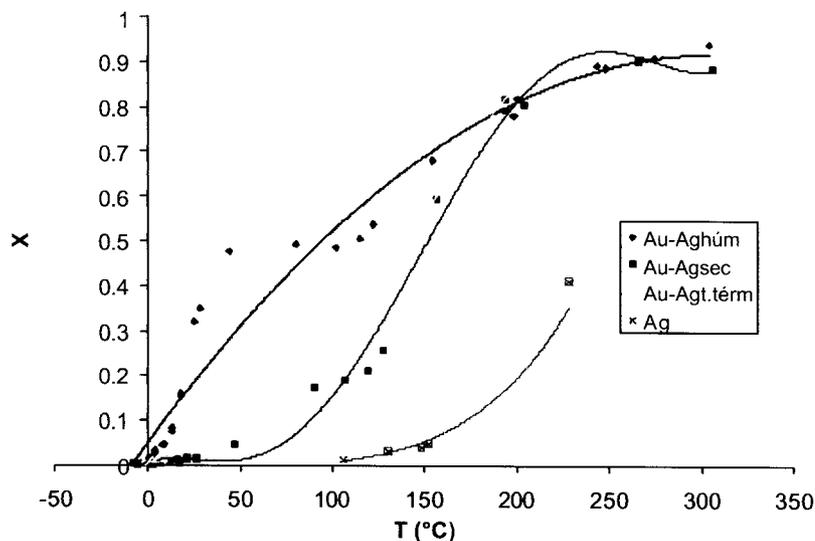
**Figura 15. Actividad catalítica de las muestras donde se depositó el primer metal, se lavó, se secó, se trató térmicamente depositándole posteriormente el segundo metal.**

De acuerdo a la Figura 15 se observa una mayor actividad por parte del catalizador en el cual se deposita primero la plata, se lava, se seca y se trata térmicamente y por último se le deposita el oro (Au-Ag<sub>t. térm.</sub>). De acuerdo al análisis químico EDS para la muestra que presenta mayor actividad (Au-Ag<sub>t. térm.</sub>) tiene mayor porcentaje de oro depositado (4.2 % de oro, 3.0 % de plata) y la que presenta menor actividad (Ag-Au<sub>t. térm.</sub>) tiene mayor porcentaje de plata depositada pero menor carga de oro (3.9 % de oro), entonces basados en el hecho de que el oro tiene mayor actividad que la plata se puede explicar este comportamiento, el oro aparte de estar en mayor cantidad en la muestra que presenta mayor actividad también pudiera encontrarse más accesible (en la superficie), ya que en dicha muestra se depositó primero la plata y posteriormente el oro.



**Figura 16. Actividad catalítica de las muestras donde se deposita el oro primero en cualquiera de sus fases incluyendo el monometálico.**

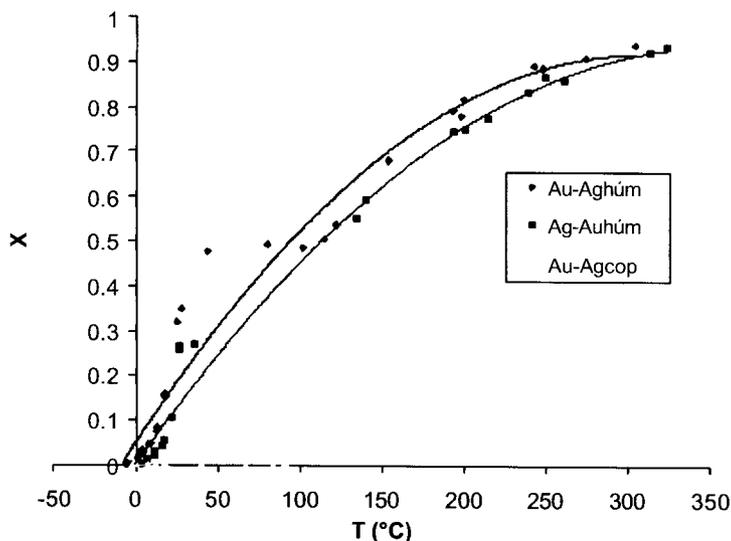
En la Figura 16 se presentan las muestras donde se depositó primero el oro, incluido el catalizador monometálico, en ella se observa que los catalizadores más activos son aquellos donde se depositó primero el oro, se lavó el material, se secó y se le depositó la plata (Ag-Au<sub>sec</sub>) así como el catalizador monometálico de oro (el catalizador monometálico de oro presenta mayor actividad de 0 °C a aproximadamente 100 °C y el catalizador bimetalico Ag-Au<sub>sec</sub> presenta mayor actividad de 100 °C a 300°C), después continúa el catalizador en el cual se depositó primero el oro y sobre el material húmedo se depositó la plata (Ag-Au<sub>húm</sub>), finalmente el menos activo fue el catalizador donde se depositó el oro, se lavó el material, se secó, se trató térmicamente y se le depositó la plata (Ag-Au<sub>t. térm</sub>), esto pudo deberse a que las partículas de oro que ya estaban formadas cuando se depositó la plata hayan crecido ya sea durante la síntesis de las nanopartículas de plata o durante el segundo tratamiento térmico de la muestra.



**Figura 17. Actividad catalítica de las muestras en donde se depositó primero la plata, incluyendo el catalizador monometálico de plata.**

En la Figura 17 donde se presentan los resultados de actividad catalítica de las muestras donde se depositó primero la plata y posteriormente el oro se puede observar que el catalizador más activo a temperaturas iniciales es aquel donde se depositó primero la plata, se lavó el material y sobre el material húmedo se depositó el oro (Au-Ag<sub>húm</sub>), al incrementar la temperatura los catalizadores van aumentando su actividad como el Au-Ag<sub>t.térm</sub> posteriormente el Au-Ag<sub>sec</sub>, y por último el catalizador monometálico de plata (Ag) que fue el catalizador de menor actividad. En el caso del catalizador Au-Ag<sub>húm</sub>, el cual tiene la mayor actividad a temperaturas iniciales pudieron haberse formado partículas bimetalicas presentando un efecto sinérgico favoreciendo la actividad catalítica. Para el catalizador Au-Ag<sub>t.térm</sub> que aumentó su actividad al incrementar la temperatura pudieron haber estado presentes las partículas metálicas de plata sobre el soporte y sobre éstas se depositaron las partículas de oro, por esta razón a temperaturas bajas este catalizador no presentó buena actividad catalítica, ya que

las partículas de plata no están accesibles (en la superficie) estaban cubiertas por las de oro y al ir aumentando la temperatura su actividad comenzó a ser buena, ya que a temperaturas mayores la actividad catalítica de la plata comienza a ser mejor.

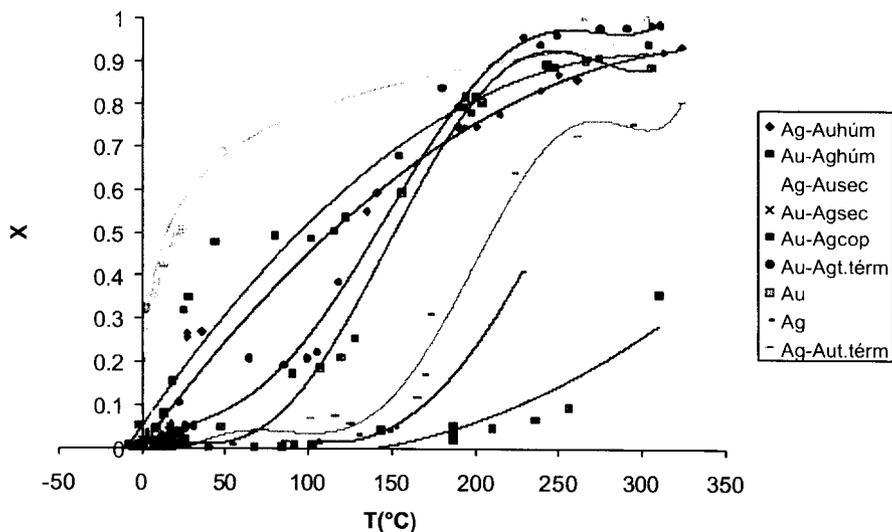


**Figura 18. Comparación de la conversión contra la temperatura de los catalizadores Au-Ag<sub>húm</sub>, Ag-Au<sub>húm</sub> y Au-Ag<sub>cop</sub>.**

Al catalizador sintetizado por coprecipitación se decidió compararlo con los catalizadores sintetizados en húmedo como se presenta en la Figura 18 porque son las preparaciones que más cercanas pudieran estar al proceso de coprecipitación. Es decir el nivel de interacción de los complejos metálicos con el soporte debería ser del mismo orden en las 3 muestras.

Se puede observar en la Figura 18 que la actividad del catalizador sintetizado por coprecipitación fue muy inferior a la de los catalizadores sintetizados

secuencialmente, su poca actividad puede deberse a que el porcentaje de oro depositado de acuerdo al análisis químico EDS fue de 0.9 % quedando en su mayoría con plata (5.2 %) y ya hemos visto que la plata nanométrica soportada tiene poca actividad por lo menos a temperaturas bajas.



**Figura 19. Comparación de la conversión en función de la temperatura de los nueve catalizadores estudiados.**

En la Figura 19 se presentan los nueve catalizadores estudiados, en ella se observa que el catalizador más activo de 0 °C a aproximadamente 100 °C es el catalizador monometálico de oro (Au) y de 100 °C a 300 °C el catalizador más activo es Ag-Au<sub>sec</sub>, posteriormente le continúan los demás catalizadores que van siendo más activos al aumentar la temperatura, los catalizadores de menor actividad fueron el catalizador monometálico de plata (Ag) y por último el bimetalico Au-Ag<sub>cop</sub>.

#### 4. CONCLUSIÓN

Se puede concluir que las variables del método de preparación de los catalizadores bimetalicos Au-Ag en el estudio realizado son un factor muy importante que influye en el tamaño de las partículas, en el porcentaje de los elementos depositados y por lo tanto en la actividad catalítica para la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

La forma y el orden en que se depositan el oro y la plata sobre el  $\text{TiO}_2$  puede tener implicaciones importantes en:

- En el tamaño de partícula, ya que se obtuvo diferente tamaño de partícula para algunos catalizadores, para el catalizador Au-Ag<sub>húm</sub> fue de 2.2 nm, Ag-Au<sub>húm</sub> 3.1 nm, Au-Ag<sub>sec</sub> 5.04 nm y para Au-Ag<sub>cop</sub> de 3.2 nm.
- En el porcentaje depositado de oro y plata, debido a que el porcentaje de cada uno de los metales depositados es diferente al porcentaje teórico para cada catalizador. Los catalizadores que presentaron mayor diferencia son: Au-Ag<sub>t. térm</sub> con 3.0 % de plata y 4.2 % de oro y el catalizador Au-Ag<sub>cop</sub> con 5.2 % de plata y 0.9 % de oro, esto pudo deberse a la competencia entre el oro y la plata por las especies de superficie del  $\text{TiO}_2$ , en el caso de la plata pudo haberse dado una interacción electrostática entre las especies de superficie del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}^-$ ) y el  $\text{Ag}^+$  dejando espacios o sitios superficie disponibles para el depósito de los iones de  $\text{AuCl}_4^-$ . En el caso de la muestra Au-Ag<sub>t. térm</sub> una parte de la plata metálica pudo haberse lixiviado en la solución de  $\text{HAuCl}_4$  debido al bajo pH inicial de esta solución (al inicio de la preparación (pH 2)). Las otras muestras (Au-Ag<sub>húm</sub>, Au-Ag<sub>sec</sub>) en las que se depositó inicialmente la plata y posteriormente el oro, la plata no se lixivió debido a que ésta aún no estaba en forma metálica sino en forma de un complejo de  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgOH}$ ).

- En la actividad catalítica, todos los catalizadores al tener diferencias en el tamaño de partícula y en el porcentaje de oro y plata depositado presentan por consecuencia diferencia en su actividad catalítica, lo cual pudimos observar en las gráficas de conversión contra temperatura en las cuales se puede ver el orden de actividad de los nueve catalizadores.

El orden de actividad a baja temperatura (0 °C~100 °C) de los nueve catalizadores es:

$Au > Ag-Au_{sec} > Au-Ag_{húm} > Ag-Au_{húm} > Au-Ag_{t. térm} > Au-Ag_{sec} > Ag-Au_{t. térm} > Ag > Au-Ag_{cop}$ .

Y a más altas temperaturas (~100 °C-300 °C) es:

$Ag-Au_{sec} > Au-Ag_{t. térm} > Au > Au-Ag_{sec} > Au-Ag_{húm} > Ag-Au_{húm} > Ag-Au_{t. térm} > Ag > Au-Ag_{cop}$ .

Esto puede deberse a que las propiedades catalíticas del oro y de la plata son diferentes con respecto a la temperatura, es decir a temperaturas mayores la plata nanométrica soportada comienza a ser activa y junto con el oro nanométrico soportado pudiera tener un efecto sinérgico lo que produce catalizadores más activos que cualquiera de los dos catalizadores monometálicos .

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Salamanca-Buentello, F.; D.L. Persad, E.B. Court, D.K. Martin, A.S. Daar and P.A. Singer, Nanotechnology and the developing world. Public Library of Science Medicine, 2(4):300, 2005.
2. Se busca reducir la contaminación al mejorar la combustión de las gasolinas y el diesel.  
[www.pve.unam.mx/alerta](http://www.pve.unam.mx/alerta)
3. Synthesis of Nanoparticles. Iván Rodríguez Roselló.  
[cenemes@ua.es](mailto:cenemes@ua.es)
4. Haruta Masatake, Catal. Surveys Japan, 6, 3, 2002.
5. Alberto Sandoval, Síntesis de nanopartículas de oro sobre diferentes soportes óxidos, Tesis de Licenciatura, Fes-Cuautitlán UNAM, 2006.
6. Microsoft, C; Plata. Enciclopedia Microsoft Encarta. 2006.
7. Estudio Sobre la Plata en el Mundo 2004.  
[www.silverinstitute.org](http://www.silverinstitute.org)  
[www.gfms.co.uk](http://www.gfms.co.uk)
8. Lenntech. Plata-Ag, 1998-2005.  
[info@lenntech.com](mailto:info@lenntech.com)
9. Chimentao, R.J; I. Kira, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, and J.E. Suegras, Chem. Commun 846, 2004.
10. Sano, T; N. Negishi, D. Mas, and K. Takeuchi, J. Catal; .194, 71, 2000.
11. Gang, L; B.G. Anderson, J.v. Grondelle, and R. A. v. Santen, Appl. Catal. B, 40, 101, 2003.
12. Zhang, L; J.C. Yu, H.Y. yip, Q. Li, K. W. Kwong, A.W. Xu, and P.K. Wong, Langmuir, 19, 10372-10380.
13. Jose M<sup>a</sup> Bielza de Ory. Nuevos catalizadores basados en óxidos de plata y cobre para reacciones de oxidación.  
[M.Bielza@orgc.csic.es](mailto:M.Bielza@orgc.csic.es)

14. Silver and Titania Nanoparticles Form Basis of Hygienic Coatings. Friday, September 16, 104, 2005.
15. John Fackler. El más noble de los metales. Junio 2002.  
[esanz@cienciadigital.net](mailto:esanz@cienciadigital.net)
16. M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, Science 281, 1647, 1998.
17. D.C. Meier, D. W. Goodman, J. Am. Chem. Soc. 126,1892, 2004.
18. M.Haruta, Catal. Today 36, 153, 1997.
19. G.C. Bond, D. Thompson, Catal. Rev. Sci. Eng. 41, 319, 1999.
20. H. Liu, A.I. Kozlov, A.P. Koslova, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasaka, J. Catal. 185, 252, 1999.
21. F. Moreau, G.C Bond, A.O. Taylor, Chem. Commun. 1642, 2004.
22. F.Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, Ping Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, J. Catal. 202, 256, 2001.
23. Y.Iizuka, A. Kawamoto, K. Akita, M. Daté, S. Tsubota, M. Okumura, M. Haruta, Catal. Lett. 97, 203, 2004.
24. W.S. Epling, G. B. Hoflund, J. F. Weaver, J.Phys. Chem. 100 (1996) 9929.
25. R.J.H. Grisel, B.E. Nieuwenhuys, J. Catal. 199, 48, 2001.
26. J.D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O.S.Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, J. Catal. 186, 458, 1999.
27. S. Arrii, F.Morfin, A.J. Renouprez, J.L. Rousset, J. Am. Chem. Soc. 126, 1199, 2004.
28. A.P. Koslova, S. Sugiyama, A.I. Kozlov, K. Asakura, Y. Iwasaka, J. Catal. 176, 426, 1998.
29. S. Carrettin, P. Concepcion, A. Corma, J.M. Lopez Nieto, V.F. Puentes, Angew. Chem. Int. Ed. 43, 2538, 2004.
30. M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, J. Mol. Catal. A 199, 73, 2003.
31. Z. Kónya, V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, J.W. Ager, M.K. Ko, H. Frej, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, Chem. Mater. 15, 1242, 2003.
32. C.M. Yang, P.H. Liu, Y.F. Ho, C.Y. Chiu, K.J. Chao, Chem. Mater. 15, 275, 2003.

33. B. Lee, H. Zhu, Z. Zhang, S.H. Overbury, S. Dai, *Microporous Mesoporous Mater.* 70, 71, 2004.
34. Rodolfo Zanella, Laurent Delannoy, Catherine Louis, *Applied Catalysis A: General* 291,62, 2005.
35. R. Zanella, S. Giorgio, C.R.Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106, 7634, 2002.
36. Haruta.Masatake, *CATTECH.* 6(3) 102, 2002.
37. Mavrikakis. M, Stoltze P, and Noskov J.K, *Catal. Lett.*64 101, 2000.
38. Zanella. R, Giorgio S, Shin C.H, Henry C.R, and Louis C, *J. Catal.* 222, 357, 1994.
39. Ai-Qin Wang, Jun-Hong Liu, S. D. Lin, Tien-Sung Lin, Chung-Yuan Mou, *Journal of Catalysis* 233, 186, 2005.
40. Jun-Hong Liu, Ai-Qin Wang, Yu-Shan Chi, Hong-Ping Lin, and Chung-Yuan Mou, *J Phys Chem. B.* page est: 3.6.
41. Aiqin Wang, Ya-Ping Hsieh, Yong-Fan Chen, Chung-Yuan Mou, *Journal of Catalysis* 237, 197, 2006.
42. Thorsten M. Bernhardt, Liana D. Socaciu-Siebert, Jan Hagen, Ludger Wöste, *Applied Catalysis A: General* 291, 170, 2005.
43. Hernández Francisco Chavarría, Sáenz Alejandro, Freer Enrique. Aplicaciones biomédicas de la microscopía electrónica y el análisis elemental con espectrómetro de Rayos X. *Rev. Costarric. Cienc. Méd* v.23 n.3-4.